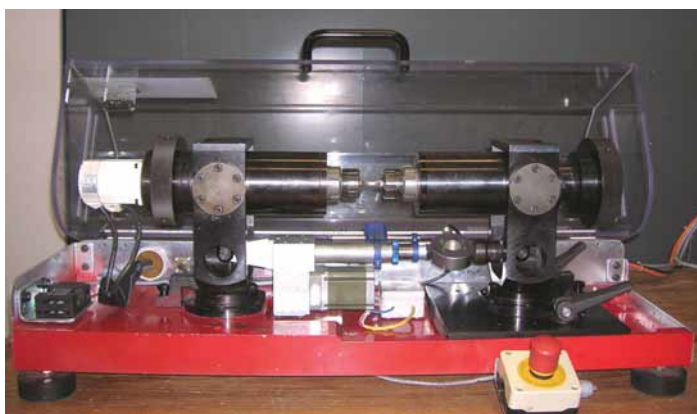


Rivestimenti per applicazioni innovative



1. Macchina per prove di flessione rotante.

Le tecniche di deposizione di film sottili duri CVD e PVD sono ormai diffuse e ben consolidate per molte applicazioni meccaniche. I rivestimenti che è possibile ottenere consentono di migliorare la resistenza a usura e alla corrosione del substrato [1]. Le tensioni residue di compressione generate nello strato superficiale dei componenti rivestiti da alcuni processi di deposizione contribuiscono, inoltre, a incrementare il limite di fatica, come dimostrato da diversi studi [2-7]. Esiste un particolare rivestimento, di tipo vetroso (SiO_x), depositato con tecnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), riconducibile ai CVD e che sfrutta plasma a bassa temperatura, per il quale non sembrano essere stati effettuati, sino ad oggi, studi significativi sul comportamento a fatica dei componenti rivestiti. Gli impieghi principali di tale rivestimento interessano, in particolare, ambiti in cui è richiesta alta resistenza al graffio e alla corrosione, ad alte e basse temperature.

I plasmi freddi, come quello che si utilizza per attuare il processo PECVD, sono ottenuti a pressioni estremamente basse (da 10^{-2} a 10^{-4} atm) e temperature modeste (poche decine di gradi Celsius), in modo che sia possibile trattare molti tipi di materiali senza termodegradarli.

L'attività sperimentale

È stata indagata l'opportunità di estendere l'impiego dei rivestimenti sottili duri PECVD/ SiO_x anche ad acciai per applicazioni in cui le sollecitazioni strutturali affaticanti sono di notevole entità. Si è ritenuto che alla fragilità intrinseca del tipo di film studiato si potesse contrapporre una certa quota di deformabilità dovuta principalmente allo spessore molto ridotto. Sono stati realizzati provini standard "a clessidra" [8, 9], in acciaio legato da bonifica (39NiCrMo3), rivestiti e non, per valutarne il comportamento a fatica sottoponendoli a cicli di flessione rotante a coppia imposta

L'utilizzo di film sottili duri per rivestire componenti strutturali è ormai consolidata. La ricerca deve indirizzarsi verso la scoperta di nuove applicazioni e destinazioni d'uso per i rivestimenti attualmente disponibili. Gli impieghi principali interessano ambiti in cui è richiesta resistenza al graffio e alla corrosione, ad alte e basse temperature

Composizione chimica rilevata, %							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0.395	0.700	0.240	0.018	0.031	0.740	0.880	0.190

