

RIVESTIMENTI ANTIUSURA E ANTICORROSIONE

Per migliorare il comportamento a usura dei componenti industriali vengono impiegati rivestimenti metallici e polimerici che all'antiusura aggiungono la resistenza alla corrosione. Punti di forza e punti critici a confronto

Spesso i componenti meccanici vengono a contatto con ambienti aggressivi quali quelli dovuti a problemi di condensazioni, presenza di sali, oli e lubrificanti. Per tale motivo frequentemente si richiede anche una buona resistenza alla corrosione. Sovente vengono richieste prove atte a valutare il comportamento a corrosione in accordo sia con normative internazionali sia con capitolati interni. Uno dei test industrialmente più diffuso è l'esposizione in camera nebbia salina che consiste nel sottoporre i componenti a un'atmosfera aggressiva costituita da una nebbia ottenuta dalla spruzzatura di una soluzione salina contenente il 5% di cloruro di sodio. Nel tempo, per cercare di ottenere dei risultati più simulanti il possibile ambiente di lavoro o per rendere più aggressivo il test, sono state introdotte numerose varianti di questa prova sia introducendo altri agenti aggressivi sia modificando il pH oppure effettuando le prove in modo ciclico. Tuttavia spesso queste prove, se pur molto diffuse e accettate, mostrano alcune importanti limitazioni. Risulta quindi necessario effettuare altre prove per confermare i risultati ottenuti e per evidenziare in modo più completo le caratteristiche di questi materiali. Ci vengono sicuramente in aiuto le prove di tipo elettrochimico che stanno prendendo sempre più piede

anche nelle applicazioni industriali.

Senza entrare troppo nel dettaglio, proviamo a dare alcune utili indicazioni sul comportamento a corrosione di questi rivestimenti anti-usura evidenziando i punti di maggior forza ed i punti critici.

Nella tabella 1 riportiamo i rivestimenti più diffusi con i tipici spessori utilizzati e i coefficienti di attrito (ottenuti in prove di laboratorio utilizzando come antagonista un disco di acciaio), dai quali si possono ottenere informazioni sul comportamento tribologico. Vediamo quindi le caratteristiche dei differenti rivestimenti poc'anzi citati.

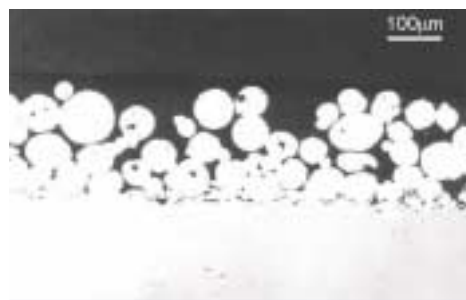
L'EFFICACIA DEL DOPPIO STRATO

Normalmente quando si vuole ottenere un deposito di nichel che deve avere sia caratteristiche di resistenza alla corrosione che un buon comportamento tribolo-

RIVESTIMENTO	SPESORE	COEFFICIENTE D'ATTRITO
Nichel chimico con particelle di Ptfе	20-25	0,25-0,45
Particelle di bronzo in una matrice di Ptfе	200-250	0,16-0,21
Fosfato di zinco	5-10	0,15-0,35
Fosfato di zinco con uno strato superficiale di MoS ₂	3-5 + 12-15	0,15-0,35
Acciaio contro acciaio	---	0,45-0,55

gico ci si orienta sulla deposizione di un doppio strato: un primo strato, più spesso, che garantisca la protezione dalla corrosione e uno strato più esterno, più sottile (2-3 μm), che grazie alle particelle di Teflon® in esso contenuto si fa carico della resistenza all'usura. La deposizione dello strato di nichel per via chimica (electroless nickel) viene scelta normalmente poiché grazie al particolare sistema di deposizione il deposito risulta indipendente dalla geometria del substrato e quindi si riesce a rivestire componenti con geometrie molto complesse mantenendo uno spessore molto uniforme rispettando quin-

di tolleranze di progetto anche molto strette. Un ulteriore vantaggio di questo rivestimento è la possibilità di aumentarne la durezza mediante trattamenti termici che portano alla deposizione di fosfuri di nichel. Anche il rivestimento costituito da particelle di bronzo in una matrice di Teflon® garantisce un ottimo comportamento tribologico grazie alle proprietà antiusura sia del bronzo che del legante organico. Tuttavia spesso si osserva uno scarso grado di sinterizzazione fra le particelle metalliche e la presenza nel deposito di porosità, scarsa adesione fra



