



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Ingegneria

**Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali, delle
Tecnologie e dei Sistemi Industriali Complessi
Ingegneria dei Materiali e delle Materie Prime
Ciclo XXVIII**

**RIVESTIMENTI PROTETTIVI PER VALVOLE
DI MOTORI NAVALI**

Candidata
Lidia Baiamonte

Relatore
Prof. Cecilia Bartuli

Anno accademico 2015-2016

A Patrizio

Sommario

PROTECTIVE COATINGS FOR VALVES IN NAVAL ENGINES

Abstract.....	5
Introduzione	6
1.1. Oli combustibili	7
1.2. Meccanismi di degrado delle valvole dei motori marini	9
Bibliografia	10
2.1. Stelo valvola: problematiche e soluzioni	11
2.1.1. <i>Corrosione e usura sullo stelo valvola</i>	11
2.1.2. <i>Stato dell'arte dei sistemi di protezione dello stelo valvola</i>	12
2.1.3. <i>Soluzioni alternative per la protezione dello stelo valvola</i>	13
2.2. Testa della valvola: problematiche e soluzioni.....	19
2.2.1. <i>Hot corrosion sulla testa della valvola</i>	19
2.2.2. <i>Stato dell'arte dei sistemi di protezione del fungo dalla hot corrosion</i>	24
Bibliografia.....	25
PARTE I: SCELTA E OTTIMIZZAZIONE DEI MATERIALI	
3.1. Scelta dei materiali	27
3.2. Deposizione dei rivestimenti.....	29
3.2.1. <i>Sperimentazione fattoriale</i>	30
3.3. Caratterizzazione dei rivestimenti.....	35
3.3.1. <i>Analisi microstrutturale (microscopia ottica) e misure di spessore</i>	36
3.3.2. <i>Misure di porosità</i>	44
3.3.3. <i>Misure di durezza</i>	47
3.4. <i>Analisi diffrattometrica</i>	51
3.5. <i>Ottimizzazione dei parametri di spruzzatura</i>	56
PARTE II: TEST DI CORROSIONE E USURA SUI RIVESTIMENTI OTTIMIZZATI	
3.6. <i>Deposizione dei rivestimenti ottimizzati</i>	63
3.7. <i>Cromo duro elettrodepositato e film sottili</i>	66
3.8. <i>Test di corrosione e usura: descrizione della metodologia di prova</i>	68
3.8.1. <i>Test di corrosione</i>	68
3.8.2. <i>Test di tribologia</i>	69
3.9. <i>Risultati e discussione</i>	70
3.9.1. <i>Prove di corrosione</i>	70
3.9.2. <i>Prove di tribologia</i>	79
3.10. <i>Conclusioni</i>	84
Bibliografia.....	85
PARTE I: SCELTA E OTTIMIZZAZIONE DEI MATERIALI	
4.1. Scelta dei materiali	86
4.2. Deposizione dei rivestimenti.....	91

4.2.1. Sperimentazione fattoriale	92
4.3. Caratterizzazione dei rivestimenti.....	97
4.3.1. Analisi microstrutturale (microscopia ottica) e misure di spessore.....	97
4.3.2. Misure di porosità.....	105
4.3.3. Misure di durezza	110
4.4. Caratterizzazione del rivestimento sperimentale NiCr - mullite - nanoSiO ₂	114
4.5. Ottimizzazione dei parametri di spruzzatura	115
PARTE II: PROVE DI RESISTENZA ALLA <i>HOT CORROSION</i> E ALL'OSSIDAZIONE SUI RIVESTIMENTI OTTIMIZZATI	
4.6. Deposizione dei rivestimenti ottimizzati.....	122
4.7. Test di <i>hot corrosion</i> e di ossidazione isoterma: descrizione della metodologia di prova	124
4.7.1. Test di <i>hot corrosion</i>	124
4.7.2. Test di ossidazione isoterma.....	129
4.8. Risultati e discussione	129
4.8.1. Prove di <i>hot corrosion</i>	129
4.8.2. Prove di ossidazione isoterma	172
4.9. Conclusioni	177
Considerazioni finali	179
Bibliografia.....	179

PROTECTIVE COATINGS FOR VALVES IN NAVAL ENGINES

Abstract

Intake and exhaust valves operating in diesel engines for naval propulsion suffer from several problems due to the combined and synergistic effects of mechanical stresses and a chemically harsh environment.

Degradation mechanisms like wear and corrosion act on different sections of the valve, with the result that each part undergoes a different kind of damage. The present work particularly focuses on degradation phenomena such as low temperature corrosion and erosive wear on the stem; hot corrosion on the bottom of the head of the valve; wear on the seat ring.

In order to prevent the valves from degrading, a possible solution is the application of protective coatings that may extend the service life of the components by preserving the mechanical properties of substrate materials, while improving the oxidation and corrosion resistance of the surface.

The objective of this study is the development, testing and optimization of a system of corrosion and wear resistant coatings for the stem, bottom and seat ring of the valves.

The analysis of the degradation mechanisms occurring on each section of the valves led to the selection of materials that could be suitable for the protection of the substrate. Specifically, two different kinds of ceramic-metallic coatings were selected for the protection of the stem and the bottom of the valves, while a modification of the state-of-the-art coating applied on the seat ring was performed.

Introduzione

I meccanismi di degrado delle valvole di aspirazione e scarico dei motori diesel navali sono il risultato di una combinazione di fenomeni di natura meccanica, chimica e termica. Tali componenti, infatti, operano in un ambiente aggressivo tanto dal punto di vista fisico – il movimento continuo della valvola entro le guide, contro i seggi, etc. – quanto da quello chimico e termico – gas di scarico, cicli di accensione e spegnimento dei motori, etc. – che determina l'insorgere di fenomeni quali fatica, deformazione plastica, corrosione ed usura che danneggiano progressivamente le valvole fino a comprometterne le funzionalità.

L'importanza di evitare onerosi fermo macchina causati dalla sostituzione dei singoli componenti del motore e di aumentare l'efficienza degli stessi ha portato alla scelta di adottare un sistema di rivestimenti protettivi da applicare sulle sezioni più sollecitate della valvola. Tale opzione consentirebbe infatti di ripristinare il componente in tempi più rapidi, con costi associati meno gravosi rispetto a quelli che interesserebbero la sostituzione dell'intero pezzo; a tale aspetto puramente economico se ne aggiungerebbe anche un altro riguardante le proprietà superficiali del componente, che verrebbero progettate *ad hoc* per l'uso cui è destinato il pezzo stesso, e ridurrebbe al minimo necessario il compromesso tra le proprietà massive e quelle di superficie del materiale di cui è costituita la valvola.

Lo scopo del presente lavoro è quello di mettere a punto, testare e selezionare un sistema di rivestimenti che proteggano le valvole dei motori Diesel ad uso navale da alcuni tra i più importanti meccanismi che ne determinano il degrado. Tali rivestimenti riguardano in particolare:

- La protezione dello stelo valvola dall'azione simultanea della corrosione alle basse temperature e dell'usura;
- La protezione della testa della valvola da fenomeni di *hot corrosion*.

Lo studio dei fenomeni alla base dei meccanismi di degrado e l'analisi dello stato dell'arte nell'ambito dei rivestimenti per le valvole dei motori navali ha portato alla selezione di possibili soluzioni che guardano tanto all'innovazione quanto ad un buon compromesso tra funzionalità ed economia. Nello specifico, l'analisi dei materiali e dei metodi più adatti allo scopo del presente studio hanno condotto alla scelta di materiali multifasici metallo-ceramici (i cosiddetti CerMet) depositati con tecniche di termospruzzatura, al fine di ottenere rivestimenti che, per contenuti e caratteristiche, offrano la migliore resistenza ai fenomeni di degrado che sono l'oggetto di questo lavoro.

Capitolo 1

Fenomeni di degrado nelle valvole ad uso navale

La propulsione navale viene realizzata ad opera di motori diesel di grandi dimensioni. I mezzi per il trasporto marittimo a lungo e medio raggio prevedono spesso l'installazione di diversi motori all'interno di una stessa nave [inserire qualche numero]. Le ingenti quantità di carburante richieste per la propulsione di una singola nave sono tali da far sì che esse abbiano un impatto primario nel computo dei fattori di costo relativi al trasporto marittimo. Per questo motivo ad oggi vengono impiegati combustibili relativamente economici, certamente differenti da quelli comunemente usati per gli stessi tipi di motori destinati però al trasporto terrestre; tali combustibili, denominati *Heavy Fuel Oils* (HFO), sono residui di distillazione del petrolio e sono caratterizzati da un elevato contenuto di impurità che, all'atto del processo di combustione, formano composti aggressivi che reagiscono coi materiali di cui sono costituite le valvole, portandole a rapido degrado.

In questa sezione verranno illustrate le tipologie di oli pesanti utilizzati per il trasporto navale e verrà fornita una panoramica generale dei processi di degrado cui sono soggette le valvole dei motori marini.

1.1. Oli combustibili

L'incremento della domanda di distillati leggeri e dei costi di raffinazione ha portato ad un importante divario tra i costi degli idrocarburi raffinati ed i relativi combustibili residuali, caratterizzati da una qualità sempre peggiore. Tale richiesta ha addirittura portato allo sviluppo di processi di distillazione che, affiancati a quelli già in uso, fossero in grado di ottenere ulteriori quantità di frazioni leggere a partire da precedenti distillazioni, con conseguente aumento della concentrazione di impurità nei residui.

La crescita dei prezzi del greggio conseguente a questi fenomeni ha reso necessaria una revisione dell'economia globale della nave in termini di riduzione delle spese di gestione, ed in particolar modo delle voci che hanno maggior impatto su tali spese. Si è pensato dunque di ridurre i consumi per mezzo di alcuni espedienti, per esempio riducendo la velocità di navigazione (da 14 ÷ 17 kn a 11 ÷ 15 kn), ottimizzando i tempi di ricovero per le operazioni di carenaggio, modificando la forma della carena per ridurre la resistenza, ecc.. Tuttavia il maggiore contributo alla riduzione dei costi di gestione delle navi è derivato dalla scelta di alimentarne i motori con prodotti contenenti elevate quantità di residui di distillazione, quindi qualitativamente scadenti, fino a giungere ai cosiddetti *heavy fuel oils* (HFO, di cui un esempio è fornito in fig. 1), essenzialmente costituiti dai residui estratti dal

fondo dei recipienti di distillazione e perciò contenenti la maggior quantità di impurità. Le principali impurità presenti in questa tipologia di oli sono zolfo, ceneri, sodio, vanadio e residui di catalizzazione (silicati d'alluminio). [1]



Figura 1: un esempio di olio residuo

La classificazione dei combustibili marini viene fatta secondo due indici – il CCAI (*Calculated Carbon Aromaticity Index*) e il CII (*Calculated Ignition Index*) – che ne descrivono la qualità dell'accensione. Tuttavia comunemente gli oli combustibili vengono classificati principalmente in base alla viscosità e alla densità, secondo la normativa ISO 8217 [2]. La viscosità massima è un parametro fondamentale in quanto i motori marini vengono progettati per utilizzare carburanti con diversi valori di questo parametro; l'unità di misura è il centiStokes (pari a $1 \text{ mm}^2/\text{s}$) e la classificazione secondo questo parametro è la seguente, con ordine crescente di costi:

1. IFO 380 – Con un contenuto di zolfo $<3.5\%$, ha una viscosità massima pari a 380 cSt;
2. IFO 180 – Caratterizzato da una viscosità massima di 180 cSt ed un contenuto di zolfo $<3.5\%$;
3. LS 380 – Olio combustibile a basso contenuto di zolfo ($<1.0\%$) e viscosità massima di 380 cSt;
4. LS 180 – È caratterizzato da una viscosità massima di 180 cSt e contenuto di zolfo $<1.0\%$;
5. MDO – Olio diesel marino;
6. MGO – Gasolio marino;
7. LSMGO - *Low-sulphur* ($<0.1\%$) *Marine Gas Oil* – Si tratta di un carburante utilizzato nei porti delle comunità europee, secondo la direttiva 2005/33/EC sul contenuto di zolfo dei carburanti ad uso navale;
8. ULSMGO - *Ultra Low Sulphur Marine Gas Oil* – Negli USA viene denominato *Ultra Low Sulfur Diesel* (zolfo max 0.0015%) e *Auto Gas Oil* in Europa (zolfo max 0.001%). [3]

Altro parametro importante per la classificazione degli oli combustibili a uso navale è la densità: prima dell'utilizzo gli oli vengono purificati mediante apposito apparato di centrifugazione, che dovrà essere opportunamente progettato per gestire combustibili la cui densità ha un valore superiore all'unità.

1.2. Meccanismi di degrado delle valvole dei motori marini [4]

La valvola - sia essa di aspirazione o di scarico - è un organo fortemente sollecitato, soggetto a lavoro continuo ed esposto ad un ambiente che, per caratteristiche chimiche e fisiche, risulta essere molto aggressivo.

Esistono diverse tipologie di valvole; in generale, la geometria tipica è quella rappresentata in fig. 2:

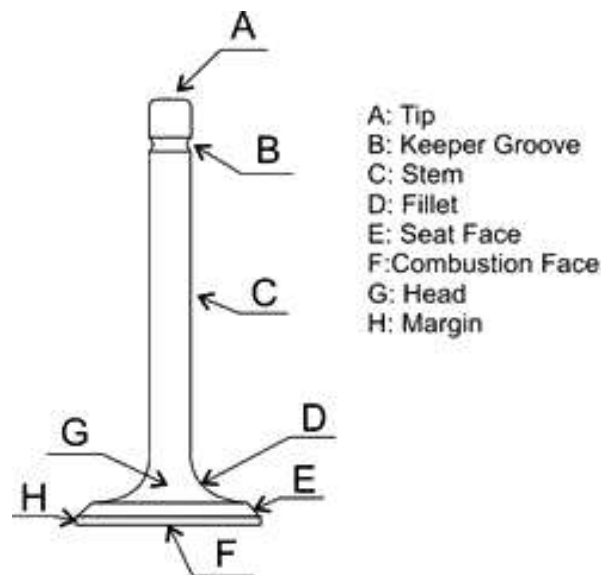


Figura 2: geometria della valvola a fungo: A) apice; B) scanalatura; C) stelo; D) raccordo E) zona di battuta F) fondo valvola G) testa; H) margine

I meccanismi di degrado che interessano la valvola di un motore marino, ma che più in generale possono essere associati alle valvole dei motori a combustione interna, risultano dalla combinazione di fenomeni di diversa natura che portano tale delicato componente alla rottura. Inoltre, i carichi che gravano su ogni parte della valvola variano periodicamente durante il ciclo operativo dei motori: per questo motivo, in linea generale si può affermare che la fatica rappresenta l'elemento di criticità della vita operativa di una valvola.

I meccanismi di fatica che interessano il componente sono: fatica termica, fatica ad alto numero di cicli, fatica a basso numero di cicli, fatica a corrosione, fatica torsionale, fatica da *fretting*, essendo i primi quattro i meccanismi che più comunemente portano la valvola a rottura. In generale, tali fenomeni sono dovuti al movimento continuo del componente

entro la sua sede e all'ambiente chimicamente aggressivo in cui lo stesso componente esercita.

Le valvole di scarico sono interessate anche da condizioni di lavoro ad alta temperatura, essendo investite dai gas di scarico. In associazione alle diverse tipologie di fatica dunque vi sono fenomeni quali deformazione elastica e plastica sulla zona conica della valvola, sovrariscaldamento e formazione di ossidi sullo stelo valvola, ecc., tutti meccanismi che portano il componente a rottura prematura.

Ancora, l'azione combinata dell'usura e della corrosione danneggia fortemente le valvole sia di aspirazione che di scarico: nelle valvole di aspirazione l'azione corrosiva dei solfuri contenuti nel combustibile si combina al movimento continuo dello stelo all'interno della guida, mentre in quelle di scarico si verifica il cosiddetto *guttering*, la formazione cioè di scanalature radiali sul fondo dovuta alla combinazione tra corrosione (cioè al distacco della scaglia d'ossido) ed erosione (dovuta proprio al materiale staccatosi dal componente per effetto della corrosione), che porta alla distorsione della valvola e ad ulteriore perdita di materiale.

Infine, anche la sola azione dell'usura determina un rapido degrado del materiale costituente le valvole. Queste sono soggette a diversi tipi di usura - adesiva, abrasiva e di contatto, oltre a quelle già menzionate per erosione e *fretting* - che avvengono in particolar modo al livello dello stelo e della zona di battuta.

Da questa carrellata di fenomeni di degrado si evince quanto sia complesso il progetto di una valvola, a causa dell'elevato numero di criticità cui è soggetta durante la sua vita operativa.

Nei prossimi capitoli verranno descritti più in dettaglio alcuni di questi meccanismi di degrado, al fine di fornire gli strumenti necessari alla scelta di soluzioni che non richiedano la sostituzione prematura di questo delicato componente.

Bibliografia

- [1] Giuseppe Landri, Antonio Paciolla, F.Q., 1989. Combustibili e lubrificanti per motori diesel marini: problematiche, normative, sperimentazioni. La Termotecnica, pp.69-82.
- [2] ISO 8217 Specifications for Marine Fuels
- [3] Anon, Fuel oil. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_oil#cite_ref-12 [Accessed April 7, 2016].
- [4] Raghuwanshi, N.K., Pandey, A. & Mandloi, R.K., 2012. Failure Analysis of Internal Combustion Engine Valves : A Review. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 1(2), pp.173-181.

Capitolo 2

Rivestimenti per valvole di motori navali: problematiche e stato dell'arte

Come già visto, i fenomeni che portano le valvole di aspirazione e scarico dei motori diesel marini a rottura prematura sono molteplici ed interconnesse.

In questo capitolo verranno analizzati più in dettaglio i meccanismi di degrado chimico-fisico che hanno dato luogo al progetto di ricerca di cui si parla nel presente lavoro, e a quelle soluzioni che costituiscono lo stato dell'arte nell'ambito dei rivestimenti protettivi contro tali fenomeni.

2.1. Stelo valvola: problematiche e soluzioni

2.1.1. Corrosione e usura sullo stelo valvola

Lo stelo valvola è soggetto ad un'intensa usura, prevalentemente da sfregamento (*fretting*), data dal movimento relativo del componente all'interno della guida. Questo fenomeno, già di per sé gravoso per la porzione di valvola interessata, è accompagnato da importanti meccanismi di corrosione provocati dalla presenza di zolfo all'interno del carburante: la combinazione con l'acqua in forma di vapore proveniente sia dalla camera di combustione che dal sistema di aspirazione, nonché dal carburante stesso, porta alla formazione di acido solforico che lambisce lo stelo valvola e ne determina perciò la corrosione. [1][2]

Si tratta di una forma di corrosione "a bassa temperatura" in quanto lo stelo lavora a temperature molto più basse rispetto al fungo.

Generalmente si opera un controllo sull'ingresso dell'acqua di raffreddamento e/o si installa un separatore di vapore acqueo a valle dei refrigeratori ad aria, in modo tale da limitare l'acqua che può reagire con lo zolfo contenuto nel carburante; tuttavia esistono particolari regimi di marcia e basso carico in cui viene raggiunta la temperatura di rugiada dell'acido sullo stelo, con conseguente formazione di brine di acido solforico che, a contatto col materiale costituente lo stelo valvola, ne determina la corrosione. Essendo molto difficile abbassare il tenore di zolfo nel carburante, visto che tale elemento è solubile in olio, si opta per l'utilizzo di oli lubrificanti a basso TBN (*Total Base Number*), cioè caratterizzati da un certo tenore di alcalinità. Tuttavia tali lubrificanti non sempre vanno bene per il tipo di carburante utilizzato, ed il rischio concreto è quello di ottenere un ambiente nel complesso eccessivamente basico con conseguente formazione di CaCO_3 che, essendo in fase solida, dà luogo a fenomeni di usura abrasiva.

È noto inoltre che i fenomeni di usura e corrosione agiscono sinergicamente e sono autoesaltanti: ciò significa che la combinazione di tali meccanismi di degrado può risultare in un meccanismo di tribocorrosione che può portare al rapido deterioramento del componente.

2.1.2. Stato dell'arte dei sistemi di protezione dello stelo valvola [3]

Una soluzione finora adottata per la protezione dello stelo valvola dall'azione di corrosione e usura è la cromatura elettrolitica a spessore.

Si tratta di un trattamento galvanico ben noto, consolidato e affidabile, largamente utilizzato per la protezione di svariate componenti meccaniche quali aste, pistoni, sistemi idraulici e così via. La diffusione di tale tipologia di rivestimento è dovuta *in primis* all'elevata resistenza che essa offre all'ossidazione a caldo e diversi tipi di usura: il cromo è un metallo molto utilizzato nelle applicazioni anti-corrosione grazie alla formazione di ossido di cromo, Cr_2O_3 , che funge da barriera tra il materiale sottostante e l'ambiente aggressivo, ed è per questo motivo che viene ricorrentemente utilizzato anche come elemento di lega. Inoltre il riporto ottenuto con la cromatura elettrolitica è molto duro, perciò adatto all'utilizzo su componenti soggetti a fenomeni di usura.

Una caratteristica del processo di cromatura elettrolitica è quella di dover ottenere spessori finali importanti: per bassi spessori ($<0.5 \mu\text{m}$), infatti, il deposito ottenuto è caratterizzato da forte porosità; aumentando lo spessore si ottiene una diminuzione del grado di porosità, ma il deposito presenta anche una rete di cricche che possono raggiungere il metallo base. La formazione delle cricche è probabilmente da associare ad una variazione di volume che avviene all'atto della decomposizione dell'idruro di cromo, CrH - che si forma durante il processo - in cromo metallico: si tratta infatti della trasformazione di una struttura esagonale in una cubica cui è associata una riduzione in volume di circa il 15%, con conseguente formazione di tensioni interne.

Il cromo elettrodepositato è caratterizzato da un'elevatissima durezza: si valuta un valore della durezza Vickers pari a circa 950, sebbene tali valori siano effettivamente funzione delle condizioni di deposizione e della quantità finale di cricche presenti sul deposito. Un'interessante proprietà di tale rivestimento, inoltre, è il suo basso coefficiente di attrito a secco.

Tali caratteristiche chimico-fisiche, congiuntamente alla relativa economicità e all'elevata affidabilità del processo, rendono i rivestimenti di cromo duro una soluzione di vasta applicabilità.

Esistono tuttavia dei grossi problemi associati alla cromatura elettrolitica a spessore che hanno portato la comunità scientifica del settore a dover optare per altre soluzioni:

- Tossicità: l'elevato contenuto di cromo esavalente nel bagno galvanico è oggetto di discussione ormai da decenni, e le normative sempre più stringenti della Comunità Europea e non solo sulla questione, limitano l'utilizzo di questa tecnica. La pericolosità del processo ha inoltre richiesto l'adozione di importanti misure manutentive e di

smaltimento dei reflui tali da far lievitare i costi associati, vanificando di fatto l'iniziale economicità di tale procedura.

- Scarsa resistenza alla corrosione: il sistema di microcricche presenti nel riporto - d'altra parte necessario a ridurre lo stato tensionale dello stesso - rappresenta anche un cammino di percolazione per gli agenti corrosivi, che raggiungono il substrato.
- Scarsa adesione: tale problema si verifica in special modo su substrati a base di ferro e acciaio. L'inadeguata preparazione della superficie da rivestire e l'elevato numero di cricche contenute nel rivestimento certamente concorrono a ridurre l'adesione del cromo al suo substrato, con conseguente riduzione della protezione da agenti corrosivi.
- Lentezza del processo: la deposizione di qualche decina di μm richiede un'ora di bagno galvanico.
- Scarsa possibilità di mascherare le parti da non rivestire: ciò comporta non solo dei costi aggiuntivi, ma anche il rischio di contaminare il bagno con elementi contenuti nel componente da rivestire e rilasciati in fase di immersione.

Questi importanti difetti associati al cromo duro elettrodepositato hanno dato il via alla ricerca di possibili alternative.

2.1.3. Soluzioni alternative per la protezione dello stelo valvola

- *CerMet termospruzzati*

Gia a partire dagli Anni 90 [3] si è parlato della termospruzzatura come possibile successore della cromatura elettrolitica a spessore. In particolare, la tecnica di spruzzatura nota come HVOF (*High Velocity Oxygen-Fuel*) è stata proposta come sostitutiva della cromatura in quanto fornisce dei depositi caratterizzati da elevata durezza e densità, proprietà che sono fondamentali per la resistenza ad usura e corrosione.

In particolare si è osservato che rivestimenti di tipo metallo-ceramico, i cosiddetti CerMet, sembrano rispondere alle caratteristiche di resistenza ai fenomeni di degrado sopra menzionati in virtù della presenza di una fase ceramica dura dispersa entro una matrice metallica, dove la fase ceramica è deputata a conferire al riporto le caratteristiche necessarie a resistere all'azione dell'usura mentre la matrice metallica avrà in sé quegli elementi che forniranno la resistenza alla corrosione.

Premesso che in generale la termospruzzatura consiste nella proiezione di polveri (o fili o barrette) portate totalmente o parzialmente a fusione verso il substrato da rivestire per mezzo di una sorgente termica detta torcia, la tecnica HVOF prevede che un flusso supersonico di gas caldi (circa 3000 °C) - che originano dalla combustione ad alta pressione (5 ÷ 10 bar) di ossigeno ed un carburante liquido e vengono poi convogliati in un ugello De-Laval - scaldi, acceleri e proietti le particelle costituenti il rivestimento verso la superficie da rivestire. Le particelle impattano sul substrato e solidificano rapidamente, assumendo la forma lamellare (*splat*) tipica di questa classe di tecniche di rivestimento; l'elevata velocità della fiamma e del getto di polveri proiettato sulla superficie da rivestire fa sì che il deposito

ottenuto risulti denso, mentre la temperatura tutto sommato contenuta della fiamma fa in modo che gli elementi metallici contenuti nelle polveri non vadano incontro ad ossidazione. In fig. 3 è rappresentata una schematizzazione del processo. [4]

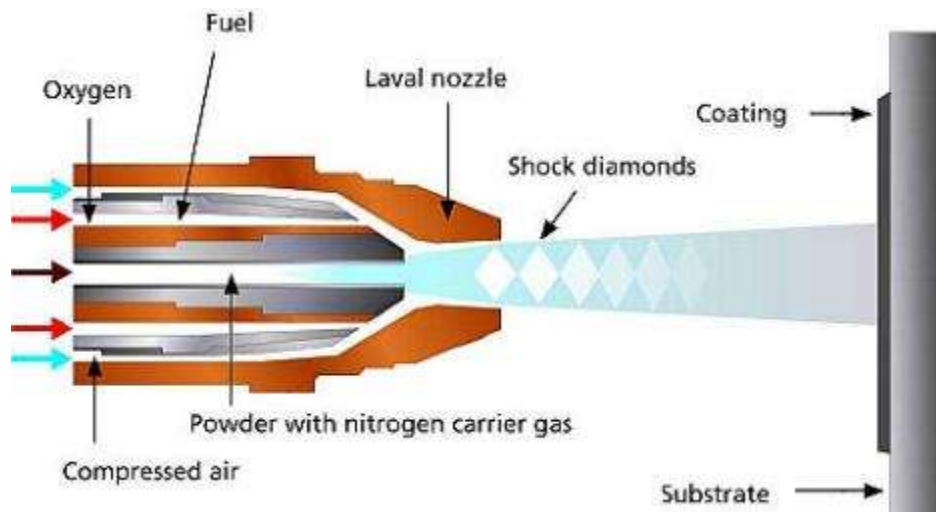


Figura 3: schematizzazione del processo HVOF

L'HVOF è un processo *line of sight*, cioè la fiamma deve poter "vedere" il bersaglio; questo fattore costituisce chiaramente una limitazione laddove i componenti da rivestire hanno geometrie particolari o superfici nascoste.

Nel rivestire una superficie per mezzo di questa tecnica, bisogna tenere conto di una serie di parametri che influenzano la microstruttura del deposito finale. Tali parametri sono:

- Distanza di deposizione: la distanza relativa tra il getto e la superficie da rivestire è importante perché determina la quantità di ossidi che si formano sul prodotto finale. Durante la fase di "volo" le particelle proiettate dalla torcia verso il substrato, infatti, possono andare incontro ad ossidazione, con la conseguenza che il rivestimento ottenuto può contenere una quantità di ossidi che incide sulle sue proprietà. Una crescente distanza di spruzzatura riduce il contenuto di ossigeno nel rivestimento: la ragione di tale fenomeno risiede nel fatto che, avvicinando il getto, i gas caldi riescono meglio a trascinare l'ossigeno presente in atmosfera sulla superficie calda.
- Rapporto ossigeno/combustibile: un basso rapporto favorisce un basso contenuto di ossidi nel riporto. Con una minore quantità di ossigeno disponibile per la combustione si ottiene una fiamma più fredda che non fonde completamente le particelle, ma anche un basso contenuto entalpico, che perciò riduce la velocità dei gas: questi aspetti influiscono sulla morfologia finale del riporto, che può risultare più o meno poroso e duro. È necessario di conseguenza optare per un compromesso per definire un adeguato valore del rapporto di miscela.
- Portata delle polveri: all'aumentare del rateo di portata di alimentazione delle polveri, si ottiene una riduzione del contenuto di ossigeno. Ciò avviene per due ragioni:

innanzitutto, aumentando la quantità di materiale proiettato contro il substrato, la quantità di energia disponibile per ogni particella diminuisce e quindi sarà minore la tendenza alla fusione e all'ossidazione delle particelle sia in fase di volo sia al momento dell'impatto con la superficie da rivestire. Inoltre incrementando il rateo di alimentazione delle polveri si riduce il numero di passate per ottenere un rivestimento dello spessore richiesto, ottenendo un minore effetto di termo-corrosione dei gas sulla superficie. Comunque bisogna considerare che rivestimenti ottenuti deponendo strati più spessi sono caratterizzati da maggiori stress residui.

- Lunghezza del barrel: influisce sulla velocità e sulla temperatura del flusso di gas.
- Angolo di spruzzatura: diminuendo l'angolo diminuisce l'efficienza di deposizione ed aumenta la porosità (fig. 4).

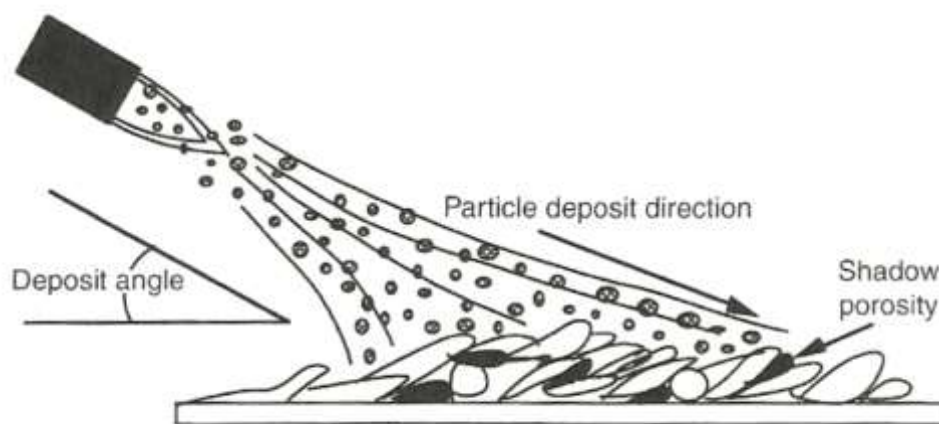


Figura 4: dinamica di formazione della porosità da ombreggiamento per bassi angoli di spruzzatura

- Temperatura del substrato: temperature troppe elevate fanno in modo che aumenti la probabilità di ossidazione delle particelle impattanti.
- Granulometria delle polveri: l'ossidazione è inversamente proporzionale alla loro dimensione.

È importante osservare che modificando più parametri si ottengono risultati che non sono la somma della modifica dei singoli parametri. Se, per esempio, simultaneamente si aumenta la distanza di spruzzatura e il rateo di alimentazione delle polveri, la riduzione di ossigeno è minore della quantità che risulterebbe sommando i due effetti presi singolarmente. La causa risiede nel minor grado di fusione delle particelle con maggior rateo di alimentazione delle polveri. Invece una simultanea variazione del rateo di alimentazione delle polveri e del rapporto combustibile/ossigeno garantisce una maggiore riduzione di ossidi nel rivestimento rispetto ai due singoli effetti sommati.

Per quanto riguarda la scelta dei materiali, come già accennato i CerMet risultano essere i più promettenti in termini di resistenza a corrosione ed usura grazie alla combinazione di proprietà peculiari appartenenti ai materiali metallici e ceramici. La fase ceramica è generalmente un carburo, mentre nella matrice metallica è facile ritrovare elementi come cromo, nichel e cobalto.

Il comportamento a corrosione di questo tipo di rivestimenti, ed in generale dei rivestimenti HVOF, è complesso a causa della loro particolare microstruttura multifase che presenta porosità, inclusioni di ossido, interfacce fra le lamelle, e in caso di rivestimenti CerMet, per la presenza di carburi e di regioni con totale o parziale dissoluzione dei carburi nella matrice metallica. Queste caratteristiche strutturali influenzano profondamente i meccanismi di corrosione. Per esempio, è stato riportato che le particelle di carburo possono causare corrosione galvanica nella matrice, o che può verificarsi corrosione interstiziale all'interfaccia fra la matrice metallica e i carburi, specialmente quando la matrice metallica ha capacità passivanti. Inoltre un riporto depositato male può presentare porosità interconnesse che possono esporre il substrato all'azione dannosa della corrosione. [4]

I rivestimenti che negli ultimi anni sono stati proposti come alternativa al cromo duro sono per lo più WC-Co, WC-CoCr e Cr₃C₂-NiCr; sono tutti caratterizzati da elevata durezza e resistenza meccanica, alto punto di fusione e poca resistenza agli urti. Le loro caratteristiche hanno dei *range* di variazione molto estesi perché legate al rapporto tra la quantità di carburi e fase metallica e alla granulometria delle polveri iniziali, tutti fattori che influenzano direttamente la struttura del rivestimento.

La resistenza all'usura abrasiva dei CerMet WC-Co aumenta notevolmente al diminuire della dimensione delle particelle di carburo. La distribuzione granulometrica tipica delle polveri costituenti questo rivestimento è 15-53 µm, in cui i carburi hanno dimensione media 1-5 µm. Diversi studi hanno dimostrato che i rivestimenti ottenuti offrono resistenza a corrosione solo per spessori al di sopra dei 100 µm, e questo è chiaramente un fattore di cui tenere conto in fase di deposizione nel momento in cui è prevista una fase di finitura superficiale o rettifica.

Sui rivestimenti WC-CoCr l'aggiunta di cromo è stata pensata per migliorare le prestazioni in termini di resistenza a corrosione. Tuttavia, la decarburazione del WC in W₂C e W₃C porta al degrado delle proprietà del rivestimento e limita l'applicazione di questi rivestimenti a temperature inferiori a 450-530 °C. [5] [6] [7] [8]

I rivestimenti Cr₃C₂-NiCr hanno mostrato proprietà tribologiche peggiori rispetto ai precedenti CerMet, ma la loro resistenza alle temperature più elevate (800-900 °C) e agli ambienti corrosivi ha comunque suscitato l'interesse della comunità scientifica del settore.

Un discorso a parte meritano le leghe cosiddette *self-fluxing*: si tratta di leghe a base nichel o cobalto contenenti boro e/o silicio in percentuali superiori a 1.5%, e carbonio e ferro. È facile trovare anche il cromo per la resistenza alla corrosione. La particolarità di queste leghe risiede proprio nel contenuto di boro e silicio, che rappresentano appunto gli agenti di flussaggio: mentre il boro è di per sé un potente indurente, in combinazione col silicio forma un composto eutettico che contribuisce alla diminuzione del punto di fusione della lega. Boro e silicio riducono anche il contenuto di ossidi di nickel, cobalto, cromo e ferro ed esercitano un controllo sulla tensione superficiale. In fase di fusione, infine, si ha la formazione di un borosilicato che riduce ulteriormente l'ossidazione.

Questo genere di leghe vengono generalmente sottoposte ad un trattamento post-deposizione, grazie al quale è possibile ottenere una densità del riporto prossima al 100%,

oltre che l'impermeabilità e l'aderenza metallurgica al substrato. All'atto del trattamento, infatti, si assiste ad una contrazione del rivestimento fino al 20%, con conseguente chiusura delle porosità. La combinazione di tali tipi di leghe con carburi ne aumentano la resistenza ad usura. [9]

- *Film sottili*

Un'altra alternativa proposta in letteratura per la sostituzione del cromo elettrolitico è quella dei film sottili, cioè rivestimenti spessi pochi μm ottenuti mediante tecniche come PVD (*Physical Vapour Deposition*), *sputtering* e CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Si tratta di processi di deposizione atomica, in cui cioè il rivestimento viene fatto accrescere sul substrato a livello appunto atomico o molecolare.

I PVD sono processi di deposizione atomica nei quali il materiale viene vaporizzato a partire da un precursore solido o liquido e trasportato in forma di vapore all'interno di una camera ad atmosfera controllata fino al substrato, dove condensa. Generalmente il PVD viene utilizzato per creare rivestimenti di poche decine o centinaia di nanometri, per depositi a strati differenti (*multilayer*) o per film composti da leghe a percentuale variabile (*graded composition deposit*).

I parametri di processo associati al PVD sono diversi e opportunamente modificati per ottenere determinate proprietà finali del rivestimento. Si può dunque agire sul grado di ionizzazione delle specie evaporate, sulla pressione nella camera di deposizione, sulla polarizzazione e su caratteristiche del substrato come temperatura, morfologia ed energia superficiale per ottenere un prodotto finale con particolari caratteristiche.

Esistono svariate tipologie di processo PVD, ma in generale si tratta di tecniche *line of sight* con le quali rivestire componenti con geometrie complesse diventa difficoltoso.

Una variante del PVD è lo *sputtering*, dove il materiale da depositare viene bombardato con ioni che causano il distacco di atomi o molecole, che quindi si depositano sul substrato. Non si tratta dunque di un'evaporazione termica, bensì di un trasferimento di quantità di moto. Un gas inerte, tipicamente argon, viene posto tra due elettrodi; quando viene applicata una differenza di potenziale costante tra i due elettrodi, il gas ionizza e gli ioni positivi accelerati dal campo elettrico colpiscono il target (ovvero il materiale che si vuole portare in fase vapore) posto a potenziale negativo. Il "bombardamento" con gli atomi ionizzati provoca il distacco degli atomi degli strati più superficiali del target che passano allo stato gassoso. L'urto degli ioni accelerati di argon produce anche un altro fenomeno: l'emissione di elettroni secondari che liberandosi dalla superficie del target possono andare a colpire atomi di argon non ancora ionizzato. L'urto tra elettrone secondario e atomo di argon può portare alla ionizzazione dell'atomo il quale, accelerato dal campo elettrico tra gli elettrodi, va a collidere con il target a potenziale negativo. Questo effetto secondario è importante perché aumenta l'efficienza del processo di ionizzazione e di conseguenza di urto del target. Si tratta di una tecnica molto versatile, che consente un miglior controllo dello spessore rispetto al PVD, ma limitato dalla bassa velocità di deposizione.

In fig. 5 sono messe a confronto le tecniche PVD e *sputtering*.

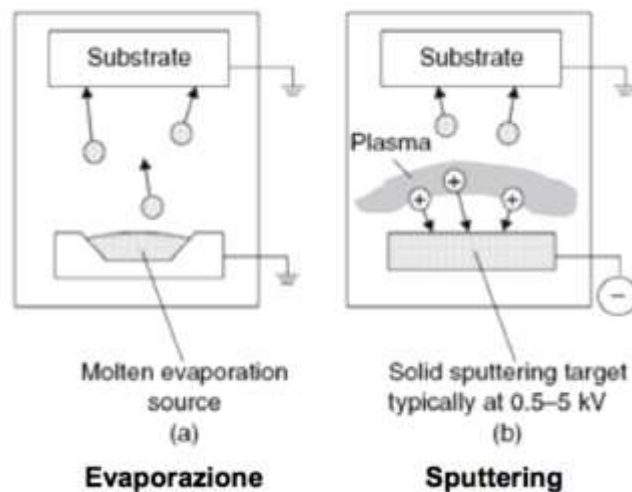


Figura 5: confronto tra (a) PVD e (b) *sputtering*

Nel processo CVD la deposizione avviene a seguito di una o più reazioni chimiche: il precursore viene introdotto in forma gassosa e si decompone sulla superficie del substrato, formando così il rivestimento. Il trasporto del precursore avviene attraverso un *carrier gas* (argon, azoto, ossigeno) che ha poi il compito di allontanare dalla superficie i prodotti di decomposizione gassosi.

Per far evaporare del materiale a partire da una fase condensata è necessario fornire calore o, in modo equivalente, energia. Dunque il precursore dovrà essere caratterizzato da elevata stabilità termica, onde evitarne la decomposizione in fase di trasporto.

Si tratta di un processo molto veloce e grazie al quale si possono ottenere rivestimenti dall'elevato grado di purezza ed omogeneità. Tuttavia l'apparato richiesto è molto complesso e costoso così come il controllo del processo, e lo sviluppo di precursori con opportune caratteristiche risulta spesso difficile.

I processi CVD, contrariamente ai PVD, non richiedono la linea di vista e perciò si prestano per rivestire componenti con geometrie più complesse.

I rivestimenti ottenibili con una delle tecniche sopra descritte ed adatti per la protezione da corrosione ed usura dello stelo valvola sono di tipo ceramico, grazie agli elevati valori di durezza e alla buona resistenza chimica che essi possono potenzialmente offrire.

Un rivestimento che ha suscitato grande interesse è il DLC (*Diamond-like Carbon*), una forma metastabile del carbonio contenente una frazione significativa di legami sp^3 . Grazie alle sue interessanti proprietà meccaniche, chimiche, ottiche ed elettroniche, il DLC trova applicazione come rivestimento in un'ampia gamma di campi. [10]

I film DLC possono contenere idrogeno dall'1% (a-C o taC, carbonio tetraedrico) fino al 50% (a-C:H); i rivestimenti del tipo a-C:H possiedono una frazione di legami sp^3 inferiore al 50%, mentre il tipo a-C può contenere fino all'85% di sp^3 . [11]

Trattandosi di una forma metastabile, la struttura dei DLC può stabilizzarsi in forma di grafite a seguito di trattamenti termici. Inoltre le forme idrogenate possono subire la perdita dell'idrogeno attorno ai 400 °C, con conseguenti variazioni nelle proprietà e nelle dimensioni del materiale che ne limitano l'utilizzo a temperature superiori ai 400 °C. Questo aspetto rappresenta a tutti gli effetti un'instabilità termica, che porta il collasso della struttura sp^3 in un network di legami sp^2 . Questa variazione nella struttura si può verificare anche nella taC per attivazione termica; tali film comunque rimangono stabili fino a 600°C.

I DLC hanno durezza variabile tra i 10 e i 30 GPa (fino a 80 GPa nei taC), con un modulo elastico compreso tra i 70 e i 240 GPa (fino a 900 GPa nei taC); tuttavia essi sono caratterizzati anche da un'elevate tensioni interne che limitano lo spessore dei film a meno di 1 mm. Tali tensioni possono essere ridotte mediante introduzione di elementi come N, Si, O o metalli, oppure costruendo strutture multistrato.

Altri film sottili di uso comune nell'ambito della protezione alla corrosione e all'usura sono:

- Nitruro di cromo (CrN): realizzato mediante tecnica PVD, è un rivestimento estremamente duro (circa 1800 HV), resistente sia alla corrosione che all'ossidazione. Il basso coefficiente d'attrito consente di ridurre i fenomeni di grippaggio e microsaldature tra superfici in movimento.
- Nitruro di titanio (TiN): presenta basso coefficiente di attrito e valori di durezza che possono arrivare fino a 2200 HV.
- Carbonitruro di titanio (TiCN): è caratterizzato da elevata tenacità e durezza e un più basso coefficiente di attrito rispetto al TiN.
- Nitruro di titanio e alluminio (TiAlN): depositato mediante tecnica PVD, possiede un'elevata resistenza all'usura e all'ossidazione ad elevate temperature. L'alluminio può formare uno strato esterno di allumina (Al_2O_3) riducendo i fenomeni di diffusione sulla superficie rivestita e dunque diminuire l'usura per diffusione.[12][13][14]

2.2. Testa della valvola: problematiche e soluzioni

2.2.1. Hot corrosion sulla testa della valvola

Il fondo del fungo delle valvole di scarico è direttamente esposto ed investito dai prodotti di combustione. Particolari impurità presenti negli HFO, in particolare il vanadio, lo zolfo e il sodio, tendono a formare composti eutettici in forma di miscela di sali alle temperature di servizio (600÷700 °C) e si depositano sul fondo della valvola; tali composti eutettici fondono tra i 500 e i 600 °C e attaccano le scaglie d'ossido protettive che si formano sulla lega costituente il fungo, inducendo una corrosione accelerata sul materiale. Questo particolare tipo di corrosione prende il nome di *hot corrosion*, causata generalmente dall'azione aggressiva di miscele di sali che provocano un'azione corrosiva accelerata ai danni del materiale che costituisce il componente.

Il meccanismo alla base della *hot corrosion* è molto complesso e ancora non del tutto noto; quel che è certo è che il numero di fattori che concorrono all'attuazione di questo processo corrosivo è molto elevato, ed il risultato di tale attacco porta il componente a rottura

catastrofica. Le variabili a cui questa tipologia di attacco è sensibile sono: la composizione e la quantità del deposito, la composizione dei gas, la temperatura e cicli di temperatura, l'erosione, la composizione e la microstruttura della lega.

Premesso che la *hot corrosion* può avvenire in un range di temperature compreso tra i 600 e i 1100°C, è possibile distinguere due tipologie:

- il Tipo II, che avviene al limite inferiore del range di temperature tipico del fenomeno (~600°C, generalmente al di sotto della temperatura di fusione dei sali, a meno che essi non formino un composto eutettico);
- il Tipo I, che avviene al limite superiore del range di temperature del processo, quindi dai 900 °C circa in su (generalmente al di sopra della temperatura di fusione dei sali).

La fig. 6 riassume brevemente le tipologie di *hot corrosion* in base alla temperatura e alla velocità di corrosione.

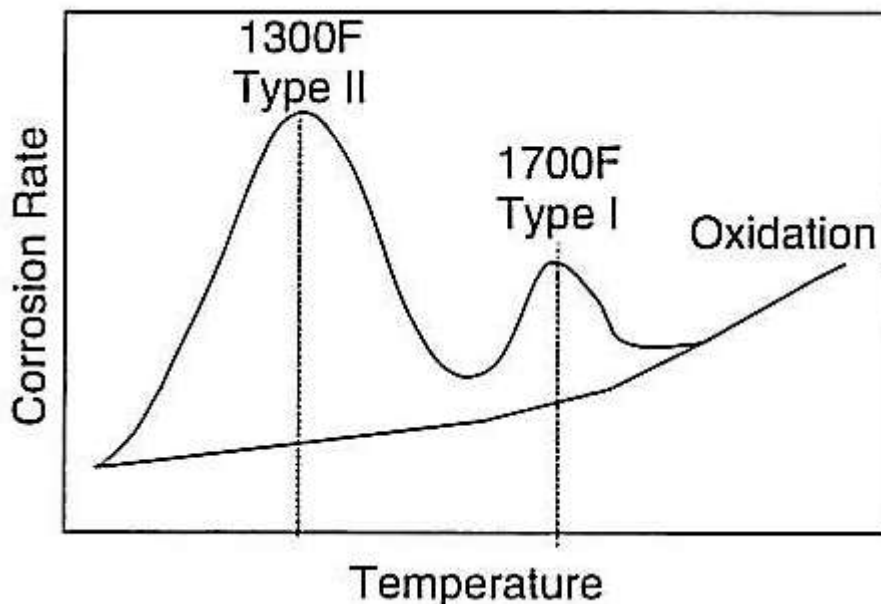


Figura 6: effetti della temperatura sul grado di danneggiamento su superleghe di entrambe le tipologie di *hot corrosion*, in diretto confronto con l'effetto della sola ossidazione

L'attacco per *hot corrosion*, in entrambi i casi, avviene secondo una fase iniziale, durante la quale il rateo di corrosione è lento e simile a quella in assenza di deposito, ed una di propagazione, in cui i sali accedono all'interfaccia scaglia d'ossido-lega e la corrosione diventa rapida. La durata della fase iniziale varia da pochi secondi a migliaia di ore e dipende da un grande numero di variabili tra cui la composizione della lega, la sua microstruttura, la composizione del deposito, la composizione del gas e la sua portata, temperatura, la tipologia di cicli termici, lo spessore del deposito, le condizioni di equilibrio alle interfacce del deposito, la geometria del campione, e la presenza o l'assenza di condizioni erosive. In molti casi, alla fine della fase iniziale, dopo l'apertura di camini percolativi, segue la penetrazione locale del deposito liquido attraverso la scaglia e

successivamente lungo l'interfaccia scaglia-lega. Questa situazione, in cui il deposito raggiunge siti a bassa percentuale di ossigeno ed è in contatto con una lega impoverita di Cr o Al, generalmente porta ad una fase di propagazione rapida.