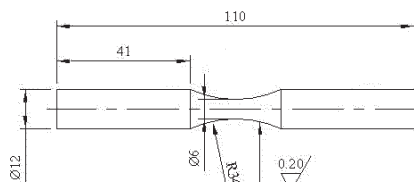
[9]. In funzione dei parametri scelti per il processo di deposizione, è possibile ottenere un rivestimento con ben determinate proprietà chimico-fisiche. È stato deciso di indagare un solo rivestimento, ma la prospettiva è quella di proseguire la ricerca con ulteriori studi, approfondendo, in particolare, l'opportunità di far variare i parametri di processo o di utilizzare substrati differenti dall'acciaio. Le prove eseguite hanno consentito di valutare, con l'ausilio di metodi statistici [10, 11], il limite di fatica a flessione rotante per il materiale rivestito e non rivestito. Successivamente, sono state analizzate al microscopio elettronico a scansione (SEM) le superfici di frattura per valutare eventuali differenze nella modalità di propagazione delle cricche di fatica tra provini rivestiti e provini non rivestiti. Nel corso del lavoro si è anche provveduto ad effettuare numerose prove e analisi di laboratorio (prove di trazione, analisi chimica, prove di durezza, attacco metallografico) al fine di caratterizzare le proprietà fondamentali del metallo base. Per quanto riguarda il rivestimento sono state eseguite prove di graffiatura (scratch test) per valutarne l'elasticità e l'adesione al substrato.

Per l'effettuazione delle prove a flessione rotante è stata utilizzata una macchina innovativa (figura 1). L'applicazione del momento flettente è realizzata grazie all'utilizzo di un martinetto a vite senza fine e il carico è controllato in continuo durante le prove tramite una cella di carico. La macchina consente di applicare un momento flettente massimo di 75 Nm e una velocità di rotazione massima di 3000 rpm. Tramite un computer provvisto di un'ideale scheda di acquisizione con porta di comunicazione seriale e un apposito quadro elettrico è possibile interfacciarsi e comandare la macchina, impostando i valori desiderati per tutti i parametri di prova. È inoltre possibile monitorare il valore di ogni singolo parametro durante ogni test. Il momento flettente applicato è rilevato, a intervalli di tempo prestabiliti, grazie alla cella di carico. In caso di fluttuazioni oltre una soglia di scostamento fissata a priori dall'utente, il software di controllo interviene sospendendo la prova. È anche possibile utilizzare la correzione automatica del carico durante lo svolgimento delle prove per mantenerlo, con oscillazioni molto contenute, costantemente sul valore preimpostato. Per mezzo di prove estensime-

triche è stato riscontrato un errore medio sul valore del momento flettente impostato dall'utente, rispetto a quello rilevato in feedback dalla cella di carico, molto contenuto (0.2%).

La caratterizzazione del substrato

Prima delle prove di fatica si è proceduto con l'analisi della composizione chimica e della microstruttura e la determinazione delle caratteristiche meccaniche dell'acciaio. Sono state eseguite prove di trazione su provini cilindrici standard secondo quanto prescritto dalla normativa italiana UNI EN 10002-1 [12]. Il valore medio ottenuto per il carico unitario di rottura (R_m) è stato di 1050 MPa, mentre il carico unitario di scostamento dalla proporzionalità ($R_{p0.2}$) di 910 MPa. I test di attacco me-



2. Dimensioni nominali dei provini utilizzati nelle prove di fatica.

tallografico (soluzione di alcool e acido nitrico al 4%) su provini cilindrici piani hanno consentito di identificare la microstruttura del materiale. È stata rilevata una struttura a grani cristallini molto fini con forte presenza di carburi riconducibile a un processo di bonifica. Le prove di durezza Vickers sono state eseguite applicando un carico di 5 kg su diversi campioni prelevati dalle teste dei provini. Il valore medio di durezza rilevato è stato di 322 HV5, valore che ben si accorda con il dato relativo alla resistenza del materiale precedentemente riportato. L'analisi chimica per via umida (metodo di prova

ASTM E350-95 (2005)) effettuata su un campione di materiale per controllare la composizione e la percentuale dei singoli elementi di lega presenti ha evidenziato i valori raccolti in tabella 1. Il materiale è stato classificato come acciaio legato da bonifica 39NiCrMo3 UNI EN 10083-1:1993.

