

COLLEGIO DI INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI
Corso di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Studio e sviluppo di leghe di alluminio
autotempranti modificate in superficie**



Candidato:

Federico Gennusa
Matricola 233113

Firma del candidato

.....

Relatori:

Prof. Mario Rosso
Dott.ssa Ildiko Peter

Firme dei relatori

.....

.....

Indice

Introduzione	5
Parte I - L'alluminio e le sue leghe	8
1 L'alluminio	9
1.1 Breve storia dell'alluminio	9
1.2 Proprietà dell'alluminio	11
2 Le leghe di alluminio	13
2.1 Effetto degli elementi leganti nelle leghe di alluminio	13
2.2 Leghe da fonderia e leghe da deformazione plastica	15
2.2.1 Classificazione e nomenclatura delle leghe di alluminio	18
2.3 Resistenza a usura delle leghe di alluminio.	19
2.3.1 Principali forme di usura	19
2.3.2 Effetto degli elementi leganti sulla resistenza a usura delle leghe di alluminio.	22
2.3.3 Metodi per ottimizzare la resistenza a usura delle leghe di alluminio	25
2.4 Resistenza a corrosione delle leghe di alluminio.	26
2.4.1 Il film di ossido passivante.	26
2.4.2 Forme di corrosione.	27
2.4.3 Effetto degli elementi leganti sulla resistenza a corrosione delle leghe di alluminio	34
2.4.4 Metodi per ottimizzare la resistenza a corrosione delle leghe di alluminio.	35
2.5 I trattamenti termici	36
2.5.1 I principali trattamenti termici eseguiti sulle leghe di alluminio	36
2.5.2 Sistema di designazione delle leghe di alluminio per gli stati di fornitura	42
2.6 Le leghe di alluminio autotemperanti	43

Parte II - Rivestimenti e tecniche di deposizione	48
3 Rivestimenti anti-usura e anti-corrosione	50
3.1 Coatings per la protezione dai fenomeni di usura	50
3.1.1 Tribologia: il problema dell'usura	50
3.1.2 Proprietà e strutture dei coatings anti-usura	51
3.1.3 I principali materiali adottati nella protezione dall'usura	55
3.2 Coatings per la protezione dalla corrosione.	56
3.2.1 Coatings metallici anti-corrosione	57
3.2.2 Coatings organici anti-corrosione	58
3.2.3 Coatings inorganici anti-corrosione.	59
4 Il Diamond-like Carbon e il Nitruro di Titanio	61
4.1 Diamond-like Carbon	61
4.1.1 Effetto dell'idrogeno e del rapporto sp^3/sp^2	62
4.1.2 Proprietà dei rivestimenti DLC e possibili applicazioni	63
4.2 Nitruro di Titanio	66
4.2.1 Proprietà dei rivestimenti TiN e possibili applicazioni.	67
5 Tecniche di deposizione dei coatings	71
5.1 Deposizioni chimiche ed elettro-chimiche	72
5.1.1 Deposizioni chimiche.	72
5.1.2 Deposizioni elettro-chimiche	72
5.2 Deposizioni per termospruzzatura	73
5.3 Deposizioni fisiche da fase vapore.	74
5.3.1 Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition	75
5.4 Deposizioni chimiche da fase vapore	75
5.4.1 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition	76
Parte III - Case study	77
6 Leghe di alluminio autotemperanti rivestite con DLC	79
6.1 Analisi microstrutturale dei rivestimenti	80
6.1.1 Analisi visive e composizionali: OM e FESEM	80
6.1.2 Studio spettroscopico dei rivestimenti: XPS.	87

6.1.3	Prove di nano-indentazione	93
6.2	Prove di calorimetria a scansione differenziale.	99
6.3	Nano-scratch tests	100
6.4	Valutazione dell'efficacia del DLC nella protezione a corrosione.	105
7	Leghe di alluminio autotemperanti rivestite con TiN	110
7.1	Analisi microstrutturale dei rivestimenti	112
7.1.1	Analisi visive e composizionali: OM e SEM	112
7.1.2	Prove di nano-indentazione	119
7.2	Prove di calorimetria a scansione differenziale.	122
7.3	Nano-scratch tests	122
7.4	Valutazione dell'efficacia del TiN nella protezione a corrosione	125
	Conclusioni	132
	Bibliografia e sitografia	136
	Ringraziamenti	144

Introduzione

Il presente lavoro di Tesi propone uno studio e un'analisi su una particolare lega di alluminio autotemperante, sulla quale sono state depositate due tipologie di rivestimenti differenti.

La storia riguardante lo sviluppo dei materiali e del loro utilizzo ha subito, dai primi inizi del novecento in poi, una forte accelerata. Se la scoperta di nuovi materiali ha coinvolto la prima parte di questo periodo, nella seconda metà ci si è concentrati sull'ottimizzazione e la modifica di processi e materiali già noti in base a quelle che risultano essere le esigenze richieste da specifiche applicazioni.

Le leghe di alluminio autotemperanti nascono dalla necessità di garantire un materiale che presenti delle caratteristiche meccaniche adeguate e confrontabili con quelle delle leghe tradizionali, senza la necessità di effettuare un trattamento termico su di esse in modo da ottenere notevoli vantaggi in termini economici.

La lega presa in considerazione presenta tre varianti di composizione:

- AlZn10Si8Mg - Il materiale di partenza è una lega di alluminio che presenta, principalmente, il 10% di zinco, l'8% di silicio e lo 0,3-0,5% di magnesio in peso.
- AlZn10Si8Mg1 – Alla lega iniziale è stato aggiunto magnesio fino a farlo arrivare a una percentuale dell'1% in peso.
- AlZn10Si8Mg3 – Si è effettuata un'ulteriore aggiunta di magnesio fino a raggiungere il 3% in peso mantenendo costante la quantità degli altri elementi in lega.

L'origine dello studio su tre leghe così simili tra loro, nasce da ricerche realizzate recentemente^[1-2] atte a capire il comportamento meccanico e a corrosione della lega al variare del contenuto di magnesio in esse. L'analisi si proponeva di offrire delle alternative a leghe di alluminio tradizionali utilizzate in ambito automotive.

La ricerca presentata in questa Tesi si inserisce pertanto in questo contesto, proponendo delle possibilità per aumentare la resistenza a usura e, se possibile, agire anche sulla resistenza a corrosione delle tre leghe di alluminio autotemperanti, attraverso la modifica superficiale della lega base. È stata effettuata la deposizione di due rivestimenti: uno in Diamond-like Carbon (DLC), e uno in nitrato di titanio (TiN).

L'utilizzo di rivestimenti rientra nella categoria delle modificazioni superficiali che consentono di ottenere determinate proprietà su materiali che devono essere funzionali

unicamente in superficie o che devono essere protetti da agenti esterni che possono compromettere il funzionamento dell'applicazione realizzata con quel determinato materiale.

Il DLC è un materiale relativamente “nuovo” che tuttavia, grazie alle sue eccezionali proprietà meccaniche e tribologiche, sta trovando sempre più spazio all'interno di numerosi campi di ricerca tra i quali l'ottica, l'elettronica e l'ambito biomedico^[3], oltre che come rivestimento anti-usura.

Il TiN invece è un materiale duro utilizzato, a partire dagli anni '80, come rivestimento di utensili, realizzati in acciaio, per lavorazioni meccaniche ad alte velocità. Successivamente è stato adottato come coating anche per altri tipi di oggetti come guarnizioni e cuscinetti a sfera o come rivestimento decorativo, grazie al caratteristico colore oro^[4].

Tenendo conto di queste considerazioni, la ricerca si è sviluppata descrivendo, in primo luogo, le caratteristiche tipiche dell'alluminio e delle sue leghe, concentrandosi, in particolare, sulle loro proprietà di resistenza a usura e alla corrosione. Inoltre è stata posta particolare attenzione anche sui tipici trattamenti termici eseguiti su esse. La prima parte dell'elaborato termina con una breve descrizione della lega di alluminio autotemprante adottata in questo studio e dei vantaggi conseguenti al suo utilizzo.

Nel secondo capitolo è presente un focus sui rivestimenti utilizzati al giorno d'oggi come protezione da usura e corrosione, con sezioni dedicate, ovviamente, alla descrizione del DLC, del TiN e delle loro caratteristiche peculiari. È presente inoltre una sezione che tratta delle principali tecniche utilizzate per la deposizione di coatings, in cui ci sono stati evidenziati i metodi adoperati in questo particolare caso.

Infine è presentata una descrizione del case-study. Prima sono state svolte delle analisi relative alla microstruttura dei rivestimenti tenendo conto del contenuto di magnesio nei diversi substrati. Si sono studiati i rivestimenti in termini di adesione, continuità e integrità strutturale utilizzando alcune tecniche microscopiche, come la microscopia ottica (*Optical Microscopy*, OM) ed elettronica a scansione, sia tradizionale (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) che con sorgente a emissione di campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM).

Una visione abbastanza approssimativa dell'omogeneità dell'interfaccia lega-rivestimento e delle caratteristiche meccaniche dei coatings è stata fornita tramite nano-indentazioni eseguite con due tipologie di punte differenti. Nel caso del DLC, i dati relativi alla durezza sono stati inoltre affiancati da analisi di spettroscopia fotoelettronica (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS).

Nella ricerca sono state effettuate prove di calorimetria a scansione differenziale sulla lega con l'1% di magnesio pura, su quella rivestita con DLC e su quella rivestita con il nitrato di titanio per evidenziare eventuali fenomeni di interazione substrato-coating in temperatura.

In seguito sono state effettuate prove in soluzione salina atte a esaminare l'efficacia dei rivestimenti nella protezione dei campioni dalla corrosione.

Si è valutata la resistenza a usura dei campioni e il loro coefficiente d'attrito (COF) tramite dei nano-scratch tests, i cui risultati sono stati osservati e studiati al microscopio ottico e al SEM.

I dati ricavati da queste prove sono stati elaborati in modo da individuare il sistema substrato-rivestimento che presenti le migliori caratteristiche in termini di integrità strutturale, capacità d'adesione, resistenza a usura e resistenza a corrosione. Nonostante questo, gli studi su possibili rivestimenti su questa tipologia di leghe di alluminio autotemperanti sono ancora in corso allo scopo di poter individuare una soluzione efficace a questo genere di problemi.

Parte I

L'alluminio e le sue leghe

Le leghe di alluminio stanno assumendo, nel corso degli anni, un ruolo sempre più centrale all'interno di molti settori dell'industria. Dal campo dell'ingegneria strutturale fino al ramo automobilistico e aerospaziale esse rappresentano, grazie alle loro proprietà e all'ampia versatilità, una valida e, alcune volte, conveniente alternativa a materiali che presentano proprietà adeguate ma con evidenti svantaggi.

La facilità di processo e lavorazione, sia in termini di tempo che economici, è un parametro molto importante da considerare nella scelta di un materiale adeguato a una specifica applicazione. Ecco perché delle soluzioni che prevedono una riduzione di dispendio di risorse energetiche, spesso risultano essere le più adatte al contesto studiato. Rientrano, all'interno di questa categoria, le leghe di alluminio autotemperanti, le quali subiscono rafforzamento senza la necessità di trattamenti termici.

Sebbene le proprietà meccaniche di quest'ultime garantiscono notevoli performances, spesso si richiedono prestazioni ancora più elevate, soprattutto per quanto riguarda la resistenza all'usura, generalmente bassa a causa della nota duttilità di questi materiali. L'effetto di determinati agenti corrosivi che ne modificano la struttura e la composizione è invece basso su tutte le tipologie di leghe di alluminio benché vi siano materiali che agiscono meglio di altri. Pertanto è opportuno verificare e studiare il comportamento di queste leghe all'interno di questi ambiti, allo scopo di proporre delle soluzioni in grado ottimizzarne le prestazioni.

Capitolo 1

L'alluminio

1.1 Breve storia dell'alluminio

La storia dell'alluminio ha origine nei tempi antichi, sebbene questo non venisse utilizzato nella sua forma pura. Gli antichi greci e romani adottavano infatti l'allume (figura 1.1), un sale di solfato di alluminio e potassio dodecaidrato $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ presente in natura in forma minerale, come farmaco astringente, ovvero come sostanza capace di ridurre o arrestare un'emorragia provocando



Figura 1.1 Cristallo di allume^[5].

una costrizione dei tessuti con cui viene a contatto. Un'altra tipica applicazione dell'allume nel corso degli anni è stata quella di adoperarlo come mordente e fissante nel campo dell'industria tessile.

L'alluminio è uno tra gli elementi più diffusi sulla terra, dietro solo a ossigeno e silicio, tuttavia, solo negli ultimi due secoli, lo studio e lo sviluppo di tale elemento ha subito una forte accelerata. Esso è un metallo che mostra una forte affinità con l'ossigeno: questo fa sì che, nonostante la sua larga distribuzione nella crosta terrestre, l'alluminio, in natura, non si presenti mai come elemento isolato ma sempre sotto forma di ossidi o silicati.

Per questi motivi, solamente nel 1807 fu proposto da Sir Humphrey Davy il termine *alluminio*

per quel metallo, ancora sconosciuto in quei tempi, che costituiva una percentuale fondamentale dell'allume. Più tardi, nel 1825, un chimico danese, H.C. Oersted, riuscì a isolare una discreta quantità dell'elemento tramite la riduzione di cloruro di alluminio anidro con un amalgama di sodio, annunciandone pertanto la scoperta. Tuttavia, solamente qualche anno dopo, grazie agli studi di Friedrich Wöhler, l'alluminio ha iniziato a interessare i ricercatori grazie alle sue particolari proprietà.

Nel 1850, lo scienziato francese Henri Sainte-Claire Deville migliorò il metodo di Wöhler nella produzione di alluminio rendendolo più a buon mercato, sebbene risultasse ancora un metallo difficile da sintetizzare e pertanto molto caro.

Il processo di produzione proposto in contemporanea nel 1886 dall'americano Charles Martin Hall e dal metallurgista francese Paul Lois Toussaint Héroult, aprì le porte dell'industria a questo elemento: il metodo garantiva l'ottenimento di una discreta quantità di alluminio tramite la dissoluzione dell'ossido di alluminio in un bagno di criolite (un sale complesso di alluminio, fluoro e sodio) fusa e la successiva estrazione dell'elemento tramite un processo di elettrolisi. L'elevata richiesta di energia prevista limitava, tuttavia, le quantità di alluminio ottenibili^[6-7].

Seguendo la scia di questi risultati, Karl Bayer, tre anni dopo, sviluppò un metodo per ottenere l'allumina (Al_2O_3) a partire dalla bauxite, un minerale contenente un'elevata percentuale di alluminio. Il processo Bayer (figura 1.2), utilizzato ancora oggi per la produzione di alluminio insieme al processo Hall-Héroult, prevedeva la produzione di ossido di alluminio immergendo inizialmente il minerale di partenza in una soluzione di idrossido di sodio (soda caustica) sotto pressione e a elevate temperature in modo da ottenere alluminato di sodio. Quest'ultimo risultava essere instabile: pertanto, facendo gorgogliare dell'anidride

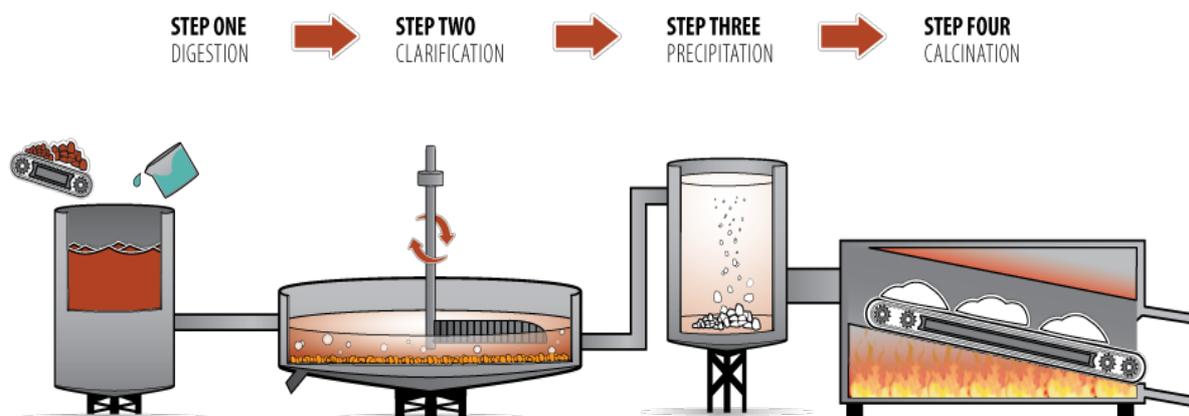


Figura 1.2 Fasi principali del processo Bayer: miscelazione di bauxite frantumata e soda caustica (digestion), filtrazione ed eliminazione dei fanghi rossi (clarification), precipitazione di idrossido di alluminio (precipitation) e formazione di allumina per calcinazione^[9].

carbonica nel bagno, veniva favorita da quest'ultimo la precipitazione di idrossido di alluminio, il quale attraverso dei processi di calcinazione ad alte temperature si trasformava in allumina^[8].

I metodi proposti da Hall-Hérault e Bayer consentirono di abbassare il prezzo dell'alluminio di circa il 90% rendendolo accessibile e trattabile per qualsiasi tipo di applicazione.

Durante la seconda guerra mondiale, si rese necessaria la ricerca di un'alternativa ancora più economica nella produzione dell'alluminio: fu in questo periodo che si sviluppò una produzione basata su fonti secondarie che prevedeva il riciclo dei prodotti in alluminio a fine vita o l'utilizzo di scarti provenienti da precedenti lavorazioni^[7].

1.2 Proprietà dell'alluminio

Dai primi anni del '900 a oggi l'industria dell'alluminio è stata pertanto soggetta a una crescita esponenziale, grazie a un'ampia flessibilità delle proprietà sia dell'elemento stesso che delle sue leghe. Tale fattore ha reso questo tipo di materiali molto competitivi in numerosi campi di applicazione, tra i quali spiccano il mondo dell'automotive e dell'ingegneria aerospaziale.

L'alluminio rientra nella categoria dei "light metals" poiché possiede una densità molto bassa di circa $2,7 \text{ g/cm}^3$, corrispondente a circa un terzo rispetto alla densità degli acciai.

Poiché cristallizza nel reticolo FCC, se si considera l'elemento puro, esso non presenta delle proprietà meccaniche in grado di giustificare il suo utilizzo nelle applicazioni in cui è coinvolto, in quanto proprietario di un'elevata duttilità e di basse tensioni di snervamento e rottura. Tuttavia, se opportunamente sottoposto ad alligazione e specifici trattamenti termici, si possono ottenere leghe con valori di resistenza elevati che mantengono una notevole leggerezza. Queste due proprietà abbinata hanno consentito l'utilizzo di questi materiali per la progettazione di costruzioni solide ma al tempo stesso leggere nel campo dell'ingegneria edile, mentre garantiscono, sempre grazie a un alleggerimento strutturale, un notevole risparmio in termini di combustibile se adottati per la produzione di veicoli stradali e aeronautici.

Un altro pregio dell'alluminio e delle sue leghe è l'elevata resistenza a corrosione. L'alluminio tende a formare con l'ossigeno uno strato di passivazione di allumina che impedisce un'ulteriore diffusione degli agenti corrosivi verso il bulk del materiale. Ovviamente, l'alluminio puro è maggiormente soggetto a questo fenomeno: man mano che aumentano gli elementi di lega le proprietà meccaniche tendono infatti ad aumentare a

discapito però della resistenza a corrosione.

L'eccellente conduttività termica ed elettrica e il carattere non ferromagnetico sono altre proprietà appartenenti all'alluminio. Da queste, oltre che dalla già citata leggerezza, deriva l'utilizzo di esso in cavi di trasmissione elettrica, scambiatori di calore e altre applicazioni in ambito elettrico ed elettronico.

Infine, l'elevata riflettività e la non tossicità hanno reso l'alluminio adatto per applicazioni ottiche e per prodotti appartenenti al mondo dell'alimentazione (utensili, packaging...)^[6-10].

Si è visto pertanto che l'alluminio e le sue leghe, grazie alla loro versatilità, offrono un ampio range di proprietà che consentono il loro utilizzo in numerosi settori dell'industria. Avendo posto l'attenzione, in questo paragrafo, sull'alluminio, la sezione successiva è dunque dedicato a una descrizione generica delle leghe di alluminio.

Capitolo 2

Le leghe di alluminio

2.1 Effetto degli elementi leganti nelle leghe di alluminio

Le leghe di alluminio presentano, in linea di massima, le qualità tipiche dell'elemento puro da cui derivano. Tuttavia, in termini di caratteristiche meccaniche, l'aggiunta di elementi alliganti risulta essere fondamentale per ottenere un incremento delle prestazioni rispetto all'alluminio puro^[6].

Ogni elemento aggiunto alla composizione chimica della lega va a determinare un effetto diverso nel comportamento complessivo del materiale^[11-12-13].

- **Silicio** – Il silicio è uno tra gli elementi più utilizzati all'interno delle leghe di alluminio. La sua presenza aumenta in modo notevole la fluidità della lega consentendo una migliore colabilità all'interno dello stampo e permettendo, di conseguenza, un miglior riempimento anche di sezioni sottili. Questo è dovuto al fatto che, al 13% di silicio in lega, l'eutettico è spostato a temperature più basse.

Come si evince dal diagramma di stato in figura 2.1, il silicio presenta una solubilità nell'alluminio molto bassa, pertanto esso tende a precipitare nella sua forma pura sviluppando cristalli di durezza molto elevata che garantiscono un rafforzamento della lega e un innalzamento della resistenza ad abrasione. In particolare è stato osservato che quest'ultima aumenta fino a percentuali intorno al 10% di silicio, mentre oltre questo valore tende a diminuire.

Altri effetti dovuti all'utilizzo di silicio come elemento alligante sono un ulteriore alleggerimento della lega, dovuto alla bassa densità di questo elemento ($2,4 \text{ g/cm}^3$), e una diminuzione del coefficiente di espansione termica.

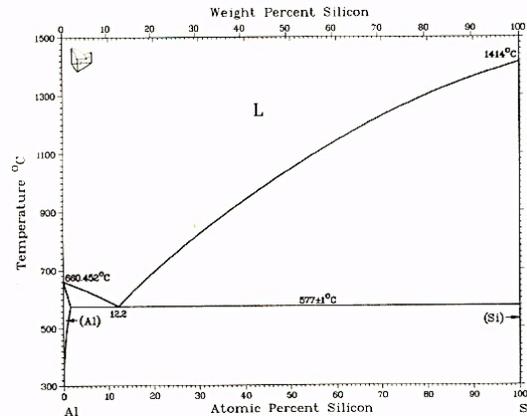


Figura 2.1 Diagramma di stato Al-Si^[14].

- **Rame** – La solubilità del rame è molto maggiore rispetto a quella del silicio. Esso forma con l'alluminio una fase intermetallica dura Al_2Cu che porta la lega a incrementare la propria resistenza anche ad alte temperature, in quanto impedisce il fenomeno di climb delle dislocazioni tipico del creep. L'aumento di colabilità, grazie anche a una minore affinità del rame con l'ossigeno, il quale rende difficoltosi i processi di colata, è un'altra conseguenza positiva dell'inserimento di questo elemento nella lega. Dall'altra parte, tuttavia, un evidente svantaggio che il rame porta con sé è rappresentato da una forte diminuzione della resistenza a corrosione della lega, specialmente in condizioni di sollecitazioni applicate (SCC, stress corrosion cracking).
- **Magnesio** – Se aggiunto alla lega, il magnesio non va a influire sulla bassa densità di questa mantenendo pertanto la caratteristica leggerezza che contraddistingue le leghe di alluminio. Una conseguenza dell'aggiunta di magnesio è l'aumento della resistenza a corrosione: esso infatti consente di incrementare l'affinità, già elevata, con l'ossigeno permettendo una più facile formazione del layer di passivazione. Se aggiunto insieme al silicio, si possono formare fasi Mg_2Si che portano a un rafforzamento della lega.
- **Manganese** – L'aggiunta di manganese sopra lo 0,5% in peso nelle leghe di alluminio porta a un aumento della resistenza a snervamento e a trazione senza che vi sia un calo dal punto di vista della duttilità. Inoltre tendono a migliorare la resistenza a fatica a basso numero di cicli e la resistenza alla corrosione.

Per leghe che subiscono una deformazione plastica a freddo, l'inserimento del manganese genera un fortissimo rafforzamento del materiale per incrudimento.

- **Zinco** – Anche lo zinco, come il manganese, porta a un rafforzamento per incrudimento post deformazione plastica a freddo. Solitamente questo elemento viene aggiunto insieme al magnesio: le leghe Al-Zn-Mg sono infatti quelle che sviluppano le caratteristiche meccaniche più elevate tra le leghe di alluminio. L'azione di zinco e magnesio consente, infatti, di aumentare in modo netto la resistenza e la durezza della lega. Inoltre lo zinco rende le leghe Al-Mg meno suscettibili a fenomeni di tensocorrosione, sebbene spesso siano necessari dei trattamenti stabilizzanti specifici^[15]. Lo zinco è anche l'elemento che favorisce il carattere autotemperabile della lega.

Oltre a quelli sopra citati, altri elementi possono essere aggiunti alla composizione della lega come il titanio, che, in piccole quantità, può portare a un affinamento del grano e a un aumento della resistenza a corrosione. Altri elementi che generano una modificazione strutturale della lega sono lo stronzio, il sodio, il calcio e l'antimonio.

Infine il ferro è presente principalmente come impurità. Grazie alla formazione di complesse fasi intermetalliche, esso può garantire un notevole rafforzamento della lega, soprattutto ad alte temperature. Tuttavia questo fenomeno è accompagnato da un crollo della duttilità del materiale e a un conseguente infragilimento della microstruttura.

2.2 Leghe da fonderia e leghe da deformazione plastica

Le leghe di alluminio presentano delle caratteristiche peculiari che ne consentono la suddivisione in due grandi categorie. Esse, infatti, sono molto adatte a essere colate in quanto la loro temperatura di fusione è generalmente contenuta (circa 660 °C). Inoltre consentono una discreta facilità di lavorazione per deformazione plastica grazie alla loro duttilità dovuta alla struttura reticolare FCC. Per questo motivo le leghe di alluminio si distinguono, in prima approssimazione, in leghe da fonderia e leghe da deformazione plastica^[13].

Le prime sono materiali che consentono l'ottenimento della forma finale del pezzo attraverso un unico processo di colata all'interno dello stampo, al netto di lavorazioni secondarie di finitura. Le leghe da colata possono essere quindi sottoposte a processi near net shape (colata in sabbia, a cera persa, in conchiglia permanente, presso-colata...) che consentono di ottenere prodotti di geometrie anche complesse e con eccellente finitura superficiale, proprio grazie

all'ottima fluidità di questi materiali dovuta all'elevato contenuto di silicio rispetto alle leghe da deformazione plastica^[16].

Nonostante queste condizioni vantaggiose, i processi di fonderia possono andare incontro a determinate limitazioni che possono deviare la scelta verso altri metodi di produzione. Infatti, non sempre il processo di solidificazione delle leghe è prevedibile; spesso, inoltre, questa fase può portare a difetti come ritiri o porosità all'interno dei getti che generano discontinuità di materiale e diminuiscono di molto la qualità del prodotto finale. Tuttavia, attraverso un buon controllo dei parametri di processo, le difettosità possono essere contenute.

Sebbene le proprietà delle leghe di alluminio dipendano principalmente dal tipo e dalla quantità di elementi leganti contenuti all'interno delle stesse, in linea di massima, le leghe da fonderia presentano delle prestazioni, in termini di caratteristiche meccaniche, inferiori rispetto alle leghe destinate alla deformazione plastica. Quest'ultime sono infatti colate, in primo luogo, sotto forma di semi-lavorati (lingotti o billette), i quali sono, in seguito, sottoposti a processi (che possono avvenire sia a freddo che a elevate temperature) di forgiatura, estrusione e laminazione per ottenere lastre, fogli, barre a sezioni differenti e prodotti semi-finiti derivanti da processi in stampi aperti o chiusi. A queste operazioni può poi seguire, o si può eseguire in alternativa, un'ulteriore fase di formatura in modo da ottenere geometrie più complesse.

Le azioni di deformazione fanno sì che i prodotti deformati plasticamente presentino una microstruttura fine che porta a proprietà meccaniche molto elevate. Nei processi di fonderia, invece, le alte temperature portano a una distribuzione di dimensione dei grani meno "controllata" e con un carattere più grossolano. Tuttavia, con i prodotti ottenuti deformando plasticamente, se da una parte ho il vantaggio di avere grani più piccoli, dall'altro ho lo svantaggio di ottenere una struttura orientata secondo una direzione preferenziale che, macroscopicamente, mi porta ad avere anisotropia, e quindi caratteristiche meccaniche differenti a seconda della direzione presa in considerazione^[11].

Tra le due categorie di leghe di alluminio si può fare un confronto anche dal punto di vista economico: l'utilizzo di leghe da deformazione plastica è, infatti, accompagnato da un incremento nei costi di produzione, più elevati rispetto alle spese sostenute in processi fusori, anche per via dei numerosi step previsti nel processo di produzione.

In egual modo, i costi incrementano nei casi in cui è sfruttata la cosiddetta "superplasticità" di determinate leghe di alluminio, frutto di composizioni chimiche ben controllate. Quest'ultime vengono infatti sottoposte a trattamenti termomeccanici dispendiosi in modo da ottenere dei grani equiassici estremamente fini (inferiori ai 10 μm) che consentono deformazioni che

possono arrivare fino al 1000% senza che il materiale esibisca fenomeni di necking o frattura. Ultimamente, questa metodologia ha suscitato molto interesse a causa della possibilità di creare forme complesse con un numero limitato di operazioni^[15-17].

Sebbene sia le leghe d'alluminio da fonderia sia quelle da deformazione plastica presentino dei pro e dei contro, il 75-80% dell'industria dell'alluminio oggi fa riferimento a quest'ultima classe.

Nel corso degli anni, le leghe di alluminio hanno sostituito in breve tempo altri materiali in applicazioni strutturali e, soprattutto, nel campo dei trasporti.

L'aeroplano rappresenta un classico esempio in cui è sfruttata la combinazione di leggerezza e proprietà meccaniche, tipica di queste leghe. Come si può vedere in figura 2.2, un aereo è sottoposto, in ogni sua parte, a delle sollecitazioni che possono portare a conseguenze differenti a seconda della zona presa in considerazione. Il design di un aereo richiede, pertanto, l'utilizzo di strutture leggere, non esageratamente costose e in grado di resistere all'azione di agenti corrosivi e a elevate temperature, oltre che a carichi ciclici che possono portare all'insorgere di cricche a fatica. Inoltre le condizioni di sollecitazione variano durante le differenti fasi di funzionamento dell'aereo: ad esempio le parti superiori delle ali sono sottoposte a compressione durante il volo, mentre subiscono sforzi di trazione quando l'aereo è fermo a terra.

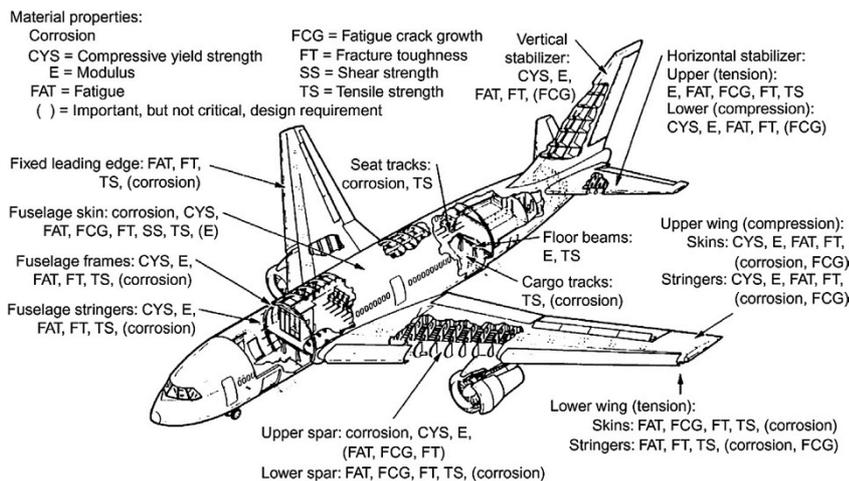


Figura 2.2 Requisiti di proprietà meccaniche di un tipico aereo di linea^[17].

Le condizioni a cui devono sottostare i materiali che costituiscono un aereo sono pertanto molto stringenti. Dalla seconda metà del ventesimo secolo in poi le leghe di alluminio hanno costituito un'ottima soluzione a questi problemi anche grazie alla loro versatilità.

Al giorno d'oggi, grazie alle prestazioni superiori in ambito meccanico, le leghe da

deformazione plastica sono i materiali maggiormente usati per la costruzione di strutture primarie di un aereo, ovvero quelle parti che, in caso di rottura, compromettono la vita del velivolo. Per quanto riguarda invece le strutture secondarie, vengono utilizzati anche prodotti in lega d'alluminio ottenuti tramite processi di fonderia^[15-17].

2.2.1 Classificazione e nomenclatura delle leghe di alluminio

Seguendo la classificazione delle leghe di alluminio secondo queste due macro-categorie, si è potuto definire un sistema di nomenclatura in grado di identificare le diverse leghe tenendo conto degli elementi leganti che costituiscono il materiale. Il sistema di designazione è basato su un numero di quattro cifre, ognuna delle quali racchiude un significato preciso.

Considerando le sigle che fanno riferimento alle leghe da deformazione plastica (tabella 2.1), il primo numero di esse è assegnato in base all'elemento (o elementi) maggiormente presente oltre l'alluminio in modo tale da identificare la famiglia di leghe a cui si fa riferimento: si utilizza, per esempio, il numero 1 per indicare l'alluminio puro, il 2 per le leghe Al-Cu, il 4 per le Al-Si...

Possibili variazioni dalla composizione chimica originaria della lega, sono indicate dalla seconda cifra, la quale può essere 0 nel caso in cui il materiale non abbia subito modifiche oppure un numero compreso tra 1 e 9.

Le ultime due cifre identificano invece delle leghe specifiche all'interno del gruppo individuato dal primo numero. Pertanto queste non hanno alcun significato se non quello di distinguere le diverse leghe appartenenti a un'unica famiglia. Per quanto riguarda l'alluminio puro, invece, il terzo e quarto numero specificano il grado di purezza del materiale.

Tabella 2.1 Sistema di designazione di leghe di alluminio da deformazione plastica^[18].

Alloy	Main alloying element
1xxx	Mostly pure aluminum; no major alloying additions
2xxx	Copper
3xxx	Manganese
4xxx	Silicon
5xxx	Magnesium
6xxx	Magnesium and silicon
7xxx	Zinc
8xxx	Other elements (e.g., iron or tin)
9xxx	Unassigned

La designazione riguardante le leghe da fonderia (tabella 2.2) è molto simile a quella precedente, sebbene presenti delle differenze importanti. La nomenclatura è infatti basata su un sistema a tre cifre seguite da un quarto numero decimale il quale riporta il formato con cui la lega viene commercializzata: lingotto (1, o 2 nel caso si abbiano intervalli di composizione più ristretti) o getto (0).

La prima cifra, come in precedenza, indica il gruppo a cui la lega appartiene identificando l'elemento legante più abbondante dopo l'alluminio; anche in questo caso, le restanti due cifre, nel caso dell'alluminio puro specificano il grado di purezza, mentre per le altre categorie sono numeri atti all'identificazione unitaria dei materiali^[10-17-18].

Tabella 2.2 Sistema di designazione di leghe di alluminio da fonderia^[18].

Alloy	Main alloying element
1xx.x	Pure aluminum, 99.00% max
2xx.x	Copper
3xx.x	Silicon, with added copper and/or magnesium
4xx.x	Silicon
5xx.x	Magnesium
7xx.x	Zinc
8xx.x	Tin
9xx.x	Other elements
6xx.x	Unused series

2.3 Resistenza a usura delle leghe di alluminio

Un aspetto delle leghe di alluminio che risulta utile approfondire per questa ricerca è il loro comportamento a usura.

L'usura è definita come “perdita progressiva di materiale da superfici caricate in contatto e in movimento relativo tra loro” (Suh, 1986). È stato stimato che le perdite per usura che si verificano in campo industriale superano l'1% del PIL di un'economia di stato (Tzanakis, et al. 2012); risulta pertanto evidente che si tratta di un problema molto serio e di non facile soluzione.

2.3.1 Principali forme di usura

In generale esistono diverse tipologie di usura che possono portare a deterioramento superficiale di un determinato componente^[19-20].

L'usura adesiva e l'usura abrasiva sono le forme che si presentano maggiormente in condizioni di funzionamento. La prima può essere considerata una degenerazione dei fenomeni che producono l'attrito adesivo. Due superfici a stretto contatto possono presentare asperità microscopiche che durante lo strisciamento possono “agganciarsi” determinando attrito tra le due parti e rendendo il movimento relativo più difficoltoso. Se queste asperità possono subire deformazione plastica locale a causa dei carichi applicati sul componente. In questi casi nella zona si può formare una saldatura con la giunzione a freddo delle asperità. Nel caso in cui i legami che caratterizzano la giunzione siano più forti dei legami caratteristici di uno dei due materiali a contatto, si può avere, durante lo strisciamento, il distacco di una porzione del materiale che presenta i legami più deboli. In questo modo, quantità variabili di materiale saranno trasferite da una superficie all'altra portando il componente al danneggiamento (figura 2.3).

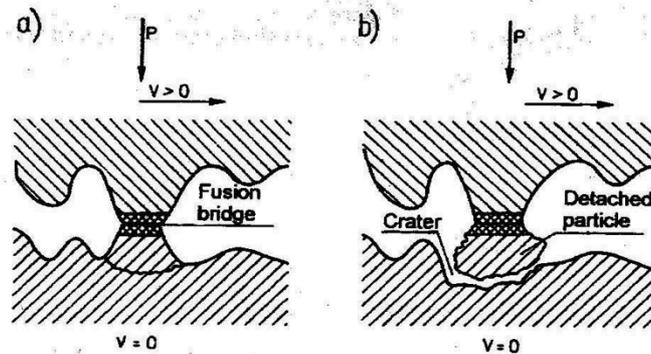


Figura 2.3 Rappresentazione schematica del fenomeno di usura adesiva. Una superficie sottoposta a carico P si muove con velocità $v > 0$ su un'altra superficie. Inizialmente si ha la formazione del giunto freddo (a). Continuando nel suo moto, la superficie superiore provoca il distacco di una porzione del materiale dalla superficie inferiore (b)^[20].

Per quanto riguarda l'usura abrasiva, essa rappresenta il meccanismo di usura più frequente insieme a quella adesiva. Si ha quando un'asperità o una protuberanza dura della superficie di uno dei due componenti a contatto striscia sulla superficie dell'altro provocando perdita di materiale. A differenza della prima tipologia, l'usura abrasiva è un fenomeno puramente meccanico che non dipende dall'affinità all'adesione tra i due materiali ma dalle loro proprietà di durezza e tenacità a frattura. Ne consegue che controllando questi parametri questa forma di usura risulta maggiormente controllabile. Tuttavia essa si può originare anche da precedenti fenomeni di usura adesiva: nel caso in cui si abbia il distacco della porzione di materiale adesa dopo la formazione del giunto freddo, si può infatti avere la cosiddetta usura abrasiva da terzo corpo, il quale può anche avere ovviamente altre origini. In essa (figura 2.4), la perdita di materiale deriva dallo strisciamento del detrito interposto tra le due superfici.

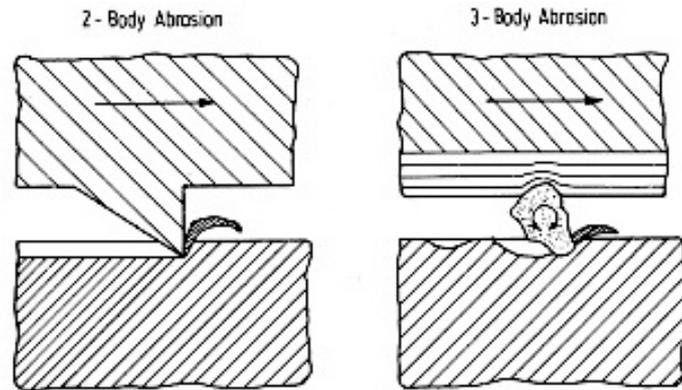


Figura 2.4 Rappresentazione schematica del fenomeno di usura abrasiva a due (a sinistra) e a tre (destra) corpi^[20].

Come precedentemente affermato, l'adesiva e l'abrasiva sono le forme di usura che maggiormente si riscontrano in campo industriale. Tuttavia vi sono altre tipologie di usura che possono intervenire in determinati casi.

L'*erosione*, ad esempio, è un tipo di usura che prevede perdita del materiale in seguito all'impatto, sulla superficie del materiale, di particelle dure trasportate da un fluido liquido o gassoso. In questo caso la velocità di usura è determinata da parametri quali l'angolo e la velocità di impatto, la forma delle particelle abrasive e la tenacità a frattura del materiale sottoposto a danneggiamento. Una forma particolare di erosione è la *cavitazione* in cui la perdita del materiale è dovuta alla formazione e alla successiva implosione di bolle di gas all'interno di un fluido.

I componenti sottoposti a sollecitazioni periodiche possono usurarsi per *fatica superficiale*. Un carico ciclico può infatti indurre un accumulo di danneggiamento nelle zone sub-superficiali del materiale, con la nucleazione e successiva propagazione di una cricca di fatica, che può portare alla formazione di un frammento di usura.

Infine si può avere usura dovuta a *fenomeni corrosivi*: solitamente si tratta di un effetto sinergico tra corrosione e azioni meccaniche. Nel caso particolare delle leghe di alluminio, nella maggior parte degli ambienti, si ha la formazione dell'ossido passivante di cui si è parlato nella sezione dedicata alla corrosione; se l'ossido è rimosso attraverso degli sforzi meccanici, nuova superficie del materiale di partenza è esposta agli agenti esterni. Si avrà pertanto la formazione di un nuovo strato di ossido che potrà essere nuovamente scalzato per esporre nuovamente una superficie "fresca" in un ciclo che può portare velocemente al deterioramento del componente.

2.3.2 Effetto degli elementi leganti sulla resistenza a usura delle leghe di alluminio

Una volta analizzati i principali meccanismi, è necessario soffermarsi sul comportamento a usura tenuto dalle leghe di alluminio.

Le leghe di alluminio sono spesso coinvolte in applicazioni che richiedono elevata resistenza a usura, specialmente in ambito automotive. Pistoni, parti di impianti frenanti e di cilindri all'interno dei blocchi motore di auto o imbarcazioni possono infatti essere realizzati con leghe da fonderia della serie 2xx.x o 3xxx.x.

Solitamente le leghe d'alluminio utilizzate in applicazioni sottoposte a usura contengono elementi leganti quali silicio, rame, magnesio, zinco e altri elementi utilizzati come affinananti di grano. Tra questi, il *silicio* risulta essere il più importante^[11].

Le leghe Al-Si sono note per la loro combinazione unica di diverse proprietà come l'elevata colabilità, la bassa densità e le buone caratteristiche meccaniche che le rendono adatte ad applicazioni con geometrie complesse che devono essere sottoposte a intense sollecitazioni. A queste qualità, si aggiunge una buona resistenza a usura, la quale risulta spiegabile andando ad analizzare il diagramma di stato tra alluminio e silicio.

Come si può vedere dalla figura 1.3, nel diagramma di fase Al-Si è presente un punto eutettico corrispondente al 12,5% in peso di silicio all'interno della lega. A temperatura ambiente, le leghe ipoeutettiche sono costituite da una fase primaria di alluminio, che mostra un'elevata duttilità, all'interno della quale sono presenti particelle di silicio puro, il quale presenta solubilità praticamente nulla all'interno dell'alluminio. Queste particelle presentano una struttura cubica diamond-like e una durezza di circa 10 GPa e sono il motivo principale della resistenza a usura di questa tipologia di leghe^[21].

L'usura di quest'ultime si presenta in due forme differenti. Inizialmente le leghe sono ricoperte dallo strato passivante, pertanto il contatto con la controparte avviene, non tramite la superficie metallica ma con l'allumina che riveste il bulk. In questo primo step, le due superfici a contatto sono sempre separate da questo layer che limita la velocità di usura della lega. Per questo motivo, l'usura è definita ossidativa. Aumentando il carico applicato si arriva alla cosiddetta usura metallica (si considera una controparte metallica): l'ossido tra i due componenti è rimosso a causa delle elevate sollecitazioni e ciò espone il sistema al contatto diretto tra le parti. Questo porta a un vistoso fenomeno di usura adesiva con distacco di grandi frammenti metallici da entrambe le superfici (usura drastica). La velocità di scorrimento relativo e le grandi tensioni applicate non permettono alla lega di rigenerare l'ossido di alluminio portando il componente a un rapido deterioramento (figura 2.5)^[22].

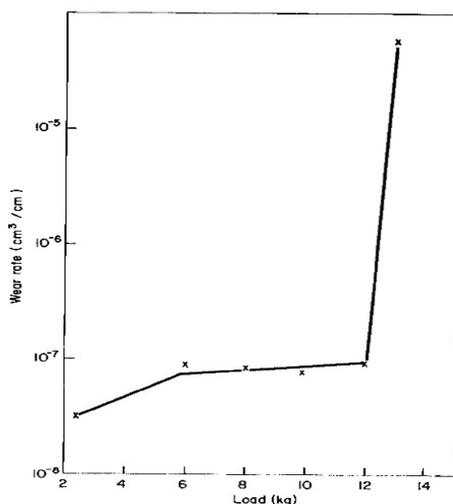


Figura 2.5 Usura di una lega Al-Si con silicio 8% in peso^[22].

Avendo un contenuto di silicio maggiore, le leghe ipereutettiche contengono un numero più elevato di particelle secondarie, pertanto, in teoria, dovrebbero presentare delle prestazioni migliori. Tendenzialmente aumentando il contenuto di silicio nella lega la resistenza a usura aumenta e con essa anche il carico al quale avviene la transizione da usura ossidativa a metallica (figura 2.6)^[22].

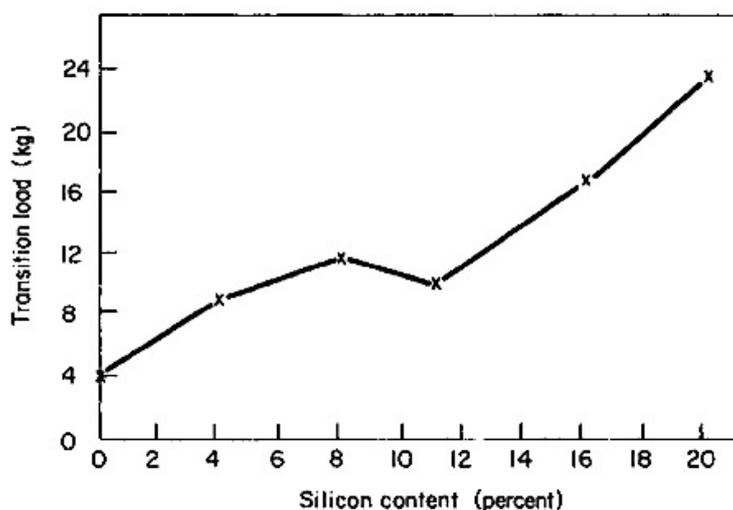


Figura 2.6 Effetto del silicio sul carico di transizione^[22].

È importante sottolineare che la resistenza a usura non è una proprietà intrinseca del materiale. Essa dipende da numerosi fattori: dal materiale sottoposto a usura, dalla controparte che determina la perdita di materiale e dalle condizioni ambientali e di sistema (carico di contatto, velocità...) in cui è posto il componente. Ne consegue che il comportamento di una determinata lega risulta essere estremamente complesso e possa variare a seconda del caso considerato. In quest'analisi si terrà conto del comportamento a usura solo in base alle

differenti caratteristiche delle leghe d'alluminio, senza entrare nel dettaglio di condizioni quali temperatura, umidità e materiale di controparte che avrebbero bisogno di uno spazio dedicato troppo ampio per poter essere sviluppato in questa ricerca.

Considerando pertanto le proprietà meccaniche, alcune di esse sono di primaria importanza nel problema dell'usura. Un primo esempio è rappresentato dalla *tenacità a frattura*: un basso valore di questa caratteristica unito a un'alta percentuale di silicio possono portare a un facile distacco di detriti di particelle secondarie che generano usura abrasiva da terzo corpo. La *durezza della matrice* alluminosa può essere un altro fattore in grado di cambiare la risposta del materiale. I trattamenti termici o processi di indurimento per work-hardening possono infatti portare a migliori prestazioni dal punto di vista della resistenza a usura, sebbene il loro contributo sia inferiore rispetto a quello garantito dal silicio^[21].

Un ruolo altrettanto importante è svolto da altri elementi presenti in lega^[19-21].

Come detto in precedenza, il *ferro* è presente principalmente come impurità. Con alluminio e silicio forma delle fasi intermetalliche Al-Fe-Si che si localizzano a bordo grano andando a diminuire le qualità meccaniche. Tra queste si può evidenziare un calo della tenacità a frattura che porta a un più danneggiamento più agevole del componente. Aggiungendo altri elementi quali cromo, cobalto e molibdeno questo fenomeno può essere limitato. Dal punto di vista della resistenza a usura però, l'inserimento del ferro va ad aumentare la durezza del materiale favorendo pertanto il comportamento tribologico del materiale.

Il *rame* è presente in tutte le leghe di alluminio che presentano la migliore resistenza a usura. Questo elemento modifica gli intermetallici Al-Fe-Si e permette a sua volta la precipitazione di fasi Al₂Cu che generano un incremento di durezza del materiale e, di conseguenza, della sua resistenza a usura senza andare a intaccare le proprietà meccaniche, come invece accade con il ferro.

Altre seconde fasi che rafforzano il materiale derivano dall'inserimento in lega di *magnesio* e *manganese*. Il primo può combinarsi con il silicio formando particelle Mg₂Si che, pur incrementando la resistenza del materiale, non generano degli effetti evidenti dal punto di vista dell'usura in quanto il magnesio non va a modificare le fasi ferrose. La morfologia di quest'ultime può invece cambiare se si aggiunge nella composizione il manganese, che permette la formazione di fasi Al₁₂(Fe, Mn)₃Si, meno impattanti sulle proprietà meccaniche.