1. Deposito costituito da particelle di bronzo in matrice di Teflon®.

Nell'industria automobilistica e meccanica vengono spesso impiegati differenti tipi di rivestimenti sia metallici che polimerici per migliorare il comportamento a usura dei componenti. Numerose sono le tipologie di deposito; alcune svolgono la loro azione grazie alla loro elevata durezza superficiale. Citiamo per esempio i rivestimenti costituiti da nitruri, carburi depositati mediante tecniche PVD o plasma spray. Una seconda classe di rivestimenti migliora le proprietà tribologiche grazie alla proprietà autolubrificante che porta ad avere un basso coefficiente d'attrito. In quest'ultima categoria possiamo citare i rivestimenti contenenti politetrafluoroetilene (Ptfe - Teflon®) ed i rivestimenti di contenenti bisolfuro di molibdeno (MoS_2).

UNA VARIETÀ DI RIVESTIMENTI

I rivestimenti di nichel chimico (nichel-fosforo) presentano buone proprietà di resistenza a usura grazie all'elevata durezza che può essere incrementata mediante opportuni trattamenti termici. Inoltre, aggiungendo nel deposito delle particelle micrometriche di Ptfe, si ottiene un rivestimento con una durezza inferiore, ma con ottime proprietà autolubrificanti.

Altri rivestimenti sono costituiti da particelle di bronzo annegate in una matrice di Ptfe che, sempre grazie alle particolari proprietà del Teflon® unite alle caratteristiche del bronzo, offrono ridotti coefficienti d'attrito, pur presentando una durezza meccanica superiore ai materiali polimerici.

Possiamo infine nominare i rivestimenti costituiti da fosfati, in particolare i fosfati di zinco, che vengono utilizzati primariamente per migliorare la resistenza alla corrosione e per favorire l'adesione di successivi rivestimenti. Spesso in campo meccanico, per ottenere un rivestimento che abbia al tempo stesso sia proprietà di protezione dalla corrosione che di miglioramento per l'usura, viene applicato un secondo strato costituito da una matrice polimerica contenente bisolfuro di molibdeno, MoS_2 . In tal modo la matrice polimerica garantisce la coesione delle particelle mentre lo strato di fosfatazione favorisce l'adesione con il substrato metallico.

Il bisolfuro di molibdeno grazie alla sua particolare morfologia lamelliforme, simile alla grafite, riduce il danno causato da fenomeni d'usura.

particelle e matrice che possono pregiudicarne le proprietà protettive dalla corrosione.

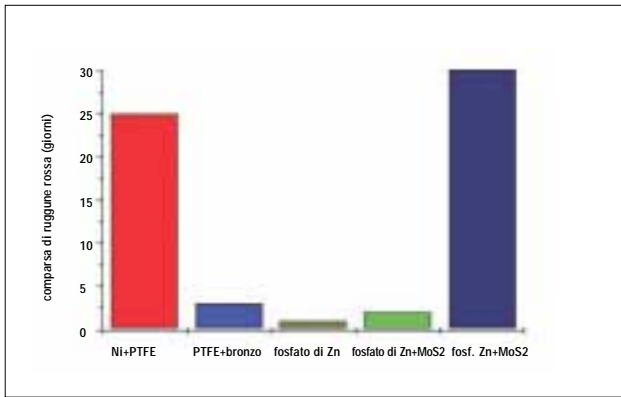
Nella figura 1 si riporta una sezione ottica di questo materiale, dove si possono chiaramente vedere le particelle di bronzo e la matrice e lo strato esterno di Teflon®.

Anche lo strato di fosfatazione presenta una struttura molto irregolare con presenza di numerosi difetti. Per tale motivo molto spesso si opta per un bilayer con l'applicazione di uno strato esterno costituito da particelle lamelliformi di bisolfuro di molibdeno (MoS_2) in una matrice polimerica. In tal modo si cerca di aumentare la capacità protettiva riducendo la difettosità del sistema totale, sia aumentando lo spessore totale sia per la presenza di una discontinuità (interfaccia) fra i due depositi.