Le prove di fatica

Grazie alle prove di flessione rotante è stato possibile determinare i carichi limite di fatica illimitata per il materiale, rivestito e non rivestito, preso in considerazione. Il numero di cicli da superare senza cedimenti per poter dichiarare, in corrispondenza di un certo carico, la vita a fatica illimitata, è stato fissato pari a 10 milioni. Come prescritto dalla norma ISO 1143 [8], i provini standard che sono stati realizzati erano caratterizzati da un ampio raggio di raccordo e finitura superficiale molto accurata nel tratto utile (figura 2). Come prescritto, tutti i diametri minimi dei provini sono stati portati alla stessa dimensione, con un campo di tolleranza pari a ± 0.05 mm. È stato anche verificato che il raggio di raccordo del tratto utile di ciascun provino fosse sufficientemente ampio da soddisfare le prescrizioni (almeno pari a 5 volte il diametro minimo) e ottenere, di conseguenza, un coefficiente di intaglio sostanzialmente unitario nella zona di discontinuità geometrica. Tale condizione è stata verificata con successo con l'ausilio di un modello FEM.

I provini selezionati per essere sottoposti al processo di deposizione del rivestimento PECVD hanno subito accurate operazioni di lavaggio a ultrasuoni in modo che fossero eliminate impurità, polveri, grassi o oli. I parametri tecnologici del processo di deposizione adottato sono elencati in tabella 2. Lo spessore del rivestimento SiO_x ottenuto è stato stimato non superiore a 1 μm .

In base ai dati inerenti alla resistenza del materiale, già prima di effettuare le prove ci si aspettava, almeno per i provini non rivestiti, un valore del carico limite di resistenza a fatica attorno a 500-530 MPa. Il passo scelto per la variazione del carico è stato di 40 MPa, mentre la velocità di rotazione della macchina utilizzata nelle prove è stata di 2000 rpm, valore che rispetta i limiti prescritti dalle nor-

Tabella 2. Parametri principali del processo di deposizione PECVD adottato.

Prodotto polimerico depositato	SiO_x
Frequenza di generazione del plasma	13.56 MHz (radiofrequenza)
Reagenti	O_2 + HMDSO (esametildisilossano)
Spessore depositato (stima)	$\leq 1 \mu m$
Temperatura	ambiente
Pressione	0.1 mbar

N. prova	Provini non rivestiti		Provini rivestiti	
	Sforzo applicato [MPa]	Cicli a rottura	Sforzo applicato [MPa]	Cicli a rottura
1	400	> 10 ⁷	560	< 10 ⁷ (*)
2	440	> 10 ⁷	520	227000
3	480	> 10 ⁷	480	> 10 ⁷
4	520	> 10 ⁷	520	269000
5	560	875000	480	> 10 ⁷
6	520	> 10 ⁷	520	319000
7	560	1194000	480	> 10 ⁷
8	520	> 10 ⁷	520	286000
9	560	676000	(*) Valore non registrato	
10	520	> 10 ⁷		
11	560	526000		
		$\sigma_{D(50\%)} = 538 \text{ MPa}$	$\sigma_{D(50\%)} = 503 \text{ MPa}$	
		(errore standard stimato: 21 MPa)	(errore standard stimato: 23 MPa)	

Tabella 3.
Andamento delle prove.

me. Il procedimento di analisi statistica che è stato adottato per calcolare il limite di fatica, in termini di numero di cicli a rottura in corrispondenza di ogni livello di sforzo flessionale imposto, è il metodo stair-case per campioni poco numerosi (stair-case ridotto) [10]. Il metodo consente di valutare il valor medio del parametro con un'affidabilità pari al 50%. Nel caso allo studio si è ricorso a tale metodo soprattutto perché è stata individuata una certa regolarità nell'andamento dei dati numerici ottenuti sperimentalmente. In tabella 3 sono raccolti i risultati delle prove e i limiti di fatica ottenuti per i provini rivestiti e non rivestiti. I valori numerici ricavati mostrano un discreto allineamento tra i risultati ottenuti per i provini non rivestiti e i provini rivestiti. È stata osservata una diminuzione inferiore al 10% del valore medio del limite di fatica dei provini rivestiti. Il comportamento a fatica, dal punto di vista della resistenza del materiale, non è pertanto sembrato essere influenzato in modo rilevante dalla presenza del rivestimento PECVD, come emerso dall'evidenza sperimentale.