Da queste considerazioni risulta pertanto evidente che non esiste una composizione chimica in grado di garantire una resistenza a usura idonea a tutte le situazioni, in quanto i fattori che entrano in gioco sono molteplici. Solamente il silicio rappresenta l'unico elemento che si rivela fondamentale per il comportamento a usura delle leghe d'alluminio (tabella 2.3).

Tabella 2.3 Composizione nominale di leghe commerciali Al-Si raccomandate per applicazioni sottoposte a usura^[21].

Alloy	Composition, wt%					
	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Other
Hypereutectic alloys						
390.0	16-18	1.3	4-5	0.45-0.65	0.1	...
A390.0	16-18	0.5	4-5	0.45-0.65	0.1	...
B390.0	16-18	1.3	4-5	0.45-0.65	0.5	1.5 Zn
392.0	18-20	1.5	0.4-0.8	0.8-1.2	0.2-0.6	0.5 Ni, 0.5 Zn, 0.3 Sn
393.0	21-23	1.3	0.7-1.1	0.7-1.3	0.1	2-2.5 Ni
Eutectic alloys						
384.0	10.5-12	1.3	3-4.5	0.1	0.5	0.5 Ni, 3 Zn, 0.35 Sn
336.0	11-13	1.2	0.5-1.5	0.7-1.3	0.35	2-3 Ni, 0.35 Zn
339.0	11-13	1.2	1.5-3	0.5-1.5	0.5	0.5-1.5 Ni, 1 Zn
413.0	11-13	2	1	0.1	0.35	0.5 Ni, 0.5 Zn
4032	11-13.5	1	0.5-1.3	0.8-1.3	...	0.5-1.3 Ni
Hypoeutectic alloys						
319.0	5.5-6.5	1	3-4	0.1	0.5	0.35 Ni, 1 Zn
356.0	6.5-7.5	0.6	0.25	0.2-0.45	0.35	0.35 Zn
364.0	7.5-9.5	1.5	0.2	0.2-0.4	0.1	0.25-0.5 Cr, 0.15 Ni, 0.15 Sn
380.0	7.5-9.5	2	3-4	0.1	0.5	0.5 Ni, 3 Zn, 0.35 Sn
333.0	8-10	1	3-4	0.05-0.5	0.5	0.5 Ni, 1 Zn
332.0	8.5-10.5	1.2	2-4	0.5-1.5	0.5	0.5 Ni, 1 Zn
360.0	9-10	2	0.6	0.4-0.6	0.35	0.5 Ni, 0.5 Zn
383.0	9.5-11.5	1.3	2-3	0.1	0.5	0.3 Ni, 3 Zn, 0.15 Sn

Source: Ref 8, 9

2.3.3 Metodi per ottimizzare la resistenza a usura delle leghe di alluminio

Data la natura tipicamente duttile, la resistenza a usura è sempre stata un limite abbastanza evidente delle leghe di alluminio sebbene, come detto, quelle ad alto contenuto di silicio presentino un comportamento migliore rispetto alle altre.

Per rimediare a questo problema sono state adottate, nel corso degli anni, oltre ovviamente all'utilizzo di appositi lubrificanti, differenti soluzioni^[19-21].

La prima idea è stata quella di rinforzare queste leghe con inserti metallici o con fibre ceramiche inserite all'interno della matrice metallica. L'elevata colabilità delle leghe Al-Si rende questi materiali idonei per la realizzazione di compositi. Questi presentano una maggiore resistenza a usura e un miglior comportamento a elevate temperature, fattori che hanno innalzato l'interesse nel loro utilizzo nel campo motoristico in ambito automotive. Tuttavia, l'inserimento di materiali rinforzanti potrebbe determinare anche una variazione di altre proprietà, pertanto questa risulta essere una soluzione che deve essere soggetta a uno studio dettagliato.

L'utilizzo della metallurgia delle polveri rappresenta una valida alternativa. Questa tecnica di formatura consente un elevato controllo della microstruttura e garantisce pertanto la possibilità di ottimizzare quest'ultima in funzione delle proprietà a usura che si vogliono ottenere. Un grosso limite delle tecniche che utilizzano le polveri sono però gli alti costi che le coinvolgono e che rendono la produzione conveniente solo in caso di grandi lotti.

Concludendo, un ulteriore metodo che consente di ottimizzare la resistenza a usura è rappresentato dalle modifiche superficiali tramite trattamenti specifici o attraverso la deposizione di coatings protettivi. La possibilità di cucire su misura, a seconda delle necessità

tecnologiche, le proprietà superficiali dei materiali senza andare a compromettere le caratteristiche dei materiali di partenza rappresenta un notevole vantaggio garantito da questo approccio nei confronti delle altre possibili soluzioni. Tipici trattamenti eseguiti possono essere l'impiantazione ionica e il laser hardening: nella prima la superficie è soggetta a un bombardamento di ioni che si incastonano in essa generando delle tensioni che ne aumentano la durezza e incrementano pertanto la resistenza a usura; il trattamento laser prevede invece una variazione della chimica superficiale o un trattamento termico locale (rifusione e rapida solidificazione) apportato dal riscaldamento indotto dal laser.

Per quanto riguarda i coatings, essi rappresentano il modo meno invasivo per poter ottenere un incremento della resistenza a usura. Depositando infatti uno strato di materiale duro, il componente di partenza non subisce alcuna modificazione, sebbene nel processo di deposizione si possano raggiungere temperature elevate che possono variare la microstruttura. Inoltre la risposta dei rivestimenti, in termini di adesione ed efficacia, può variare a seconda del substrato. Per questo motivo, l'utilizzo di rivestimenti rappresenta una soluzione con vantaggi evidenti nel momento in cui si riesce a individuare, oltre che una tecnica di deposizione adeguata, il rivestimento idoneo al materiale e al tipo di applicazione presa in considerazione. L'obiettivo di questa Tesi è infatti valutare l'efficacia del DLC e del TiN utilizzati come coatings protettivi, non per le leghe di alluminio in generale, ma per questa particolare tipologia di lega autotemperante.

2.4 Resistenza a corrosione delle leghe di alluminio

In generale l'alluminio presenta un'ottima capacità di resistere alla corrosione, e questa sua capacità è ovviamente trasmessa alle leghe corrispondenti, la maggior parte delle quali possiede una buona resistenza in ambienti differenti. Grazie a questa caratteristica, le leghe di alluminio sono infatti spesso utilizzate in applicazioni che devono resistere a condizioni severe dal punto di vista chimico, fatta eccezione per soluzioni a carattere fortemente acido o fortemente basico ($\text{pH} < 4$ o $\text{pH} > 9$).

2.4.1 Il film di ossido passivante

L'alluminio è un metallo molto reattivo che presenta un'elevata affinità con l'ossigeno; nonostante questo esso presenta un'elevata resistenza alla maggior parte delle atmosfere e a numerosi agenti chimici. Il motivo di questa resistenza è da ricercare proprio nello strato di

ossido protettivo e inerte che si forma sulla superficie metallica, alla quale si lega fortemente, e che tende a rigenerarsi spontaneamente nelle zone in cui viene danneggiato.

La struttura dello strato di allumina (Al_2O_3) che si forma si sviluppa in due layer (figura 2.7). Lo strato a stretto contatto con il metallo costituisce una barriera amorfa molto compatta che resiste alla dissoluzione e consente un buon isolamento elettrico: quest'ultima proprietà impedisce agli elettroni prodotti nella reazione di ossidazione di partecipare a eventuali reazioni catodiche che accompagnano l'ossidazione. Lo strato più esterno invece è costituito da un ossido idrato più spesso, la cui composizione varia a seconda della temperatura. Questo risulta essere più permeabile rispetto al primo a causa della presenza di numerose porosità che ne limitano l'efficacia.

Come detto, le condizioni ambientali, in termini di temperatura e umidità, hanno un ruolo fondamentale nella determinazione della struttura del film. Aumentando infatti la temperatura, lo spessore dell'ossido aumenterà passando da valori di 3-5 nm, che si hanno a temperatura ambiente, fino a spessori anche di 200 nm; ovviamente ciò avviene nel caso in cui l'ambiente presenti un discreto tasso di umidità in grado di determinare l'idratazione dello strato di ossido più esterno^[23-24].

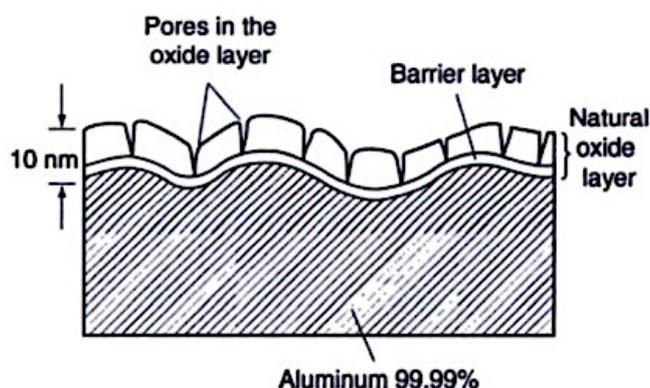


Figura 2.7 Rappresentazione schematica della struttura del layer di passivazione che si forma sulla superficie dell'alluminio^[23].

2.4.2 Forme di corrosione

La corrosione dell'alluminio e delle sue leghe può essere distinta in due grandi categorie, ognuna delle quali propone forme diverse di corrosione generate da processi che hanno portato al superamento o alla dissoluzione della barriera formata dall'ossido.

Si può inizialmente parlare di *corrosione uniforme*. Essa è abbastanza rara poiché generata dalla dissoluzione superficiale dell'ossido nell'ambiente circostante. Questo, infatti, anche se

stabile a contatto con la maggior parte degli ambienti, risulta essere solubile se posto in sostanze corrosive quali soluzioni molto acide o alcaline. Inoltre se dalla reazione si genera calore (ad esempio utilizzando idrossido di sodio), la temperatura aumenta generando un incremento di velocità dell'attacco chimico.

Ovviamente, l'entità della corrosione varierà a seconda delle condizioni generali del sistema (temperatura, tipo di ioni, concentrazione di ioni in soluzione...): si potrà avere un attacco superficiale accennato oppure una rapida dissoluzione dell'ossido con la conseguente esposizione agli agenti corrosivi della superficie metallica.

La dissoluzione risulta essere più uniforme nell'alluminio puro. La presenza di elementi differenti dall'alluminio nelle leghe può generare infatti, a livello superficiale, delle disomogeneità nello spessore e nella struttura del layer passivante. Questo porta, all'interno di soluzioni aggressive, a sviluppare velocità di dissoluzione differenti^[23-24].

In ambienti in cui l'ossido di alluminio è insolubile, la corrosione può avvenire localmente in zone in cui questo presenti delle discontinuità strutturali. Si parla in questo caso di *corrosione localizzata*. Essa avviene generalmente attraverso meccanismi elettrochimici dovuti alle differenze di potenziali di corrosione che si generano nell'intorno della superficie metallica.

Il processo prevede, in linea di massima, la presenza di quattro step fondamentali^[25]:

1. Adsorbimento di anioni reattivi, derivanti dalla soluzione posta a contatto con la lega, sulla superficie costituita dal layer ossidico passivante.
2. Reazione chimica degli anioni adsorbiti con gli ioni di alluminio presenti nel reticolo dell'allumina o nel layer di ossido idrato.
3. Dissoluzione localizzata dello strato passivante e penetrazione della soluzione aggressiva verso il bulk del materiale.
4. Attacco diretto della soluzione al metallo esposto.

Questa schematizzazione rappresenta in modo generico lo sviluppo di un tipico processo di corrosione localizzata. Quest'ultima però può assumere diverse forme a seconda dei meccanismi coinvolti nel fenomeno:

- **Pitting** – La forma di corrosione più diffusa tra le leghe di alluminio è il cosiddetto *pitting*. I “pits” sono delle piccole fossette che si generano in zone in cui l'ossido di

alluminio che si forma sulla superficie del metallo presenta delle discontinuità strutturali o delle disomogeneità che possono essere rappresentate da scratches, difetti meccanici, inclusioni, seconde fasi.

Ambienti particolarmente aggressivi, quali soluzioni contenenti ioni alogenuri, possono generare, in queste zone, gradienti di potenziale elettrochimico tra la lega metallica e la regione di pit in cui si ha un accumulo degli alogenuri. Queste differenze di potenziale generano corrosione della zona circostante scavando in profondità e aumentando le dimensioni del pit. Questa forma di corrosione può avvenire soltanto in condizioni di pH con valori vicini alla neutralità in quanto, come detto prima, l'ossido risulta instabile in condizioni estremamente acide o alcaline.

Solitamente, soluzioni contenenti cloruri risultano essere tra le più efficaci nell'attivazione di questo fenomeno. I cloruri infatti facilitano la rottura del film passivante andando a formare composti $AlCl_3$. Quando gli ioni di alluminio migrano lontano dai pits, alcuni composti dell'alluminio, generalmente idrossidi, generano una membrana che isola e intensifica l'acidità locale aumentando, di conseguenza, il fenomeno corrosivo.

I risultati del pitting sono evidenti e facilmente distinguibili dalle altre forme di corrosione in quanto si genera una superficie in cui appaiono tante piccole cavità distribuite in maniera del tutto casuale. Il fenomeno di pitting dipende fortemente dagli elementi costituenti la lega: inclusioni o seconde fasi intermetalliche possono portare alla creazione di microcelle galvaniche a causa dei differenti potenziali elettrochimici tra le varie fasi. Le particelle intermetalliche possono essere anodiche o catodiche rispetto alla matrice di alluminio, pertanto si potranno osservare due morfologie differenti di pit: nel caso in cui la particella risulti essere più nobile, come ad esempio l'intermetallico Al_3Fe , essa assumerà un comportamento catodico e il pit si

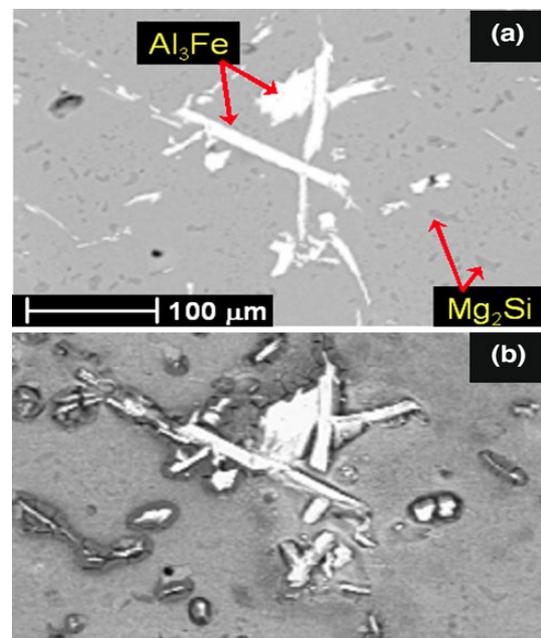


Figura 2.8 Micrografia SEM di una superficie di una lega di alluminio custom-made con rapporto molare Si/Mg pari a 0,12 prima (a) e dopo (b) quattro giorni di immersione in una soluzione areata 0,1 M di NaCl; dettagli degli intermetallici Al_3Fe ^[26].

localizzerà in modo circonferenziale nella zona alluminosa nell'intorno della fase secondaria (figura 2.8); se invece accade il contrario, è il caso della fase Al_3Mg_2 , si avrà dissoluzione parziale o completa della particella (che avrà comportamento catodico) con la formazione di un cratere profondo nell'area in cui vi era la seconda fase (figura 2.9)^[24-26].

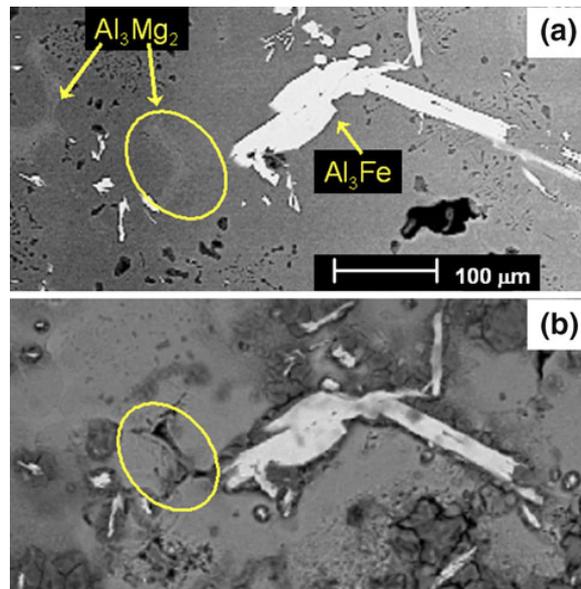


Figura 2.9 Micrografia SEM di una superficie di una lega di alluminio custom-made con rapporto molare Si/Mg pari a 0,12 prima (a) e dopo (b) quattro giorni di immersione in una soluzione acida 0,1 M di NaCl, dettagli degli intermetallici Al_3Mg_2 ^[26].

- **Crevice corrosion** – Questa forma di corrosione avviene in zone in cui vi sono delle fessurazioni o delle cricche in cui la soluzione che costituisce l'ambiente aggressivo può penetrare portando gli elettroliti a stretto contatto con la superficie metallica. Solitamente all'apertura della cricca si ha una concentrazione di ossigeno che è maggiore rispetto alla concentrazione presente all'interno della stessa. Questa differenza porta, come nel caso della corrosione per pitting, a un gradiente di potenziale elettrochimico che genera la corrosione della zona anodica del sistema, ovvero l'interno della cricca che pertanto tende ad allargarsi. Fessure più strette portano a una differenza di potenziale maggiore e, di conseguenza, a degli attacchi locali più rapidi^[24].
- **Corrosione galvanica o bimetallica** – Quando l'alluminio, o una sua lega, viene a contatto con un metallo più nobile all'interno di una soluzione acquosa si può avere la cosiddetta corrosione galvanica o bimetallica, la quale avviene grazie alla generazione

di corrente dovuta alla differenza di potenziale elettrochimico tra i due metalli. Il flusso di elettroni che si genera va dal materiale a potenziale minore, che pertanto tenderà alla dissoluzione, a quello che presenta potenziale maggiore. Solitamente all'interno delle leghe di alluminio vi è una buona quantità di metalli nobili, i quali sono contenuti all'interno delle numerose fasi intermetalliche. L'alluminio presenta un comportamento anodico con la maggior parte di questi metalli, pertanto questa forma di corrosione risulta essere causa di cedimento di numerose applicazioni realizzate in lega d'alluminio^[24]. Nella tabella 2.4 sono mostrati i potenziali standard di corrosione di alcuni metalli generalmente presenti nelle leghe di alluminio e dei potenziali di corrosione di alcune leghe da fonderia e da deformazione plastica.

Tabella 2.4 Confronto tra potenziali di corrosione misurati in una soluzione 1 M di NaCl contenente 9 ± 1 g/l di H_2O_2 ^[24].

Material	Corrosion potential (V_{SCE})
Al (99.999)	-0.75
Cu (99.999)	+0.00
Fe	-0.55
Mg	-1.64
Zn	-0.99
1100	-0.74
2014-T6	-0.69
2024-T3	-0.60
3003	-0.74
5052	-0.76
5154	-0.77
6061-T4	-0.71
6061-T6	-0.74
6063	-0.74
7039-T6	-0.84
7055-T77	-0.75
7075-T6	-0.74
7075-T7	-0.75
7079-T6	-0.78
8090-T7	-0.75

- **Corrosione intergranulare** – Per definizione, la corrosione intergranulare (IGC) è una forma di corrosione che si ha lungo i bordi di grano e nelle regioni adiacenti in cui la lega presenta delle proprietà elettrochimiche differenti rispetto a quelle del bulk. Questa differenza di potenziale è dovuta all'eterogeneità della microstruttura presente a bordo grano, oppure alla precipitazione di fasi secondarie. In quest'ultimo caso, un impoverimento locale della soluzione solida a bordo grano porta alla generazione di particelle intermetalliche che possono risultare anodiche o catodiche nei confronti della matrice di alluminio, dando luogo a delle micro-celle galvaniche già descritte in precedenza che portano alla formazione di fenomeni corrosivi^[24].

Alcuni studi^[27] hanno dimostrato che si possono evidenziare due forme di corrosione intergranulare per l'alluminio e le sue leghe. La prima, definita *cristallographic IGC*,

è caratteristica dell'alluminio puro o delle leghe basso-legate ed è governata da processi di ricristallizzazione. Quest'ultima, infatti, porta alla formazione di bordi di grano ad alto angolo nei quali si accumulano e coalescono le vacanze. Questo fenomeno genera instabilità elettrochimica creando una zona "attiva" di corrosione. La corrosione intergranulare cristallografica può essere controllata o limitata aggiungendo alla lega elementi in grado di rallentare la ricristallizzazione, come lo zirconio o il ferro. Il secondo meccanismo, *structure-decomposition IGC*, coinvolge le leghe medio o alto-legate. Esso nasce dalla presenza, a bordo grano, di soluzioni solide sovrassature che portano alla formazione di precipitati coerenti o incoerenti che costituiscono una turbolenza del potenziale elettrochimico. Si genera pertanto anche qui una zona attiva che porta a corrosione. La suscettibilità delle leghe a questa forma di corrosione può essere ridotta andando a controllare i parametri di trattamento termico in modo da garantire una distribuzione uniforme in tutta la lega di fasi parzialmente coerenti.

- **Esfoliazione** – L'esfoliazione è una forma particolare di corrosione intergranulare. Specialmente quando si effettuano delle operazioni di laminazione, i grani possono presentare una forma allungata in una direzione parallela alla superficie. Una soluzione molto aggressiva può penetrare attraverso lo strato passivante e determinare una corrosione intergranulare lungo questi bordi di grano. I prodotti di corrosione possono, in seguito, portare a un aumento locale di volume che genera degli stress tali da rialzare i grani, che assumono la forma di diversi layers intervallati da prodotti corrosivi. Spesso l'esfoliazione è un processo corrosivo che coinvolge i componenti che presentano rivettatura o fori, i quali espongono agli agenti esterni la parte terminale dei grani^[24].
- **Stress Corrosion Cracking (SCC)** – La corrosione assistita da stress è una delle forme di corrosione che maggiormente coinvolge le leghe d'alluminio in quanto queste sono spesso utilizzate in applicazioni che devono resistere a determinate sollecitazioni. L'effetto combinato di stress meccanico e azione corrosiva può generare, durante l'esercizio, una propagazione intergranulare di una cricca che può portare in molti casi al cedimento del componente. Sono state sviluppate diverse teorie che spiegano i meccanismi della corrosione SCC, tuttavia due sono quelle maggiormente riportate da svariati autori.

La prima riprende il classico meccanismo legato ai potenziali elettrochimici delle leghe di alluminio. La dissoluzione anodica che si ha a bordo grano può generare una cricca, la cui propagazione è favorita sia dagli stress applicati sia dalla continua dissoluzione del materiale circostante per un effetto corrosivo.

Per molti anni la dissoluzione anodica è stata la principale causa scatenante il fenomeno di SCC, tuttavia si è notato che la nucleazione della cricca è dovuta anche a un altro meccanismo che coinvolge l'idrogeno generato in reazioni tra il componente e l'ambiente in cui agisce. Essendo molto piccolo, l'idrogeno presenta una notevole diffusività in molti reticoli. Difetti nella microstruttura quali vacanze, dislocazioni o bordi di grano possono facilitare l'accumulo di molecole di idrogeno all'interno del materiale: questo porta a un crescente infragilimento trasformando le zone coinvolte in possibili aree d'insacco della cricca.

Le leghe che soffrono maggiormente di stress corrosion cracking sono quelle che offrono le migliori prestazioni dal punto di vista meccanico tra le leghe di alluminio, ovvero quelle delle serie 2xxx e 7xxx. È logico quindi pensare che, avendo questa tipologia di leghe un ruolo fondamentale in applicazioni strutturali, sia strettamente necessario il controllo e il monitoraggio, durante il funzionamento, di questi fenomeni, i quali sono spesso i principali motivi dei cedimenti di componenti primari^[24-28].

Quelle appena elencate sono le principali forme di corrosione evidenziate nelle leghe di alluminio. Ovviamente vi sono altri casi in cui condizioni particolari di funzionamento, o dell'ambiente in cui un'applicazione deve lavorare, possono portare ad altri meccanismi di corrosione. Un tipico esempio è rappresentato da componenti sottoposti a sollecitazioni cicliche che presentano la comparsa di cricche di fatica che possono nucleare e/o propagare in zone soggette a fenomeni corrosivi. In questo caso l'ambiente di funzionamento contribuisce ad accelerare i processi distruttivi diminuendo in modo importante la durata della vita dei componenti. Un altro caso, che però risulta essere abbastanza raro tra le leghe di alluminio, è l'infragilimento da metallo liquido (LME). Se la superficie di una lega viene posta a contatto con un metallo liquido, questo può causare una diminuzione drastica della duttilità del materiale. Il metallo liquido può infatti agire in maniera molto simile all'idrogeno inducendo una frattura intergranulare a sollecitazioni molto inferiori rispetto ai valori di resistenza a snervamento della lega^[24].

2.4.3 Effetto degli elementi leganti sulla resistenza a corrosione delle leghe di alluminio

Come sottolineato in precedenza, nonostante si possano evidenziare numerose forme diverse con cui i fenomeni corrosivi si possono manifestare, le leghe di alluminio, in generale, mostrano un ottimo comportamento da questo punto di vista. La quantità e la tipologia di elementi leganti che definiscono la composizione di una lega possono tuttavia modificare la risposta a determinate forme di corrosione.

Seguendo la classificazione a quattro cifre descritta prima, è chiaro che i materiali della serie 1xxx (alluminio a diversi gradi di purezza) risultano essere quelli più prestazionali dal punto di vista della resistenza a corrosione. Man mano che aumentano le impurezze e gli elementi leganti questa caratteristica tenderà a diminuire^[6]. Nella serie 2xxx, l'elevato potenziale elettrochimico del rame agevola la formazione di micro-celle galvaniche nel materiale facendo crollare la resistenza alla corrosione.

Il manganese presenta un potenziale simile a quello dell'alluminio dunque le leghe 3xxx non mostrano dei cali evidenti nelle prestazioni se confrontate con l'alluminio puro.

Si deve effettuare un discorso diverso invece per le leghe 4xxx. Il maggior costituente di questi materiali è infatti il silicio, il quale presenta un comportamento catodico rispetto alla matrice alluminosa, pertanto esso dovrebbe far diminuire drasticamente la resistenza a corrosione. Tuttavia le particelle di silicio che precipitano in queste leghe risultano essere fortemente polarizzate: ciò si traduce in una densità di corrente, generata dalla differenza di potenziale molto bassa, e pertanto in un effetto non marcato di questo elemento sulla resistenza a corrosione.

Le leghe 5xxx hanno una resistenza a corrosione simile a quella dell'alluminio puro. Tuttavia magnesio presente può rimanere in soluzione solida o precipitare sotto forma di composti intermetallici Al_3Mg_5 portando questi materiali a un'esposizione maggior, ma comunque moderata, a fenomeni di esfoliazione e SCC^[10].

Aggiungendo a queste il silicio (leghe 6xxx) tendono a formarsi intermetallici Mg_2Si . Questi inizialmente presentano un comportamento anodico nei confronti della matrice alluminosa. Tuttavia, nella loro corrosione, il magnesio viene dissolto causando un arricchimento di silicio nella zona adiacente e variando pertanto il comportamento da anodico a catodico. Questo porta a parziale dissoluzione anche della matrice circostante. La dissoluzione diventa importante se, nella regione analizzata, vi sono particelle di silicio puro, che, come detto, presenta anch'esso comportamento catodico. È stato dimostrato^[29] che se si ha un rapporto

molare Mg/Si superiore a 1.73 quest'effetto sinergico tra particelle di silicio e intermetallici Mg₂Si diminuisce, rendendo la lega meno suscettibile a corrosione intergranulare.

Infine considerando le 7xxx, lo zinco rende le leghe più soggette a fenomeni di stress corrosion cracking evidenziando un comportamento anodico rispetto all'alluminio^[10]. Tuttavia alcuni studi documentano che lo zinco, nelle leghe in cui è presente anche magnesio, consente invece un aumento della resistenza allo SCC. Nelle leghe Al-Mg, infatti, la formazione di una fase β Al₃Mg₂ ai bordi di grano fornisce un'area attiva nella propagazione di un'eventuale cricca. L'aggiunta di zinco permette la formazione, in sostituzione della fase β, di una fase stabile ternaria Al-Mg-Zn che appare maggiormente resistente alla corrosione rispetto alla fase binaria Al-Mg^[12].

Nonostante la loro influenza, gli effetti degli alliganti, con alcune eccezioni come il rame, sono per la maggior parte molto moderati e globalmente non influenzano in modo netto il comportamento a corrosione della lega (tabella 2.5) il quale dipende anche fortemente dalle condizioni ambientali (temperatura, umidità, pH) in cui ci si trova, le quali, come precedentemente detto, influenzano la struttura del layer passivante.

Tabella 2.5 Effetto di alcuni elementi leganti sulla resistenza a corrosione dell'alluminio^[6].

<i>Element</i>	<i>Effect</i>			
	Marked	Moderate	Slight	V. Slight
Copper	✓			
Magnesium				✓
Zinc				✓
Silicon			✓	
Manganese				✓
Chromium				✓
Zirconium				✓
Titanium				✓
Iron + Silicon		✓		

2.4.4 Metodi per ottimizzare la resistenza a corrosione delle leghe di alluminio

La resistenza a corrosione delle leghe di alluminio può essere incrementata andando ad agire proprio sulla struttura dello strato di allumina superficiale. I trattamenti di ossidazione anodica (o anodizzazione) sono dei processi elettrochimici con i quali si possono ottenere strati di passivazione più spessi e meno porosi in modo tale da aumentare sia la resistenza a usura che a corrosione. Essi prevedono l'immersione del pezzo da trattare in una cella elettrolitica con soluzioni acide. Durante i trattamenti, sulla superficie del materiale,

opportunamente preparata in precedenza, si deposita uno strato di ossido che risulta essere parzialmente solubile all'interno della soluzione in modo da garantire la presenza di porosità necessarie per il passaggio della corrente e quindi per una crescita continua dello strato di ossido. Infatti, nel caso in cui le porosità siano assenti il layer protettivo crescerà fin quando esso consentirà il passaggio di corrente.

Queste tecniche consentono di ottenere coating di ossido molto spessi; inoltre, inserendo dei pigmenti all'interno della soluzione della cella, si possono ottenere rivestimenti dalle colorazioni caratteristiche.

Tuttavia i trattamenti di anodizzazione hanno anche uno svantaggio: rivestendo infatti il materiale con uno strato ceramico duro strettamente connesso alla microstruttura del bulk, la resistenza a fatica delle leghe tende a diminuire^[30].

Vi sono pertanto altri metodi che consentono un'ottimizzazione della resistenza a corrosione, tra i quali spicca l'utilizzo di determinati coatings. Come anticipato, un obiettivo di questo studio sarà infatti verificare l'efficacia di rivestimenti come DLC e TiN nell'aumentare la resistenza a corrosione di particolari leghe di alluminio autotemperanti.

2.5 I trattamenti termici

I trattamenti termici sono fasi dei processi di lavorazione in cui delle operazioni di riscaldamento e/o raffreddamento consentono di variare le proprietà meccaniche, la microstruttura o gli stress residui di un componente.

2.5.1 I principali trattamenti termici eseguiti sulle leghe di alluminio

Considerando le leghe di alluminio, si possono avere, come in altri materiali metallici, trattamenti di omogeneizzazione e ricottura utili a ridurre gli effetti delle micro-segregazioni generate durante i processi di colata e a rilasciare le tensioni residue accumulate durante la solidificazione. Generalmente processi di questo tipo sono effettuati sui prodotti semi-lavorati come i lingotti in modo da rendere le lavorazioni successive più agevoli^[11].

Se si vogliono invece incrementare le caratteristiche meccaniche dei prodotti finali sono necessari altre tipologie di trattamento che possono essere effettuate sia sulle leghe da fonderia che su quelle destinate alle lavorazioni per deformazione plastica. Le due categorie presentano un'ulteriore suddivisione: tra esse vi sono infatti leghe che possono essere sottoposte a un rafforzamento tramite un trattamento termico (heat-treatable alloys), mentre

ve ne sono altre in cui processi di riscaldamento e raffreddamento non garantirebbero modifiche nelle proprietà meccaniche in quanto non è prevista la formazione di fasi rinforzanti (es. leghe binarie Al-Si, Al-Mn). Quest'ultime (non-heat-treatable alloys) possono invece essere rafforzate tramite dei processi di deformazione plastica a freddo che generano incrudimento.

Ritornando invece alle leghe heat-treatable, esse subiscono dei trattamenti termici che prevedono l'indurimento del materiale tramite fenomeni di precipitazione di fasi intermetalliche. Il trattamento termico delle leghe d'alluminio è infatti basato sulla solubilità di alcune fasi all'interno della matrice alluminosa: se si ha un innalzamento della temperatura, la solubilità di queste fasi tende ad aumentare e ciò permette, "giocando" successivamente con la velocità di raffreddamento, di manipolare la formazione e la distribuzione di questi precipitati e influenzare pertanto le proprietà del materiale.

Al netto delle differenze dei parametri di processo, che necessariamente saranno leggermente differenti a seconda del materiale considerato, il trattamento di indurimento per precipitazione prevede tre fasi^[31]:

1. Trattamento di solubilizzazione

All'inizio del trattamento, la lega dev'essere portata ad alta temperatura in modo tale da permettere la formazione di una soluzione solida. Aumentando infatti la temperatura, la solubilità degli alliganti aumenta e questo consente di portare in soluzione la massima quantità di elementi in grado di dare rafforzamento.

La lega è quindi portata a una temperatura dipendente dalla sua composizione chimica, e mantenuta in queste condizioni per un determinato periodo di tempo sufficiente a garantire l'ottenimento di una soluzione solida omogenea.

In questa fase è necessario un attento controllo della temperatura per non incorrere in fenomeni di overheating in cui si formano frazioni di liquido a causa innalzamenti locali di temperatura al di sopra della temperatura eutettica. I bordi di grano sono zone di accumulo di impurezze che possono determinare un abbassamento della temperatura alla quale si ha la formazione di liquido (figura 2.10), e, per questo motivo, rappresentano le zone più a rischio: la fase liquida prodotta durante overheating può infatti determinare un decadimento evidente della resistenza meccanica, della tenacità a frattura ma anche della duttilità.

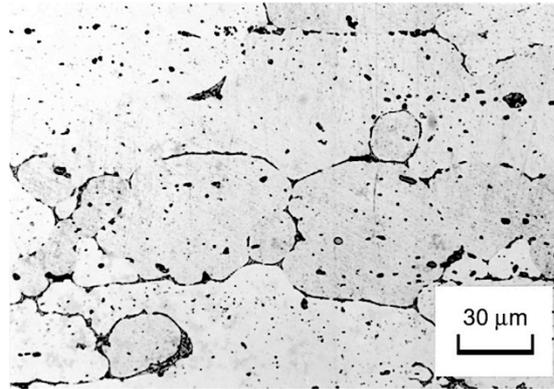


Figura 2.10 Formazione di liquido lungo i bordi di grano di una lega Al-Cu-Mg, dovuta a overheating durante un trattamento di solubilizzazione^[17].

Nonostante questo problema, la temperatura dev'essere mantenuta la più alta possibile in modo da massimizzare l'effetto del trattamento. Questa considerazione è evidente se si analizzano i dati presenti nella tabella 2.6 in cui sono mostrate le variazioni della resistenza a trazione e a snervamento di due leghe di alluminio in funzione della temperatura di solubilizzazione: è evidente che più la temperatura si avvicina a quella del punto eutettico e più si ha incremento delle prestazioni della lega.

Tabella 2.6 Valori di resistenza a trazione e a snervamento di due leghe di alluminio in funzione della T di solubilizzazione^[31].

Solution-treating temperature		Tensile strength		Yield strength	
°C	°F	MPa	ksi	MPa	ksi
6061-T6 sheet 1.6 mm (0.064 in.) thick					
493	920	301	43.7	272	39.4
504	940	316	45.8	288	41.7
516	960	333	48.3	305	44.3
527	980	348	50.5	315	45.7
2024-T4 sheet 0.8 mm (0.032 in.) thick					
488	910	419	60.8	255	37.0
491	915	422	61.2	259	37.5
493	920	433	62.8	269	39.0
496	925	441	63.9	271	39.3

- 2. Tempra** – Alla solubilizzazione, segue la fase più critica e più difficile da controllare del trattamento termico. La tempra consiste in un rapido raffreddamento della lega dalla temperatura di solubilizzazione fino a temperature prossime a quella ambiente. L'obiettivo della tempra è quello di “congelare” a basse temperature la soluzione solida sovrasatura che si ha dopo la prima fase del trattamento termico in modo da preparare il materiale al successivo step in cui avverrà la precipitazione. La velocità di raffreddamento pertanto si rivela un elemento fondamentale di questa fase: alte velocità impediscono infatti agli atomi di soluto e ai siti reticolari vacanti di migrare

verso zone di disordine quali i bordi di grano; se così non fosse i primi non garantirebbero la formazione di precipitati mentre l'assenza di vacanze renderebbe più difficoltosi i processi diffusivi a bassa temperatura che caratterizzano la terza fase del processo. A basse velocità di raffreddamento non sarebbe di conseguenza garantito l'innalzamento delle proprietà meccaniche della lega (figura 2.11).

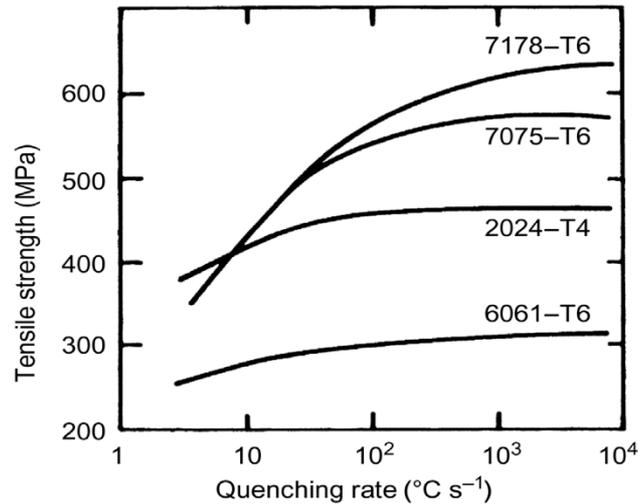


Figura 2.11 Resistenza a trazione di alcune leghe di alluminio in commercio in funzione della velocità di raffreddamento^[17].

Al contrario, la presenza di impurezze a bordo grano diminuirebbe la tenacità e aumenterebbe la tendenza alla corrosione intergranulare della lega.

Nonostante i vantaggi che una tempra rapida comporta, alte velocità di raffreddamento generano, nella lega, gradienti termici elevati che possono portare a tensioni residue importanti. Quest'ultime producono instabilità dimensionali che si traducono in distorsioni macroscopiche del componente, soprattutto se questo presenta forme complesse ed è caratterizzato da sezioni sottili. Ne consegue la necessità di trovare un compromesso nella velocità di raffreddamento che determini un buon risultato del trattamento.

Per la sua straordinaria capacità di estrazione del calore, come mezzo temprante è spesso utilizzata l'acqua a una temperatura prossima a quella di ebollizione. Tuttavia, nel caso in cui siano richieste velocità di raffreddamento meno elevate si possono utilizzare olio, un bagno di sali fusi o soluzioni organiche spesso anche in forme di vapore in modo da limitare l'insorgere di tensioni residue.

3. Invecchiamento – L'ultimo passaggio del trattamento termico è l'invecchiamento. In questa fase si ha il vero e proprio rafforzamento della lega dovuto alla precipitazione di fasi secondarie intermetalliche.

I tempi e le temperature di trattamento dipendono dalla natura della lega: alcune leghe si rafforzano attraverso precipitazione in poche ore mentre altre necessitano di settimane o addirittura anni; per velocizzare il fenomeno alcune leghe possono subire un invecchiamento in temperatura (artificiale), che si differenzia da quello definito naturale, che avviene a temperatura ambiente.

Durante l'invecchiamento gli atomi di soluto presenti nella soluzione sovrasatura ottenuta dalle due fasi precedenti sono soggetti a diffusioni verso zone ad alta energia all'interno del reticolo della lega. In alcune aree, definite zone di Guinier-Preston (GP zones), l'accumulo di questi atomi porta alla formazione di strutture che determinano distorsioni reticolari che rafforzano il materiale impedendo lo scorrimento delle dislocazioni. Successivamente, un'ulteriore crescita di questi accumuli di atomi genera precipitati coerenti con il reticolo della matrice alluminosa, la cui entità dipende dalla lega a cui si fa riferimento. Analizzando, ad esempio, le leghe Al-Cu, nel corso di questo step si formano, dalle zone GP dei precipitati coerenti θ'' che possiedono una struttura molto simile alla fase Al_2Cu . A causa delle distorsioni reticolari all'interfaccia tra queste fasi e la matrice, le dislocazioni subiscono un rallentamento che genera un primo rafforzamento della lega. Man mano che la diffusione continua, i precipitati θ'' crescono e tendono a trasformarsi in una fase di transizione θ' che comporta un ulteriore aumento delle proprietà meccaniche a causa della sua natura semi-coerente. Questa semi-coerenza blocca quasi completamente il moto delle dislocazioni producendo il massimo rafforzamento e innalzando al massimo delle possibilità di questo trattamento le proprietà meccaniche. Al termine del processo di invecchiamento è necessario prestare attenzione, soprattutto in processi più rapidi condotti a elevate temperature, al fenomeno del super-invecchiamento. Tempi prolungati oltre la formazione dei precipitati intermetallici portano infatti alla formazione della fase di equilibrio Al_2Cu (θ): l'interfaccia incoerente (figura 2.12) di questo precipitato concede infatti alle dislocazioni di oltrepassarlo andando a diminuire le caratteristiche meccaniche appena ottenute.

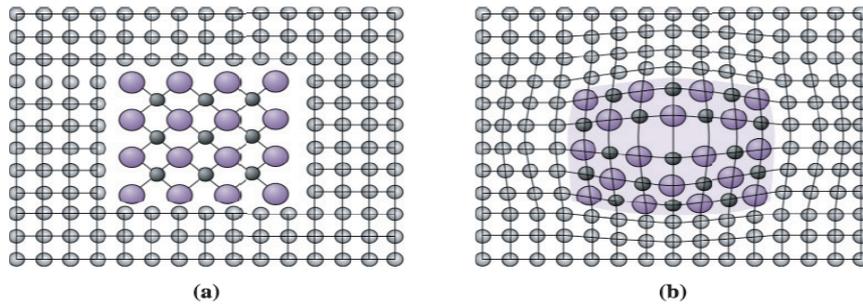


Figura 2.12 Rappresentazione schematica di un precipitato incoerente (a) e coerente (b) all'interno di un reticolo cristallino^[32].

Da queste considerazioni è quindi evidente come il rafforzamento della lega dipenda da parametri di processo quali la temperatura e il tempo di trattamento. Dall'immagine in figura 2.13 è riportato un esempio sull'effetto che una variazione di questi due parametri porta sulla resistenza a snervamento di una lega Al-4%Cu: come detto in precedenza, aumentare le temperature di processo genera una velocizzazione del fenomeno di invecchiamento riducendone però la capacità di controllo; dall'altra parte, degli invecchiamenti prolungati nel tempo portano a un incremento delle prestazioni della lega fino a un picco massimo oltre il quale la formazione di interfacce incoerenti genera un rapido decadimento delle proprietà.

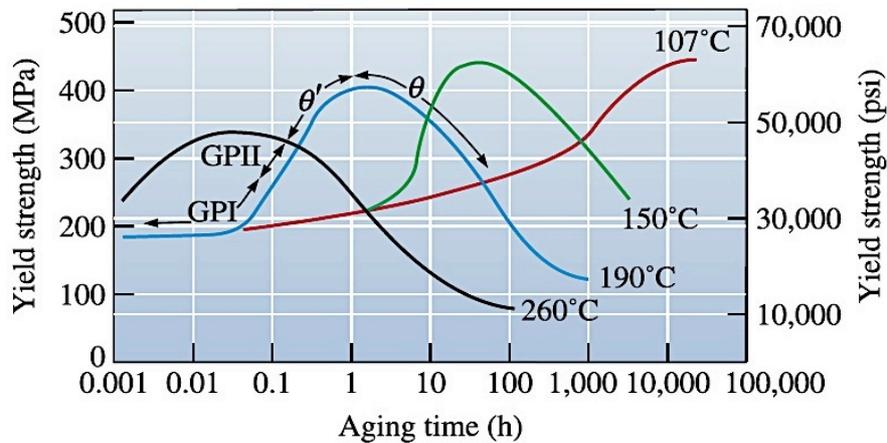


Figura 2.13 Effetto della temperatura e del tempo di trattamento sulla resistenza a snervamento di una lega Al-4%Cu^[32].

2.5.2 Sistema di designazione delle leghe di alluminio per gli stati di fornitura

Tenendo in considerazione i post-trattamenti, in ambito commerciale, le leghe devono presentare una sigla che identifichi il loro stato di fornitura, il quale indica le ultime lavorazioni che la lega ha subito. L'Aluminum Association ha definito un sistema di designazione (tabella 2.7) basato su una lettera seguita da uno o più numeri^[13-18]:

- **F (fabricated)** – La proprietà della lega derivano semplicemente dalle caratteristiche ottenute in fase di colata o in fase di processazione. Essa non ha subito né trattamenti termici né incrudimento e pertanto si presenta come semplice grezzo di lavorazione.
- **O (annealed)** – La lega ha subito un trattamento di ricottura e presenta scarse caratteristiche meccaniche ma elevata duttilità e stabilità dimensionale. Sono materiali preparati per subire formatura tramite post-lavorazioni, pertanto questa simbologia è applicata solo su leghe da deformazione plastica.
- **H (strain hardened)** – La lettera H definisce invece le leghe che hanno subito un rafforzamento per incrudimento. La lettera è sempre seguita da due o più cifre: la prima definisce le operazioni che il materiale ha subito a seguito dell'incrudimento (assenza di operazioni, parziale ricottura, stabilizzazione, distensione...), mentre il secondo numero indica il grado di incrudimento raggiunto. Per casi particolari, alla sigla può essere aggiunto un terzo numero.
- **W (solution heat treated)** – Si applica sui materiali che hanno subito un trattamento di solubilizzazione e che invecchiano a temperatura ambiente. Solitamente alla lettera seguono delle cifre per indicare il periodo di tempo di invecchiamento naturale.
- **T (thermally treated)** – La lettera T viene utilizzata per le leghe che hanno subito un trattamento termico “completo”: solubilizzazione, tempra e invecchiamento. La lettera è sempre seguita da una o più cifre di cui la prima fa riferimento alle specifiche operazioni eseguite sul materiale mentre la seconda indica che il trattamento definito dal primo numero ha subito delle leggere modificazioni che hanno alterato le proprietà della lega.

Tabella 2.7 Sistema di designazione in base allo stato di fornitura delle leghe di alluminio^[33].

Suffix letter (indicates basic treatment or condition)	First suffix digit (indicates secondary treatment)	Second suffix digit (indicates residual hardening)
F, as fabricated		
O, annealed/wrought products only		
H, cold-worked/work-hardened	1, cold-worked only	2, 1/4 hard
	2, cold-worked and partially annealed	4, 1/2 hard
	3, cold-worked and stabilized	6, 3/4 hard
		8, hard
		9, extra hard
W, solution heat-treated		
T, heat-treated/stable	1, partial solution plus natural aging	
	2, annealed cast products only	
	3, solution plus cold work	
	4, solution plus natural aging	
	5, artificially aged only	
	6, solution plus artificial aging	
	7, solution plus stabilizing	
	8, solution plus cold work and artificial aging	
	9, solution plus artificial, aging and cold work	

2.6 Le leghe di alluminio autotemperanti

Negli ultimi anni, la ricerca nell'ambito dei materiali è stata affiancata dallo studio e dallo sviluppo tecnologico dei metodi di processo e trattamento degli stessi. In particolare è necessario soffermarsi sulle soluzioni che permettono di ottimizzare quelli che, in molti criteri di selezione, vengono definiti "indici di merito". Gli "indici di merito" sono parametri derivanti da proprietà (o combinazioni di proprietà) dei materiali o dei processi che li coinvolgono, che servono appunto a identificare il materiale migliore o il processo più efficace per realizzare uno specifico oggetto che deve svolgere una precisa funzione. Studiando questi parametri è pertanto possibile risalire a soluzioni che permettono di ottimizzare la realizzazione di qualsiasi prodotto sia attraverso la scelta di un materiale più funzionale che tramite una variazione del processo di produzione.

La nascita delle leghe autotemperanti è dovuta a considerazioni di questo tipo. La possibilità di ottenere caratteristiche meccaniche elevate senza la necessità di effettuare dei trattamenti termici su di esse consente dei vantaggi evidenti: in primo luogo l'assenza del trattamento termico nel processo produttivo consente di evitare la generazione di elevate tensioni residue che potrebbero portare a deformazioni macroscopiche evidenti; inoltre l'eliminazione del trattamento termico significa un notevole risparmio sia in termini economici, considerando il consumo di elettricità e gas, che di tempo, in quanto, andando a togliere un passaggio, i tempi di produzione diminuiscono.

Le leghe d'alluminio autotemperanti adottate in questa ricerca sono state studiate, in

precedenza, allo scopo di offrire una valida alternativa alla lega A357 (AlSi7Mg0.6), processata con un trattamento termico T6, nella realizzazione di alcune applicazioni in ambito automotive^[34].

La lega di partenza, AlZn10Si8Mg (UNIFONT-90), è stata realizzata attraverso un metodo di colata in stampo permanente e presenta la composizione chimica riportata in tabella 2.8.

Tabella 2.8 Composizione chimica della lega autotemperante AlZn10Si8Mg e confrontata con la composizione della lega A357^[34].