La fase di propagazione può procedere con diverse modalità a seconda della lega e delle condizioni di esposizione.

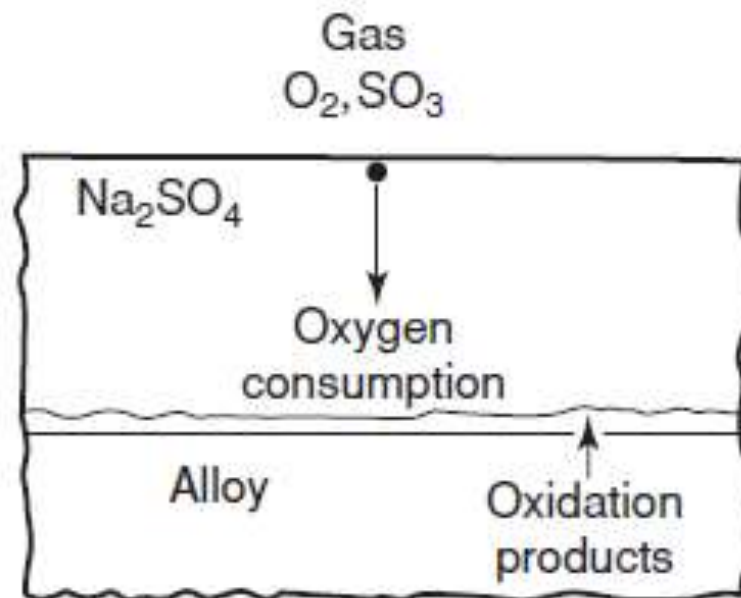


Figura 7: Consumo di ossigeno da parte della lega durante la fase iniziale di *hot corrosion*

La fig. 7 rappresenta una schematizzazione di quanto avviene durante la fase iniziale della *hot corrosion*. Durante questa fase hanno luogo reazioni di ossidazione negli elementi della lega. L'ossigeno proveniente dalle specie presenti nel deposito, tipicamente Na_2SO_4 o altri solfati alcalini (K, Mg, Ca, ecc.), e dai gas migra verso la lega e reagisce con gli ioni metallici presenti in essa. Il risultato è che si forma uno strato di prodotti di ossidazione tra il deposito e la lega sottostante, come avverrebbe in assenza di deposito. Tuttavia anche lo zolfo presente nel solfato migra verso la lega, con la conseguente variazione di composizione di Na_2SO_4 che avviene soprattutto in prossimità dell'interfaccia substrato-deposito. A seguito di queste reazioni e dipendentemente dalla composizione dei gas e dalle loro pressioni parziali, il deposito può virare verso situazioni di acidità o basicità maggiore rispetto alle condizioni iniziali, con una diretta influenza sulla scaglia d'ossido protettivo formatasi subito sopra la lega.

Un aspetto molto importante nei meccanismi di propagazione della *hot corrosion* è dato dalla solubilità dei sali fusi, dalla quale dipende la resistenza delle scaglie di ossido protettivo che si formano dall'interazione tra gli elementi presenti nella lega e l'ossigeno contenuto nelle specie presenti nei depositi e nei gas.

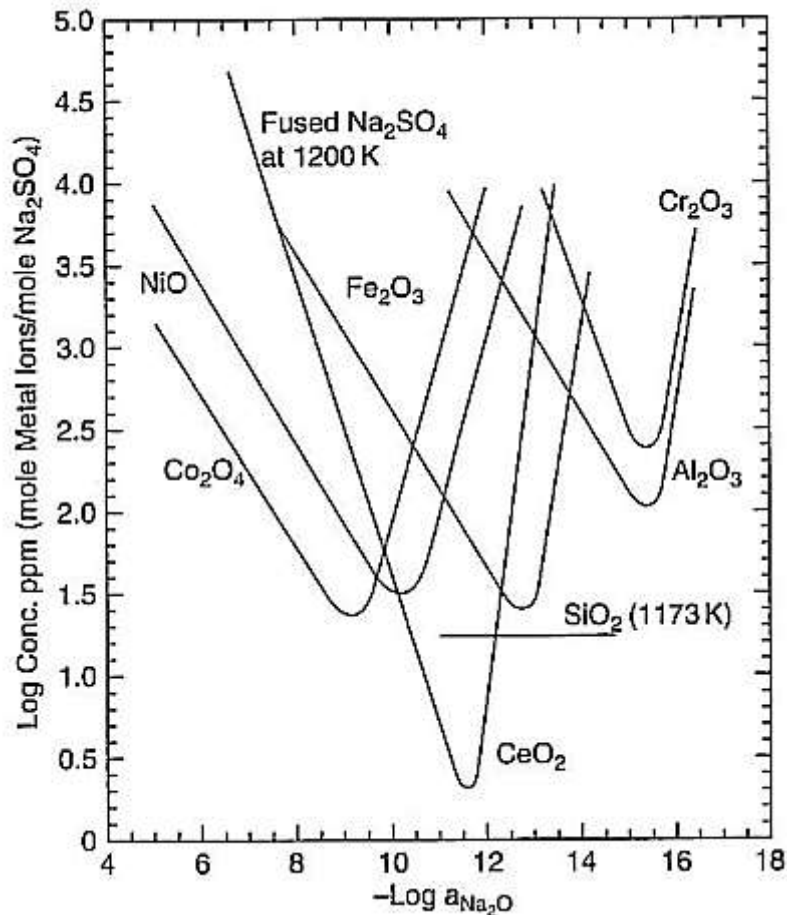


Figura 8: solubilità degli ossidi in Na₂SO₄ fuso a 927 °C e 1 atm O₂

Come mostrato dalle curve di solubilità mostrate in fig. 8, tutti gli ossidi (tranne SiO₂) presentano un minimo di solubilità, dato dall'intersezione delle curve di dissoluzione acida e basica. Nonostante l'esistenza del minimo, il processo di *hot corrosion* è molto rapido a causa del continuo trasporto di massa all'interno del fuso. Un modello che possa spiegare la propagazione ed il sostentamento di questo grave fenomeno di degrado è quello che prevede un gradiente di solubilità negativo dello strato d'ossido protettivo nel sale fuso, secondo cui l'ossido si dissolve all'interfaccia scaglia-sale e precipita nel sale stesso sotto forma di particelle discontinue man mano che aumenta la distanza dal fuso (fig. 9). [15]

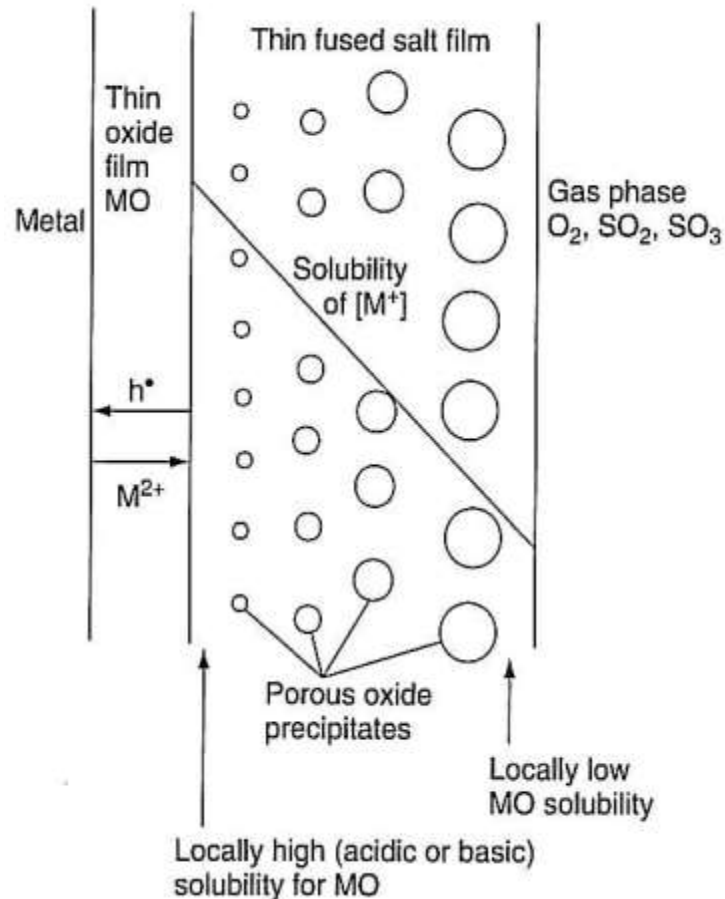


Figura 9: rappresentazione del del modello di gradiente di solubilità negativo

Quando la *hot corrosion* è ciclica, avviene un processo di accrescimento-riprecipitazione della scaglia d'ossido che si ripete nel tempo.

Quando il gradiente è positivo, il sale si satura con l'ossido e si forma una scaglia protettiva. [16]

Per quanto riguarda l'effetto dei contaminanti sulla *hot corrosion*, il sodio, lo zolfo e il vanadio sono senz'altro gli agenti più critici. Gli ossidi di vanadio che si formano dal processo di combustione, infatti, reagiscono col solfato di sodio formando sodio-vanadiati eutettici che innescano un meccanismo di flussaggio acido sull'ossido protettivo.

In realtà anche gli elementi di lega giocano un ruolo molto importante nell'instaurazione dei fenomeni di *hot corrosion*:

- Cromo: il gradiente di solubilità di Cr_2O_3 è positivo, basso all'interfaccia ossido-sale e più elevato all'interfaccia sale-gas, e quindi limita la propagazione della corrosione. Ciò non vale per fuso acido;
- Alluminio: Al_2O_3 ha gradiente di solubilità negativo, favorendo la propagazione della corrosione;
- Nichel e Cobalto: benché entrambi gli elementi siano suscettibili alla *hot corrosion* con flussaggio basico, nel caso di *hot corrosion* tipo II le superleghe base Ni risultano più resistenti delle corrispettive a base Co in quanto Na_2SO_4 forma l'eutettico con $NiSO_4$ a

temperatura più alta rispetto a quello che forma con CoSO_4 , quindi il Ni conferisce una maggiore stabilità contro il fenomeno. Inoltre, sulle leghe a base Ni le scaglie protettive si formano a T più basse rispetto alle leghe a base Co;

- Silicio: poiché SiO_2 ha una bassa solubilità nel range acido di Na_2SO_4 , le leghe e i rivestimenti che formano ossido mostrano una buona resistenza alla *hot corrosion* di tipo II;
- Tungsteno e Molibdeno: gli ossidi WO_3 e MoO_3 che reagiscono con Na_2SO_4 formano prodotti di reazione bassofondenti e provocano un aumento di p_{SO_3} , provocando un flussaggio acido sulla scaglia protettiva;
- Platino: il Pt presente nei rivestimenti diffusivi con alluminuri mostra una buona resistenza alla *hot corrosion* di tipo I, mentre ciò non vale per la *hot corrosion* di tipo II.

Questo insieme di variabili e le relative combinazioni mostrano quanto il fenomeno della *hot corrosion* risulti complesso e condizionato da condizioni interne ed esterne al sistema lega-deposito di sali, ed è per questo ancora oggetto di studi approfonditi. [17] [18]

2.2.2. Stato dell'arte dei sistemi di protezione del fungo dalla hot corrosion

Esistono molte pubblicazioni scientifiche [19][20][21][22] in cui si discute essenzialmente di CerMet termospruzzati a base di carburo di cromo utilizzati per la protezione del fungo delle valvole di scarico dei motori diesel marini. Si tratta certamente di materiali caratterizzati da elevata durezza ed in generale ottime proprietà tribologiche e anticorrosive sotto diverse condizioni chimico-fisiche, e che perciò ottemperano al compito di estendere la vita operativa del componente che lavora ad elevata temperatura. Tuttavia, lo scopo di questi sistemi è quello di fornire protezione dai fenomeni di erosione, corrosione e usura che interessano il componente e che ne possono causare il degrado per *guttering*, senza essere specificatamente mirati per proteggere la valvola dalla *hot corrosion*.

Ad oggi esiste una sola classe di rivestimenti realizzati appositamente per il problema, sviluppati e brevettati dalla MWH [23][24], in cui vengono introdotti minerali silicati con basso contenuto di alcali in una matrice a base Ni: il rivestimento così ottenuto sembra fornire un'adeguata protezione dall'azione dannosa della *hot corrosion*.

I prossimi capitoli entreranno nel merito delle attività sperimentali condotte per trovare sistemi di protezione dai fenomeni di degrado affrontanti finora, cercando di fornire alternative o soluzioni nuove che possano risultare efficaci dal punto di vista operativo ed interessanti dal punto di vista commerciale.

Bibliografia

- [1] American Bureau of Shipping, 1984. Marine Fuel Oil Properties and Characteristics and Their Impact on Diesel Engine, in ABS Notes on Heavy Fuel Oil. , p.28.
- [2] Giuseppe Landri, Antonio Paciolla, F.Q., 1989. Combustibili e lubrificanti per motori diesel marini: problematiche, normative, sperimentazioni. *La Termotecnica*, pp.69-82.
- [3] Dorfman, M.R., 2002. Thermal Spray. , pp.40-45.
- [4] Bolelli, G. et al., 2006. Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement. *Corrosion Science*, 48(11), pp.3375-3397.
- [5] Fedrizzi, L. et al., 2007. Tribocorrosion behaviour of HVOF cermet coatings. *Corrosion Science*, 49(7), pp.2781-2799.
- [6] Picas, J.A., Forn, A. & Matth??us, G., 2006. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. *Wear*, 261(5-6), pp.477-484.
- [7] Fedrizzi, L. et al., 2004. Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium. In *Electrochimica Acta*. pp. 2803-2814.
- [8] Stewart, D. a., Shipway, P.H. & McCartney, D.G., 1999. Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Wear*, 225-229, pp.789-798.
- [9] Bolelli, G. et al., 2006. Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2009, pp.2995-3009.
- [10] Robertson, J., 2002. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4-6), pp.129-281.
- [11] Grill, A., 1999. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*, 8(2-5), pp.428-434.
- [12] Monti A., Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica, Rivestimenti cermet per valvole di motori navali realizzati mediante tecnica HVOF, "La Sapienza" Università di Roma, 2011/2012
- [13] Mann, B.S. et al., 2006. Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application. *Wear*, 260(1-2), pp.75-82.
- [14] Prengel, H. et al., 1997. Advanced PVD-TiAlN coatings on carbide and cermet cutting tools. *Surface and Coatings Technology*, 91, pp.95-597.
- [15] Young, J., 2008. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875949108000070>.
- [16] Rapp, R.A., 2002. Hot corrosion of materials: A fluxing mechanism? *Corrosion Science*, 44(2), pp.209-221.
- [17] Birks, N., Meier, G.H. & Pettit, F.S., 2006. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals.
- [18] Bose, S., 2011, High temperature coatings. Butterworth-Heinemann.
- [19] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, 2003. Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribol. Int.* 36, pp. 181-87.

- [20] F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake, 2000. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron, *J. Therm. Spray Technol.* 91, pp. 107–113.
- [21] J.K.N. Murthy, B. Venkataraman, 2004. Abrasive wear behaviour of WC-CoCr and Cr₃C₂ - 20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes, *Surf. Coat. Tech.* 200, pp. 2642–2652.
- [22] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, J. Fernandez, 2005. High velocity oxyfuel Cr₃C₂-NiCr replacing hard chromium coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 14 , pp. 335–341.
- [23] V. Verlotski, R.H. Stanglmaier, G. Moormann, R. Geraets, 2011. Mineral-metal, multiphase coatings to protect combustion chamber components against hot-gas corrosion and thermal loading, *J. Eng. Gas Turb. Power* 133, 102802, pp. 1-5
- [24] V. Verlotski, 2008. Thermally sprayed gastight protective layer for metal substrates – US patent n. 8784979 B2.

Capitolo 3

Attività sperimentale sui rivestimenti per la protezione dello stelo valvola da usura e corrosione

La combinazione di fenomeni corrosivi e di usura che gravano sullo stelo delle valvole di aspirazione e di scarico da un lato, e l'esigenza di trovare una soluzione alternativa all'impiego della cromatura elettrolitica a spessore dall'altro, ha spinto il progetto verso la scelta di caratterizzare e testare dei rivestimenti di tipo CerMet da depositare mediante tecnica HVOF.

In particolare, l'obiettivo principale è quello di ottenere rivestimenti molto densi - così da non consentire l'accesso degli agenti corrosivi al substrato - che soddisfino la richiesta di durezza minima di 800 HV a 25 gf e che abbiano uno spessore compreso tra i 100 e i 200 μm . L'analisi è articolata in varie fasi: scelta dei materiali per la deposizione; realizzazione dei rivestimenti; loro ottimizzazione tramite l'utilizzo della tecnica statistica *Design Of Experiments* (DOE) per l'individuazione delle condizioni migliori di deposizione per ogni tipologia di riporto mediante i risultati ottenuti dalla caratterizzazione microstrutturale.

Una volta determinati i parametri di deposizione ottimale, si procederà con i test di resistenza ad attacco corrosivo e ad usura dei rivestimenti selezionati, e verrà operato un confronto coi materiali che costituiscono lo stato dell'arte per la protezione dello stelo valvola - cioè il cromo duro elettrolitico e i film sottili.

PARTE I: SCELTA E OTTIMIZZAZIONE DEI MATERIALI

3.1. Scelta dei materiali

Per la presente sperimentazione sono state scelte tre tipologie di rivestimento metallo-ceramico da depositare mediante HVOF.

- $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{Ni} - \text{Cr})$ [1]

Commercialmente nota come WOKA 7302 e prodotta dalla Sulzer, si tratta di un composito in cui ogni particella di Cr_3C_2 è completamente contenuta in un guscio di NiCr. Il rivestimento risultante minimizza la decarburazione e l'ossidazione del carburo di cromo durante il processo di spruzzatura e permette una deposizione più efficiente, conferendo al riporto resistenza a usura e corrosione fino a temperature prossime agli 870°C. Il Cr_3C_2 dà al deposito stabilità chimica e durezza, mentre il NiCr migliora le proprietà a corrosione del rivestimento; in particolare, all'aumentare del contenuto di NiCr aumenta la tenacità a

frattura del deposito. La distribuzione granulometrica è compresa nel range -45+15 μm , standard per l'HVOF.

La tabella 1 riassume le composizioni delle polveri utilizzate per questa parte della sperimentazione.

Polvere	Composizione fase [wt %]		Composizione matrice [wt %]	
	Cr ₃ C ₂	NiCr	Ni	Cr
WOKA 7302	75	25	80	20

Tabella 1: composizione della lega Cr₃C₂ - NiCr

- WC - CoCrNi

Il nome commerciale della lega è WOKA 3602 (Sulzer), e da specifica è adatto alla protezione di leghe in ambienti con acido cloridrico e solforico. Il Ni offre resistenza alla corrosione e alle alte temperature, mentre il WC conferisce al materiale durezza notevole. La morfologia delle particelle è irregolare o sferoidale, mentre la distribuzione granulometrica è compresa tra -45 + 15 μm , standard per l'HVOF.

In tabella 2 è riassunta la composizione delle polveri con le percentuali in peso.

Polvere	Composizione fase [wt %]	Composizione matrice [wt %]		
	WC	Co	Ni	Cr
WOKA 3602	85	9	1	5

Tabella 2: composizione della lega WC - CoCrNi

- (WC - Co) - NiCrSiFeBC [2]

Commercialmente prodotta dalla Sulzer e nota come Diamalloy 2002, si tratta di un CerMet in cui la matrice metallica è una lega *self-fluxing* contenente B e Si, che abbassano il punto di fusione consentendo al materiale una rifusione in seguito alla deposizione del rivestimento, e minimizzano la decarburazione del WC. Il processo di rifusione, eseguibile in forno in atmosfera non necessariamente inerte, conferisce al deposito maggiore compattezza rendendolo teoricamente privo di porosità. L'aggiunta del WC è funzionale all'ottenimento di buoni valori di durezza del rivestimento. La morfologia delle particelle è sferoidale o sferoidale/angolare. La granulometria è -45 + 15 μm , standard per l'HVOF.

La tabella 3 riassume le composizioni delle polveri.

Polvere	Composizione fase [wt %]		Composizione matrice [wt %]					
	WC	Co	Ni	Cr	Fe	Si	B	C
Diamalloy 2002	88	12	66	18	7	4	4	1

Tabella 3: composizione della lega (WC - Co) - NiCrSiFeBC

3.2. Deposizione dei rivestimenti

La deposizione delle polveri è stata eseguita mediante tecnica HVOF, le cui caratteristiche sono già state esposte nel Capitolo 2. Si tratta della tecnica ottimale per questa categoria di rivestimenti, perché risultano densi e ben adesi al substrato. Un altro aspetto rilevante è la relativa economicità di questa tecnica rispetto ad altre tecniche di termospruzzatura come il plasma spray.

L'HVOF impiegato per la realizzazione dei rivestimenti in oggetto è il modello JP-5000 Hobart-TAFA, in dotazione al Centro Sviluppo Materiali S.p.A. di Pomezia (fig. 10).



(a)

(b)

Figura 10: (a) sistema JP-5000 HP/HVOF; (b) braccio robotizzato della torcia Hobart Tafa JP-5000 e i campioni da rivestire assicurati su un supporto

Questo modello di torcia è in grado di sviluppare pressioni in camera di combustione superiori ad 8 atm. L'elevata pressione si traduce in maggiori velocità del gas, maggiori durezza, densità ed adesioni dei rivestimenti. Una pressione più elevata impartisce elevate

accelerazioni alle polveri, in questo modo si riescono ad ottenere rivestimenti molto spessi (fino a 12 mm) con bassa porosità e con poca presenza di ossidi.

I campioni sono stati opportunamente preparati per la deposizione attraverso un irrugosimento superficiale tramite sabbiatura, utile ad aumentare l'adesione all'interfaccia tra rivestimento e substrato e, successivamente, sottoposti ad un ciclo di lavaggio in vasca ultrasonica, per escludere la presenza di eventuali impurità interstiziali.

I parametri principali che influenzano il processo di deposizione della torcia HVOF JP-5000 sono:

1. Rapporto Ossigeno/Combustibile
2. Distanza torcia-substrato;
3. Pressione di combustione;
4. Lunghezza del *barrel*;
5. Portata del gas di trasporto delle polveri (*carrier gas*).

Teoricamente ciascun parametro può essere studiato indipendentemente dagli altri, ma le interrelazioni esistenti tra essi consigliano di fare attenzione nell'interpretazione dei risultati. Variare un parametro può non risolvere il problema in esame e può dar luogo, invece, ad effetti indesiderati.

Le deposizioni di prova sono state eseguite su un acciaio martensitico autotemprante del tipo X45CrSiMo10-2.

3.2.1. Sperimentazione fattoriale [3] [4]

Per l'ottimizzazione dei parametri di deposizione ci si avvale della tecnica statistica *Design Of Experiment* (DOE), che si basa su un approccio multivariato grazie al quale è possibile tenere conto delle eventuali correlazioni tra le variazioni dei parametri di processo. Tale metodo sarà utile ad individuare le migliori condizioni possibili per la spruzzatura delle singole tipologie di rivestimenti massimizzando la resa di deposizione, la durezza del rivestimento e minimizzando la porosità, caratteristiche importanti per la resistenza alla corrosione e all'usura.

Il DOE permette di programmare l'attività sperimentale attraverso un approccio di tipo statistico, fornendo la possibilità di analisi di diretto interesse come:

- Determinazione del ruolo delle variabili di un problema specifico;
- Definizione delle superfici di risposta;
- Ottimizzazione.

La metodologia delle superfici di risposta è costituita da un gruppo di tecniche matematiche e statistiche in cui la risposta di interesse è influenzata da un certo numero di variabili di ingresso e l'obiettivo è di ottimizzare questa risposta. La valutazione degli effetti di vari fattori sul comportamento della risposta è resa possibile dall'analisi della regressione. In molti problemi, la relazione tra la risposta e le variabili indipendenti è sconosciuta: il primo passo è quindi di trovare una funzione che approssimi localmente la vera relazione tra la risposta e le variabili indipendenti. Se la risposta è ben modellata da una funzione lineare

delle variabili indipendenti allora la funzione approssimante è un modello del primo ordine, se invece è presente una curvatura nel sistema allora deve essere utilizzato un polinomio di grado superiore, quale ad esempio un modello del secondo ordine. L'analisi della superficie di risposta è quindi fatta in termini di superficie adattata. Se la superficie adattata è una approssimazione adeguata della vera funzione della risposta, allora l'analisi della superficie adattata sarà approssimativamente equivalente all'analisi del sistema reale. Tramite il software *Design Expert* sono state ottenute le superfici di risposta e la funzione di desiderabilità di ogni tipologia di deposito. Il processo si compone di una serie di passi fondamentali:

1. l'inserimento, all'interno delle matrici che definiscono lo spazio della sperimentazione, dei parametri di processo (variabili di input) e delle proprietà misurate (variabili di output) cui si fa riferimento;
2. per ogni variabile di output:
 - a. scelta del modello, ovvero del tipo di funzione interpolatrice dei vari punti sperimentali
 - b. ottimizzazione del modello selezionato, facendo riferimento a una serie di parametri statistici; in particolare, si cerca di minimizzare gli scarti quadratici e i residui di diverso ordine e di massimizzare i coefficienti di correlazione fra le funzioni interpolanti (superfici di risposta) e i punti sperimentali misurati;
 - c. verifica della normalità della distribuzione dei residui;
 - d. definizione delle superfici di risposta di ogni variabile;
3. definizione dei parametri di ottimizzazione: ad ogni proprietà misurata viene attribuito un peso che ne stabilisce l'importanza nella definizione della funzione obiettivo.
4. funzione obiettivo (desiderabilità): è la funzione da massimizzare per il processo di ottimizzazione. La procedura di massimizzazione in genere avviene secondo un processo iterativo di tipo Monte Carlo

Per la deposizione dei materiali selezionati, sulla base delle esperienze precedenti e delle risultanze della letteratura, si è scelto di investigare i seguenti due parametri:

- la distanza di spruzzatura, perché influenza il tempo di volo delle polveri nel flusso di gas e quindi l'energia cinetica e termica trasmessa alle polveri;
- le portate dei gas di combustione, mantenendo però costante il rapporto di combustione normalizzato, tenuto pari ad un valore di 1,14, ossia con un leggero eccesso di ossigeno utile ad evitare la formazione di particolato solido, derivante da combustibile incombusto che raffredda velocemente. Così facendo si varia la pressione in camera di combustione e quindi velocità e temperature del flusso di gas in uscita dalla torcia.

Si crea in tal modo un'analisi fattoriale a tre livelli (alto, medio, basso) e due fattori: portata di gas di processo e distanza di spruzzatura, ottenendo per ogni rivestimento 3^2 punti sperimentali, creando così una matrice sperimentale. I 3^2 punti sperimentali per l'HVOF sono rappresentati graficamente in fig. 11.



Figura 11: Modello schematico di un'analisi 3², definizione matrice sperimentale

- $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$

Solo per questo rivestimento si è optato per una distanza di deposizione fissa pari a 350 mm, perché per questo tipo di deposito la variazione di tale parametro non è determinante (come da scheda tecnica fornita dal produttore del *blend* di polveri).

Ogni campione è stato denominato con la sigla CRCn.m, in cui CRC identifica la polvere, n il set di parametri a cui si fa riferimento e m il campione nel set. In tabella 4 sono riportati i valori dei parametri di deposizione: la distanza è espressa in mm, mentre le portate di kerosene e ossigeno in gph (*gallons per hour*) e scfh (*standard cubic feet hour*) rispettivamente. È stato adoperato un *barrel* da 6" di lunghezza e per ogni campione sono state effettuate sei passate di deposizione. Sono state eseguite tre spruzzature e ogni punto della matrice sperimentale ha prodotto tre campioni, ottenendo così nove campioni totali.

Kerosene - O ₂				
	Set	5,5 - 1700	6 - 1850	6,5 - 2000
Distanza	355	CRC1.m	CRC2.m	CRC3.m

Tabella 4: matrice sperimentale delle polveri $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$



Figura 12: campioni rivestiti con $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$

- WC - CoCrNi

Per questa polvere i parametri variabili sono sia la distanza di spruzzatura che la portata dei gas di combustione, ottenendo una matrice con nove punti sperimentali. Sono state eseguite sei passate per deposizione. Ogni deposizione ha prodotto tre campioni, ottenendone ventisette in totale. Ogni campione è stato denominato con la sigla WCNn.m, in cui WCN identifica la polvere, n il set di parametri cui si fa riferimento e m il campione nel set (tabella 5).

		Kerosene [gph] - O ₂ [scfh]		
		5,5-1700	6-1850	6,5-2000
Distanza [mm]	320	WCN1.m	WCN2.m	WCN3.m
	355	WCN4.m	WCN5.m	WCN6.m
	380	WCN7.m	WCN8.m	WCN9.m

Tabella 5: matrice sperimentale delle polveri WC - CoCrNi



Figura 13: campioni rivestiti con WC - CoCrNi

- (WC - Co) - NiCrSiFeBC: individuazione della matrice sperimentale definitiva

Anche per questo tipo di rivestimenti si è ottenuta una matrice con nove punti sperimentali, tuttavia la realizzazione della stessa ha richiesto un lavoro specifico a causa della mancanza di dati univoci sulla scheda tecnica (si ricordi infatti che tali polveri sono un *blend* che prevede l'aggiunta della fase ceramica alla lega *self-fluxing*). Si è operato con la stesura di una prima matrice sperimentale, eventualmente modificabile a seconda dei risultati ottenuti da tre deposizioni preliminari: denominando ogni campione con la sigla WSFn.m, le prime

due sono state eseguite nei punti della matrice WSF5.m e WSF6.m, prevedendo rispettivamente cinque e dieci passate di deposizione, mentre la terza è stata condotta fuori matrice, nominando il campione WSF10.m e scegliendo come parametri: distanza di spruzzatura di 370 mm, portata di kerosene di 6 gph, portata di ossigeno di 1850 scfh e sette passate di deposizione.

I risultati provenienti dalla caratterizzazione microstrutturale dei tre campioni, in particolare dalle misure di spessore medio e durezza Knoop, hanno permesso di individuare la matrice ottimizzata e quindi definitiva per questa tipologia di rivestimento, centrata intorno ai valori di portata di kerosene 6 gph, di ossigeno 1850 e di distanza di deposizione di 370 mm (tabella 6).

		Kerosene [gph] - O ₂ [scfh]		
		5-1700	6-1850	6,5-2000
Distanza [mm]	340	WSF1.m	WSF2.m	WSF3.m
	370	WSF4.m	WSF5.m	WSF6.m
	400	WSF7.m	WSF8.m	WSF9.m

Tabella 6: matrice sperimentale definitiva delle polveri (WC - Co) - NiCrSiFeBC

Il nono punto della matrice sperimentale durante la fase di deposizione delle polveri ha portato all'intasamento del *barrel*. Ripetendo la spruzzatura di tale punto e adoperando un nuovo *barrel*, si è potuta constatare la stessa problematica e dedurre l'inadeguatezza delle condizioni di spruzzatura del nono punto. Sul campione WSF9.1, conseguentemente, non è stata effettuata la successiva fase di caratterizzazione microstrutturale.

Le leghe *self-fluxing* prevedono un trattamento termico post-spruzzatura. Tale trattamento induce sul rivestimento delle variazioni dal punto di vista fisico, chimico e metallurgico: la presenza di Si e B consente di diminuire il punto di fusione della lega al di sotto dei 1000 °C proprio in funzione di tale trattamento termico. Durante il trattamento, il rivestimento diventa parzialmente fuso in modo tale che gli ossidi formati durante la spruzzatura possano essere rimossi dall'azione di flussaggio esercitata da Si e B. Si riscontra così un netto abbassamento di porosità, si migliora sensibilmente l'adesione tra substrato e rivestimento e si riduce la possibilità di formazione di cricche. [5] La durata del trattamento è dell'ordine di qualche minuto ad una temperatura generalmente compresa tra i 950 °C e i

1100 °C. Per la realizzazione del trattamento è stato impiegato il forno tubolare Lenton Thermal Design Limited, rappresentato in fig. 14b



Figura 14: (a) campione trattato termicamente; (b) forno tubolare Lenton Thermal Design Limited

I campioni selezionati per i trattamenti termici sono i WSF4.2 e i WSF4.3, quest'ultimo successivamente diviso in due parti in modo tale da ottenere i campioni WSF4.3.1 e WSF4.3.2. Poiché rivestimento e substrato presentano un diverso coefficiente di espansione termica, durante il ciclo sicuramente sono stati introdotti stress termici. In tabella 7 sono riassunte le condizioni di prova alle quali si sono condotti i trattamenti. Il raffreddamento è stato svolto in aria.

Campione	Temperatura [°C]	Durata trattamento [s]
WSF4.2	1100	60
WSF4.3.1	1100	30
WSF4.3.2	1100	120

Tabella 7: condizioni di trattamento termico

3.3. Caratterizzazione dei rivestimenti

In seguito alle deposizioni sono state investigate le seguenti grandezze: spessore – quindi la resa di deposizione -, la porosità e la durezza, con le relative medie e le deviazioni standard. Ogni campione è stato tagliato con troncatrice automatica (Buehler Isomet 4000) e inglobato in resina epossidica, quindi lucidato con lappatrice automatica (Presi Mecatech P120, Presi SA, Tevernolles, Francia).

3.3.1. Analisi microstrutturale (microscopia ottica) e misure di spessore

Un'analisi preliminare della microstruttura di ciascun campione è stata eseguita mediante microscopia ottica (Nikon Eclipse L150, Nikon Instruments B.V., Amsterdam, Olanda), con ingrandimenti a 200x.

In figura 15 sono raccolte le micrografie ottiche delle deposizioni per la polvere $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$; la figura 16 comprende le micrografie ottiche del rivestimento $\text{WC} - \text{CoCrNi}$, mentre nelle figure 17 e 18 sono rappresentate le micrografie ottiche della serie di rivestimenti $(\text{WC-Co}) - \text{NiCrSiFeBC}$.

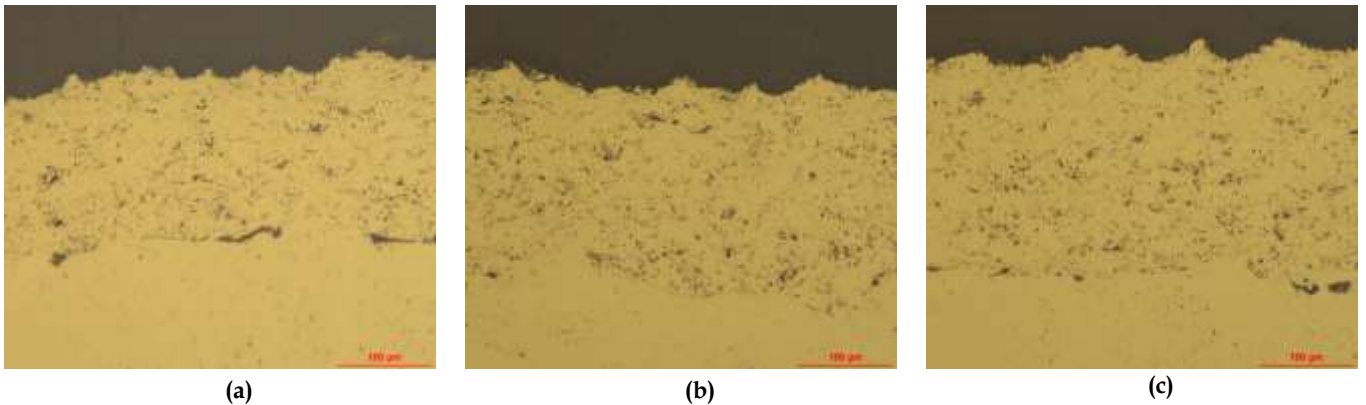
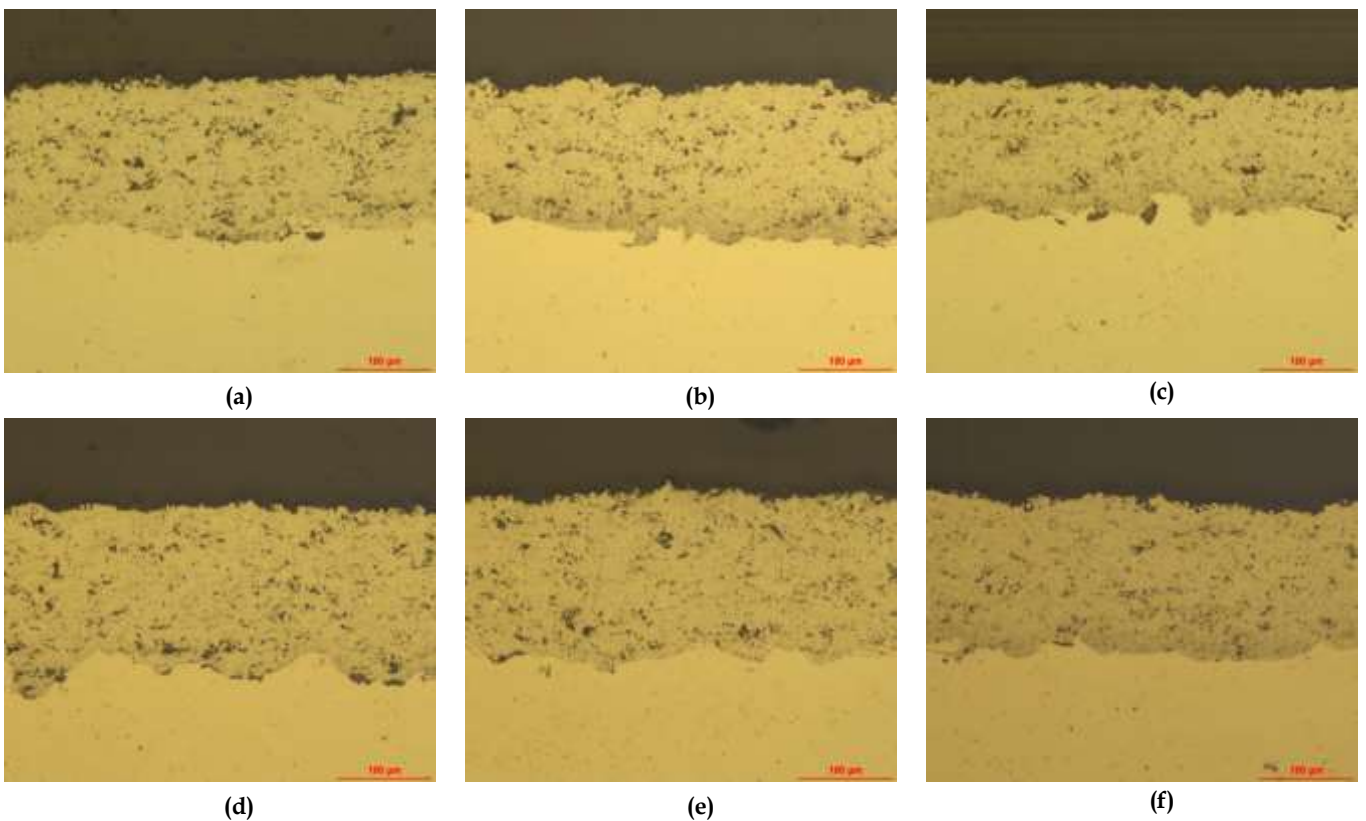


Figura 15: (a) CRC1.1; (b) CRC2.1; (c) CRC3.1



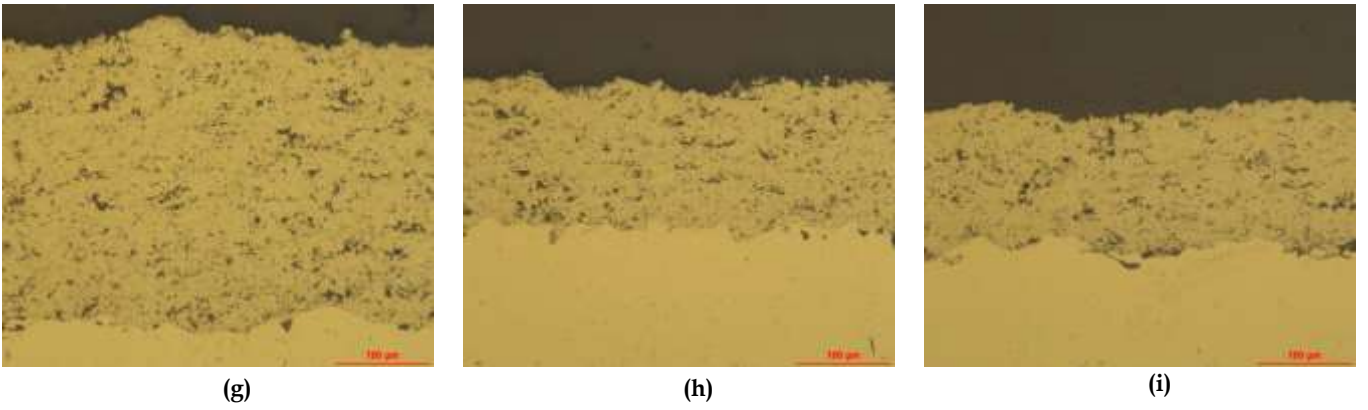


Figura 16: (a) WCN1.1; (b) WCN 2.1; (c) WCN3.1; (d) WCN4.1; (e) WCN 5.1; (f) WCN6.1; (g) WCN7.1; (h) WCN8.1; (i) WCN9.1

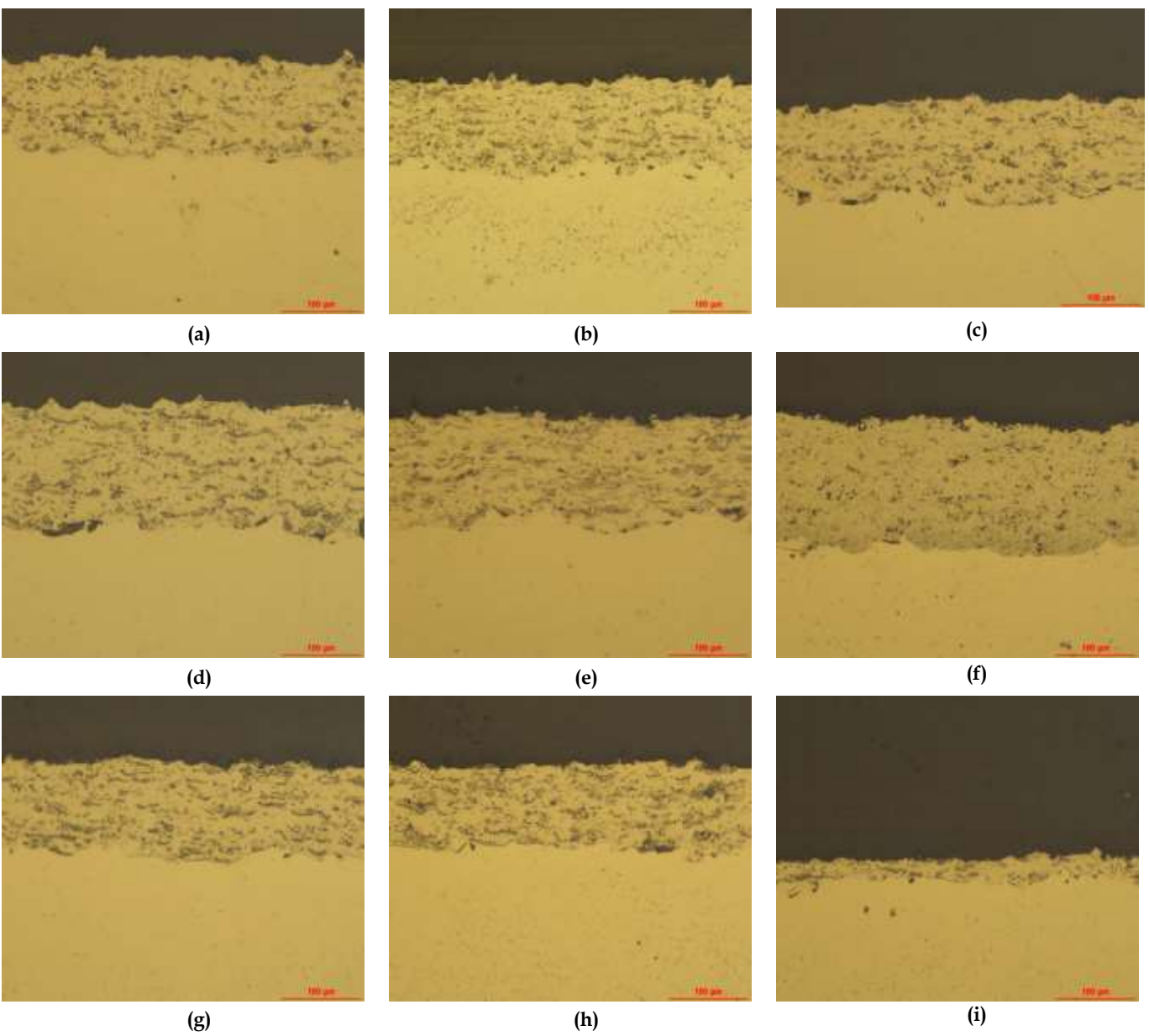


Figura 17: (a) WSF1.1; (b) WSF2.1; (c) WSF3.1; (d) WSF4.1; (e) WSF5.1; (f) WSF6.1; (g) WSF7.1; (h) WSF8.1; (i) WSF9.1

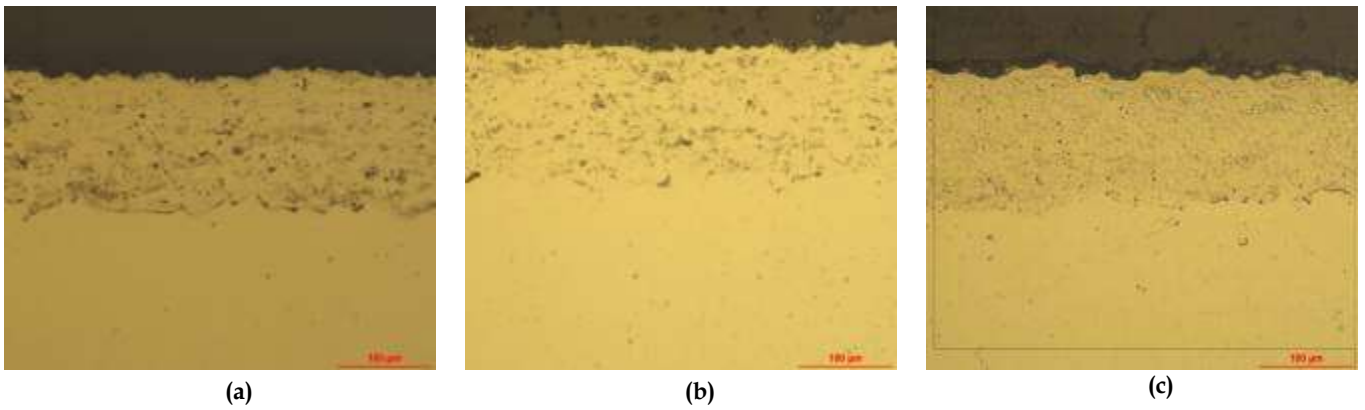


Figura 18: campioni (WC-Co) - NiCrSiFeBC trattati termicamente: (a) WSF4.2; (b) WSF4.3.1; (c) WSF4.3.2

La struttura dei depositi è lamellare, tipica del processo di spruzzatura HVOF. Da un'analisi qualitativa delle micrografie si può notare in corrispondenza dell'interfaccia rivestimento-substrato la presenza di allumina, rimasta intrappolata a seguito del processo di sabbiatura, eseguito prima del rivestimento per migliorare le condizioni di adesione. I rivestimenti in (WC-Co) - NiCrSiFeBC non trattati termicamente risultano meno porosi rispetto agli altri.



Figura 19: WSF4.1, ingrandimento 50x: particolare dei carburi di tungsteno

La figura 19 mostra i carburi di tungsteno circondati da cobalto, i quali si presentano come gruppi isolati all'interno della matrice metallica. Nei depositi in $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{Ni} - \text{Cr})$ e $\text{WC} - \text{CoCrNi}$, invece, non è possibile fare una netta distinzione tra matrice metallica e carburi poiché quest'ultimi sono in quantità notevolmente superiore alla prima.

Per le misure di spessore è stato utilizzato il software di analisi di immagini LUCIA Measurement, eseguendo 50 misure di spessore per ogni campione e ricavandone media e deviazione standard. Da queste misure è stata calcolata anche la resa di deposizione come rapporto tra lo spessore medio ed il numero di passate.