Le analisi di laboratorio

Per verificare l'adesione del rivestimento all'acciaio sono state eseguite, come detto, prove di graffiatura con punta Rockwell su provini piani rivestiti. I campioni sono stati inizialmente sottoposti a due prove consecutive con punta da 0.8 mm di raggio, senza riportare danni sia con l'applicazione di un carico incrementale da 0.1 a 10 N, sia con un cari-

co da 0.1 a 20 N. Ripetendo le prove con una punta da 0.2 mm il rivestimento è stato portato a rottura per entrambi i range di carico (tabella 4). Dall'osservazione delle tracce (in figura 3 ne sono riportate due tra quelle effettuate con punta da 0.2 mm) è emersa una discreta elasticità del film. Si è anche constatato che il comportamento del film, durante i test, è stato piuttosto uniforme, e che l'adesione al substrato è risultata soddisfacente. Le superfici di frattura, prodotte durante le prove di fatica, sono state analizzate sia per i provini rivestiti che per i provini non rivestiti.

Si voleva innanzi tutto verificare se fossero intervenuti meccanismi differenti di propagazione dei difetti per fatica tra i due tipi di provini o, in altre parole, se e in quale modo il rivestimento PECVD avesse influenzato la nucleazione o l'innescio di cricche a partire dalla superficie. In figura 4 è mostrata la superficie di frattura di uno dei provini non rivestiti portati a rottura.

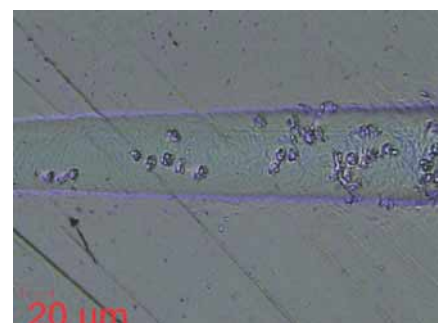
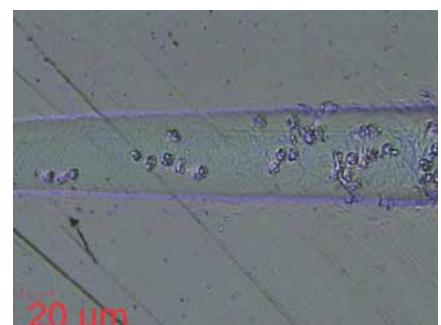
Si possono notare le classiche zone di avanzamento stabile delle cricche (la metà sinistra della superficie in figura 4 (a)), al ripetersi dei cicli di fatica, e del cedimento di schianto (la metà destra). Nel caso particolare del provino mostrato in figura è stata osservata la coalescenza di due cricche, i cui possibili innesci sono stati individuati nelle zone 1 e 2. In figura 5 è mostrata la superficie di frattura di uno dei provini rivestiti portati a rottura, con la direzione di propagazione dei difetti ben identificabile dall'osservazione della zona d'avanzamento. È stata individuata la probabile presenza di due punti d'innescio molto vicini e collocati sulla superficie esterna del provino (in alto a sinistra in figura 5 (a)).