Elements (% wt.)	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
AlZn10Si8Mg	7,5-9,5	0,30	0,10	0,15	0,2-0,5	9,0-10,5	0,15	bal.
AlSi7Mg0.6 (A357)	6,5-7,5	0,19	0,05	0,10	0,45-0,70	0,07	0,25	bal.

La presenza di numerosi elementi leganti in grado di formare fasi intermetalliche spesso simili a livello morfologico, rende poco agevole lo studio della microstruttura di questa tipologia di leghe. Allo scopo di identificare le varie fasi secondarie, alcuni studi su leghe dello stesso tipo^[35], hanno rilevato la presenza di una microstruttura dendritica, che può essere affinata con un composto Al-Ti per innalzare i valori delle proprietà meccaniche^[36]. Essa è formata da una fase primaria costituita da una matrice alluminosa di soluzione solida α in cui è presente dello zinco (lo zinco possiede una buona solubilità nell'alluminio), una miscela eutettica Al-Si e numerosi fasi intermetalliche contenenti magnesio, ferro, rame e manganese (figura 2.14).

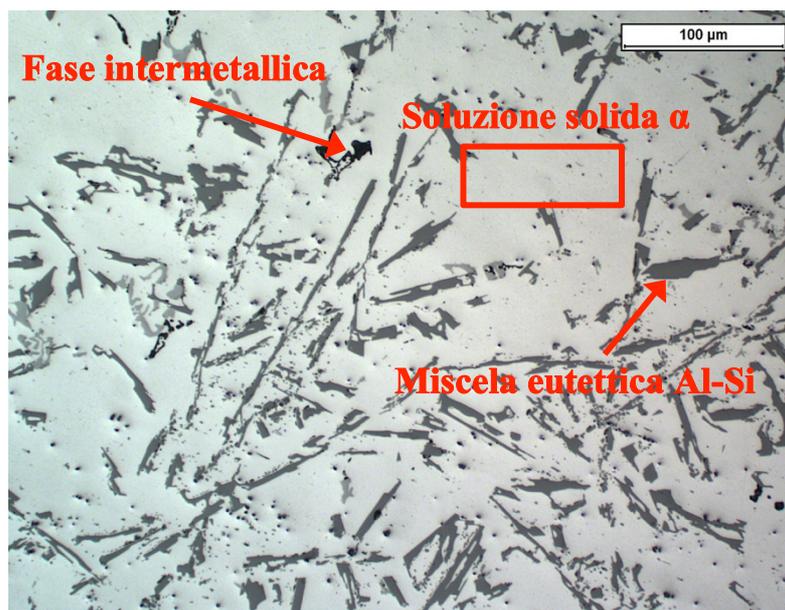


Figura 2.14 Micrografia OM 200x, microstruttura della lega AlZn10Si8Mg.

In queste particolari leghe di alluminio autotemperante, una tale microstruttura è ottenuta, senza trattamento termico, a seguito di un fenomeno di invecchiamento naturale della durata di 7-10 giorni^[37]. L'elevata quantità di fasi intermetalliche che precipitano durante questa fase garantiscono alla lega delle elevate proprietà: andando infatti ad analizzare le caratteristiche della lega AlZn10Si8Mg (tabella 2.9) si possono evidenziare elevati valori di resistenza a trazione e resistenza a snervamento sia per colate in sabbia che per formatura in stampo permanente.

Tabella 2.9 Caratteristiche meccaniche della lega AlZn10Si8Mg colata in sabbia e in stampo permanente^[38].

Metodo di colata	Resistenza a snervamento - $R_{p0.2}$ [N/mm ²]	Carico di rottura - R_m [N/mm ²]	Allungamento percentuale [%]	Durezza Brinell HBW
Colata in sabbia	190 - 230	220 - 250	1 - 2	90 - 100
Colata in stampo permanente	220 - 250	280 - 320	1 - 4	100 - 120

Questi fattori rendono la lega UNIFONT-90 competitiva in numerosi campi di applicazione, anche grazie alla riduzione dei costi che l'autotemperabilità porta con sé.

I componenti realizzati in lega d'alluminio nel campo dei trasporti sono spesso soggetti anche a vibrazioni o a sollecitazioni cicliche. A questo proposito sono stati effettuati studi^[39] sul comportamento a fatica della lega autotemperante confrontando i risultati con una lega AlSi7Mg0.3 tipicamente usata in ambito automotive per componenti caricati periodicamente. Dai dati emersi si è ricavata una resistenza a fatica di 60 MPa che risulta essere addirittura maggiore rispetto al materiale tradizionale. Il principale motivo di ciò è da ricercarsi nei componenti che determinano la microstruttura della lega autotemperante, come, ad esempio, le particelle di silicio che, assumendo una forma aciculare, non generano zone di intensificazione delle tensioni che possono causare la nucleazione di una cricca di fatica.

Le caratteristiche in temperatura sono invece state valutate in un'indagine^[40] in cui la lega UNIFONT-90 è stata sottoposta a prove di impatto a temperatura ambiente e a 180 °C. I risultati ottenuti hanno dimostrato la buona affidabilità di questo materiale in condizioni di elevate temperature, certificandone pertanto l'idoneità per applicazioni anche in ambito aerospaziale.

Gli studi a cui questa ricerca è legata^[2-37] propongono invece un'ottimizzazione delle proprietà della lega autotemperante UNIFONT-90 attraverso aggiunte di magnesio in percentuale in peso differenti. Le analisi hanno rilevato che l'aggiunta di magnesio modifica la microstruttura della lega andando a variare la morfologia delle particelle di silicio (figura 2.15): inizialmente i componenti della lega mostrano delle caratteristiche forme aciculari;

aumentando la percentuale di magnesio (circa 1%), si ottiene un affinamento delle particelle di silicio, le quali presentano una struttura abbastanza fibrosa, ma con una morfologia ancora lamellare. Arrivando al 3% di Mg in lega si sviluppa invece una morfologia dendritica più accentuata dovuta a un ulteriore affinamento delle fasi di silicio, la cui struttura tende anche ad assumere una forma più sferica, diminuendo la concentrazione delle tensioni nelle regioni circostanti e riducendo pertanto la probabilità di nucleazione di cricche.

Le microstrutture definite dalle diverse percentuali di magnesio inducono proprietà differenti e quindi risposte diverse alle sollecitazioni meccaniche e a fenomeni di corrosione.

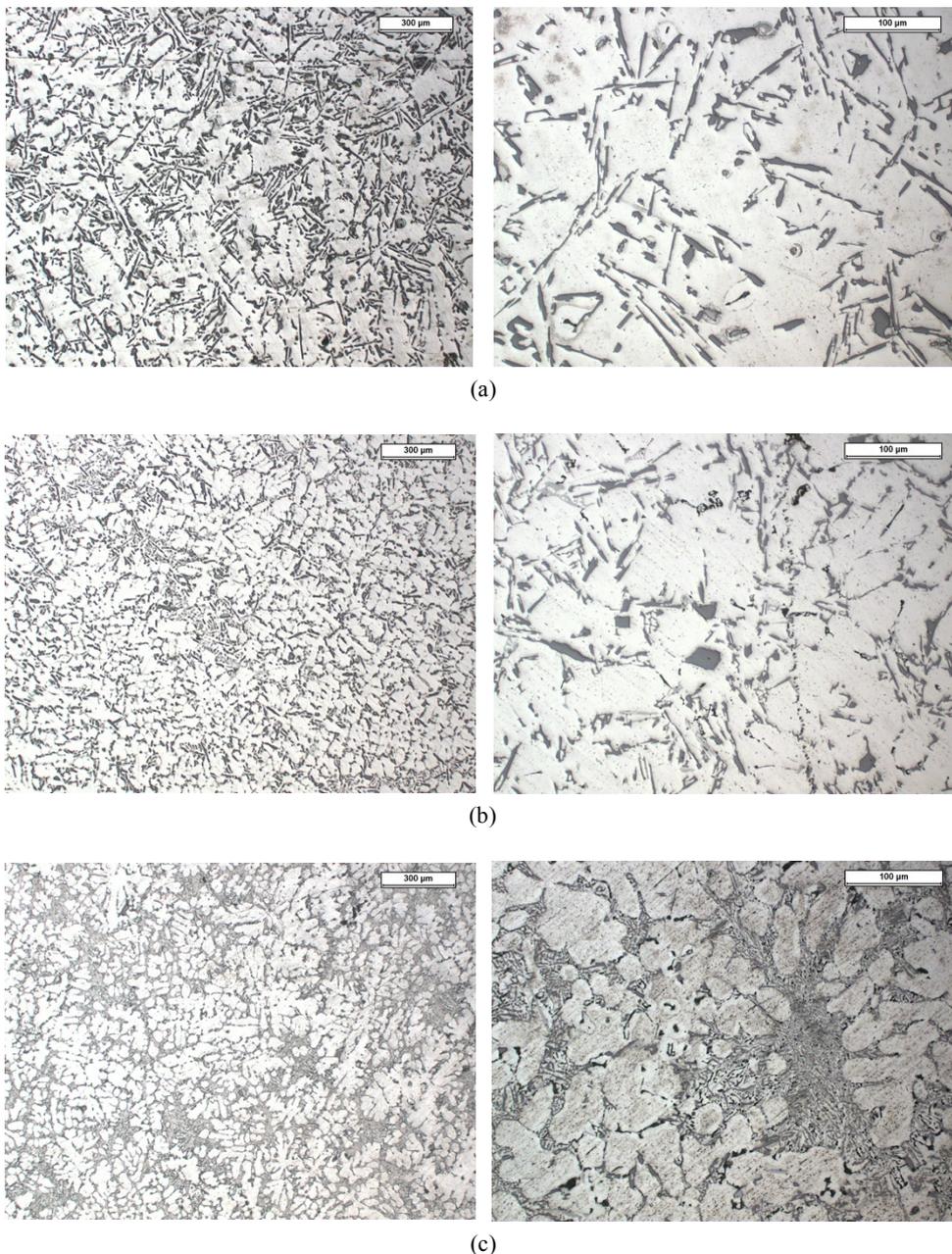


Figura 2.15 Micrografie OM 50x (a sinistra) e 200x (a destra); lega con 0,2-0,5% Mg (a), 1% Mg (b) e 3% Mg (c).

Un aumento del contenuto di magnesio, oltre ad affinare le particelle di silicio, porta a un ingrandimento delle dimensioni degli intermetallici Mg_2Si . Questo effetto si riflette sull'energia assorbita dalle diverse leghe in una prova a impatto di Charpy: i test hanno infatti evidenziato come un aumento delle percentuali di magnesio determina una diminuzione dell'energia di impatto.

Prove a flessione hanno dimostrato, tuttavia, che la crescita eccessiva di fasi intermetalliche non sempre è accompagnata da un aumento delle proprietà meccaniche. Le tensioni di rottura a flessione maggiori sono state infatti registrate dal provino contenente l'1% di magnesio. Inoltre, test di flessione operati in seguito a prove di corrosione non hanno mostrato delle modifiche evidenti nel comportamento di questi materiali.

Dai dati ottenuti in questi studi è stato dunque ricavato che la lega a con l'1% di magnesio sia quella che permette il miglior compromesso tra resistenza meccanica e resistenza a corrosione.

Come anticipato nell'introduzione di questa Tesi, i materiali adottati nell'analisi proposta corrispondono alle tre leghe autotemperanti a diverso contenuto di magnesio appena citate. Questo studio è pertanto inserito all'interno di questo contesto come indagine il cui obiettivo è l'ulteriore ottimizzazione delle prestazioni di queste leghe attraverso l'utilizzo di rivestimenti: in particolare si fa riferimento alle proprietà di usura e, in un secondo momento, a quelle di corrosione.

È necessario quindi, prima di procedere con la descrizione delle analisi svolte, un breve approfondimento relativo ai coatings e alle principali tecniche utilizzate per la loro deposizione. Questi argomenti saranno infatti oggetto di discussione nella prossima sezione di questa Tesi.

Parte II

Rivestimenti e tecniche di deposizione

Lo sviluppo e l'utilizzo dei rivestimenti in questo ultimo periodo ha subito una crescita evidente^[41]. La possibilità di garantire a un componente determinate capacità o caratteristiche solamente attraverso una modifica superficiale rappresenta infatti uno straordinario vantaggio dal punto di vista sia economico che funzionale.

Attraverso la deposizione di sottili film superficiali è infatti possibile perseguire diversi obiettivi senza andare a modificare le proprietà del materiale di partenza: a seconda del campo di applicazione potranno essere applicati coatings con caratteristiche differenti.

Ad esempio nell'ambito dei trasporti e dell'architettura possono essere utilizzati dei rivestimenti con specifiche proprietà ottiche sui vetri di veicoli o infrastrutture allo scopo di ottenere un risparmio energetico: regolando infatti la trasmissione del calore attraverso i vetri su cui sono depositati, questo tipo di rivestimenti consente di ridurre i costi necessari al riscaldamento o raffreddamento dell'ambiente^[42].

Le proprietà ottiche di alcune vernici possono invece essere utilizzate in componenti soggetti a radiazioni. In campo militare, i componenti dei cosiddetti aerei stealth sono trattati con coating in grado di assorbire le onde elettromagnetiche in modo da garantire "l'invisibilità" di questi ai radar. Altre tecnologie possono prevedere invece la riflessione/trasmissione delle radiazioni o anche solo di determinate lunghezze d'onda della luce allo scopo di proteggere dispositivi elettronici o di filtrare le componenti dannose della radiazione. Un tipico esempio legato a questo fenomeno è rappresentato dagli occhiali da sole, i quali sono generalmente rivestiti con dei materiali in grado di riflettere la parte ultravioletta della radiazione solare.

Altri materiali hanno le proprietà adatte a svolgere una vera e propria funzione di barriera termica: ad esempio prodotti come turbine a gas devono lavorare a elevate temperature e spesso si utilizzano rivestimenti di zirconia stabilizzata con ittria per poter raggiungere condizioni di funzionamento più severe di quelle che le caratteristiche termiche del substrato permetterebbero. Nella stessa direzione vanno altre tipologie di ossidi che presentano bassa conduttività termica ed elevata refrattarietà e che possono pertanto offrire una protezione a componenti che durante l'esercizio devono far fronte ad alte temperature^[43].

Le capacità d'isolamento sono spesso sfruttate anche in campo elettrico. In questo ambito i polimeri sono i materiali che garantiscono le migliori prestazioni in quanto possiedono proprietà dielettriche importanti. I materiali polimerici sono spesso anche utilizzati come rivestimenti nell'ambito del packaging grazie alla loro capacità nel fungere da barriera a sostanze diverse consentendo ad alcuni prodotti alimentari una lunga conservazione. Ovviamente in questa categoria, oltre ai polimeri, rientrano tutti i materiali in grado di offrire impermeabilità da aria, acqua, gas o altri elementi che possono causare il deterioramento dei prodotti da proteggere.

Infine vi è lo scopo decorativo. Moltissimi componenti sono infatti soggetti a deposizione di rivestimenti in grado di incrementarne le qualità estetiche e aumentarne, di conseguenza, il valore commerciale. In questo campo, si può citare come esempio il trattamento di anodizzazione descritto nei capitoli precedenti: oltre a garantire un incremento della resistenza a corrosione, questo trattamento è in grado di fornire ai prodotti una colorazione accesa attraverso l'inserimento di opportuni pigmenti all'interno della soluzione di trattamento.

Da queste considerazioni, ne consegue che le funzionalità dei coatings sono le più svariate. Non si è parlato tuttavia di quei rivestimenti che probabilmente costituiscono il ramo più importante in questo ambito: i rivestimenti anti-usura e anti-corrosione. In questa sezione sarà dunque dedicato ampio spazio alla descrizione alle proprietà e ai comportamenti dei materiali tipicamente utilizzati come protezione dalla degradazione superficiale per usura e agenti corrosivi.

In seguito si analizzeranno più a fondo i rivestimenti adottati in questo studio, il DLC e il TiN, e le loro proprietà. Infine verranno descritte le principali tecniche utilizzate per la deposizione di coatings, di cui saranno presentati il fenomeno governante il funzionamento e i principali vantaggi e svantaggi.

Capitolo 3

Rivestimenti anti-usura e anti-corrosione

3.1 Coatings per la protezione dai fenomeni di usura

3.1.1 Tribologia: il problema dell'usura

Uno dei campi di cui i rivestimenti costituiscono un elemento di straordinaria importanza è la tribologia. Quest'ultima è definita come quel ramo della scienza che ha a che fare con superfici in contatto e in movimento relativo tra loro; ciò significa che essa si occuperà quindi di studiare fenomeni di frizione, usura e lubrificazione. Le superfici, nella maggior parte delle applicazioni, costituiscono le parti più importanti dei componenti: spesso esse hanno infatti un ruolo fondamentale nelle performances e nel tempo-vita dei sistemi in quanto la maggior parte dei cedimenti ha origine da difettosità createsi in superficie.

Come rimarcato già in precedenza, l'impatto economico che le difficoltà legate all'usura hanno sulla società è enorme sia in termini di consumo di energia, sia considerando i cedimenti dei componenti o i costi e i tempi di manutenzione dovuti a problemi tribologici.

In passato, questi erano analizzati e trattati direttamente sui materiali bulk a contatto, dei quali si valutava il miglior design in grado di ottimizzare queste caratteristiche e rendere più performante lo scorrimento tra i due componenti in applicazione. Oltre allo studio delle variabili di progetto, si poteva adottare un adeguato sistema di lubrificazione che fosse compatibile con i materiali in questione^[4]. Un lubrificante è un materiale terzo che si

interpone tra i due sistemi a contatto è che consente di ridurre lo sforzo di taglio necessario allo scorrimento delle superfici. Questa soluzione è ampiamente utilizzata ancora oggi, sebbene lo studio sui lubrificanti adatti a ogni tipo di applicazione non sia banale. Nonostante il concetto di fondo sia semplice, infatti, per ogni tipo di struttura in esame è necessario considerare diversi variabili che possono determinare la scelta di un tipo di lubrificante o di un altro. Le temperature del sistema, ad esempio, rappresentano una condizione di processo spesso vincolante: un lubrificante, oltre alla riduzione dell'attrito, solitamente ha anche il compito di proteggere le superfici dal calore e dall'ossidazione e deve pertanto presentare una buona conducibilità termica e delle proprietà chimiche che non permettano reazioni con i componenti. Un altro fattore da considerare è la complessità del sistema in cui il lubrificante deve agire. Applicazioni con geometrie particolari possono infatti rendere difficile la presenza costante del lubrificante tra le due superfici a contatto: il materiale che riduce gli sforzi di taglio può essere rimosso e, senza un'adeguata alimentazione, si può avere scorrimento diretto tra le due superfici con il conseguente insorgere di fenomeni di usura^[28].

È evidente quindi che l'utilizzo dei lubrificanti non sempre può portare a una comoda soluzione, sebbene presentino un'elevata efficienza nel gestire il problema dell'usura.

Con il progresso legato allo studio della metallurgia delle polveri si sono sviluppate nuove tecnologie in grado di consentire l'autolubrificazione dei componenti attraverso l'inserimento, in fase di formatura, di elementi in grado di "attivarsi" durante il contatto e liberare sostanze lubrificanti. Tuttavia queste proposte sono ancora in fase di studio e per il momento non sarebbero proponibili, a livello economico, per tutti i tipi di applicazione.

3.1.2 Proprietà e strutture dei coatings anti-usura

Nell'ultimo periodo, come soluzione a queste difficoltà, si è sviluppato un altro approccio che prevede di controllare l'attrito e l'usura attraverso modifiche superficiali con trattamenti o tramite la deposizione di rivestimenti. Queste tecniche hanno aperto una nuova strada nella progettazione dei materiali in grado di garantire le proprietà più adatte in specifiche zone del componente. Il materiale di bulk può essere scelto in base alle caratteristiche di resistenza o tenacità a frattura senza andare a considerare le proprietà superficiali: questo offre la possibilità di una scelta per una specifica applicazione molto più ampia all'interno del mondo dei materiali in quanto i vincoli di selezione, relativi alle caratteristiche che la superficie deve presentare, possono essere eliminati.

Per andare incontro ai requisiti che un sistema tribologico efficace richiede, la combinazione

substrato-coating deve presentare dunque delle proprietà diverse a seconda delle zone prese in considerazione: ad esempio all'interfaccia tra il rivestimento e il materiale di partenza devono essere garantite, oltre che una buona compatibilità e affinità tra i due, adesione e resistenza a sforzi di taglio. Una buona tenacità a frattura è necessaria in quanto il materiale, durante l'esercizio, non deve andare incontro a una facile criccatura che porta velocemente al cedimento; una buona elasticità e un'elevata capacità di conduzione del calore generato durante lo strisciamento sono altre proprietà spesso ricercate. Considerando l'aumento locale di temperatura, il rivestimento e il substrato devono presentare anche coefficienti di espansione termica simili poiché differenti dilatazioni potrebbero portare a delaminazione e quindi all'esposizione della superficie non rivestita^[4].

Ne consegue che la progettazione e la scelta di materiale del coating non siano per nulla semplici poiché alcune proprietà sono difficilmente ottenibili simultaneamente nello stesso materiale. Spesso si può giocare sui parametri del processo di deposizione per ottenere nello stesso materiale, caratteristiche differenti a seconda dell'esigenza: densità, spessore e porosità del rivestimento sono variabili che possono essere controllate in questo modo.

Altre volte sono necessarie strutture più complesse che possono rappresentare una scelta più conveniente in termini di efficienza se si vogliono ottenere proprietà diverse in zone differenti del rivestimento.

Da queste considerazioni si possono individuare diverse tipologie di coatings. La soluzione adottata nella maggior parte dei casi è l'utilizzo di rivestimenti *multi-layer*.

Queste tipologie di coating si rivelano molto interessanti grazie alla possibilità di "cucire su misura" le proprietà del rivestimento con maggiore libertà. Andando a sfruttare quindi le caratteristiche di ogni layer si possono raggiungere prestazioni che con un solo materiale sarebbero inavvicinabili. Ad esempio materiali ceramici sarebbero più che sufficienti a garantire un'elevata durezza e un'ottima resistenza a usura, oltre che una buona compatibilità con componenti metallici, fattore che garantirebbe un'ottima adesione su essi. Tuttavia, lo svantaggio nell'utilizzo di coatings ceramici risiede nella loro fragilità e negli elevati valori di coefficiente d'attrito che li contraddistinguono. Nelle applicazioni che richiedono elevata velocità di scorrimento o una buona tenacità a frattura questi risulterebbero pertanto inadeguati. Depositando un layer di materiale a basso coefficiente d'attrito sul rivestimento ceramico si potrebbe ovviare a quest'ultimo problema.

Risulta pertanto evidente che nel design di un rivestimento multi-layer bisogna considerare dei materiali in grado di andare a colmare le lacune gli uni degli altri in modo da costituire, attraverso un effetto sinergico, il coating più funzionale possibile.

In un rivestimento a più livelli, lo strato a diretto contatto con il substrato ha il compito di garantire un'adesione efficace in modo da impedire fenomeni di delaminazione che andrebbero a compromettere in un tempo molto breve le prestazioni del componente. Il layer deposto più esternamente è quello che deve presentare le migliori proprietà tribologiche in modo da assicurare un buon comportamento durante il funzionamento. Gli strati intermedi invece possono presentare diverse funzionalità: in primo luogo essi devono garantire che vi sia una variazione di proprietà graduale dal primo all'ultimo layer del coating; secondariamente ognuno di essi può svolgere un ruolo ben preciso come, per esempio, la riduzione degli stress residui interni al rivestimento. Una funzione di supporto oppure una barriera alla diffusione di determinati elementi possono essere altri compiti richiesti a un inter-layer^[44].

I rivestimenti multistrato, oltre a questi vantaggi, possono presentare un ulteriore beneficio che nasce direttamente dalla loro definizione. Sovrapponendo infatti layer con proprietà differenti si vanno a generare numerose interfacce che possono garantire un efficace meccanismo di tenacizzazione^[45]. La composizione e la struttura delle regioni interfacciali sono parametri fondamentali nella definizione delle proprietà del multi-layer. Queste zone solitamente mostrano delle caratteristiche meccaniche inferiori rispetto al bulk: questa variazione può portare a un'efficace dissipazione dell'energia attraverso l'interfaccia, la quale può anche ridurre la fragilità dei layer più duri. La variazione di struttura reticolare che si ha passando da un layer all'altro, oppure un diverso orientamento dei grani, possono causare la deviazione di un'ipotetica cricca formatasi all'interno del rivestimento riducendone pertanto l'energia e diminuendo la possibilità di un cedimento per propagazione instabile.

Considerando le interfacce non come piani ma come zone dotate di un certo volume, si possono individuare altri meccanismi di tenacizzazione tipici delle strutture multistrato (figura 3.1): essendo infatti zone in cui si ha una maggiore concentrazione di difetti, in esse può avvenire l'inibizione della propagazione delle cricche anche grazie a fenomeni di rilascio degli stress residui o per deformazione plastica locale, la quale garantisce una dissipazione di energia ancora più spinta con conseguente rallentamento delle cricche.

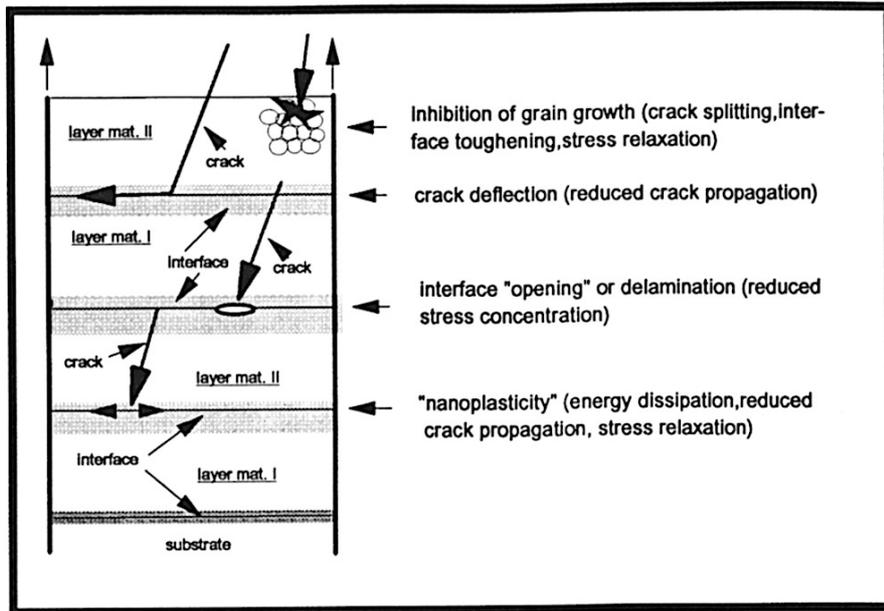


Figura 3.1 Meccanismi di tenacizzazione in un rivestimento multi-layer^[45].

I *rivestimenti compositi* sono un'altra categoria di coatings che presentano proprietà simili ai multi-layer ma che, al contrario di questi, non prevedono limitazioni sugli spessori o sulla geometria del substrato. Se i primi, essendo costituiti da più strati sovrapposti presentano dei vincoli da questo punto di vista, l'introduzione di seconde fasi all'interno di rivestimenti mono-layer non genera delle difficoltà di deposizione sotto questo aspetto.

I meccanismi di tenacizzazione dei rivestimenti compositi prevedono generalmente gli stessi fenomeni di dissipazione dell'energia visti nella descrizione dei coatings multistrato. Vi possono essere tuttavia ulteriori vantaggi se si utilizzano sistemi con grani nanometrici in grado di bloccare il movimento delle dislocazioni e incrementare in modo notevole le proprietà meccaniche^[46].

Infine, altre architetture che si possono riscontrare trattando i coatings anti-usura sono i *rivestimenti a gradiente* che presentano proprietà differenti a seconda della posizione considerata nello spessore. Variando infatti i parametri di funzionamento nel processo di deposizione si possono garantire diverse proprietà a uno stesso materiale: inizialmente il processo verrà impostato in modo da garantire al rivestimento una buona adesione; in secondo luogo invece saranno cambiate le variabili in modo tale da garantire una forma del materiale che garantisca maggiori proprietà di resistenza a usura^[4].

Da queste considerazioni, ne consegue che, al giorno d'oggi, un coating rappresenta una forma di protezione estremamente "personalizzabile" e dipendente dal sistema in cui esso deve essere depositato. Questa ampia flessibilità deriva tuttavia, oltre che dalla diverse tipologie di architettura di questi, anche dai diversi materiali con cui essi possono essere realizzati.

3.1.3 I principali materiali adottati nella protezione dall'usura^[4]

I rivestimenti che devono garantire protezione dal fenomeno di usura rientrano nella cosiddetta categoria degli “hard coatings”, i quali si differenziano dai “soft coatings” in quanto quest’ultimi hanno come obiettivo principale la riduzione del coefficiente d’attrito.

Per definizione, solitamente i rivestimenti duri vengono depositati su materiali che presentano un rapido deterioramento durante lo strisciamento della loro superficie su un altro componente. L’usura delle superfici ha un impatto diretto sulla funzionalità della maggior parte dei componenti industriali per i quali viene richiesta una precisa tolleranza dimensionale.

I *rivestimenti ceramici* sono stati i primi a essere stati adottati per tale scopo. La maggior parte dei materiali ceramici garantisce infatti un’elevata durezza abbinata a un’ottima resistenza alle alte temperature (oltre che alla corrosione), pertanto si prestano molto bene alla protezione di componenti sottoposti a determinate sollecitazioni.

Numerosi ossidi possono essere utilizzati in tal senso. L’allumina (Al_2O_3), ad esempio, oltre a presentare una buona resistenza alla corrosione (paragrafo 2.4.1) mostra notevoli proprietà di resistenza a usura. Legando l’ossigeno ad altri metalli si possono ottenere altri materiali molto comuni tra i rivestimenti: ossidi di titanio, cadmio e cromo sono stati spesso utilizzati al fine di incrementare le proprietà tribologiche di molte leghe.

Altri materiali ceramici che possono essere utilizzati sono i boruri, che presentano però un coefficiente d’attrito molto elevato, e i carburi, tra i quali spicca il carburo di titanio (TiC) che presenta elevata durezza abbinata a un COF relativamente basso per la categoria.

Il rivestimento ceramico più utilizzato è tuttavia il nitrato di titanio, a cui sarà dedicata una sezione nel prossimo capitolo.

Nell’ultimo periodo hanno ricevuto poi molta attenzione i rivestimenti a base di carbonio. I rivestimenti diamantati garantiscono infatti un’elevata resistenza a usura qualsiasi sia la controparte a contatto con il componente. Inoltre presentano altre proprietà che garantiscono un’efficacia quasi perfetta del rivestimento: inerzia chimica, basso coefficiente d’attrito, basso COF, durezza molto elevata ed elevata conducibilità termica. Il lato negativo di questi rivestimenti è rappresentato dalle alte tensioni residue che la deposizione si porta dietro. Tra questi spicca il Diamond-like Coating (DLC), di cui si presenterà un approfondimento nella sezione successiva.

I materiali appena elencati rappresentano la maggioranza dei materiali utilizzati per coatings anti-usura monostrato. Tuttavia, come già ampiamente descritto in precedenza, lo sviluppo delle tecnologie di deposizione ha aperto la strada a nuove tipologie di rivestimenti che

abbinano le proprietà di più materiali. Questa svolta tecnologica ha consentito pertanto una maggiore funzionalizzazione dei coatings, dei quali vi sarà una “ricetta” adatta a ogni tipo di esigenza richiesta, in quanto non esiste un unico materiale che sia perfetto per ogni substrato.

3.2 Coatings per la protezione dalla corrosione

Le considerazioni riguardanti l’architettura dei coatings eseguite per i rivestimenti anti-usura valgono anche per i rivestimenti necessari a garantire protezione dalla corrosione. Le caratteristiche di adesione sono necessariamente richieste anche in questa tipologia di rivestimenti in quanto materiali poco adesi ai substrati garantiscono luce alla penetrazione degli agenti corrosivi. Le proprietà anti-usura sono invece sostituite da caratteristiche in grado di garantire l’impermeabilità da determinati agenti esterni che possono causare il deterioramento dei substrati sia superficialmente che all’interno di essi, in quanto, diversamente dal fenomeno di usura, si può avere una penetrazione del corrosivo nel bulk del materiale.

All’interno della categoria dei coatings protettivi rientrano quindi anche quei rivestimenti in grado di rallentare o bloccare i fenomeni di corrosione previsti in un gran numero di applicazioni. Durante il funzionamento in particolari ambienti, alcuni prodotti possono infatti presentare delle caratteristiche meccaniche che inizialmente risultano adeguate alle sollecitazioni previste durante l’esercizio, ma che tendono a diminuire e diventare insufficienti a causa di fenomeni corrosivi che possono alterare la microstruttura del materiale. L’utilizzo di rivestimenti anti-corrosione in queste particolari applicazioni è necessario se non si vuole modificare la scelta del materiale di partenza, fattore che porterebbe a una variazione di tutta la progettazione del componente. Come evidenziato nella prima parte di questa relazione, da questo punto di vista le leghe di alluminio presentano prestazioni notevoli in molti ambienti corrosivi. Tuttavia, l’utilizzo di coatings depositati allo scopo di incrementare la resistenza a usura di queste leghe può generare un effetto benefico anche nella capacità di protezione dalla corrosione, andando ad accrescere le già notevoli prestazioni in questo campo.

Nella maggior parte dei casi, l’ambiente corrosivo avvolge completamente le superfici dei componenti che agiscono in esso. Ne consegue che il coating deve rappresentare una barriera continua e uniforme del substrato: anche solo una piccola imperfezione potrebbe portare a un’infiltrazione degli agenti corrosivi e a un cedimento per perdita di proprietà meccaniche. Come nel caso dei rivestimenti anti-usura, anche nei coatings per incrementare la resistenza a

corrosione le proprietà dipendono fortemente dalle tecniche adottate per la deposizione, di cui si parlerà in seguito.

I rivestimenti che costituiscono una protezione dalla corrosione possono essere classificati in tre grandi categorie^[47]:

- Coatings metallici
- Coatings organici
- Coatings inorganici

3.2.1 Coatings metallici anti-corrosione^[47-48]

I rivestimenti metallici forniscono un layer in grado di proteggere la superficie sulla quale sono depositati in differenti modi. Innanzitutto essi costituiscono una barriera agli agenti presenti nell'ambiente esterno in cui il componente è inserito; in secondo luogo essi possono promuovere la formazione di celle galvaniche in cui il rivestimento costituisce l'anodo sacrificale che si presta alla corrosione proteggendo il substrato. Un esempio di questo comportamento è dato da coatings di alluminio che, se depositati sulla superficie di acciai o leghe di alluminio stesse e immersi in soluzioni clorurate, possono offrire protezione catodica ai substrati. I rivestimenti alluminosi garantiscono, se in possesso di spessori elevati, protezione dalla corrosione anche grazie al layer passivante di allumina di cui si ricoprono: questo genera un impedimento molto efficace a meno di difettosità presenti nel rivestimento dovute alla tecnica di deposizione adottata. Variando quest'ultima infatti il livello di porosità può cambiare all'interno della stessa categoria di materiale andando a determinare un diverso comportamento in rivestimenti all'apparenza uguali. Nel caso dell'alluminio, un elevato grado di porosità può generare l'insorgere di fenomeni di pitting che, oltre a vanificare l'aspetto estetico del componente, possono creare delle vie preferenziali agli agenti corrosivi per penetrare all'interno del materiale.

Un altro metallo sovente utilizzato come rivestimento protettivo è il cadmio. Questo è spesso depositato sulle superfici di acciai in modo da garantire protezione tramite un'azione sacrificale. Il cadmio propone una buona resistenza a corrosione in ambienti non troppo severi e che presentano una buona percentuale di umidità: per questi motivi è spesso utilizzato in ambienti marini che permettono la formazione di cloruri e carbonati che rimangono adesi alla superficie garantendo un rallentamento della corrosione.

Il cromo invece è utilizzato come rivestimento per numerose funzionalità: per scopi decorativi esso viene utilizzato grazie alla lucentezza che riesce a garantire alle superfici sulle quali è depositato; una notevole durezza lo rende inoltre idoneo alla realizzazione di coatings anti-usura. I coatings di cromo si presentano spesso discontinui e porosi; per questo motivo, la resistenza a corrosione è garantita nel momento in cui al cromo si accostano degli “under-coatings” di nichel, che incrementano notevolmente l'impermeabilità dei rivestimenti.

Molti altri elementi possono essere utilizzati come materiali per coatings grazie alle loro risposte positive nei confronti di diverse atmosfere: il rame viene spesso adottato in ambienti umidi, l'oro e l'argento in hardware elettronici, nel campo della gioielleria e in applicazioni aerospaziali, il piombo garantisce elevata resistenza ad ambienti in cui sono presenti inquinanti industriali. Ogni elemento metallico offre pertanto proprietà differenti che lo rendono adatto a tipologie di ambienti definite.

Oltre ai coatings metallici appena descritti, su determinate leghe si possono attuare delle modifiche superficiali che rientrano nella categoria dei “diffusion coatings”^[49]. Sulla superficie di leghe con scarse prestazioni dal punto di vista della resistenza a corrosione, si possono far diffondere specie metalliche altamente reattive in grado di costituire uno strato che presenta, in modo graduale, proprietà differenti dal bulk. Questi strati di diffusione possono raggiungere una composizione chimica simile a quella delle superleghe garantendo pertanto un'ottima protezione anche a elevate temperature. Questa soluzione consente una notevole riduzione dei costi dei componenti in quanto permette a leghe poco performanti di raggiungere delle performances analoghe a quelle delle leghe più prestazionali e, di conseguenza, molto più costose.

3.2.2 Coatings organici anti-corrosione^[50-51-52]

I rivestimenti organici costituiscono un altro efficace metodo di protezione di superfici di componenti metallici. Essi sono generalmente realizzati con una fase primaria polimerica che è il principale costituente del rivestimento e che svolge una funzione di legante determinando le proprietà fisiche e chimiche globali del rivestimento, e con una fase secondaria che può essere costituita da additivi che possono presentare diverse funzionalità a seconda dell'esigenza.

L'azione sinergica tra legante ed eventuali additivi produce pertanto due meccanismi di contrasto alla corrosione: in primo luogo si deve considerare l'effetto barriera in cui il coating impedisce il contatto diretto tra il substrato e l'ambiente esterno; in questo caso le proprietà di protezione dipendono principalmente dal legante, ovvero dalla sua capacità di adesione al

substrato e dall'impermeabilità che mostra nei confronti di determinati agenti esterni, di cui è in grado di bloccarne o rallentarne la diffusione a seconda dell'affinità che ha con essi o delle sue caratteristiche di densità o porosità. Il secondo fenomeno di rallentamento della corrosione è dovuto alle proprietà degli additivi, i quali possono avere il compito di catturare e inibire gli elementi corrosivi che penetrano all'interno del coating. Gli additivi possono aumentare la resistenza a corrosione attraverso vari metodi: ad esempio essi possono reagire con la superficie metallica creando un ulteriore ostacolo agli agenti corrosivi; in alternativa essi possono agire nello stesso modo proponendo però reazioni tra loro all'interno del coating. La variazione locale di potenziale elettrico costituisce un altro metodo con cui i pigmenti possono proteggere il substrato, soprattutto se questo tende a presentare nella maggior parte dei casi un comportamento anodico nei confronti degli agenti esterni, come ad esempio accade nelle leghe di alluminio.

Lo svantaggio dei coatings in materiale organico è ovviamente legato alle scarse proprietà meccaniche che li caratterizza. Pertanto il loro utilizzo è limitato solamente ad applicazioni che richiedono protezione dalla corrosione, ma che non sono coinvolte in fenomeni di strisciamento che potrebbero comportare una rapida rimozione del rivestimento.

3.2.3 Coatings inorganici anti-corrosione^[47-53]

I coatings inorganici costituiscono l'ultima classe di rivestimenti in grado di garantire resistenza a corrosione. Essi sono depositati tramite azioni chimiche coadiuvate spesso da processi elettrici. All'interno di questa categoria rientra il processo di anodizzazione descritto in precedenza, il quale garantisce la formazione di ossido in grado di proteggere la superficie. La barriera ai fenomeni corrosivi garantita dall'anodizzazione non è estremamente efficace nella sua azione, motivo per cui spesso sono depositati al di sopra dello strato di ossido, altri coatings sotto forma di vernici allo scopo di ottimizzare le prestazioni del componente in ambito corrosivo.

La cromatura è un altro processo, che consente al substrato di rivestirsi di un film che presenta fasi solubili di cromo e altri elementi che agiscono da inibitori di corrosione e pertanto forniscono un aumento della resistenza a questi fenomeni del componente iniziale.

Tra i rivestimenti inorganici rientrano infine quelli che vengono definiti "conversion coatings". Introducendo agenti all'interno della superficie del substrato si sfruttano gli elementi presenti all'interno di questo per generare reazioni con i primi in modo da formare dei coatings direttamente sulla superficie. Un esempio di rivestimento di conversione è

rappresentato dai coatings costituiti da fosfati che precipitano per reazione tra gli ioni metallici forniti dal substrato e ioni fosfato presenti all'interno del processo di deposizione.

I rivestimenti inorganici sono quelli che presentano globalmente prestazioni inferiori dal punto di vista della protezione dalla corrosione, tuttavia essi garantiscono una sinergia tra protezione da fenomeni corrosivi e protezione dall'usura più efficace rispetto, ad esempio, ai rivestimenti organici.

Capitolo 4

Il Diamond-like Carbon e il Nitruro di Titanio

4.1 Diamond-like Carbon

Il DLC è un materiale che, dal momento della sua scoperta, negli anni '50, ha attirato verso di sé in modo esponenziale (figura 4.1) l'attenzione del mondo della ricerca nell'ambito dei rivestimenti grazie alle sue straordinarie proprietà tribologiche.

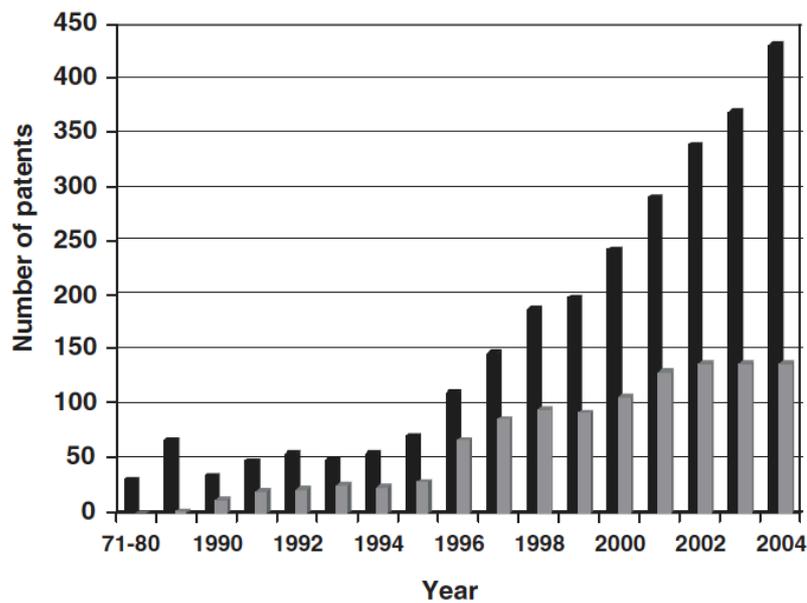


Figura 4.1 Numero di brevetti per anno depositati negli Stati Uniti sui rivestimenti DLC (in nero) e sulle loro proprietà tribologiche (in grigio)^[54].

Il DLC è costituito da una forma metastabile di carbonio amorfo puro, caratterizzato da una variabile quantità di legami con ibridizzazione sp^3 . Il carbonio presenta infatti forme allotropiche differenti proprio grazie alla capacità di legarsi secondo tre differenti ibridizzazioni: ad esempio il diamante è costituito completamente da una struttura tetraedrica di atomi di carbonio sp^3 che formano forti legami direzionali, i quali gli conferiscono straordinarie proprietà di durezza e inerzia chimica (dovuta anche all'assenza di bordi di grano); al contrario la grafite presenta una forma lamellare con piani formati da strutture esagonali di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e legati tra loro da deboli legami Van der Waals. Da queste considerazioni ne consegue il forte carattere anisotropo della grafite che in direzione concorde ai piani mostra notevoli proprietà meccaniche mentre, se si considera la direzione perpendicolare, le prestazioni in questo senso crollano. Il DLC si inserisce pertanto in questo contesto come materiale intermedio tra il diamante e la grafite, sebbene le prestazioni si avvicinano maggiormente a quelle del primo^[54].

4.1.1 Effetto dell'idrogeno e del rapporto sp^3/sp^2

Spesso all'interno dei rivestimenti DLC è presente l'idrogeno. Questo garantisce, in fase di deposizione, l'ottenimento di una struttura diamond-like passivando i legami insaturi (*dangling bonds*) e riducendo le tensioni residue all'interno del rivestimento.

La presenza dell'idrogeno è dovuta all'utilizzo di precursori idrocarburici durante il processo di deposizione. Una prima classificazione tra i rivestimenti DLC può essere quindi eseguita considerando il contenuto di idrogeno al loro interno: essi possono pertanto essere suddivisi in "idrogenati" e "non idrogenati". I primi mostrano proprietà tribologiche superiori proprio grazie all'azione dell'idrogeno che consente una riduzione dell'energia superficiale di questi rivestimenti. Al contrario i rivestimenti che non prevedono la presenza di idrogeno presentano delle superfici con legami non saturati che incrementano i fenomeni di attrito durante lo strisciamento di DLC con altri materiali^[55].

Considerando invece il rapporto tra ibridizzazioni sp^3 e sp^2 , esso è quello che maggiormente determina le caratteristiche meccaniche e tribologiche dei rivestimenti DLC. Rivestimenti che contengono un'elevata quantità di atomi di carbonio sp^3 vengono definiti "tetrahedral carbon" (ta-C), sebbene mantengano la loro caratteristica amorfa. A causa della loro natura, essi sono i più prestazionali dal punto di vista tribologico poiché l'elevato grado di ibridizzazione sp^3 porta all'ottenimento di una durezza straordinaria. Film che invece presentano un elevato grado di atomi di carbonio ibridati sp^2 , tendono ad avere caratteristiche più graphite-like e

risultano pertanto meno appropriati per azioni anti-usura. Quest'ultimi vengono semplicemente definiti come "amorphous carbon" (a-C). Il ta-C e il a-C si possono a loro volta differenziare se si considera la classificazione eseguita prima in base al contenuto di idrogeno.

La classificazione dei rivestimenti DLC secondo le quantità di idrogeno e di ibridizzazioni sp^2 e sp^3 può essere più facilmente visualizzata se si considera un diagramma ternario che presenta a ogni vertice una di queste tre caratteristiche (figura 4.2).

La capacità di agire su queste tre variabili, unitamente all'inserimento nel rivestimento di sostanze dopanti ha consentito, negli ultimi anni, di poter modulare a proprio piacimento le proprietà dei rivestimenti DLC, che tuttavia presentano caratteristiche peculiari comuni in tutte le loro forme^[55-56].

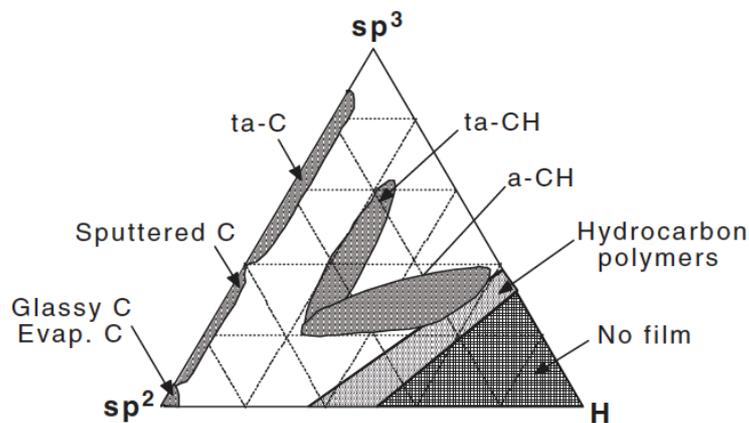


Figura 4.2 Diagramma di fase ternario per rivestimenti DLC in base al contenuto di ibridizzazioni sp^3 , sp^2 , e idrogeno^[55].

4.1.2 Proprietà dei rivestimenti DLC e possibili applicazioni

Il DLC offre una combinazione di proprietà che sono solitamente difficili da ritrovare in un unico materiale. Il nome "Diamond-like" deriva dal fatto che esso presenti caratteristiche simili a quelle del diamante. Infatti la frazione di ibridizzazioni sp^3 determina delle proprietà meccaniche notevoli: la durezza è variabile in un intervallo da 10 a 30 GPa mentre il modulo elastico presenta dei valori circa dieci volte più elevati. L'elevata percentuale di carbonio sp^3 determina tuttavia anche degli effetti negativi sul materiale. Il DLC presenta infatti delle tensioni residue interne molto elevate che possono generare delle difficoltà nell'utilizzo di questo materiale come coating. Le elevate tensioni interne possono ad esempio limitare lo spessore del rivestimento. Quindi se da un lato l'aumento del rapporto sp^3/sp^2 porta a prestazioni migliori, dall'altro creerà anche delle difficoltà nell'adesione e nella stabilità del

rivestimento. Per questo motivo, spesso si utilizzano delle strutture multi-layer o sostanze dopanti all'interno del coating per ridurre questi stress residui^[56].

Come già accennato in precedenza, il DLC è costituito da carbonio metastabile e, in quanto tale, esso, oltre una certa temperatura, tenderà a stabilizzarsi perdendo gran parte delle proprietà. È stato rilevato^[57] che, oltre i 200 °C, la struttura inizia a modificarsi per assumere una forma graphite-like con proprietà decisamente inferiori rispetto a prima. Durante il riscaldamento infatti molti legami C-C sp^3 vengono convertiti grazie al contributo dell'energia termica in sp^2 . Questo fenomeno è dovuto anche alla perdita di idrogeno associata all'innalzamento di temperatura: alcuni studi^[58] hanno infatti dimostrato il desorbimento di idrogeno dalla superficie del DLC è accompagnato da una variazione della microstruttura del rivestimento che passa da una forma amorfa a una caratterizzata da clusters nano-cristallini grafittici.