Campione	Spessore medio [µm]	Dev. Std.	Resa di deposizione [µm/passata], 6 passate
CRC1.1	147,35	10,98	24,56
CRC2.1	194,65	11,08	32,44
CRC3.1	205,67	12,65	34,28

Tabella 8: spessore medio, deviazione standard e resa di deposizione dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

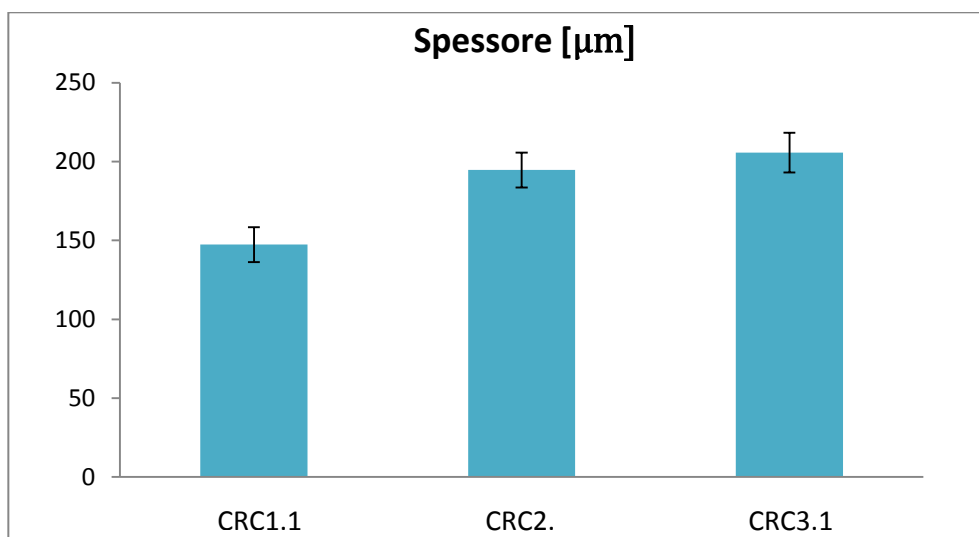


Figura 20: Spessore medio per i rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

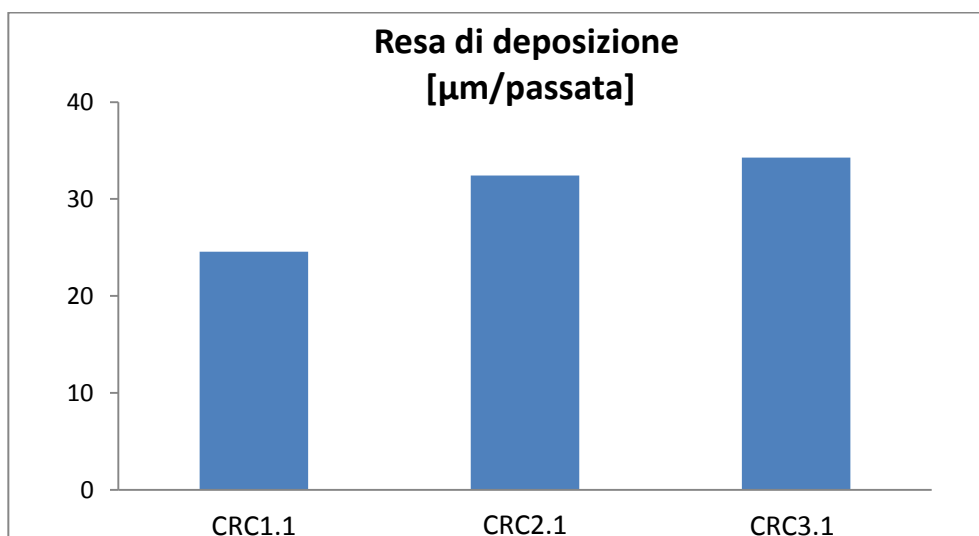


Figura 21: Resa di deposizione per i rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

Il grafico in figura 21 mostra chiaramente che all'aumentare della portata del flusso di gas, mantenendo il rapporto stechiometrico costante, aumenta lo spessore medio del rivestimento e migliora la sua resa di deposizione.

Campione	Spessore medio [μm]	Dev. Std.	Resa di deposizione [μm/passata], 6 passate
WCN1.1	137,18	10,38	22,86
WCN2.1	129,78	8,43	21,63
WCN3.1	112,76	9,67	18,79
WCN4.1	159,61	8,43	26,6
WCN5.1	155,97	12,14	25,99
WCN6.1	144,99	11,79	24,16
WCN7.1	263,11	12,03	26,31
WCN8.1	136,8	9,33	22,8
WCN9.1	129,27	8,57	21,54

Tabella 9: spessore medio, deviazione standard e resa di deposizione dei rivestimenti WC - CoCrNi

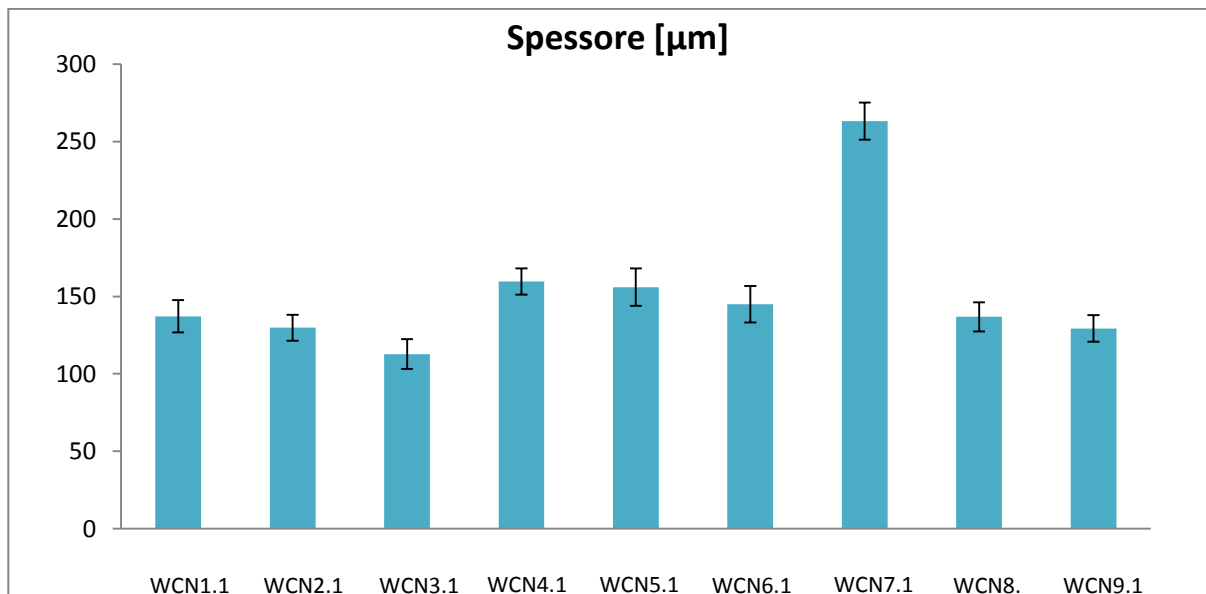


Figura 22: Spessore medio per i rivestimenti WC - CoCrNi

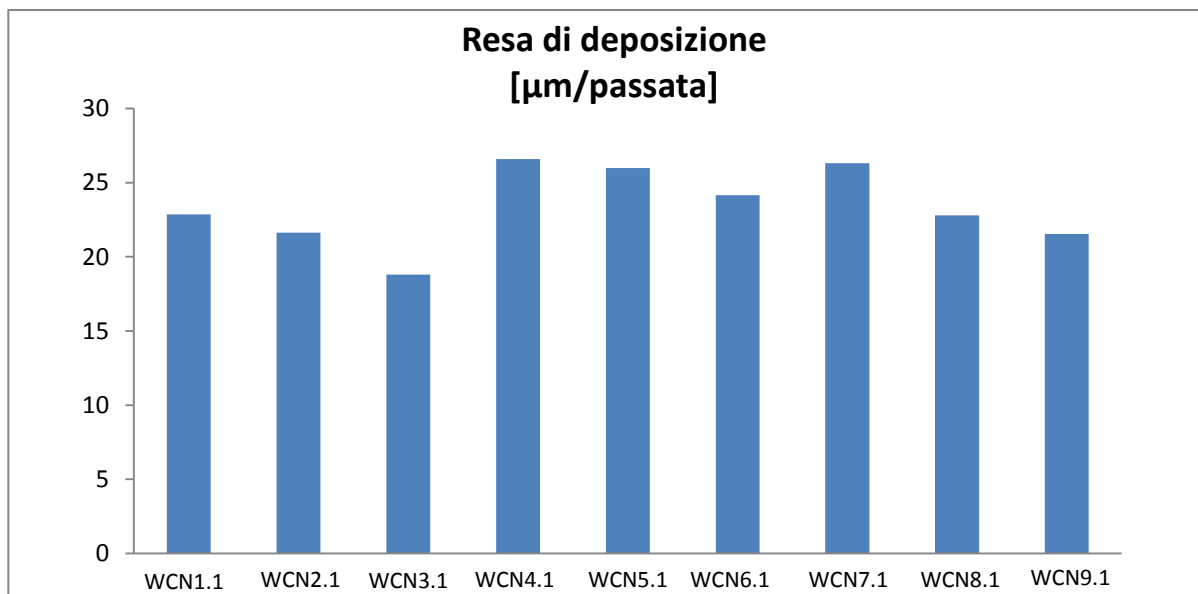


Figura 23: Resa di deposizione per i rivestimenti WC - CoCrNi

Le figure 22 e 23 mostrano che, a parità di distanza di spruzzatura, aumenta lo spessore medio del rivestimento e la sua resa di deposizione all'aumentare della portata del flusso di gas. Inoltre, a parità di portata del flusso di gas, aumentando la distanza di spruzzatura si nota un trend crescente-decrescente dello spessore e quindi della resa di deposizione.

Campione	Spessore medio [µm]	Dev. Std.	Resa di deposizione [µm/passata], 10 passate
WSF1.1	102,44	8,41	10,24
WSF2.1	91,96	8,41	9,2
WSF3.1	64,38	7,45	6,44
WSF4.1	127,52	12,34	12,75
WSF4.2	124,52	7,33	12,45
WSF4.3.1	121,7	7,08	12,17
WSF4.3.2	118,46	6,76	11,85
WSF5.1	105,11	7,44	10,51
WSF6.1	94,33	8,85	9,43
WSF7.1	98,72	7,57	9,87
WSF8.1	92,03	6,21	9,2
WSF9.1	27,31	5,07	3,41

Tabella 10: : spessore medio, deviazione standard e resa di deposizione dei rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

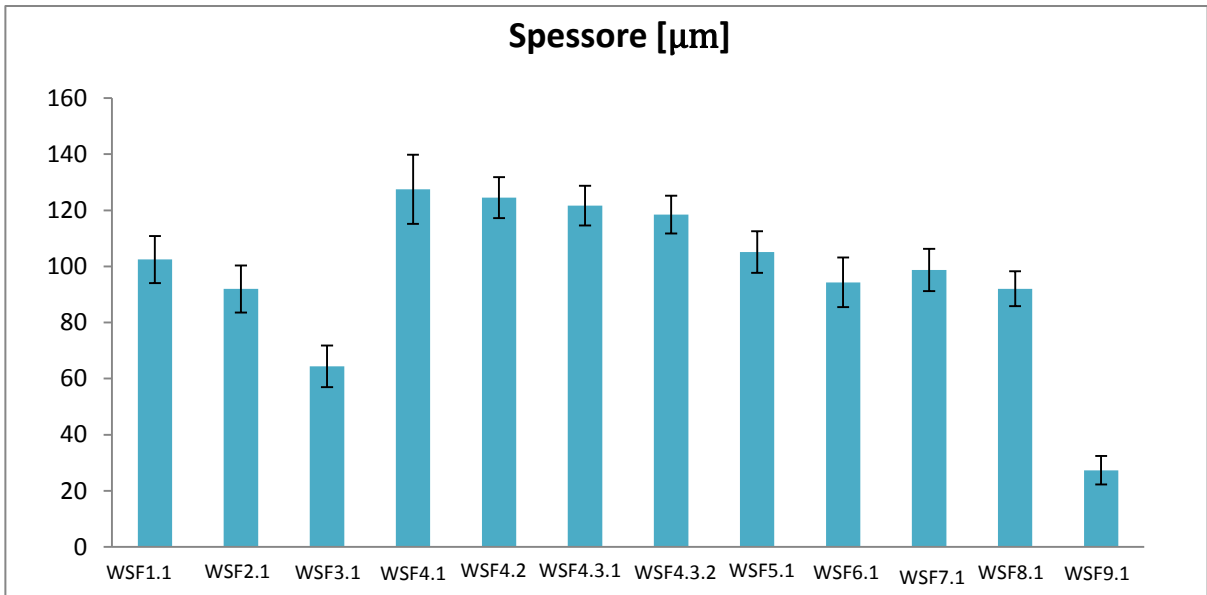


Figura 24: Spessore medio per i rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

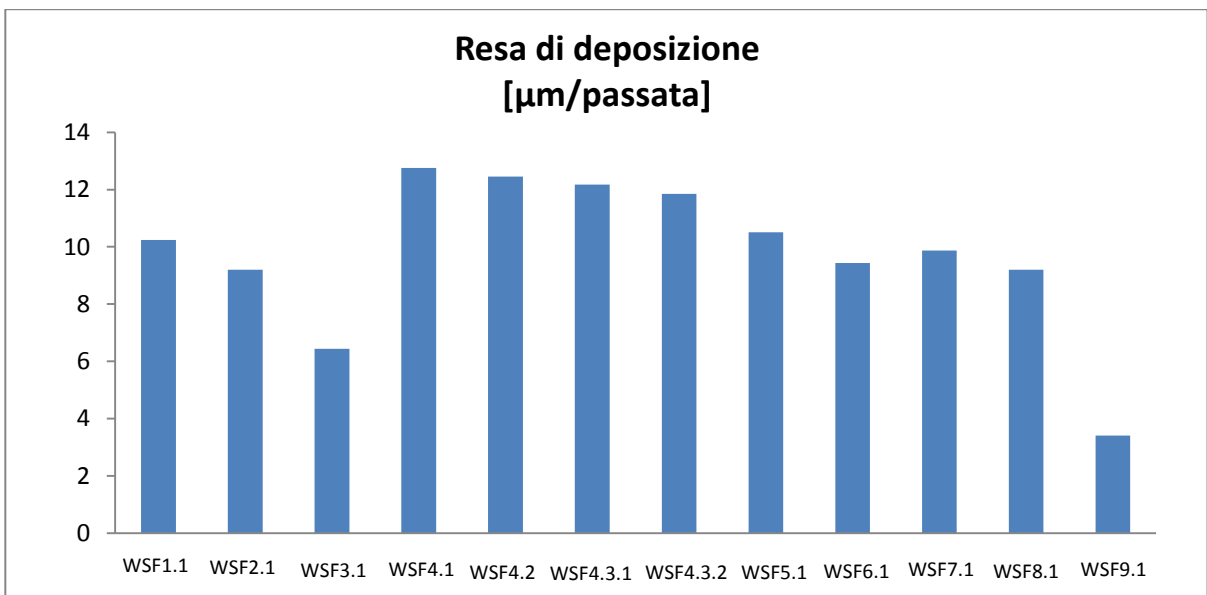


Figura 25: resa di deposizione per i rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

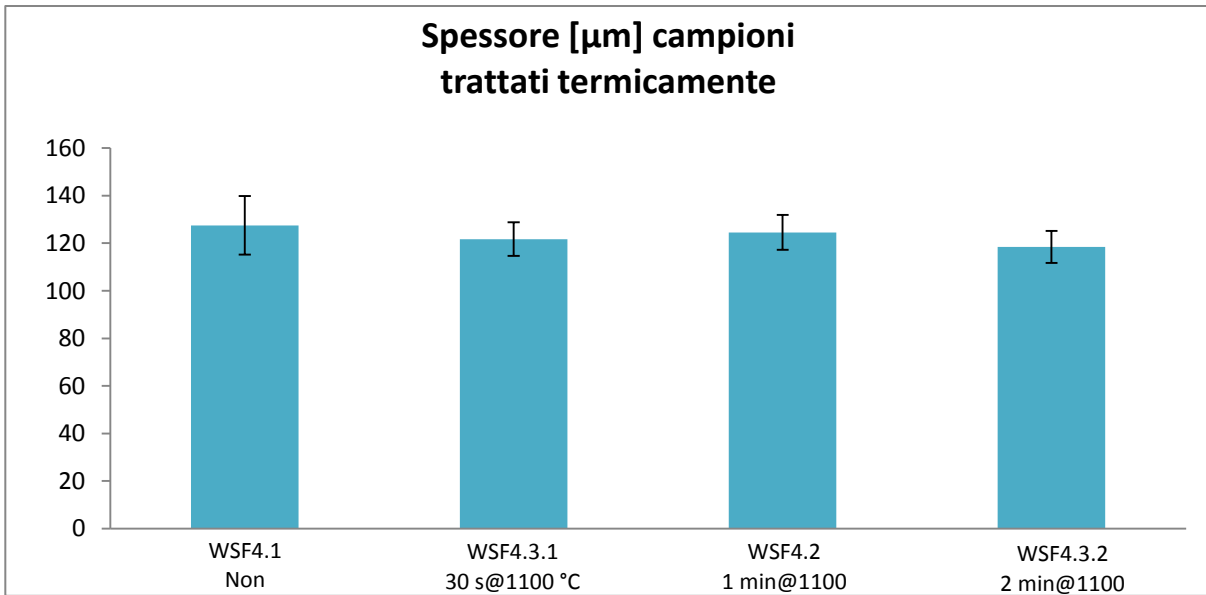


Figura 26: spessori medi dei rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC trattati termicamente

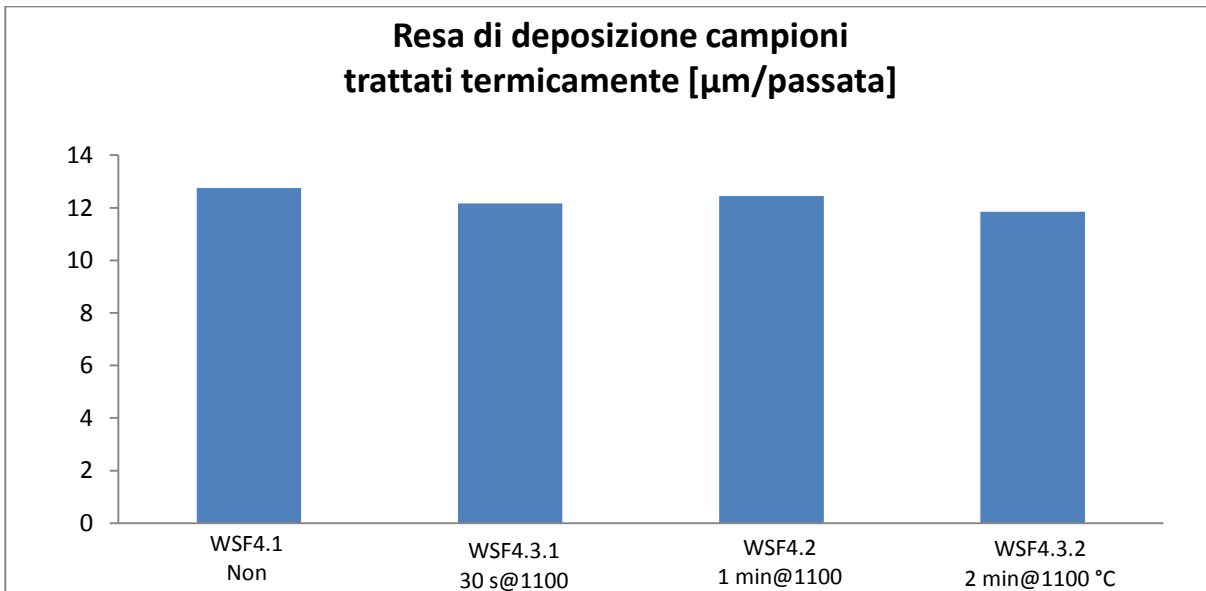


Figura 27: resa di deposizione dei rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC trattati termicamente

Sui campioni (WC - Co) - NiCrSiFeBC non trattati termicamente si deduce come, a parità di distanza di spruzzatura, diminuisca lo spessore medio del rivestimento e la sua resa di deposizione all'aumentare della portata del flusso di gas. A parità di portata del flusso di gas, all'aumentare della distanza di spruzzatura, l'andamento è crescente-decrescente.

Il trattamento termico (fig. 26 e 27) non induce variazioni significative dello spessore medio. Tuttavia confrontando i campioni trattati termicamente con quelli non trattati (fig. 24 e 25), è evidente che il trattamento termico porti ad una riduzione dello spessore medio del rivestimento e quindi della resa di deposizione, come se ci fosse un effetto di *smoothing*, ovvero di riduzione delle increspature del rivestimento stesso.

3.3.2. Misure di porosità

Le misure di porosità sono state eseguite come prescritto nella normativa ASTM E-2109-01 [6], utilizzando il microscopio ottico e il software LUCIA Measurement.

Sono state eseguite 30 misure per campione, da cui è stata poi calcolata la media e la deviazione standard.

Campione	Porosità media [%]	Dev. Std.
CRC1.1	5,47	0,76
CRC2.1	4,27	0,67
CRC3.1	4,06	0,87

Tabella 11: porosità media e deviazione standard per i rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

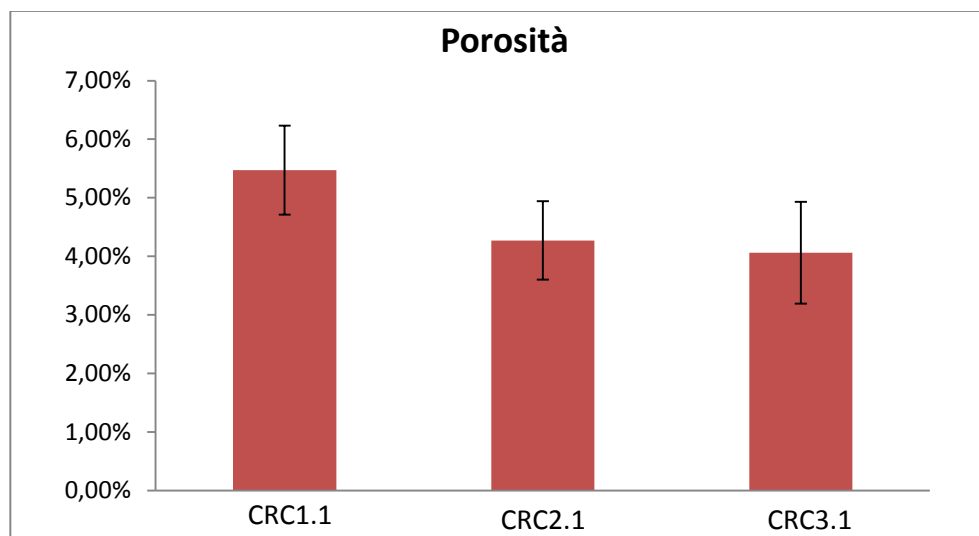


Figura 28: porosità media dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

L'istogramma in figura 28 mostra che, all'aumentare della portata dei gas, diminuisce la porosità media del rivestimento. È interessante notare come questo andamento sia inverso rispetto a quello dello spessore medio, e quindi della resa di deposizione.

Campione	Porosità media [%]	Dev. Std
WCN1.1	6,03	0,86
WCN2.1	3,91	0,59
WCN3.1	4,31	0,75
WCN4.1	4,74	0,62
WCN5.1	2,86	0,76
WCN6.1	3,41	0,66
WCN7.1	5,02	0,62
WCN8.1	4,16	0,93
WCN9.1	4,26	0,59

Tabella 12: porosità media e deviazione standard per i rivestimenti WC - CoCrNi

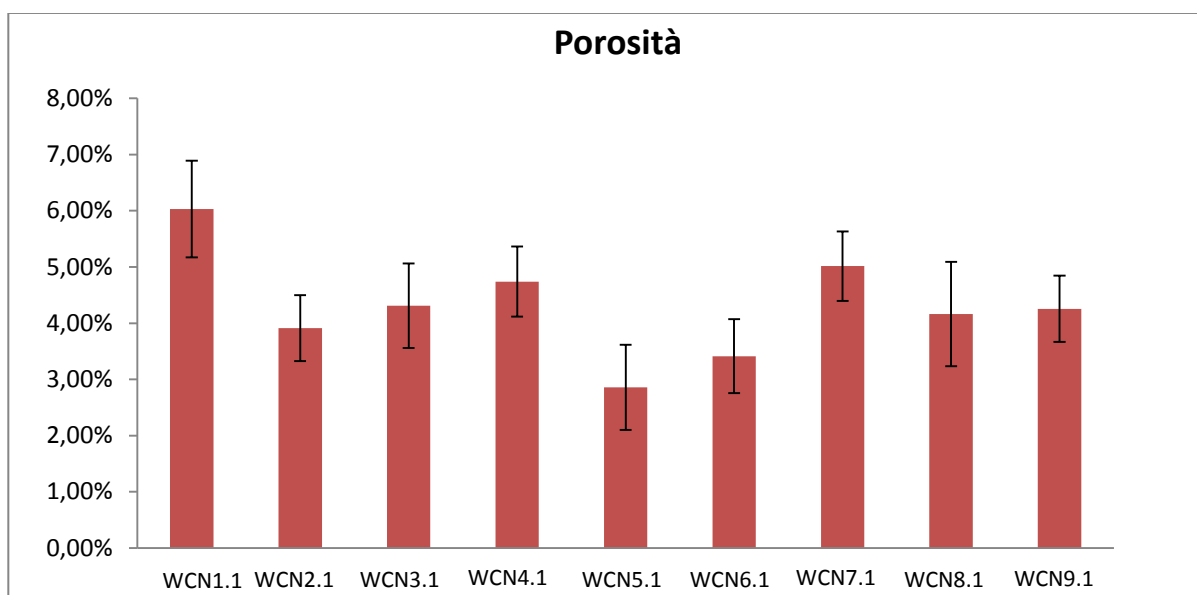


Figura 29: porosità media dei rivestimenti WC - CoCrNi

Per quanto riguarda i rivestimenti WC - CoCrNi, la figura 29 mostra che la porosità media presenta un andamento decrescente-crescente a parità di distanza di spruzzatura: essa infatti assume il valore più basso in corrispondenza del punto centrale di ogni riga, per poi aumentare nuovamente ma con minore entità in corrispondenza del terzo elemento della matrice. Questo trend è confermato anche a parità di portata dei gas.

Campione	Porosità media [%]	Dev. Std
WSF1.1	2,03	0,44
WSF2.1	1,50	0,31
WSF3.1	1,27	0,24
WSF4.1	2,65	0,38
WSF4.2	1,90	0,27
WSF4.3.1	1,21	0,36
WSF4.3.2	0,97	0,29
WSF5.1	2,18	0,41
WSF6.1	2,04	0,34
WSF7.1	3,56	0,54
WSF8.1	3,14	0,53

Tabella 13: porosità media e deviazione standard per i rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC sia trattati che non trattati termicamente

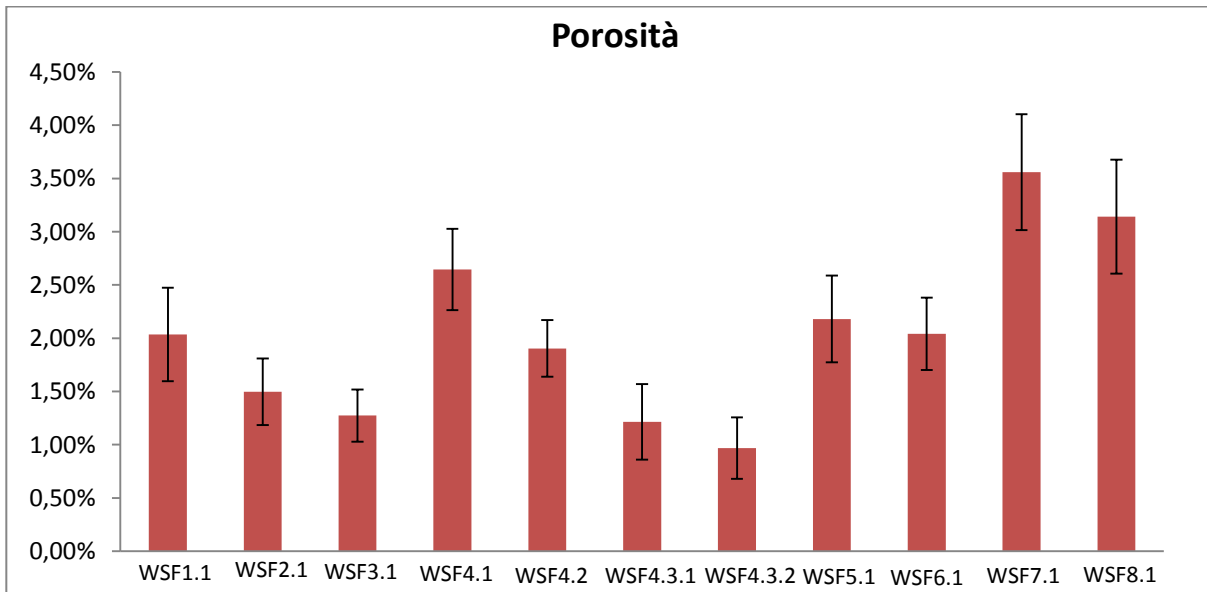


Figura 30: porosità media dei rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

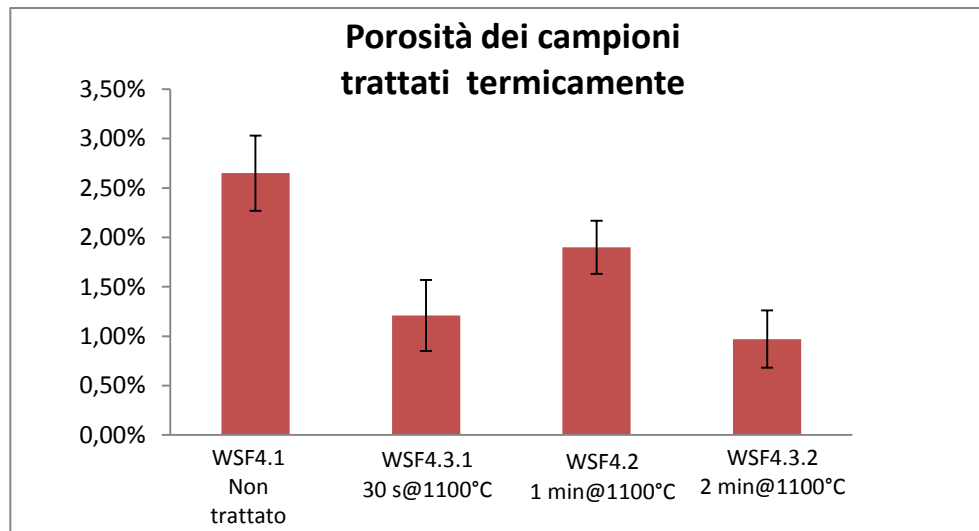


Figura 31: porosità media dei campioni (WC-Co) - NiCrSiFeBC trattati termicamente

Dall'osservazione degli andamenti per i campioni (WC-Co) - NiCrSiFeBC non trattati termicamente è possibile evincere che, a parità di distanza di spruzzatura e all'aumentare della portata dei gas, la porosità media decresce. All'aumentare della distanza di spruzzatura si assiste ad un aumento della porosità, in virtù della maggiore frazione di particelle non fuse all'interno del rivestimento.

Il trattamento termico effettivamente conferisce al rivestimento una maggiore densità: valori più bassi di porosità si registrano per una durata molto breve (30 s) e abbastanza lunga (2 min) del trattamento, sebbene di fatto la variazione non sia così sostanziale (è contenuta nell'intervallo 0.97÷1.90%).

3.3.3. Misure di durezza

Il requisito sulla durezza minima di 800 HV è stato testato mediante misure di durezza Vickers (ASTM E-384-89) [7] utilizzando un microdurimetro Leica VMHT (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germania). Per i campioni rivestiti con Cr₃C₂ - 25(NiCr) e WC - CoCrNi sono state effettuate 90 misure di durezza: 30 a 50 gf, 30 a 100 gf e 30 a 200 gf. Per i depositi in (WC-Co) - NiCrFeSiB, invece, poiché è stata riscontrata un'evidente distinzione tra carburi di tungsteno circondati da cobalto e matrice metallica, sono state realizzate 120 indentazioni: 20 sui carburi e 20 sulla matrice a 50 gf, 20 sui carburi e 20 sulla matrice a 100 gf e 20 sui carburi e 20 sulla matrice a 200 gf. Dai dati raccolti sono stati tratti i valori di durezza media e di deviazione standard ai vari carichi di prova, e direttamente confrontati.

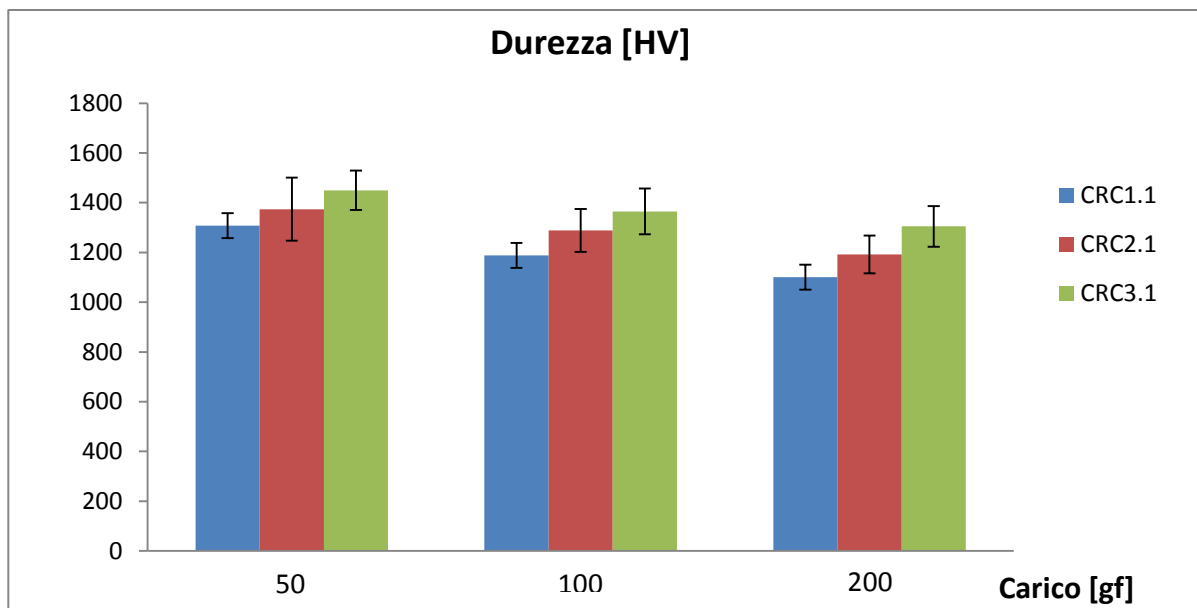


Figura 32: durezza media e deviazioni standard ai carichi selezionati per i rivestimenti Cr₃C₂ - 25(NiCr)

L'analisi delle misure di durezza ai vari carichi (fig. 32) mostra che i rivestimenti Cr₃C₂ - 25(NiCr) soddisfano pienamente il requisito minimo di durezza pari a 800 HV in tutte le condizioni di spruzzatura. In particolare si nota un incremento dei valori di durezza con la portata del flusso di gas.

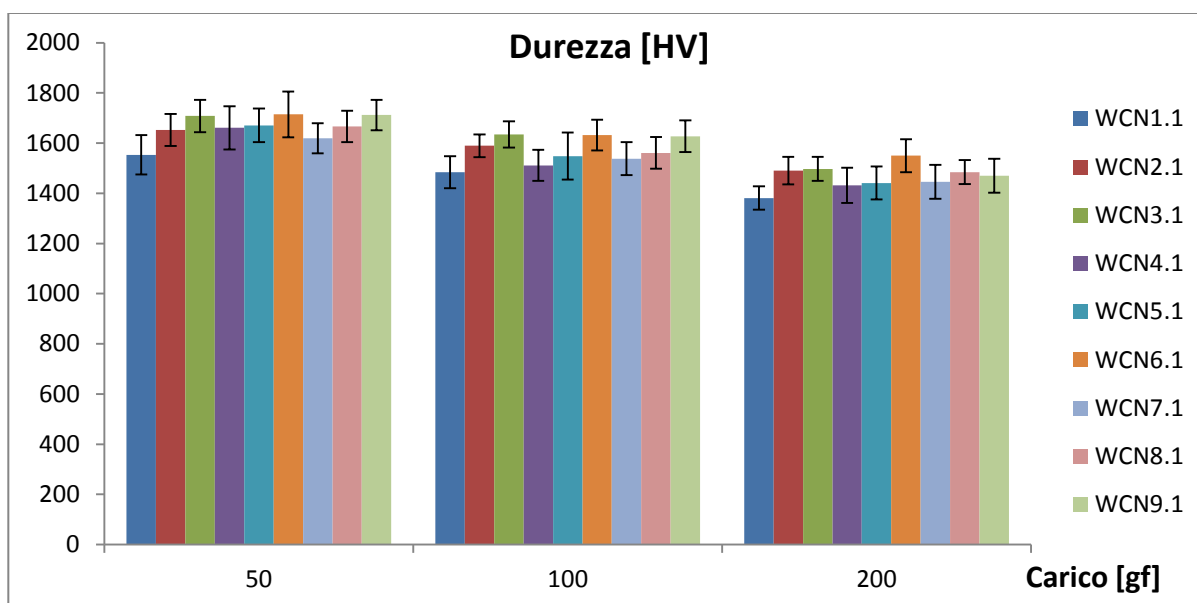


Figura 33: durezza media e deviazioni standard ai carichi selezionati per i rivestimenti WC - CoCrNi

Anche nel caso dei rivestimenti WC - CoCrNi i requisiti di durezza minima risultano ampiamente soddisfatti per tutte le condizioni di spruzzatura. In particolare è possibile notare come la durezza aumenti con la portata del flusso dei gas a parità di distanza di spruzzatura.

Per quanto riguarda i campioni (WC-Co) – NiCrSiFeBC, le durezze sono state misurate sulla matrice e sui carburi. Data la quantità di misurazioni eseguite, si riporta di seguito la tabella riassuntiva, l'istogramma relativo ad un solo carico e quello per i rivestimenti trattati termicamente a titolo d'esempio.

Campione	Carico [gf]	Durezza matrice [HV]	Durezza carburi [HV]	Durezza media totale [HV]	Dev. Std.
WSF1.1	50	929,68	1090,44	1010,06	105,73
WSF1.1	100	868,82	983,76	926,29	76,25
WSF1.1	200	852,48	935,35	893,92	53,72
WSF2.1	50	900,03	1125,4	1012,72	126,67
WSF2.1	100	844,88	1006,33	925,61	76,25
WSF2.1	200	820,7	933,89	877,3	67,85
WSF3.1	50	931,55	1154,35	1042,95	141
WSF3.1	100	855,58	1002,31	928,95	102,81
WSF3.1	200	822,13	934,83	878,48	71,55
WSF4.1	50	926,72	1214,8	1069,08	146
WSF4.1	100	867,93	1070,42	954,08	103,03
WSF4.1	200	838,75	934,89	888,81	53,09
WSF4.2	50	918,49	1097,8	997,73	89,25
WSF4.2	100	856,72	972,03	911,84	69,34
WSF4.2	200	933,13	952,5	903,38	57,63
WSF4.3.1	50	928,72	1170,3	1049,51	126,95
WSF4.3.1	100	856,62	1039,21	947,92	100,62
WSF4.3.1	200	823,36	954,81	889,09	70,38
WSF4.3.2	50	923,93	1036,1	980,02	63,08
WSF4.3.2	100	844,71	943,65	894,18	55,9
WSF4.3.2	200	825,85	930,69	878,27	56,06
WSF5.1	50	901,7	1207,3	1054,5	185,12
WSF5.1	100	841,46	969,48	905,47	84,54
WSF5.1	200	815,39	889,82	852,6	51,9
WSF6.1	50	821,18	1119,67	970,43	186,63
WSF6.1	100	799,77	1064,04	931,9	161,26
WSF6.1	200	858,78	975,12	916,95	80,93
WSF7.1	50	914,02	1049,2	981,61	89,7
WSF7.1	100	846,18	977,36	911,77	76,39
WSF7.1	200	818,41	930,08	874,25	62,84
WSF8.1	50	903,53	1142,85	1023,19	158,16
WSF8.1	100	815,12	1038,67	926,89	129,48
WSF8.1	200	829,06	939,03	884,04	70,03

Tabella 14: valori delle durezze medie della matrice, dei carburi e in totale dei rivestimenti (WC-Co) – NiCrSiFeBC

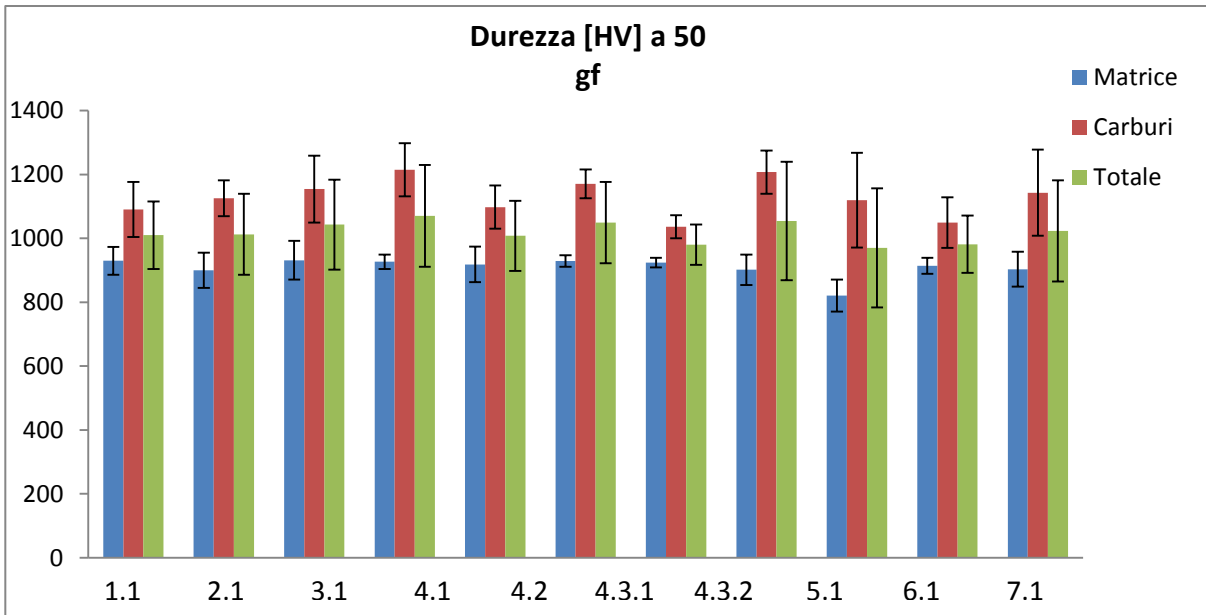


Figura 34: durezza media totale misura a 50gf per i rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

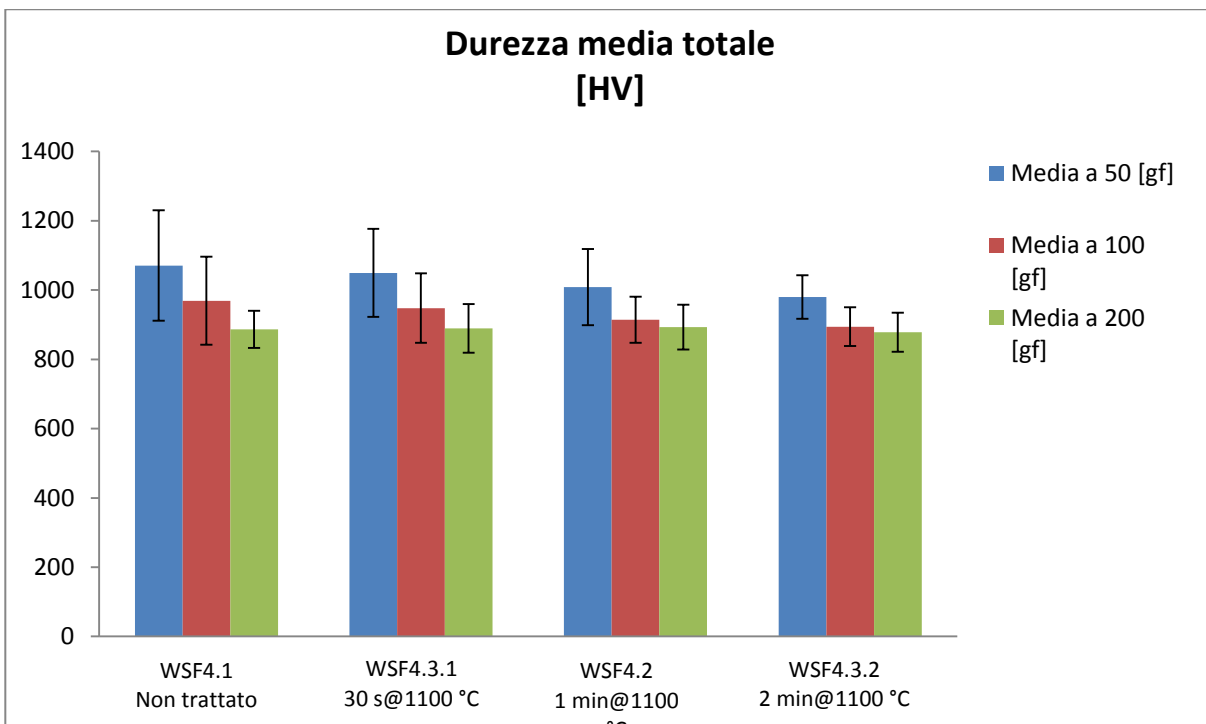


Figura 35: durezza media totale dei campioni (WC-Co) - NiCrSiFeBC trattati termicamente

Anche per i rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC la specifica di durezza minima viene soddisfatta per tutte le condizioni di carico e di spruzzatura, sia sulla matrice metallica che sui carburi, e di conseguenza sui valori totali. Da notare che, rispetto agli altri materiali della sperimentazione, la lega *self-fluxing* risulta complessivamente meno dura.

Con riferimento ai campioni trattati termicamente, si osserva come all'aumentare della durata del trattamento termico la durezza media totale diminuisca. Nello specifico, è

particolarmente evidente la riduzione della durezza dei carburi, il che fa pensare ad una possibile decarburazione del carburo di tungsteno.

3.4. Analisi diffrattometrica

Le polveri selezionate per la protezione dello stelo valvola dal degrado da usura e corrosione sono state sottoposte a diffrattometria ai raggi X (XRD) per individuare le fasi in esse presenti; tale analisi è stata inoltre condotta sui rivestimenti con lega *self-fluxing* sia tal quale che post-trattamento termico, per individuare la possibile formazione di nuove fasi a seguito dell'esposizione del rivestimento ad alta temperatura e per verificare un'eventuale correlazione tra la durata del trattamento e la diminuzione in durezza dei carburi di tungsteno.

Per l'analisi di fase è stato utilizzato il diffrattometro PANalytical X'Pert3 impostato a 40 kV e 30 mA con radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda\text{K}\alpha_1=1.540598 \text{ \AA}$, $\lambda\text{K}\alpha_2=1.544426 \text{ \AA}$), intervallo angolare 2θ pari a $5^\circ \div 80^\circ$, passo di avanzamento di $0,02^\circ$ e tempo di acquisizione di 2 secondi. Gli spettri XRD sono stati poi elaborati ed analizzati col software PANalytical HighScore.