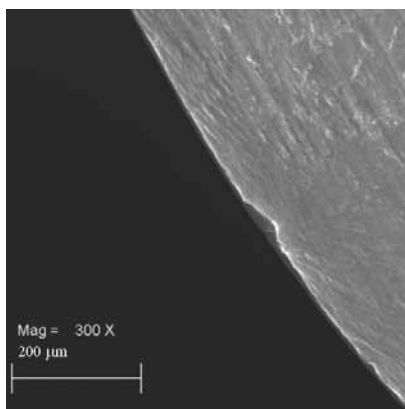
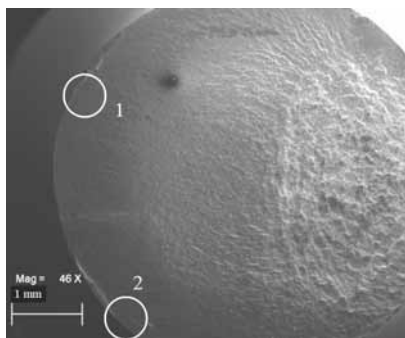
Le osservazioni delle superfici di frattura dei provini rivestiti hanno evidenziato che il meccanismo di nucleazione e propagazione dei difetti di fatica è il medesimo rispetto a quello dei provini non rivestiti. Grazie, verosimilmente, allo spessore molto ridotto del film e all'ottima finitura superficiale garantita dal processo di deposizione non è stata osservata, in base all'evidenza sperimentale, alcuna esaltazione del fenomeno di nucleazione di difetti a partire dalla superficie esterna dei provini. Utilizzando il microscopio elettronico è stato possibile notare che i difetti superficiali da cui si sono innescate le cricche di fatica avevano dimensioni nell'ordine delle decine di μm , mentre il rivestimento ha uno spessore nell'ordine di 1 μm , come

	I prova	II prova
Carico incrementale 0.1-10 N		
Prima delaminazione [N]	3.0	4.2
Delaminazione totale [N]	5.5	7.3
Carico incrementale 0.1-20 N		
Prima delaminazione [N]	4.4	4.0
Delaminazione totale [N]	5.0	5.2

Tabella 4.
Risultati delle prove di scratch con punta Rockwell da 0,2 mm di raggio.

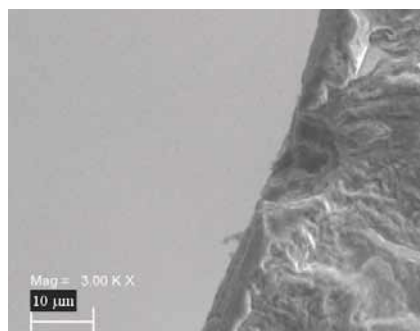
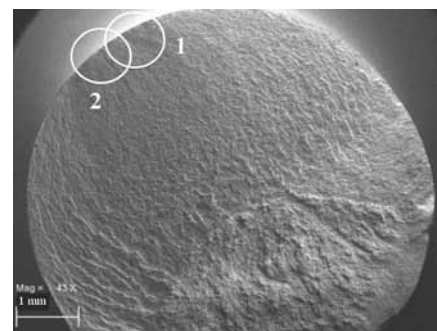
3. Tracce di scratch (raggio 0.2 mm, 0.1-10 N): (a) inizio e (b) totale delaminazione.





4. Superficie di frattura di un provino non rivestito (a); ingrandimento del particolare 2 (b).

5. Superficie di frattura di un provino (a); ingrandimento del particolare 1 (b).



detto. In generale, i punti d'innesco e propagazione sono stati giudicati assolutamente sovrapponibili come posizione e numero tra provini rivestiti e provini non rivestiti. Per quanto detto, non si è ritenuto che la presenza del rivestimento sottile avesse influenzato in maniera sostanziale la modalità di propagazione dei difetti a fatica.