Considerando le proprietà tribologiche, il DLC offre prestazioni eccezionali che non possono essere garantite da nessun altro materiale, tranne il diamante. L'elevata durezza consente infatti un'ottima resistenza a usura, la quale, contrariamente ad altri materiali duri, è abbinata a dei valori di coefficiente d'attrito estremamente bassi (figura 4.3).

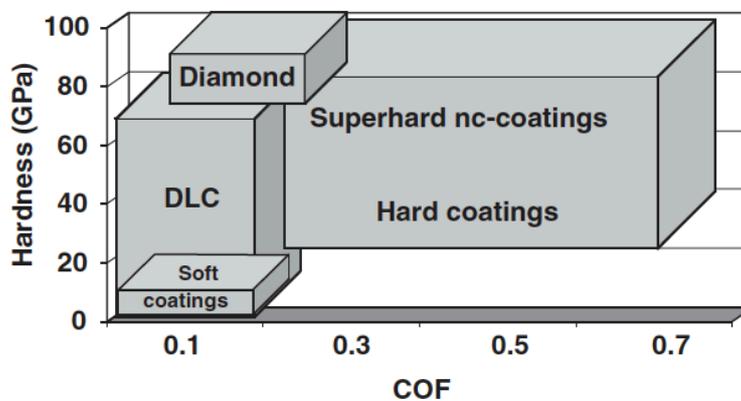


Figura 4.3 Durezza e coefficienti d'attrito di rivestimenti duri^[54].

Recentemente, Erdemir A.^[59] ha proposto un modello che consente di spiegare il motivo di tali COF. Il comportamento tribologico del DLC è infatti controllato da un layer interfacciale che si forma durante il fenomeno di attrito e che si deposita sulla superficie della controparte che sta strisciando sulla superficie rivestita. Durante lo strisciamento, dopo un breve periodo, si ha una zona di contatto tra due superfici che presentano entrambe il rivestimento DLC. Possedendo l'idrogeno un'elevata affinità con il carbonio, nello strato atomico più esterno di entrambe le superfici sono presenti degli atomi di questo, i quali garantiscono, al termine della deposizione, la saturazione dei dangling bonds. Esponendo, le superfici, degli atomi di

idrogeno verso l'esterno, esse tendono a respingersi in quanto presentano una parziale carica positiva superficiale; gli elettroni coinvolti nel legame con gli atomi di carbonio tendono infatti verso il bulk. Quest'azione di repulsione elimina quasi completamente qualsiasi interazione chimica o fisica tra le due superfici andando ad abbassare di molto il coefficiente d'attrito.

Da queste considerazioni, ne consegue che a seconda della natura superficiale del DLC, il COF di questo rivestimento può variare. In questo senso, sono state fatte delle ricerche^[60-61] che hanno dimostrato che, per dei rivestimenti non idrogenati, il coefficiente d'attrito effettivamente varia a seconda dell'ambiente in cui essi sono inseriti: in un ambiente ricco di idrogeno è stato valutato un COF estremamente basso in quanto le molecole H₂ dissociano e gli atomi di idrogeno vanno a saturare i *dangling bonds* della superficie carboniosa; al contrario, in presenza di azoto si è rilevato, a seguito di uno strisciamento con lo stesso materiale utilizzato in precedenza, un elevato coefficiente d'attrito dovuto al fatto che la dissociazione delle molecole di azoto risulta meno favorita.

Per quanto riguarda invece la resistenza a corrosione, i coatings in Diamond-like Carbon sono chimicamente inerti alla maggior parte delle soluzioni acide, organiche o alcaline. Sebbene non nascano come rivestimenti atti alla protezione da fenomeni corrosivi, tuttavia, in determinate applicazioni hanno la necessità di resistere ad ambienti aggressivi. Solitamente l'efficacia della protezione che garantiscono dipende principalmente dalla continuità e dall'adesione che essi mostrano: in alcuni studi^[62] è stato dimostrato che la velocità di corrosione dei substrati utilizzati nelle ricerche, aumenta in caso di scarsa adesione del rivestimento; inoltre la presenza di discontinuità o difetti nella struttura del rivestimento può consentire il contatto diretto tra il substrato e gli agenti corrosivi, il che può portare alla formazione di prodotti di corrosione che possono aumentare la velocità di ablazione del coating^[63]. Per incrementare le prestazioni del rivestimento da questo punto di vista, si possono inserire, all'interno di esso, delle particelle dopanti di silicio le quali vanno ad agire sulla microstruttura del DLC e a modificarne pertanto le proprietà, tra le quali si può notare un innalzamento della resistenza a corrosione^[64-65].

Queste performances, abbinate alla possibilità di variare le caratteristiche a proprio piacimento modificando i parametri di deposizione, hanno concentrato l'interesse per i coatings di DLC in diversi ambiti. Possono essere usati, ad esempio, come rivestimenti per ingranaggi o lame di rasoi per incrementare la resistenza a usura. In applicazioni biomediche può invece essere sfruttata l'elevata biocompatibilità del carbonio per rivestire elementi che devono entrare in contatto con i fluidi interni al corpo umano.

Altre proprietà particolarmente interessanti che possono allargare il campo di applicazioni in cui poter sfruttare questa tipologia di rivestimenti sono le proprietà ottiche ed elettriche.

Per quanto riguarda le prime, i film di DLC sono trasparenti alle radiazioni IR e possono dunque essere utilizzati come rivestimenti anti-usura per lenti che devono riflettere determinate lunghezze d'onda di radiazioni. In alternativa, grazie alla loro assorbanza nell'intervallo della luce visibile possono essere anche depositati su occhiali da sole necessari alla protezione degli occhi.

In campo elettrico, invece, le proprietà del DLC possono variare a seconda della tipologia di rivestimento presa in considerazione. Tendenzialmente però essi presentano tutte basse costanti dielettriche che consentono il loro utilizzo in apparecchi elettronici con finalità di isolamento elettrico^[56-66].

In tabella 4.1 sono riassunte le considerazioni appena effettuate: per ogni proprietà che i rivestimenti DLC presentano, sono abbinati diversi campi di applicazione in cui si possono adottare queste tipologie di rivestimenti.

Tabella 4.1 Proprietà e applicazioni di rivestimenti DLC^[56].

Property	Type of use	Applications
Transparency in Vis and IR; optical bandgap= 1.0–4.0 eV	Optical coatings	Antireflective and wear-resistant coatings for IR optics
Chemical inertness to acids, alkalis and organic solvents	Chemically passivating coatings	Corrosion protection of magnetic media, biomedical
High hardness; $H= 5\text{--}80$ Gpa: low friction coefficient = $<0.01\text{--}0.7$	Tribological, wear-resistant coatings	Magnetic hard drives, magnetic tapes, razor blades (bearings, gears)
Nanosmooth	Very thin coatings <5 nm	Magnetic media
Wide range of electrical resistivities = $10^2\text{--}10^{16}$ $\Omega\text{ cm}^{-1}$	Insulating coatings	Insulating films
Low dielectric constants <4	Low- k dielectrics Field emission	(Interconnect dielectrics) (Field emission flat panel displays)

4.2 Nitruro di Titanio

Il TiN è un materiale ceramico binario composto da titanio e azoto. Questi due elementi si dispongono in una struttura definita “tipo NaCl” in cui i numeri di coordinazione dei due elementi coincidono e sono entrambi pari a 6. La cella unitaria è data da una configurazione cubica facce centrate (FCC) di atomi di titanio con un atomo di azoto posto al centro della cella, mentre gli altri atomi di questo elemento si dispongono al centro di ognuno dei 12 lati che costituiscono il cubo. Si può vedere pertanto come una compenetrazione di due reticoli FCC (figura 4.4).

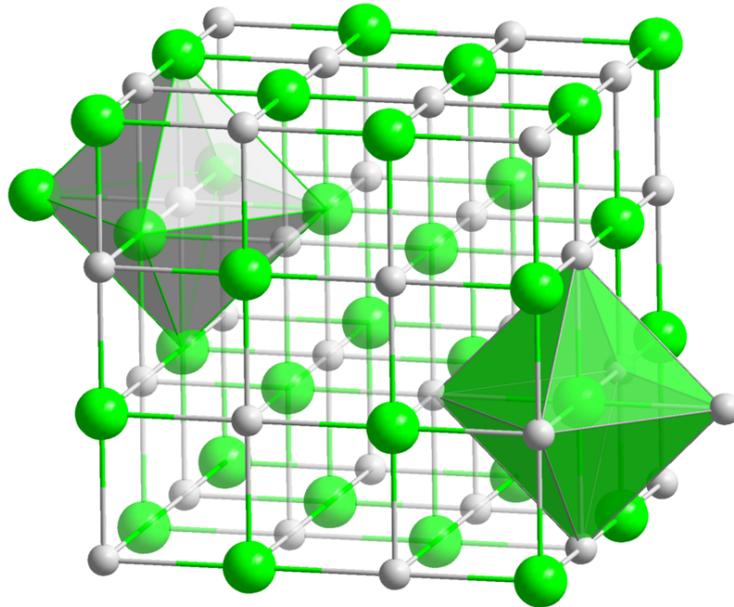


Figura 4.4 Struttura cristallina del nitruro di titanio^[67].

Gli atomi di titanio e azoto formano tra loro dei legami covalenti molto forti che determinano nel materiale una temperatura di fusione di circa 2930 °C^[68]. Questi sono anche responsabili di un'elevata durezza che può variare in un range di valori che va da 17 a 30 GPa.

Nello stesso modo, il nitruro di titanio può presentare moduli elastici elevati, compresi in un intervallo tra 160 e 600 GPa^[4].

Queste proprietà conferiscono al materiale una straordinaria resistenza a usura, motivo per cui sin dall'inizio è stato utilizzato come rivestimento in campo tribologico.

4.2.1 Proprietà dei rivestimenti TiN e possibili applicazioni

Le proprietà dei rivestimenti TiN dipendono fortemente dalla morfologia e dalla microstruttura che essi possiedono. Il fattore che però si rivela fondamentale, specialmente in campo tribologico, è l'adesione. Quest'ultima è funzione di numerosi fattori tra cui^[4]:

- **L'affinità tra coating e substrato** – Essa determina la tipologia e il numero di legami che si formano all'interfaccia tra i due materiali.
- **Il contatto meccanico che si ha all'interfaccia** – Alcuni studi^[69] hanno dimostrato che aumentando la rugosità del substrato, il contatto meccanico tra questo e il rivestimento diventa meno importante e ciò va a influire sull'adesione, determinando prestazioni più scarse da questo punto di vista e pertanto un peggioramento della resistenza a usura.

- **La tenacità a frattura dell'interfaccia** – Interfacce che presentano elevata tenacità sono spesso sinonimo di buona adesione. Scarsi valori di tenacità possono infatti portare a fenomeni di cracking dell'interfaccia e delaminazione del rivestimento.
- **Stress interni** – Se sono presenti, all'interno del rivestimento, delle tensioni residue elevate, si può avere la generazione di cricche in prossimità di difetti di struttura che possono propagare sfruttando l'energia coinvolta negli stress residui.

Queste caratteristiche dipendono fortemente dalla tecnica utilizzata per la deposizione e dal tipo di substrato su cui il rivestimento deve aderire. Spesso può essere depositato un interlayer, solitamente di titanio puro, tra il rivestimento e il substrato allo scopo di ottimizzare questi fattori e, di conseguenza, migliorare l'adesione.

Per quanto riguarda la resistenza a usura, il comportamento di un rivestimento di nitruro di titanio offre delle prestazioni eccezionali. La straordinaria durezza, unita a una buona adesione, possono garantire a numerosi substrati un efficace protezione da fenomeni quali l'abrasione e l'erosione. Lo spessore del rivestimento svolge anch'esso un ruolo molto importante. È stato dimostrato^[70] che questa caratteristica può infatti andare a modificare il comportamento del sistema substrato-coating determinandone un deterioramento più o meno rapido nel tempo. In particolare, nel loro studio, Posti e Nieminen hanno rilevato che, in operazioni di piallatura, sono più efficaci rivestimenti che presentano uno spessore intermedio di 2-3 μm piuttosto che spessore più esigui o più elevati; al contrario in operazioni di tornitura spessori maggiori hanno portato gli utensili a una vita più lunga. Ne consegue che l'effetto che lo spessore del coating determina nella resistenza a usura dipende anche dal sistema in cui esso è inserito.

Considerando invece il coefficiente d'attrito, esso risulta più elevato rispetto al caso del DLC, sebbene si possa attestare su valori comunque bassi. Ovviamente anch'esso è funzione delle condizioni di sistema. Nello strisciamento contro acciai si possono individuare fasi diverse in cui inizialmente si ha un elevato valore del COF che porta a un fenomeno di usura della superficie metallica; successivamente all'interfaccia tende a formarsi uno strato di prodotti di usura, tra cui vi è anche l'ossido di titanio, che porta a un abbassamento del coefficiente di usura e, di conseguenza, a una velocità di deterioramento superficiale minore. Tuttavia se lo strisciamento prosegue nel tempo, il rivestimento di TiN tenderà ad assottigliarsi in maniera sempre maggiore fino a quando non sarà più in grado di offrire un'adeguata protezione.

Al contrario, se lo strisciamento avviene contro materiali non ferrosi, il nitruro di titanio mostra bassi valori di coefficiente d'attrito per periodi più prolungati, garantendo pertanto un'efficacia migliore in termini di resistenza a usura^[4].

Il TiN è chimicamente inerte alla maggior parte degli ambienti, tuttavia, la protezione dalla corrosione che esso comporta dipende principalmente da due fattori: la densità (strettamente correlata al grado di porosità) che il rivestimento mostra e la natura dell'interfaccia che si crea tra questo e il substrato, la quale determina anche, come detto, la bontà dell'adesione. Considerando specialmente il primo fattore, i coatings di nitruro di titanio non mostrano solitamente delle performances eccezionali per quanto riguarda la protezione dalla corrosione. È infatti impossibile impostare i parametri di deposizione in modo tale da eliminare completamente difettosità o discontinuità all'interno del rivestimento. Gli agenti corrosivi tendono infatti a penetrare attraverso queste porosità e spesso riescono a raggiungere il substrato: se accade ciò si può avere corrosione localizzata che può portare velocemente alla delaminazione o alla frantumazione del rivestimento nel caso in cui la formazione di prodotti di corrosione porti a un aumento di volume. Ovviamente, tecniche di deposizione differenti daranno risultati diversi: Winnicki e al.^[71] hanno fornito una prova di ciò dimostrando la maggior resistenza a corrosione di un coating di TiN depositato per cold spray rispetto allo stesso depositato per elettro-deposizione.

Come nel caso del DLC, anche per i rivestimenti TiN l'efficacia dalla protezione dalla corrosione può essere incrementata se si inseriscono elementi dopanti in grado di generare una barriera per gli agenti corrosivi all'interfaccia. Per questo motivo, per garantire ottime resistenze sia a usura che a corrosione vengono utilizzati coatings (Ti, Al)N in cui l'alluminio consente di generare un film passivante che protegge il substrato^[72]. In condizioni di temperatura severa, la diffusione dell'ossigeno attraverso i pori può invece provocare la formazione di ossido TiO_2 e azoto gassoso che portano a effetti deleteri sul rivestimento^[73].

Nonostante questo, il nitruro di titanio presenta delle buone proprietà termiche, tra cui rientrano una buona stabilità in temperatura e una buona conduttività termica, la quale può però subire un calo vistoso inserendo altri elementi nel rivestimento, come ad esempio l'alluminio^[74].

Sintetizzando, il nitruro di titanio offre un'eccellente protezione da fenomeni di usura. Considerando anche un'elevata inerzia chimica e stabilità termica, ne consegue che esso risulta essere un materiale estremamente adatto per essere depositato come coating allo scopo di proteggere utensili da taglio e allungarne pertanto la durata della vita. Altre applicazioni in

cui può essere utilizzato sono, per gli stessi motivi, ingranaggi, cuscinetti a sfera e utensili per formatura.

Il caratteristico color oro consente di utilizzare questo materiale anche per aspetti estetici. Spesso è infatti utilizzato come coating decorativo allo scopo di incrementare il valore commerciale dei componenti su cui è depositato.

Infine esso può essere utilizzato in strumenti elettronici. Un problema tipico di questi dispositivi è la diffusione di elementi in zone differenti del prodotto, la quale può portare questo a un rendimento inferiore. Da questo punto di vista, il nitrato di titanio costituisce una barriera che decrementa la diffusività e consente un'ottimizzazione dell'efficacia del componente elettronico^[75].

Capitolo 5

Tecniche di deposizione dei coatings

L'ultimo capitolo di questa sezione è dedicato alle principali tecniche che consentono la deposizione dei coatings. Ognuna di esse mostra pregi e difetti che verranno messi in luce durante la loro descrizione. Particolare rilevanza sarà data alle tecniche di deposizione utilizzate nell'ambito di questa ricerca.

I metodi di deposizione possono essere classificati in:

- Metodi chimici ed elettro-chimici
- Metodi thermal spray
- Metodi Physical Vapour Deposition (PVD)
- Metodi Chemical Vapour Deposition (CVD)

5.1 Deposizioni chimiche ed elettro-chimiche

Questi processi sfruttano reazioni di ossido-riduzione che avvengono sulla superficie dei pezzi da rivestire per depositare rivestimenti costituiti da materiali metallici o dalle rispettive leghe.

5.1.1 Deposizioni chimiche

Le deposizioni chimiche sono dei trattamenti che consentono il rivestimento di un determinato componente solamente attraverso una reazione chimica superficiale che si ha tra questo e una specifica soluzione acquosa di trattamento. Esse quindi hanno la peculiarità di non prevedere una sorgente esterna di energia in grado di favorire la deposizione.

Un tipico esempio di deposizione chimica è rappresentato dalla nichelatura. In questo processo i componenti che devono subire rivestimento sono inizialmente trattati in modo da preparare le superfici alla deposizione. Quest'ultime sono quindi dapprima pulite con agenti chimici in grado di rimuovere oli e grassi, e in seguito rese attive con trattamenti in grado di dissolvere eventuali composti che potrebbero rendere inefficace l'adesione del rivestimento.

Successivamente il componente è immerso in un bagno di nichel e fosforo in cui avviene la deposizione tramite riduzione catalitica di ioni nichel sulla superficie del pezzo^[76-77].

La velocità di trattamento è inferiore rispetto ad altri processi, tuttavia questo svantaggio in termini di tempi porta dei benefici nelle proprietà del rivestimento. La nichelatura chimica garantisce infatti un'eccellente adesione del layer, il quale riesce a seguire perfettamente la morfologia superficiale del substrato mantenendo uno spessore costante anche in intervalli di tolleranza dell'ordine dei μm . Inoltre lo strato depositato possiede un grado di porosità dipendente dalla concentrazione di fosforo nel bagno: solitamente si riescono a ottenere strutture molto dense in grado di garantire una straordinaria resistenza a corrosione.

Considerando invece la durezza, i coatings derivanti da nichelatura chimica presentano dei valori elevati che si attestano intorno a 500 HV, ma che possono essere quasi raddoppiati attraverso trattamenti termici^[28].

5.1.2 Deposizioni elettro-chimiche^[28]

Il concetto che sta alla base dei processi di elettro-deposizione è simile a quello descritto in precedenza per le deposizioni chimiche. Anche in questo caso, infatti, il pezzo da rivestire è immerso in una soluzione acquosa costituita dai sali del metallo che andrà a costituire il coating. La deposizione in questo caso però avverrà a seguito di un processo elettrolitico.

Il processo prevede la formazione di una cella galvanica in cui il componente che deve essere rivestito è il catodo, mentre l'anodo è realizzato con il materiale costituente il coating. Quest'ultimo è quindi solubile all'interno della soluzione e ha lo scopo di rifornire quest'ultima con gli ioni metallici che si devono scaricare sul catodo. Alcuni processi adottano anodi insolubili per cui, in questi casi, è necessario rifornire continuamente la soluzione acquosa con i sali necessari alla deposizione metallica.

Attraverso il controllo di parametri operativi quali la concentrazione della soluzione e la densità di corrente è possibile influenzare la microstruttura del coating. In questo modo si possono determinare le proprietà del rivestimento elettro-depositato.

Spesso però è necessario un elevato grado di pulizia poiché è facile che, durante il processo, occorranò contaminazioni del bagno che possono andare a diminuire l'efficacia della deposizione.

5.2 Deposizioni per termospruzzatura

Le deposizioni thermal spray sono molto utilizzate in ambito industriale grazie al processo di deposizione relativamente semplice che le contraddistingue. Attraverso l'utilizzo di determinate sorgenti è possibile scaldare delle particelle di materiale costituente il coating e inviarle sulla superficie del substrato andando a generare, dopo ripetuti impatti, il rivestimento. Con questa tecnica possono essere depositati materiali metallici, ossidi, ceramiche e polimeri sulla maggior parte dei substrati. Questi tuttavia devono essere preparati in modo tale da avere un'alta rugosità superficiale che consenta un più facile aggancio delle particelle semi-fuse.

In base alla tipologia di sorgente esistono vari metodi di termospruzzatura. Per fondere e accelerare le particelle può essere utilizzata ad esempio una reazione di combustione tra ossigeno e un materiale combustibile: in questo caso, nel processo (HVOF, High Velocity Oxygen Fuel), si raggiungono elevatissime velocità di impatto che consentono un basso grado di porosità dei rivestimenti. In alternativa possono essere utilizzati riscaldamenti tramite plasma o da sorgenti elettriche.

Sebbene vi siano diversi tipi di processo, si possono individuare degli elementi caratteristici comuni dei metodi di termospruzzatura. Innanzitutto si può individuare nei coatings una struttura lamellare dovuta alla deformazione delle particelle sul substrato a causa dell'alta velocità di impatto; inoltre le particelle possono arrivare sulla superficie in diverse condizioni di taglia, ossidazione e stato di fusione. Queste variabili spesso portano all'ottenimento di

rivestimenti eterogenei e anisotropi. Il grado di porosità e l'entità delle tensioni residue sono anch'essi fattori difficilmente controllabili. La solidificazione delle particelle sul substrato porta infatti alla generazione di stress interni e ritiri che possono facilitare la delaminazione del rivestimento: queste considerazioni spesso introducono vincoli sugli spessori ottenibili con queste tecniche.

5.3 Deposizioni fisiche da fase vapore

I metodi Physical Vapour Deposition (PVD) prevedono l'evaporazione del materiale da depositare, il suo trasporto in forma gassosa e la successiva condensazione sul substrato da rivestire, garantendo la formazione di un rivestimento di spessore all'occorrenza anche nanometrico.

Come le tecniche di thermal spray, i processi PVD possono essere classificati in base ai metodi utilizzati per consentire l'evaporazione e la successiva condensazione del materiale costituente il rivestimento. Si avranno quindi metodi ablativi in cui le particelle che dovranno condensare sul substrato sono emesse da un target sottoposto a un bombardamento di ioni o, più comunemente, metodi di evaporazione in cui quest'ultima può essere dovuta a sorgenti termiche, fasci di elettroni, laser o archi elettrici.

Le tecniche PVD sfruttano temperature di processo che raramente superano i 500 °C. Questo fattore le rende idonee alla deposizione della maggior parte dei rivestimenti su substrati di natura anche molto differente. Sono inoltre processi "a emissioni zero" che non determinano la generazione di prodotti secondari pericolosi per l'ambiente e per l'uomo. Nonostante l'ottenimento di rivestimenti adesi (in funzione della temperatura di processo), l'uniformità di questi non sempre è garantita. Le tecniche PVD soffrono infatti della cosiddetta "linea di vista", per cui lo spessore e l'omogeneità del rivestimento dipendono dalle posizioni relative che assumono sorgente e substrato. Per ottenere dei coatings uniformi, i pezzi all'interno della camera di deposizione sono quindi posti in rotazione: questo fattore pone dei limiti sulle dimensioni dei substrati utilizzabili in processi PVD^[78].

Per la deposizione del rivestimento di nitruro di titanio adottato in questa ricerca è stata utilizzata una particolare tecnica definita Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition (FCVAD).

5.3.1 Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition

Il metodo FCVAD è una tecnica di deposizione da fase vapore, eseguita in vuoto o a basse pressioni, che prevede un arco elettrico come sorgente termica in grado di promuovere il fenomeno di evaporazione. L'arco viene scoccato tra un catodo (target), costituito solitamente dall'elemento metallico del materiale da depositare, e l'anodo, rappresentato dalle pareti della camera di deposizione. La scarica elettrica consente di generare dei pozzetti di metallo fuso dai quali si ha l'evaporazione di elementi metallici sotto forma di ioni altamente reattivi. Gli ioni metallici possono reagire con specie gassose ionizzate da un plasma (creato all'interno della camera di deposizione) e depositarsi sul materiale da rivestire, solitamente riscaldato per favorire l'adesione. Nel caso del nitrato di titanio è necessario dunque adottare degli elettrodi di titanio, mentre il gas reagente è l'azoto: in seguito all'evaporazione di ioni Ti^+ , avverrà una reazione tra questi e l'azoto per formare il nitrato di titanio, il quale si depositerà sulla superficie del substrato.

L'arco generato tra i due elettrodi può essere spostato tramite campi magnetici in modo da produrre l'evaporazione di zone differenti del catodo per avere una concentrazione uniforme del vapore in tutta la camera e ottenere, in questo modo, dei rivestimenti omogenei in tutta la superficie del substrato.

Il termine "filtered" all'interno della sigla che identifica il metodo, si riferisce all'utilizzo di particolari filtri in grado di bloccare quelli che vengono definiti *droplets*: una movimentazione poco precisa dell'arco elettrico può infatti determinare un consumo eccessivo localizzato del catodo che può portare alla generazione di macroparticelle che, una volta depositate sulla superficie del substrato e coperte da altro materiale, possono costituire delle difettosità (droplets) che alterano le proprietà superficiali del rivestimento^[79].

5.4 Deposizioni chimiche da fase vapore

Differentemente dalle deposizioni fisiche da fase vapore, le tecniche Chemical Vapour Deposition (CVD) prevedono la reazione chimica di specie presenti all'interno di una miscela di gas precursori e la successiva condensazione di questi sulla superficie del substrato: in questo caso, la presenza di reazioni chimiche impone l'utilizzo di attrezzature in grado di abbattere eventuali sottoprodotti a elevato impatto ambientale. Nonostante questa limitazione i metodi CVD sono ampiamente utilizzati poiché garantiscono la deposizione di rivestimenti uniformi (le tecniche CVD non soffrono della "linea di vista") ed estremamente adesi, anche grazie a fenomeni di diffusione che avvengono all'interfaccia tra coating e substrato.

Rispetto ai precedenti, i metodi CVD utilizzano temperature superiori, le quali determinano un cambiamento della microstruttura dei provini annullando tutti gli effetti di eventuali trattamenti termici subiti dal substrato. Inoltre le condizioni termiche severe impongono vincoli sui materiali che possono girare da substrati impedendo la deposizione su leghe o altri materiali che presentano bassi punti di fusione^[80].

Esistono tuttavia delle tecniche di deposizione chimica in fase vapore che consentono l'utilizzo di temperature inferiori. Il metodo di Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) con cui è stato depositato il DLC, oggetto di studio in questa ricerca, rientra in questa categoria.

5.4.1 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

Il metodo di PECVD, definito anche Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD), è una tecnica di deposizione chimica in fase vapore che utilizza temperature decisamente inferiori rispetto ai metodi CVD tradizionali: questo consente di sfruttare i vantaggi previsti dalle deposizioni chimiche in fase vapore anche su materiali che possiedono scarse proprietà di resistenza termica, tra i quali rientrano le leghe di alluminio, le cui temperature di fusione si attestano intorno a 500-600 °C.

L'abbassamento delle temperature di processo è consentito grazie all'adozione di un plasma prodotto con generatori RF (Radio Frequency) o DC (Direct Current), il quale garantisce condizioni termiche idonee per sviluppare le reazioni tra specie gassose; in questo modo il substrato può essere mantenuto a temperature inferiori.

Variando i parametri di processo è possibile modulare a proprio piacimento le proprietà dei rivestimenti depositati. Considerando il caso di coatings in Diamond-Like Carbon è stato notato^[81], ad esempio, che, pur non soffrendo della "linea di vista", l'orientazione del substrato all'interno della camera di deposizione può modificare le caratteristiche del coating, in particolar modo il rapporto sp^3/sp^2 , il quale però influenza la maggior parte delle proprietà tribologiche del DLC. Altre variabili che consentono variazioni di caratteristiche possono essere la pressione all'interno della camera e la potenza del plasma RF, il cui aumento genera, rispettivamente un innalzamento della rugosità superficiale dei rivestimenti e un incremento della percentuale di atomi sp^3 e, di conseguenza, delle proprietà meccaniche.^[82]

Parte III

Case study

Lo studio e lo sviluppo dei coatings nasce all'interno dell'ambito della salvaguardia dei costi che un componente può determinare nella sua realizzazione. L'utilizzo di rivestimenti offre infatti la possibilità di incrementare i valori di una o più caratteristiche di un dato componente senza andare a sostituire il materiale di partenza con uno più performante ma meno economico. Molti prodotti possono essere realizzati con materiali che possono garantire delle proprietà meccaniche sufficienti a resistere alle sollecitazioni cui il prodotto finale è sottoposto; tuttavia essi possono risultare limitati, ad esempio, in termini di resistenza alla corrosione e quindi devono essere protetti. Può essere conveniente, in questi casi, rivestire il materiale di partenza con un deposito in grado di non alterare le proprietà originali del materiale di partenza, ma capace di proteggere quest'ultimo da agenti che potrebbero deteriorarlo vanificandone l'efficienza. Questa soluzione in molti casi risulta favorevole se confrontata con la scelta di utilizzare un altro materiale.

Altre applicazioni che possono essere soggette a rivestimento sono quelle che devono garantire determinate proprietà meccaniche solamente in zone specifiche superficiali. Queste applicazioni (es. utensili) si contraddistinguono dalle altre in quanto, durante la loro vita, devono lavorare unicamente tramite contatto superficiale. Allo scopo di diminuire quindi i costi mantenendo però delle prestazioni elevate si possono pertanto depositare dei rivestimenti sulle superfici dei materiali originali, che avranno quindi una funzione più di supporto.

La soluzione del rivestimento risulta essere vantaggiosa poiché al prodotto sono richiesti valori di caratteristiche differenti a seconda della zona presa in considerazione. Riprendendo l'esempio precedente, nel mondo degli utensili sono richieste elevata tenacità a frattura, capacità di resistere periodicamente a urti, durezza elevata sia a caldo che a freddo, ottima resistenza a usura, elevata conducibilità termica, inerzia chimica. Queste proprietà sono difficili da ritrovare in un unico materiale: utilizzando dei rivestimenti alcune di esse possono essere abbinate in unico prodotto. Sono pertanto evidenti i benefici che il rivestimento con un coating comporta.

Materiali tipicamente utilizzati in forma di rivestimento sono il DLC e il TiN. Allo scopo di verificare il miglioramento delle proprietà garantito da queste due tipologie di coatings sulle

leghe di alluminio autotemperanti descritte in precedenza, sono state eseguite prove e analisi finalizzate a esaminare la qualità dei due rivestimenti e, soprattutto, l'interazione tra questi e il substrato a cui sono adesi. È importante ricordare che per ogni rivestimento sono stati utilizzati tre tipologie di substrato caratterizzate dalla stessa lega di alluminio autotemperante, con contenuto di magnesio presente in tre valori diversi: si sono utilizzati il DLC e il TiN come rivestimenti della lega AlZn10Si8Mg, della AlZn10Si8Mg1 e della lega AlZn10Si8Mg3, rispettivamente con 0,3-0,5 wt%, 1wt% e 3wt% di magnesio. Pertanto vi saranno sei campioni differenti su cui sono state svolte, in primo luogo, analisi micrografiche al microscopio ottico e al SEM (o FESEM) accompagnate da risultati di analisi spettroscopiche XPS e nano-indentazioni per valutare le caratteristiche meccaniche dei coatings. Le prove XPS sui provini rivestiti con nitrato di titanio sono ancora in corso, pertanto non è stato possibile inserire i dati ottenuti da queste. Per i campioni rivestiti con il DLC si sono poi studiati gli effetti del riscaldamento dei sistemi substrato-coating tramite analisi di calorimetria a scansione differenziale. Infine sono state effettuati nano-scratch test e prove in soluzione salina per confermare l'efficacia dei vari sistemi in termini di resistenza a usura e a corrosione. In questo capitolo è presente, pertanto, la descrizione dei test effettuati sui diversi campioni e un'analisi dei risultati.

Capitolo 6

Leghe di alluminio autotemperanti rivestite con DLC

I risultati descritti in questa sezione sono relativi a provini rivestiti con del DLC costituiti da una lega di alluminio autotemperante che presente tre forme, ognuna con diverso un contenuto di magnesio. Le leghe AlZn10Si8Mg, AlZn10Si8Mg1 e AlZn10Si8Mg3, rispettivamente con 0,3-0,5 wt%, 1wt% e 3wt% di magnesio, sono state soggette a deposizione di DLC tramite una tecnica CVD assistita da plasma (PECVD).

Per la deposizione sono state utilizzate delle procedure simili a quelle adottate in lavori eseguiti in precedenza su un altro tipo di lega^[83].

La camera di deposizione è stata portata a una pressione di circa 2×10^{-5} mbar. Prima del trattamento, i campioni sono stati puliti superficialmente per 10 minuti con una tecnica di sputtering. In questa procedura è stato utilizzato un plasma di argon operante a 25 mTorr, con una portata impostata a 10 sccm a 200 W di potenza, e un voltaggio misurato di 630 V.

Per migliorare l'adesione è stato precedentemente depositato sulla superficie trattata un sottile layer di carburo di silicio amorfo idrogenato (a: SiCH), utilizzando il tetrametilsilano (TMS) come precursore. La deposizione dell'interlayer è stata effettuata in condizioni di 25 mTorr di pressione. La portata di TMS è stata settata a 85 sccm a 200W di potenza per 5 minuti.

Per la deposizione del DLC è stato invece utilizzato un gas di acetilene (C_2H_2), introdotto nella camera con una portata di 100 sccm per 10 minuti. Infine, all'interno della camera sono

state impostate una pressione di 50 mTorr e una potenza di 200 W.

Per semplicità, in seguito, i campioni così ottenuti verranno individuati in seguito con le sigle DLC-0, DLC-1 e DLC-3, identificanti, rispettivamente le leghe AlZn10Si8Mg, AlZn10Si8Mg1 e AlZn10Si8Mg3 rivestite.

6.1 Analisi microstrutturale dei rivestimenti

I campioni utilizzati per l'analisi microstrutturale dei rivestimenti sono stati ottenuti tramite tecniche metallografiche standard: nel dettaglio, dai provini rivestiti con il DLC sono state tagliate delle sezioni di campione con una troncattrice a disco e sottoposti ad una pulitura a ultrasuoni in alcol etilico. A seguito di ciò sono stati inglobati a freddo in una resina fenolica termoindurente e lucidati con le procedure di polishing previste per le leghe di alluminio.

Una volta terminata la fase di preparazione dei campioni, essi sono stati sottoposti ad analisi al microscopio ottico (OM) ed elettronico (FESEM) in modo da osservare la struttura dei rivestimenti e l'interfaccia tra questi e i substrati.

A queste prove hanno seguito delle analisi spettroscopiche e nano-indentazioni per rilevare la natura e le proprietà meccaniche dei coatings.

6.1.1 Analisi visive e composizionali: OM e FESEM

I provini sono stati analizzati in primo luogo tramite un microscopio ottico metallografico (OM, Leica MEF4M). Successivamente si sono svolte delle analisi più approfondite attraverso un microscopio elettronico con sorgente a emissione di campo (FESEM, ZEISS Supra 40 Field Emission Scanning Electron Microscopy) che permette, rispetto al microscopio SEM tradizionale di valutare molto più dettagliatamente la microstruttura ottenendo delle immagini a ingrandimenti più spinti e con risoluzione molto elevata. Il FESEM utilizzato è equipaggiato con un rivelatore EDS (Energy X-ray dispersive spectroscopy Oxford Microprobe), grazie al quale sono state svolte delle analisi composizionali su rivestimento e substrato.

Il confronto tra i tre campioni è stato svolto in modo da evidenziare le differenze del rivestimento, in termini di spessore, adesione e continuità, originate dalla differente percentuale di magnesio contenuta in ogni provino.

In figura 6.1 viene riportata la natura del rivestimento utilizzato per tutti e tre campioni. In particolare l'immagine è stata prelevata dal provino a contenuto di magnesio inferiore (DLC-0). Al di là del tipo di substrato utilizzato, la cui composizione è evidenziata dallo spettro 3, ci

si vuole focalizzare sulla struttura del coating. Esso si presenta costituito da un doppio layer: quello più esterno è costituito principalmente da carbonio e risulta pertanto essere il DLC vero e proprio; in questa zona si possono evidenziare elementi che caratterizzano la lega che costituisce il substrato quali l'alluminio, il silicio e lo zinco. Tra il DLC e la lega si può notare invece la presenza del layer intermedio atto a migliorare l'efficacia del rivestimento.

Le forze che si generano all'interfaccia tra coating e substrato determinano infatti l'adesione del rivestimento, la quale influenzerà le caratteristiche di resistenza a usura, resistenza alla delaminazione e quindi anche la durata della vita del rivestimento stesso.

Il DLC mostra una scarsa adesione a substrati metallici: gli elevati stress interni di compressione, tipici di questo tipo di coatings, possono generare fenomeni di peeling, delaminazione e cracking del rivestimento. Un'ulteriore causa di sviluppo di uno di questi meccanismi di cedimento è la differenza tra i coefficienti di espansione termica. Differenti dilatazioni termiche introducono infatti dei mismatch atomici incoerenti che possono portare al collasso dei legami chimici all'interfaccia tra substrato e rivestimento^[84].

Per questo motivo solitamente si utilizzano interlayer di Ti, TiN, TiC, Ni oppure, come in questo caso, di SiC-H, in grado di impedire l'insorgere di meccanismi di cedimento.

Considerando l'interlayer presente sui campioni in analisi, sia il carbonio che il silicio tendono a formare forti legami C-C e C-Si, i quali garantiscono un'interfaccia forte tra il DLC e il layer intermedio^[85]. Dall'altra parte invece, il silicio garantisce una buona affinità anche con la lega di alluminio. Il SiC-H si dimostra pertanto un materiale decisamente efficace e adatto a un interlayer per la ricerca in analisi.

Come precedentemente descritto, un interlayer ha tipicamente due funzioni: migliorare il legame tra il coating e il substrato e ridurre le tensioni interfacciali che, a lungo termine, portano a delaminazione. Il primo obiettivo può essere raggiunto anche con layer molto sottili che garantiscono buoni legami; tuttavia, per diminuire le tensioni che si creano all'interfaccia è necessario che lo spessore dello strato intermedio sia maggiore. È stato dimostrato che, se accade ciò, si registrano all'interno del substrato stress inferiori che portano, durante il contatto con un altro corpo, a una deformazione plastica minore e quindi ad una maggiore resistenza^[86]. Uno spessore elevato può però portare alla degradazione a causa dell'eccessiva formazione di siliciuri: è dunque molto importante, in fase di deposizione, tenere sotto controllo questa caratteristica e ricercare il valore ideale che permette un compromesso tra riduzione di tensioni e integrità strutturale^[87].

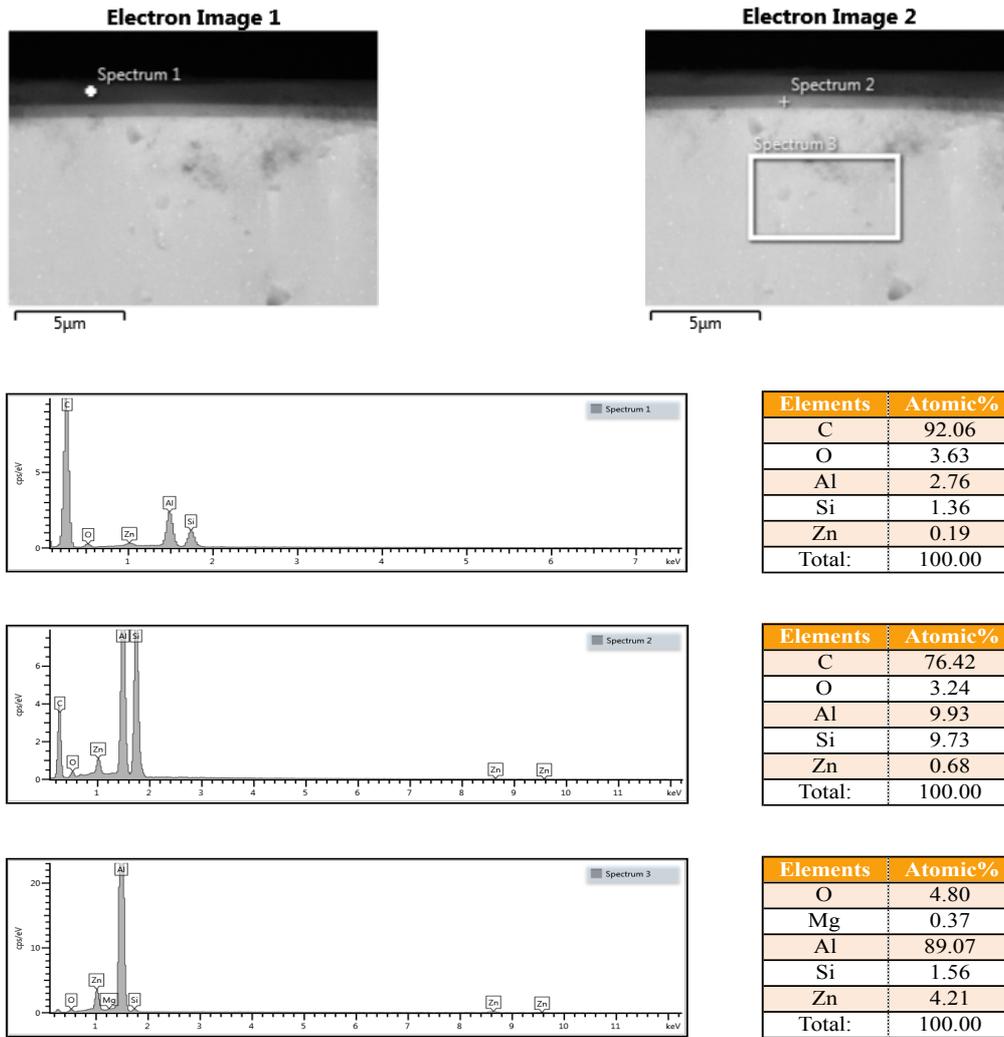


Figura 6.1 Micrografie FESEM e analisi EDS del rivestimento (spettro 1), dell'interlayer di SiC:H (spettro 2) e della lega AlZn10SiMg (spettro 3).

In questo caso sono stati adottati dei valori di spessore costanti per tutti e tre i rivestimenti dei differenti campioni. La tecnica di deposizione del coating adottata (PECVD), ha consentito una precisione estremamente elevata nel controllo di questo parametro. L'utilizzo di un plasma permette la formazione di rivestimenti uniformi anche su pezzi complessi, senza la necessità di utilizzare temperature di deposizione elevate, al contrario dei metodi CVD tradizionali che raggiungono temperature dell'ordine dei 1000 °C^[88].

Come si può osservare in figura 6.2, in effetti, per il DLC-0 si è rilevato un interlayer di circa 584, 2 nm depositato tra la lega e un coating di DLC di 1,268 µm. Questi valori sono confrontabili con quelli ottenuti sugli altri due campioni: nel DLC-1 è stato depositato un rivestimento costituito da 578,1 nm di silicio e 1,255 µm di DLC, mentre per il DLC-3 si ha un layer intermedio di 550,8 nm e uno strato di diamond-like carbon di 1,152 µm.

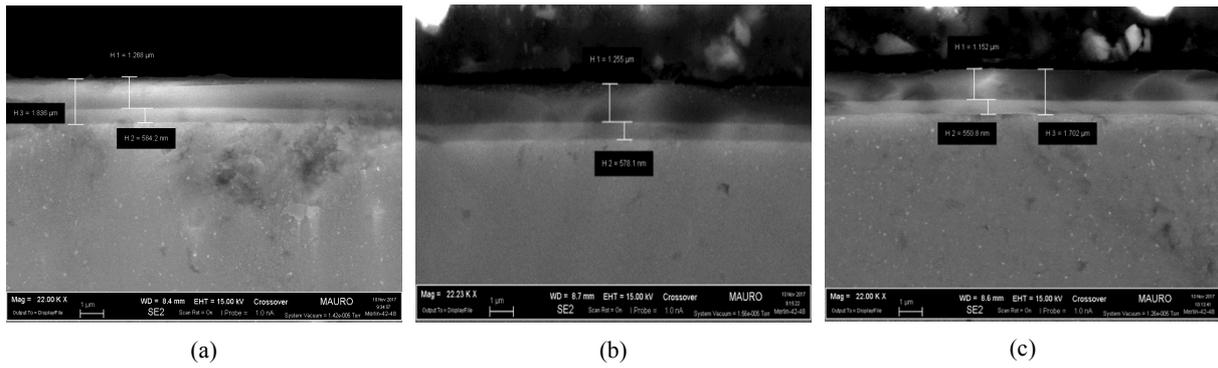


Figura 6.2 Spessori dei coatings dei campioni DLC-0 (a), DLC-1 (b), DLC-3 (c).

Un'efficace analisi composizionale di linea, figura 6.3, mostra un trend decrescente per quanto riguarda gli elementi della lega, fatta eccezione per il silicio, per il quale si ha un picco abbastanza esteso nella zona individuata dall'interlayer. L'ampiezza del picco si estende, soprattutto nel caso del DLC-3, anche nella zona del DLC: ciò può significare che tra quest'ultimo e l'interlayer vi è una forte adesione grazie all'interpenetrazione dei due layer e

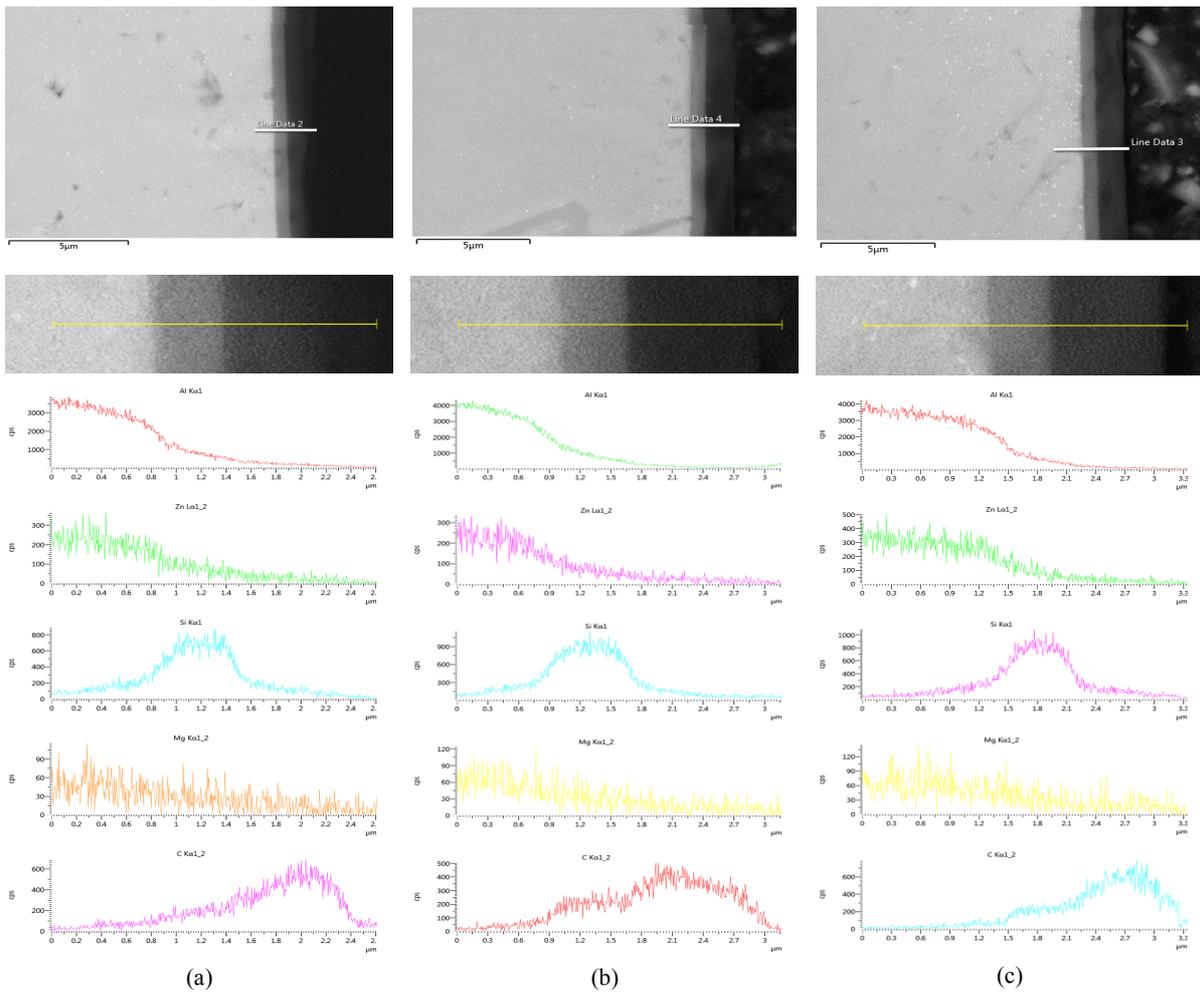
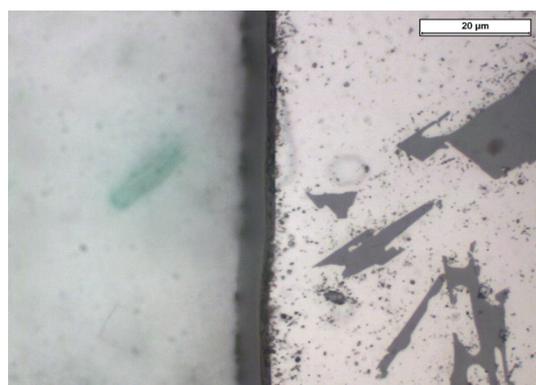
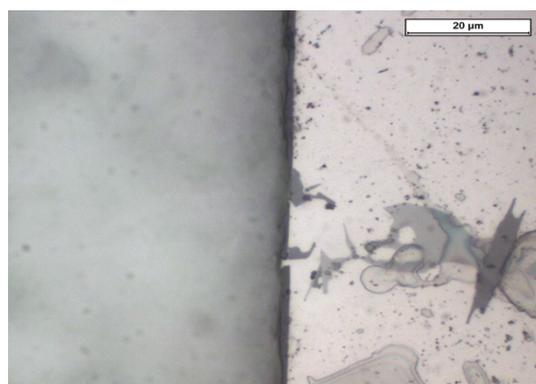


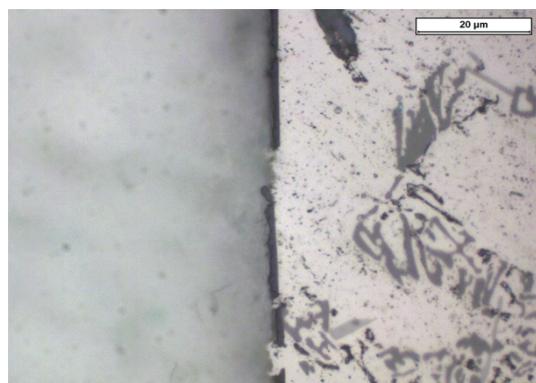
Figura 6.3 Analisi composizionale di linea, dalla lega fino al rivestimento. Nel dettaglio sono evidenziati gli andamenti di Al, Zn, Si, Mg e C per i campioni DLC-0 (a), DLC-1 (b) e DLC-3 (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 6.4 Micrografie OM 1000x dei campioni DLC-0 (a), DLC-1 (b), DLC-3 (c).

alla formazione di legami forti Si-C. La stessa caratteristica si può evidenziare nelle curve relative al carbonio, le quali iniziano a crescere già nella zona di interfaccia tra lega e layer intermedio, per arrivare poi a un picco massimo nel momento in cui si raggiunge il DLC.