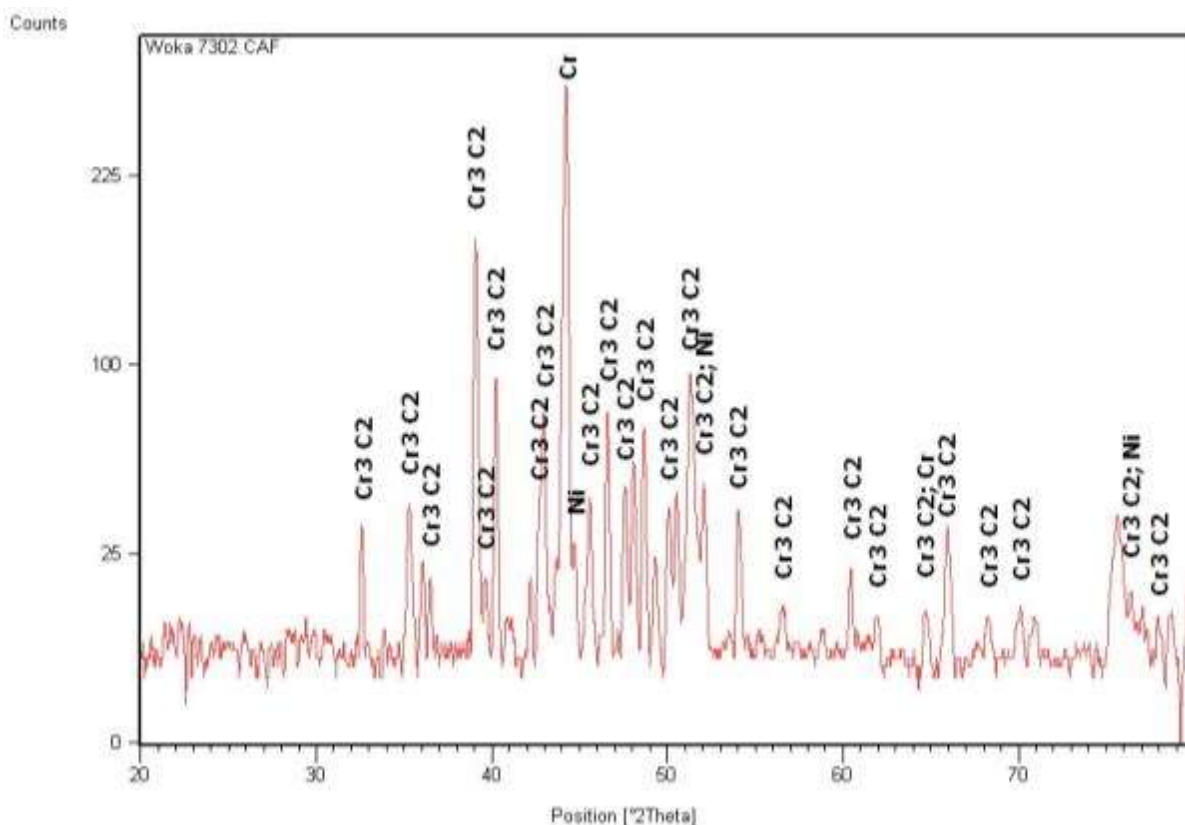


Figura 36: spettro di diffrazione delle polveri di $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

Lo spettro in fig. 36 mostra, per le polveri $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$, una composizione conforme a quanto aspettato: le fasi cristalline costituenti la polvere come da composizione sono state individuate.

Discorso analogo vale per lo spettro delle polveri WC - CoCrNi (fig. 37):

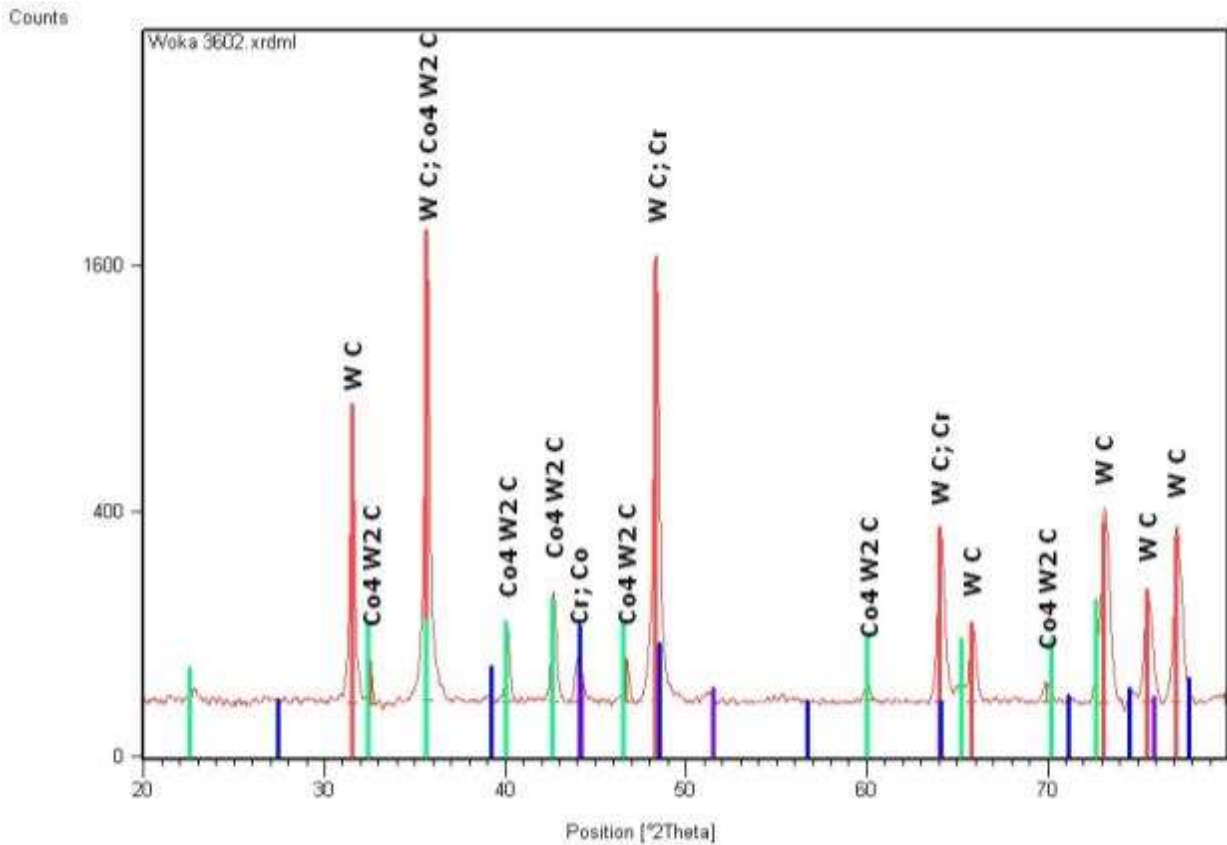


Figura 37: spettro di diffrazione delle polveri WC - CoCrNi

In questo caso, in aggiunta alle fasi che costituiscono la polvere, è stata individuata una fase costituita da un carburo di tungsteno e cobalto, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$, probabilmente prodotto dall'agglomerazione e sinterizzazione necessarie per la produzione della polvere.

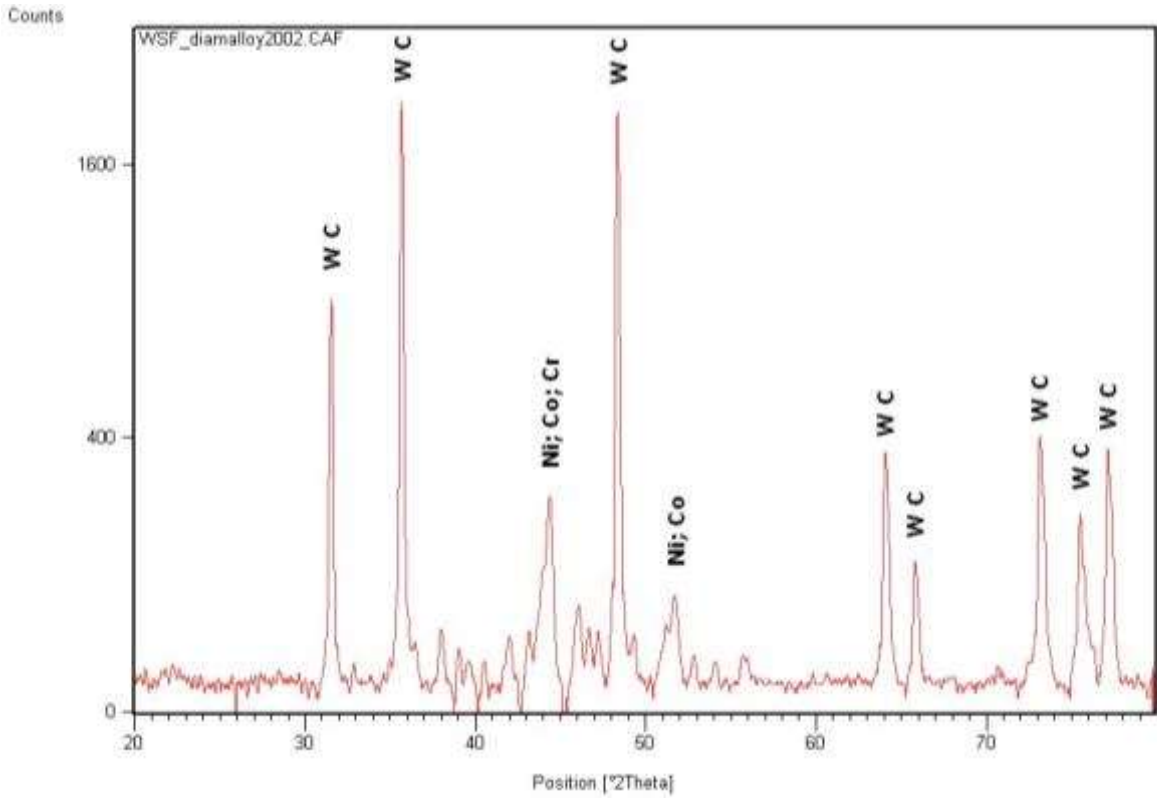


Figura 38: spettro di diffrazione per le polveri (WC-Co) - NiCrSiFeBC

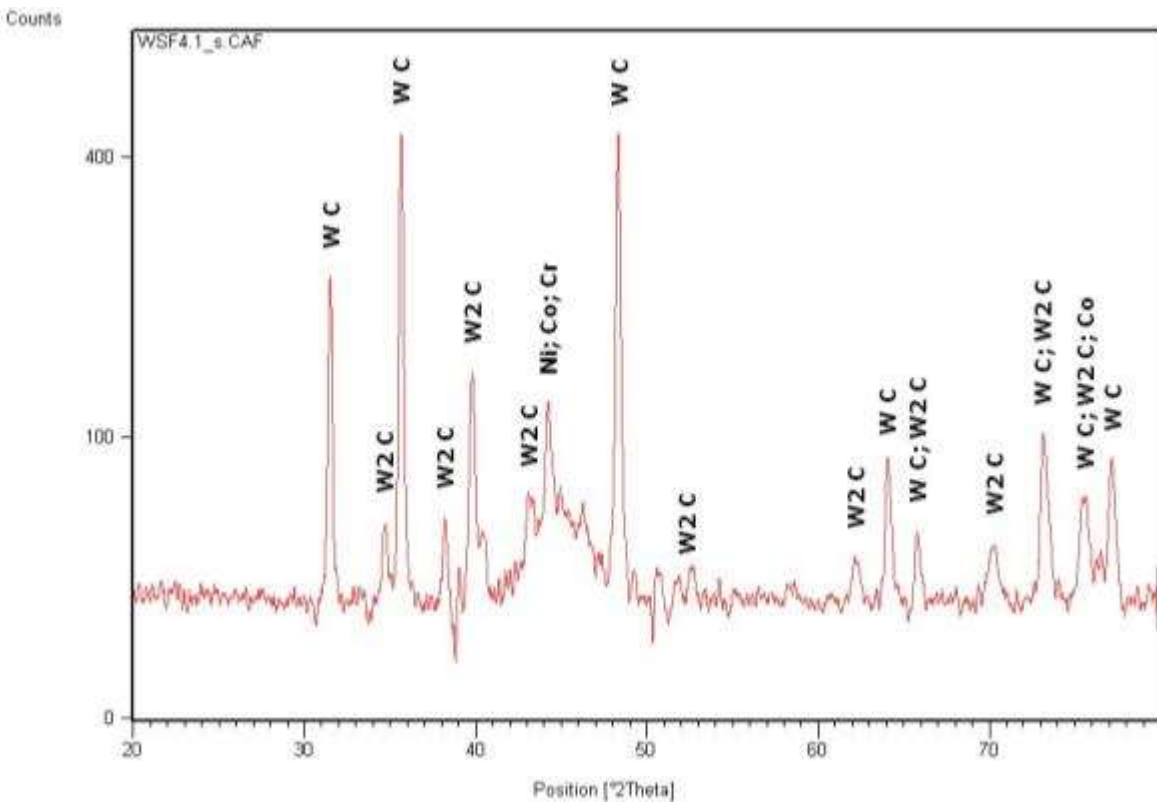


Figura 39: spettro di diffrazione del campione WSF 4.1 (non trattato)

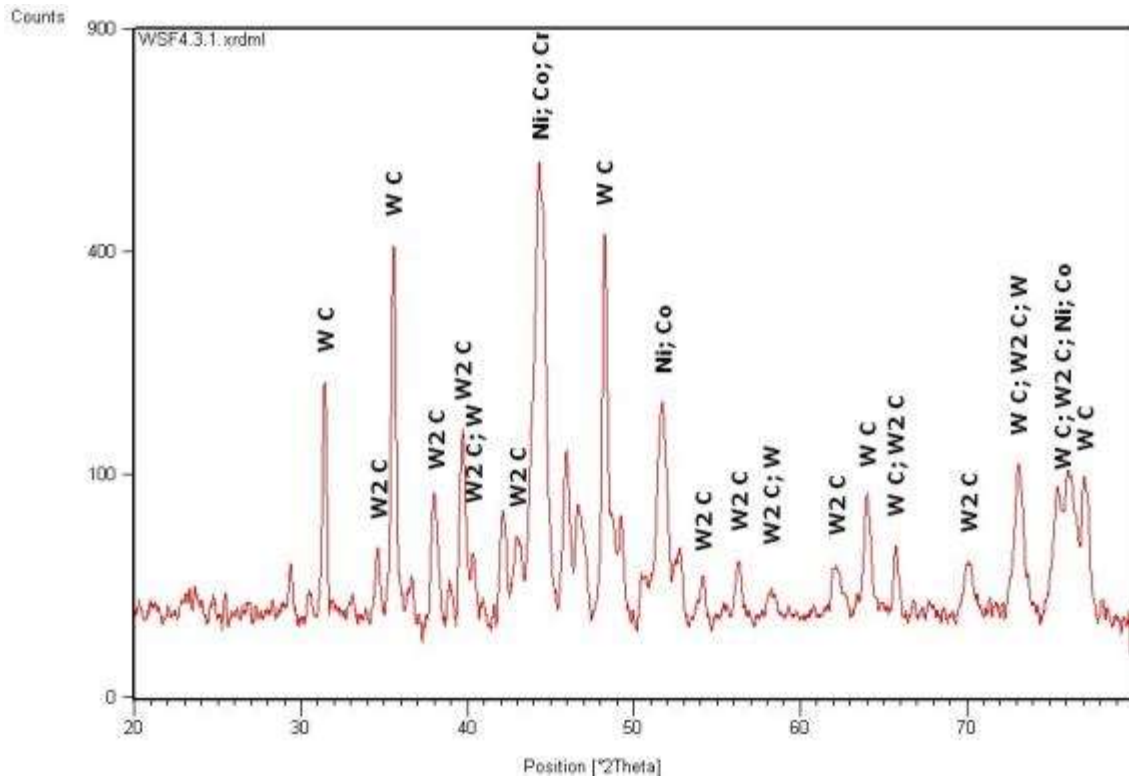


Figura 40: spettro di diffrazione del campione WSF4.3.1 (trattato per 30 s)

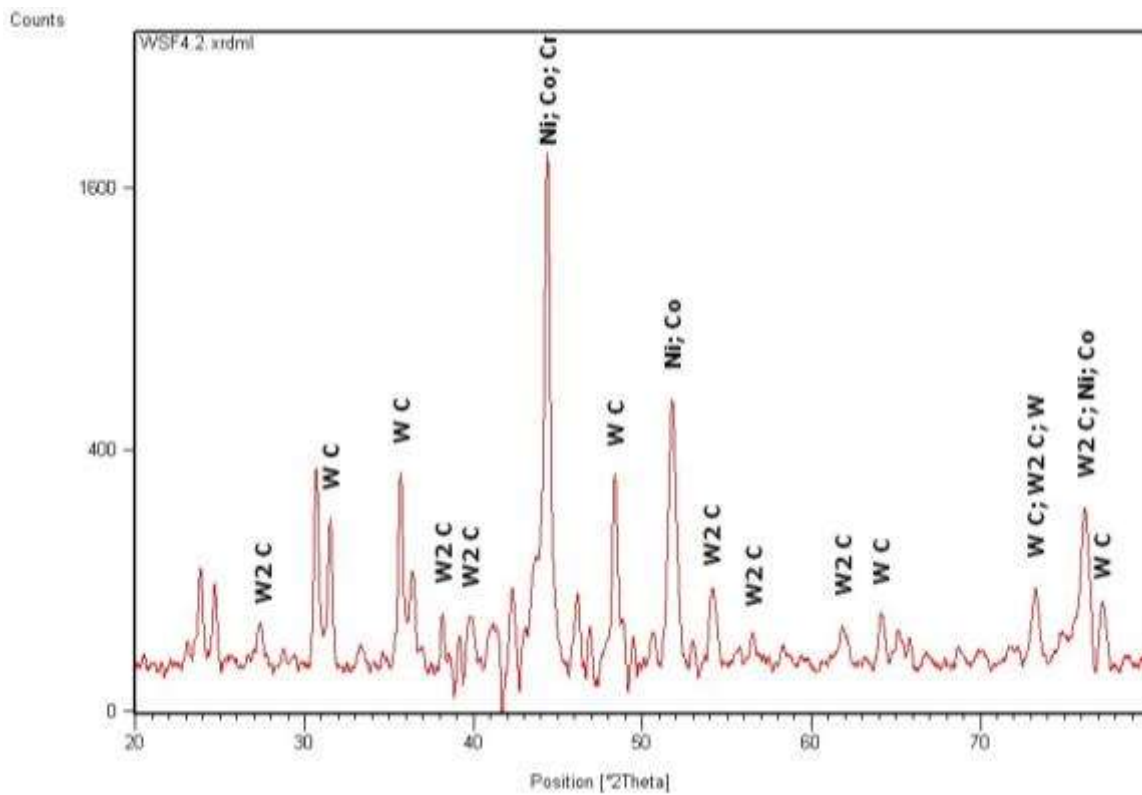


Figura 41: spettro di diffrazione del campione WSF4.2 (trattato per 1 min)

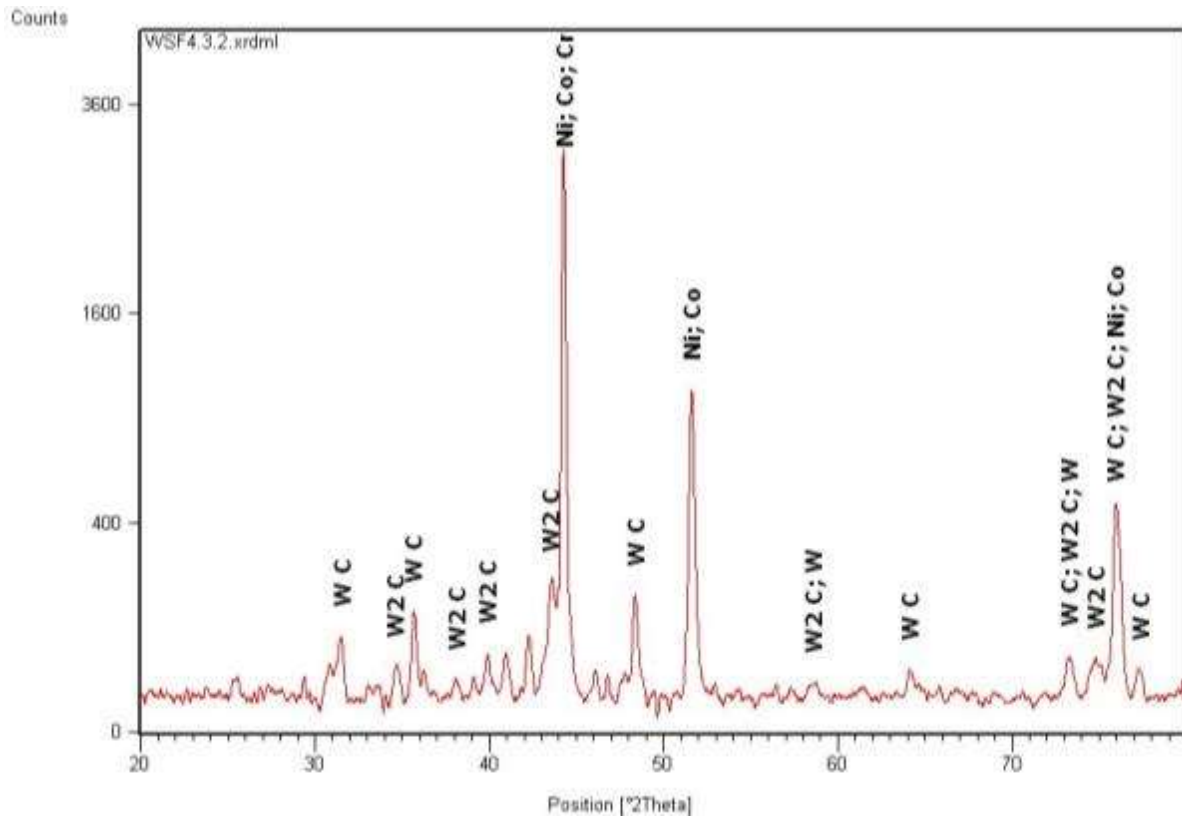


Figura 42: spettro di diffrazione del campione WSF4.2 (trattato per 2 min)

La variazione d'intensità del WC è stata calcolata attraverso l'indice di ritenzione, che pone in relazione l'intensità del picco del WC con quella del W_2C presi in esame. Tale indice esprime praticamente la quantità di trasformazione, ovvero la decarburazione, del WC in W_2C : se l'indice è di valore unitario, allora è presente solo WC, mentre se è pari a zero allora è avvenuta la completa decarburazione del WC in W_2C .

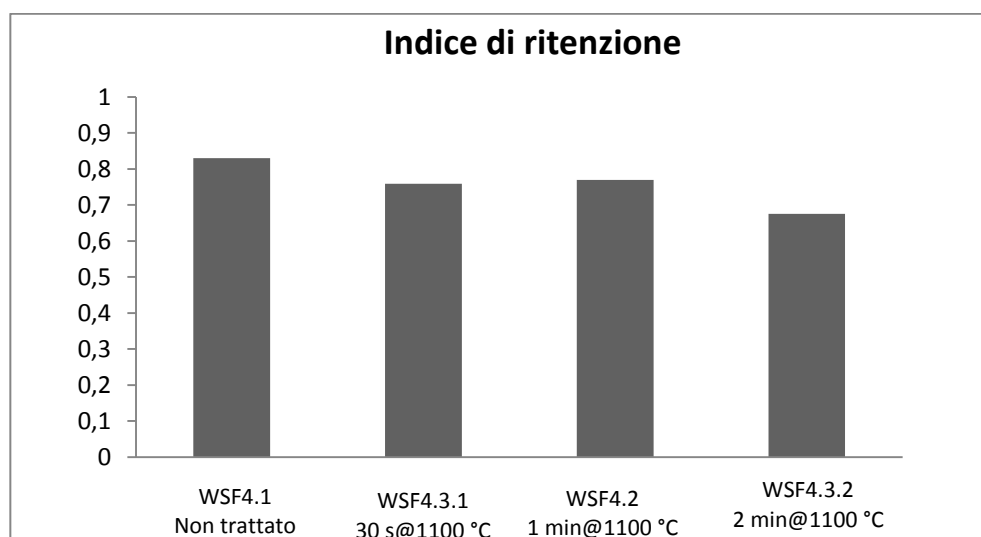


Figura 43: indice di ritenzione del WC

Come mostrato in fig. 43, si verifica effettivamente la decarburazione del WC in W_2C , senza che vi siano differenze significative tra il campione trattato per 30 s e quello trattato per un 1 min; si assiste invece ad una diminuzione dell'indice per il campione WSF4.3.2, trattato per 2 minuti. Questo risultato indica una possibile relazione tra la durata del trattamento termico e la durezza dei carburi

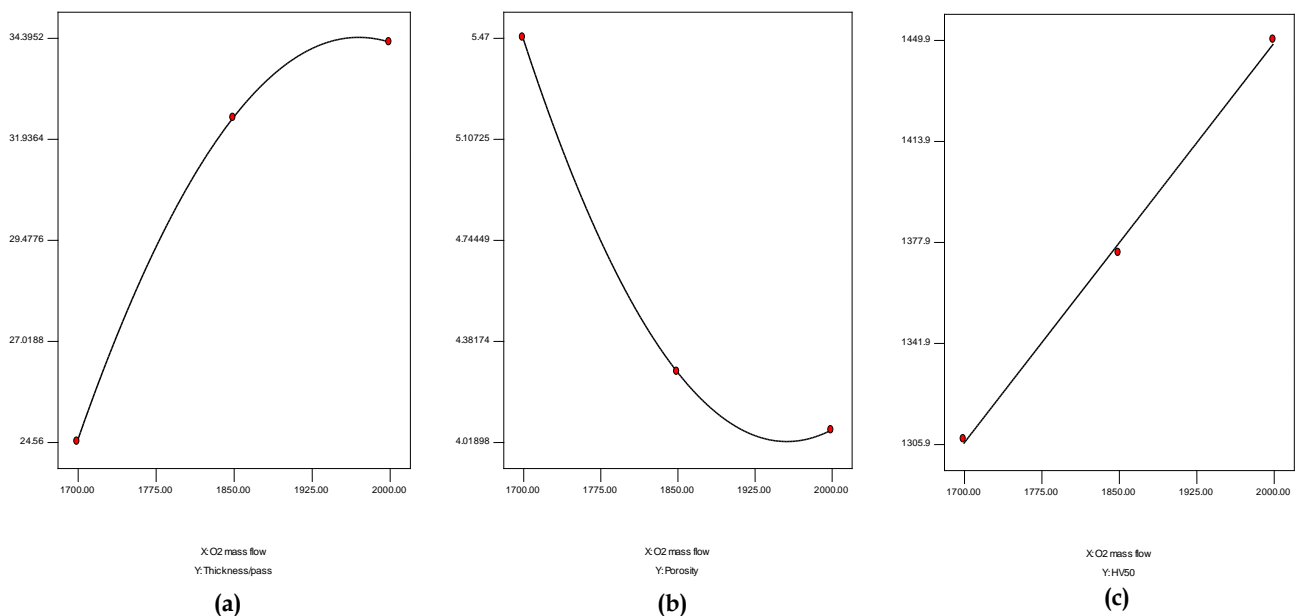
3.5. Ottimizzazione dei parametri di spruzzatura

Come già accennato in precedenza, nella fase di ottimizzazione la scelta del modello, ovvero del tipo di funzione interpolatrice dei vari punti sperimentali, ha riguardato la definizione di una funzione lineare o quadratica. È importante evidenziare come le superfici di risposta non passino esattamente attraverso i punti sperimentali, ma sono tali da minimizzare ai minimi quadrati la distanza di questi ultimi.

- $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$

È stata condotta un'analisi con un fattore, portata del flusso di O_2 , e tre livelli, distanza di spruzzatura bassa, intermedia ed elevata. Le superfici di risposta di resa di deposizione e porosità sono state ottenute adottando un modello quadratico, mentre quelle di durezza a 50 gf, 100 gf e 200 gf sono state ottenute adottando un modello lineare.

Le superfici di risposta si presentano di fatto come grafici bidimensionali, poiché l'analisi è stata effettuata considerando un solo parametro.



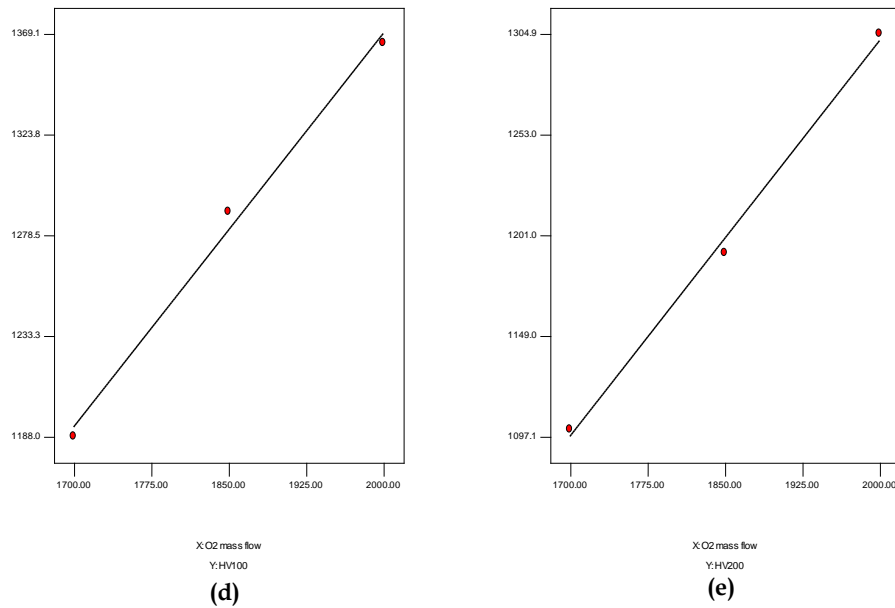


Figura 44: superfici 2-D di risposta per i rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$: (a) resa di deposizione; (b) porosità; (c) durezza a 50gf; (d) durezza a 100gf; (e) durezza a 200 gf.

La funzione obiettivo, espressa in termini di desiderabilità, è stata ottenuta assegnando ai parametri e ai fattori i pesi e l'importanza riassunte in tabella 15 . L'importanza attribuita alle durezza è inferiore rispetto alle altre poiché i valori ottenuti dalla caratterizzazione microstrutturale sono di gran lunga superiori al requisito minimo. La funzione obiettivo è stata quindi caricata dando maggiore importanza agli altri fattori, soprattutto alla porosità.

Variabile	Peso	Importanza
Portata O_2	1	2
Resa di deposizione	1	2
Porosità	1	4
Durezza a 50 gf	1	1
Durezza a 100 gf	1	1
Durezza a 200 gf	1	1

Tabella 15: pesi attribuiti alle singole caratteristiche dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

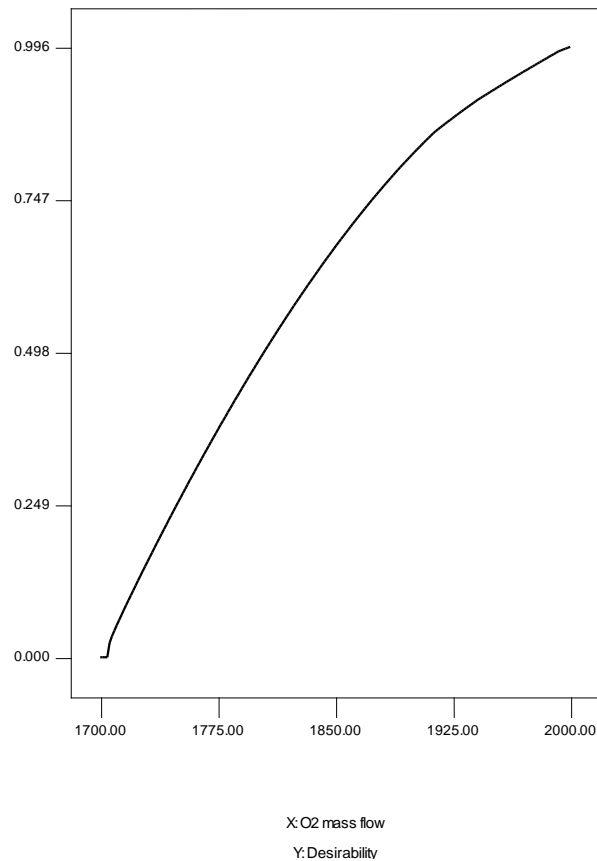


Figura 45: funzione obiettivo dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$, con intervallo di desiderabilità compreso tra 0 e 1

Parametro	Valore ottimizzato
Portata di O_2	2000

Tabella 16: parametri di deposizione ottimizzati per il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$

Fattore	Valore atteso
Resa di deposizione	34,28
Porosità	4,06
Durezza a 50 gf	1448,3
Durezza a 100 gf	1369
Durezza a 200 gf	1301,2
Desiderabilità	0,996

Tabella 17: valori attesi per le proprietà del rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$ ottimizzato

La desiderabilità raggiunge un valore quasi unitario: in base alle superfici di risposta, la massima resa di deposizione, la minima porosità e la massima durezza si ottengono all'aumentare del valore della portata del flusso di ossigeno, cioè la loro ottimizzazione tende nella stessa direzione. In questo caso l'ottimo coincide con il campione CRC3.1. Anche dando un'importanza maggior alla durezza, si otterrebbe il medesimo risultato.

• WC - CoCrNi

Le superfici di risposta di resa di deposizione, porosità e durezza a 50 gf sono state ottenute adottando un modello quadratico, mentre quelle di durezza a 100 gf e 200 gf sono state ottenute adottando un modello lineare.

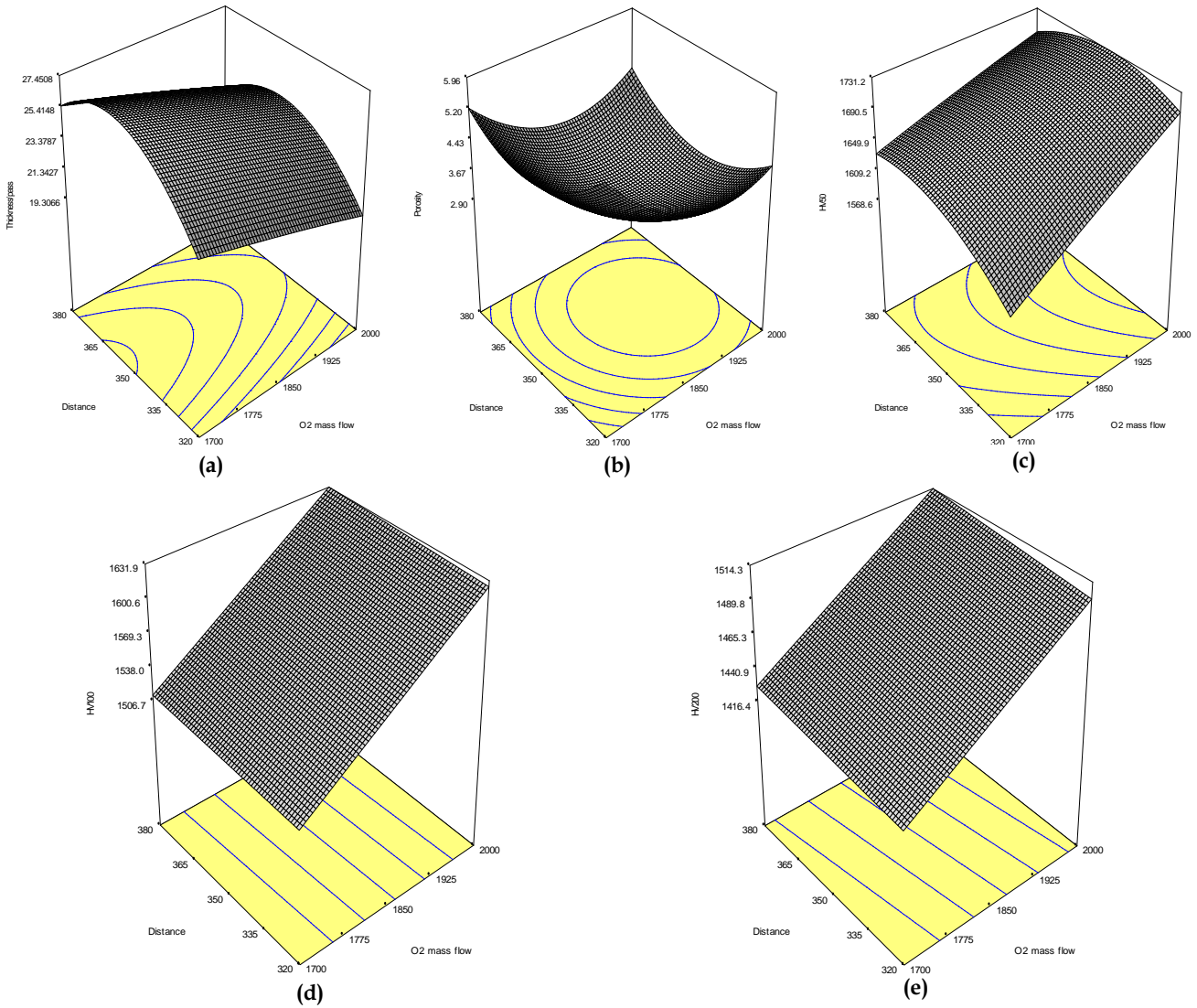


Figura 46: superfici di risposta per i rivestimenti WC - CoCrNi: (a) resa di deposizione; (b) porosità; (c) durezza a 50gf; (d) durezza a 100gf; (e) durezza a 200 gf.

Variabili	Peso	Importanza
Portata di O ₂ [slpm]	1	2
Distanza di spruzzatura [mm]	1	2
Resa di deposizione	1	2
Porosità	1	4
Durezza a 50 gf	1	1
Durezza a 100 gf	1	1
Durezza a 200 gf	1	1

Tabella 18: pesi attribuiti alle singole caratteristiche dei rivestimenti WC - CoCrNi

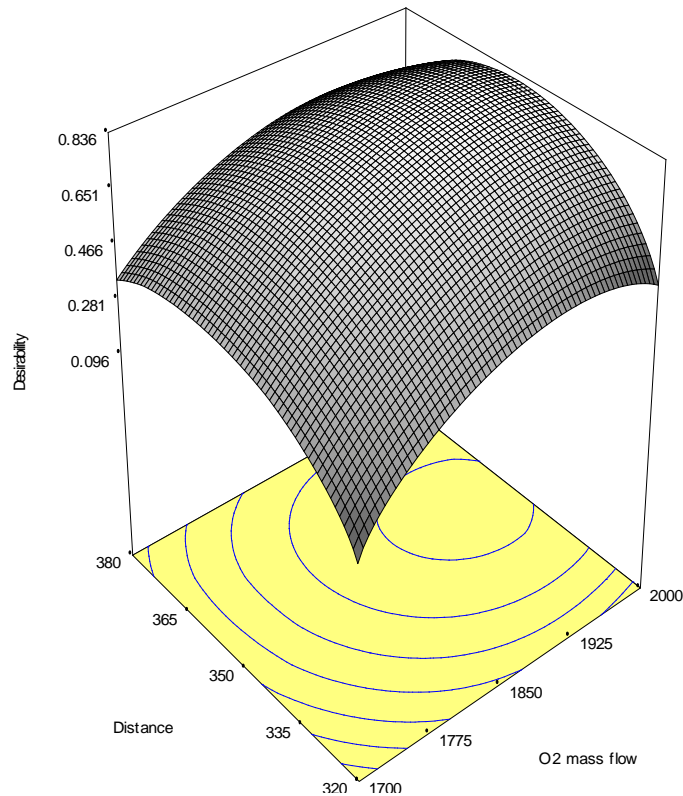


Figura 47: funzione obiettivo dei rivestimenti WC - CoCrNi

Variabile	Valori ottimizzati
Portata di O ₂	1952
Distanza di spruzzatura	353

Tabella 19: parametri di deposizione ottimizzati per il rivestimento WC - CoCrNi

Fattore	Valore atteso
Resa di deposizione	24,301
Porosità	3,04
Durezza a 50 gf	1715,5
Durezza a 100 gf	1610,2
Durezza a 200 gf	1495,2
Desiderabilità	0,836

Tabella 20: valori attesi per le proprietà del rivestimento WC - CoCrNi ottimizzato

Anche in questo caso è stato attribuito peso minimo alle durezza, essendo tale requisito abbondantemente soddisfatto. Il punto di ottimo corrisponde al massimo della funzione obiettivo, dove si riscontrano una portata di ossigeno elevata ed una distanza di spruzzatura intermedia.

• $(WC - Co) - NiCrSiFeBC$

Le superfici di risposta di resa di deposizione, porosità, durezza dei carburi a 50 gf e durezza totale a 50 gf sono state ottenute adottando un modello quadratico. Non sono state considerate invece la durezza dei carburi a 100 gf, la durezza totale a 100 gf, la durezza dei carburi a 200 gf e la durezza totale a 200 gf, in quanto esse sono state modellizzate come una media. Il modello è quindi rappresentato da un piano non inclinato, e non è conseguentemente presente nessun punto di massimo.

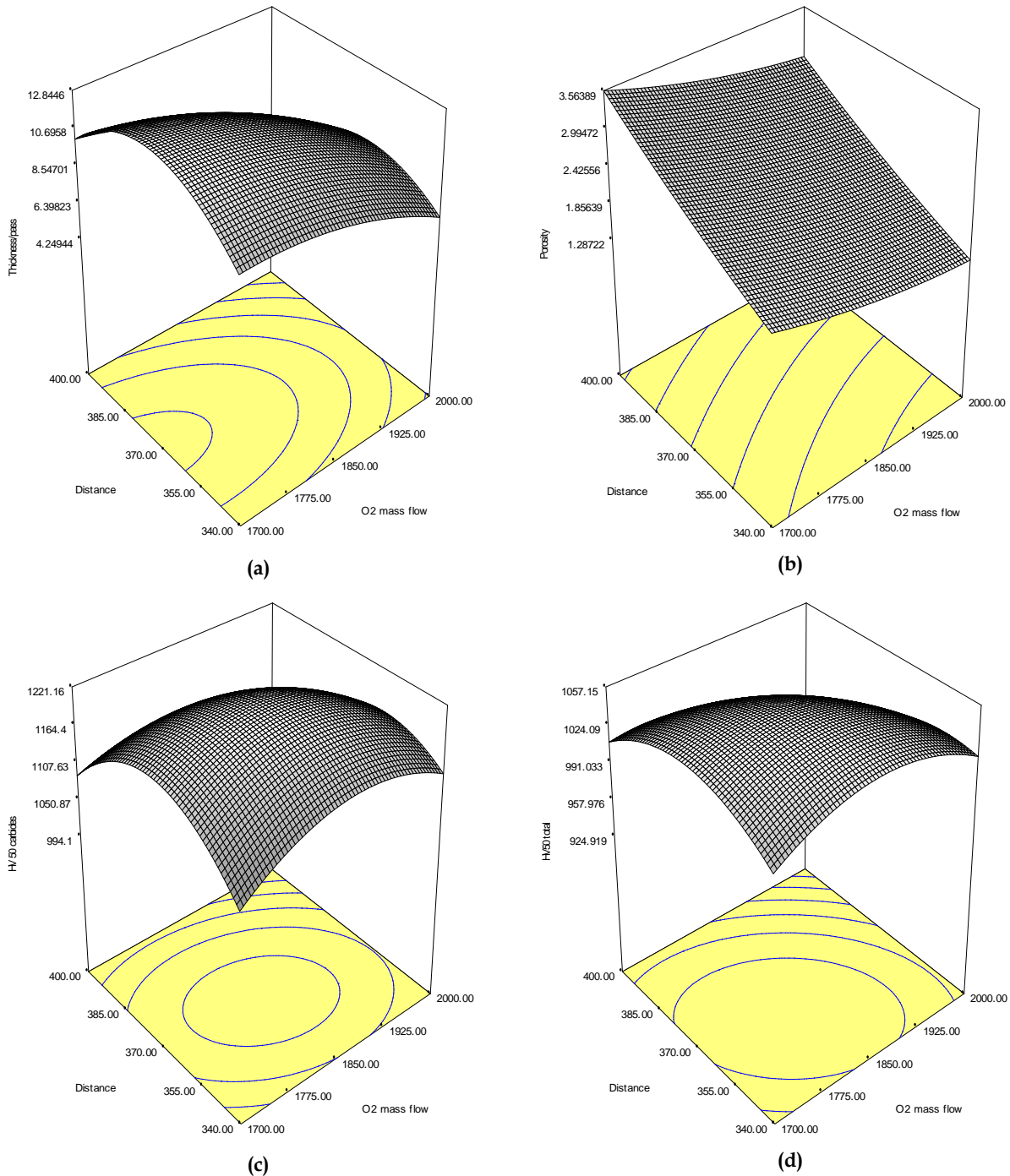


Figura 48: superfici di risposta per il rivestimento $(WC-Co) - NiCrSiFeBC$: (a) resa di deposizione; (b) porosità; (c) durezza dei carburi a 50gf; (d) durezza totale a 50gf

Variabile	Peso	Importanza
Portata di O ₂	1	2
Distanza di spruzzatura	1	2
Resa di deposizione	1	2
Porosità	1	4
Durezza carburi a 50 gf	1	1
Durezza totale a 50 gf	1	1

Tabella 21: pesi attribuiti alle singole caratteristiche dei rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

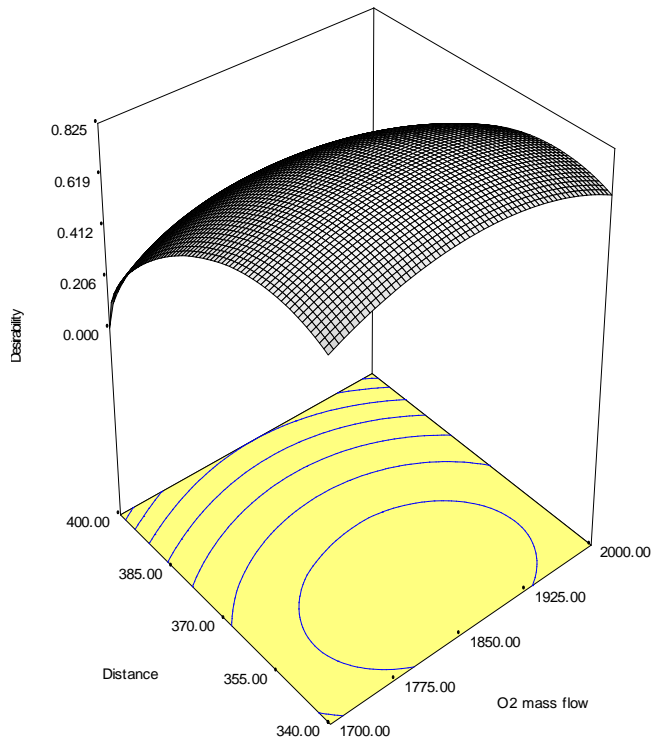


Figura 49: funzione obiettivo dei rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

Parametri	Valori ottimizzati
Portata di O ₂	1856,80
Distanza di spruzzatura	352,79

Tabella 22: parametri di deposizione ottimizzati per i rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC

Fattore	Valore atteso
Resa di deposizione	10,83
Porosità	1,79
Durezza carburi a 50 gf	1206,82
Durezza totale a 50 gf	1053,48
Desirabilità	0,825

Tabella 23: valori attesi per le proprietà del rivestimento (WC-Co) - NiCrSiFeBC ottimizzato

Dallo studio della funzione obiettivo è possibile notare che i valori attesi sono ottenibili mediante una portata di ossigeno intermedia ed una distanza di deposizione piuttosto bassa.

I parametri di spruzzatura ottimizzati per ciascun rivestimento sono riassunti in tabella 24.

Rivestimento	Distanza [mm]	Portata O2 [scfh]
Cr ₃ C ₂ - 25(NiCr)	355	2000
WC - CoCrNi	355	2000
(WC - Co) - NiCrSiFeBC	370	1800

Tabella 24: parametri di deposizione ottimizzati

PARTE II: TEST DI CORROSIONE E USURA SUI RIVESTIMENTI OTTIMIZZATI

3.6. Deposizione dei rivestimenti ottimizzati

Una volta determinati i valori ottimali dei parametri di deposizione, si è proceduto alla spruzzatura dei rivestimenti per testarne la resistenza all'usura e alla corrosione. Ogni rivestimento è stato depositato su due tipologie di substrato: il primo, il Nimonic 80A, è una lega Ni-Cr invecchiabile e rinforzata con l'aggiunta di Ti, Al e C, sviluppata per operare a temperature di servizio fino a 815 °C. La seconda tipologia di substrato è un acciaio martensitico autotemperante denominato SUH3 e contenente Cr, Ni, Si e altri componenti come Mo, Cu, S, Mn e P in percentuale minore. Si tratta delle leghe che per lo più costituiscono il materiale base delle valvole di scarico e di aspirazione, rispettivamente.

I rivestimenti Cr₃C₂ - 25(NiCr) e WC - CoCrNi sono stati depositati utilizzando un *barrel* da 6'' e sono state effettuate sei passate, mentre il rivestimento (WC-Co) - *self-fluxing* è stato ottenuto utilizzando un *barrel* da 4'' ed effettuando sette passate.

I rivestimenti così realizzati sono stati preliminarmente osservati con un SEM Philips XL40.