I RISULTATI DELLE PROVE

Consideriamo ora il comportamento a corrosione dei diversi sistemi valutato mediante prove d'esposizione in camera a nebbia salina eseguite su campioni rappresentativi di queste tipologie di protezione. In figura 2 è riportato il tempo della comparsa dei primi punti di ruggine rossa, segno che il processo corrosivo sta interessando l'acciaio di substrato.

Si può subito constatare che dopo poco tempo di esposizione (1-3 giorni) sui campioni protetti mediante Teflon® e particelle di bronzo, fosfato di zinco e alcuni bilayer si ha la comparsa di ruggine rossa, segno inequivocabile che l'acciaio di substrato si sta corrodendo. Si osservano inoltre fenomeni di blister (formazione di rigonfiamenti).



2. Risultati delle prove di esposizione in camera a nebbia salina.

Possiamo ritenere che questi sistemi protettivi agiscano come un rivestimento organico proteggendo per effetto barriera. Ma, similmente alle vernici, se la soluzione aggressiva riesce a penetrare tramite porosità e difetti e riesce a raggiungere il substrato, si avrà la perdita di adesione del rivestimento. Inoltre nel caso della presenza delle particelle di bronzo si potranno instaurare degli accoppiamenti galvanici fra bronzo e acciaio, che stimoleranno il degrado dell'acciaio. I rivestimenti costituiti da fosfato e bisolfuro di molibdeno presentano un comportamento non univoco. Infatti alcune campionature mostrano una scarsa resistenza con la comparsa di ruggine dopo 24-48 di esposizione e la formazione di blister e perdita di adesione del rivestimento; altre campionature invece non evidenziano segni di degrado per oltre 30 giorni. Questo fatto risulta molto significativo e permette di concludere che la capacità protettiva dipende strettamente dalla presenza di difettosità e quindi dalla qualità della deposizione.

IL RIVESTIMENTO DI NICHEL CHIMICO

Passiamo quindi all'ultimo rivestimento ovvero a quello di nichel chimico. Questo deposito presenta un ottimo comportamento mostrando dopo circa 20-30 giorni i primi punti di attacco del substrato, localizzati probabilmente in corrispondenza di qualche difetto.

Questo aspetto conferma la necessità di utilizzare una struttura a doppio strato in modo tale da garantire con lo strato più interno la protezione dalla corrosione, cosa più difficilmente raggiungibile con un solo strato di nichel contenente le particelle di Ptf. Infatti spesso la presenza di particelle nei rivestimenti riducono notevolmente le



3. Campioni dopo la prova di esposizione in camera a nebbia salina; da sinistra campione protetto con Nichel +Ptf, strato di fosfatazione, fosfatazione + MoS₂.

proprietà protettive del sistema per l'instaurarsi di una via preferenziale all'agente aggressivo per raggiungere il substrato.

Dobbiamo infine far presente che il rivestimento di nichel, a differenza degli altri sistemi, risulta elettrochimicamente attivo e quindi, in caso di difettosità passanti, si potranno instaurare accoppiamenti galvanici con l'incremento della velocità di corrosione dell'acciaio. La figura 3 riporta alcuni campioni dopo l'esposizione in camera a nebbia salina: si può chiaramente vedere il diverso grado di danno dei rivestimenti, la comparsa di ruggine (segno dell'attacco corrosivo del substrato) ed il fenomeno di perdita di adesione di alcuni rivestimenti.

Le misure elettrochimiche, sia del potenziale di corrosione, sia le curve potenziodinamiche, che le misure dell'impedenza elettrochimica

(EIS) confermano quanto già osservato e permettono inoltre di quantificare in modo più preciso il grado di difettosità e quindi la riduzione delle proprietà protettive dei diversi rivestimenti. Così la misura del potenziale di corrosione durante l'immersione in soluzioni aggressive ci dà informazioni sulla presenza di difetti e sull'instaurarsi di accoppiamenti galvanici. Molto indicativi risultano i valori dell'impedenza totale, ottenuta dal fittaggio delle misure EIS: infatti più i valori risultano elevati più il rivestimento, che come abbiamo detto è abbastanza simile ad un rivestimento organico, risulta protettivo. Possiamo così constatare che i rivestimenti di nichel contenenti particelle di Teflon® presentano valori che rimangono elevati per un lungo tempo, segno delle ottime capacità protettive di questo