Identificata la natura dei coatings, si possono ora andare ad analizzare e confrontare, in modo più approfondito, le interazioni tra i rivestimenti e i relativi substrati in termini di quei parametri che sono maggiormente significativi per un coating: adesione, continuità, e integrità strutturale.

Da una prima osservazione al microscopio ottico (figura 6.4) si può evidenziare il fatto che il rivestimento sembra avere una buona adesione in tutti e tre i casi. Non si notano infatti zone di delaminazione o di interfaccia disomogenea; inoltre i coatings sembrano riprodurre fedelmente quello che sono i profili superficiali del substrato andando a seguire le ondulazioni delle superfici mantenendo, tendenzialmente, costanti gli spessori. Dalle immagini si evince che, aumentando il contenuto di magnesio, il rivestimento tende a perdere continuità e quindi a diminuire la propria integrità strutturale. Nelle figure 3.4b e 3.4c, rispettivamente DLC-1 e DLC-

3, sono visibili infatti zone in cui il rivestimento è stato rimosso. Oltre il fatto citato precedentemente, un'altra causa risiede probabilmente nelle lavorazioni meccaniche eseguite durante la preparazione dei campioni (taglio alla troncatrice e lucidatura delle superfici). In particolare è evidente, percorrendo il profilo superficiale, che il DLC-3 presenta interruzioni del coating che rappresentano aree in cui il substrato risulterà esposto direttamente ad agenti corrosivi o usuranti. Differentemente da quest'ultimo, invece, il DLC-1 mostra discontinuità più isolate riducendo pertanto le zone rischio corrosivo. Infine il DLC-0 (figura 3.4a) è il campione che risulta rivestito in modo migliore: esso si estende in modo continuo lungo tutta

la superficie del campione andando a ricoprire e proteggere ogni zona. A primo impatto si può pertanto affermare un andamento negativo di questa tipologia di rivestimento con l'incremento percentuale di magnesio contenuto all'interno della lega autotemperante. Per confermare questa ipotesi, sono state necessarie delle analisi a ingrandimenti più elevati, tramite apparecchiature di microscopia elettronica.

Le prime immagini (figura 6.5) mostrano il campione DLC-0. Esse confermano quanto detto in precedenza: il provino a contenuto di magnesio inferiore mostra un rivestimento ben adeso e compatto. L'interfaccia risulta uniforme e omogenea a meno di detriti o criccate dovute a traumi relativi alle lavorazioni subite dal campione (figura 6.5a). Tuttavia le zone in cui si sono individuati fenomeni di rottura e frammentazione del coating sono minime.

Il DLC depositato sulla lega AlZn10Si8Mg dimostra pertanto una buona resistenza a forti stress applicati.

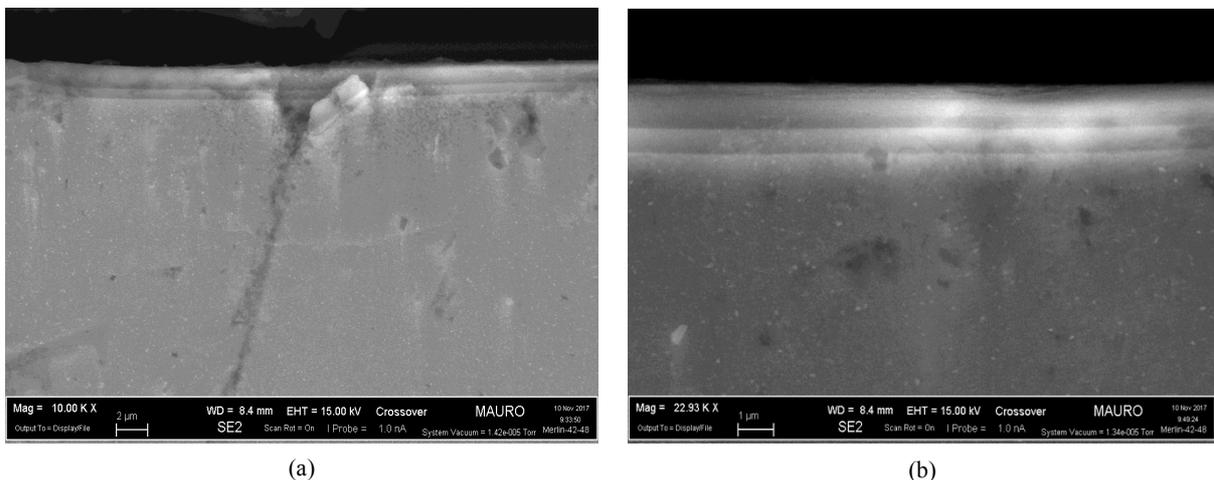


Figura 6.5 Micrografie FESEM del campione DLC-0, 10.000x (a) e 22.930x (b).

In figura 6.6 sono riportate immagini relative al DLC-1. Rispetto al caso precedente, vi sono più zone in cui il coating mostra segni di debolezza strutturale. L'adesione resta comunque molto buona (come si può notare dalla figura 6.6c) grazie alla presenza dell'interlayer di silicio, tuttavia lo spessore dello strato più esterno di carbonio evidenzia delle disomogeneità, che a loro volta avranno effetti negativi sulle caratteristiche meccaniche del materiale.

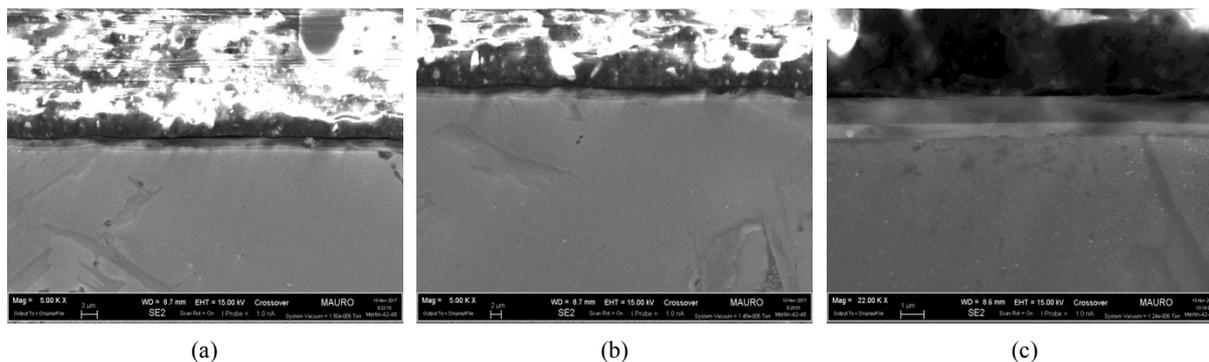


Figura 6.6 Micrografie FESEM del campione DLC-1, 5.000x (a e b) e 22.000x (c).

Nonostante queste discontinuità, da una prima analisi visiva, anche il rivestimento depositato sulla superficie della lega AlZn10Si8Mg1, resta comunque performante in termini di omogeneità e continuità strutturale.

Le condizioni del coating decadono invece drasticamente se si considera il DLC-3 (figura 6.7), il provino che presenta il maggior contenuto di magnesio. Rispetto ai casi precedenti, esso mostra, infatti, una superficie molto più “frastagliata” in cui le zone di frammentazione e rottura del rivestimento sono evidenti.

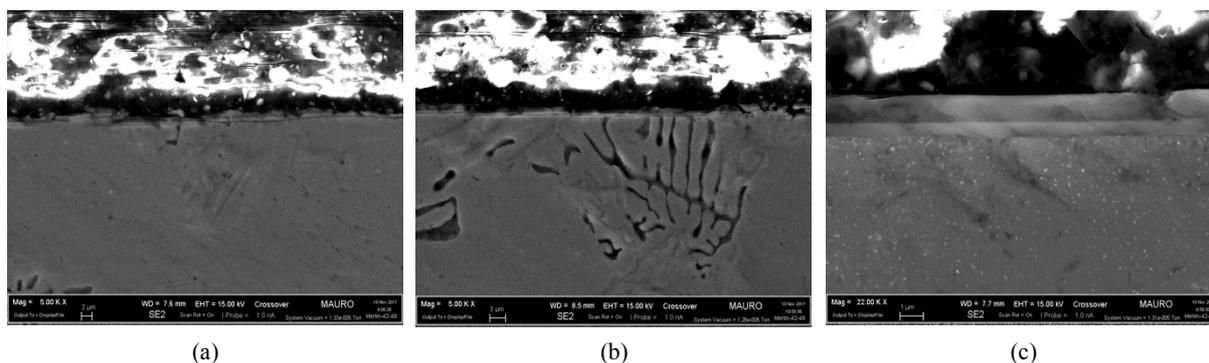


Figura 6.7 Micrografie FESEM del campione DLC-3, 5.000x (a e b) e 22.000x (c).

Nel caso del DLC-3 si può porre l’attenzione su numerosi intermetallici a carattere dendritico (figura 3.7b), oltre che composti più piccoli dovuti alle maggiori interazioni Mg-Zn che vi sono in questa lega a causa del contenuto superiore di magnesio. Queste zone costituiscono punti più duri rispetto alla matrice di alluminio e ciò potrebbe causare maggiore “sofferenza” durante le lavorazioni meccaniche. Queste considerazioni potrebbero essere una parziale giustificazione del comportamento inferiore del coating, e pertanto le cause che possono aver portato a un distacco evidente del layer. Infatti si possono trovare numerose zone in cui il rivestimento appare criccato o anche completamente delaminato. Nonostante ciò, vi sono, anche in questo caso, alcune zone che rilevano una buona adesione.

Come prima osservazione si può affermare che nelle aree in cui il rivestimento è rimasto intatto, si può individuare per tutti e tre i provini uno spessore costante e omogeneo, fatto che sottolinea l'efficacia della tecnica di deposizione adottata. L'adesione dei rivestimenti sembra buona su tutti e tre i campioni grazie alla presenza di un interlayer di carburo di silicio, che si interpone tra il DLC e il substrato, e che crea legami forti sia con il primo che con il secondo. Tuttavia vi è un andamento sfavorevole dello stato del rivestimento all'aumentare del contenuto di magnesio all'interno della lega che costituisce il substrato. Da una prima analisi, si potrebbe affermare che il magnesio è responsabile di un infragilimento della lega che porta a una minor deformazione plastica e quindi a una maggior frantumazione della superficie in risposta alle lavorazioni meccaniche utilizzate per la preparazione dei campioni. Altro fattore da considerare è la resistenza dei rivestimenti stessi: anche se all'apparenza uguali, i coatings depositati sulle tre differenti leghe possono mostrare delle differenze in termini proprietà meccaniche. Ciò potrebbe aver portato la superficie rivestita del DLC-3 a una maggiore discontinuità rispetto alle interfacce degli altri due campioni. Anche qui il contenuto di magnesio potrebbe avere apportato un contributo decisivo nel peggioramento delle prestazioni del coating.

6.1.2 Studio spettroscopico dei rivestimenti: XPS

L'analisi XPS ha permesso di rilevare le sottili differenze tra i vari rivestimenti. La prova è stata effettuata con una strumentazione PHI 5000 VersaProbe della Physical Electronics dotata di un cannone ionico ad argon in modo da consentire delle analisi di depth profiling.

Quest'ultimo è stato utilizzato per due minuti sulle superfici dei rivestimenti allo scopo di rimuovere da quest'ultime eventuali residui di sporcizia che avrebbero potuto modificare l'esito delle analisi.

Prima di procedere con la descrizione dei risultati ottenuti, è necessario effettuare una breve descrizione del fenomeno che caratterizza un'analisi composizionale XPS.

Applicando una differenza di potenziale a un filamento (catodo) di esaboruro di lantanio (LaB_6) o tungsteno (W), la corrente tende a fluire in esso e si ha la produzione di elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono inviati verso una placca di alluminio o magnesio, la quale, una volta colpita, genera un fascio di raggi X che, una volta passato attraverso un monocromatore in grado di rendere il fascio mono-energetico, è collimato sulla superficie del campione in analisi^[89].

Impattando sul provino, i raggi X interagiscono con gli atomi della superficie, generando

l'emissione di elettroni per effetto fotoelettrico (figura 6.8). Siccome il libero cammino medio degli elettroni all'interno di un solido è molto piccolo, gli elettroni che raggiungono il rivelatore sono solamente quelli originati dai primi strati atomici del materiale, mentre i restanti si perdono in scattering anelastici all'interno del materiale: per questo motivo l'XPS è considerata una tecnica di analisi superficiale molto sensibile ed efficace^[90].

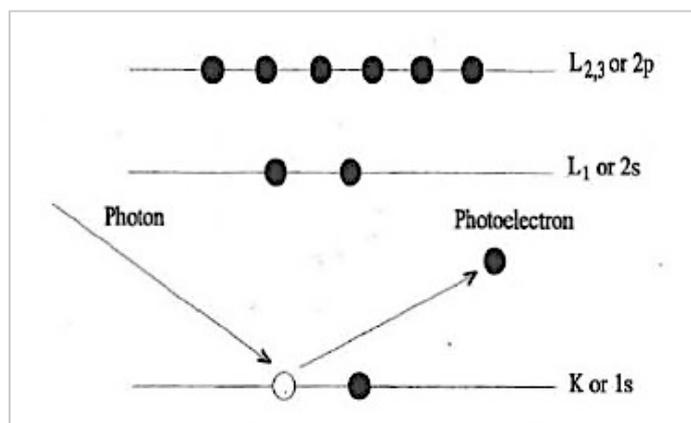


Figura 6.8 Schematizzazione dell'effetto fotoelettrico: un fotone incidente sul livello energetico dell'atomo produce l'emissione di un fotoelettrone^[90].

L'energia cinetica degli elettroni emessi è il risultato di una somma di contributi energetici dipendenti sia dal valore energetico dei raggi X che dal tipo di materiale coinvolto nell'analisi:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_v$$

dove KE è l'energia cinetica rilevata, $h\nu$ è l'energia del fotone, BE è la binding energy dell'orbitale atomico dell'atomo da cui l'elettrone è emesso e Φ_v è la funzione lavoro dello spettrometro, ovvero l'energia minima necessaria a garantire l'estrazione dell'elettrone.

Siccome ogni elemento possiede un set unico di binding energies, andando a valutare l'energia cinetica di un elettrone ed eliminando i contributi dovuti all'energia dei raggi X e alla funzione lavoro, si ha la possibilità di identificare gli elementi presenti in superficie e di determinarne la concentrazione.

Un altro grande pregio della spettroscopia fotoelettronica a raggi X è costituito dalla possibilità di individuare l'intorno chimico degli atomi analizzati. Atomi dello stesso tipo possono infatti presentare binding energies differenti a seconda degli elementi a cui sono legati. Questo fenomeno è definito "chemical shift" e consente un'analisi più dettagliata sulla natura della superficie analizzata^[90].

Uno spettro XPS si presenta pertanto come una curva con picchi a determinate binding energies, la cui altezza dipende dall'intensità del segnale rilevato.

Un'analisi generale dello spettro (survey, figura 6.9) relativo ai coatings di DLC depositati sulle tre leghe a contenuto di magnesio differente ha rilevato una composizione chimica sostanzialmente identica dei tre rivestimenti. Essi si presentano infatti come carbonio quasi totalmente puro con percentuali minime di contaminanti come ossigeno e azoto.

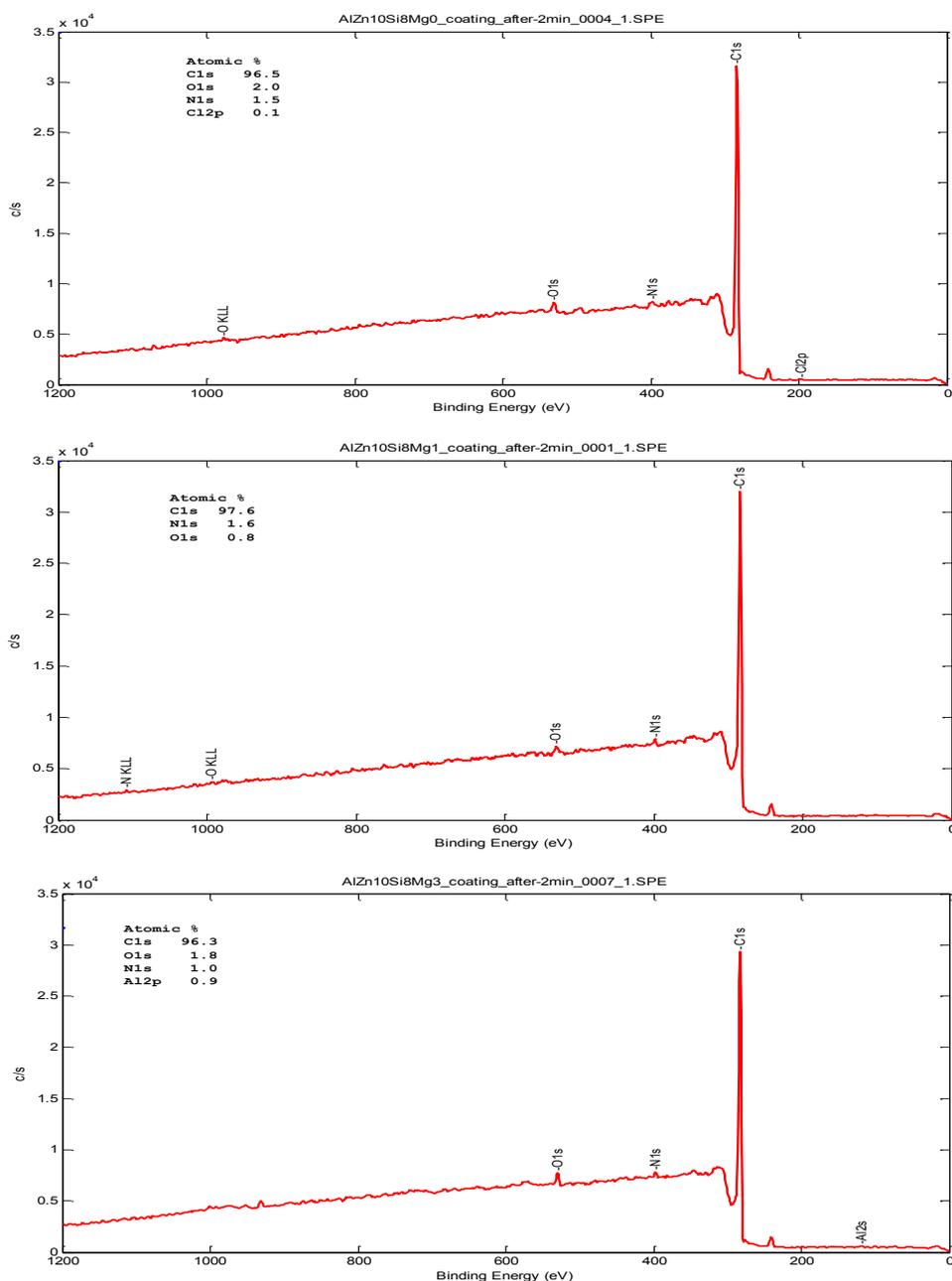


Figura 6.9 Spettri XPS relativi ai rivestimenti dei campioni DLC-0 (in alto), DLC-1 (in mezzo) e DLC-3 (in basso).

Andando più nel dettaglio, la spettroscopia fotoelettronica a raggi X consente di approfondire l'analisi in determinati intervalli di binding energies. In questa ricerca è importante soffermarsi nel range tra i 280 eV e i 300 eV in modo da esaminare il picco relativo al carbonio.

Come evidenziato nella sezione relativa ai rivestimenti, il DLC è costituito da atomi di carbonio che formano legami ibridi sp^3 e sp^2 . Risulta pertanto ovvio che il picco del C caratteristico del DLC sarà compreso in un intervallo di binding energies tra 284,4 eV, valore relativo al carbonio sp^2 della grafite, e 285,6 eV, che corrisponde al picco dei legami sp^3 del diamante (figura 6.10)^[91-92].

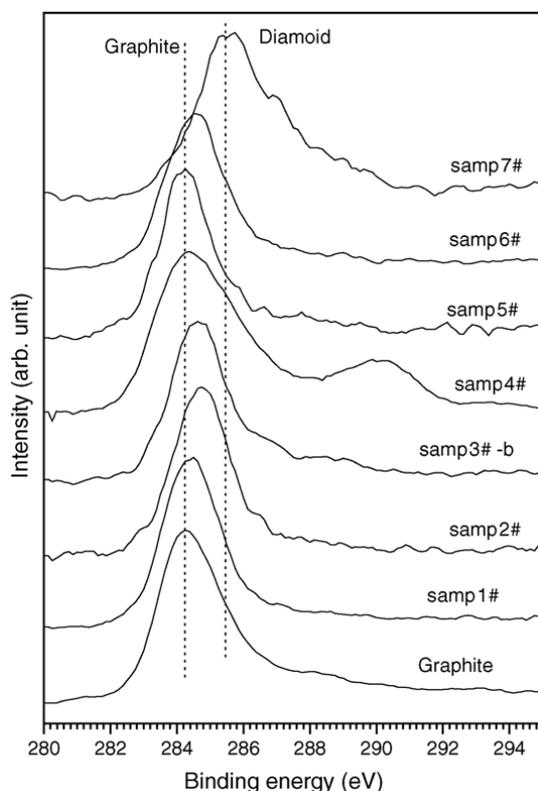


Figura 6.10 Spettri XPS di rivestimenti DLC depositati con parametri di processo differenti e pertanto con diversi rapporti sp^3/sp^2 . I picchi rientrano nell'intervallo definito dal picco della grafite e quello del diamante^[92].

In particolare, uno spettro di un campione con alta concentrazione di carbonio sp^2 presenterà un picco asimmetrico con una coda più ampia spostata verso binding energies maggiori; al contrario, elevate quantità di ibridizzazioni sp^3 daranno luogo a un picco con una forma più simmetrica e il cui massimo sarà spostato a valori più alti di binding energy rispetto al caso precedente^[93].

Da queste considerazioni, esaminando dettagliatamente i picchi ottenuti nell'analisi dei rivestimenti DLC relativi al nostro caso, è possibile effettuare un confronto tra i tre rivestimenti dei campioni DLC-0, DLC-1 e DLC-3 circa la quantità di ibridizzazioni sp^3 e sp^2 contenute nei coatings. Le immagini in figura 6.11 rappresentano gli spettri XPS ottenuti nella prova, i quali sono stati scomposti in più contributi tramite delle curve di fitting. Si può notare che sia la forma che la posizione dei picchi del carbonio (curva nera) di tutti e tre i DLC sono

simili. Incrementando il contenuto di magnesio nel substrato non si evidenziano shift del picco di legame C-C (curva blu) che si posiziona, in tutti e tre i casi, su valori di circa 284,7 eV. Il rapporto sp^3/sp^2 sembra tendenzialmente lo stesso in tutti e tre i casi.

Altri fattori più interessanti da considerare sono invece l'altezza e l'area dei picchi. All'aumentare del contenuto di magnesio si può notare un andamento decrescente dell'altezza dei picchi: si passa infatti da valori di quasi 9000 cps nel caso del DLC-0, a circa 8500 cps e 8000 cps per il DLC-1 e il DLC-3.

Lo stesso andamento è evidenziato da un calcolo percentuale dell'area di picco (curva rossa). Nel primo caso, il picco C-C occupa il 75,87% dell'area totale mentre negli altri due provini si hanno valori di 70,46% e 70,06%, inferiori pertanto rispetto al DLC-0.

Queste stime su altezza e area dei picchi portano a compiere una precisa ipotesi: aumentando il contenuto di magnesio, la quantità di legami C-C presenti nel rivestimento diminuisce poiché si riduce l'intensità del segnale rilevato; ciò porta a dire che, siccome lo spot size di rilevazione è lo stesso per tutti e tre i campioni, allora in una stessa area il DLC-3 presenterà un minor numero di legami tra atomi di carbonio rispetto al DLC-1, il quale, a sua volta, presenterà meno legami del DLC-0. Un minor numero di legami, ipoteticamente, può anche essere visto come prova di lunghezze di legame più estese e quindi di legami più deboli.

Considerando questi risultati, si possono eseguire delle prime ipotesi sulle caratteristiche meccaniche dei coatings: presentando dei legami più forti, il DLC-0 dovrebbe pertanto garantire delle prestazioni migliori rispetto agli altri due rivestimenti. A sua volta, il DLC-1 dovrebbe mostrare proprietà superiori al DLC-3, il quale, in teoria parrebbe essere il meno performante dal punto di vista delle proprietà meccaniche.

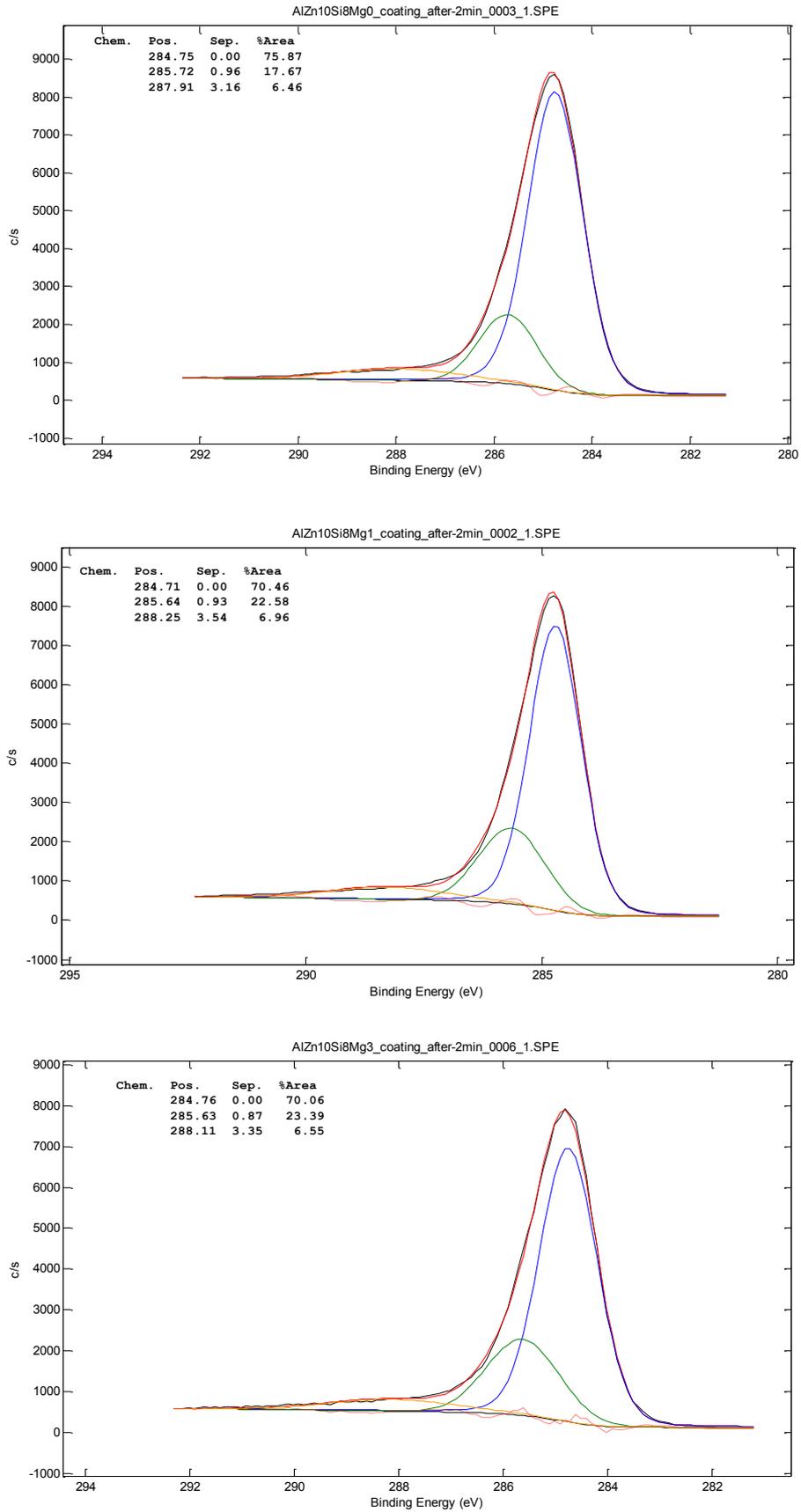


Figura 6.11 Deconvoluzione del picco del carbonio dei film di DLC depositati rispettivamente sulla lega AlZn10Si8Mg (in alto), AlZn10Si8Mg1 (in mezzo) e AlZn10Si8Mg3 (in basso).

6.1.3 Prove di nano-indentazione

Sono state svolte delle analisi di nano-indentazione atte a individuare in modo approssimativo la presenza o meno di omogeneità di caratteristiche meccaniche lungo l'interfaccia e a confermare i risultati ottenuti tramite l'analisi spettroscopica. Le nano-indentazioni sono state eseguite con un'apparecchiatura Hysitron TI 950 Triboindenter. In primo luogo è stata utilizzata una punta Berkovich (figura 6.12), la quale possiede una forma piramidale simile a un indentatore Vickers, ma con base triangolare e non quadrata come quest'ultimo. La Berkovich consente un controllo preciso nel processo di indentazione pertanto fornirà dei valori di durezza affidabili^[94]. Lo svantaggio di questo indentatore risiede nel fatto che esso consente delle rilevazioni non troppo ravvicinate tra di loro. Per avere un'analisi più completa, si sono eseguite delle prove con un indentatore cube-corner (figura 6.12), simile al primo per quanto riguarda la geometria ma con un apice di punta più acuminato: questo ha consentito di effettuare delle nano-indentazioni seguendo una griglia di indentazione, permettendo delle misurazioni più ravvicinate, anche se leggermente meno affidabili in termini assoluti rispetto ai dati ricavati con la Berkovich, in quanto il metodo applicato fa riferimento soprattutto alla prima punta^[95].

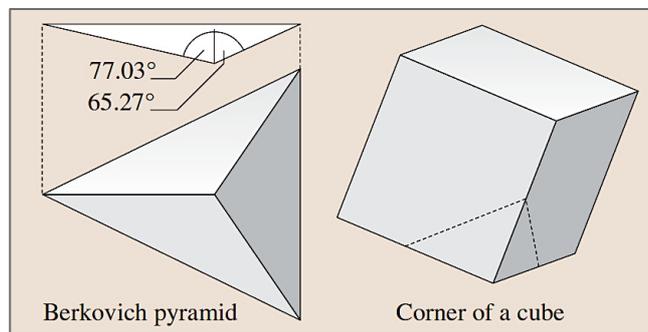


Figura 6.12 Rappresentazione schematica di un indentatore Berkovich e una punta cube-corner^[95].

I risultati sono stati ottenuti tramite il metodo Oliver & Pharr^[96]. Esso consente di individuare dati relativi alla durezza del materiale sottoposto a nano-indentazioni senza una misurazione diretta dell'impronta, la quale, trattandosi di indentazioni nanometriche, risulterebbe complicata. Il metodo propone infatti di individuare valori di durezza mettendo a confronto i risultati ottenuti con i dati relativi a un modello di riferimento, solitamente in quarzo.

Le indentazioni con la punta Berkovich sono state eseguite seguendo una diagonale (spostandosi dopo ogni punto di 3 μm lungo x e di 0,3 μm lungo y) lungo l'interfaccia tra i rivestimenti e i relativi substrati allo scopo di individuare una diminuzione graduale delle caratteristiche meccaniche partendo dal rivestimento, più performante in termini di durezza,

fino ad arrivare al bulk del substrato: un esito positivo della prova infatti si potrebbe tradurre in considerazioni qualitative sull'omogeneità dell'interfaccia.

Tuttavia, a causa della natura molto sottile dei rivestimenti, i risultati raccolti sono molto approssimativi e si possono considerare poco indicativi. Infatti, in alcuni casi il rivestimento non è stato intercettato mostrando dei valori di durezza simili in tutte le zone di indentazione. Questo è il caso del DLC-0. In figura 6.13 è mostrato un grafico che rappresenta la superficie su cui sono state eseguite le indentazioni: partendo dai valori relativi alla resina di inglobamento (in alto a sinistra) si può notare indicativamente la zona in cui viene intercettato il campione, dove vi è rilevata una nano-durezza di 4,5 GPa. Scorrendo i dati successivi non si nota nessun tipo di andamento crescente o decrescente di durezza, ma si alternano valori compresi tra 1 e 10 GPa, dove quest'ultimi sono dovuti probabilmente a zone con presenza di intermetallici più duri rispetto alla matrice di alluminio.

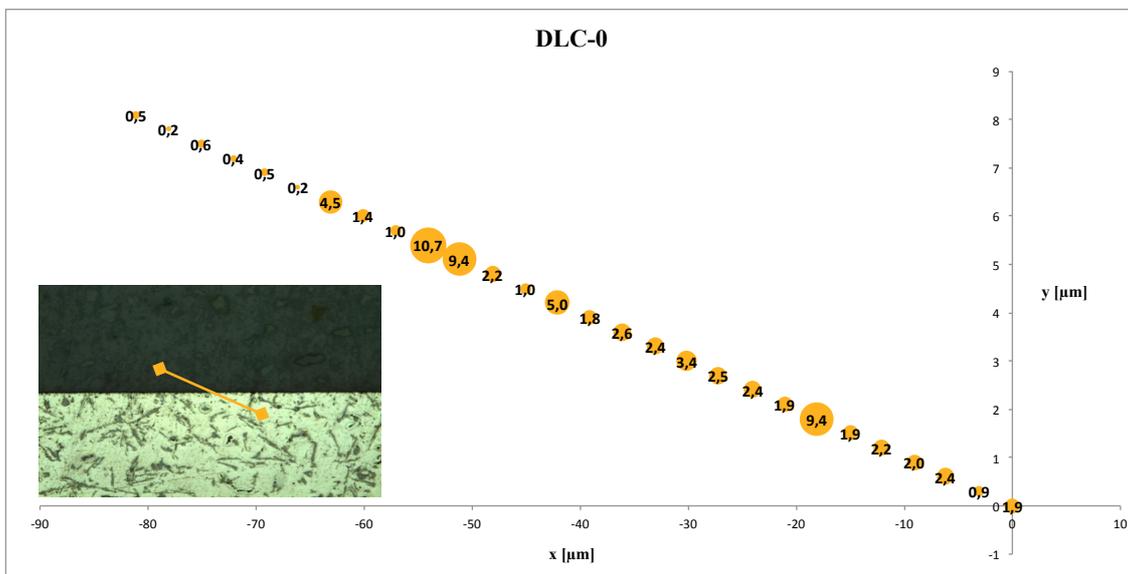


Figura 6.13 Diagonale di nano-indentazione eseguita con la punta Berkovich sul campione DLC-0.

Nel caso del DLC-1 (figura 6.14), invece, una zona di nano-indentazione mostra un valore di nano-durezza decisamente più elevato rispetto al suo intorno. Qui infatti risulta un valore di 23,7 GPa, decisamente superiore rispetto alla media individuata con le indentazioni successive. Si può ravvisare inoltre, un andamento decrescente di nano-durezza a partire dal valore più alto osservato: i valori individuati, tuttavia, potrebbero semplicemente essere dovuti anche qui alla presenza di fasi intermetalliche di durezza più elevata, risultando pertanto solamente una coincidenza. Quest'ultima teoria è supportata anche dal fatto che l'andamento non sia perfettamente decrescente, ma si alternano durezze maggiori e minori fino a una stabilizzazione su valori intorno ai 2 GPa.

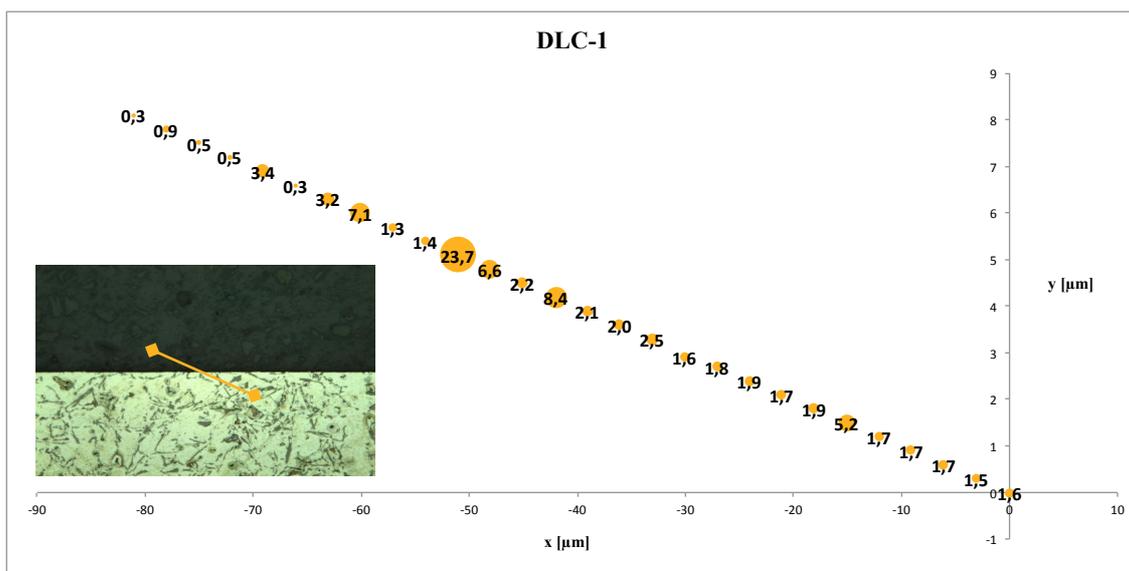


Figura 6.14 Diagonale di nano-indentazione eseguita con la punta Berkovich sul campione DLC-1.

Nel DLC-3 (figura 6.15) è presente, come nel caso precedente, un valore massimo di 15,2 GPa che risulta nettamente più elevato rispetto agli altri. Si può notare che il valore di durezza, assegnato presumibilmente al rivestimento, è inferiore rispetto al caso del DLC-1. Quest'osservazione porta, in modo del tutto ipotetico, a confermare le analisi ottenute per spettroscopia fotoelettronica. Le caratteristiche meccaniche del rivestimento depositato sopra la lega a contenuto di magnesio maggiore potrebbero essere inferiori rispetto alle proprietà degli altri due campioni.

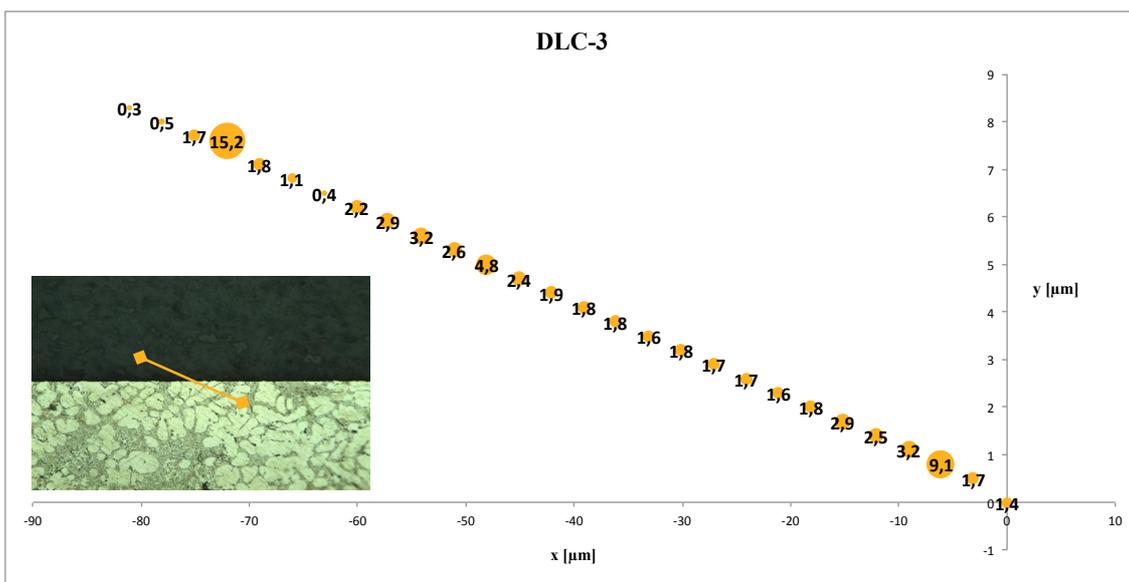


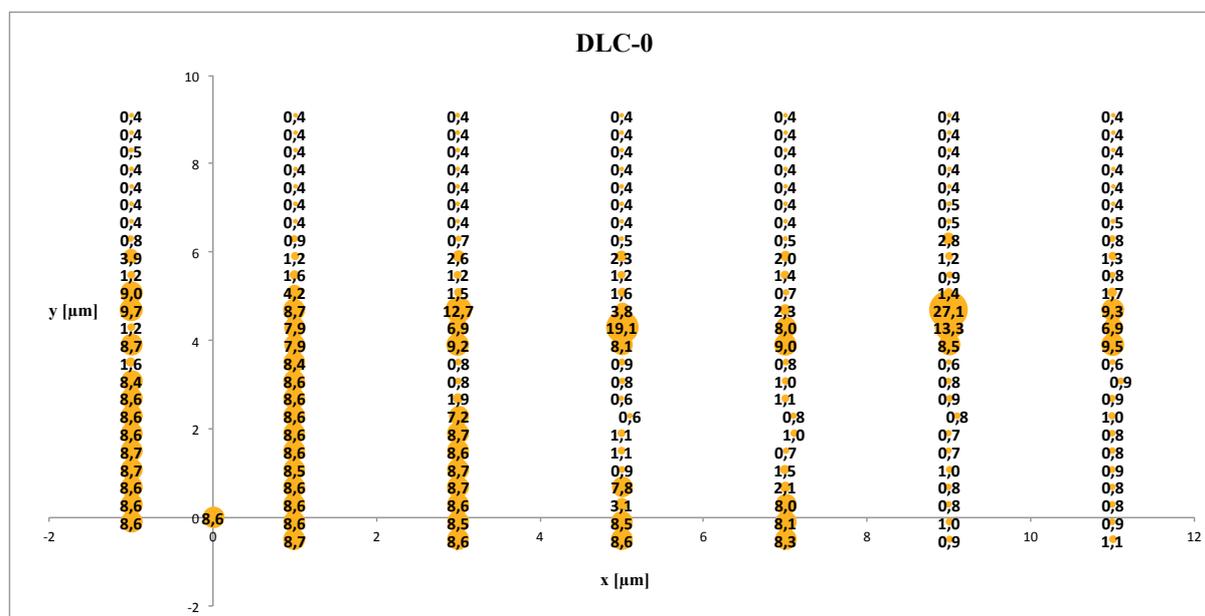
Figura 6.15 Diagonale di nano-indentazione eseguita con la punta Berkovich sul campione DLC-3.

Tuttavia, come già sottolineato, queste considerazioni rientrano ancora nel campo delle ipotesi in quanto i risultati di queste analisi di nano-durezza potrebbero essere dovuti anche a fasi a

durezza maggiore, specialmente nel caso del DLC-3 in cui il valore massimo risulta essere non così elevato da avere la certezza di avere a che fare con il rivestimento.

Utilizzando l'indentatore cube-corner, le misurazioni sono state eseguite seguendo una griglia con cella elementare di dimensioni $2 \times 0,4 \mu\text{m}$.

Da queste prove è stato presumibilmente individuato il rivestimento del primo campione, il DLC-0. Dal grafico in figura 6.16, infatti, è facilmente notabile un picco di 27,1 GPa. A valori di x inferiori si possono osservare zone a minore durezza, ma con numeri comunque superiori rispetto alla durezza media del campione: in quest'area si può evidenziare un trend decrescente partendo dal valore massimo, passando per valori come 13,3 e 8,5 GPa e arrivando ad assestarsi su durezze dell'ordine del GPa. Si possono inoltre osservare altri picchi di durezza dovuti probabilmente al rivestimento (19,1 GPa) e a intermetallici duri (12,7 GPa).



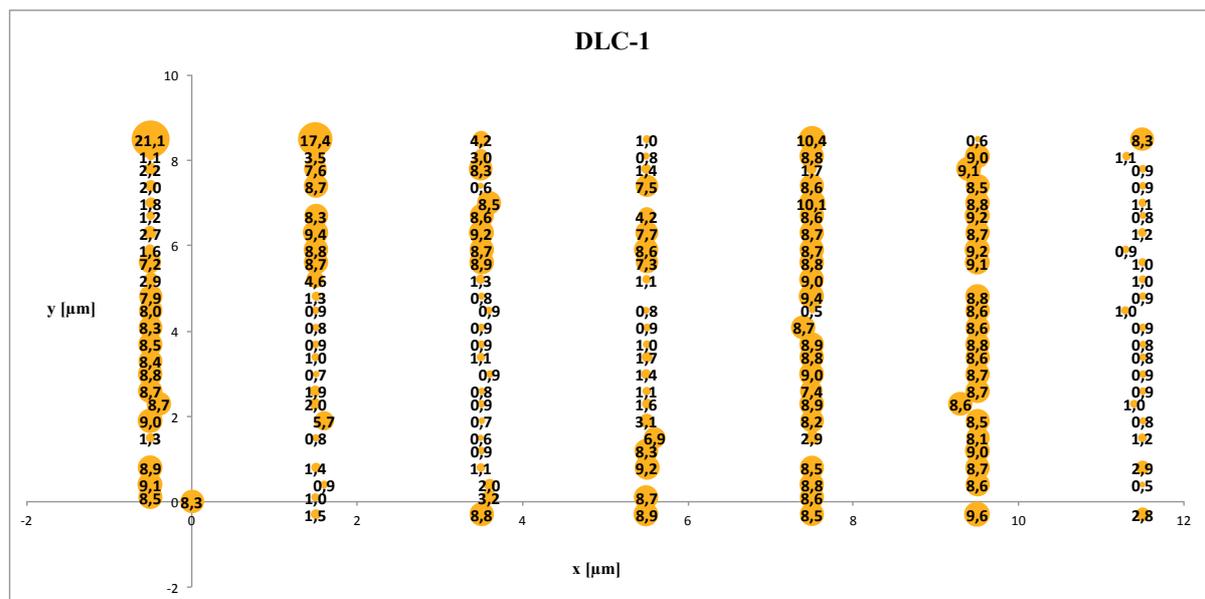


Figura 6.17 Griglia di nano-indentazione eseguita con la punta cube-corner sul campione DLC-1.

L'analisi con la punta cube-corner del campione DLC-3 (figura 6.18) ha fornito dei risultati molto interessanti, soprattutto se confrontati con i dati relativi all'indentatore Berkovich. Come evidente dalla figura 3.15, infatti, con la prima punta si erano trovati valori di durezza inferiori rispetto ai primi due casi. Con l'indentatore cube-corner invece è stata riscontrato un valore di nano-durezza di 26,6 GPa, in linea quindi con le evidenze sperimentali dei campioni a contenuti di magnesio inferiori documentate nelle precedenti analisi. Il resto dei valori segue invece l'andamento osservato anche in precedenza: si osservano infatti nano-durezze dell'ordine dei GPa con innalzamenti isolati di durezza su valori di decine di GPa.