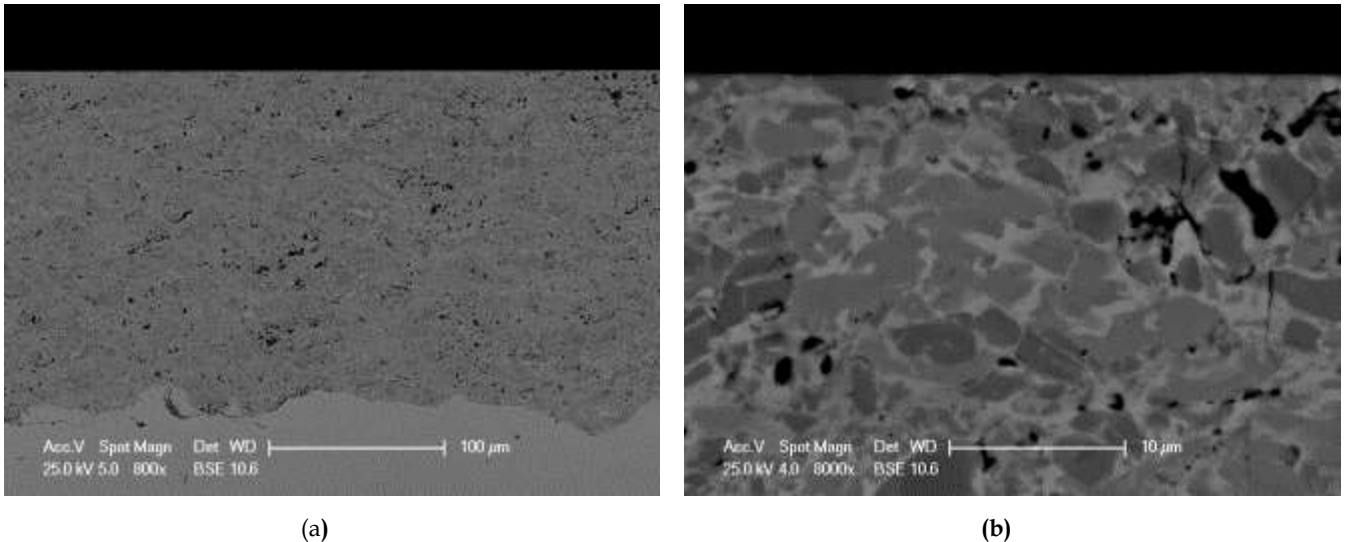


Figura 50: rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$ tale quale: (a) immagine a 800x; (b) particolare a 8000x

Il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$ mostra una struttura chiaramente bifasica, con la matrice in NiCr di colore più chiaro rispetto alla fase dispersa di carburo di cromo, di colore più scuro. Il deposito appare molto poco poroso, caratteristica fondamentale per la resistenza del materiale all'ambiente aggressivo. Si noti che le porosità presenti in fig. 50b sono dovute ad un fenomeno di *pull-out* provocato dalla preparazione metallografica dei campioni. I campioni così rivestiti sono stati chiamati CRC_SIGLASUBSTRATO per i test.

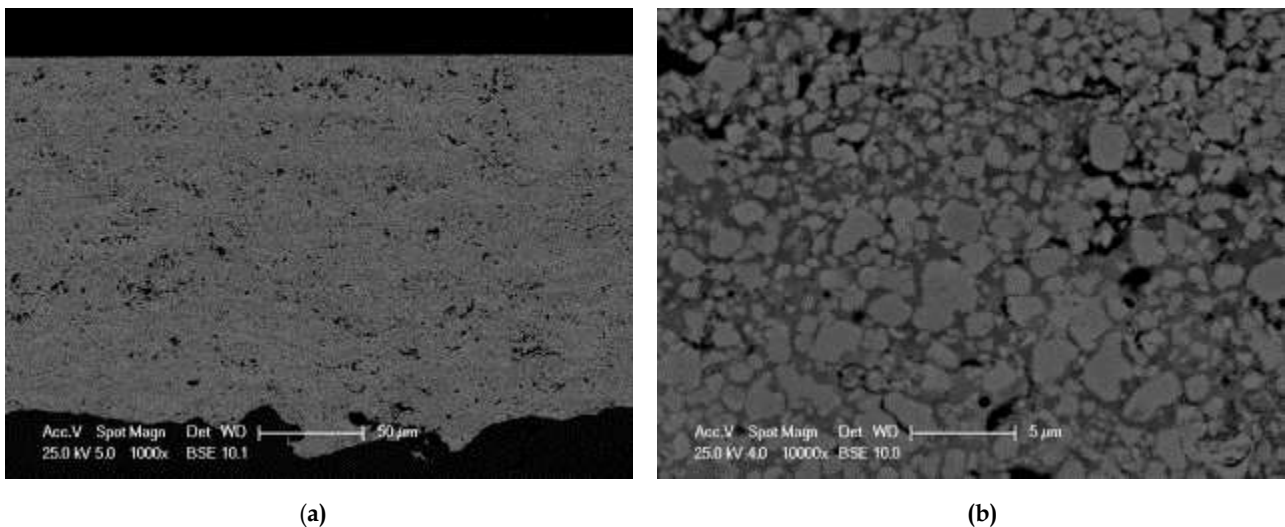


Figura 51: rivestimento WC - CoCrNi tal quale: (a) immagine a 1000x; (b) particolare a 10000x

Le micrografie del rivestimento WC - CoCrNi mostrano una granulometria della fase dispersa più fine rispetto al rivestimento in fig. 50. Nuovamente ci si ritrova con una struttura bifasica, con una matrice scura in Co, Cr e Ni ed una fase dispersa di carburo di tungsteno, chiara. Anche in questo caso i pori visibili sono frutto di un difetto di preparativa, essendo la porosità complessiva del riporto compresa tra il 3 e il 6%. I campioni con questo rivestimento sono stati chiamati WCN_SIGLASUBSTRATO per i test.

Per quanto riguarda i rivestimenti a base di lega *self-fluxing*, per questa parte della sperimentazione sono stati scelti quattro campioni rivestiti – due per tipologia di substrato – da trattare termicamente. Le condizioni del trattamento termico sono riassunte in tabella

Campione	Temperatura [°C]	Durata trattamento [s]
WSF_SUH3	1100	30
WSF_SUH3	1100	60
WSF_NIM80A	1100	30
WSF_NIM80A	1100	60

Tabella 25: trattamento termico su campioni (WC-Co) - *self-fluxing*

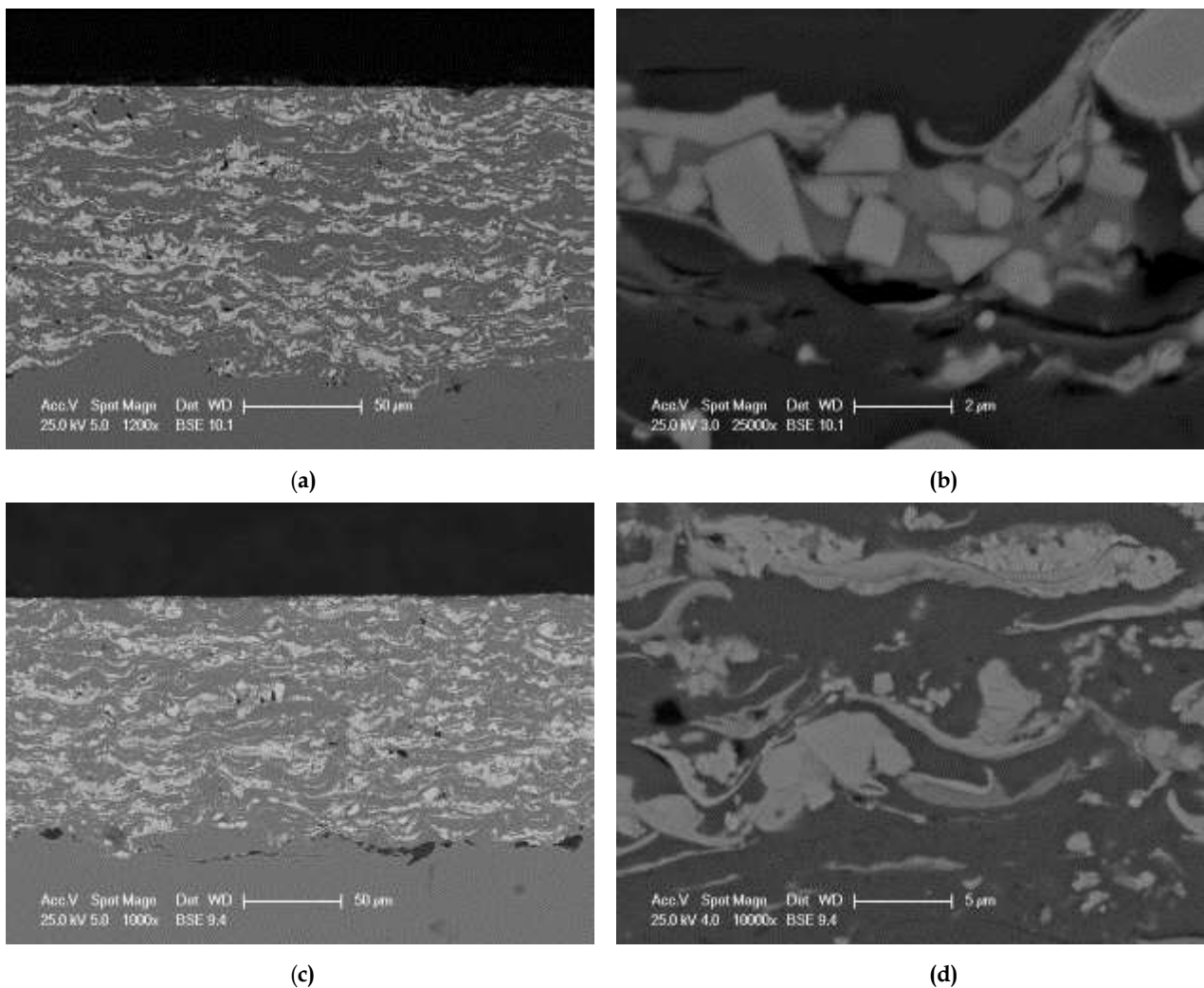


Figura 52: rivestimento (WC-Co) - NiCrSiFeBC tal quale: (a) non trattato termicamente, ingrandimento a 1200x; (b) particolare del rivestimento non trattato, 25000x; (c) trattato termicamente per 30 s, ingrandimento a 1000x; (d) particolare del rivestimento trattato, 10000x

La struttura appare lamellare e bifasica, tuttavia risulta diversa dalle precedenti. La matrice scura è la lega *self-fluxing*, entro cui è immersa la fase chiara costituita dalla fase ceramica WC-Co. In entrambi i casi i rivestimenti appaiono molto compatti, ed effettivamente la

differenza di porosità tra entrambi risulta irrisoria ($1\div 3\%$ del non trattato contro $1\div 2.5\%$ del trattato).

I campioni rivestiti con questa lega sono stati chiamati WSF_SIGLASUBSTRATO per i test.

3.7. Cromo duro elettrodepositato e film sottili

L'utilizzo del cromo duro e dei film sottili in questa parte della sperimentazione è utile per operare un confronto tra i rivestimenti CerMet proposti e i materiali che ad oggi costituiscono lo stato dell'arte per la protezione dello stelo valvola.

Per le prove di corrosione sono stati testati:

- Film spessi di cromo duro depositato per elettrolisi, sigla per i test HC_SIGLASUBSTRATO (fig. 53);

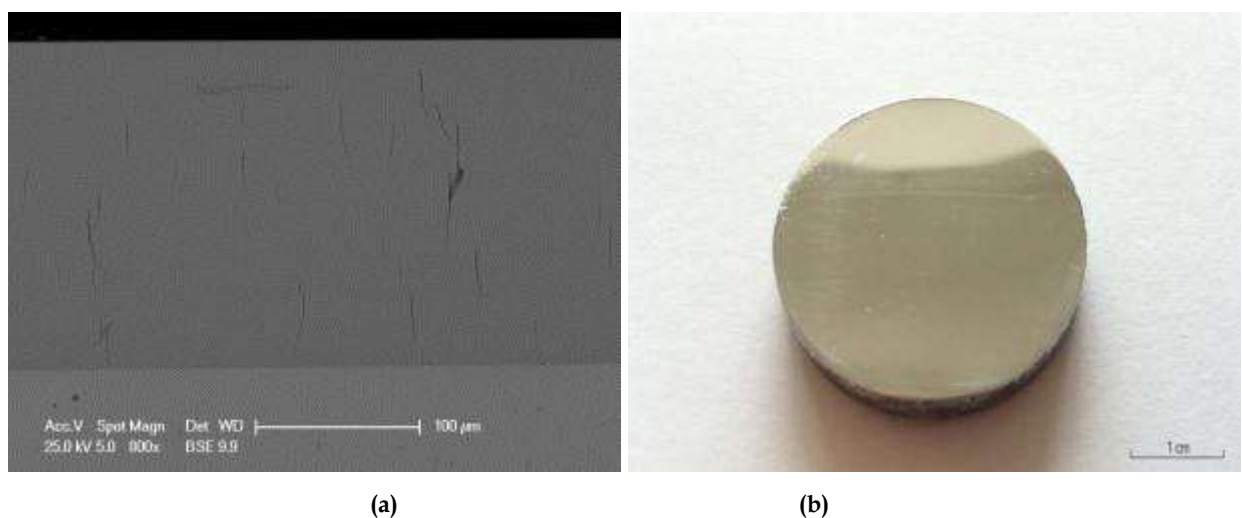


Figura 53: cromo duro depositato su NIM80A tal quale (a) micrografia SEM, 800x; (b) campione rivestito

- Film sottili di nitruro di cromo (CrN) depositati tramite PVD *sputtering*, sigla per i test CNI_SIGLASUBSTRATO (fig. 54);

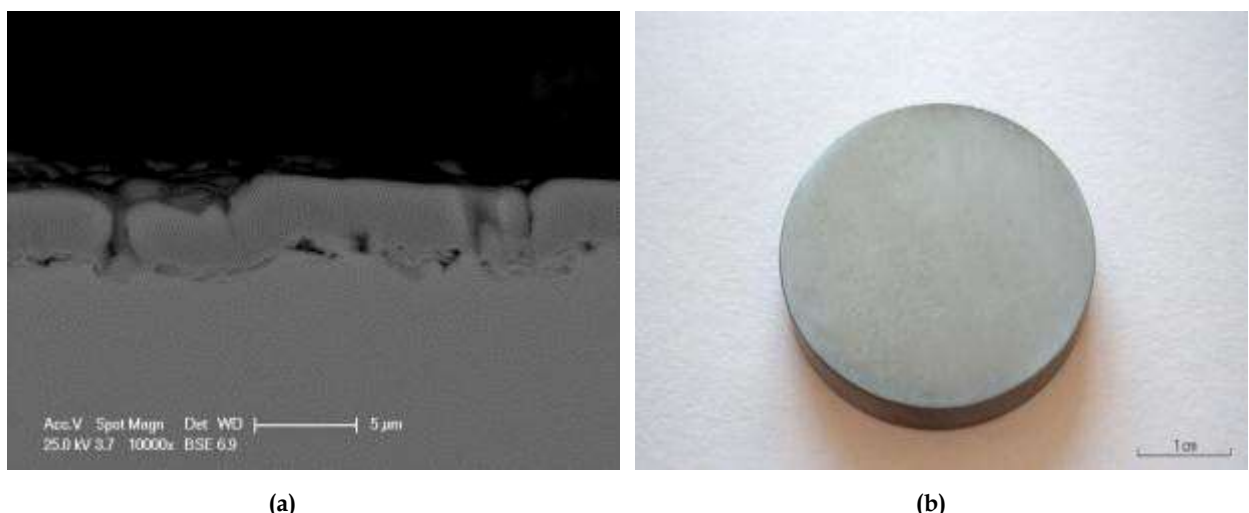


Figura 54: rivestimento CrN depositato su SUH3: (a) micrografia SEM, 10000x; (b) campione rivestito

- Film sottili di tipo DLC idrogenato (a-C:H) depositati per PVD *sputtering*, per i test DLC_SIGLASUBSTRATO (fig. 55);

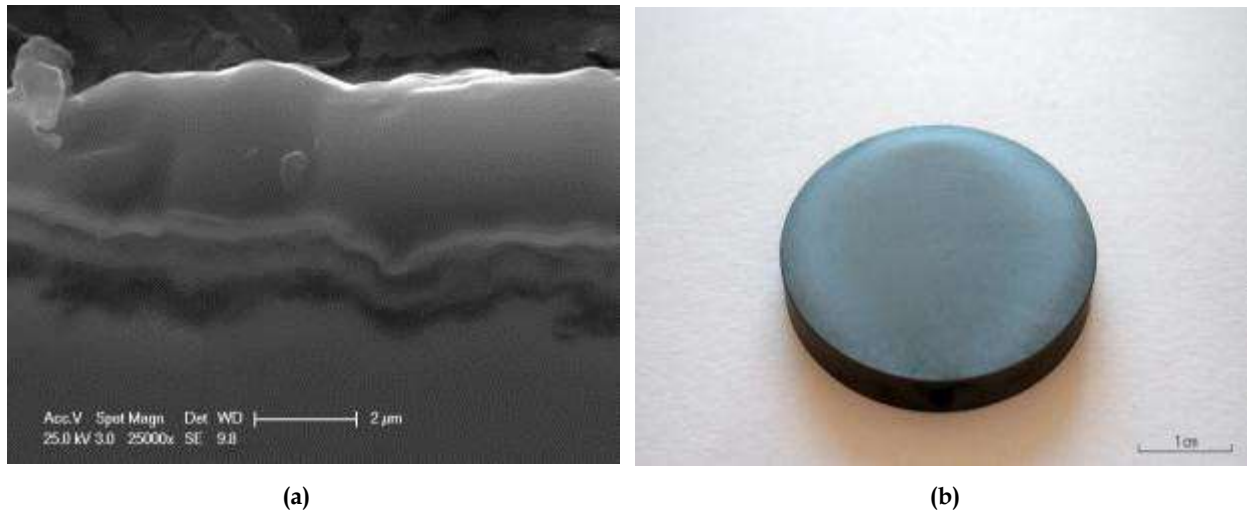


Figura 55: rivestimento DLC tal quale depositato su NIM80A; (a) micrografia SEM, 25000x; (b) campione rivestito

- Film sottili multistrato composti da CrN e DLC amorfo alternati (CrN + a-C:H) depositati con PVD *sputtering*, per i test DLCstar_SIGLASUBSTRATO (fig. 56);

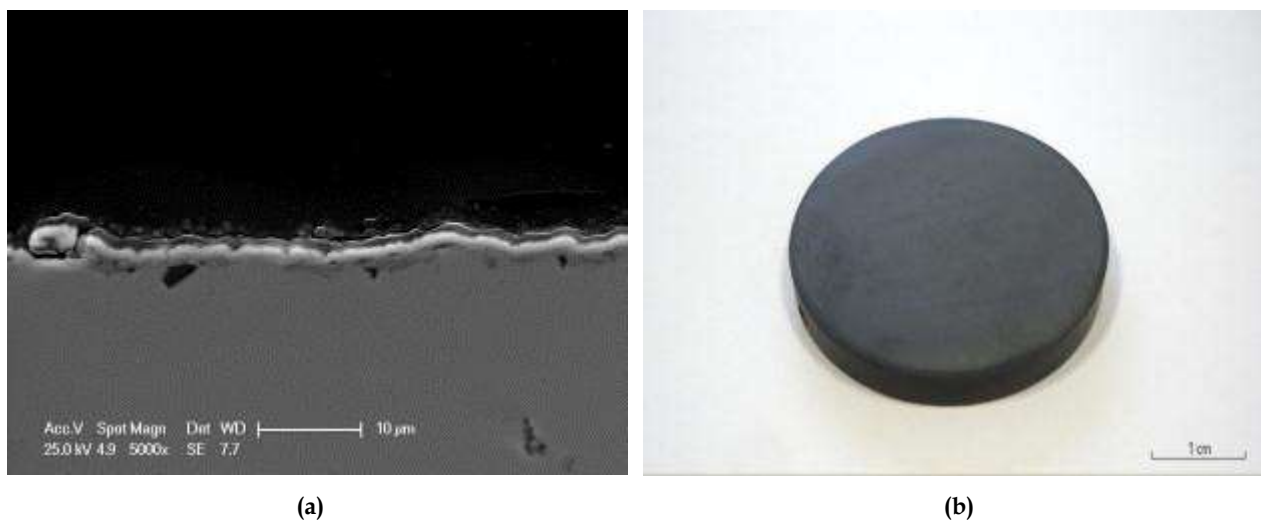
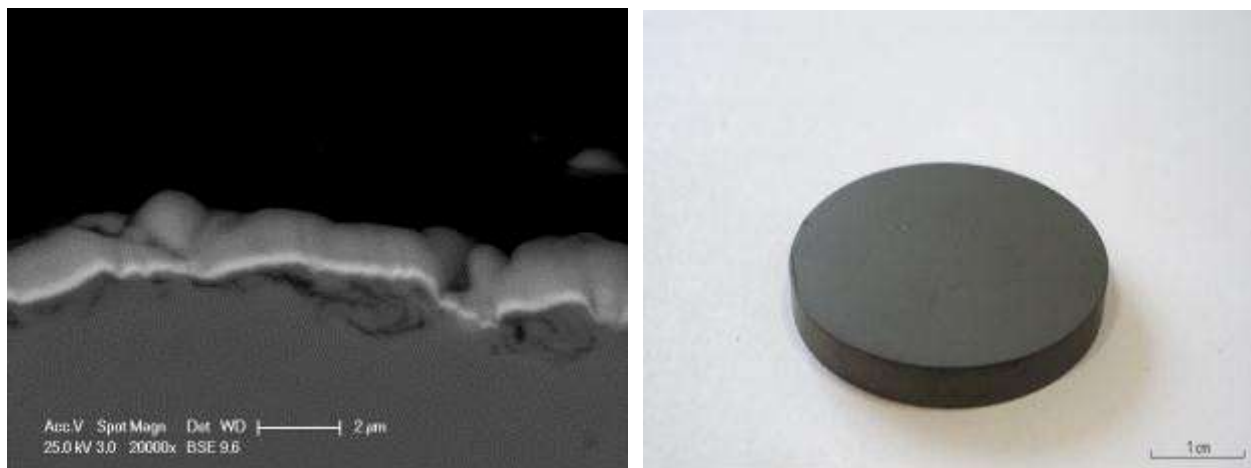


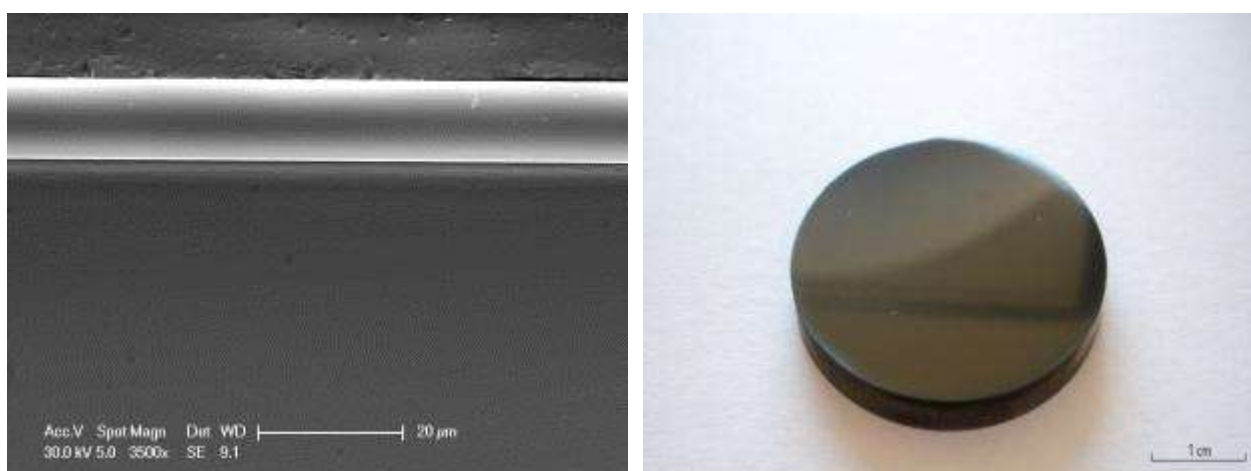
Figura 56: rivestimento multistrato CrN + DLC tal quale depositato su NIM80A; (a) micrografia SEM, 5000x; (b) campione rivestito

- Film sottili multistrato costituiti da DLC amorfo e tungsteno/carburo di tungsteno (WC/C (a-C:H:W)) alternati, depositati mediante PVD *sputtering*, per i test WC/C_SIGLASUBSTRATO (fig. 57);



(a) (b)
 Figura 57: rivestimento multistrato WC/C (a-C:H:W) tal quale depositato su SUH3: (a) micrografia SEM, 20000x; (b) campione rivestito

- Film sottili di carbonio amorfo con legami sp³ (taC) ottenuti per PACVD (*Plasma Assisted CVD*), per i test SP3_SIGLASUBSTRATO (fig. 58);



(a) (b)
 Figura 58: rivestimento taC tal quale depositato su NIM80A: (a) micrografia SEM, 3500x; (b) campione rivestito

Per le prove di tribologia sono stati testati i rivestimenti di cromo duro a spessore.

3.8. Test di corrosione e usura: descrizione della metodologia di prova

3.8.1. Test di corrosione

I test di corrosione sono stati condotti immergendo i campioni rivestiti ($\varnothing = 33$ mm) in soluzione acquosa al 5% di acido solforico bollente (pH = 0).

Ogni campione è stato sgrassato per mezzo di bagno ad ultrasuoni in acetone, asciugato in forno a 105°C e pesato mediante bilancia di precisione. Il campione è stato inserito in un dispositivo in teflon progettato e realizzato allo scopo (fig. 59a) ed in grado di esporre un'area prefissata del rivestimento e di evitare allo stesso tempo il contatto tra soluzione

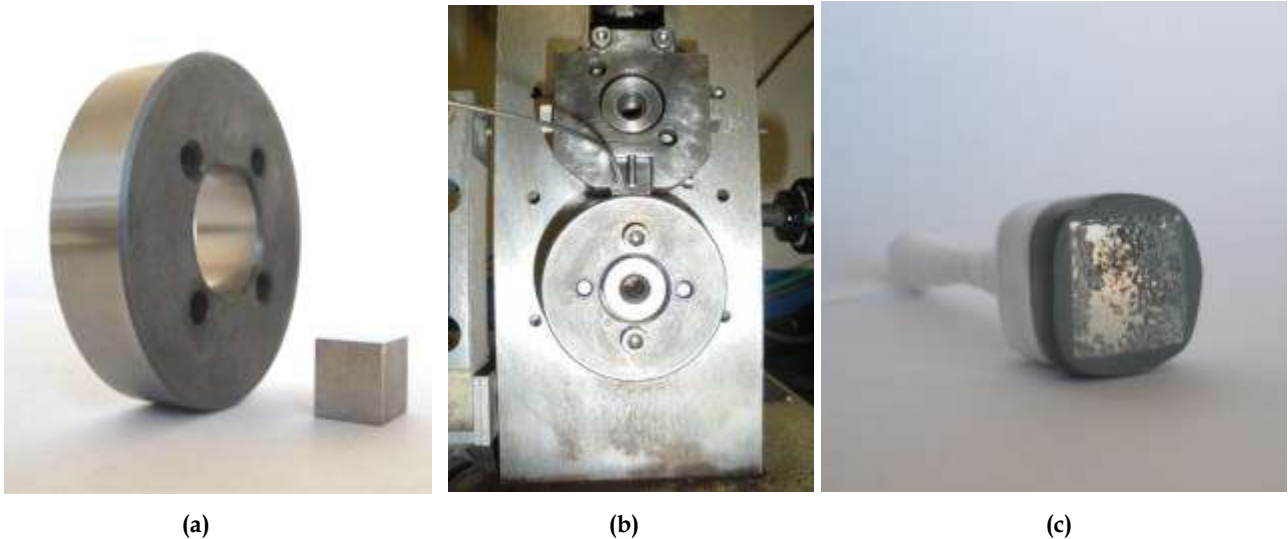


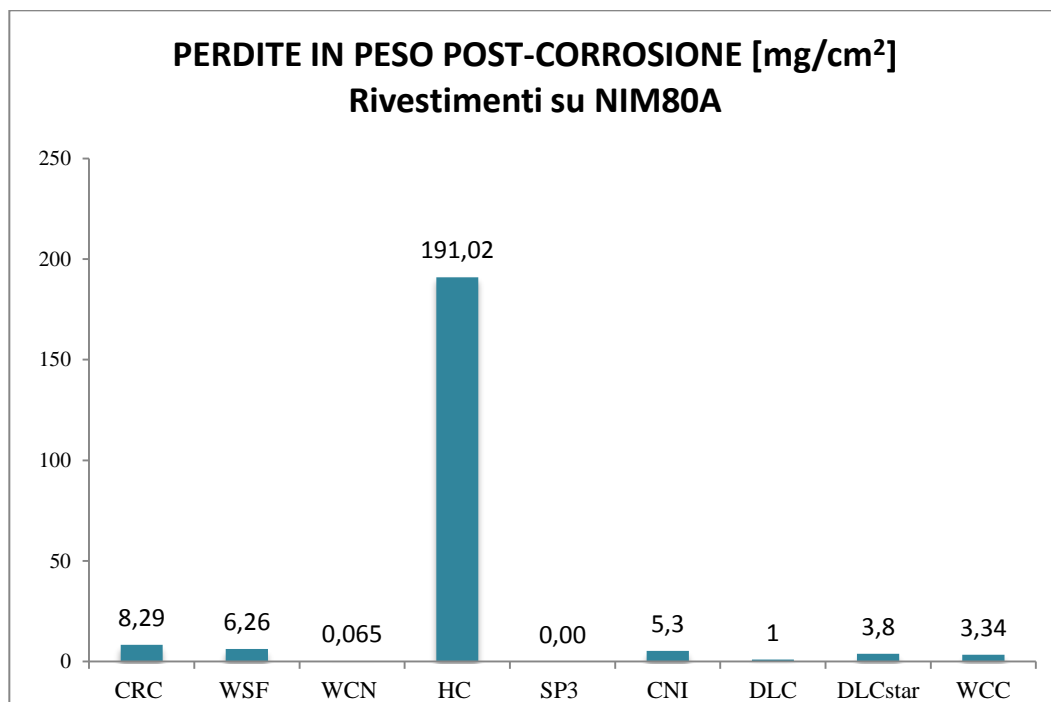
Figura 60: (a) esempio di campione (sulla destra) per test tribologico e ralla (sinistra) in acciaio; (b) particolare della prova in configurazione *block-on-ring* invertito; (c) esempio di campione sottoposto preventivamente ad attacco corrosivo

3.9. Risultati e discussione

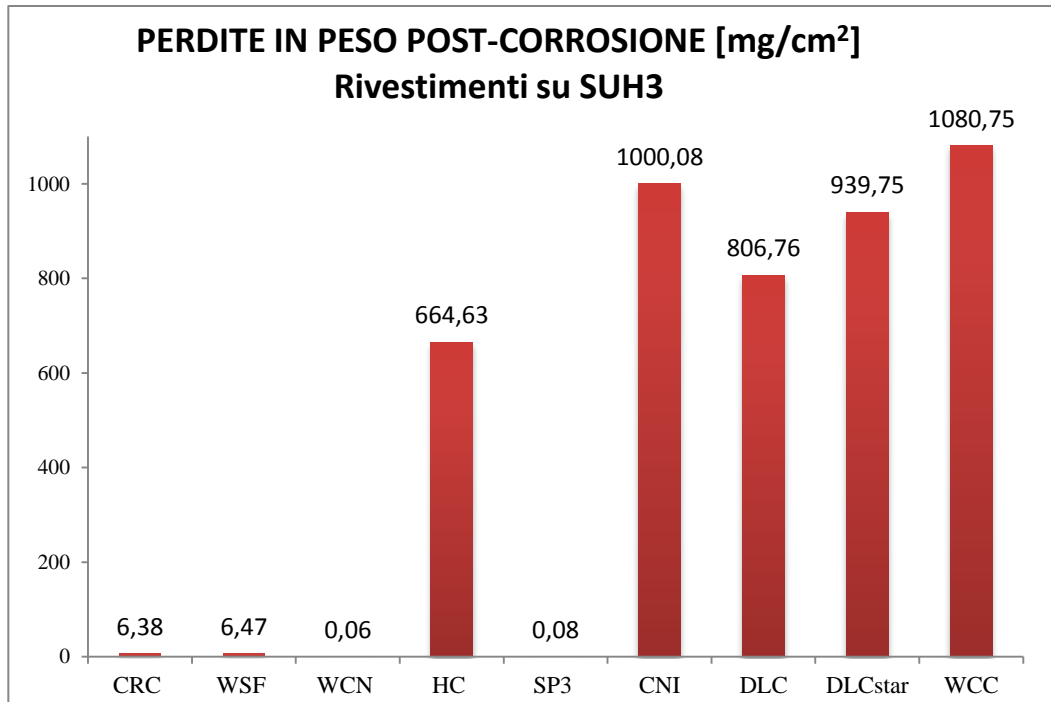
3.9.1. Prove di corrosione

Oltre alla valutazione delle perdite in peso, sui campioni sottoposti a test di corrosione sono state eseguite analisi tramite microscopia ottica ed elettronica, per individuare eventuali variazioni morfologiche e microstrutturali dovute all'attacco corrosivo.

Il risultato della valutazione delle perdite in peso per ogni substrato è riassunto nell'istogramma riportato in fig. 61.



(a)



(b)

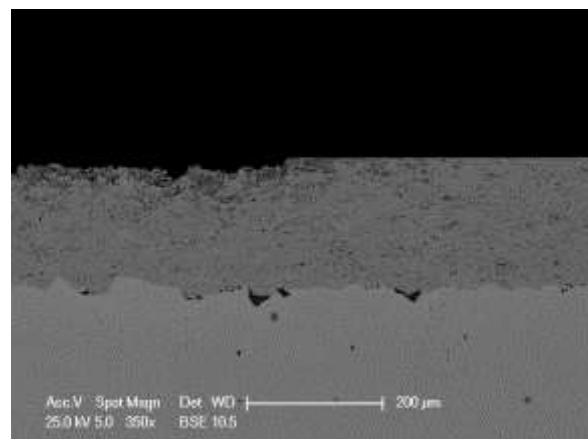
Figura 61: perdite in peso dei rivestimenti sottoposti a prova di corrosione: (a) rivestimenti depositati su lega Nimonic80A; (b) rivestimenti depositati su SUH3

Per poter comprendere meglio il comportamento dei materiali in seguito ad immersione in soluzione acida, è necessario osservarne la microstruttura mediante micrografia SEM.

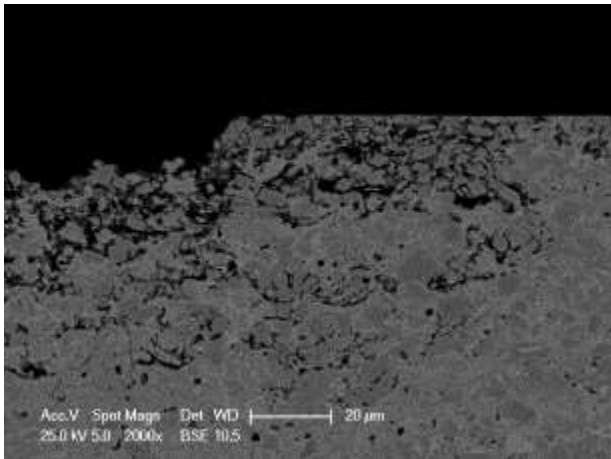
- $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$



(a)



(b)



(c)

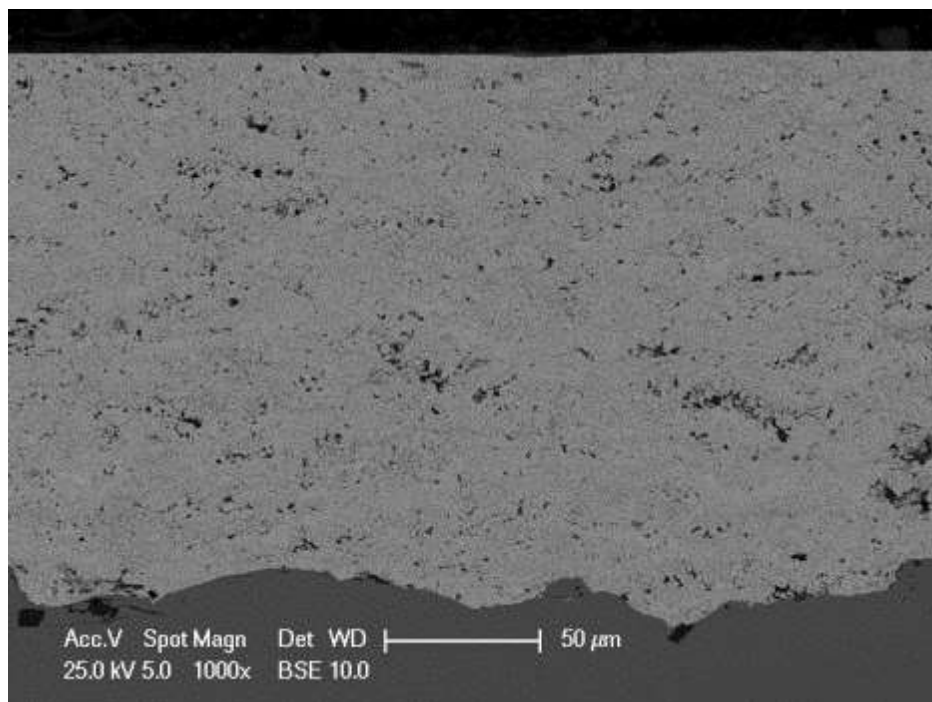


(d)

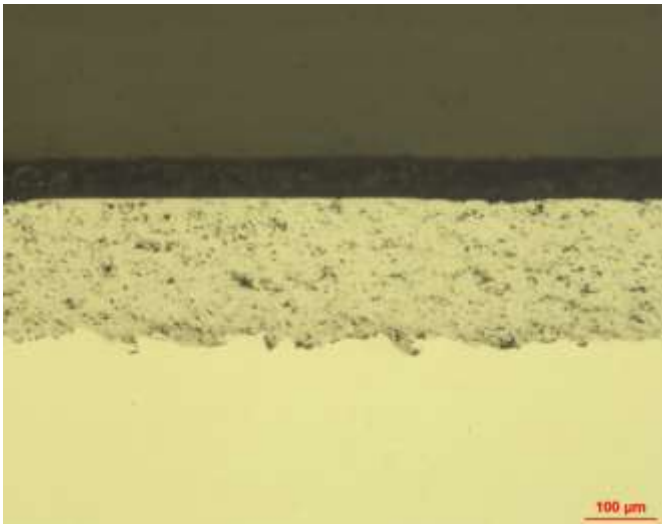
Figura 62: rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$ sottoposto ad attacco acido: (a) micrografia ottica del campione CRC_SUH3 nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto alla soluzione acida (100x); (b) micrografia SEM del campione CRC_NIM80A nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto alla soluzione acida (350x); (c) micrografia SEM del campione CRC_NIM80A, particolare della zona di transizione (2000x); (d) campione post-corrosione.

Le micrografie SEM mostrano un attacco selettivo ai danni della matrice metallica in NiCr, con conseguente perdita di carburi: si suppone pertanto che le perdite in peso registrate per questo rivestimento siano dovute prevalentemente alla dissoluzione della matrice metallica. Non vi sono apprezzabili differenze nelle perdite in peso tra rivestimento depositato su Nimonic80A e SUH3, essendo esse dello stesso ordine di grandezza.

- $\text{WC} - \text{CoCrNi}$



(a)



(b)

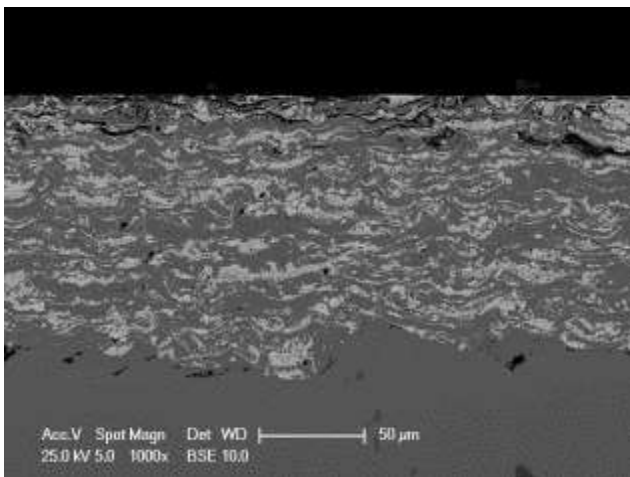
(c)

Figura 63: rivestimento WC - CoCrNi sottoposto ad attacco acido: (a) micrografia SEM del campione WCN_SUH3 nella zona corrosa (1000x); (b) micrografia ottica del campione WCN_NIM80A nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto alla soluzione acida (100x); (c) campione post-corrosione

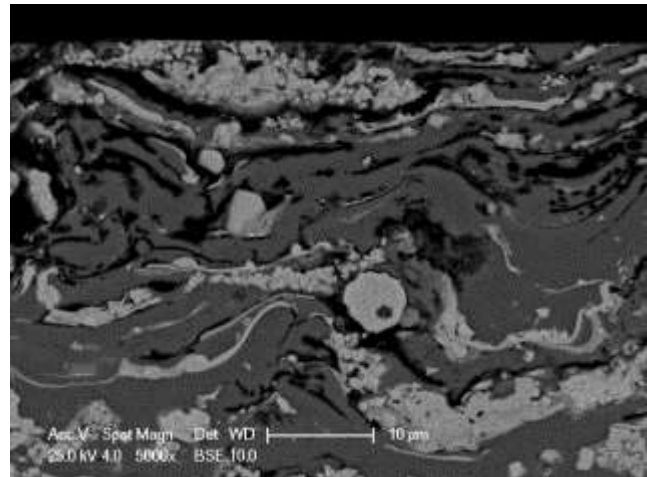
Esaminando i dati riguardanti i campioni WC-CoCrNi, è evidente l'ottimo comportamento a corrosione: ad una prima analisi visiva non è evidente la zona esposta all'attacco (fig. 63c) e la perdita irrisoria di peso ne è una conferma. Dalle micrografie in fig. 63a e b si può osservare che non c'è quasi differenza tra la zona corrosa e la zona non corrosa.

Anche in questo caso non è evidente una differenza di risultati tra campioni con diverso substrato.

- (WC-Co) - NiCrSiFeBC



(a)



(b)

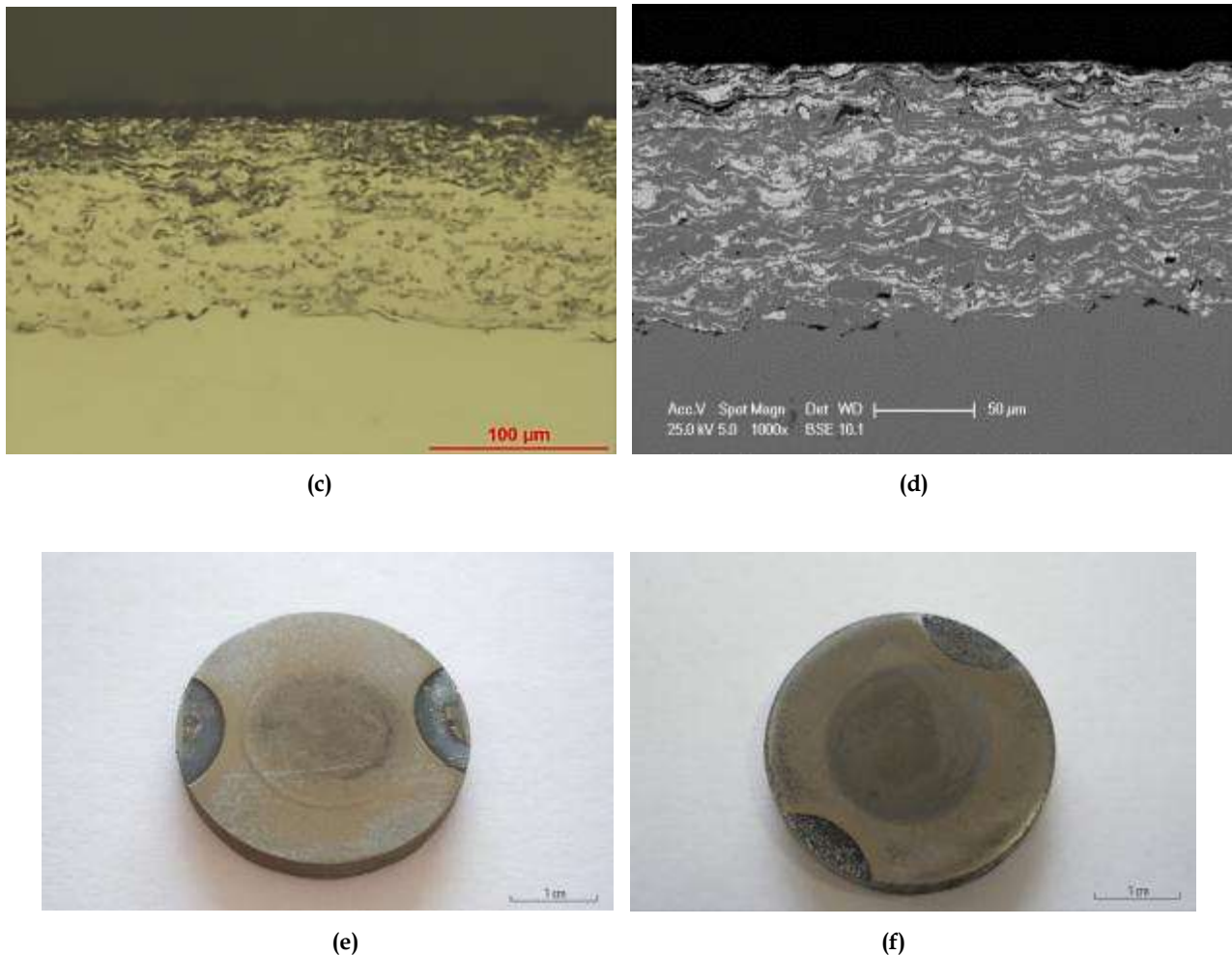


Figura 64: rivestimento (WC-Co) - *self-fluxing* sottoposto ad attacco acido: (a) micrografia SEM del campione WSF_NIM80A nella zona corrosa (1000x); (b) particolare del campione WSF_NIM80A nella zona corrosa (5000x); (c) micrografia ottica del campione WSF_SUH3 nella zona corrosa (200x); (d) micrografia SEM del campione WSF_NIM80A trattato termicamente, zona corrosa (1000x); (e) campione WSF_NIM80A post-corrosione; (f) campione WSF_NIM80A trattato termicamente, post-corrosione.

Le perdite in peso di questa tipologia di CerMet risultano molto contenute su entrambi i substrati. Le micrografie nelle fig.64a, b e c mostrano che questi rivestimenti non sono interessati da perdita di materiale, come invece accade nei campioni a base di carburo di cromo, vi è bensì un progressivo aumento della porosità dovuto all'attacco della soluzione acida senza un'evidente variazione dello spessore apparente. In particolare si nota che la struttura è attaccata all'interfaccia tra le lamelle, dove si trovano maggiori discontinuità (vuoti interlamellari) e quindi minore adesione all'interfaccia fra le fasi. Questo, unito all'aumento di porosità, provoca un aumento della permeabilità; fa sì, cioè che l'acido trovi delle strade preferenziali di attacco attivando percorsi percolativi interconnessi. Si suppone inoltre che la corrosione avvenga dove c'è accoppiamento galvanico tra la fase dispersa composta da carburo di tungsteno e cobalto e la lega *self-fluxing*.

Per quanto riguarda i campioni trattati termicamente, non si assiste ad alcun mutamento delle prestazioni del rivestimento, nonostante la diminuzione del grado di porosità e quindi una densità prossima al 100%. Questo requisito è in generale desiderabile in rivestimenti preposti alla protezione di componenti in ambienti corrosivi, ma nel caso in esame la

pressoché totale sigillatura del rivestimento non sembra produrre un miglioramento significativo rispetto alle prestazioni dello stesso rivestimento non trattato termicamente. Ciò probabilmente si spiega con il meccanismo di attacco in corrispondenza dei vuoti interlamellari, in cui la porosità evidentemente non risulta un parametro rilevante. Anche esaminando le micrografie non si notano particolari differenze rispetto a quelle riguardanti i campioni non trattati termicamente (fig. 64d).

Anche in questo caso non si notano differenze legate all'utilizzo di substrati differenti.