Conclusioni

Le prove eseguite hanno mostrato che il rivestimento PECVD/SiO_x non peggiora significativamente il comportamento a fatica dell'acciaio studiato nel lavoro. Il meccanismo di propagazione

delle cricche di fatica nei provini rivestiti è sembrato, inoltre, essere del tutto simile a quello che si è manifestato nei provini non rivestiti, come emerso dallo studio delle superfici di frattura. Il valore medio del limite di fatica calcolato per il materiale rivestito ha subito una diminuzione inferiore al 10% rispetto al materiale nudo. Di conseguenza, è possibile affermare che in tutte le applicazioni dove, oltre ad essere richiesta resistenza al graffio e alla corrosione, sia necessario sopportare importanti sollecitazioni affaticanti, la scelta di un rivestimento del tipo considerato può avere uno sbocco concretamente interessante e da approfondire con nuova attività di ricerca. Uno degli aspetti ritenuti dagli autori più interessanti, dal punto di vista ingegneristico, è il vantaggio che potrebbe derivare dall'utilizzo dei rivestimenti PECVD/SiO_x in applicazioni in cui sia presente un ambiente piuttosto corrosivo nei confronti del materiale da rivestire. Un importante argomento di ricerca da sviluppare, nell'ambito del rivestimento studiato, riguarda i parametri del processo di deposizione, agendo sui quali è possibile modulare, ad esempio, la composizione chimica o lo spessore del film, quindi le sue proprietà rispetto al substrato. Sarebbe anche interessante approfondire la convenienza nell'utilizzare, sempre rispetto alla resistenza a fatica, un rivestimento PECVD su substrati metallici diversi dal-

l'acciaio, e l'opportunità di combinarlo con altri film sottili, maggiormente indicati per incrementare la resistenza a fatica ma carenti da altri punti di vista (ad esempio da quello della resistenza alla corrosione).

Ringraziamenti

Si ringraziano la società Moma srl nelle persone del dott. Roberto Canton e del dott. Roberto Bellini per la realizzazione del rivestimento PECVD ed il supporto tecnico, la Università di Modena e Reggio Emilia per le prove di graffiatura e l'ing. Marta Daniele.

S. Baragetti, Dipartimento di Progettazione e Tecnologie, Università degli Studi di Bergamo.
A. Terranova, Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano. F. Tordini, Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Ferrara.

Bibliografia

- [1] AA VV, *Manuale di trattamenti e finiture*, Tecniche Nuove (2003), Milano.
- [2] Kim, K. R., Suh, C. M., Murakami, R. I., Chung, C. W., "Effect of intrinsic properties of ceramic coatings on fatigue behaviour of Cr-Mo-V steels", *Surf. Coat. Techn.*, 171 (2003), 15-23.
- [3] Stewart, S., Ahmed, R., "Rolling contact fatigue of surface coatings - A review", *Wear*, 235 (2002), 1132-1144.
- [4] Inoue, K., Lyu, S., Deng, G., Kato, M., "Fracture mechanics based evaluation of the effects of the surface treatments on the strength of carburized gears" *Proc. VDI Berichte*, 1320 (1996), 357-369.
- [5] Baragetti, S., La Vecchia, G. M., Terranova, A., "Fatigue behaviour and FEM modelling of thin-coated components", *Int. J. of Fatigue*, 25 (2003), 1229-1238.
- [6] Su, Y. L., Yao, S. H., Wei, C. S., Wu, C. T., Kao, W. H., "Evaluation on wear, tension and fatigue behaviour of various PVD coated materials", *Materials Letters*, 35 (1998), 255-260.
- [7] Gelfi, M., La Vecchia, G.M., Lecis, N., Troglio, S., "Relationship between through thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites", *Surface and Coating Technology*, 192 (2005), 263-268.
- [8] ISO 1143, *Metal-Rotating bar bending fatigue testing*, *International Standard*, first edition, 1975.
- [9] UNI 3964:1985, *Prove meccaniche dei materiali metallici. Prove di fatica a temperatura ambiente. Principi generali*.
- [10] Dixon, W.J., Massey Jr, F.J., *Introduction to Statistical Analysis* (1983), Mc Graw-Hill, NY.
- [11] ASTM E739-91, *Statistical analysis of linear or linearized stress-life (S-N) and strain life (ε-N) fatigue data*, *Annual book of ASTM Standard*, 1995.