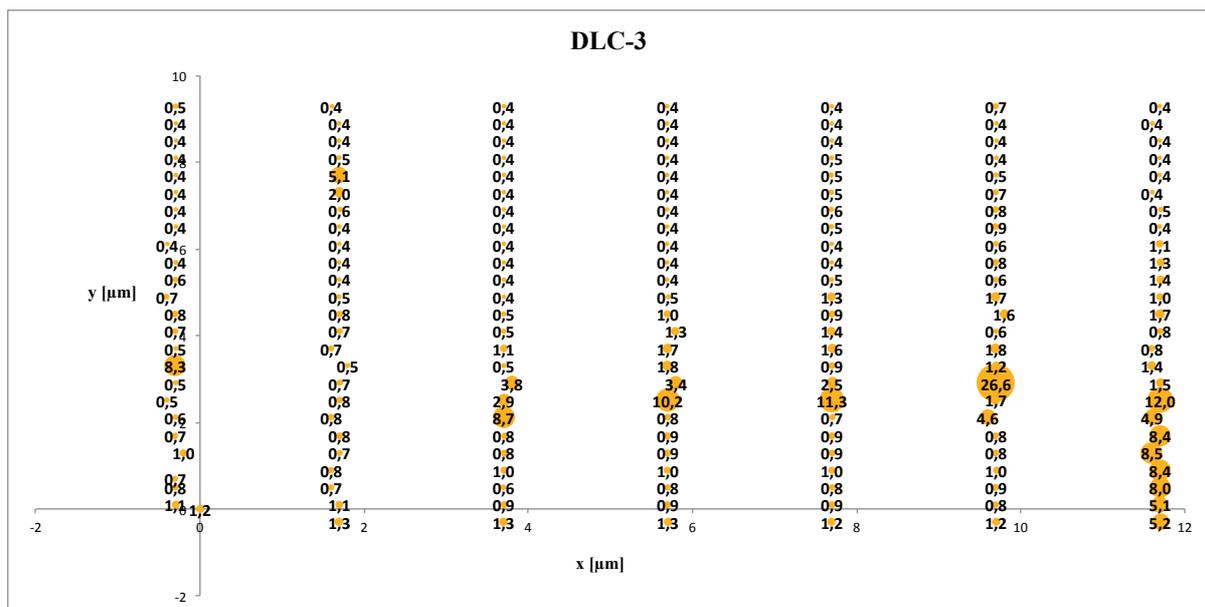


Figura 6.18 Griglia di nano-indentazione eseguita con la punta cube-corner sul campione DLC-3.

L'omogeneità dell'interfaccia in termini di caratteristiche meccaniche è risultata essere di difficile valutazione in tutti e tre i casi a causa degli spessori esigui dei rivestimenti: le lavorazioni necessarie all'inglobamento in resina e alla lucidatura dei campioni, hanno inoltre determinato delle aree in cui il rivestimento non è presente. Tutto ciò ha costituito delle difficoltà nella ricerca di una zona di continuità in cui eseguire delle prove affidabili.

Nonostante queste problematiche, sporadicamente, si è potuto notare un gradiente decrescente di valori di nano-durezza, a partire dai rivestimenti, che, rimanendo nel campo delle ipotesi, dimostra una buona omogeneità dell'interfaccia e un'adesione efficace.

Per identificare in modo più chiaro e preciso le proprietà meccaniche in termini di durezza dei rivestimenti sono state effettuate con l'indentatore Berkovich delle prove direttamente sui coatings stessi.

I risultati ottenuti hanno confermato l'ipotesi che era stata fatta al termine delle analisi di spettroscopia fotoelettronica. Come si può notare in figura 6.19 il DLC-0 presenta il rivestimento con la maggior durezza con un valore medio superiore ai 20 GPa. Aumentando il contenuto di magnesio nella lega, vi è un andamento decrescente dei valori rilevati con il DLC-1 e il DLC-3 che mostrano durezze simili superiori a 15 GPa ma comunque più basse rispetto al primo caso.

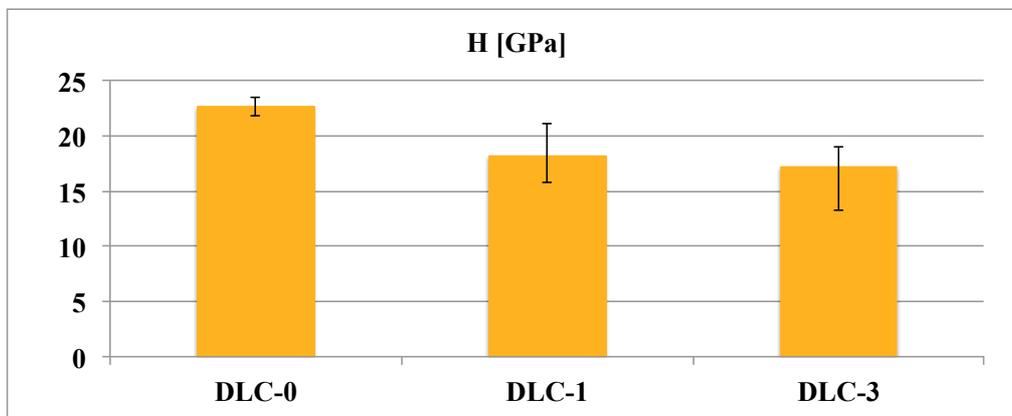


Figura 6.19 Durezze medie superficiali dei rivestimenti DLC depositati sui tre differenti campioni.

Lo stesso andamento è stato riscontrato effettuando delle analisi a carico crescente (figura 6.20). Il DLC-0 mostra infatti un comportamento lineare anche a carichi più elevati con una durezza che si attesta sempre su valori intorno ai 20 GPa. Il DLC-1 e il DLC-3 presentano invece un andamento un po' più oscillante sebbene globalmente la linearità viene comunque mantenuta. Come prima, i valori di quest'ultimi rientrano in un intervallo che va circa da 15 a 20 GPa dimostrando, ancora una volta, il trend peggiorativo delle caratteristiche meccaniche che accompagna l'aumento della percentuale di magnesio all'interno della lega che costituisce il substrato.

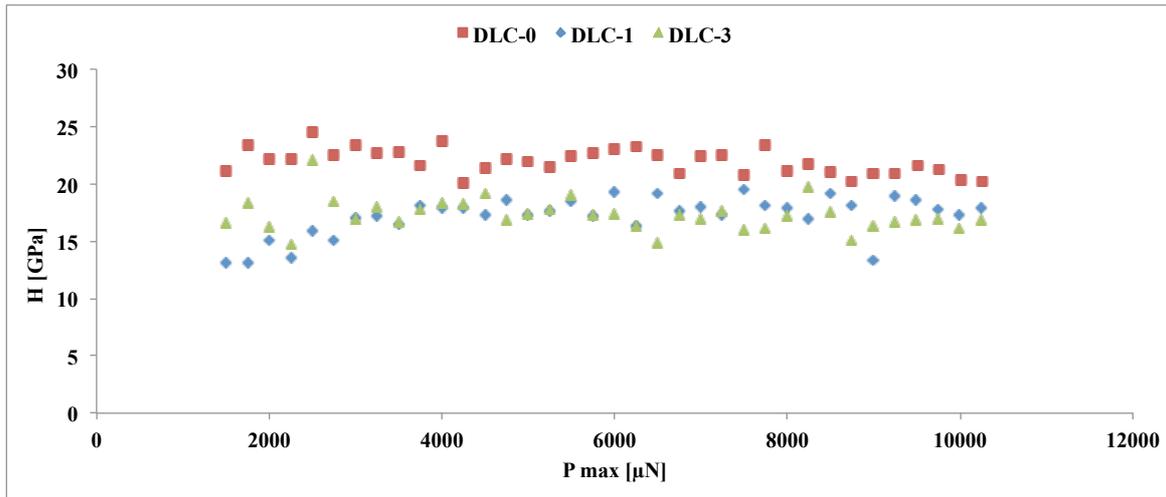


Figura 6.20 Andamento dei valori di durezza dei tre rivestimenti DLC, misurati applicando all'indentatore un carico massimo crescente.

6.2 Prove di calorimetria a scansione differenziale

Le prove di calorimetria a scansione differenziale (DSC) sono state effettuate tramite un analizzatore DSC Setaram TGA 92 16.18. I test sono stati effettuati non per identificare differenze tra leghe a diverso contenuto di magnesio rivestite, ma per individuare la comparsa di eventuali fenomeni di interazione tra questo particolare tipo di lega e il DLC a temperature maggiori di quella ambiente. Per questo motivo sono stati eseguiti test comparativi solamente sulla lega a contenuto di magnesio intermedio (1%wt) rivestita e non.

Gli esiti delle prove non hanno mostrato differenze evidenti nel comportamento della lega autotemperante non rivestita e con coating DLC. L'unica evidenza che può essere sottolineata si verifica dopo circa 275 °C. In figura 6.21 si può infatti osservare che dopo tale temperatura la curva relativa alla lega rivestita presenta un andamento crescente con velocità maggiore rispetto alla lega senza DLC. Il motivo di tale comportamento può essere dovuto al rilascio di idrogeno presente nella microstruttura del rivestimento. Nel paragrafo 4.1.2 si era rilevato un certo tipo di comportamento del DLC in temperatura. Oltre i 200-300 °C infatti questi rivestimenti iniziano a variare la propria microstruttura passando da una forma diamond-like a una graphite-like. Questa trasformazione è dovuta principalmente alla trasformazione di ibridizzazioni sp^3 in sp^2 e al desorbimento sempre maggiore di idrogeno. Avendo le leghe di alluminio una temperatura di fusione tra 500 e 600 °C non si è potuto spingere il test su valori di temperatura più elevati e confermare quindi questa considerazione. Tuttavia in molteplici studi^[58-97] è stato rilevato che tra 450 e 600 °C si ha la completa conversione della struttura del rivestimento, la quale passa da uno stato amorfo a una forma semi-cristallina grafite.

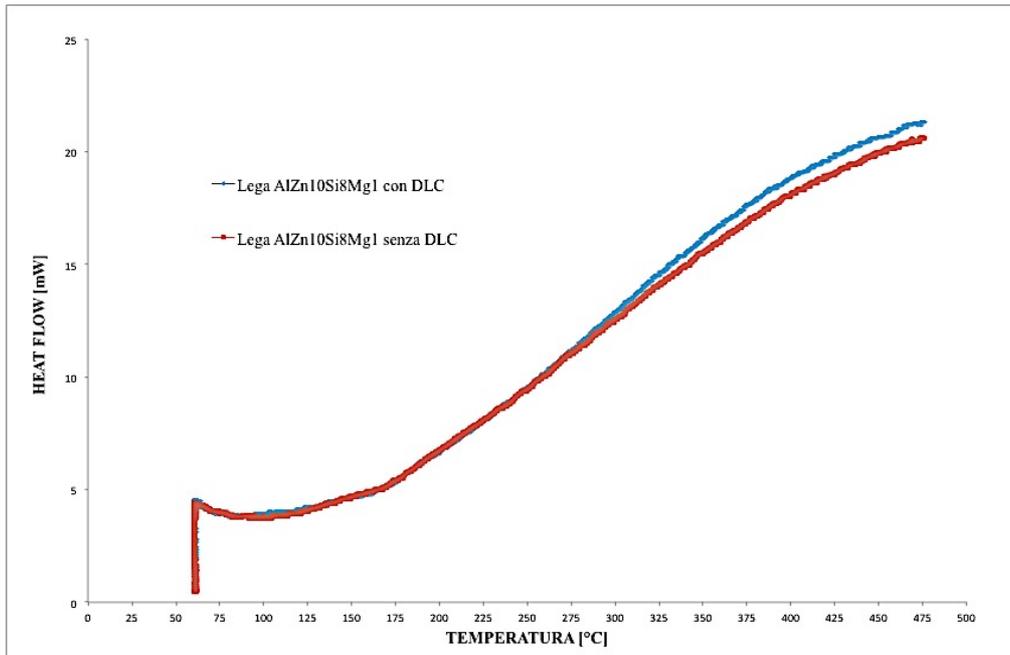


Figura 6.21 Analisi DSC di lega AlZn10Si8Mg1 rivestita (blu) e non (rosso).

6.3 Nano-scratch tests

Siccome i rivestimenti sono stati depositati su campioni di piccola dimensione e di geometria non adatta a effettuare i test convenzionali di usura, in alternativa sono stati effettuati degli scratch tests allo scopo di valutare la capacità dei rivestimenti di resistere allo strisciamento a carico crescente di un indentatore. Per i test è stato utilizzato lo stesso macchinario adottato per le prove di nano-indentazione (Hysitron TI 950 Triboindenter) in quanto dotato della funzionalità di realizzare anche prove di questo genere.

Tramite un'analisi visiva delle tracce rilasciate sui campioni durante la prova, si è potuto quindi fornire una valutazione soggettiva sul possibile comportamento a usura dei diversi sistemi substrato-coating. Ogni campione è stato sottoposto a tre differenti scratch allo scopo di individuare un comportamento generale di ognuno di essi. Da queste prove, è stato possibile ricavare anche valori del COF relativo ai rivestimenti in questione.

Gli scratch sono stati eseguiti lungo la superficie del rivestimento con un carico crescente di indentazione fino a un spostamento di 1000 μm , a cui corrisponde un carico massimo applicato di circa 1000 μN .

Le analisi sul campione DLC-0 hanno mostrato dei risultati interessanti. Per tutti e tre gli scratch infatti si è potuto notare un comportamento quasi perfetto del rivestimento fino a circa metà prova. Dopo 500-600 μm la punta dell'indentatore ha iniziato a lasciare una traccia sul rivestimento fino a quando quest'ultimo non ha ceduto di schianto (figura 6.22).

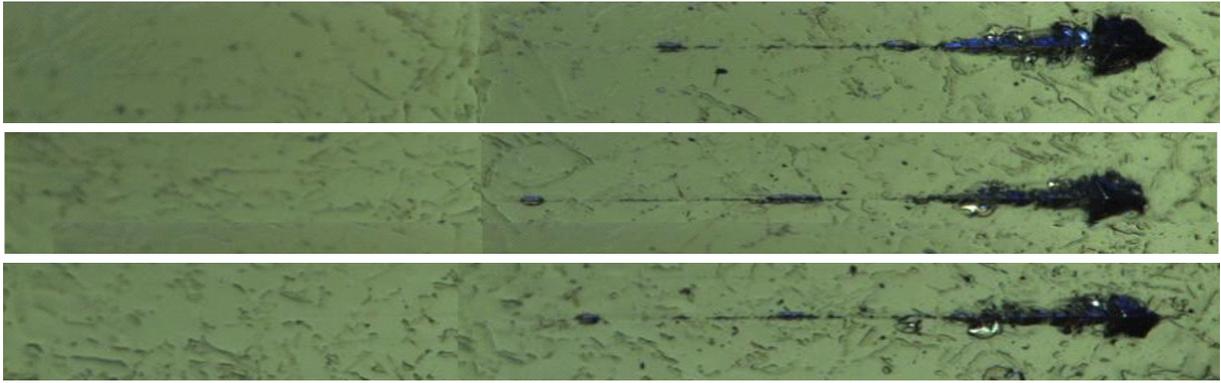


Figura 6.22 Scratch eseguiti sul campione DLC-0.

Per quanto riguarda il DLC-1 (figura 6.23) si è rilevato invece un comportamento differente: in questo caso gli scratch sono già evidenti a carichi inferiori rispetto al caso precedente. Le tracce lasciate dall'indentatore durante la prova sono, in questo caso, evidenti già prima di aver raggiunto 500 μm , tuttavia il comportamento del rivestimento si presenta più stabile e lineare. Solamente al termine del test possono essere evidenziate zone in cui si ha una leggera delaminazione del coating meno evidente rispetto al caso DLC-0.

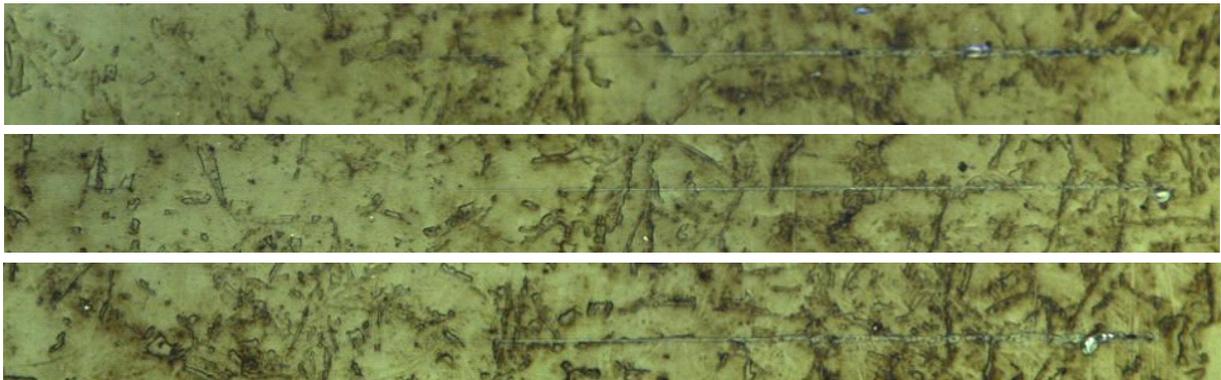


Figura 6.23 Scratch eseguiti sul campione DLC-1.

Considerando infine il DLC-3 (figura 6.24), esso presenta un andamento comparabile con quello del DLC-1. I segni di usura sono infatti visibili già a partire da uno spostamento della punta sulla superficie di circa 300 μm : in questo caso i segni lasciati dall'indentatore appaiono più larghi. Inoltre sono evidenti fenomeni di parziale delaminazione a componenti di carico inferiori rispetto al caso del DLC-1, sebbene non si verificano cedimenti vistosi come nel DLC-0.

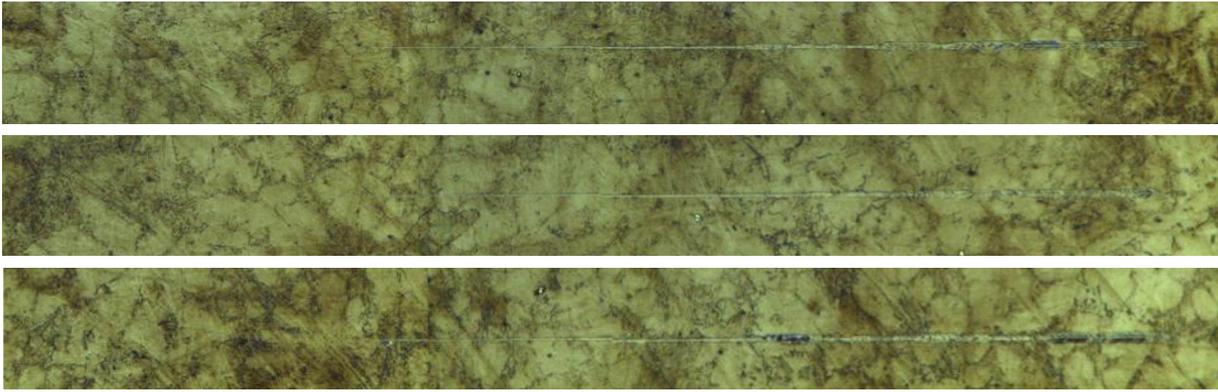


Figura 6.24 Scratch eseguiti sul campione DLC-3.

Esaminando i risultati di questi test e incrociandoli con gli esiti ottenuti con le nanoindentazioni si possono effettuare determinate considerazioni.

Come evidenziato nel paragrafo 6.1.3, il DLC depositato sulla lega a contenuto di magnesio inferiore si dimostra il rivestimento più prestazionale dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche. Tuttavia in queste analisi si è rilevato, in tutte e tre le prove su esso, un cedimento di schianto. Tenendo presente che le leghe di alluminio rappresentano solitamente dei substrati più “morbidi” rispetto ad altre tipologie di lega, si può effettuare l’ipotesi secondo la quale un rivestimento a elevata durezza, sebbene ipoteticamente possa presentare la miglior resistenza a usura, non sia adatto per questo tipo di substrato. L’usura dipende infatti anche dal carico che le due superfici a contatto poste in moto relativo tra loro applicano l’una sull’altra. Un rivestimento caratterizzato da elevata durezza presenta solitamente anche una fragilità evidente: nel caso in cui il coating non sia supportato adeguatamente dal substrato, si può generare il cosiddetto “thin ice effect”, per il quale si ha frammentazione del coating a causa della sua incapacità nel sostenere la deformazione applicata (esattamente come nel caso in cui si applica una pressione su una superficie ghiacciata creatasi sopra lo stesso materiale allo stato liquido).

Questo concetto potrebbe essere in grado di spiegare il comportamento del DLC-0. Al contrario, considerando i provini DLC-1 e DLC-3, essi non presentano questo fenomeno di cedimento: i rivestimenti risultano di durezza inferiore rispetto al caso precedente, sebbene i loro valori non siano comunque comparabili con quelli della lega. Tuttavia, nonostante quest’ultima considerazione, il carico riesce probabilmente a distribuirsi meglio lungo l’interfaccia dal coating al substrato, impedendo in questo modo il cedimento del rivestimento.

Un altro fattore che potrebbe giustificare questo comportamento è la durezza del substrato: negli studi precedenti^[1] era infatti stato evidenziato che un aumento del contenuto di

magnesio in lega, determinava un leggero innalzamento dei valori di durezza. Questo consentirebbe una migliore affinità tra substrato e rivestimento garantendo pertanto una migliore resistenza a usura.

Tenendo in considerazione il DLC-1 e il DLC-3, il primo mostra dei solchi meno larghi ed evidenti rispetto al campione con maggior contenuto di magnesio, probabilmente a causa di valori di durezza maggiori: ne consegue che esso mostra il miglior compromesso tra capacità di sopportazione dei carichi e durezza e quindi anche il comportamento a usura più performante.

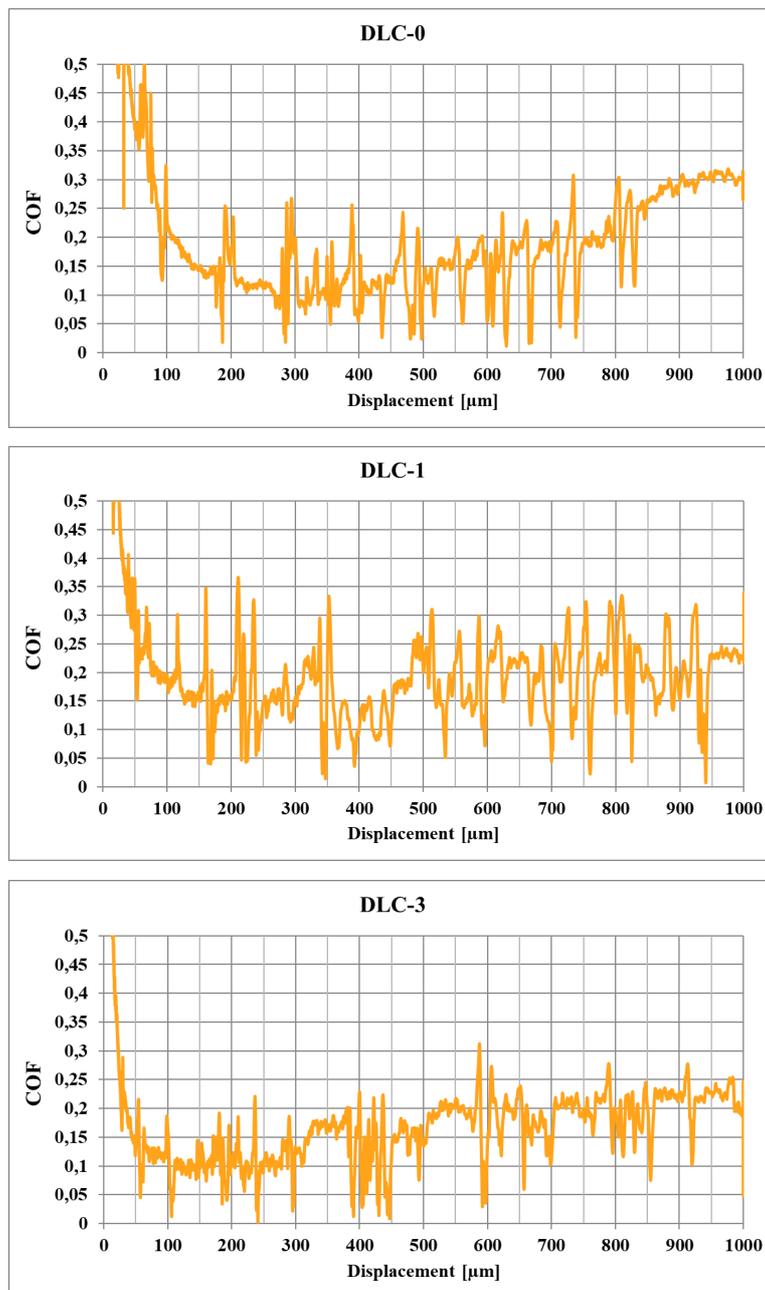


Figura 6.25 Andamento del COF durante le prove di scratch test per il caso DLC-0 (in alto), DLC-1 (in mezzo) e DLC-3 (in basso).

Il coefficiente d'attrito è invece un parametro che è funzione dei primi strati superficiali del rivestimento e che quindi risulta indipendente dal tipo di substrato adottato. In figura 6.25 si può osservare l'andamento del coefficiente d'attrito durante la prova di scratch. Per tutti e tre i campioni si è rilevato un COF medio compreso tra 0,1 e 0,2. Al termine delle prove, i valori rilevati tendono ad aumentare a causa della delaminazione dei rivestimenti e al contatto diretto tra indentatore e substrato. Il fenomeno si presenta in maniera più evidente nel caso del DLC-0 confermando pertanto i risultati ottenuti in precedenza.

6.4 Valutazione dell'efficacia del DLC nella protezione a corrosione

Le prove in corrosione sono state effettuate preparando degli appositi campioni. Dai provini di partenza sono state ricavate delle sezioni di pochi millimetri di spessore con il rivestimento presente su una delle facce. In seguito è stata preparata una soluzione acquosa contenente una concentrazione di NaCl di 50 g/l, all'interno della quale sono stati immessi i campioni in contenitori separati. Questi ultimi sono stati mantenuti a temperatura ambiente per tutta la durata della prova.

Gli effetti dell'esposizione dei provini alla soluzione sono stati valutati in periodi di tempo prefissati, e documentati attraverso immagini prese tramite uno stereomicroscopio Leica MS5. In particolare si è effettuata un'ispezione visiva sulla superficie dei rivestimenti dopo 7, 14 e 20 giorni. Prima di ogni ispezione, i campioni sono stati lavati in acqua demineralizzata e asciugati con getti di aria compressa.

Al termine della prova i campioni sono stati esaminati attraverso delle osservazioni SEM abbinate ad analisi composizionali tramite una sonda EDS (Sonda EDS Oxford Inca Energy). In figura 6.26 viene riportato lo stato dei campioni prima di effettuare i test di corrosione: in particolare l'immagine mostra il provino DLC-0, tuttavia essa può essere presa come riferimento per tutti e tre i casi in quanto, macroscopicamente, la morfologia superficiale è risultata identica.

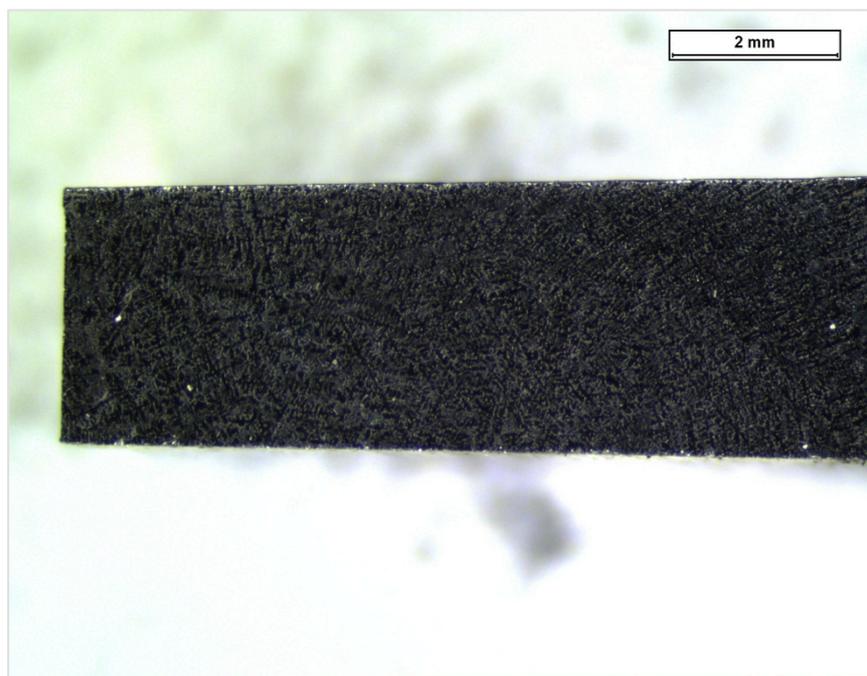


Figura 6.26 Superficie del rivestimento DLC sul campione DLC-0.

Analizzando le immagini in figura 6.27 si nota che dopo 7 giorni i campioni presentano una superficie diversa. Infatti, al di sopra del rivestimento si è depositato parzialmente uno strato superficiale di colore perlaceo, evidenziabile soprattutto nei campioni DLC-0 e DLC-3. Le zone maggiormente ricoperte da questo layer non sembrano essere disposte in maniera casuale. Nonostante ciò il rivestimento non mostra segni di cedimento visibili a occhio nudo. Dopo 14 e 20 giorni il fenomeno di ricoprimento risulta essere più accentuato. Inoltre sembra essere confermata l'ipotesi secondo cui questo layer si dispone in regioni del provino specifiche e, di conseguenza, non dipende dalle condizioni di lavaggio e asciugatura dei provini antecedenti le ispezioni visive.

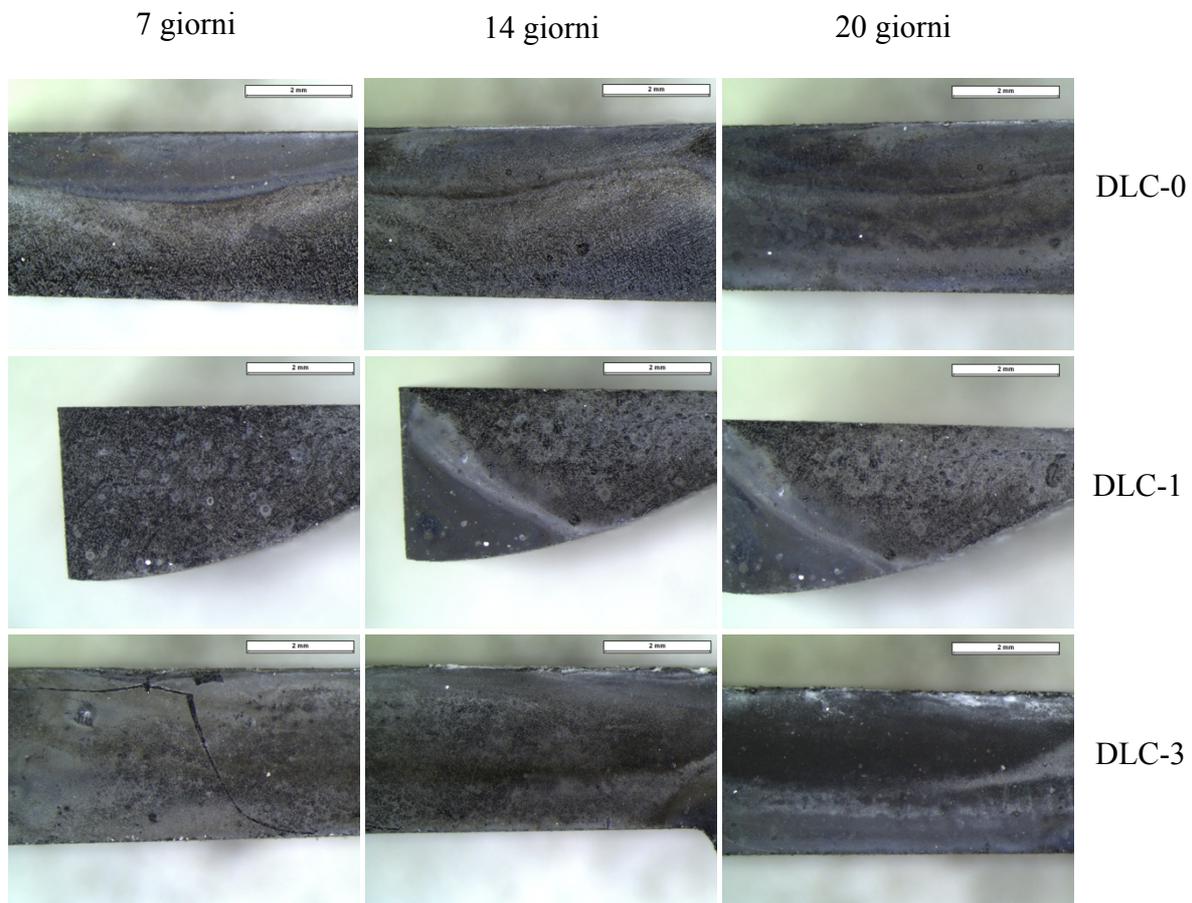


Figura 6.27 Stato della superficie rivestita dei campioni DLC-0, DLC-1 e DLC-3 dopo 7, 14 e 20 giorni di esposizione alla soluzione salina.

Le analisi al microscopio elettronico hanno potuto fornire maggiori dettagli nel comportamento a corrosione in soluzione salina dei vari sistemi substrato-coating. Prima delle prove i rivestimenti DLC si presentavano come nelle immagini in figura 6.28: compatti e densi, sebbene caratterizzati da presenza di difetti, quali porosità, originati probabilmente durante la fase di deposizione. La microstruttura appare uniforme e omogenea e dunque

teoricamente potrebbe costituire un ostacolo efficace per bloccare o almeno rallentare i fenomeni corrosivi.

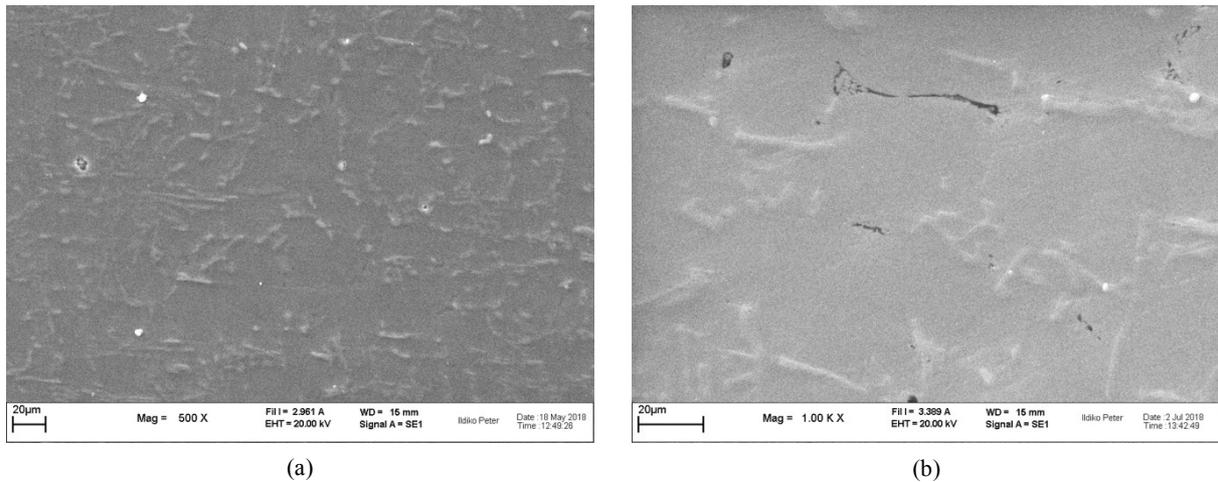


Figura 6.28 Micrografie SEM 500x (a) e 1000x (b) della superficie del rivestimento depositato sul campione DLC-1.

Tuttavia, in seguito ai test di corrosione, si è evidenziata un'intensa frammentazione e cricatura dei rivestimenti. In figura 6.29 si evidenziano gli effetti della soluzione salina sul campione DLC-0.

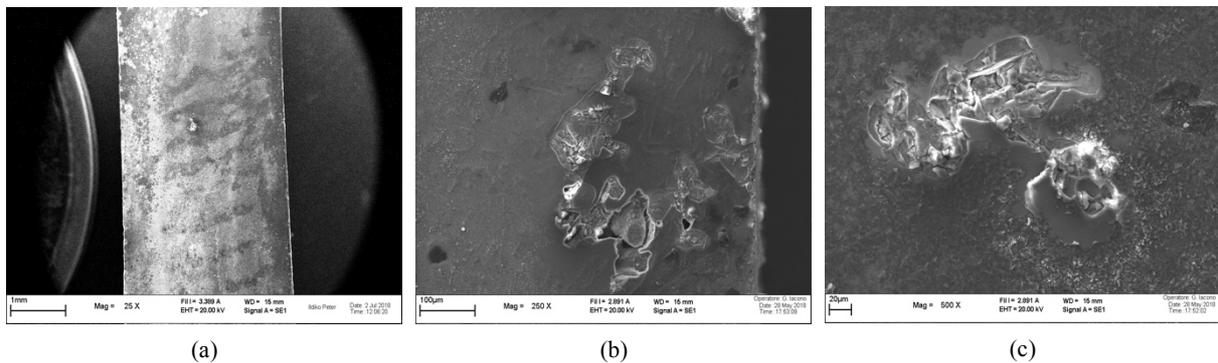


Figura 6.29 Micrografie SEM 25x (a), 250x (b) e 500x (c) della superficie del rivestimento depositato sul campione DLC-0.

La diversità della superficie del rivestimento prima e dopo il test risulta abbastanza evidente. Sebbene abbia mantenuto una discreta integrità strutturale, vi sono numerose zone in cui l'agente corrosivo è penetrato all'interno del rivestimento attaccando maggiormente le zone difettose e generando una frammentazione vistosa dello stesso. La soluzione, sfruttando le difettosità microstrutturali del coating, quali porosità o ritiri in fase di deposizione, ha raggiunto il substrato con il quale ha sviluppato reazioni i cui prodotti di corrosione hanno portato all'origine di stress interni. Le tensioni accumulate, a loro volta, hanno determinato la cricatura nell'intorno delle zone coinvolte, producendo rapidamente, nel sistema, fenomeni di delaminazione. Tuttavia il motivo della frantumazione dei coating non è solamente dovuto

a questo fenomeno, in quanto zone in cui lo strato di ossido è assente mostrano comunque fenomeni di frammentazione.

Per i campioni DLC-1 e DLC-3 (figura 6.30) si è rilevato, in maniera più o meno intensa, un comportamento analogo.

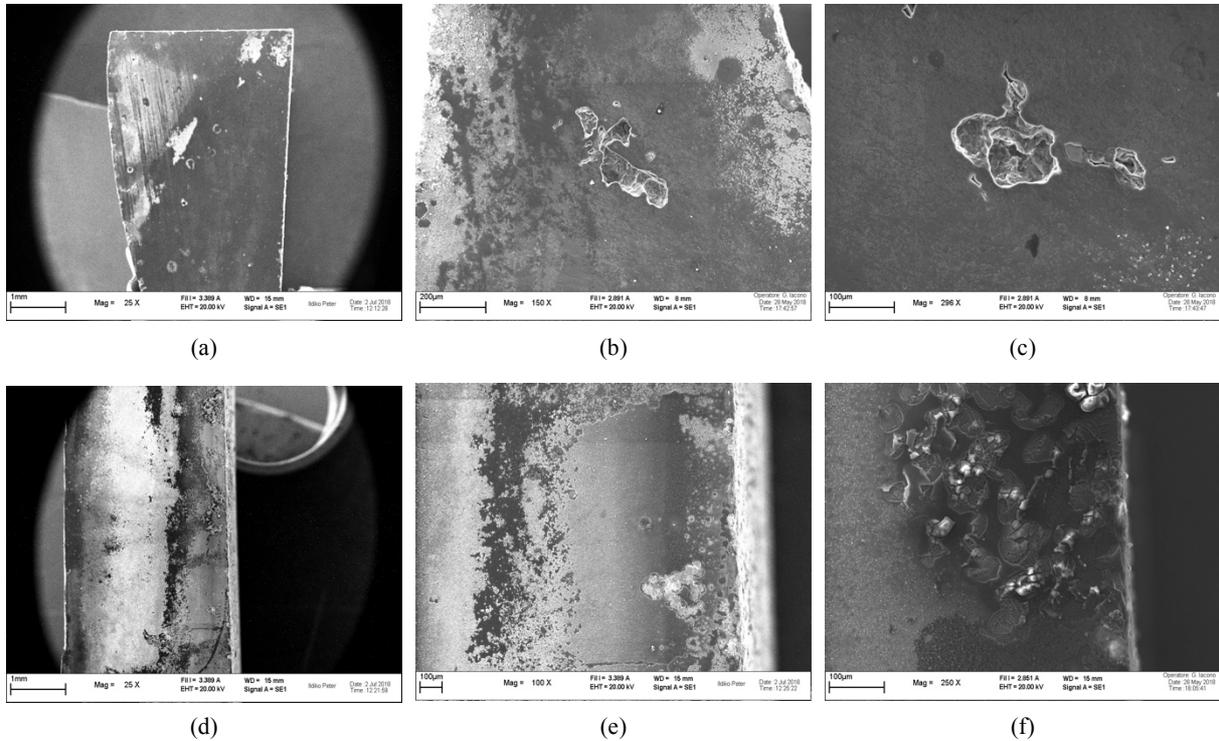


Figura 6.30 Micrografie SEM della superficie del rivestimento depositato sul campione DLC-1 (a, b, c) e della superficie del rivestimento depositato sul campione DLC-3 (d, e, f).

Tramite le osservazioni al SEM, e grazie anche alle analisi composizionali effettuate con la sonda EDS (figura 6.31), è stata inoltre rivelata la natura del layer superficiale che era stato individuato attraverso le immagini ottenute allo stereomicroscopio. A seguito dei test di corrosione si è depositato infatti al di sopra del rivestimento uno strato a elevato contenuto ossigeno. Questo strato di ossido potrebbe costituire un ulteriore ostacolo ai fenomeni di corrosione. Data l'elevata presenza di alluminio si presume che il layer sia costituito da allumina.

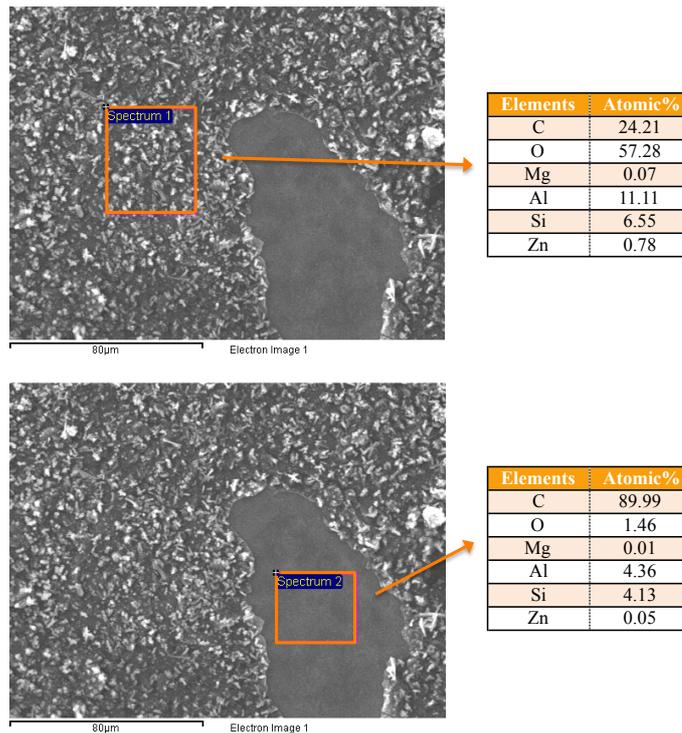


Figura 6.31 Analisi EDS dell'ossido formatosi a seguito delle prove di corrosione (spettro 1) e del rivestimento DLC (spettro 2).

Al di là di questo, questa tipologia di rivestimenti si applica principalmente allo scopo di porre rimedio al problema dell'usura. Tuttavia essi, attraverso una funzione di barriera, possono costituire un'ulteriore possibilità di incrementare le già elevate prestazioni a corrosione delle leghe di alluminio, sebbene non sembrano garantire un impedimento relativamente efficace agli agenti di corrosione.

Capitolo 7

Leghe di alluminio autotemperanti rivestite con TiN

I risultati descritti in questa sezione sono relativi a provini costituiti dalla medesima lega di alluminio autotemperante del caso precedente. Sono mostrati anche qui dati ottenuti da tre campioni, realizzati con leghe AlZn10Si8Mg, AlZn10Si8Mg1 e AlZn10Si8Mg3, a contenuto di magnesio crescente. Differentemente rispetto al caso appena descritto, in cui si è studiato il comportamento del DLC, in questo caso, i campioni sono stati rivestiti con nitrato di titanio (TiN), materiale noto per essere utilizzato prevalentemente come deposito superficiale di utensili per la lavorazione meccanica per asportazione di truciolo.

A differenza del DLC, i rivestimenti TiN sono stati depositati tramite una tecnica di Cathodic Arc Deposition: in particolare è stata adottata una tecnica FCVAD (Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition) già utilizzata in studi precedenti su un'altra tipologia di lega^[83].

La figura 7.1 mostra la strumentazione adottata per la deposizione del TiN.

Prima del processo, i campioni sono stati sottoposti, per 10 minuti, a sputtering locale, utilizzando una sorgente ionica a 0,8 mTorr di pressione, in modo da rendere le superfici dei substrati, idonee a subire il rivestimento.

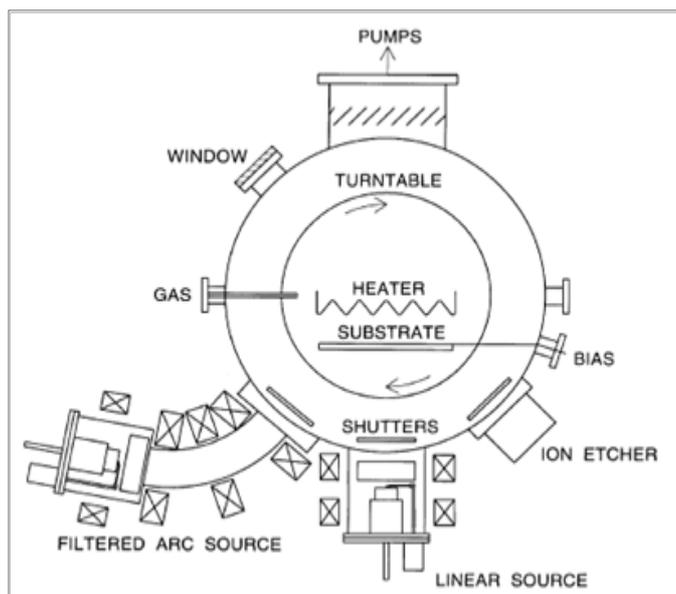


Figura 7.1 Rappresentazione schematica di un sistema FCVAD^[83].

La camera a vuoto è stata portata a una pressione base di 10^{-3} Pa e, durante la deposizione, la pressione è stata tenuta sotto controllo tramite un'apposita valvola. Sono stati adottati dei catodi di titanio puro (99,9%) di 55 mm di diametro. La sorgente è stata, in seguito, fatta operare a 120 A: in queste condizioni la corrente di Ti^+ prodotta nella camera è risultata di 0,8 A. I substrati sono stati scaldati a 300 °C per irraggiamento e la temperatura è stata monitorata tramite una termocoppia. Il supporto per il substrato è stato anch'esso connesso a un alimentatore a corrente continua in modo da polarizzare il campione durante la crescita del film. La tensione nel substrato è stata settata a -100 V. Il gas reattivo, l'azoto, è stato introdotto nel sistema attraverso dei controllori di flusso di massa. La pressione di deposizione è stata poi regolata sui 2,5 mTorr.

Per una migliore comprensibilità, in seguito, i campioni così ottenuti, verranno identificati in modo simile a quanto fatto in precedenza con i provini rivestiti con il DLC. In questo caso avremo le sigle TiN-0, TiN-1 e TiN-3 identificanti, rispettivamente, le leghe AlZn10Si8Mg, AlZn10Si8Mg1 e AlZn10Si8Mg3 rivestite.

Oltre alle differenze individuate nei tre campioni rivestiti con il TiN, in questa sezione si è anche posta l'attenzione sul confronto tra il DLC e il TiN come rivestimenti adatti alla lega di alluminio autotemperante. I termini di confronto sono risultati, evidentemente, i medesimi: capacità d'adesione, continuità, capacità di adattarsi alla rugosità del substrato, proprietà meccaniche, protezione dall'usura e dalla corrosione.

7.1 Analisi microstrutturale dei rivestimenti

I campioni utilizzati per l'analisi microstrutturale dei rivestimenti sono stati ottenuti seguendo le stesse tecniche metallografiche utilizzate per la preparazione dei provini rivestiti con il DLC (paragrafo 7.1).

7.1.1 Analisi visive e composizionali: OM e SEM

Le prove di caratterizzazione, alle quali i campioni sono stati sottoposti, sono le medesime rispetto al caso precedente.

Dalle prime osservazioni al microscopio elettronico si possono notare fin da subito le notevoli differenze che vi sono rispetto al caso precedente dei campioni rivestiti con il DLC. I rivestimenti, infatti, in questo caso, si presentano decisamente più sottili (figura 7.2). La spessore, individuato per tutti e tre i campioni, risulta essere di circa 300-400 nm.

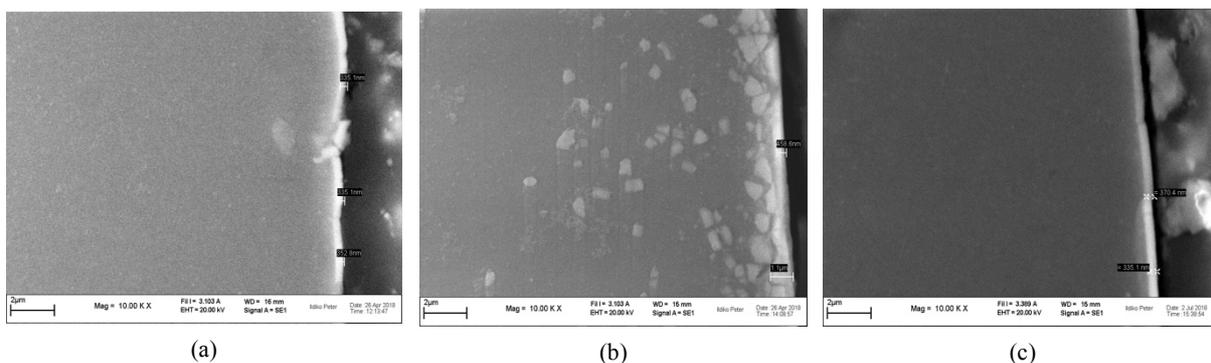


Figura 7.2 Micrografie SEM dei rivestimenti TiN-0 (a), TiN-1 (b) e TiN-3 (c) a 10000x.