- *Cromo duro*

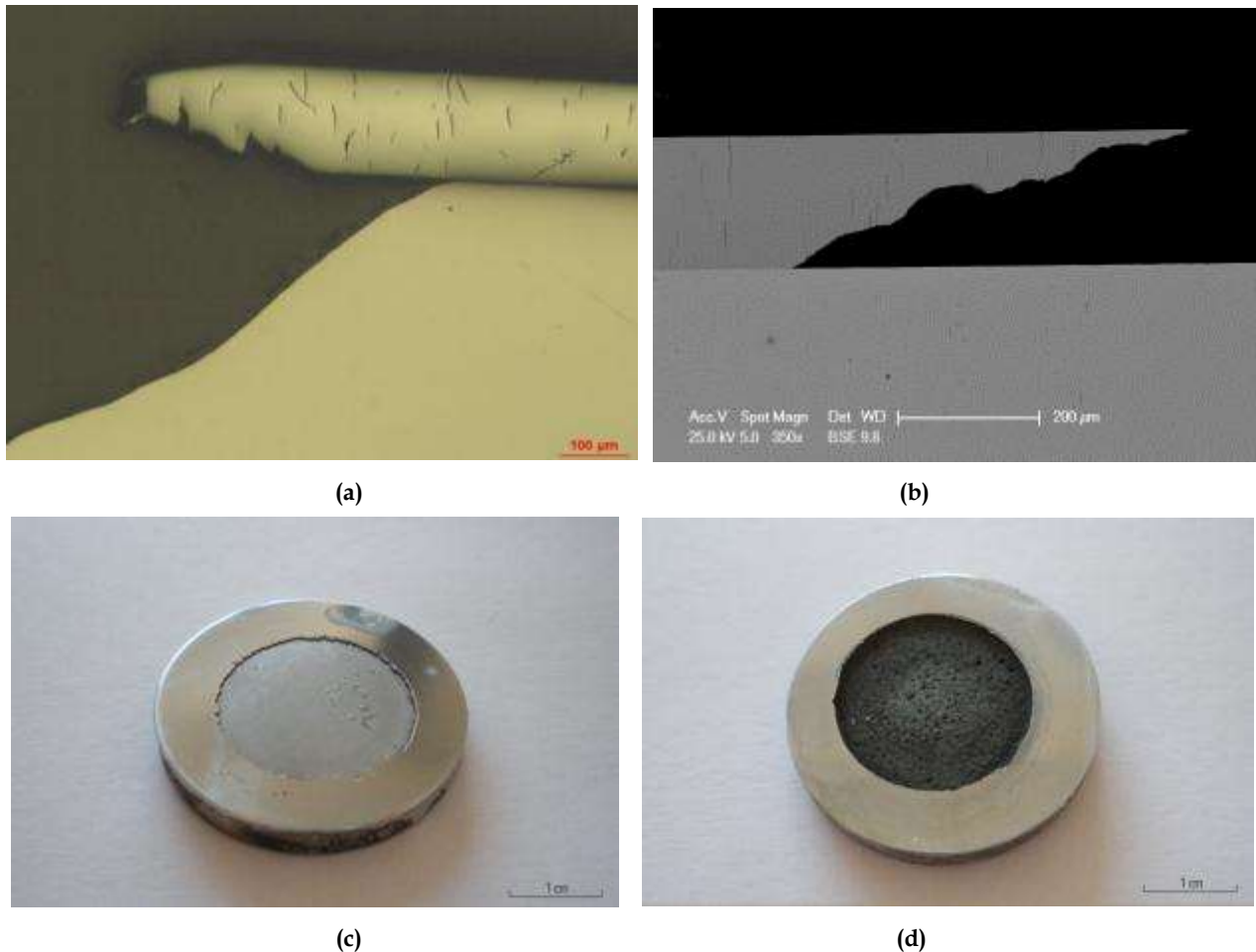


Figura 65: rivestimento in cromo elettrolitico a spessore sottoposto ad attacco acido: (a) micrografia ottica del campione HC_SUH3 (100x); (b) micrografia SEM del campione HC_NIM80A (350x); (c) campione HC_NIM80A post-corrosione; (d) campione HC_SUH3 post-corrosione.

Il cromo duro subisce delle perdite in peso sostanziali su entrambi i substrati, ma questa tendenza è di molto accentuata per il cromo duro depositato su acciaio. Dall'osservazione delle micrografie (fig. 65a, b) è inoltre evidente che il cromo non ha svolto alcuna funzione protettiva, infatti la soluzione acida ha attaccato il substrato. Durante lo svolgimento delle prove si è notato che dopo 10 minuti di immersione in soluzione acida già era apprezzabile una colorazione blu-violetto della soluzione, indice del passaggio di ioni Cr^{3+} in soluzione.

Ancora, osservando le micrografie è evidente la differente risposta dei due substrati esposti all'attacco acido. In particolare si vede come, una volta scoperto il substrato, ci sia un effetto di accoppiamento galvanico per il quale l'acido continua ad attaccare il cromo nel caso del Nimonic80A perché più nobile, mentre l'acciaio SUH3 subisce danni considerevoli.

- *Film sottili*

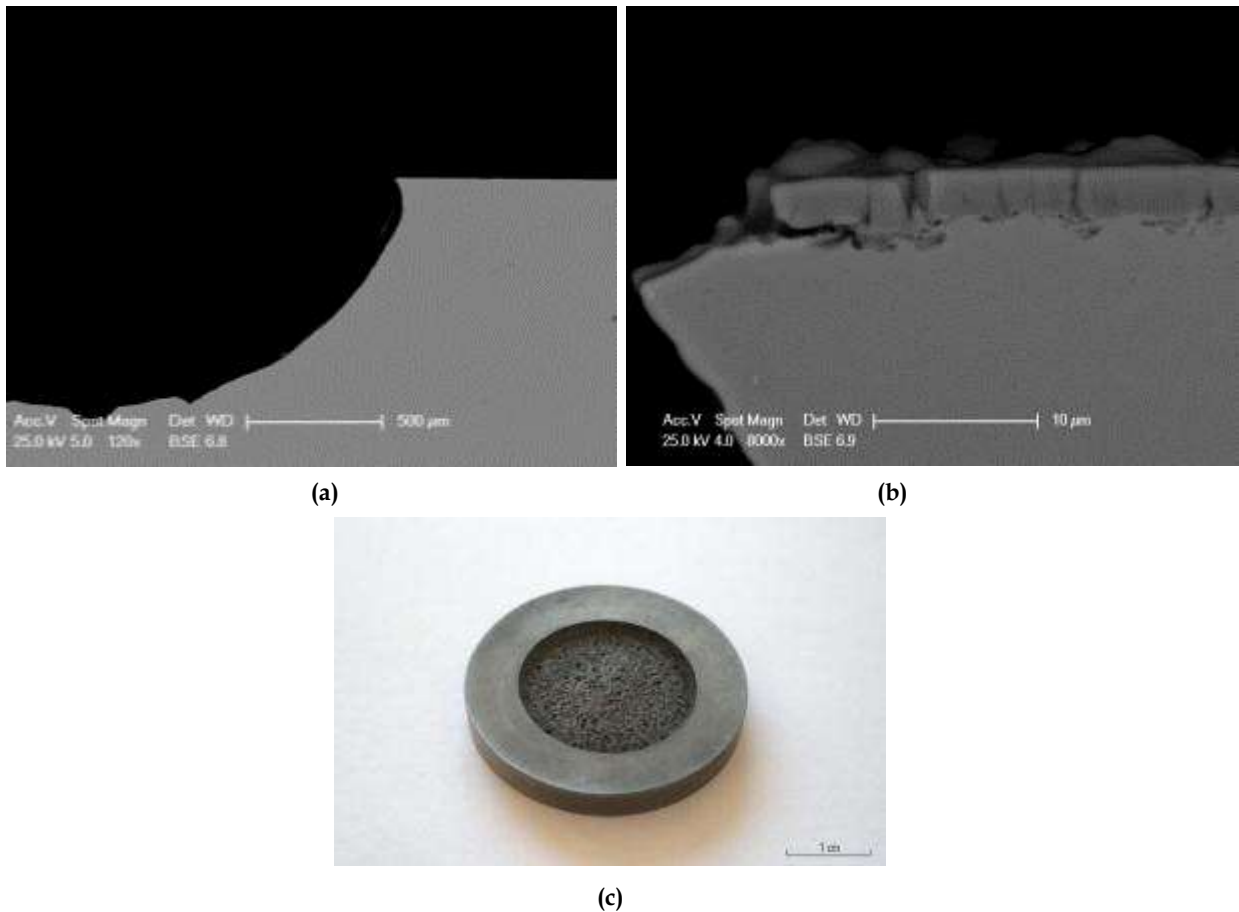
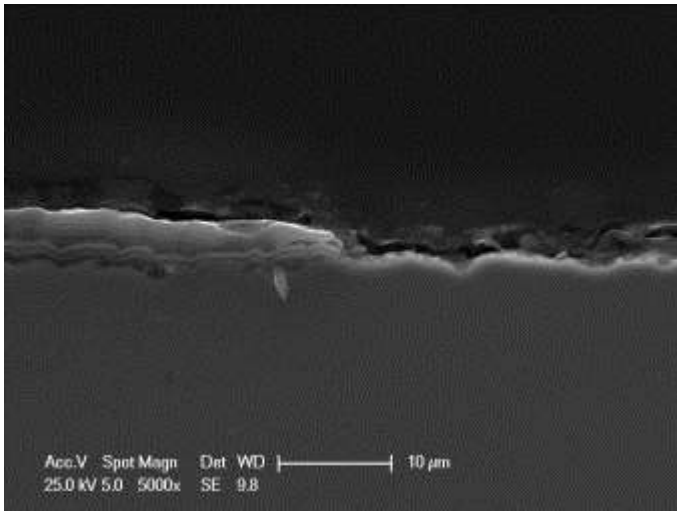


Figura 66: rivestimento PVD CNI_SUH3: (a) micrografia SEM della zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto alla soluzione acida (120x); (b) micrografia SEM del particolare della zona di transizione (8000x); (c) campione post-corrosione

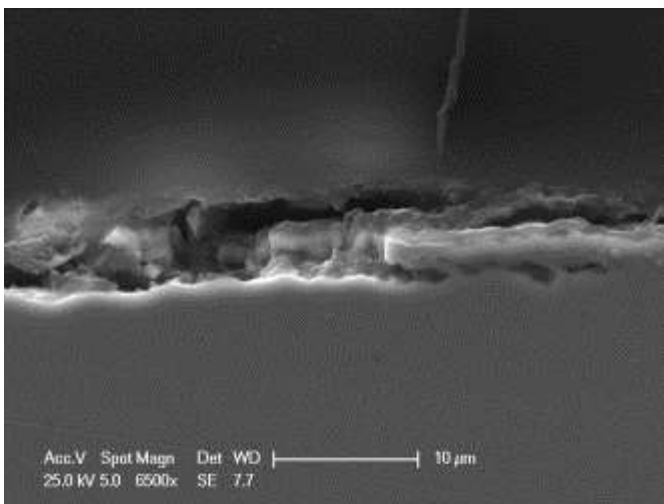


(a)



(b)

Figura 67: rivestimento PVD DLC_NIM80A: (a) micrografia SEM nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto all'attacco acido (5000x); (b) campione post-corrosione

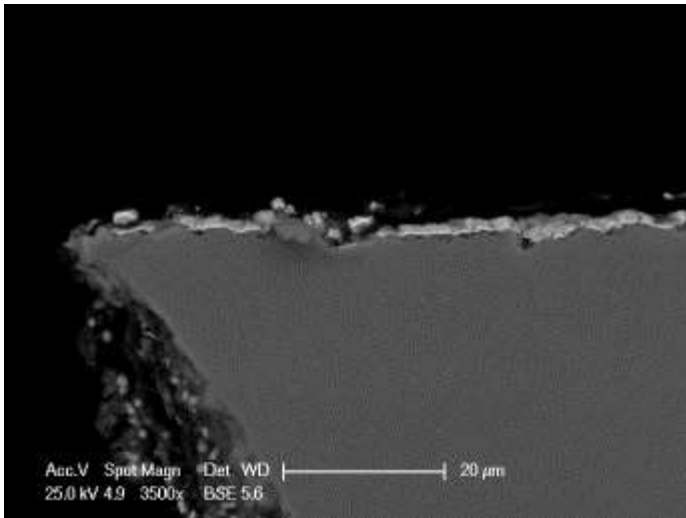


(a)



(b)

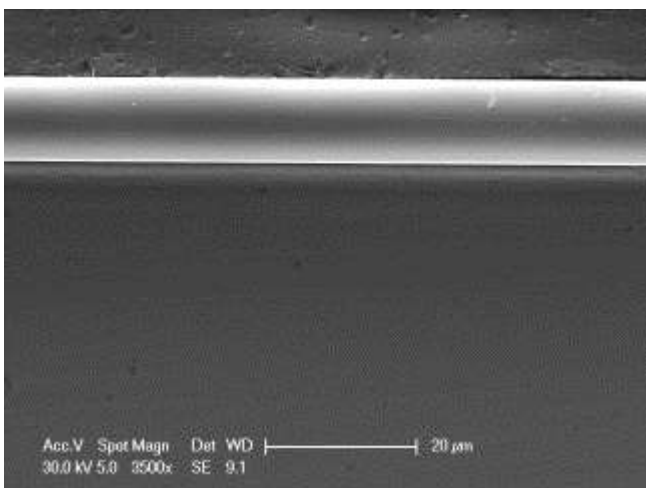
Figura 68: rivestimento PVD DLCstar_NIM80A: (a) micrografia SEM nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto all'attacco acido (6500x); (b) campione post-corrosione



(a)

(b)

Figura 69: rivestimento PVD WC/C: (a) micrografia SEM del campione WC/C_SUH3 nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto all'attacco acido (3500x); (b) campione WC/C_NIM80A post-corrosione



(a)

(b)

Figura 70: rivestimento PVD SP3: (a) micrografia SEM del campione SP3_NIM80A nella zona di transizione tra rivestimento esposto e non esposto all'attacco acido (3500x); (b) campione SP3_SUH3 post-corrosione

L'analisi delle perdite in peso ha mostrato che i film PVD in CrN, DLC, DLC + CrN e WC/C (a-C:H:W) sono scarsamente performanti in termini di resistenza all'attacco acido. Già durante il test di corrosione è stato possibile notare come, a 4 - 5 minuti dall'immersione in soluzione, vi fossero frammenti non disciolti di rivestimento in soluzione, ad indicare che il distacco dal substrato ha preceduto la solubilizzazione dei materiali di riporto, provocando una rottura fragile. Sono perciò stati attaccati i substrati e non è quindi significativa l'analisi delle perdite in peso.

Osservando le micrografie (fig. 66a, b; fig. 67a; fig. 68a; fig. 69a) la spiegazione più plausibile di questo comportamento è adducibile alle caratteristiche microstrutturali dei film depositati: il rivestimento CrN, per esempio, presenta numerose microcricche, di cui alcune

passanti, favorendo perciò la percolazione dell'acido. Il conseguente attacco del substrato da parte della soluzione acida comporta la formazione di ossidi aventi volume maggiore, che provocano di conseguenza il distacco del substrato.

Discorso diverso vale per il film SP3 taC: a prescindere dai substrati tale rivestimento ha mostrato eccellenti caratteristiche di resistenza all'attacco acido. L'analisi microscopica (fig. 70a) non dà modo di distinguere la zona sottoposta ad attacco corrosivo da quella protetta dal dispositivo in teflon, mentre è evidente l'assenza di porosità dal rivestimento.

3.9.2. Prove di tribologia

La valutazione dei danni da usura apportati ai campioni a seguito dei test di tribologia è stata eseguita mediante l'analisi della perdita in peso e l'esame profilometrico delle tracce. In fase di test è stato anche possibile misurare il coefficiente d'attrito.

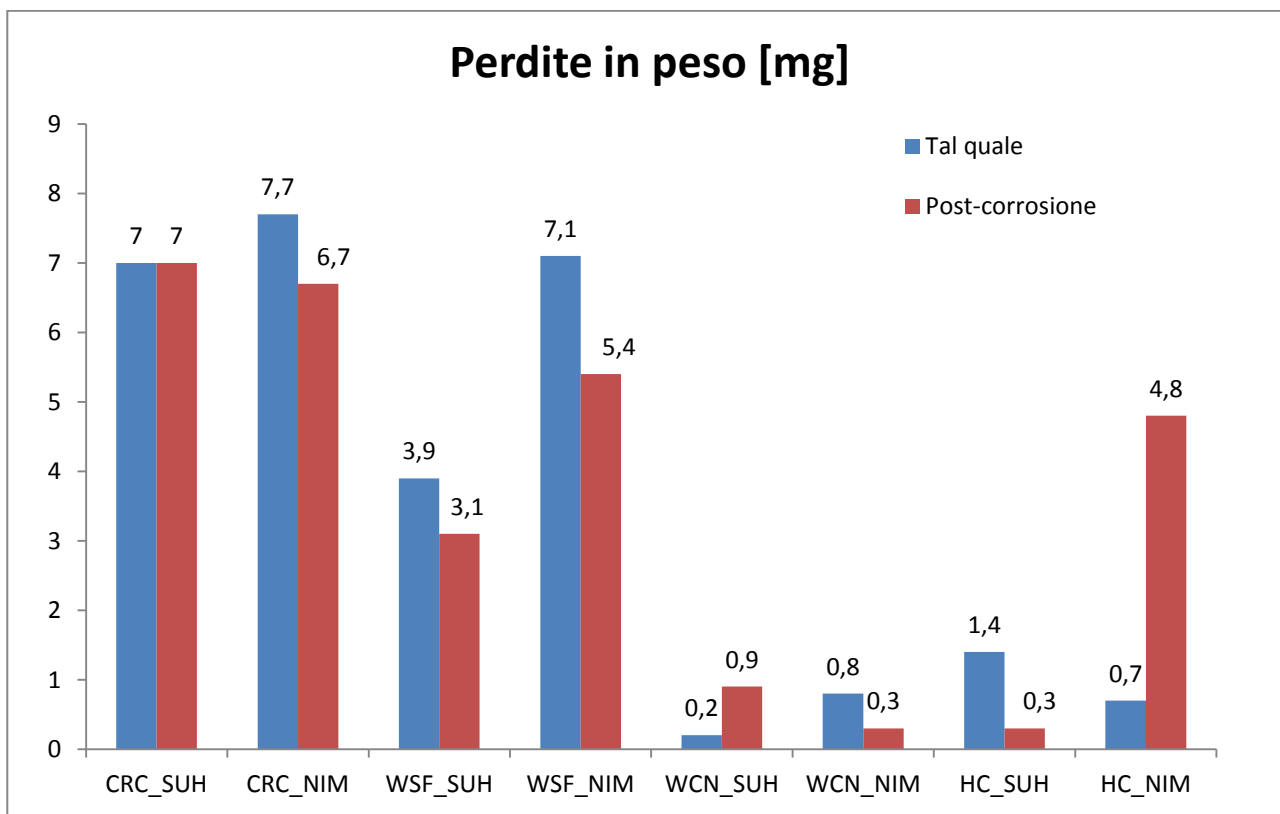


Figura 71: perdite in peso dei rivestimenti sottoposti a test tribologico, sia per rivestimenti tal quali che per rivestimenti preventivamente sottoposti ad attacco corrosivo

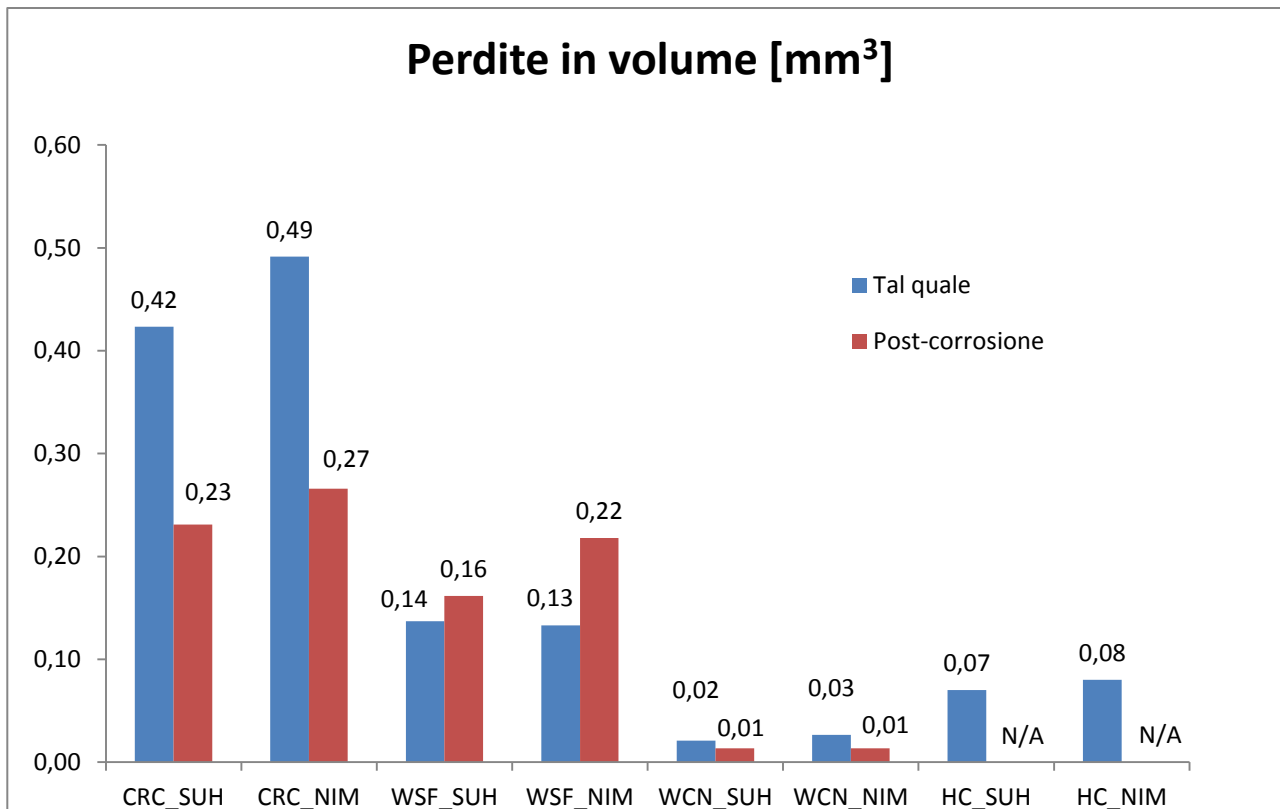
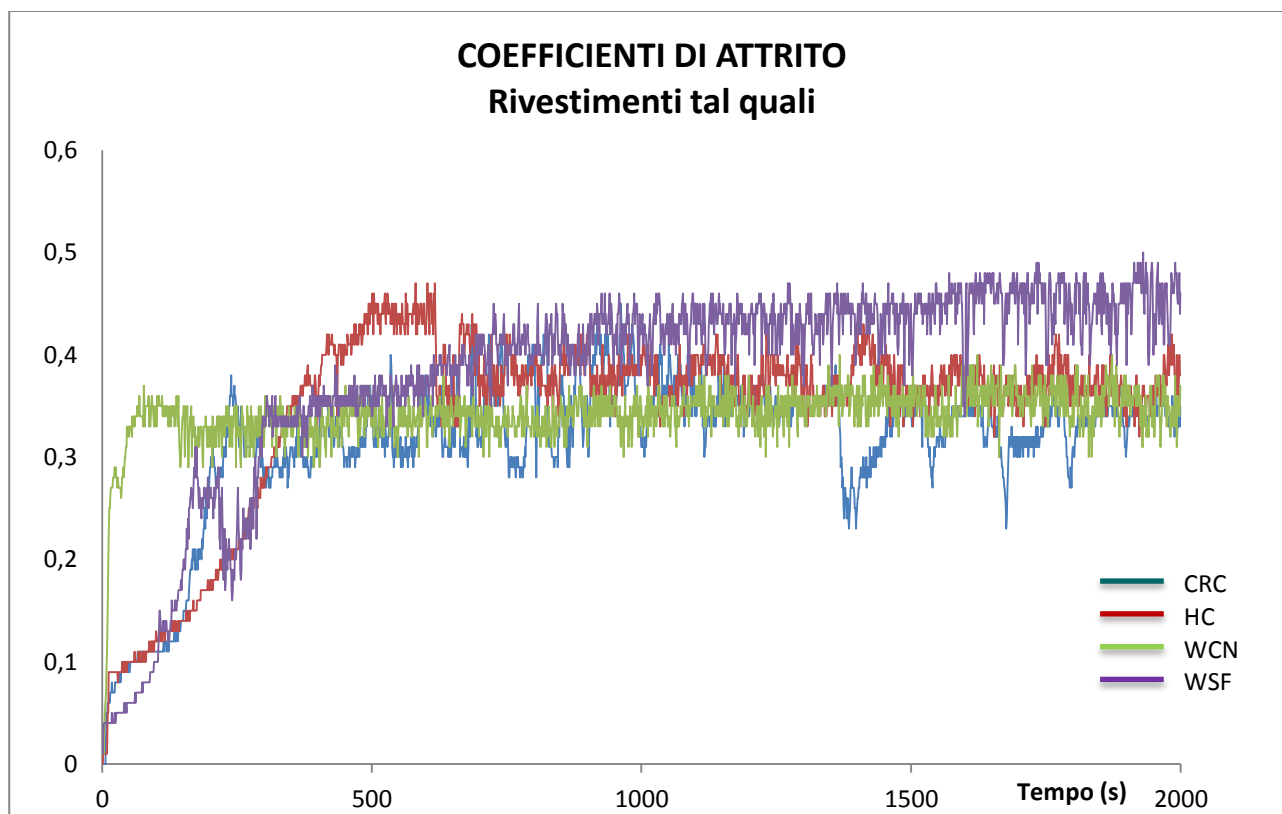
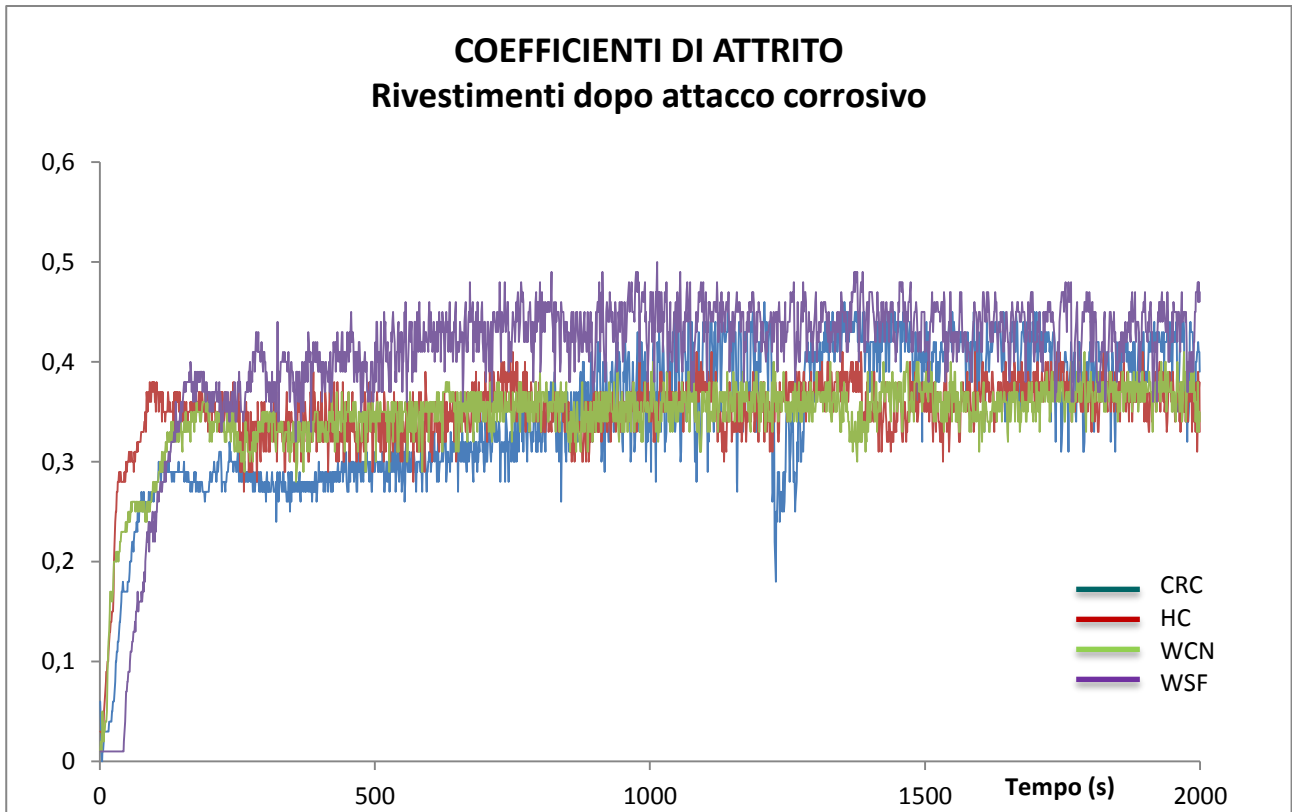


Figura 72: perdite in volume dei rivestimenti sottoposti a test tribologico, sia per rivestimenti tal quali che per rivestimenti preventivamente sottoposti ad attacco corrosivo

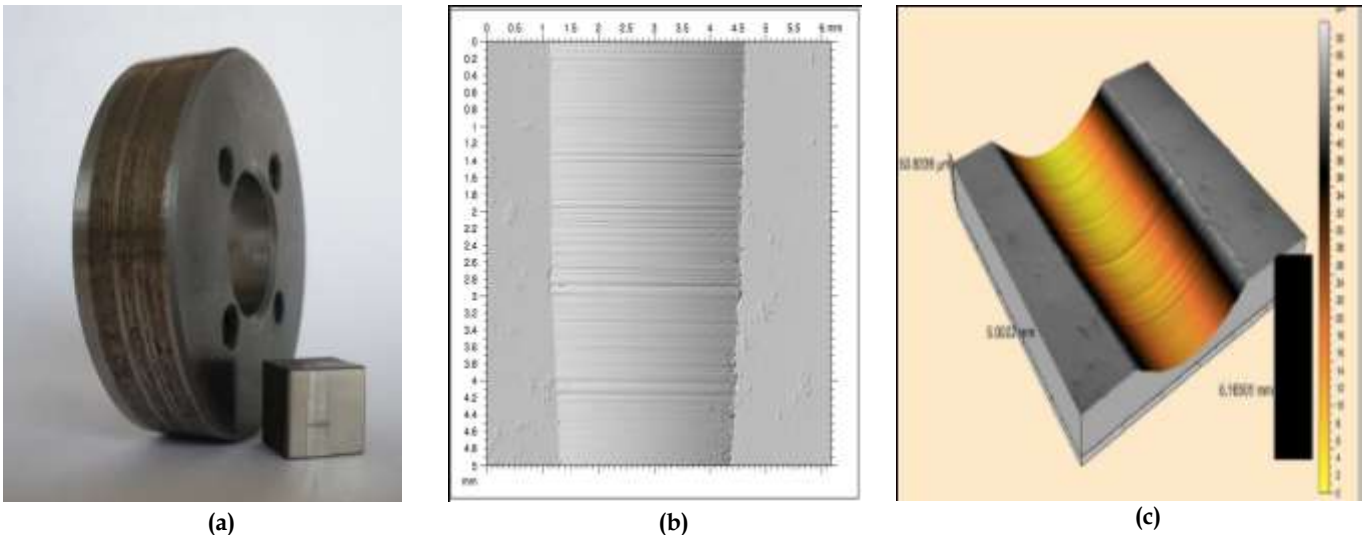


(a)



(b)
 Figura 73: coefficienti di attrito dei rivestimenti testati: (a) tal quali; (b) a seguito dell'attacco corrosivo

- $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$



(a) (b) (c)
 Figura 74: campione CRC_SUH3 sottoposto a prova tribologica: (a) campione e ralla; (b) traccia di usura; (c) ricostruzione 3D della traccia di usura

Il CerMet a base di carburo di cromo ha fornito le prestazioni peggiori rispetto agli altri materiali della sperimentazione. Per entrambi i substrati si registrano perdite in peso e in

volume relativamente alte, sia per i rivestimenti tal quali che per quelli sottoposti ad attacco corrosivo.

L'andamento delle curve dei coefficienti di attrito per questo materiale mostra un'elevata instabilità, più evidente per il campione tal quale (fig. 73a): si osserva infatti che tutte le curve tendono a stabilizzarsi entro valori del coefficiente d'attrito compresi tra 0.3 e 0.5, ma il transitorio che caratterizza il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$ è piuttosto esteso rispetto agli altri, e l'andamento rimane comunque instabile. Si può ipotizzare per questi campioni un meccanismo di usura abrasiva a tre corpi che impedisce al coefficiente d'attrito del rivestimento di stabilizzarsi per la durata della prova.

- *WC - CoCrNi*

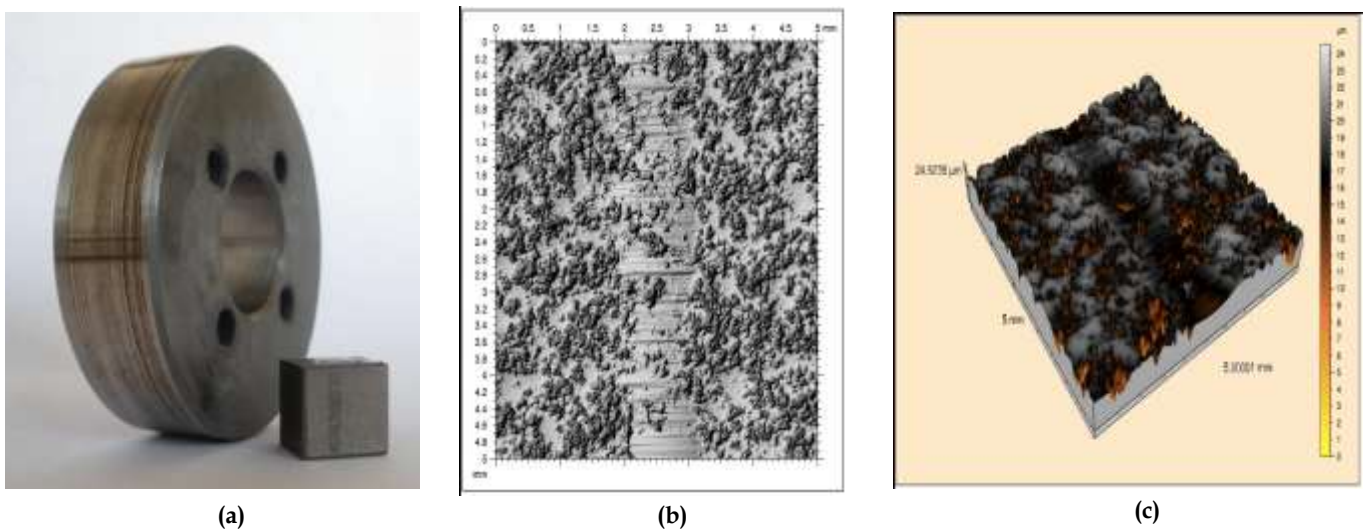


Figura 75: campione WCN_NIM80A sottoposto a prova tribologica: (a) campione e ralla; (b) traccia di usura; (c) ricostruzione 3D della traccia di usura

I rivestimenti WC - CoCrNi si sono mostrati particolarmente performanti sia tal quali che in seguito ad attacco corrosivo: le perdite in peso ed in volume, infatti, sono molto contenute a prescindere dal substrato (fig. 71 e 72).

La traccia d'usura molto stretta e poco profonda rappresenta un'ulteriore conferma dell'elevata resistenza del rivestimento. Risultati convincenti sono stati ottenuti anche per i campioni sottoposti ad attacco corrosivo.

Per quanto riguarda l'andamento dei coefficienti di attrito, le curve che descrivono l'attrito del WC - CoCrNi presentano una fase transitoria piuttosto breve, portandosi rapidamente ad un valore stabile e basso rispetto a quelli raggiunti dagli altri campioni.

- $(WC-Co) - CrNiSiFeB$

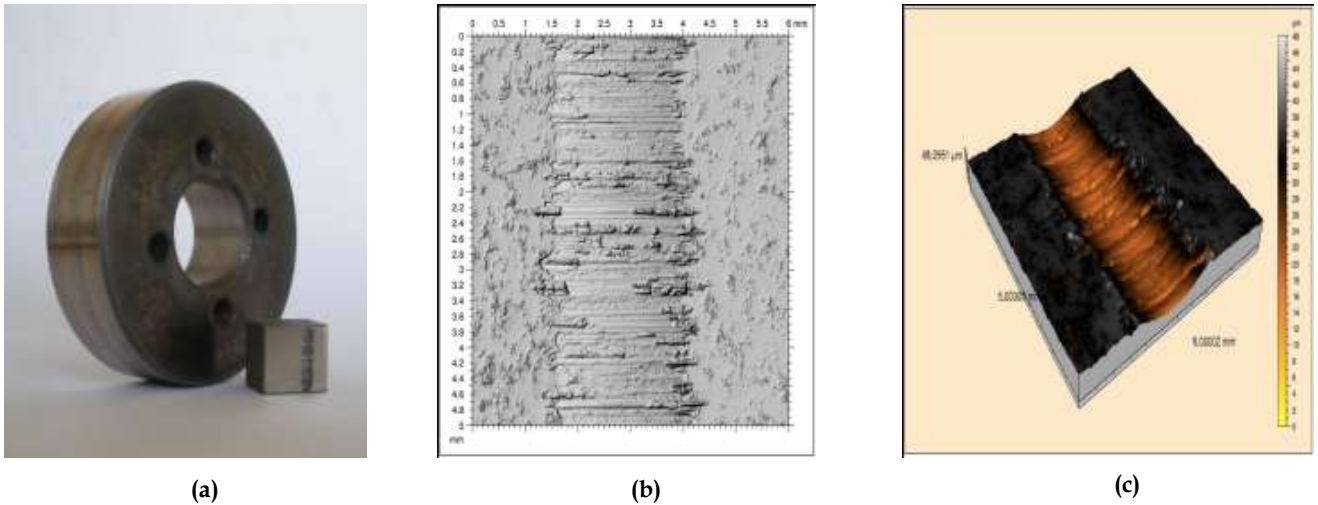


Figura 76: campione WSF_NIM80A sottoposto a prova tribologica: (a) campione e ralla; (b) traccia di usura; (c) ricostruzione 3D della traccia di usura

Il rivestimento con lega *self-fluxing* ha esibito un comportamento molto simile al CerMet con carburo di cromo in termini di perdite in peso, mentre si è mostrato più performante in termini di perdite in volume. Una possibile causa alla base di questa differenza potrebbe essere la diversa densità dei due tipi di rivestimento.

A seguito dell'attacco corrosivo non si sono registrate grosse perdite in peso e in volume del materiale testato.

I grafici del coefficiente di attrito relativi a questa tipologia di rivestimenti, siano essi tali quali e sottoposti ad attacco corrosivo, mostrano il raggiungimento di un valore più elevato del coefficiente di attrito a seguito di un transitorio intermedio tra quello osservato per i campioni $Cr_3C_2 - 25(NiCr)$ e quello registrato per i campioni $WC - CoCrNi$.

- *Cromo duro*

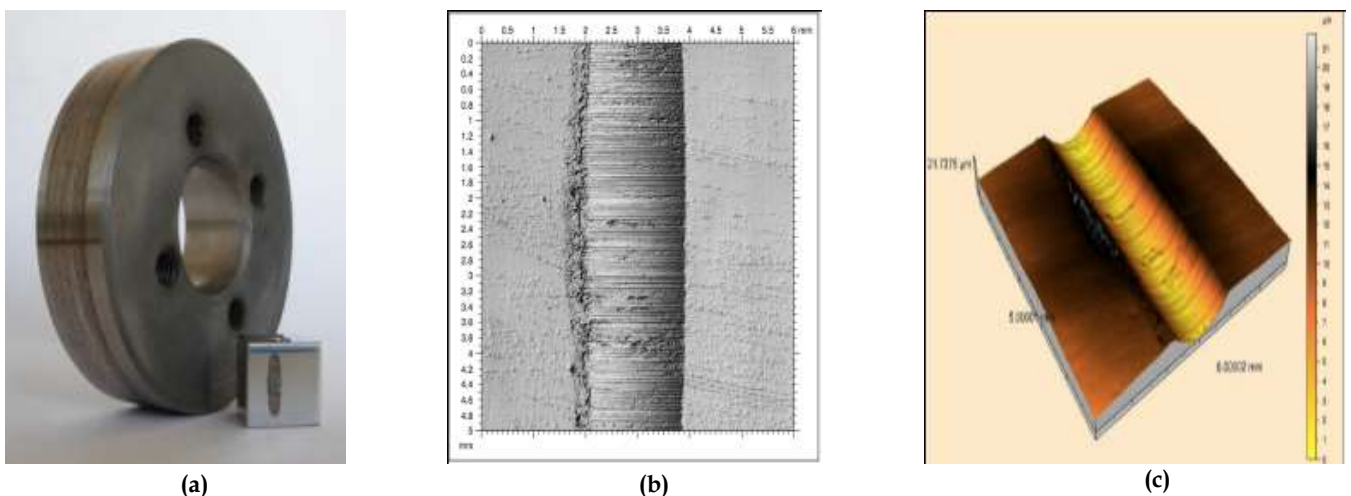


Figura 77: campione HC_SUH3 sottoposto a prova tribologica: (a) campione e ralla; (b) traccia di usura; (c) ricostruzione 3D della traccia di usura

Il cromo duro tal quale mostra un'ottima resistenza ad usura sia in termini di perdita in peso che di perdita in volume. Discorso del tutto diverso vale per i rivestimenti sottoposti ad attacco acido e quindi testati ad usura: il cromo non ha offerto alcuna protezione al fenomeno tribologico, che ha assunto i connotati di un'usura abrasiva, e la perdita in volume è stata così grave da non consentire l'esecuzione dell'esame profilometrico. Da notare che il valore di perdita in peso registrato per il rivestimento depositato su acciaio e sottoposto ad attacco acido è del tutto falsato dal fatto che il rivestimento è saltato a seguito della prova di corrosione, ed è quindi possibile supporre che quel valore corrisponda effettivamente alla prova su substrato.

Per quanto riguarda l'analisi dei coefficienti di attrito, il cromo duro tal quale (fig. 73a) mostra un transitorio piuttosto lungo, indice che la stabilità viene raggiunta più lentamente forse per l'iniziale finitura superficiale liscia. A regime, i valori del coefficiente di attrito si attestano attorno a 0,4.

Un discorso diverso vale per il cromo sottoposto ad attacco acido (fig. 73b), a seguito del quale è risultato gravemente danneggiato e quindi i valori del coefficiente di attrito risultano falsati. [9] [10]

3.10. Conclusioni

I rivestimenti proposti in questa parte di progetto come possibile protezione dello stelo valvola dai meccanismi di degrado derivanti dall'azione della corrosione e dell'usura sono stati inizialmente soggetti ad ottimizzazione in termini di parametri di spruzzatura, mediante un approccio statistico di tipo *Design Of Experiment*. Grazie a questa metodologia si è riusciti ad ottenere riporti molto duri, poco porosi e con elevata resa di deposizione, elementi fondamentali tanto alla resistenza dei materiali agli specifici fenomeni di degrado quanto all'economia del processo.

I rivestimenti ottimizzati sono stati successivamente sottoposti a test di resistenza alla corrosione, mediante immersione degli stessi in soluzione bollente al 5% di acido solforico, e all'usura, mediante prove tribologiche in modalità *block-on-ring* invertito.

Dai risultati ottenuti è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- I rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - 25(\text{NiCr})$ hanno mostrato limitata resistenza sia nei test di corrosione che nelle prove tribologiche;
- I rivestimenti WC-CoCrNi hanno fornito le migliori prestazioni in entrambe le tipologie di test;
- I rivestimenti (WC-Co) - NiCrSiFeBC hanno dato risultati intermedi tra i CerMet selezionati, ma il coefficiente di attrito calcolato durante le prove tribologiche ha raggiunto valori più elevati rispetto agli altri campioni. È importante osservare che il trattamento termico che normalmente caratterizza le leghe *self-fluxing* non ha apportato miglioramenti sostanziali, in quanto evidentemente i fenomeni corrosivi che interessano questo tipo di rivestimento prescindono dalla sia pur elevata densità;

- I substrati hanno influito solo marginalmente sui risultati finali dei test, rendendo di fatto trascurabile il loro apporto;
- Tutti i rivestimenti selezionati hanno mostrato un comportamento nettamente superiore rispetto alle prestazioni offerte dalle soluzioni che attualmente costituiscono lo stato dell'arte per la protezione dello stelo valvola (cromatura elettrolitica a spessore, rivestimenti PVD). Unica eccezione è costituita dai film taC, che hanno mostrato ottime *performances*: tuttavia, non solo tali prestazioni risultano paragonabili a quelle offerte dal CerMet WC-CoCrNi (lo scarto tra le rispettive perdite in peso è irrisorio), ma i costi di realizzazione di tali rivestimenti è di gran lunga superiore rispetto alla tecnica HVOF, rendendo il WC-CoCrNi di fatto la soluzione migliore tra le due.

Viste le sorprendenti proprietà di resistenza alla corrosione e all'usura, il rivestimento WC-CoCrNi è stato scelto come sostituto della cromatura elettrolitica per la protezione dello stelo di valvole Wärtsilä. I componenti rivestiti hanno superato il test al motore di prova e verranno presto messi in esercizio su navi.

Bibliografia

- [1] Espallargas, N. et al., 2008. Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 202(8), pp.1405-1417.
- [2] Ramesh, M.R. et al., 2010. Solid particle erosion of HVOF sprayed WC-Co/NiCrFeSiB coatings. *Wear*, 269(3-4), pp.197-205.
- [3] Cirillo F., 2006. La progettazione degli esperimenti (DOE) mediante l'uso delle matrici ortogonali, Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale.
- [4] Response Surface Methods, Reliability Engineering Resource Web Site.
- [5] Otsubo F., Era H., Kishitake K., 1998. Structure and Phases in Nickel-Base Self-Fluxing Alloy Coating Containing High Chromium and Boron, *Journal of Thermal Spray Technology*, 9(1), pp. 107 - 113.
- [6] Designation: E 2109-01: Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. S.l.: ASTM International.
- [7] Designation: E 384-89: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. S.l.: ASTM International.
- [8] Designation: G77: Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test. S.l.: ASTM International.
- [9] Mele M. L., Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica, Rivestimenti termospruzzati metallo-ceramici (cermet) per applicazioni antiusura e anticorrosione, La Sapienza Università di Roma. A.a. 2012/2013
- [10] Girgenti M., Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Chimica, Rivestimenti Thermal Spray per la protezione di valvole di motori marini, La Sapienza Università di Roma. A.a. 2012/2013.

Capitolo 4

Attività sperimentale sui rivestimenti per la protezione della testa della valvola da *hot corrosion*

L'attività sperimentale condotta si pone l'obiettivo di trovare una soluzione al problema della *hot corrosion* che interessa la testa della valvola, danneggiandola gravemente. In alternativa alla sostituzione dell'intero componente in seguito al degrado, che porterebbe a continui e poco economici fermi macchina, si propone in questa parte della sperimentazione di rivestire il fungo con un deposito che risulti molto denso, ad elevata durezza ed in grado di contrastare efficacemente la corrosione e l'ossidazione ad una temperatura di 700 °C.

Trattandosi di rivestimenti di tipo CerMet, l'analisi è articolata come nel punto precedente: scelta dei materiali per la deposizione; realizzazione dei rivestimenti e loro ottimizzazione tramite l'utilizzo della *Design Of Experiments* (DOE), per l'individuazione delle condizioni migliori di deposizione mediante caratterizzazione microstrutturale. Una volta ottenuti i rivestimenti ottimizzati, si procederà con le prove di *hot corrosion*.

PARTE I: SCELTA E OTTIMIZZAZIONE DEI MATERIALI

4.1. Scelta dei materiali

Per questa parte della sperimentazione si è optato per materiali ceramico-metallici che garantissero non solo elevata resistenza a corrosione, erosione ed usura – essendo la testa della valvola sottoposta ad un insieme di fenomeni di degrado dei quali la *hot corrosion* rappresenta un aggravio –, ma anche una certa stabilità alle elevate temperature di esercizio e resistenza all'azione dell'ossidazione a caldo.

Sono state selezionate cinque tipologie di rivestimento, quattro delle quali commerciali.

- $Cr_3C_2 - NiCr$

Si tratta dello stesso rivestimento selezionato e testato per la protezione dello stelo valvola, ed è stato scelto in quanto è uno dei riporti più diffusi tanto in applicazioni aeronautiche quanto in quelle navali, e rappresenta il termine di paragone con gli altri rivestimenti.

La granulometria è la classica $-45 + 15 \mu m$, mentre la composizione è già stata riportata in tabella 1, paragrafo 3.1. Per facilità, questa polvere è stata denominata CRCZ in fase di test.

- (Cr_3C_2 - 16Ni) - *self-fusing* - NiAl

Commercialmente nota come Sulzer Metco 430NS, questa composizione è un blend di polveri *self-fusing*, carburo di cromo e alluminuro di nichel.

Le leghe *self-fusing* sono leghe a base di nichel o cobalto contenenti boro o silicio, sia singolarmente che in combinazione, con percentuali superiori all'1,5 %, di carbonio e ferro. In alcuni casi viene aggiunto cromo per aumentare la resistenza a corrosione e ad usura. Sono resistenti in molti ambienti, tra cui acido solforico, acido cloridrico e carbonato di sodio alcalino. Durante la fusione, si forma un vetro di borosilicato che riduce ulteriormente l'ossidazione. I rivestimenti esibiscono teoricamente le seguenti proprietà:

- Densità prossima al 100%, impermeabilità e adesione metallurgica al substrato;
- Elevata durezza;
- Buona tenacità;
- Buona resistenza alla corrosione ed elevata durezza a caldo, permettendo temperature operative maggiori di 650 °C;
- Contrazione del rivestimento del 10-20%, con conseguente chiusura delle porosità durante la fusione.