sistema. I rivestimenti di bronzo e Teflon® e gli strati di fosfatazione, pur presentando valori iniziali molto elevati, mostrano un rapido decadimento (dopo 5-10 ore), segno inequivocabile che la difettosità presente nel rivestimento permette alla soluzione aggressiva di penetrare e raggiungere il substrato, innescando fenomeni di corrosione dell'acciaio. Tale tecnica ci aiuta inoltre a discriminare i diversi bilayer contenenti il MoS₂. Infatti alcune campionature presentano alti valori di impedenza, indici di ottime proprietà protettive, mentre altre offrono valori più modesti, segno inequivocabile della presenza di difetti, probabilmente dovuti ad una non perfetta applicazione del deposito.

CONCLUSIONI

Possiamo quindi concludere evidenziando come il rivestimento di

nicel chimico con particelle di Pt-fe mostri buone proprietà protettive dalla corrosione e quindi risultano indicati in quegli utilizzi dove oltre che un buon comportamento tribologico venga richiesta anche un'ottima resistenza alla corrosione.

I rivestimenti costituiti da particelle di bronzo in una matrice di Teflon® e gli strati di fosfatazione presentano molti limiti nelle capacità protettive e quindi possono essere utilizzati solo in caso che l'ambiente di lavoro non sia particolarmente aggressivo.

Infine la presenza di uno strato più esterno di MoS₂ aumenta notevolmente le performance protettive dello strato di fosfatazione, anche se si nota una dispersione dei risultati probabilmente dovuta alla difficoltà nell'applicazione di un rivestimento esente da difetti.

S. Rossi, Laboratorio di Anticorrosione Industriale, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali, Università di Trento (stefano.rossi@ing.unitn.it).

BIBLIOGRAFIA

Si riportano di seguito alcuni riferimenti bibliografici, da dove sono state tratte utili informazioni per questa memoria e dove si possono trovare degli approfondimenti su questa tematica.

- [1] S. Grainger and J. Blunt (eds), *Engineering Coatings, Design and Application*, Abington Publishing, Cambridge UK, 1998.
- [2] E. Pena-Munoz, P. Berçot, A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Pagetti, *Surf. and Coat. Technol.*, 107 (1998) 85.
- [3] Q. Zhao, Y. Liu, H. Mueller-Steinhagen, G. Liu, *Surf. and Coat. Technol.*, 155 (2002) 279.
- [4] T. Tevrüz, *Wear*, 230, (1999), 61.
- [5] Ph. Hivart, B. Hauw, J. Crampon, J.P. Bricout, *Wear*, 219 (1998) 195.
- [6] E.L. McMurtrey; *High Performance Solid and Liquid Lubricants*; Noyes Data Corporation, New Jersey US, 1987.
- [7] E.R. Braithwaite, A.B. Greene, B.M. Train, *Industrial Lubrication and Tribology*, 51 (1999) 274.
- [8] Standard ASTM B117-94, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia PA, US.
- [9] H. Silman, G. Isserlis, A.F. Averill, *Protective and decorative coatings for metals: a wide ranging survey of inorganic and mechanical processes, properties and applications*, Finishing Publications, Teddington, UK, 1978.
- [10] S. Rossi, F. Deflorian, L. Fedrizzi; *Proc. Eurocorr'97*; Trondheim N, 22/09/97; p. 57, NTNU.
- [11] S. Rossi, L. Fedrizzi, F. Deflorian, *Proc. PM World Congress 1998*; Granada E, 18-22/10/98 Vol. II; p.403, European Powder Metallurgy Association EPMA, 1998.
- [12] L. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*, Wiley & Sohn, New York, N.Y. US, 1987.
- [13] S. Rossi, F. Chini, G. Straffelini, P.L. Bonora, R. Moschini, A. Stampali, *Surf. and Coat. Technol.*, 173 (2003) 235.
- [14] S. Rossi, F. Chini, G. Straffelini, P.L. Bonora, R. Moschini, A. Stampali, *proc. 15th ICC International Corrosion Congress*, paper 230, Granada (Spain) 22-27/09/2002.