Già dalle immagini ottenute al microscopio ottico (figura 7.3) si sono potute evidenziare le differenze che vi sono rispetto al DLC. Se quest'ultimo si presentava omogeneo e abbastanza continuo lungo tutta l'interfaccia a meno di qualche evidente zona di rottura (specie nei casi DLC-1 e DLC-3), i rivestimenti TiN appaiono di minor qualità.

L'adesione appare, a prima vista, molto scarsa. Si individuano poche zone in cui il rivestimento presenta una minima continuità. Si può notare che, dove all'interfaccia sono presenti fasi intermetalliche, il coating abbia avuto più facilità a mantenere una certa integrità strutturale. Ciò accade sia nel provino con lega a contenuto di magnesio inferiore che negli altri due, sebbene nel primo questo fenomeno sia più evidente.

Nel campione TiN-1 (figura 7.3b) è visibile un fenomeno di “spalmamento” del coating verso il cuore del substrato. In questo caso, le lavorazioni meccaniche hanno determinato un'asportazione e una frammentazione evidenti del rivestimento che ha portato alla presenza

di numerose parti di questo lungo la parte di substrato adiacente all'interfaccia.

Un fenomeno simile, ma in maniera decisamente meno evidente si presenta analizzando il terzo campione (figura 7.3c). Nel TiN-3 il rivestimento è stato asportato quasi del tutto dal passaggio del provino attraverso le fasi della lucidatura. Questo denota una resistenza alle sollecitazioni inferiore ai primi due.

Andando a considerare più nel dettaglio i tre campioni attraverso delle immagini SEM e tramite delle analisi composizionali EDS, è possibile analizzare con maggiore cura la natura dei tre rivestimenti TiN.

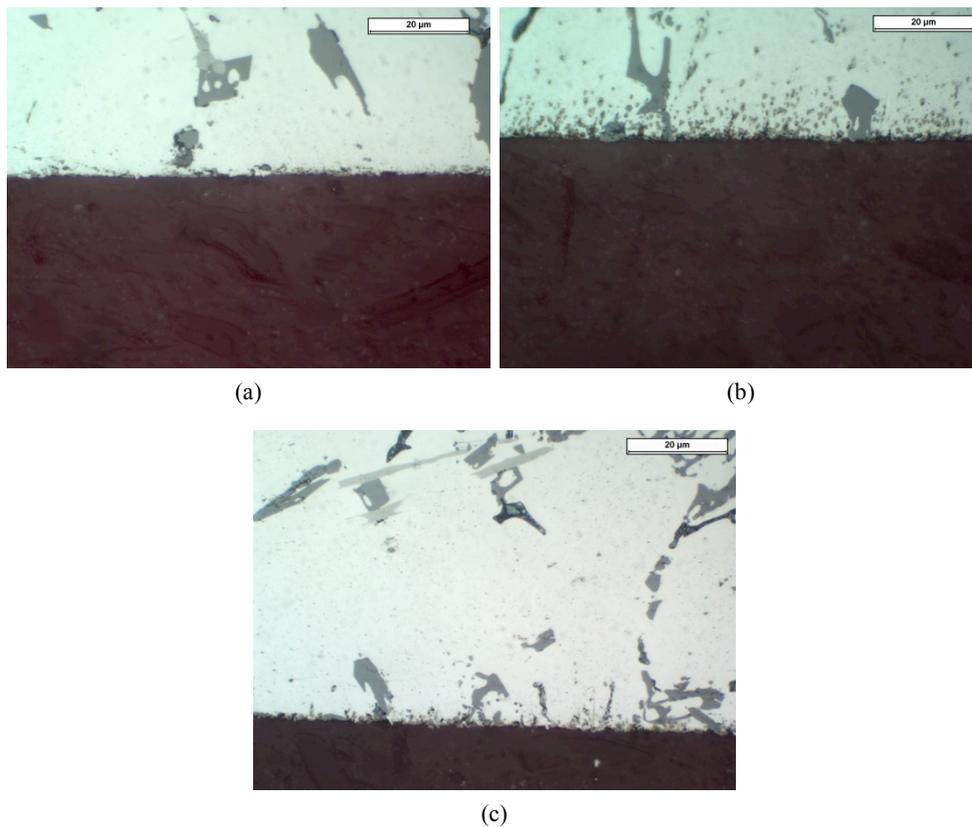


Figura 7.3 Micrografie OM 1000x dei rivestimenti TiN-0 (a), TiN-1 (b) e TiN-3 (c).

Confermando la prima analisi effettuata al microscopio ottico, nelle zone in cui sono presenti intermetallici il rivestimento sembra avere una forza di adesione maggiore rispetto alle zone in cui il contatto avviene con la matrice alluminosa. La figura 7.4 fa riferimento a uno studio composizionale sul campione TiN-0 del caso in questione.

Lo spettro 1 evidenzia, in primo luogo, una grande quantità di carbonio, sinonimo che la misura è viziata, in ogni sua parte, dalla resina di inglobamento circostante. Al di là di questo, la presenza di titanio e azoto dimostra, anche considerando un'analisi visiva, presenza del rivestimento in questa zona. Sono presenti, ovviamente, elementi del substrato, con una particolare predominanza di silicio, il quale rappresenta, dopo il carbonio, l'elemento più

presente. Quest'ultima considerazione è giustificata dalla spettro 2. Esso, infatti, rileva la natura dell'intermetallico in figura come una fase ad alto contenuto di silicio che consente al rivestimento un'adesione migliore al substrato e dunque una resistenza maggiore alle sollecitazioni meccaniche. Al di fuori dell'area superficiale della fase intermetallica vi è una netta diversità nel comportamento del rivestimento: esso appare più discontinuo e soggetto a frantumazione e delaminazione. Il terzo spettro, nonostante faccia riferimento al rivestimento, mostra una percentuale di titanio leggermente inferiore rispetto allo spettro di composizione 1 e una totale assenza di azoto (valori negativi).

È pertanto evidente il peggioramento del coating quando si vanno ad analizzare zone di rivestimento a contatto con la matrice alfa, la cui presenza è confermata dall'alta percentuale di alluminio rilevata nell'ultimo spettro.

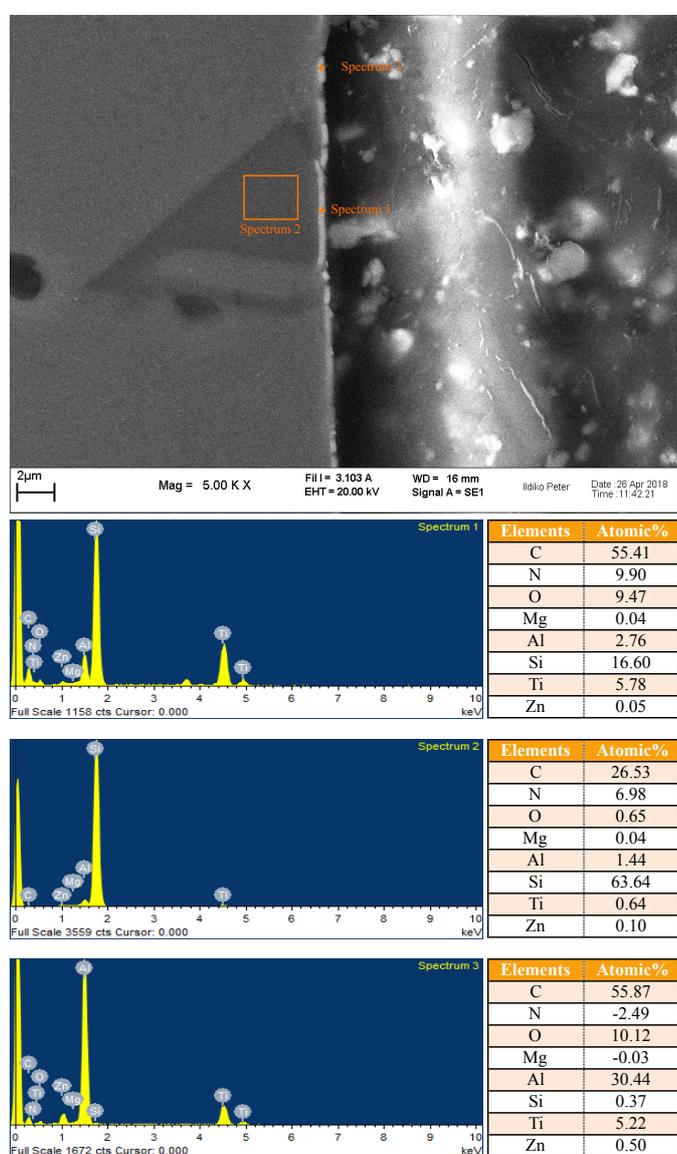


Figura 7.4 Micrografia SEM 5000x del TiN-0 e analisi EDS del rivestimento (spettro 1, spettro 3), e della fase intermetallica (spettro 2).

Tuttavia, vi sono anche porzioni di superficie in cui il TiN, a contatto con la matrice della lega, è rimasto adeso al substrato, seppur presentando, anche in questo caso, un'evidente frammentazione (figura 7.5).

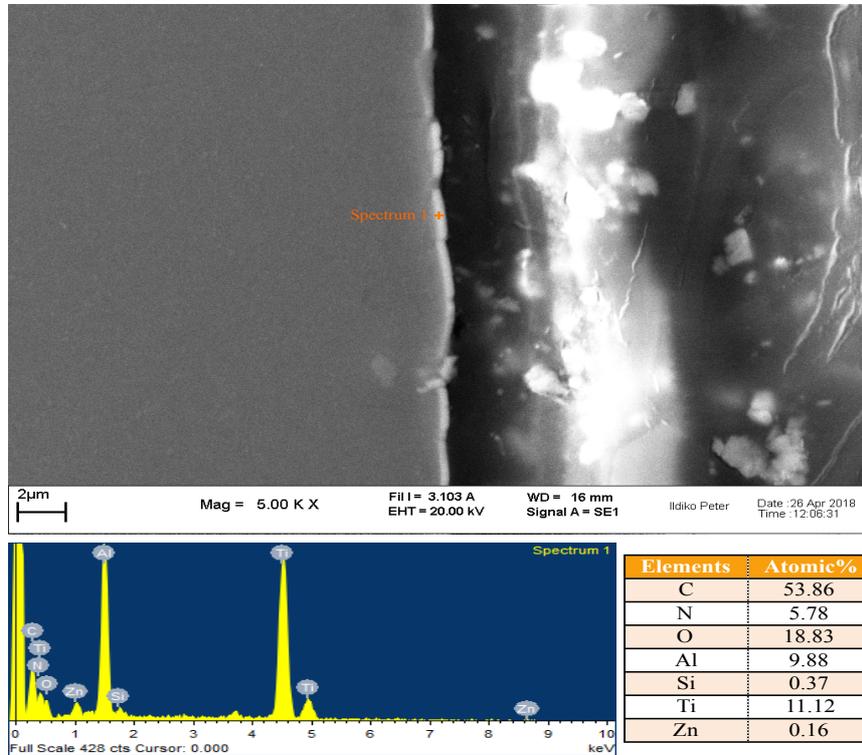


Figura 7.5 Micrografia SEM 5000x e analisi EDS del rivestimento sul campione TiN-0.

Nel TiN-1 (figura 7.6) il rivestimento si presenta molto frantumato, sebbene parte del layer sembra essere rimasta adesa al substrato. Dall'immagine in figura si può dedurre che durante le lavorazioni meccaniche a cui il campione è stato sottoposto (taglio, carte abrasive e panni micrometrici per la lucidatura) parte del rivestimento sia stata frantumata e che i frammenti generati nel processo si siano depositati verso in bulk del substrato. In seguito questi sono stati trascinati in direzione parallela all'interfaccia formando dei solchi sul substrato, come evidenziato dalle frecce in figura.

Dagli spettri delle analisi EDS, è stato possibile confermare la natura dei frammenti individuati lontano dall'interfaccia. Entrambe le analisi infatti mostrano la presenza sia di titanio che di azoto, oltre agli elementi della lega come l'alluminio che, ovviamente, aumenta sensibilmente man mano che ci si allontana dal bordo.

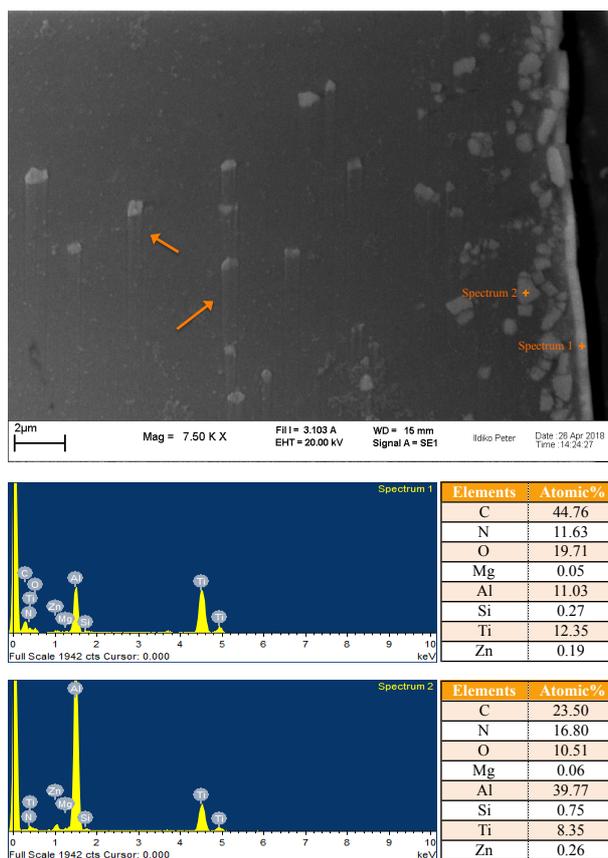


Figura 7.6 Micrografia SEM 7500x e analisi EDS del rivestimento sul campione TiN-1.

Andando ad analizzare uno di questi frammenti si è potuto verificare sostanzialmente quanto appena detto (figura 7.7). Tra i soliti elementi della lega, tra i quali l'alluminio rappresenta quello presente in maggiore quantità, rilevati anche a causa delle piccole dimensioni del frammento, l'analisi chimica ha infatti individuato anche la presenza dei costituenti del rivestimento, titanio e azoto.

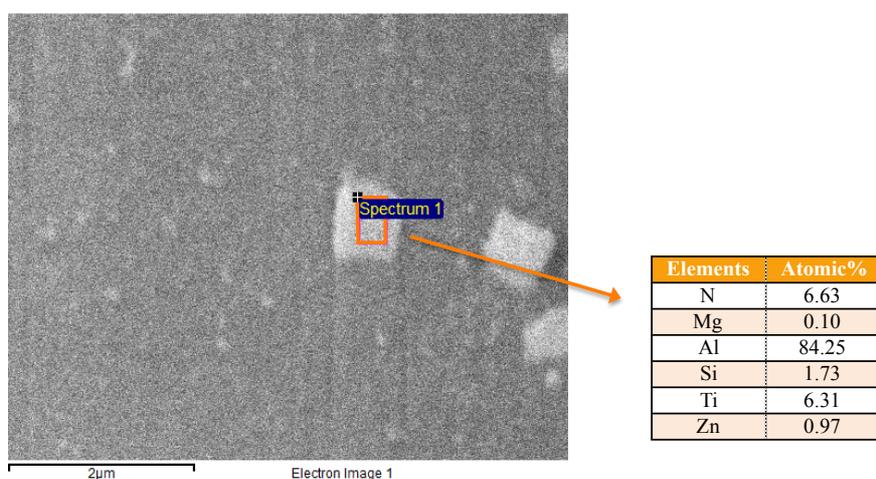


Figura 7.7 Micrografia SEM e analisi EDS di un frammento di rivestimento nel bulk del campione TiN-1.

Prendendo in considerazione il nitruro di titanio depositato sul provino a contenuto di magnesio maggiore, il TiN-3 (figura 7.8), visivamente esso risulta essere il coating in condizioni peggiori. Oltre a presentare numerosi punti di frammentazione, vi sono anche zone in cui il rivestimento è stato completamente rimosso dalla superficie del substrato. Le lavorazioni meccaniche hanno causato un fenomeno di delaminazione e rottura del rivestimento che si può evidenziare lungo tutta l'interfaccia. Vi è dunque un'adesione poco efficace e delle scarse prestazioni in termini di continuità, omogeneità e integrità strutturale. Inoltre, dalle immagini in figura, si possono notare delle zone in cui, conseguentemente ai processi di preparazione del provino, la matrice di alluminio è emersa in superficie superando la "barriera" costituita dal coating ed esponendosi all'esterno. Questo fenomeno, se replicato in applicazioni specifiche, potrebbe vanificare gli obiettivi di aumento di resistenza a usura (e a corrosione) che il rivestimento propone di garantire.

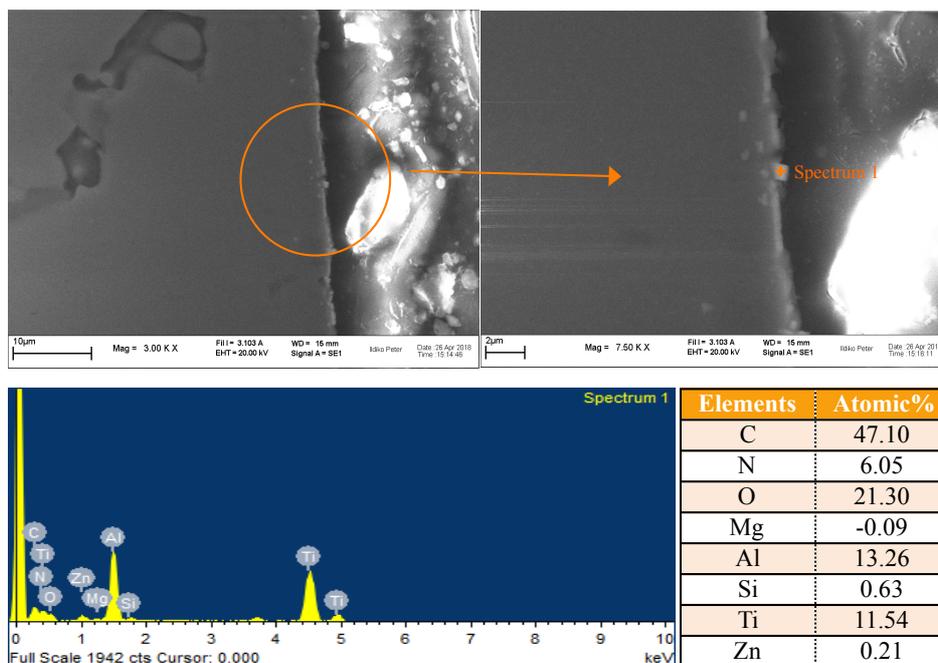


Figura 7.8 Micrografie SEM e analisi EDS del rivestimento sul campione TiN-3.

Riassumendo i risultati ottenuti da queste analisi, il TiN, a un primo impatto visivo, non sembra essere un rivestimento sufficientemente performante per questa tipologia di lega di alluminio autotemperante. I differenti sistemi substrato-coating mostrano delle caratteristiche inferiori rispetto ai corrispondenti con il DLC soprattutto termini di integrità strutturale e di resistenza alle sollecitazioni. Ciò ha determinato, in tutti e tre i provini studiati nella ricerca sperimentale della presente Tesi, una frantumazione del rivestimento, dovuta molto probabilmente alle lavorazioni impiegate nella preparazione dei campioni, ma anche a una

non ottimale applicazione del rivestimento: quest'ultima in particolare potrebbe essere migliorata a seguito di questi studi.

Tenendo conto di queste caratteristiche comuni, il diverso contenuto di magnesio nei substrati ha determinato delle differenze di comportamento dei rivestimenti (figura 7.9).

Il TiN-0 mostra un andamento abbastanza discontinuo. L'adesione appare buona solamente a tratti, ma comunque insufficiente, soprattutto se confrontata con il DLC-0.

Il TiN-1 invece rappresenta il caso più interessante e controverso. Esso mostra il fenomeno di spalmamento del rivestimento già descritto, anche in zone in cui il coating sembra essersi preservato. Ciò porta a effettuare un'ipotesi nella quale il rivestimento, prima di subire lavorazioni, potrebbe aver avuto uno spessore maggiore. Successivamente questo si sarebbe ridotto portando parte del coating, sotto forma di frammenti, a depositarsi lontano dall'interfaccia. Questa considerazione può essere valida per questo particolare caso, ma non è in grado di spiegare lo spessore individuato nel primo campione in quanto non vi si è ritrovata traccia di parti di rivestimento a cuore del provino.

Pertanto risulta essere più valida la teoria secondo la quale i frammenti di rivestimento abbiano perso adesione all'interfaccia e siano stati trascinati da altre zone del campione in fase di lucidatura. In ogni caso, tra i rivestimenti TiN, questo sembra presentare la migliore integrità strutturale e resistenza alle sollecitazioni.

Nel TiN-3 vi sono molte zone in cui il rivestimento si è distaccato dal substrato, esibendo pertanto una scarsa adesione. Proprio per questo esso presenta un carattere discontinuo e irregolare ancora più accentuato rispetto agli altri due campioni. Inoltre anche qui si osservano frammenti di rivestimento verso il bulk del substrato sebbene il fenomeno sia molto meno marcato se comparato al caso precedente.

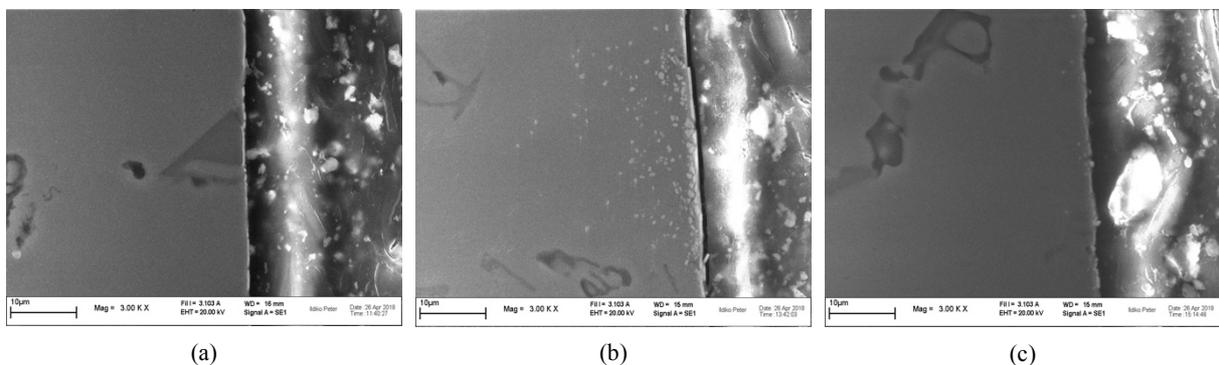


Figura 7.9 Micrografie SEM 3000x dei campioni TiN-0 (a), TiN-1 (b) e TiN-3 (c).

7.1.2 Prove di nano-indentazione

Lo spessore esiguo di questi rivestimenti e la loro discontinuità strutturale hanno determinato delle difficoltà nelle successive analisi: le prove di nano-indentazione svolte lungo l'interfaccia, sia con la punta Berkovich che con la cube-corner, non hanno dato risultati significativi in termini di omogeneità com'era invece accaduto per i campioni DLC.

Per completezza d'informazione vengono riportati comunque i dati relativi alle nano-indentazioni in cui si evidenziano le caratteristiche del substrato già notate in precedenza con l'analisi sui campioni rivestiti con il DLC.

Nella prima parte di questa relazione è stato evidenziato il fatto che, all'aumentare del contenuto di magnesio, si abbia un incremento del numero degli intermetallici e una variazione di forma e dimensione, oltre che di questi, anche delle particelle di miscela eutettica. Pertanto, a livello morfologico, la lega subisce una variazione evidente. Considerando invece la nano-durezza, il fenomeno è meno individuabile.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti con la punta Berkovich (figura 7.10), si rilevano sulla diagonale di analisi, per tutti e tre i campioni, dei valori di durezza di circa 1-3 GPa con incrementi localizzati che raggiungono anche i 10 GPa.

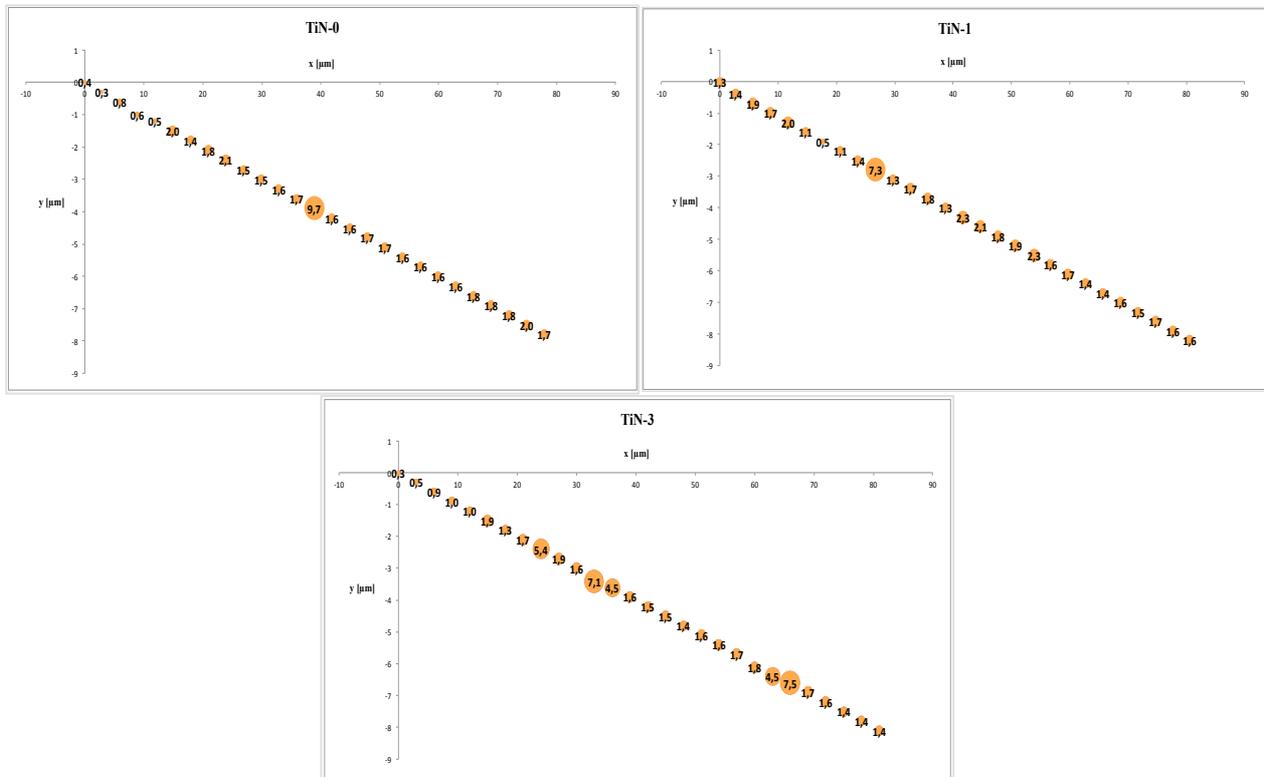


Figura 7.10 Diagonali di nano-indentazione eseguite con la punta Berkovich sul campione TiN-0, TiN-1 e TiN-3.

Analizzando i valori di nano-durezza ottenuti seguendo una griglia di nano-indentazione tramite la cube-corner (figura 7.11), la variazione di struttura morfologica appare più evidente. Si può notare infatti che nelle leghe a percentuale di magnesio inferiore si individuano poche zone abbastanza estese in cui la nano-durezza rilevata supera il valore medio di circa 1-3 GPa.

Nel TiN-3 invece è chiaro come il numero di queste aree a durezza maggiore aumenti a discapito però della loro estensione. Queste considerazioni si traducono pertanto nelle immagini osservate in precedenza (paragrafo 2.6).

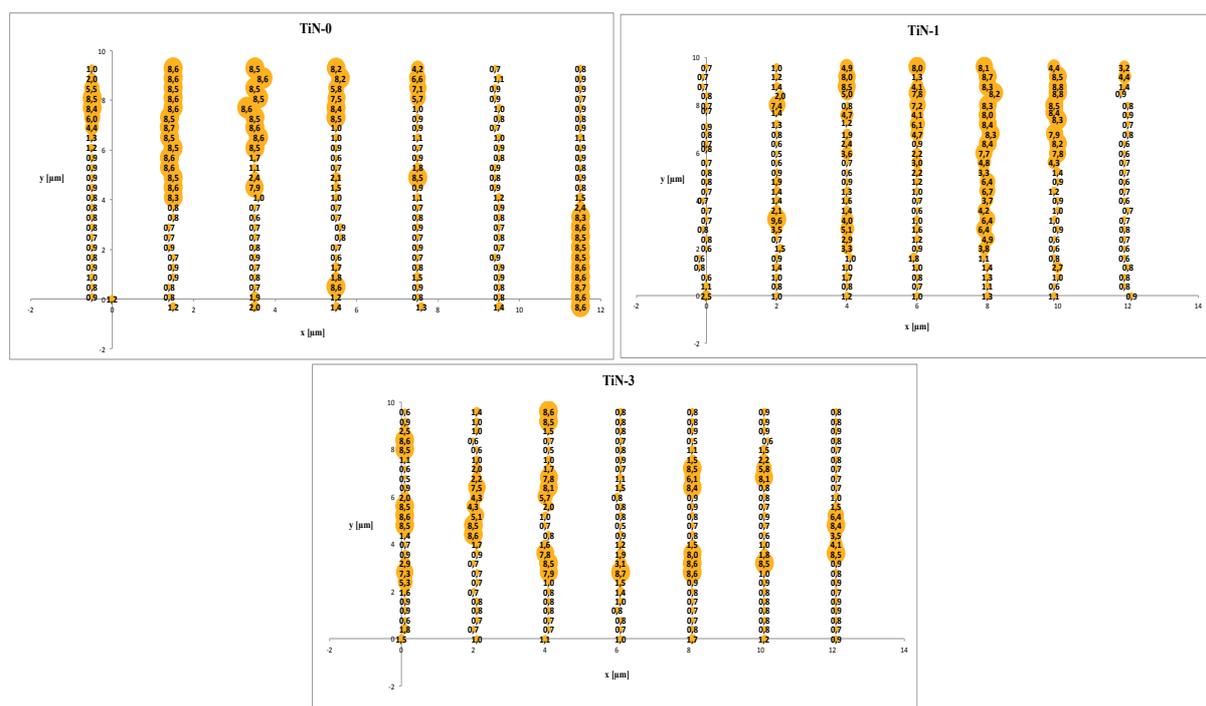


Figura 7.11 Griglie di nano-indentazione eseguite con la punta cube-corner sui campioni TiN-0, TiN-1 e TiN-3.

Di maggiore interesse si sono dimostrate le nano-indentazioni eseguite direttamente sulla superficie dei rivestimenti (figura 7.12) per poter ottenere dei metri comparativi tra i coatings TiN e per poter effettuare un primo confronto in termini di caratteristiche meccaniche tra i due rivestimenti, nitruro di titanio e il diamond-like carbon rispettivamente.

Dai risultati in figura si evidenzia un comportamento decisamente inferiore del TiN rispetto ai rivestimenti DLC. Se nel caso precedente si erano riscontrate durezza nell'intervallo tra 15 e 20 GPa, in questo caso, i valori misurati non superano 5 GPa. In questo caso lo spessore dei rivestimenti svolge un ruolo fondamentale: come si era visto nel paragrafo 7.1.1 i campioni rivestiti con TiN sono caratterizzati da uno spessore del rivestimento di circa 300-400 nm; spessori così esigui fanno sì che durante le prove di nano-indentazione vi sia una forte influenza del substrato che pertanto va a modificare i reali valori di durezza del rivestimento preso singolarmente.

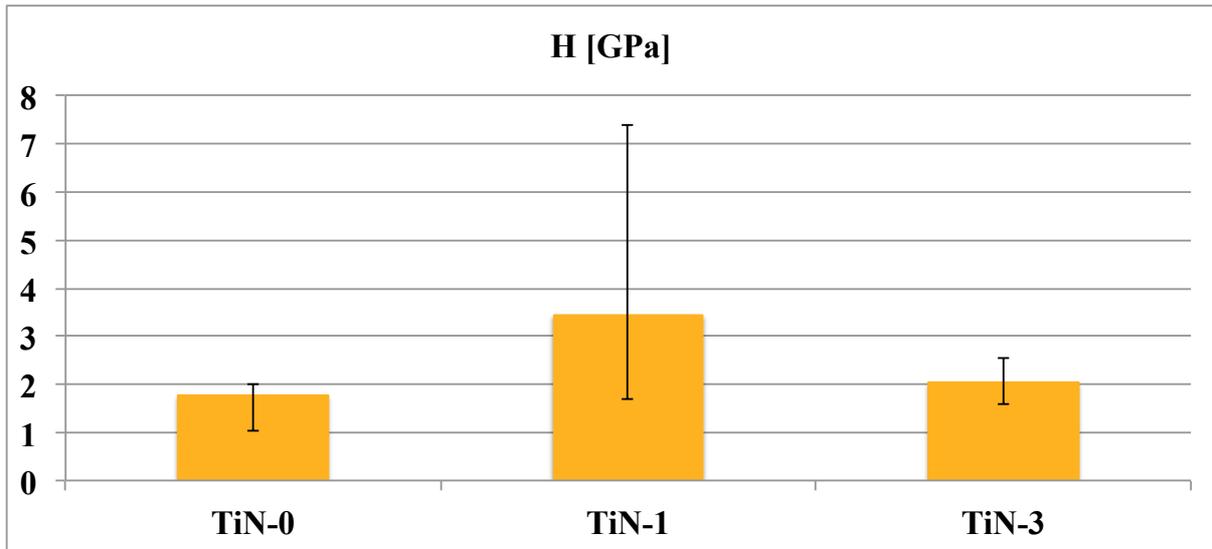


Figura 7.12 Durezze medie superficiali dei rivestimenti TiN depositati sui tre differenti campioni.

Diversamente dalle analisi sui campioni con DLC, i quali presentavano spessori decisamente più elevati che in grande misura eliminavano dalla prova il contributo apportato dal substrato, i valori ottenuti nelle prove sui campioni TiN saranno dunque riferiti principalmente al sistema substrato-coating.

Come si è potuto osservare durante l'analisi visiva in sezione 8.1.1, il TiN depositato sulla lega a contenuto di magnesio intermedio sembra presentare il comportamento migliore tra i tre. Tuttavia, se si osservano i dati ottenuti da una prova a carico crescente (figura 7.13), è evidente un'elevata dispersione dei valori individuati durante la prova sul TiN-1. Questa mancanza di linearità di comportamento rende incerto l'esito del test.

La durezza dei campioni TiN-0 e TiN-3 segue un andamento decrescente e simile all'aumentare del carico applicato e della profondità di indentazione. Tuttavia, subito a bassi carichi, i valori di nano-durezza dei due rivestimenti si attestano su intervalli paragonabili a quelli delle leghe su cui sono depositati.

Le analisi a carico crescente hanno quindi dimostrato quanto detto prima: i reali valori che si riferiscono al solo rivestimento si individuano solamente a carichi molto bassi; aumentando le forze applicate dall'indentatore e, di conseguenza, la profondità di indentazione, l'influenza del substrato risulta sempre più evidente e da ciò nasce il trend decrescente in figura 7.13.

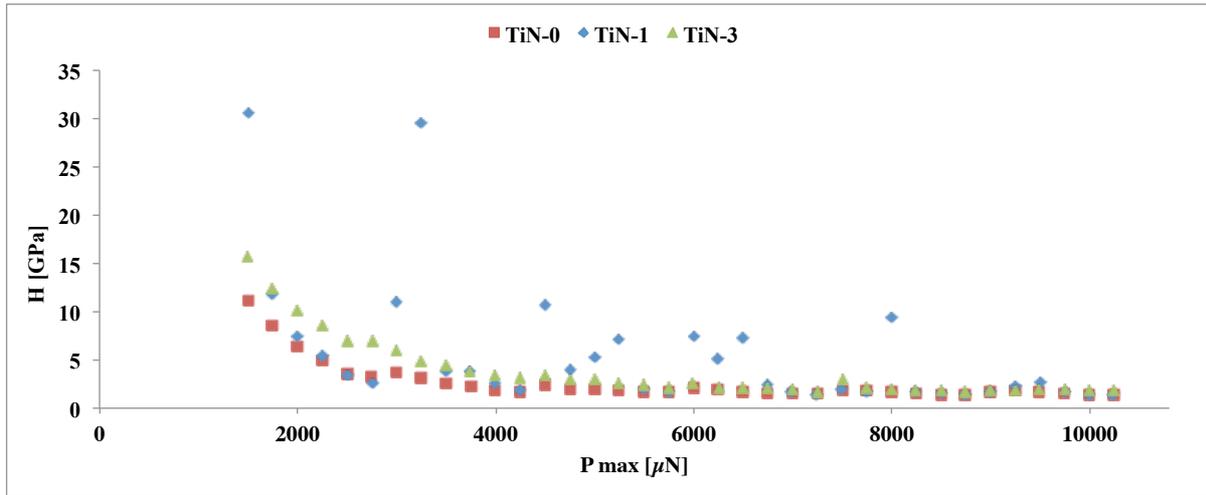


Figura 7.13 Andamento dei valori di durezza dei tre rivestimenti TiN, misurati applicando all'indentatore un carico massimo crescente.

7.2 Prove di calorimetria a scansione differenziale

Il nitruro di titanio è un materiale che presenta una buona stabilità termica. Oltre i 400 °C sono stati evidenziati fenomeni di rilassamento delle tensioni residue, interne al rivestimento stesso, i quali generano un decremento delle prestazioni meccaniche^[98]. Tuttavia, solamente a temperature maggiori si hanno evidenze più marcate di questo fenomeno. Salendo a temperature più elevate, oltre circa 800 °C possono avvenire fenomeni di decomposizione, con conseguente formazione di composti Ti_2N che aumentano la tenacità del rivestimento^[99]. Ne consegue che variazioni evidenti nel comportamento del nitruro di titanio si hanno a temperature che si rivelano non accessibili per le leghe di alluminio, presentando quest'ultime una bassa temperatura di fusione. Per tali motivi, le prove di calorimetria a scansione differenziale sui campioni TiN sono state considerate non necessarie ai fini di questa ricerca.

7.3 Nano-scratch tests

Le prove per valutare il coefficiente d'attrito e, tramite un'analisi visiva, la resistenza a usura sui campioni rivestiti con nitruro di titanio, sono state effettuate in maniera analoga a quanto avvenuto con i campioni con DLC. Sono stati infatti eseguiti tre scratch per ogni campione anche in questo caso, in modo da poter valutare un comportamento generale dei campioni, non influenzato dalle condizioni locali di rivestimento e substrato.

Analizzando il campione TiN-0 (figura 7.14) si può evidenziare subito una risposta inferiore rispetto ai rivestimenti DLC. I fenomeni di delaminazione iniziano infatti dopo poche

centinaia di μm e continuano all'incrementare del carico producendo un solco di spessore sempre maggiore.

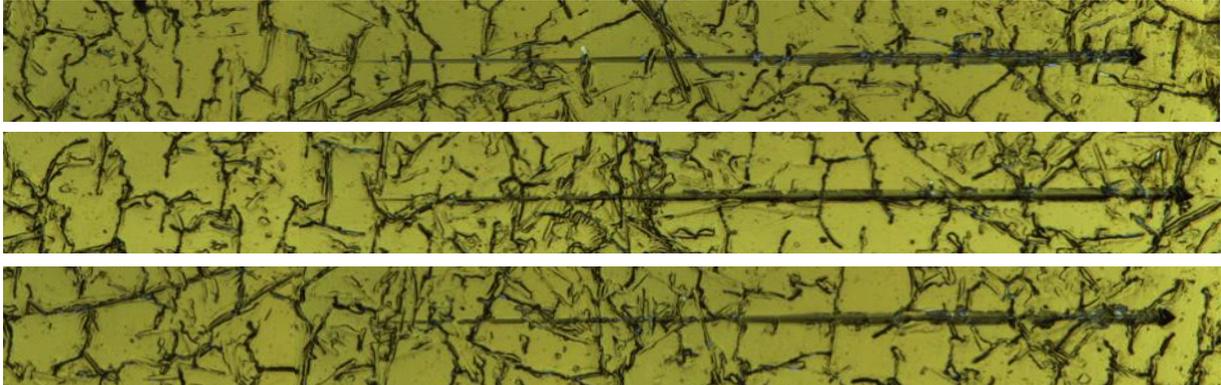


Figura 7.14 Scratch eseguiti sul campione TiN-0.

Nel TiN-1 (figura 7.15) il fenomeno risulta essere ancora più accentuato: al termine della prova, la punta dell'indentatore è completamente penetrata attraverso il rivestimento esponendo, in questo modo, una rilevante porzione della lega sottostante. Per quanto riguarda l'origine della delaminazione, i solchi, anche in questo caso, si manifestano già all'inizio della prova, in condizioni quindi di bassi carichi applicati. Se si tengono in considerazione i risultati ottenuti con le prove di nanoindentazione sui campioni rivestiti con TiN, queste analisi di scratch mostrano a esiti controversi. Nel paragrafo 7.1.2 il TiN-1, sebbene non presentasse valori di durezza particolarmente elevati, era risultato, in questi termini, il migliore tra i tre campioni. Gli scratch test, al contrario, evidenziano un comportamento a usura inferiore rispetto al TiN-0, il quale esibisce degli scratch si evidenti, ma con dimensioni di profondità e larghezza minori.

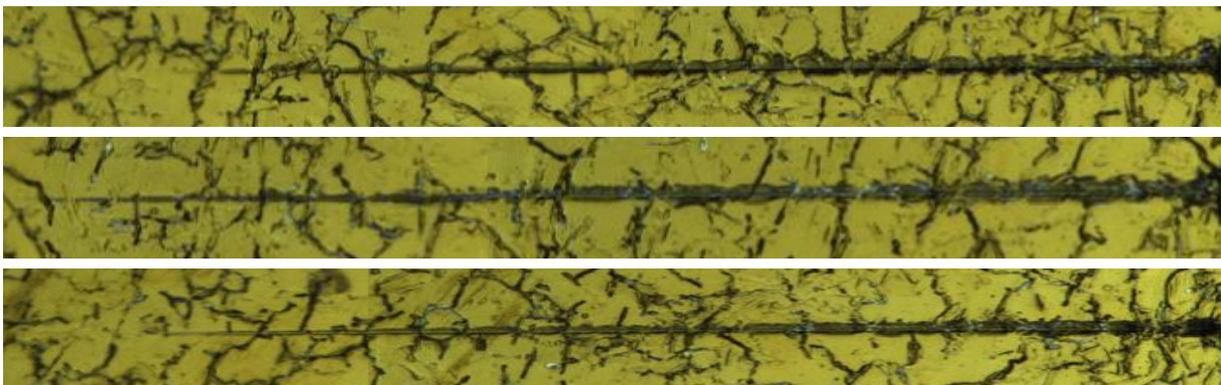


Figura 7.15 Scratch eseguiti sul campione TiN-1.

Il TiN-3 (figura 7.16) mostra un comportamento sostanzialmente analogo al precedente. A bassi carichi di indentazione si possono già individuare i solchi generati dall'indentatore i quali, esattamente come prima, tendono ad ampliarsi man mano che il carico applicato aumenta. Le parti finali degli scratch esibiscono infatti evidenti porzioni di lega sottostante.

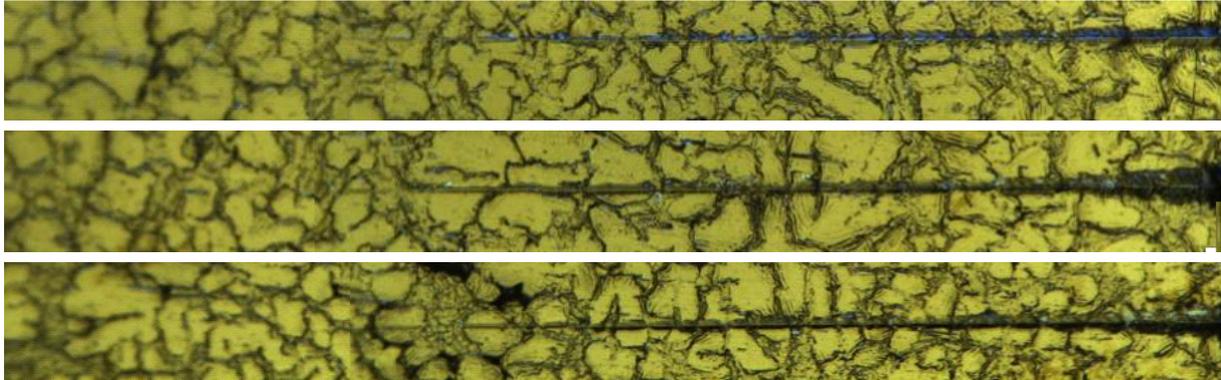


Figura 7.16 Scratch eseguiti sul campione TiN-3.

In generale dunque le prestazioni del nitruro di titanio come rivestimento anti-usura per questa determinata tipologia di leghe appaiono decisamente non sufficienti a garantire un'adeguata protezione ai substrati. Nel caso del TiN-0 si è potuto rilevare una risposta migliore all'azione del nanoindentatore di prova rispetto ai casi dei provini con maggior percentuali di magnesio.

Andando a valutare invece i coefficienti d'attrito (figura 7.17), i valori all'inizio della prova si attestano intorno a 0,2-0,25, dunque leggermente superiori a quelli ottenuti nelle analisi dei provini rivestiti con DLC. Con il procedere dei test, e, di conseguenza, con l'aumentare dei carichi, l'indentatore scava solchi profondi inducendo la delaminazione dei rivestimenti ed entrando in contatto con la lega sottostante. Questo fenomeno genera, in tutti e tre i casi, un andamento crescente dei valori del COF, i quali, al termine della prova risultano essere compresi tra 0,25 e 0,3 per il TiN-0 e il TiN-1, mentre nel TiN-3 si registrano valori del coefficiente d'attrito anche di 0,35.

I dati ottenuti sono pertanto concordi con i valori ritrovati in altri studi sul coefficiente d'attrito del TiN a contatto con materiali differenti dagli acciai^[4].

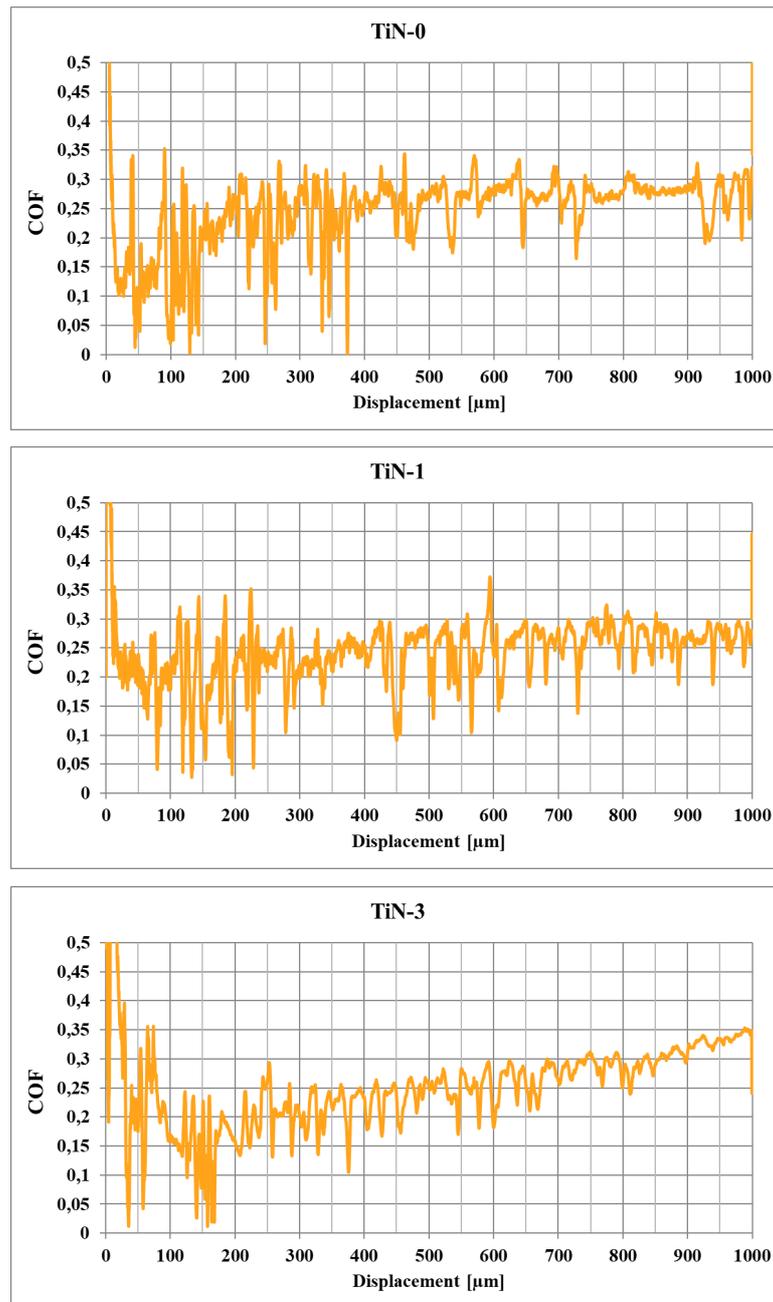


Figura 7.17 Andamento del COF durante le prove di scratch test per il caso TiN-0 (in alto), TiN-1 (in mezzo) e TiN-3 (in basso).

7.4 Valutazione dell'efficacia del TiN nella protezione a corrosione

Per verificare l'efficacia dei rivestimenti TiN dalla protezione ad agenti corrosivi sono state effettuate prove di corrosione analoghe a quelle svolte per i campioni DLC. Le superfici dei campioni sono quindi state valutate dopo 7, 14 e 20 giorni.

In figura 7.18 è mostrato lo stato dei rivestimenti di nitruro di titanio prima della prova di

corrosione. In particolare l'immagine fa riferimento al campione denominato TiN-1, ma costituisce un'immagine esemplificativa anche per gli altri due provini in quanto la superficie rivestita degli altri due campioni si presenta sostanzialmente identica.