In questa sperimentazione è stato scelto un CerMet in cui la fase ceramica (Cr_3C_2) è legata ad una fase metallica composta da una lega *self-fusing* (a base di Co) e da un alluminuro di Ni (Ni-20Al). Essa può essere considerata un'alternativa ai materiali *self-fluxing* quando risulti impossibile o non desiderabile un trattamento termico atto a densificare il rivestimento: la Metco 430NS fonde parzialmente durante il processo di spruzzatura, senza la necessità di un trattamento termico di post-deposizione. Tale risultato è raggiunto attraverso l'utilizzo di una miscela di polveri contenenti un materiale ad entalpia elevata, come il molibdeno, un composto che reagisce esotermicamente, il Ni-Al, e precursori di fasi bassofondenti, come il boro ed il silicio.

La composizione delle polveri *self-fusing* è CoNiCrMoSiBFeC.

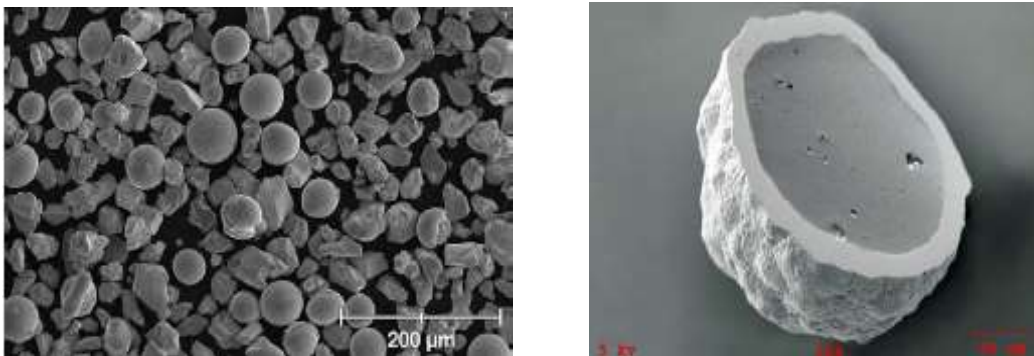


Figura 78: micrografie SEM della polvere Metco 430NS

L'apporto di Ni-Al è fornito dalla polvere Metco 404NS, di forma sferoidale e costituita da un nucleo di alluminio, (fig. 78) racchiuso in un guscio in nickel, realizzato attraverso la tecnica di rivestimento definita *chemically clad*. La composizione di ciascuna particella è 80% in peso di nickel e 20% in peso di alluminio.

Dalla figura 78 si può notare la presenza del Ni-Al di forma sferoidale, dei carburi, che appaiono come particelle spigolose, e di un'altra fase, composta dalla lega *self-fusing*.

La struttura del rivestimento prodotto dalla Metco 430NS è formata da una matrice ricca in nichel e cromo, e da fasi dure in boruri, carburi e carboboruri di nichel e cromo: in questo modo si assicura una combinazione di resistenza all'usura ed alla corrosione.

Le dimensioni nominali della polvere sono di $-75 +10 \mu\text{m}$. In seguito alle prime prove di deposizione, è stato ritenuto opportuno provvedere ad una setacciatura delle polveri stesse, passando ad una granulometria di $-53 +20 \mu\text{m}$, e rendendole idonee per un sistema HVOF dotato di iniezione di tipo radiale.

La polvere commerciale nota come METCO 430NS è definita nel corso della sperimentazione CRSF.

Polvere	Composizione fase [wt %]	Composizione matrice [wt %]	
	$\text{Cr}_3\text{C}_2 - 16\text{Ni}$	<i>Self-fusing</i>	Ni-Al
METCO 430NS	60	30	10

Tabella 26: composizione della lega ($\text{Cr}_3\text{C}_2 - 16\text{Ni}$) - *self-fusing* - NiAl

- $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{CoNiCrAlY}$

Il nome commerciale di queste polveri è Amperit 594.074.

La caratteristica principale di tale classe di rivestimenti è la capacità di offrire ottima durezza e resistenza all'ossidazione fino ad una temperatura di 1000°C . La microstruttura del rivestimento è caratterizzata da una bassa porosità, da una buona adesione al substrato e da un'uniforme distribuzione dei carburi all'interno della matrice. L'aggiunta di Co alla composizione della lega metallica ne aumenta la resistenza all'ossidazione a caldo e alla *hot corrosion* di tipo I.

La polvere possiede una distribuzione granulometrica compresa nell'intervallo $-45 + 15 \mu\text{m}$ ed è agglomerata e sinterizzata.

Il materiale $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{CoNiCrAlY}$ verrà denominato CRCY in fase di test.

Polvere	Composizione fase [wt %]	Composizione matrice [wt %]
	Cr_3C_2	CoNiCrAlY
AMPERIT 594.074	75	25

Tabella 27: composizione della lega $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{CoNiCrAlY}$

- $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$

La polvere Sulzer Metco 5546 NS è una miscela tra un carburo di cromo resistente all'usura ed una lega NiCrAlY, resistente alla *hot corrosion*. La struttura del rivestimento prodotto consiste in una matrice in NiCrAlY, nella quale sono finemente disperse particelle di

carburo di cromo; quest'ultimo impartisce al riporto ottenuto un'eccellente resistenza all'erosione ad alta temperatura, mentre la matrice metallica conferisce resistenza alla corrosione ed ossidazione ad alta temperatura.

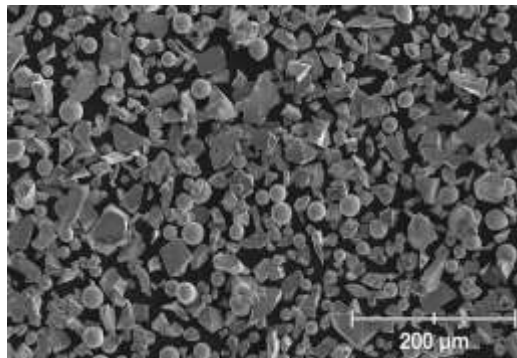


Figura 79: micrografia SEM delle polveri Cr_3C_2 - NiCrAlY

La granulometria della miscela di polveri è $-45 + 5.5 \mu\text{m}$. Le principali applicazioni d'interesse della Sulzer Metco 5546NS riguardano proprio le sedi delle valvole di scarico dei motori diesel grazie all'elevata resistenza all'erosione e alla corrosione ad alta temperatura. Per la sperimentazione il rivestimento ottenuto a partire da queste polveri è chiamato CRNY.

Polvere	Composizione fase [wt %]	Composizione matrice [wt %]
	Cr_3C_2	NiCrAlY
METCO 5546NS	75	25

Tabella 28: composizione della lega Cr_3C_2 - NiCrAlY

- *NiCr - $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$ - nanoSiO₂*

Questo rivestimento rappresenta una soluzione innovativa, non essendo disponibile in commercio anche se ottenuto da polveri commercialmente disponibili. Ottenuto con una matrice metallica che consente di ottenere rivestimenti a bassa porosità e un coefficiente di espansione termica compatibile col substrato, impiega componenti minerali con alto punto di fusione (mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$) e silice nanometrica, che ha lo scopo di contrastare i meccanismi corrosivi attivi ad alta temperatura, sfruttando inoltre l'elevato rapporto superficie/volume delle particelle nanometriche.

La matrice metallica in NiCr (Amperit 251.051) ha la funzione di legante delle fasi ceramiche, garantendo al contempo buone proprietà meccaniche ad elevata temperatura e caratteristiche di resistenza chimica all'ossidazione e alla corrosione ad alta temperatura. Il quantitativo relativamente elevato di fase metallica (tabella 29) è stato scelto per garantire un'ottimale densificazione del rivestimento.

La SYMULOX H72K 0C (Nabaltec) è una polvere di mullite, cioè un alluminosilicato di composizione $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$, chimicamente stabile ad elevate temperature. Le sue ottime

proprietà ad alta temperatura caratterizzate da un'ottima resistenza agli shock e stress termici sono dovute alla bassa dilatazione e conduttività termica. La mullite è usata anche quale componente per rivestimenti resistenti a usura.

L'introduzione della silice SiO_2 è connessa alla presenza della corrosione ad opera del vanadio: infatti, sperimentalmente, è stato osservato che particelle di silice tendono a bloccare la diffusione del V_2O_5 . In particolare, la presenza di particelle nanometriche permette di avere un'elevata superficie attiva rispetto alle usuali particelle micrometriche, quindi un maggior effetto contro la diffusione del V_2O_5 e, teoricamente, una minor degradazione del rivestimento.

Il variare della quantità di nanosilice all'interno della miscela di deposizione consente una variazione delle proprietà meccaniche del riporto. In particolar modo, la percentuale di nanosilice influisce sul coefficiente di espansione termica, quindi la scelta di una corretta percentuale di essa all'interno della polvere permette di ottimizzare la compatibilità tra il rivestimento ed il substrato.

Le nanoparticelle di silice utilizzate nel corso della sperimentazione sono contenute nella sospensione colloidale LUDOX TM 50. Essa contiene silice sintetica amorfa con particelle di dimensioni di circa 22 nm. La dispersione colloidale acquosa contiene il 50% in peso di silice ed è stabilizzata con idrossido di sodio.

La polvere da depositare mediante termospruzzatura viene ottenuta attraverso il processo di agglomerazione delle polveri mediante *spray drying*. Lo svantaggio principale del processo risiede nell'elevato costo di installazione e messa in opera dell'impianto: i macchinari per lo *spray drying* sono, a parità di polvere processata, costosi da realizzare, spesso delicati e molto ingombranti. L'operazione è stata condotta nell'impianto NIRO ATOMIZER in dotazione al Centro Sviluppo Materiali S.p.A. di Pomezia. La granulometria delle polveri, ottenuta in seguito a setacciatura, è di $-53 + 20 \mu\text{m}$.

La preparazione del rivestimento, che in fase di sperimentazione verrà denominato MSN ha richiesto lo studio preliminare relativo all'agglomerazione delle polveri di partenza.

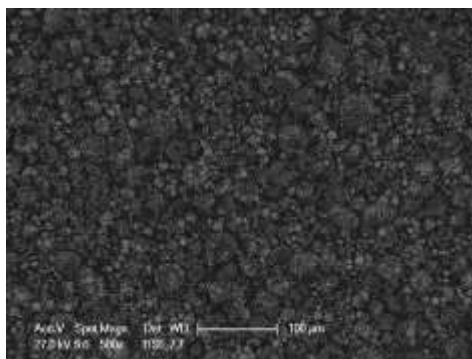


Figura 80: micrografia SEM delle polveri $\text{NiCr} - 3\text{Al}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2 - \text{nanoSiO}_2$

Polvere	Composizione fase [wt %]		Composizione matrice [wt %]
	Mullite	nanoSiO ₂	NiCr
-	30	10	60

Tabella 29: composizione della lega NiCr - 3Al₂O₃2SiO₂ - nanoSiO₂

Le deposizioni sono state eseguite su lega Nimonic 80A.

4.2. Deposizione dei rivestimenti

La deposizione delle polveri è stata eseguita mediante processo HVOF con la strumentazione già illustrata nel paragrafo 3.2. La scelta di questa tecnica è dovuta alla diffusione di questa tecnologia per la deposizione di CerMet e leghe metalliche, in quanto permette di ottenere rivestimenti molto densi e adesi.

A valle delle deposizioni di prova si è reso necessario, per la polvere Cr₃C₂ - NiCrAlY, ricorrere alla termospruzzatura al plasma (APS, *Air Plasma Spray*), le cui temperature elevate hanno consentito di portare a fusione le singole componenti del *blend*.

In particolare, l'impianto utilizzato in questa sperimentazione è il C.A.P.S. (*Controlled Atmosphere Plasma Spraying*), sempre in dotazione al Centro Sviluppo Materiali S.p.A. di Castel Romano (RM) e rappresentato in figura 81.

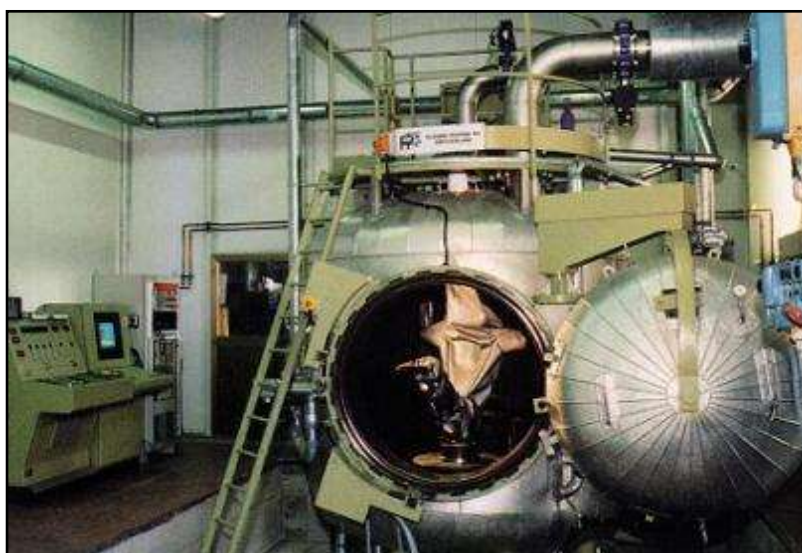


Figura 81: impianto C.A.P.S.

La versatilità del processo di termodeposizione al plasma risiede nella possibilità di variare un gran numero di parametri di processo; di grande interesse applicativo risulta la possibilità di cambiare pressione e composizione dei gas all'interno della camera di deposizione, con ovvie ripercussioni sul costo della deposizione stessa. Alcuni parametri

che influenzano il processo di deposizione sono la distanza di spruzzatura, le portate dei gas plasmogeni e la potenza impartita all'arco elettrico.

L'APS è la configurazione impiantistica più semplice in quanto le condizioni di pressione e composizione nella camera sono quelle atmosferiche. Questa configurazione è in genere poco adatta alla deposizione di materiali ossidabili mentre viene impiegata per la realizzazione di barriere termiche a base di ossidi ceramici.

La distanza tra ugello e substrato viene invece determinata dal tipo di rivestimento che si vuole ottenere: brevi distanze permettono di ottenere alta densità e forte adesione al substrato, anche se può esserci il rischio di raggiungere temperature troppo elevate con l'inconveniente che si depositi una percentuale troppo alta di particelle non fuse.

Durante il processo la velocità relativa tra torcia e substrato deve essere tale che ad ogni passata si depositi uno strato di spessore compreso tra i 10 e i 30 μm , evitando un eccessivo surriscaldamento del substrato.

4.2.1. Sperimentazione fattoriale [1]

Anche in questa parte della sperimentazione ci si è avvalsi dell'approccio statistico DOE per l'ottimizzazione dei parametri di spruzzatura, già ampiamente descritto nel paragrafo 3.2.1. Di nuovo, i parametri sono stati ottimizzati sulla base della resa di deposizione, della durezza dei rivestimenti e della minima porosità, essendo quest'ultima il termine più importante per la resistenza alla corrosione alle elevate temperature.

Per la deposizione dei CerMet derivanti da polveri commerciali, eccezion fatta per la formula $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$, sulla base di esperienze pregresse si è scelto di investigare nuovamente sulla distanza di spruzzatura e sulle portate dei gas di combustione, essendo questi i parametri più sensibili per le motivazioni già addotte in precedenza (par. 3.2.1).

Nel caso del rivestimento sperimentale a base di mullite e nanosilice, è stato seguito un procedimento non statistico che verrà spiegato nei paragrafi successivi.

Per quanto riguarda il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$, invece, si è dovuti ricorrere alla deposizione per APS e quindi i parametri scelti per l'ottimizzazione sono:

- il livello di energia impartita all'arco elettrico nella torcia, che influenza il grado di ionizzazione dei gas e quindi l'efficienza dello scambio energetico con le particelle;
- le portate dei plasmogeni, mantenendo costante la portata di argon e variando la portata di idrogeno. In questo modo è variata l'entalpia dei gas di processo, responsabile del trasferimento di calore alle polveri, senza modificare sostanzialmente densità e quantità di moto dei gas stessi, che sono invece responsabili del trasferimento di energia cinetica alle polveri.

In ogni caso si è ottenuta un'analisi fattoriale a tre livelli (alto, medio, basso) e due fattori, ottenendo per ogni rivestimento una matrice con 3^2 punti sperimentali.

- $Cr_3C_2 - NiCr$

I valori attribuiti ai parametri di spruzzatura di questa tipologia di rivestimento sono gli stessi utilizzati per la precedente sperimentazione. Si è lavorato quindi con una matrice ridotta con soli 3 punti sperimentali e a distanza fissata.

Si è scelto di utilizzare gli stessi parametri perché il rivestimento risultava già ottimizzato secondo le proprietà desiderate.

È stato adoperato un *barrel* di 6" di lunghezza e per ogni campione sono state effettuate 6 passate di deposizione.

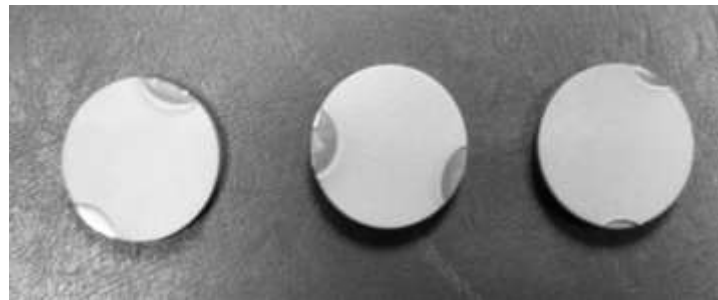


Figura 82: campioni rivestiti con $Cr_3C_2 - NiCr$

- $(Cr_3C_2 - 16Ni) - self-fusing - NiAl$

Tale polvere non è di frequente utilizzo, per cui è stata necessaria una campagna sperimentale nella scelta dei parametri. Dopo aver depositato 3 punti sperimentali, con parametri uguali a quelli utilizzati nella matrice sperimentale del $Cr_3C_2 - NiCr$, si è fatta variare la distanza, portandola ai valori di 330, 350 e 380 mm. Per questo rivestimento è stata dunque ottenuta una matrice con 9 punti sperimentali; è stato adoperato un *barrel* di 6" di lunghezza e per ogni campione sono state effettuate 6 passate di deposizione.

I valori entro cui variano la distanza e le portate di kerosene e ossigeno sono riportati in tabella 30.

		Kerosene [gph] - O ₂ [scfh]		
		5,5 - 1700	6 - 1850	6.5 - 2000
Distanza [mm]	330	CRSF1.1	CRSF2.1	CRSF3.1
	350	CRSF4.1	CRSF5.1	CRSF6.1
	380	CRSF7.1	CRSF8.1	CRSF9.1

Tabella 30: matrice sperimentale per le polveri $(Cr_3C_2-16Ni) - self-fusing - NiAl$

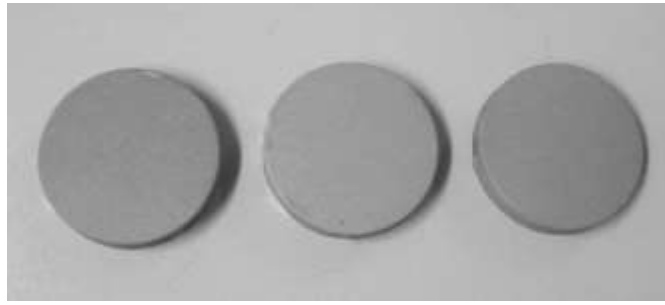


Figura 83: campioni rivestiti in (Cr_3C_2-16Ni) - *self-fusing* - NiAl

- Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

Così come per il rivestimento con lega *self-fusing*, è stata necessaria una campagna sperimentale preliminare per la scelta dei parametri: si è fatta variare la distanza di deposizione, portandola ai valori di 350, 380 e 410 mm, e la portata dei gas, fissata a 3 differenti set. Lunghezza del *barrel* e numero di passate sono le stesse degli altri rivestimenti, e la matrice sperimentale finale è rappresentata in tabella 3.

		Kerosene [gph] - O ₂ [scfh]		
		5,5 - 1700	6 - 1850	6.5 - 2000
Distanza [mm]	350	CRCY4.1	CRCY5.1	CRCY6.1
	380	CRCY7.1	CRCY8.1	CRCY9.1
	410	CRCY10.1	CRCY11.1	CRCY12.1

Tabella 31: matrice sperimentale per le polveri Cr_3C_2 - CoNiCrAlY



Figura 84: campioni rivestiti in Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

- Cr_3C_2 - NiCrAlY

Per la deposizione di tale rivestimento si è fatto ricorso alla tecnica del CAPS, in quanto i riporti ottenuti con la tecnologia HVOF risultavano non conformi alle specifiche. In figura 84 è mostrato un confronto tra il riporto ottenuto con il CAPS e con l'HVOF:

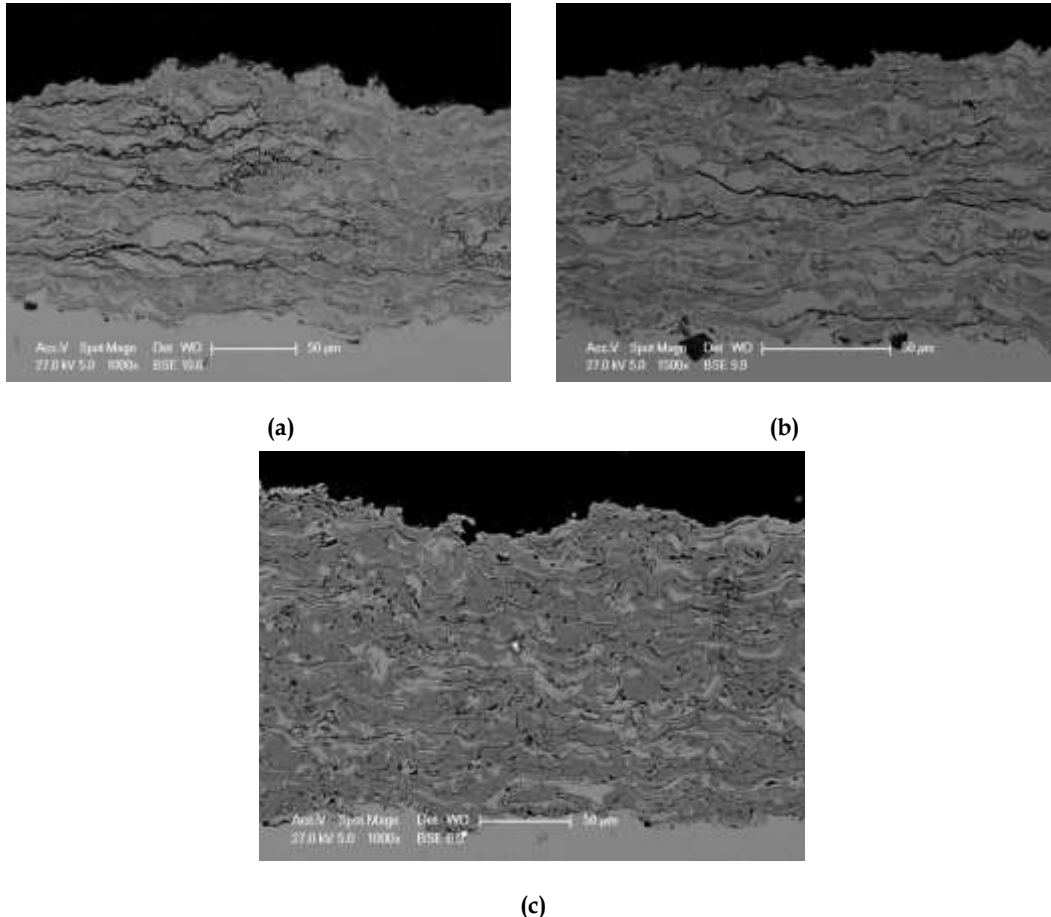


Figura 85: confronto tra il rivestimento Cr_3C_2 - NiCrAlY ottenuto con tecnica: (a), (b) HVOF; (c) CAPS

La differenza sostanziale tra i due rivestimenti consiste nella presenza o meno di delaminazioni e microcricche. Durante la deposizione HVOF, infatti, la frazione più fine di polvere non riusciva a penetrare correttamente l'efflusso di gas caldi, concentrandosi nella zona più esterna di quest'ultimo. Si assisteva quindi ad una progressiva deposizione di materiale sulle pareti del barrel con formazione di macroagglomerati eterogenei. Il distacco e proiezione di questi macroagglomerati inglobati dal rivestimento produce i difetti ben visibili in figura 85a.

Per ovviare a questo problema si è proceduto alla setacciatura delle polveri con taglio della frazione più fine di $20\mu m$: ciò ha consentito di ridurre l'entità del problema, come visibile in figura 85b. Anche in questo caso, tuttavia, la presenza di delaminazioni piuttosto estese nel rivestimento ha portato a rigettare questa seconda serie di campioni.

L'adozione della termospruzzatura plasma come tecnica di rivestimento, infine, ha consentito di produrre un rivestimento di buona qualità, pur se abbastanza poroso, in virtù

della maggiore energia termica in gioco in questo processo rispetto all'HVOF (figura 85c). Si ipotizza inoltre che con la tecnica HVOF, date le temperature di esercizio relativamente basse e le alte velocità di efflusso dei gas, si verifichi l'agglomerazione di polveri non del tutto fuse che vanno ad impattare il substrato parzialmente rivestito con velocità che si aggirano intorno ai 1000 m/s; tali urti provocano la formazione appunto di micro-cricche che inficiano la resistenza del rivestimento all'ossidazione, alla corrosione ed all'usura. La figura 86 mostra un campione in acciaio rivestito in Cr₃C₂, mentre in tabella 32 sono riportati i parametri operativi del CAPS e la matrice sperimentale in tabella 33.

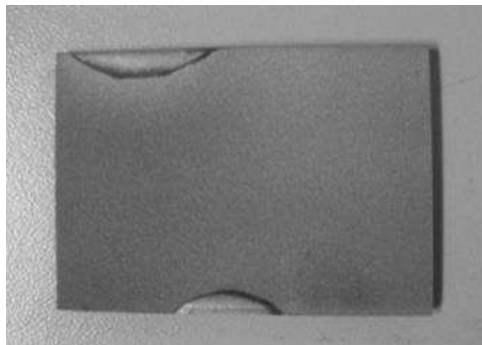


Figura 86: campione rivestito in Cr₃C₂ - NiCrAlY

Tipo torcia, diametro anodo	F4MB, ø 6
Iniettori: diametro (mm) e posizione	1,8 - V
Iniettori: angolo, distanza (mm)	90°, 7
Distanza dal substrato (mm)	120
Velocità robot/tavola (mm/sec-rpm)	400
N° passate	15
Gas Plasma (tipo/SLPM)	Ar/ 60
Corrente Plasma (A)	650
Tensione Plasma (V)	66

Tabella 32: parametri operativi del CAPS per il rivestimento Cr₃C₂ - NiCrAlY

		Portata Ar - H ₂ [slpm]		
		50 - 12	50 - 14	50 -16
Potenza nominale [kW]	350	CRNY1.1	CRNY2.1	CRNY3.1
	380	CRNY4.1	CRNY5.1	CRNY6.1
	410	CRNY7.1	CRNY8.1	CRNY9.1

Tabella 33: matrice sperimentale per le polveri Cr₃C₂ - NiCrAlY

4.3. Caratterizzazione dei rivestimenti

In analogia a quanto visto nel Capitolo 3, a seguito alle deposizioni sono state investigate le seguenti grandezze: spessore - quindi la resa di deposizione -, la porosità e la durezza, con le relative medie e le deviazioni standard.

Ogni campione è stato tagliato con troncatrice automatica e inglobato in resina epossidica, quindi lucidato con lappatrice.

4.3.1. Analisi microstrutturale (microscopia ottica) e misure di spessore

Un'analisi preliminare della microstruttura di ciascun campione è stata eseguita mediante microscopia ottica con ingrandimenti a 200x.

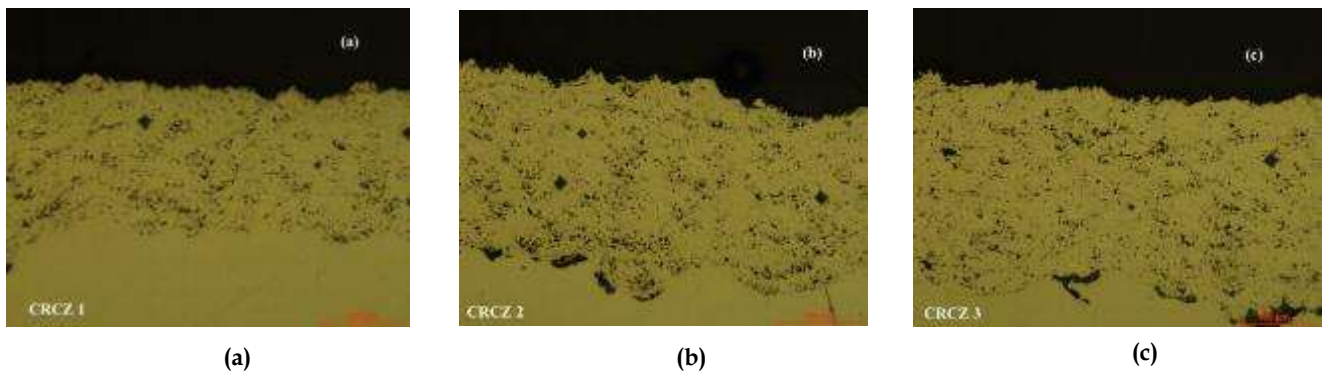
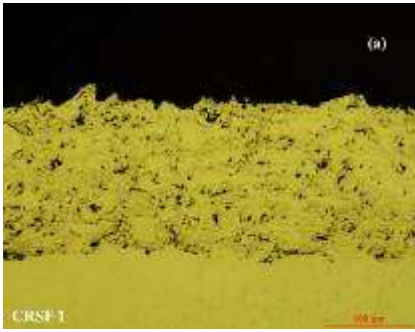
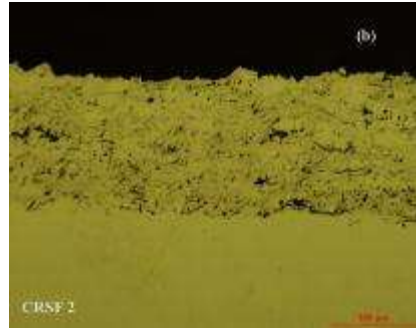


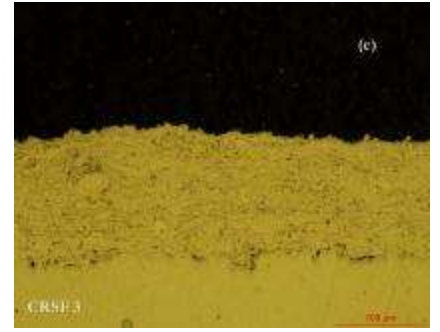
Figura 87: (a) CRCZ1.1; (b) CRCZ2.1; (c) CRCZ3.1



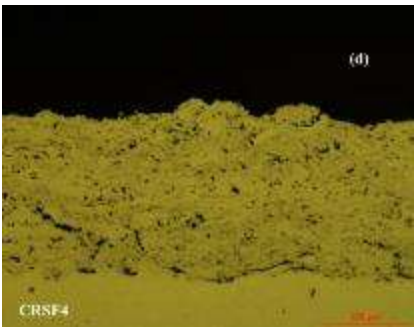
(a)



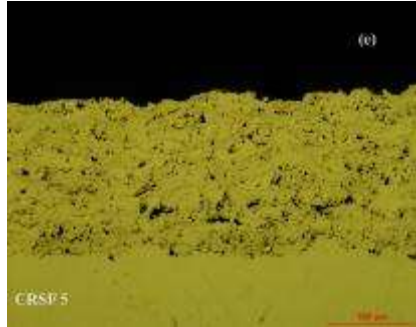
(b)



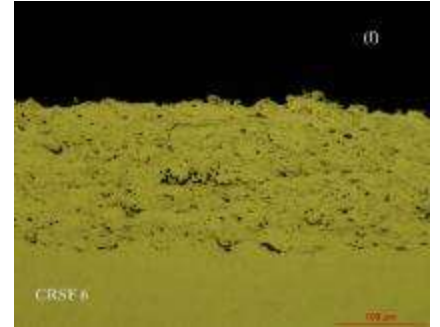
(c)



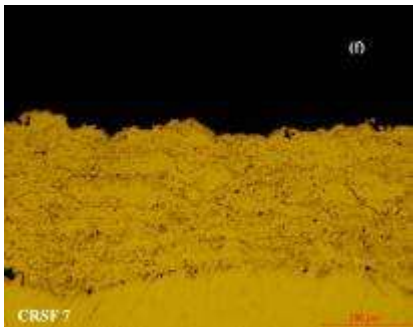
(d)



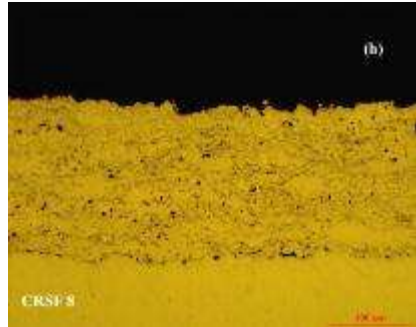
(e)



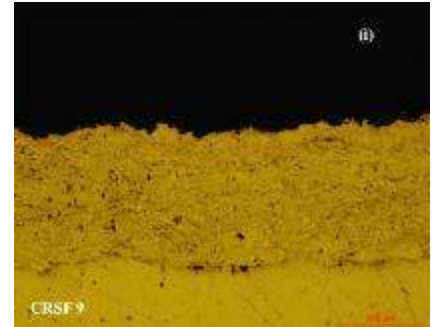
(f)



(g)

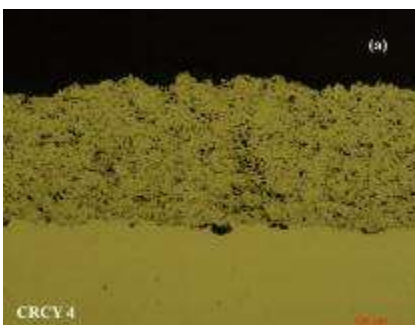


(h)



(i)

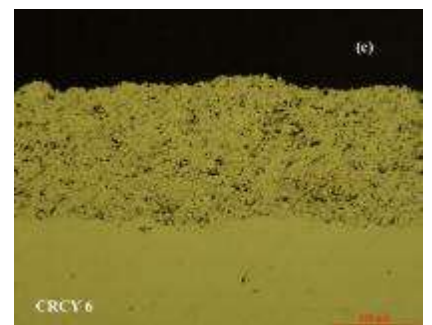
Figura 88: (a) CRSF1.1; (b) CRSF2.1; (c) CRSF3.1; (d) CRSF4.1; (e) CRSF5.1; (f) CRSF6.1; (g) CRSF7.1; (h) CRSF8.1; (i) CRSF9.1



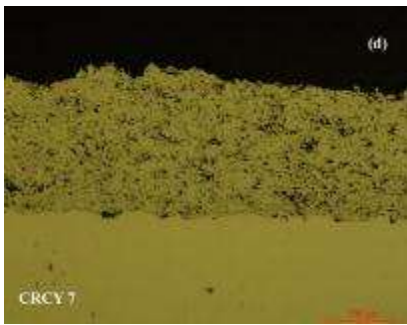
(a)



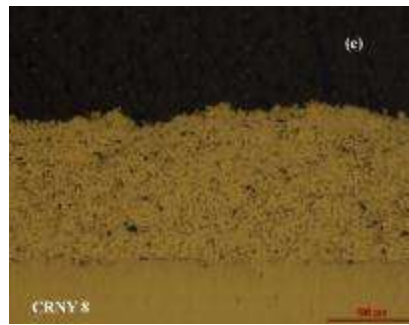
(b)



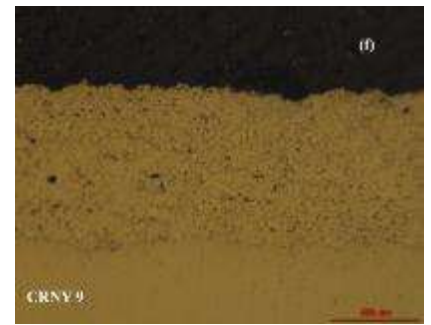
(c)



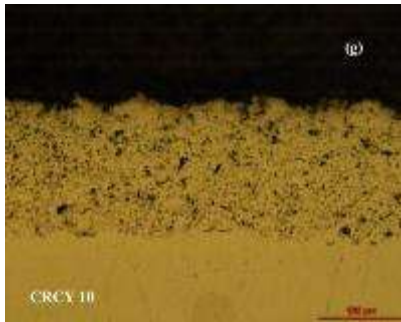
(d)



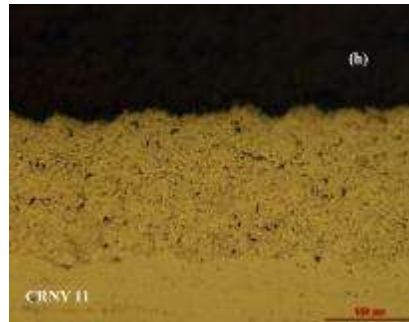
(e)



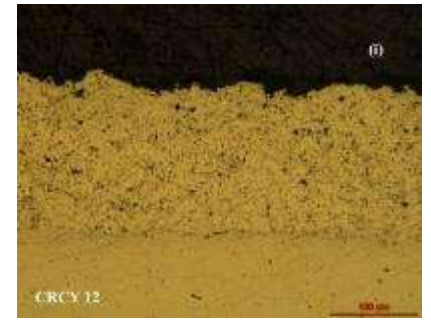
(f)



(g)

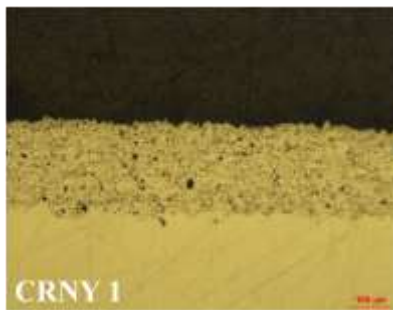


(h)

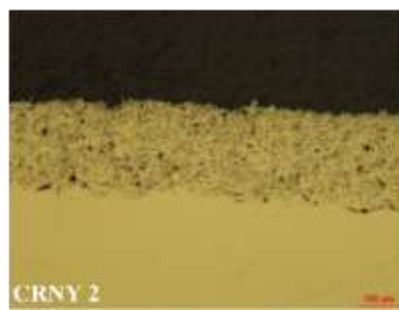


(i)

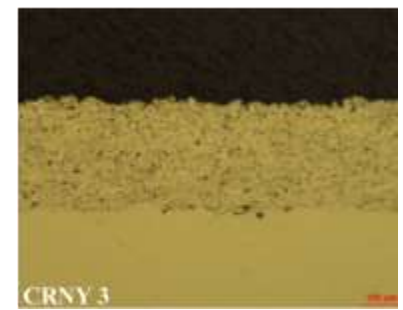
Figura 89: (a) CRCY4.1; (b) CRCY5.1; (c) CRCY6.1; (d) CRCY7.1; (e) CRCY8.1; (f) CRCY9.1; (g) CRCY10.1; (h) CRCY11.1; (i) CRCY 12.1



(a)



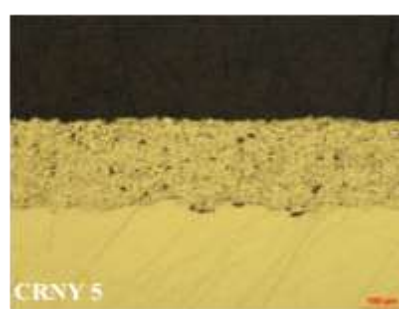
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

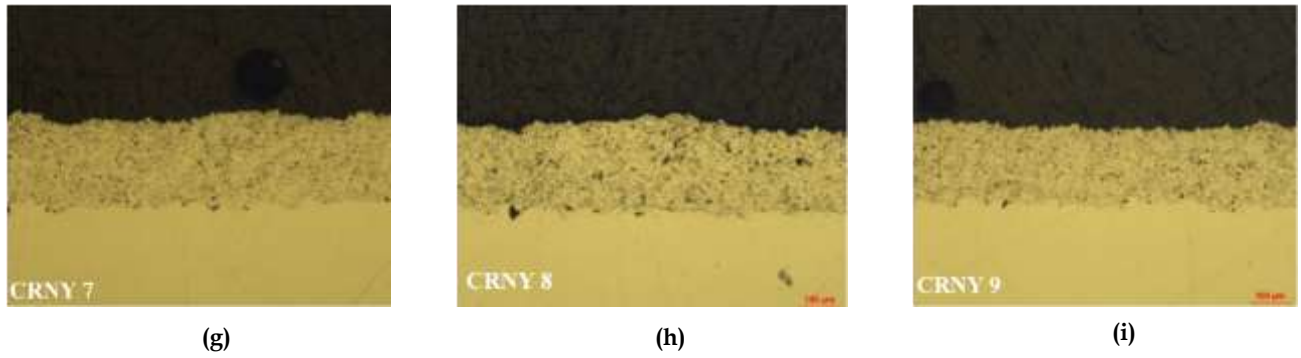


Figura 90: (a) CRNY1.1; (b) CRNY2.1; (c) CRNY3.1; (d) CRNY4.1; (e) CRNY5.1; (f) CRNY6.1; (g) CRNY7.1; (H) CRNY8.1; (I) CRNY9.1

Le misure di spessore sono state eseguite col software per analisi di immagini LUCIA Measurement.

Per quanto riguarda il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$, le misure di spessore sono riportate in tabella 34.

Campione	Spessore medio [μm]	Dev. Std [μm]	Resa [$\mu\text{m}/\text{passata}$]
CRCZ 1	148,77	11,54	24,80
CRCZ 2	200,6	13,97	33,43
CRCZ 3	222,69	12,75	37,12

Tabella 34: misure di spessore e resa di deposizione dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$

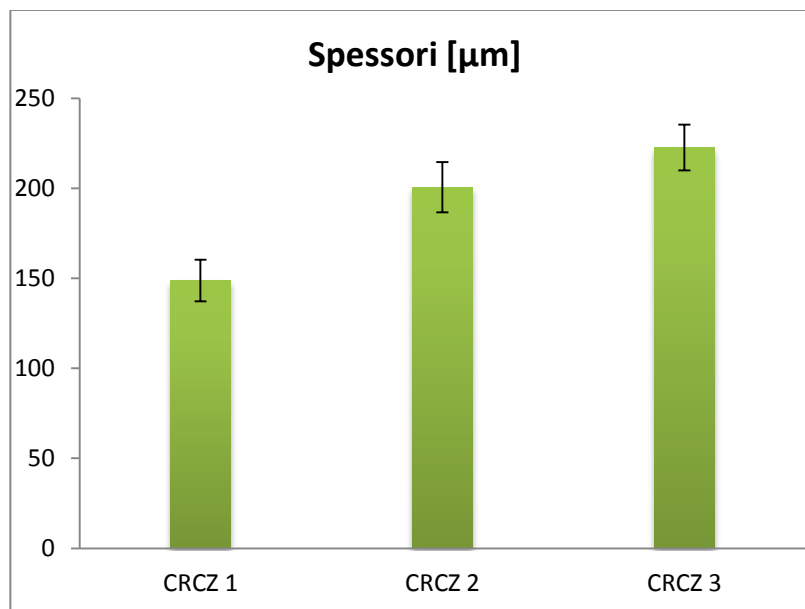


Figura 91: andamento degli spessori medi della matrice sperimentale per il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$

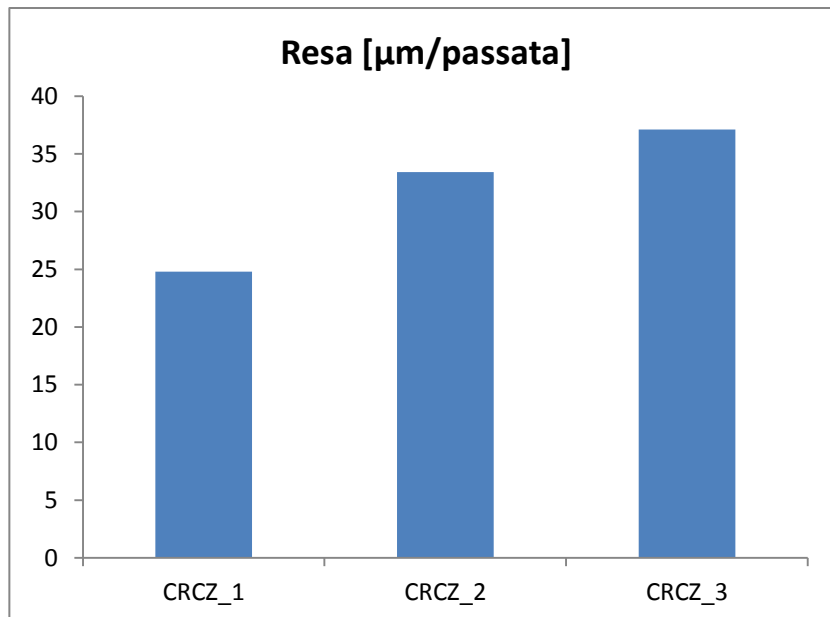


Figura 92: resa di deposizione dei rivestimenti Cr₃C₂ - NiCr

Dai risultati si evince che, a parità di rapporto stechiometrico, aumentando la portata dei gas si ha un aumento dello spessore medio e dunque della resa di deposizione. All'aumentare della portata dei gas si ha un incremento di spessore del 33% circa, e la stessa percentuale vale ovviamente per la resa di deposizione.

Le misure di spessore per i rivestimenti a base di lega *self-fusing* sono riportati in tabella 35 e confrontati nell'istogramma in figura 93:

Campione	Spessore medio [µm]	Dev. Std [µm]	Resa [µm/passata]
CRSF 1	159,2	9,09	7,96
CRSF 2	146,51	9,43	7,33
CRSF 3	123,24	8,5	6,16
CRSF 4	176,4	9,08	8,82
CRSF 5	161,97	12,08	8,10
CRSF 6	159,46	12,56	7,97
CRSF 7	169,56	8,77	8,48
CRSF 8	151,52	8,99	7,58
CRSF 9	146,92	10,76	7,35

Tabella 35: misure di spessore e resa di deposizione dei rivestimenti (Cr₃C₂ -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

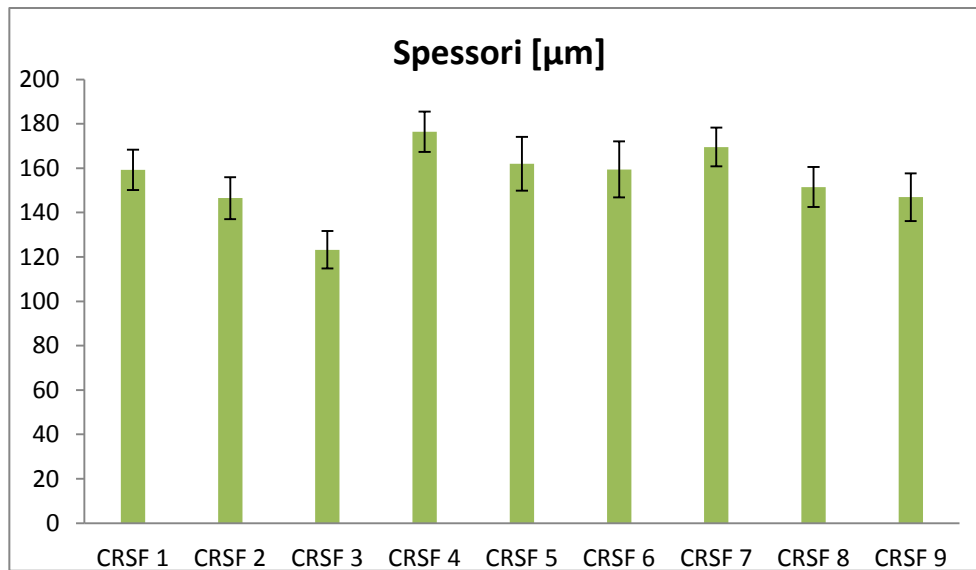


Figura 93: andamento degli spessori medi della matrice sperimentale per il rivestimento (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

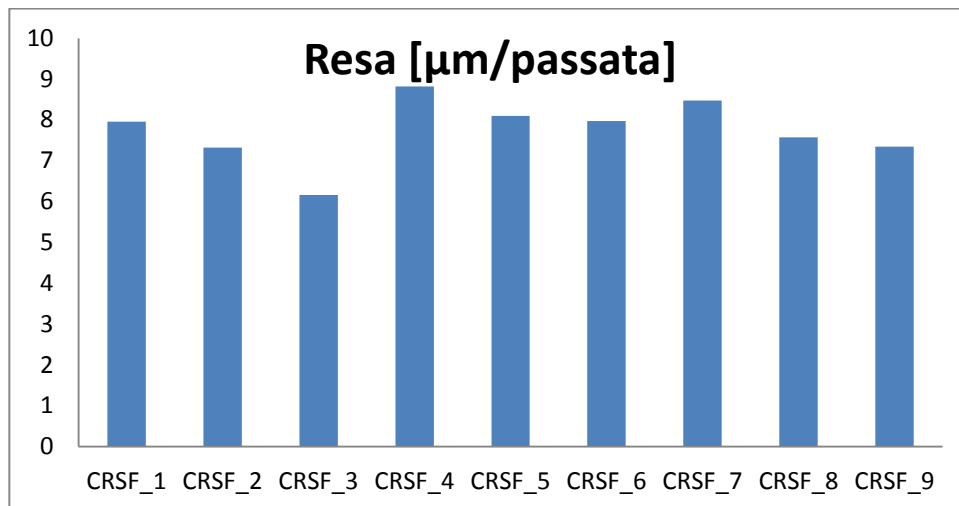


Figura 94: resa di deposizione dei rivestimenti (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

Per tale rivestimento si ha, a parità di distanza di deposizione, una riduzione della resa all'aumentare della portata dei gas di combustione. La migliore resa di deposizione corrisponde ad una distanza di spruzzatura pari a 350 mm ed un rapporto kerosene/ossigeno pari a 5.5 gph/1700 scfh.