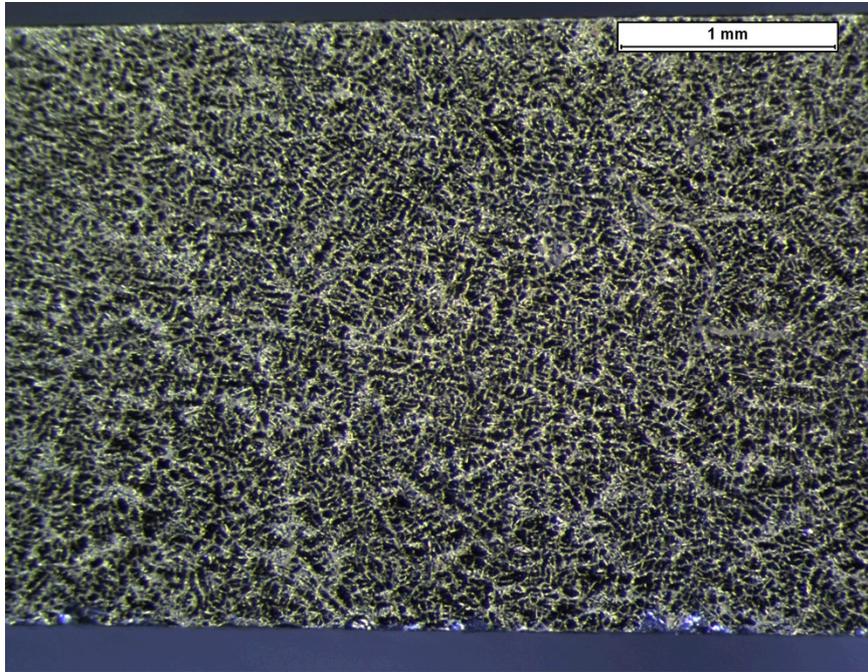


Figura 7.18 Superficie del rivestimento TiN sul campione TiN-1.

Analizzando i provini dopo 7 giorni di esposizione alla soluzione salina (figura 7.19), questi presentano una superficie opacizzata esattamente analoga a quella individuata con i campioni rivestiti con il Diamond-like Carbon. In questo caso l'effetto è evidenziato maggiormente dalle superfici dei campioni TiN-1 e TiN-3.

Dopo 14 e 20 giorni l'effetto risulta essere ancora più accentuato: le aree ricoperte dal layer di ossido rappresentano la quasi totalità della superficie per tutti e tre i campioni. Inoltre, specialmente per il TiN-0 e il TiN-1, al ventesimo giorno sono evidenti difettosità puntuali che potrebbero essere ricondotte a fenomeni di pitting in cui la soluzione, tramite la sua azione corrosiva, ha consentito la generazione di crateri visibili anche a occhio nudo. (giustificare in relazione al contenuto di magnesio, maggiore influenza del substrato, considerando lo spessore minore rispetto al dlc dei rivestimenti)

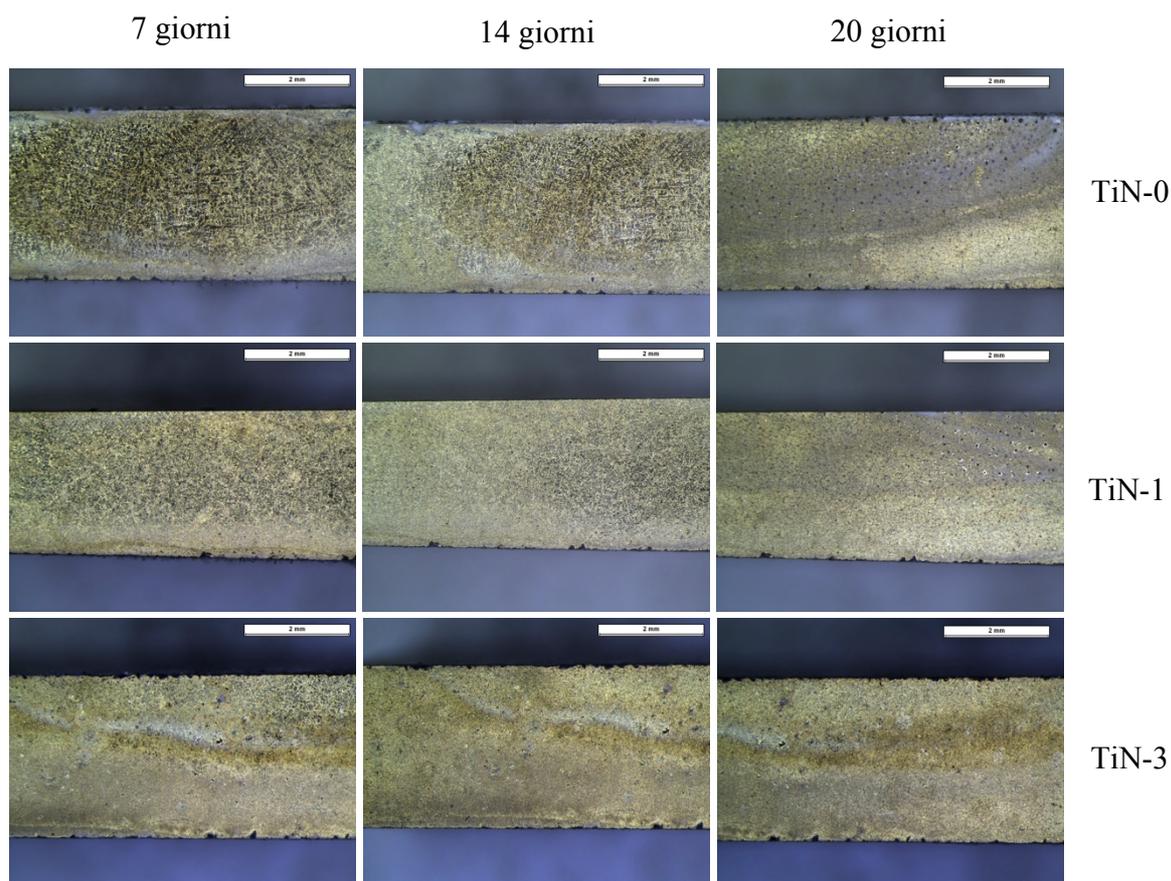


Figura 7.19 Stato della superficie rivestita dei campioni TiN-0, TiN-1 e TiN-3 dopo 7, 14 e 20 giorni di esposizione alla soluzione salina.

Dalle immagini al SEM si può evidenziare come lo stato dei rivestimenti TiN, a seguito delle prove, sia confrontabile con quello dei rivestimenti DLC studiati precedentemente. In figura 7.20 viene mostrata la struttura, sostanzialmente analoga, presentata da tutti e tre i rivestimenti in nitrato di titanio depositati sui differenti substrati prima di eseguire le prove di corrosione. Rispetto al DLC, il TiN mostra una morfologia meno uniforme e meno omogenea. Essendo più sottili e non presentando un interlayer frapposto tra substrati e coatings, quest'ultimi sembrano risentire in modo molto più marcato l'influenza della lega sottostante. La microstruttura, anche per via della diversa tecnica di deposizione utilizzata in confronto al caso precedente, mostra una morfologia "a terrazza" con evidenti zone che mostrano fenomeni di esfoliazione. Nonostante ciò la struttura appare comunque sufficientemente densa e compatta al netto delle porosità originatesi probabilmente in fase di deposizione.

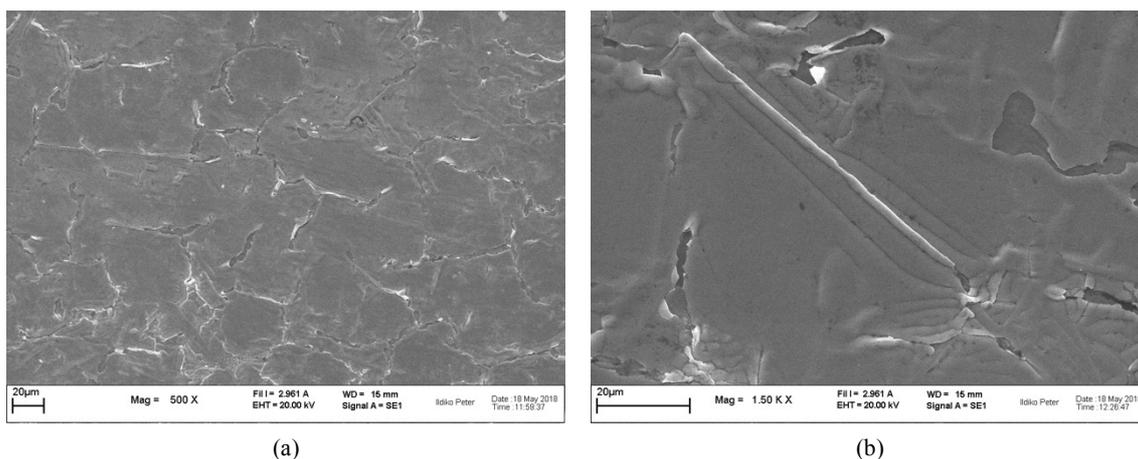


Figura 7.20 Micrografie SEM 500x (a) e 1500x (b) della superficie del rivestimento TiN.

A seguito delle prove di corrosione, la superficie del campione TiN-0 appare come quella riportata nelle immagini a diverso ingrandimento in figura 7.21. I fenomeni di frantumazione, già visti analizzando i provini rivestiti con DLC, in questo caso appaiono leggermente più accentuati.

Il coatings risulta infatti frantumato in numerose porzioni di superficie nelle quali la lega viene esposta agli agenti esterni. È visibile inoltre che, a seconda delle zone prese in considerazione, vi sono condizioni superficiali differenti: in alcune aree infatti il rivestimento appare ricoperto dal layer già visto in precedenza, mentre altre, al netto dei fenomeni di cricatura, presentano verso l'esterno solamente la superficie del coating. Una motivazione di tale comportamento potrebbe risiedere nel fatto che la prova è stata eseguita in assenza di agitazione della soluzione; questo potrebbe aver provocato delle disomogeneità locali di concentrazione della soluzione, che a loro volta avrebbero determinato una diversa esposizione delle superfici dei campioni alla soluzione. Tale teoria consentirebbe di giustificare questo fenomeno, il quale si dimostra una costante di queste leghe di alluminio in quanto era già stato riscontrato nelle analisi precedenti sui campioni DLC.

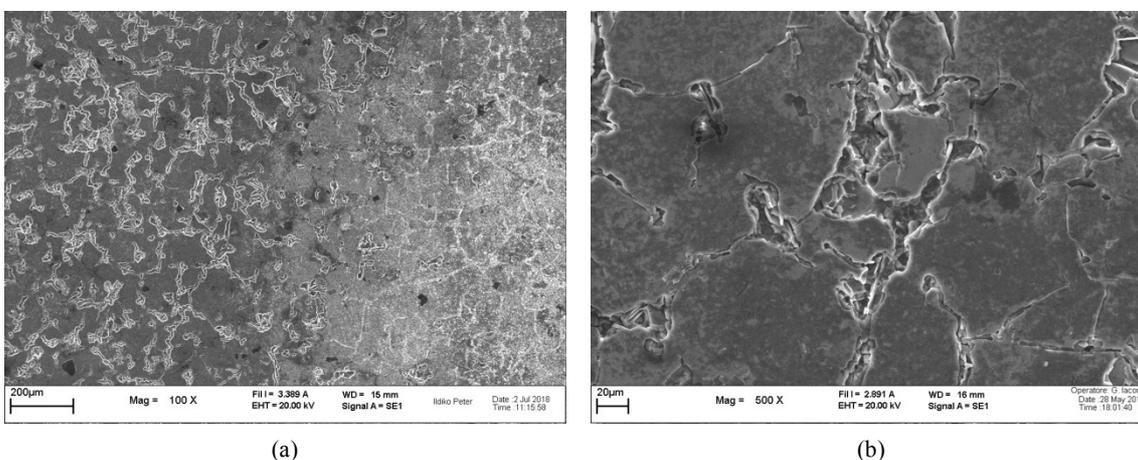


Figura 7.21 Micrografie SEM 100x (a) e 500x (b) della superficie del rivestimento depositato sul campione TiN-0.

Per il TiN-1 e il TiN-3, come evidenziato in figura 7.22, sono stati ottenuti i medesimi risultati. Tuttavia, specialmente nel caso del campione con il più alto contenuto di magnesio la differenza tra le zone ricoperte dall'ossido e quelle senza risulta essere più marcata. Data la natura estremamente sottile dei rivestimenti TiN, il substrato potrebbe aver influenzato gli esiti della prova in maniera più marcata rispetto al caso del DLC determinando quindi delle piccole differenze tra gli strati di nitruro di titanio depositati su campioni a diverso contenuto di magnesio.

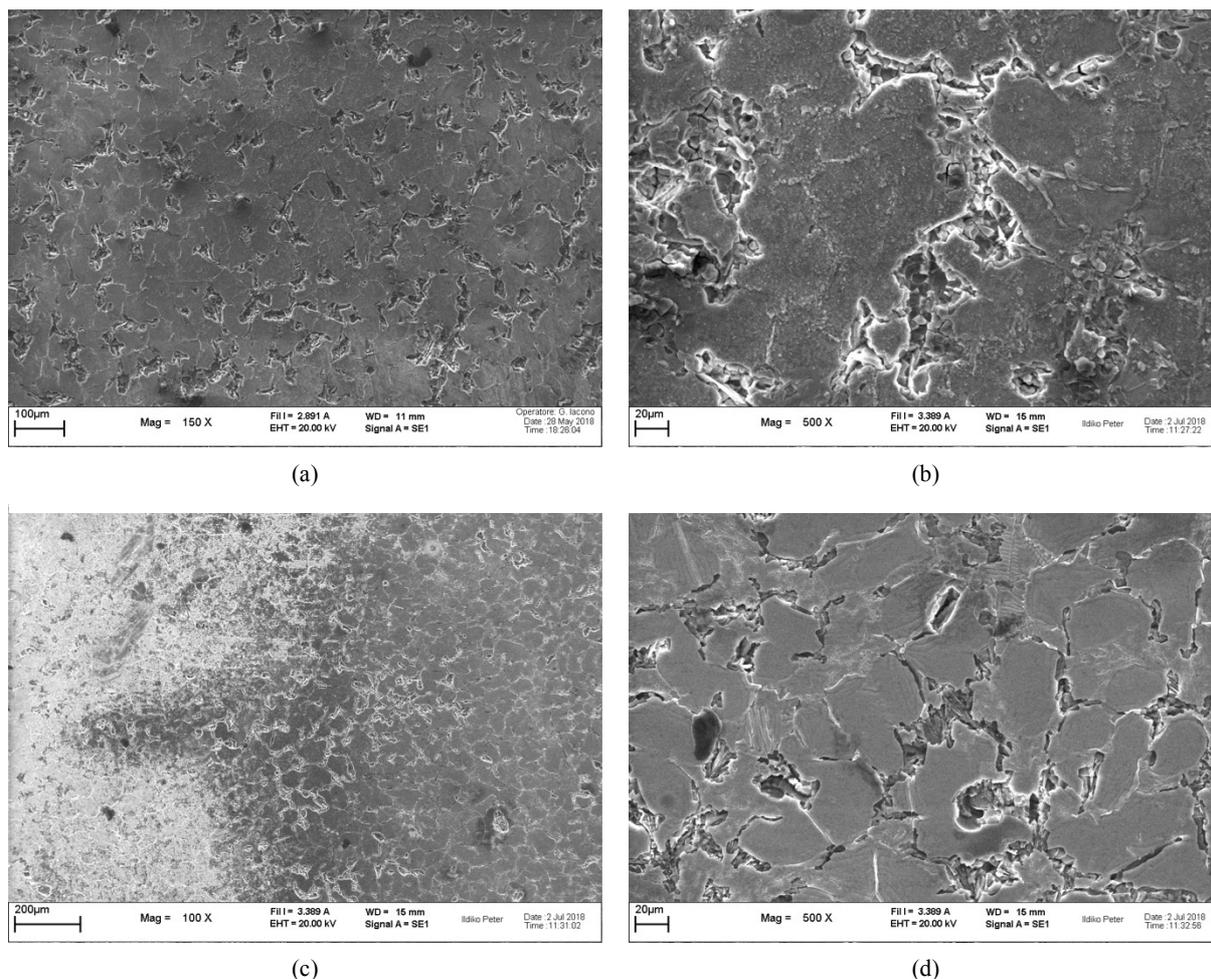


Figura 7.22 Micrografie SEM della superficie del rivestimento depositato sul campione TiN-1 (a, b) e della superficie del rivestimento depositato sul campione TiN-3 (c, d).

Gli studi composizionali (figura 7.23) per verificare la natura del layer formatosi durante la prova, hanno confermato la presenza, in queste zone, di un'elevata percentuale di ossigeno abbinata a discrete quantità di alluminio e titanio (spettro 1). Spostandosi invece in aree che sembrano non mostrare la presenza dell'ossido (spettro 2), si rilevano valori comunque alti di ossigeno, anche se decisamente più ridotti rispetto al caso precedente. Inoltre le quantità di alluminio e titanio sono più elevate, così come quella dell'azoto, che in precedenza non era stato rilevato, indice della presenza del rivestimento.

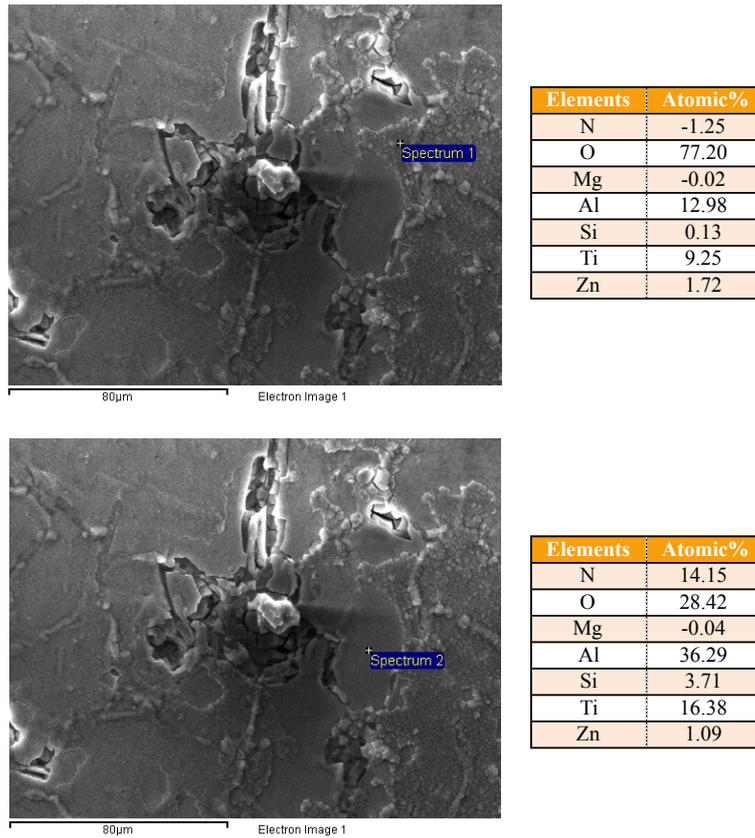


Figura 7.23 Micrografie SEM e analisi EDS dell'ossido (spettro 1) della superficie del rivestimento (spettro 2) del campione TiN-3.

A ingrandimenti maggiori, la differenza tra le zone ricoperte dall'ossido e quelle che non lo presentano (figura 7.24) risulta ancora più accentuata. Tuttavia, in figura 7.24a, si può notare che, nonostante l'assenza dell'ossido, la superficie del rivestimento appare frantumata in numerose aree: pertanto la cricatura con conseguente frantumazione dei rivestimenti, almeno per quanto riguarda il caso del nitruro di titanio, non appare dovuta solamente agli stress interni che la formazione dell'ossido porta con sé.

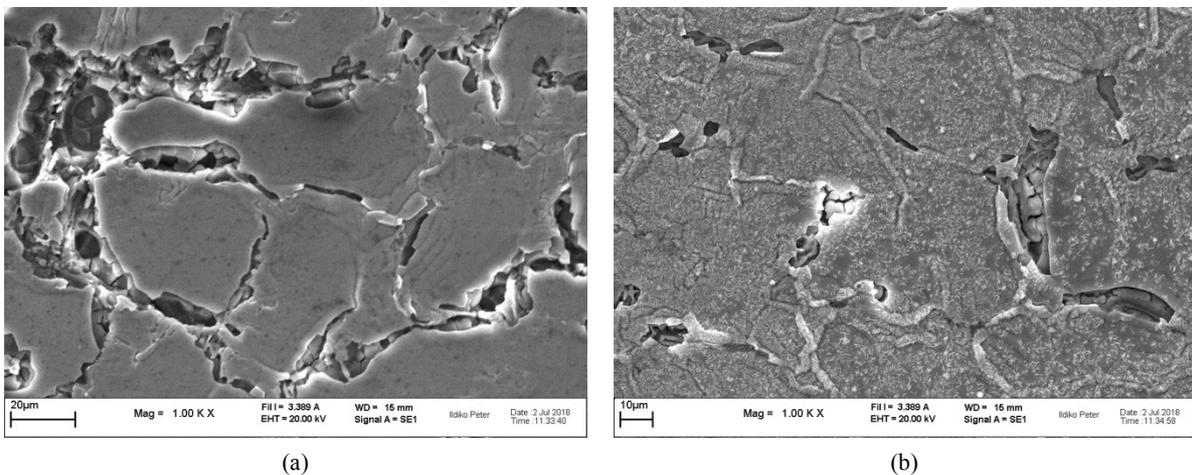


Figura 7.24 Micrografie SEM 1000x del rivestimento del campione TiN-3. Particolari della superficie senza ossido (a) e con esso(b).

A seguito di queste analisi, in generale si può affermare che l'adozione di rivestimenti TiN, per migliorare la resistenza a corrosione delle leghe di alluminio, appare inadeguata. Tuttavia, come nel caso del DLC, un rivestimento ottimale potrebbe rappresentare comunque una barriera di protezione agli agenti corrosivi nella loro azione di deterioramento del substrato, specialmente nel caso in cui si riescano a ottenere densità e compattezze dei coatings elevate.

Conclusioni

L'obiettivo di questa Tesi di laurea era quello di valutare l'efficacia di due diverse tipologie di rivestimento applicate su una particolare lega di alluminio.

Il substrato è una lega di alluminio autotemprante, soggetto di studi precedenti^[1-2], contenente zinco, silicio e magnesio (quest'ultimo in tre percentuali differenti) come elementi alliganti. La particolare proprietà di questa lega consiste nell'ottenimento di elevate caratteristiche meccaniche senza la necessità di effettuare un trattamento termico, in quanto soggetta a invecchiamento naturale, riducendo sia i tempi che i costi di produzione salvaguardando l'ambiente.

Lo studio si è focalizzato sulla valutazione delle caratteristiche dei rivestimenti, al fine di trovare una possibile soluzione ai problemi di usura della lega di alluminio autotemprante. Oltre a questo aspetto si è cercato di valutare anche l'apporto di questi rivestimenti al miglioramento della resistenza a corrosione dei substrati di lega di alluminio.

Nello specifico sono state analizzate le prestazioni di un rivestimento in Diamond-like Carbon, depositato tramite un processo Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, e di uno in nitrato di titanio realizzato con una tecnica Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition. Questi rivestimenti rientrano nella categoria dei cosiddetti "hard coatings" grazie alle loro notevoli caratteristiche di durezza: si possono dimostrare pertanto straordinariamente efficienti nella protezione di un substrato da fenomeni di usura. Tuttavia, la durezza non rappresenta l'unico parametro con cui valutare l'efficacia nell'innalzamento della resistenza a usura di uno strato di rivestimento. Particolarmente importanti risultano anche essere l'affinità con il substrato e quindi anche la capacità di adesione tra i due elementi del sistema.

Inizialmente sono stati valutati i diversi sistemi substrato-coating effettuando una caratterizzazione dei rivestimenti per verificare l'adesione, lo spessore, la continuità e l'integrità strutturale attraverso analisi microscopiche. I risultati ottenuti hanno dimostrato un comportamento nettamente migliore dei rivestimenti DLC rispetto a quelli TiN. Si ricorda il maggiore spessore rilevato nei primi e la presenza di un interlayer di carburo di silicio idrogenato frapposto tra il DLC e i relativi substrati, che ha consentito di migliorare l'adesione tra i due materiali e di ridurre le tipiche tensioni interne al DLC. Tra i rivestimenti in diamond-like carbon, quello che presenta le migliori caratteristiche meccaniche risulta essere il rivestimento depositato sopra il campione a contenuto di magnesio minore. Questi

risultati sono stati confermati sia attraverso analisi XPS, che hanno rilevato nel primo un maggior contenuto di legami C-C, sia tramite prove di nanoindentazione. Quest'ultime, in particolare, hanno anche dimostrato l'aumento di durezza apportato dal DLC al sistema substrato-coating. Avendo uno spessore di circa 1,8 μm (DLC + interlayer), il substrato non influenza le misurazioni a elevati carichi di indentazione. Rispetto a durezze della lega di circa 1-2 GPa rilevate negli studi precedenti, il DLC determina un innalzamento di questa caratteristica a valori superiori a 20 GPa nel caso del provino a minor contenuto di magnesio, mentre negli altri due casi i valori sono leggermente inferiori. Nonostante ciò, gli scratch test a carico crescente eseguiti successivamente hanno mostrato un comportamento a usura inferiore del primo campione, dimostrando il fatto che un rivestimento troppo duro su un substrato come una lega di alluminio (relativamente "morbida") a carichi troppo elevati potrebbe portare alla generazione del cosiddetto "thin ice effect". Questo fenomeno determina una frantumazione del rivestimento in quanto quest'ultimo non è in grado di assorbire la deformazione imposta dal carico senza un adeguato sostegno del substrato. Rivestimenti a durezze inferiori, come nel caso dei provini a contenuto di magnesio intermedio e maggiore, mostrano infatti una risposta migliore all'azione dell'indentatore durante la prova di scratch. Un altro fattore che potrebbe aver determinato queste differenze risiede nei valori di durezza dei substrati. Negli studi precedenti era stato infatti riscontrato che a un aumento del contenuto di magnesio in lega era abbinato un innalzamento di durezza: questo consentirebbe una migliore affinità tra substrato e rivestimento garantendo pertanto una migliore resistenza a usura.

I rivestimenti in nitrato di titanio hanno un comportamento differente rispetto al DLC. In particolare le analisi microstrutturali hanno evidenziato uno spessore decisamente minore (circa 300 μm) e l'assenza di interlayer in tutti e tre i provini, fattore che può aver penalizzato la qualità dei rivestimenti stessi. Dal punto di vista dell'integrità strutturale questi si presentano meno performanti rispetto ai campioni rivestiti con DLC. Essi appaiono infatti meno continui, non omogenei e con vistose zone di frammentazione. In più, le prove di nano-indentazione, a causa dell'esiguo spessore di questi coatings, mostrano dei valori di durezza quasi approssimabili a quelli della lega. Solo a bassissimi carichi, infatti, si possono individuare valori caratteristici del nitrato di titanio; mentre, aumentando la forza di indentazione l'influenza del substrato diventa sempre maggiore fino ad attestare la durezza su valori compresi tra 1 e 2 GPa. La differenza con il DLC, da questo punto di vista, risulta netta, come riportata nella figura sottostante.

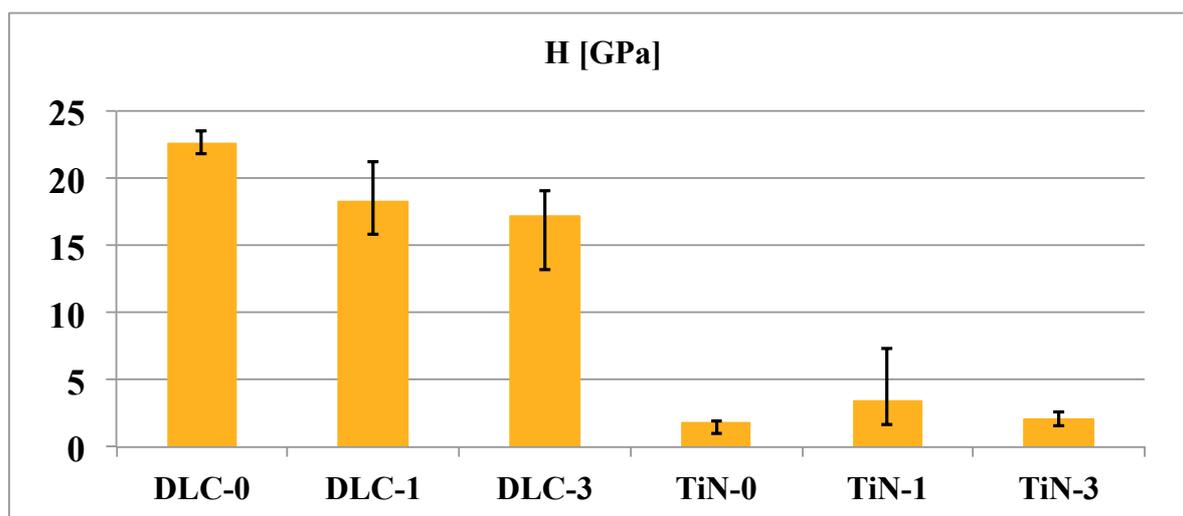


Figura Confronto dei valori di durezza tra i due rivestimenti, DLC e TiN, depositati sulla superficie dei diversi substrati.

Gli scratch test eseguiti sui rivestimenti TiN hanno confermato i risultati provenienti dalle analisi svolte in precedenza. Su tutti e tre i campioni infatti sono stati evidenziati fenomeni di delaminazione anche a bassi carichi.

Le prove di corrosione hanno dimostrato che entrambe le tipologie di rivestimento, se esposte per un determinato periodo di tempo a una soluzione salina, evidenziano fenomeni locali di cricatura dovuti anche in parte alla formazione di prodotti di corrosione che portano alla generazione di stress interni, i quali, in prossimità di difetti di deposizione quali porosità o ritiri, provocano la frantumazione del rivestimento. Da questo punto di vista il comportamento del DLC e del TiN risulta sostanzialmente analogo, sebbene fenomeni più marcati sono stati evidenziati dai rivestimenti in nitrato di titanio. Tuttavia sia il DLC che il TiN possono costituire, in determinate condizioni, un efficace ostacolo alla diffusione di elementi corrosivi verso il substrato.

Al di là dei risultati ottenuti, durante lo studio si è fornita una base di partenza per lo sviluppo di soluzioni in grado di aumentare le prestazioni a usura della lega di alluminio autotemperante, valutando anche l'impatto dei rivestimenti sulla resistenza alla corrosione.

Lo sviluppo della tecnologia dei rivestimenti consente comunque di proporre altre soluzioni rispetto a quelle studiate in questo caso. La deposizione di strutture multi-layer, ad esempio, potrebbe andare incontro alle esigenze sia di resistenza a usura che di resistenza a corrosione. Un'alternativa a questi potrebbe essere rappresentata da rivestimenti graduati.

Lo studio dei rivestimenti si presenta di conseguenza molto vasto: se da una parte vi è la difficoltà nell'individuare la "ricetta" giusta per ogni tipologia di substrato, dall'altra vi è il

grande vantaggio di avere una flessibilità molto elevata che potrebbe consentire di soddisfare esigenze differenti a seconda dei casi in analisi. Specialmente quest'ultima considerazione può spingere gli studi sui rivestimenti alla ricerca di continui progressi in grado di ottimizzare le prestazioni in diversi campi di applicazione, in modo da ridurre gli sprechi e migliorare le performances di numerosi prodotti in lega di alluminio.

Bibliografia e sitografia

- [1] C. Castella, *Self hardening aluminum alloys for automotive applications*, tesi di dottorato, Politecnico di Torino, Facoltà di Ingegneria, XXVII° ciclo, relatore M. Rosso, relatrice I. Peter.
- [2] M. Rosso, I. Peter, C. Castella, R. Molina *Optimization of composition for self-hardening AlZn10Si8Mg alloys*; *Materials Today: Proceedings* 2; p. 4949 – 4956, 2015.
- [3] A. H. Lettington; *Applications of diamond-like carbon thin films*; *Carbon*; Vol. 36, Iss. 5–6, p. 555-560, 1998.
- [4] K. Holmberg, A. Matthews; *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*; 2nd Edition, Elsevier, 2009.
- [5] <http://www.chimica-online.it/composti/allume-di-potassio.htm>
- [6] P.G. Sheasby and R. Pinner; *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys*, 6th Edition, ASM International, 2001.
- [7] <http://www.aluminum.org/aluminum-advantage/history-aluminum>
- [8] J. C. Anderson, K. D. Leaver, P. Leever, R. D. Rawlings; *Materials Science for Engineers*; 5th Edition, Nelson Thornes Ltd, 2003.
- [9] <https://aluminium.org.au/interactive-flowchart/alumina-refining-chart/>
- [10] J.R. Davis; *Alloying: Understanding the Basics*; ASM International; p351-416, 2001.
- [11] J. G. Kaufman, E. L. Rooy; *Aluminum Alloy Castings Properties, Processes, and Applications*; ASM International, 2004.
- [12] R. S. Rana, Rajesh Purohit, S. Das; *Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites*; *International Journal of Scientific and Research Publications*; Vol. 2, Iss. 6, 2012.
- [13] B. De Benedetti; *Dispense del corso “Materiali metallici”*; Dipartimento di Ingegneria chimica e dei materiali, Politecnico di Torino, 2014.

- [14] M. Shamsuzzoha, F. R. Juretzko; *Dual Refinement of primary and eutectic silicon in hyper-eutectic Al-Si alloys*; TMS Annual Meeting; p. 153-162, 2007.
- [15] M. Rosso; *Dispense del corso "Ingegneria delle leghe a elevate prestazioni"*; Dipartimento di Ingegneria chimica e dei materiali, Politecnico di Torino, 2016
- [16] S.Otarawanna, A.K.Dahle; *Fundamentals of Aluminium Metallurgy Production, Processing and Applications*; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; p. 141-154, 2011.
- [17] I. Polmear, D. StJohn, J. Nie, M. Qian; *Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals*; 5th Edition, Elsevier, p. 157-263, 2017.
- [18] J. G. Kaufman; *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*; ASM International, p. 9-22, 2000.
- [19] C. Subramanian; *Wear properties of aluminium-based alloys*; Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys; p. 40-57, 2010.
- [20] D. Ugues; *Dispense del corso "Chimica, fisica e ingegneria delle superfici"*; Dipartimento di Ingegneria chimica e dei materiali, Politecnico di Torino, 2016.
- [21] B. S. Shabel, D. A. Granger, W. G. Truckner; *Friction and Wear of Aluminum-Silicon Alloys*; Friction, Lubrication, and Wear Technology; Vol. 18, p. 785-794, 1992.
- [22] T. S. Eyre; *Wear Resistance of Metals*; Treatise on Materials Science & Technology; Vol. 13, p. 363-442, 1979.
- [23] J. R. Davis; *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*; ASM International, 1999.
- [24] N. Birbilis, B.Hinton; *Fundamentals of Aluminium Metallurgy Production, Processing and Applications*; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; p. 574-604, 2011.
- [25] R. T. Foley; *Localized Corrosion of Aluminum Alloys - A Review*; CORROSION – The Journal of Science and Engineering; Vol. 42, No. 5, p. 277-288, 1986.
- [26] M.A. Pech-Canul, R. Giridharagopal, M.I. Pech-Canul, E.E. Coral-Escobar; *Localized Corrosion Behavior of Al-Si-Mg Alloys Used for Fabrication of Aluminum Matrix Composites*; Journal of Materials Engineering and Performance; Vol. 22, Iss. 12, p. 3922-3932, 2013.

- [27] V. S. Sinyavskii, V. V. Ulanova, V. D. Kalinin; *On the Mechanism of Intergranular Corrosion of Aluminum Alloys*; Protection of Metals; Vol. 40, No. 5, p. 481–490, 2004.
- [28] M. Bobby Kannan, P. Bala Srinivasan, V.S. Raja; *Stress Corrosion Cracking - Theory and Practice*; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; p. 307-340, 2011.
- [29] F. Zeng, Z. Wei, J. Li, C. Li, X. Tan, Z. Zhang, Z. Zheng; *Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys*; Transactions of Nonferrous Metals Society of China; Vol. 21, Iss. 12, p. 2559-2567, 2011.
- [30] C. A. Grubbs; *Anodizing of aluminum*; Metal Finishing; Vol. 99, Supp. 1, p. 478-493, 2001.
- [31] C.R. Brooks; *Heat Treating of Aluminum Alloys*; ASM Handbook, Vol. 4, p. 841-879, 1991.
- [32] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright; *The Science and Engineering of Materials*; 6th Edition, Cengage Learning, 2010.
- [33] E.A. Starke Jr.; *Aluminum alloys: Alloy, Heat Treatment, and Temper Designation*; Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd Edition, p. 106-107, 2001.
- [34] I.Peter, M.Rosso, C.Castella, R.Molina; *Self-hardening alloys for automotive application*; Materials Science Forum, v. 794-796, p. 1221-1226, 2014.
- [35] E. Tillová, E. Ďuriníková, M. Chalupová; *Structural Analysis of secondary AlZn10Si8Mg cast alloy*; Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 17, No. 1, p. 4-10, 2011.
- [36] M. Rosso, I. Peter, C. Castella, S. Lombardo; *Grain refinement of self-hardening aluminum alloys*; Light Metals, Springer, p. 705-710, 2016.
- [37] M.Rosso, I.Peter, C.Castella, R.Molina; *Properties of AlZn10Si8Mg Alloys for High Performances Application*; Light metals, p. 213-218, 2014.
- [38] <http://rheinfelden-alloys.eu/en/alloys/unifont/#un90>
- [39] M. Vicen, P. Fabian, E. Tillová; *Self-Hardening AlZn10Si8Mg Aluminium Alloy as an Alternative Replacement for AlSi7Mg0.3 Aluminium Alloy*; Archives of Foundry Engineering, Vol. 17, Iss. 3, p. 139-142, 2017.
- [40] I. Peter, C. Castella, S. Lombardo, M. Rosso; *Effect of High Temperature Exposure on*

- the Mechanical Properties of Self-Hardening Al-Based Alloy*; Materials Science Forum, Vol. 879, p. 1489-1494, 2017.
- [41] https://www.coatingsworld.com/issues/2018-01-01/view_features/global-coatings-market-overview
- [42] C.H. Stoessel; *Optical coatings for automotive and building applications*, Optical Thin Films and Coatings - From Materials to Applications; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, p. 718-740, 2013.
- [43] D. R. Clarke, S. R. Phillpot; *Thermal barrier coating materials*; Materials Today, Elsevier, Vol. 8, Iss. 6, p. 22-29, 2005.
- [44] M. Khadem, O. V. Penkov, H. Yang, D. Kim; *Tribology of multilayer coatings for wear reduction: a review*; Friction, Vol. 5, Iss. 3, p. 248-262, 2017.
- [45] H. Holleck, V. Schier; *Multilayer PVD coatings for wear protection*; Surface and Coatings Technology, Vols. 76-77, p.328-336, 1995.
- [46] L. Wu, X. Guo, J. Zhang; *Abrasive Resistant Coatings - A Review*; Lubricants, Vol. 2, p.66-89, 2014.
- [47] R. Roberge; *Handbook of Corrosion Engineering Pierre*; McGraw-Hill, 2000.
- [48] V. E. Carter; *Coating Performance*; Metallic Coatings for Corrosion Control; Elsevier, 1977.
- [49] N. Priyanthaa, P. Jayaweera, A. Sanjurjo, K. Lau, F. La, K. Krist; *Corrosion-resistant metallic coatings for applications in highly aggressive environments*; Surface and Coatings Technology, Vols. 163-164, p. 31-36, 2003.
- [50] W. Funke; *Organic Coatings in Corrosion Protection*; Surface Coatings - 2, Elsevier, 1988.
- [51] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann; *Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation*; Electrochimica Acta, Vol. 45, p. 2515–2533, 2000.
- [52] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills; *Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know*; Progress in Organic Coatings, Vol. 102, p. 2–7, 2017.

- [53] A. S. H. Makhlof; *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*; Woodhead publishing series in metals and surface engineering, 2014.
- [54] C. Donnet, A. Erdemir; *Diamond-like Carbon Films: A Historical Overview*; Tribology of Diamond-Like Carbon Films - Fundamentals and Applications, Springer, 2008.
- [55] K. A. H. Al Mahmud, M. A. Kalam, H. H. Masjuki, H. M. Mobarak, N.W. M. Zulkifli; *An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology*; Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 40, Iss. 2, p. 90-118, 2014.
- [56] A. Grill; *Diamond-like carbon: state of the art*; Diamond and Related Materials, Vol. 8, p. 428–434, 1999.
- [57] J. Robertson; *Diamond-like amorphous carbon*; Materials Science and Engineering: R: Reports; Vol. 37, Iss. 4-6, p. 129-281, 2002.
- [58] D.R. Tallant, J.E. Parmeter, M.P. Siegal, R.L. Simpson; *The thermal stability of diamond-like carbon*; Diamond and Related Materials, Vol. 4, p. 191-199, 1995.
- [59] Ali Erdemir; *Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films*; Tribology International; Vol. 37, p. 1005-1012, 2004.
- [60] Y. Qi, E. Konca, A. T. Alpas; *Atmospheric effects on the adhesion and friction between non-hydrogenated DLC coating and aluminum*; Surface Science, Vol. 600, p.2955–2965, 2006.
- [61] J. Andersson, R.A. Erck, A. Erdemir; *Friction of DLC films in different atmospheres*; Wear, Vol. 254, p.1070–1075, 2003.
- [62] E. L. Dalibón, L. Escalada, S. Simison, C. Forsich, D. Heimc, S. P. Brühl; *Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings*; Surface & Coatings Technology, Vol. 312, p. 101–109, 2017.
- [63] Annett Dornera, Bernhard Wielage, Christian Schürer; *Improvement of the corrosion resistance of C/Al-composites by diamond-like carbon coatings*; Thin Solid Films, Vols. 355-356, p. 214-218, 1999.
- [64] N. Moolsradoo, S. Watanabe; *Influence of elements on the corrosion resistance of DLC films*; Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2017, Article ID 3571454, 6 pages, 2017.
- [65] H. Kim, S. Ahna, J. Kima, S. Park, K. Lee; *Corrosion performance of DLC-coated Ti*

- alloy in the simulated body fluid environment*; Diamond & Related Materials, Vol. 14, p. 35–41, 2005.
- [66] A. Grill; *Plasma-deposited diamond-like carbon and related materials*; IBM Journal of Research and Development, Vol. 43, Iss. 1-2, p. 147-161, 1999.
- [67] https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_nitride
- [68] S. Zhang; *TiN coating of tool steels: a review*; Journal of Materials Processing Technology, Vol. 39, p. 165-177, 1993.
- [69] J. Takadom, H. Houmid Bennani; *Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films*; Surface and Coatings Technology, Vol. 96, p. 272-282, 1997.
- [70] E. Posti, I. Nieminen; *Influence of coating thickness on the life of TiN-coated high speed steel cutting tools*; Wear, Vol. 129, p. 273 – 283, 1989.
- [71] M. Winnicki, M. Rutkowska-Gorczyca, A. Baszczuk, A. Małachowska, T. Piwowarczyk, A. Ambroziak; *Corrosion Resistance of Tin Coatings Deposited by Different Methods*; Acta Physica Polonica, Vol. 130, No. 4, p. 1155-1157, 2016.
- [72] I. M. Penttinen, A. S. Korhonen, E. Harju, M. A. Turkia, O. Forsn, E. O. Ristolainen; *Comparison of the corrosion resistance of TiN and (Ti,Al)N coatings*; Surface and Coatings Technology, Vol. 50, p. 161-168; 1992.
- [73] T. F. Page, J. C. Knight; *Factors affecting the tribological behavior of thin hard TiN and TiC coatings*; Surface and Coatings Technology, Vol. 39-40, p. 339- 354, 1989.
- [74] M. K. Samani, X.Z. Ding, N. Khosravian, B. Amin-Ahmadi, Yang Yi, G. Chen, E. C. Neyts, A. Bogaerts, B. K. Tay; *Thermal conductivity of titanium nitride/titanium aluminum nitride multilayer coatings deposited by lateral rotating cathode arc*; Thin Solid Films, Vol. 578, p. 133–138, 2015.
- [75] H. O. Pierson; *Handbook of refractory carbides and nitrides - Properties, Characteristics, Processing and Applications*; Noyes Publications, 1996.
- [76] <https://www.sharrettsplating.com/plating-methods/electroless-plating>
- [77] <http://www.electro-coatings.com/what-is-electroless-nickel.php>
- [78] D. M. Mattox; *Physical vapor deposition (PVD) processes*; Metal Finishing Vol. 97,

- Iss. 1, p. 410-423, 1999.
- [79] P.J. Martin, A. Bendavid; *Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition*; Thin Solid Films, Vol. 394, p. 1-15, 2001.
- [80] A. C. Jones, M. L. Hitchman; *Overview of Chemical Vapour Deposition*; Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications; Royal Society of Chemistry, 2009.
- [81] N. Nelson, R.T. Rakowski, J. Franks, P. Woolliams, P. Weaver, B.J. Jones; *The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD*; Surface & Coatings Technology, Vol. 254, p. 73–78, 2014.
- [82] Y.T. Kima, S.M. Choa, W.S. Choib, B. Hongb, D.H. Yoona; *Dependence of the bonding structure of DLC thin films on the deposition conditions of PECVD method*; Surface and Coatings Technology, Vols. 169-170, p. 291–294, 2003.
- [83] I. Peter, C. Castella, M. Rosso, A. Bendavid, *Development of Protective Coatings for A390 Alloy*; 2015.
- [84] E. R. Petry, C. D. Boeira, F. Cemin, L. M. Leidens, L. T. Bim, D. G. Larrude, M. E. H. Maia da Costa, C. A. Figueroa; *Physicochemical structure of SiCx:H to improve DLC adhesion on steel*; Surface Engineering Vol. 32, Iss. 10, p. 779-785, 2016.
- [85] F. Cemin, L. T. Bim, L. M. Leidens, M. Morales, I. J. R. Baumvol, F. Alvarez, C. A. Figueroa; *Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiCx:H Buffer Layer*; ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 7, Iss, 29, p. 15909–15917, 2015.
- [86] A. K. Gangopadhyay, P. A. Willermet, M. A. Tamor, W. C. Vassel; *Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications – Development of moisture insensitive films having reduced compressive stress*; Tribology International, Vol. 30, No. 1, p. 9-18, 1997.
- [87] A. Grill, B. Meyerson, V. Patel; *Interface modifications for improving the adhesion of a-C:H films to metals*; J. Mater. Res., Vol. 3, Iss.2, p. 214-217, 1988.
- [88] K. T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle; *Plasma assisted CVD for low temperature coatings to improve the wear and corrosion resistance*; Surface and Coatings Technology, Vols. 86-87, p. 498-506, 1996.

- [89] G. Cicero; *Dispense del corso "Chimica, fisica e ingegneria delle superfici"*; Dipartimento di Ingegneria chimica e dei materiali, Politecnico di Torino, 2016.
- [90] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [91] X. B. Yan, T. Xu, S. R. Yang, H. W. Liu, Q. J. Xue; *Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate*; J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 37, p. 2416–2424, 2004.
- [92] P. K. Chu, L. Li; *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*; Materials Chemistry and Physics, Vol. 96, p. 253–277, 2006.
- [93] <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>
- [94] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*; Mechanical Engineering Series, Springer, 2002.
- [95] B. Bhushan; *Handbook of Nanotechnology*; Springer, 2004.
- [96] W. C. Oliver, G. M. Pharr; *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*; J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, 1992.
- [97] X. M. Wu, C. S. Ares Fang, G. R. Yang, I. Hill, T. M. Lu; *X-ray photoelectron spectroscopy study of the atomic structure change of amorphous carbon films annealed in vacuum*; Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 9, p. 2986-2990, 1991.
- [98] W. Herr, E. Broszeit; *The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings*; Surface and Coatings Technology, Vol. 97, p. 335–340, 1997.
- [99] Y. Dong, Y. Yang, Z. Chu, J. Zhang, J. He, D. Yan, D. Li; *Effect of annealing in Ar on the microstructure and properties of thick nano-grained TiN ceramic coatings*; Ceramics International, Vol. 43, p. 9303–9309, 2017.

Ringraziamenti

Nel corso di questi lunghi e intensi anni al Politecnico di Torino mi sono state accanto molte persone, alle quali vorrei dedicare i miei più sinceri ringraziamenti.

Per la preparazione di questa Tesi vorrei innanzitutto ringraziare la Prof.ssa Ildiko Peter e il Prof. Mario Rosso per avermi accompagnato, aiutato e guidato nella giusta direzione, specialmente nei momenti in cui nella mia testa regnava la confusione. Un pensiero altrettanto importante lo vorrei rivolgere ai ragazzi dei laboratori di Alessandria per la loro massima disponibilità nei miei confronti e per il tempo prezioso dedicatomi.

In secondo luogo, desidero ringraziare la mia famiglia che mi ha sempre sostenuto in tutte le mie scelte, giuste o sbagliate che fossero. Spero, in futuro, di poter ripagare tutti i sacrifici fatti per me.

Grazie a Chiara per avermi supportato (ma anche sopportato), soprattutto in questi ultimi mesi in cui le nostre conversazioni si focalizzavano principalmente su di me e sui miei problemi. Grazie per avermi infuso coraggio e speranza quando ormai quest'ultima era ridotta ai minimi termini e neanche io credevo più di farcela.

Un ringraziamento va anche ai miei amici che hanno condiviso e condividono tuttora con me gioia, tristezza, preoccupazione, felicità e ai quali sarò sempre grato per questo. Una menzione particolare è per i miei compagni di università, il cui aiuto, sia psicologico che puramente accademico, si è rivelato per me fondamentale per il prosieguo dei miei studi.

Grazie a tutti. A tutte le persone che mi stanno accanto, a tutti quelli che mi vogliono bene, voglio solo dire che il sentimento è ricambiato e che tutto quello che ho raggiunto e raggiungerò è anche merito loro.

Il mio percorso universitario è finito, ma questo è solamente il punto di partenza di una nuova avventura che spero di condividere ancora con tutti voi.