Gli spessori medi calcolati per il rivestimento Cr_3C_2 - CoNiCrAlY e la relativa resa di deposizione sono raccolti nella tabella 36 e rappresentati nelle figure 95 e 96.

Campione	Spessore medio [μm]	Dev. Std [μm]	Resa [$\mu\text{m}/\text{passata}$]
CRCY 4	149,94	9,61	7,50
CRCY 5	149,99	9,5	7,50
CRCY 6	149,25	6,81	7,46
CRCY 7	166,25	11,22	8,31
CRCY 8	168,34	7,93	8,42
CRCY 9	167,08	8,26	8,35
CRCY 10	150,91	9,33	7,55
CRCY 11	171,81	5,8	8,59
CRCY 12	173,26	8,15	8,66

Tabella 36: misure di spessore e di resa di deposizione dei rivestimenti Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

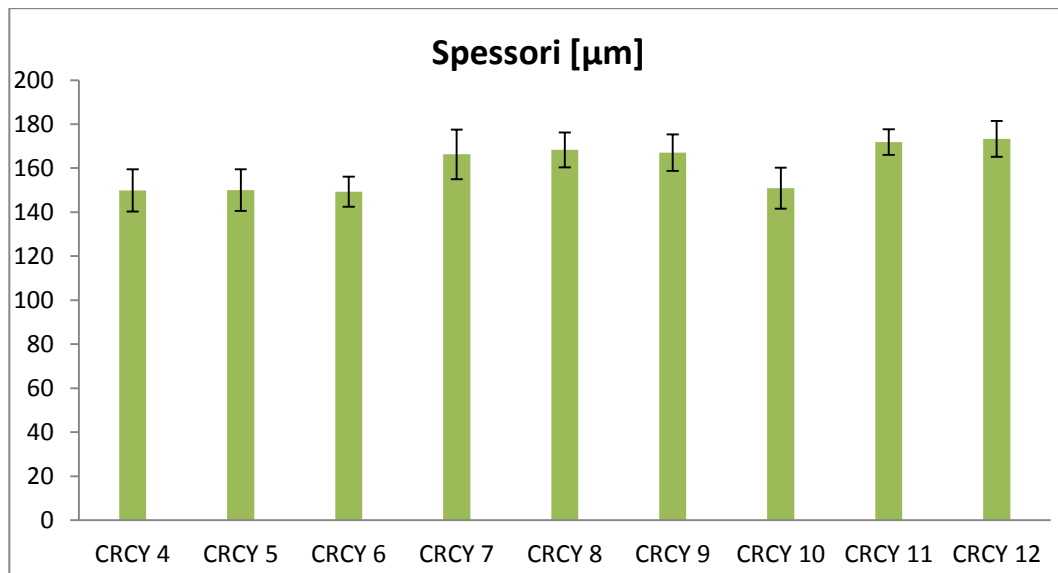


Figura 95: andamento degli spessori medi della matrice sperimentale per i rivestimenti Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

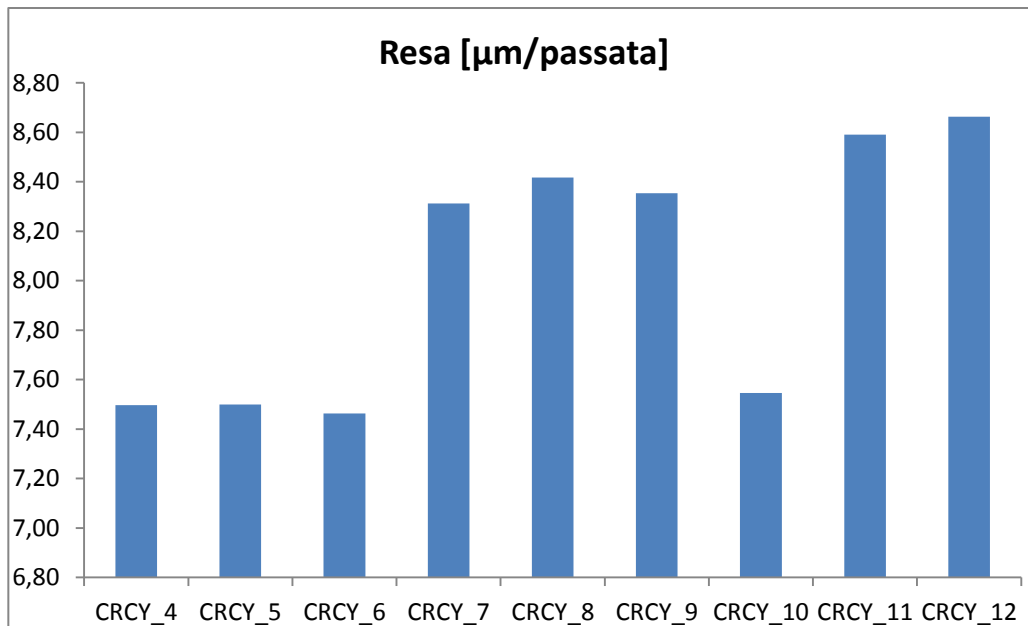


Figura 96: resa di deposizione dei rivestimenti Cr₃C₂ - CoNiCrAlY

Dall'osservazione dell'andamento degli spessori e della resa di deposizione appare evidente che, all'aumentare della distanza di deposizione, aumenti la resa per passata.

Le misure relative allo spessore medio, la deviazione standard e la resa di deposizione del rivestimento Cr₃C₂ - NiCrAlY sono riportate nella tabella 37 e negli istogrammi 97 e 98.

Campione	Spessore medio [µm]	Dev. Std [µm]	Resa [µm/passata]
CRNY 1	208,3	8,31	13,89
CRNY 2	201,0	10,31	13,40
CRNY 3	250,0	8,17	16,67
CRNY 4	191,7	10,82	12,78
CRNY 5	202,9	7,28	13,53
CRNY 6	184,4	6,55	12,29
CRNY 7	187,8	11,90	12,52
CRNY 8	195,6	13,90	13,04
CRNY 9	177,8	9,60	11,85

Tabella 37: misure di spessore e di resa di deposizione dei rivestimenti Cr₃C₂ - NiCrAlY

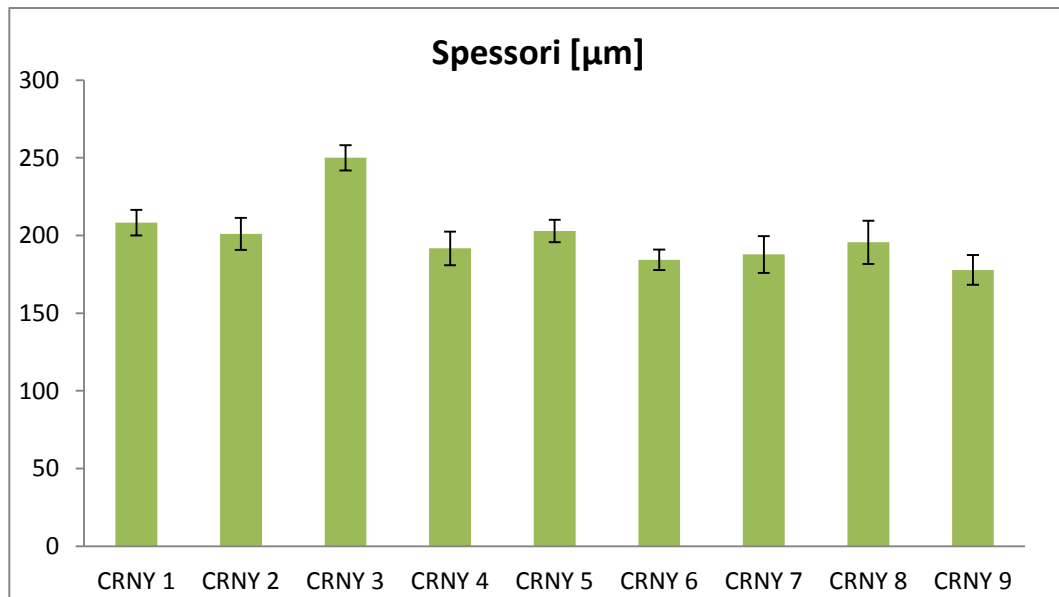


Figura 97: andamento degli spessori medi della matrice sperimentale per i rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$

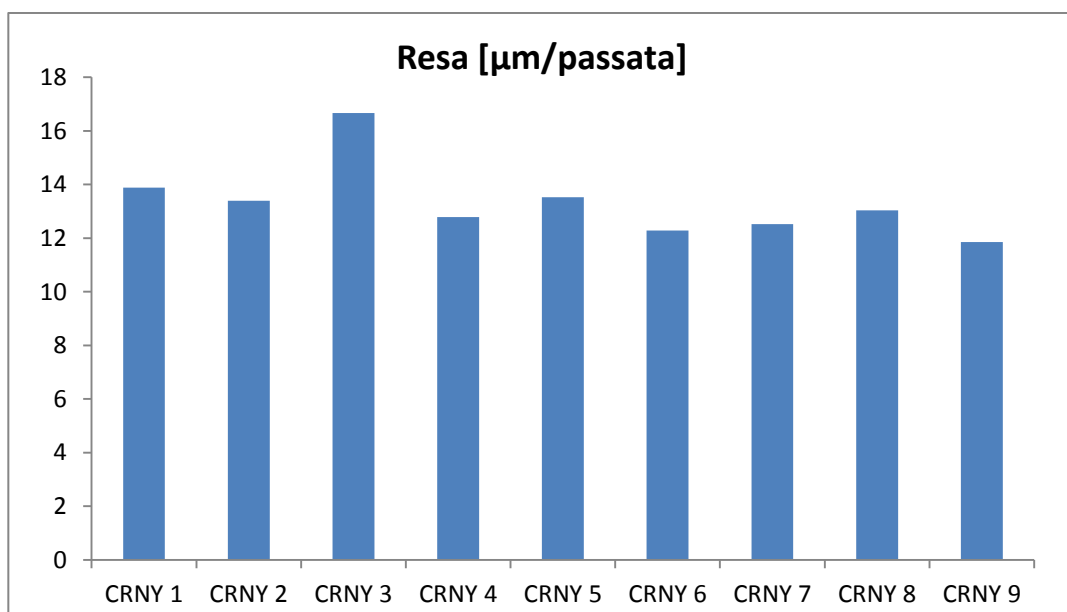


Figura 98: resa di deposizione dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$

Per questo rivestimento che, si ricordi, è depositato mediante APS, si ottiene la resa di deposizione più elevata al livello di potenza più basso e per portate dei gas plasmogeni più elevate.

4.3.2. Misure di porosità

Le misure di porosità, analogamente a quanto eseguito per i rivestimenti destinati allo stelo valvola, sono state eseguite come prescritto nella normativa ASTM E-2109-01, utilizzando il microscopio ottico e il software LUCIA Measurement.

Sono state eseguite 30 misure per campione, da cui è stata poi calcolata la media e la deviazione standard.

Campione	Porosità [%]	Dev. Std
CRCZ 1	1,26	0,49
CRCZ 2	0,91	0,22
CRCZ 3	0,89	0,31

Tabella 38: Misure della porosità media e relativa deviazione standard dei rivestimenti Cr_3C_2 - NiCr

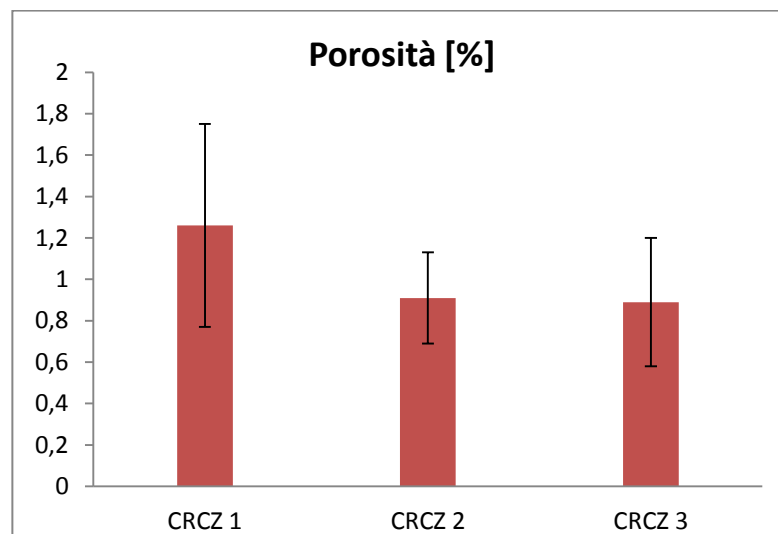


Figura 99: Porosità media e relativa deviazione standard dei rivestimenti Cr_3C_2 - NiCr

La porosità media si attesta su valori percentuali rispetto all'area misurata estremamente bassi. Dai risultati delle misurazioni sperimentali si evince come, a parità di distanza di deposizione, la porosità media diminuisca all'aumentare della portata dei gas. È utile confrontare tali valori con quelli della resa di deposizione per la stessa tipologia di rivestimento per constatare come, all'aumentare della resa di deposizione, si ottenga una riduzione della porosità media.

I valori di porosità per i rivestimenti con lega *self-fusing* sono riportati in tabella 39, coi relativi andamenti mostrati in figura 100.

Campione	Porosità [%]	Dev. Std
CRSF 1	0,55	0,17
CRSF 2	0,65	0,16
CRSF 3	0,73	0,25
CRSF 4	0,65	0,25
CRSF 5	0,79	0,18
CRSF 6	0,46	0,1
CRSF 7	0,81	0,24
CRSF 8	0,39	0,21
CRSF 9	0,77	0,15

Tabella 39: Misure della porosità del rivestimento (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

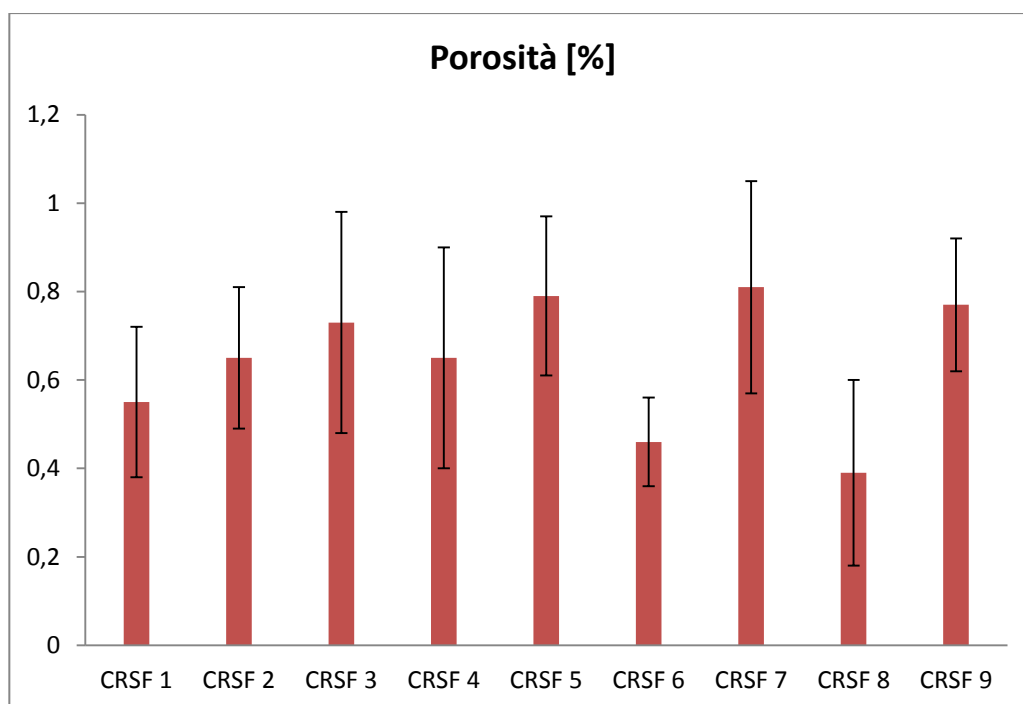


Figura 100: Porosità media e relativa deviazione standard del rivestimento (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

Dai dati riportati nella emerge come tutti i punti della matrice sperimentale per il rivestimento con lega *self-fusing* presentano una porosità eccezionalmente bassa, correlata alla specifica composizione della matrice metallica del materiale selezionato.

Le misurazioni effettuate non permettono a prima vista di tracciare un andamento qualitativo della porosità; tale risultato va giustificato con il range estremamente ridotto di valori misurati.

Campione	Posità [%]	Dev. Std
CRCY 4	4,41	0,94
CRCY 5	4,18	0,82
CRCY 6	4,09	0,49
CRCY 7	5,28	0,87
CRCY 8	8,12	1,37
CRCY 9	3,21	0,73
CRCY 10	7,45	1,43
CRCY 11	4,98	1,54
CRCY 12	4,97	1,15

Tabella 40: Misure sul valor medio della porosità per il Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

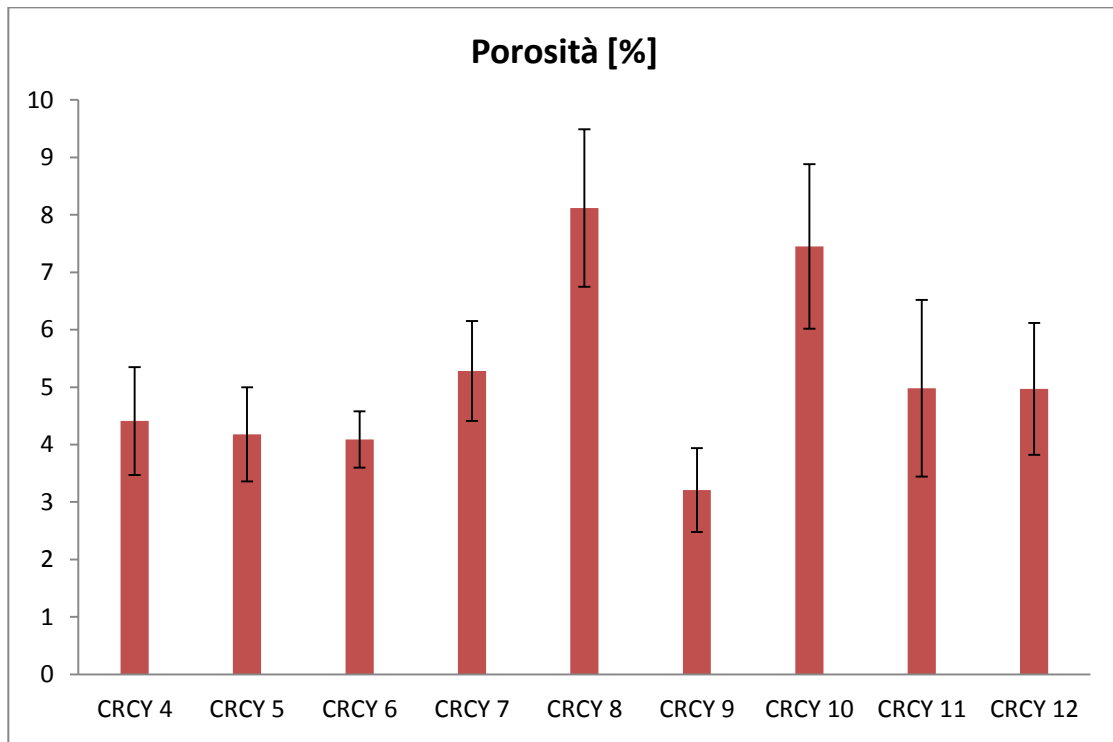


Figura 101: Andamento della porosità per il rivestimento Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

Per quanto riguarda i rivestimenti Cr_3C_2 - CoNiCrAlY, le misurazioni effettuate danno come risultato una porosità media tipica dei rivestimenti ottenuti mediante la tecnologia HVOF, ma ben più elevata rispetto a quella misurata nei riporti precedenti. Dall'elaborazione dei dati si può notare come, aumentando la distanza di deposizione, vi sia un peggioramento della porosità, la quale viene minimizzata inoltre aumentando la portata dei gas di combustione.

Si riportano, infine, i valori e l'andamento della porosità misurati per il rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$ (tabella 40 e figura 101).

Campione	Porosità media [%]	Dev. Std
CRNY 1	11,7	1,71
CRNY 2	9,2	1,12
CRNY 3	8,4	1,04
CRNY 4	9,3	1,84
CRNY 5	7,8	1,57
CRNY 6	6,9	0,78
CRNY 7	12,2	1,52
CRNY 8	10,0	1,75
CRNY 9	9,3	1,11

Tabella 41: Misure di porosità dei rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$

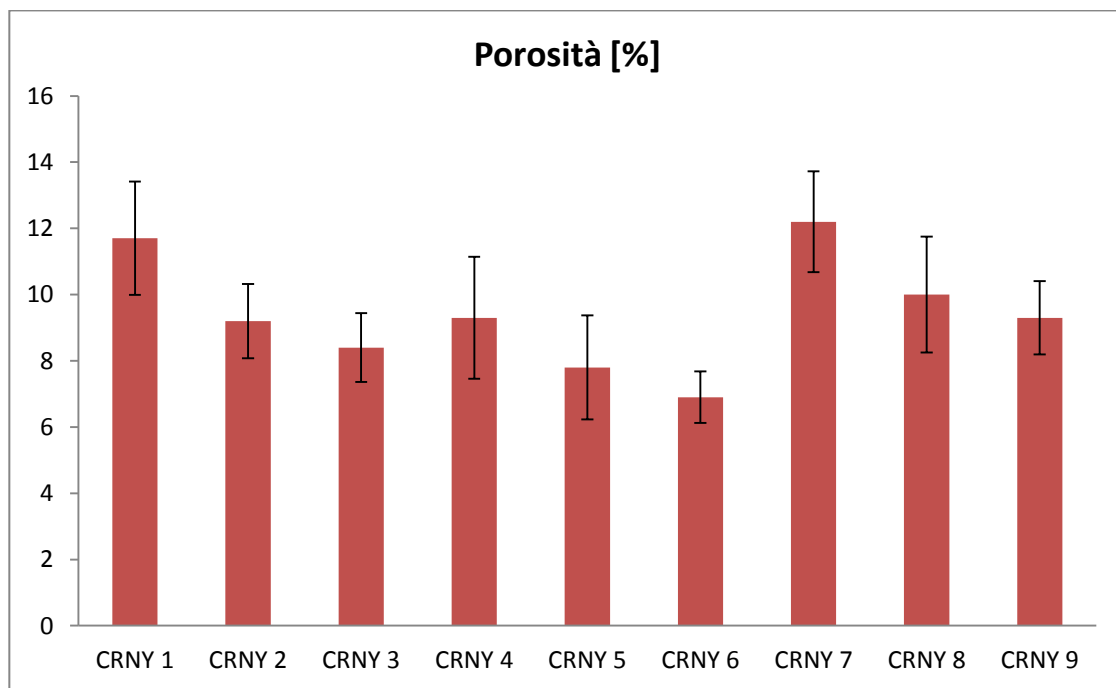


Figura 102: Porosità media e relativa deviazione standard del rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$

I rivestimenti $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCrAlY}$ esibiscono una porosità media, tipica dei riporti depositati per APS, e per questo motivo maggiore rispetto alle medie registrate per i rivestimenti visti finora. A parità di potenza nominale, la porosità sembra diminuire all'aumentare della portata di gas plasmogeni. Risulta invece più difficile tracciare un andamento qualitativo della porosità, a parità di portata dei gas, all'aumentare della potenza nominale.

4.3.3. Misure di durezza

Le misure di microdurezza sono state effettuate seguendo la norma ASTM C1327, mediante il Leica VMHT Microhardness Tester equipaggiato con un penetratore piramidale in diamante di tipo Vickers.

Le prove sono state condotte applicando un carico sul penetratore di 100 gf; il tempo di applicazione del carico è di 15 secondi e per ogni campione sono state effettuate 30 prove.

Campione	Durezza [HV]	Dev. Std
CRCZ 1	1188	62,38
CRCZ 2	1289	86,37
CRCZ 3	1364	91,94

Tabella 42: Misure di durezza a 100 gf per il rivestimento Cr_3C_2 - NiCr

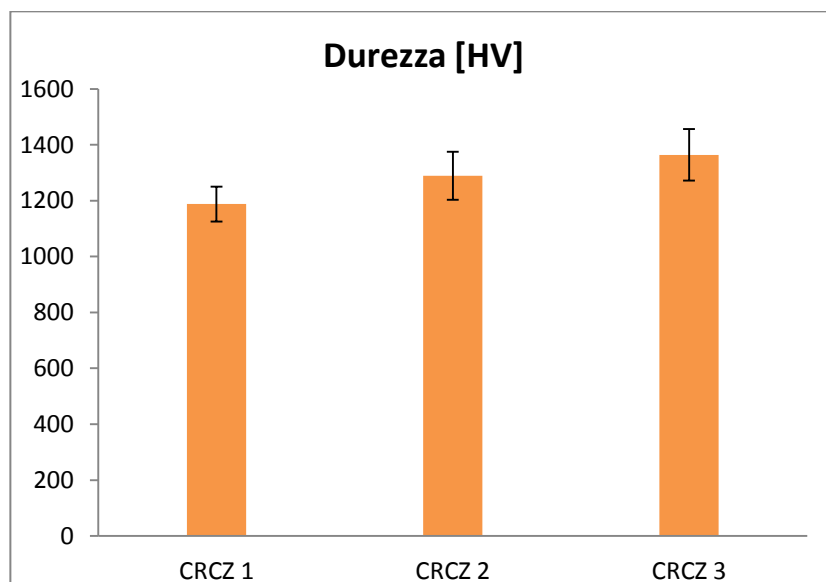


Figura 103: Durezza media e la relativa deviazione standard per il Cr_3C_2 - NiCr

Per i campioni rivestiti in Cr_3C_2 - NiCr si nota un andamento crescente della durezza HV in funzione della portata dei gas combustibili, in concomitanza con una diminuzione della porosità.

Campione	Durezza [HV]	Dev. Std
CRSF 1	728	45
CRSF 2	1057	179
CRSF 3	1022	80
CRSF 4	887	110
CRSF 5	1020	158
CRSF 6	905	99
CRSF 7	817	220
CRSF 8	848	125
CRSF 9	973	103

Tabella 43: Misure di durezza sotto 100 gf per il rivestimento (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

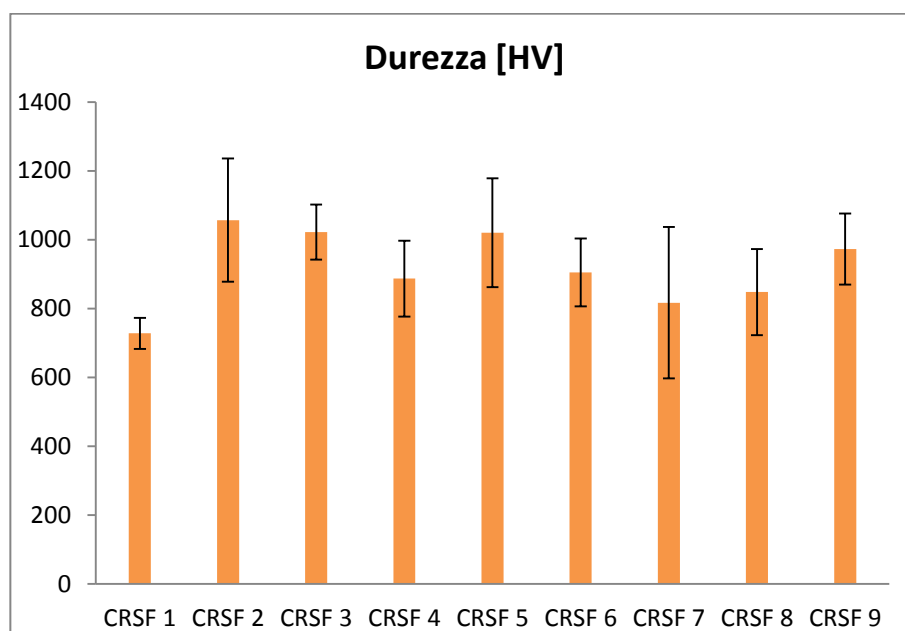


Figura 104: Durezza media e la relativa deviazione standard per il (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl

La tabella 43 e la figura 104 riportano rispettivamente i valori e gli andamenti delle durezze medie e relative deviazioni standard per i rivestimenti (Cr_3C_2 -16Ni) - *self-fusing* - NiAl. Al netto della deviazione standard, è possibile notare che i valori di durezza più bassi corrispondano di fatto alla condizione con flusso di gas inferiore, mentre il picco di durezza si ottiene per una distanza di deposizione bassa (350 millimetri) e portate intermedie dei gas (1800 scfh di ossigeno e 6 gph di kerosene).

Di seguito vengono riportati i valori e gli andamenti di durezza per i rivestimenti Cr_3C_2 - CoNiCrAlY:

Campione	Durezza [HV]	Dev. Std
CRCY 4	1033	237
CRCY 5	1159	178
CRCY 6	1121	102
CRCY 7	1030	275
CRCY 8	1094	168
CRCY 9	1225	199
CRCY 10	1044	142
CRCY 11	1035	161
CRCY 12	1080	198

Tabella 44: Misure di durezza a 100 gf per il rivestimento Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

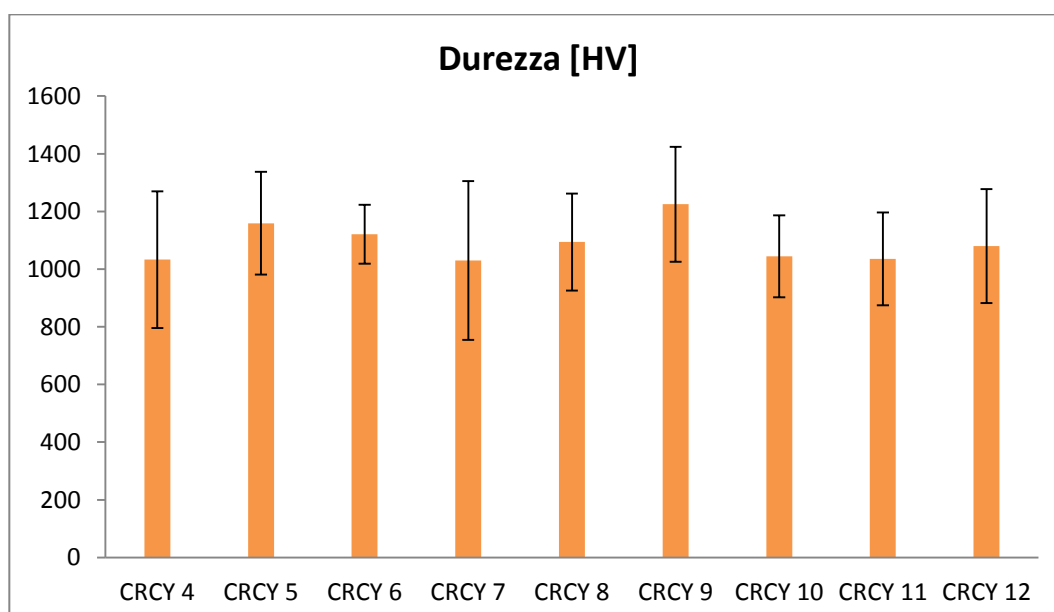


Figura 105: Durezza media e la relativa deviazione standard per il Cr_3C_2 - CoNiCrAlY

A parità di distanza di deposizione, si nota un aumento della durezza HV in funzione della portata dei gas di combustione. I valori più elevati di durezza si raggiungono per una distanza di 380 mm.

Campione	Durezza [HV]	Dev. Std
CRNY 1	759,8	107,4
CRNY 2	799,1	119,6
CRNY 3	874,6	142,1
CRNY 4	863,4	84,4
CRNY 5	804,6	119,7
CRNY 6	812,7	136,9
CRNY 7	719,5	84,1
CRNY 8	804,0	89,5
CRNY 9	838,1	101,2

Tabella 45: Misure di durezza a 100 gf per il rivestimento Cr_3C_2 - NiCrAlY

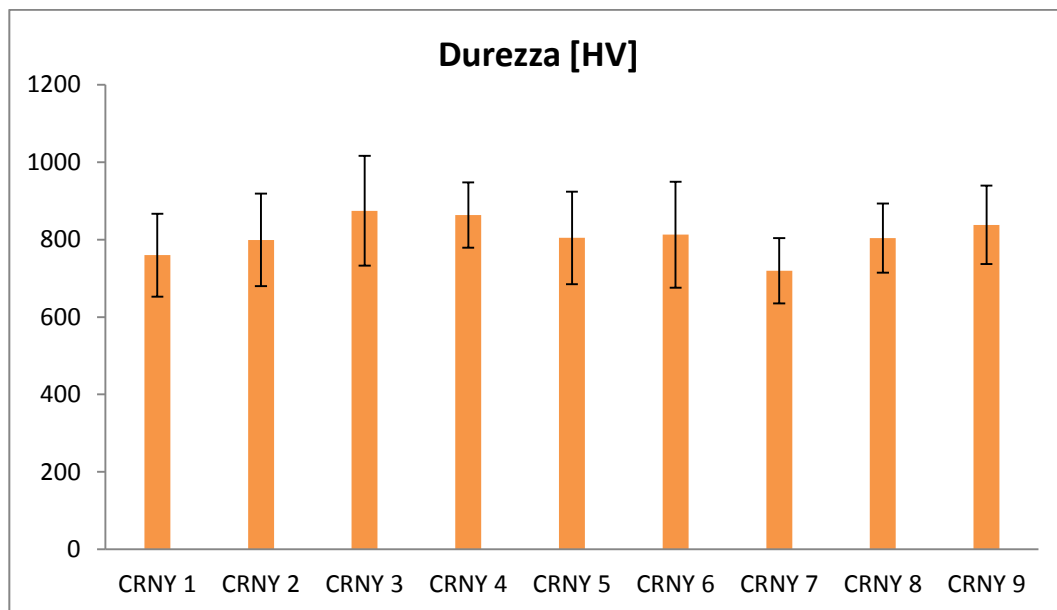


Figura 106: Durezza media e la relativa deviazione standard per il Cr_3C_2 - NiCrAlY

I valori e gli andamenti della durezza rilevati per i rivestimenti Cr_3C_2 - NiCrAlY (tabella 45 e figura 106) mostrano che questo materiale risulta complessivamente meno duro, concordemente con i risultati attesi in quanto legati al processo di termospruzzatura utilizzato. Infatti, le velocità di deposizione più basse e le temperature più elevate del getto hanno portato alla decarburazione dei rinforzi ceramici e ad una minore coesione della struttura della matrice.

4.4. Caratterizzazione del rivestimento sperimentale NiCr - mullite - nanoSiO₂

Nel caso del rivestimento sperimentale si è proceduto all'osservazione delle polveri agglomerate realizzate per *spray drying*.

Le figure seguenti mostrano l'agglomerato di polveri 70%wt NiCr-20%wt Mullite-10%wt SiO₂ nanometrica, in cui è possibile osservare particelle perfettamente sferiche che corrispondono alle particelle di NiCr; le particelle più irregolari sono relative alla mullite. Ad elevati ingrandimenti, si individua la presenza di un film di particelle nanometriche che avvolge le particelle più grandi, indicando che la nanostrutturazione è sopravvissuta al processo di *spray drying*.

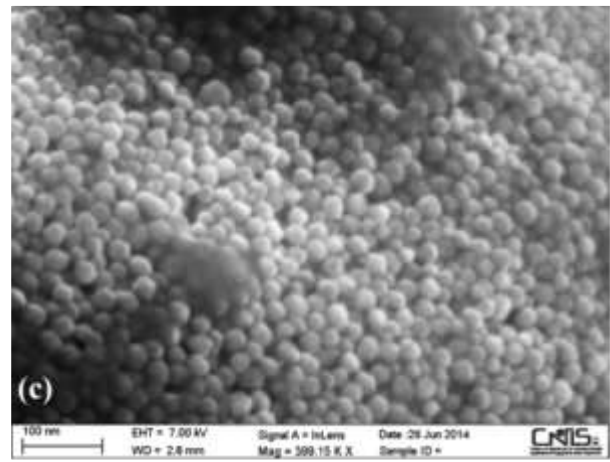
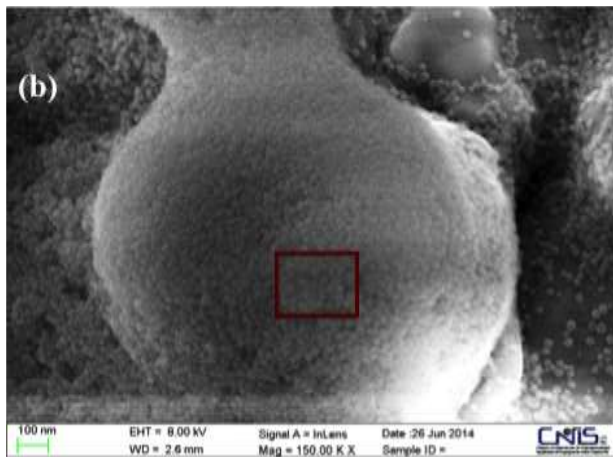
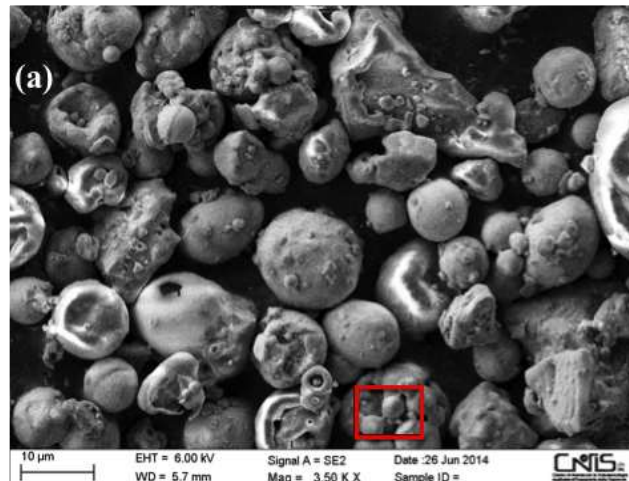


Figura 107: (a), (b), (c) Micrografia SEM-BSE della polvere MSN.

Un risultato notevole è il mantenimento della nanostrutturazione della silice anche a seguito del processo di termodeposizione per HVOF, come mostrano le micrografie in figura 108:

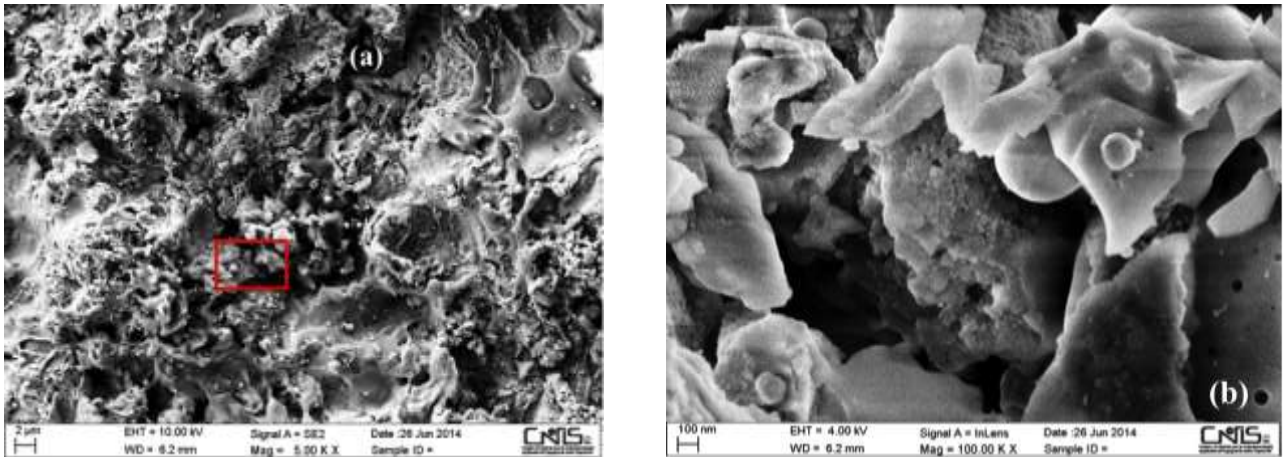


Figura 108: (a), (b) Micrografia SEM-BSE del rivestimento MSN

In questo modo si conferma la presenza di tutte le fasi selezionate in sede di progetto. Per l'osservazione delle nanoparticelle all'interno delle polveri e del rivestimento, è stato utilizzato un FE-SEM (*Field Emission - Scanning Electron Microscope*) Zeiss Auriga 405.

4.5. Ottimizzazione dei parametri di spruzzatura

L'iter progettuale seguito per l'ottimizzazione dei parametri di spruzzatura delle polveri commerciali è del tutto analogo a quello utilizzato per i rivestimenti investigati nel Capitolo 3. Eventuali variazioni riguardano i pesi attribuiti a ciascuna proprietà misurate, come riportato in tabella 46:

Proprietà	Importanza	Target
Spessore	1	Massimizzare
Durezza Vickers	3	Massimizzare
Porosità	5	Minimizzare

Tabella 46: pesi attribuiti alle singole caratteristiche

- $Cr_3C_2 - NiCr$

Ovviamente l'ottimo dei parametri di deposizione corrisponde a quanto trovato nel paragrafo 3.5, cui si rimanda per i dettagli sulle curve di risposta.

Si riportano per semplicità i valori dei parametri ottimi, cioè una portata di gas di combustione pari a 6,5 gph/2000 scfh.

- (Cr_3C_2-16Ni) – self-fusing – NiAl

Le superfici di risposta sono state ottenute utilizzando un modello quadratico per lo spessore e lineare per la porosità e la durezza.

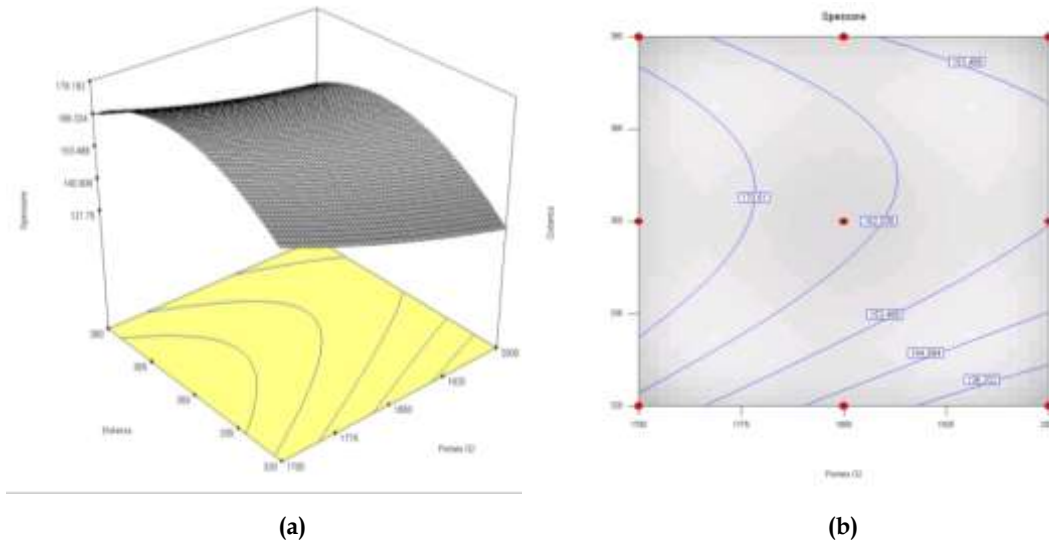


Figura 109: Spessore: (a) superficie di risposta (3D); (b) Curve di isospessore

Lo spessore mostra un massimo per basse portate di ossigeno comburente, 1700 scfh, e distanze di deposizione intermedie, 350 mm.

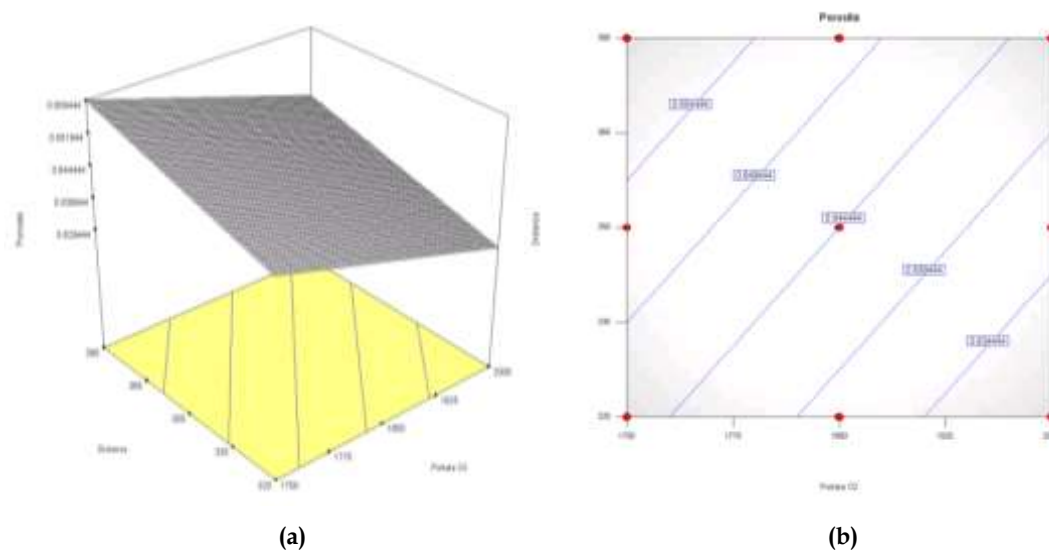


Figura 110: Porosità: (a) curva di risposta (3D); (b) Curve di isoporosità

L'andamento lineare della porosità mostra un minimo in corrispondenza del livello massimo della portata di ossigeno.

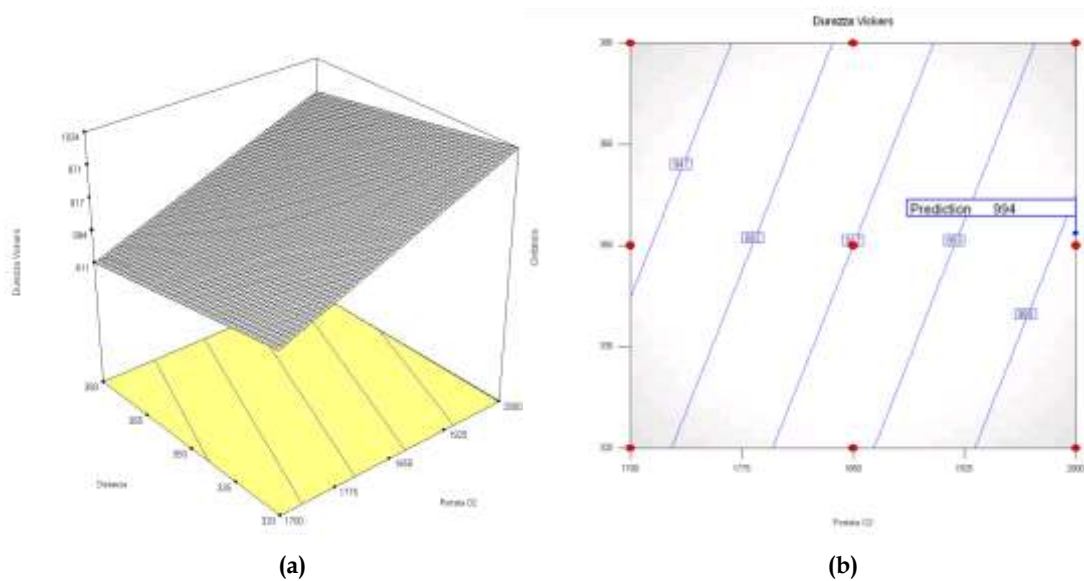


Figura 111: Durezza HV: (a) superficie di risposta; (b) Curve di isodurezza

La durezza della matrice sperimentale può essere approssimata da una funzione lineare. Si ha un massimo per una portata di ossigeno pari a 2000 scfh e distanza di deposizione pari a 320 mm.

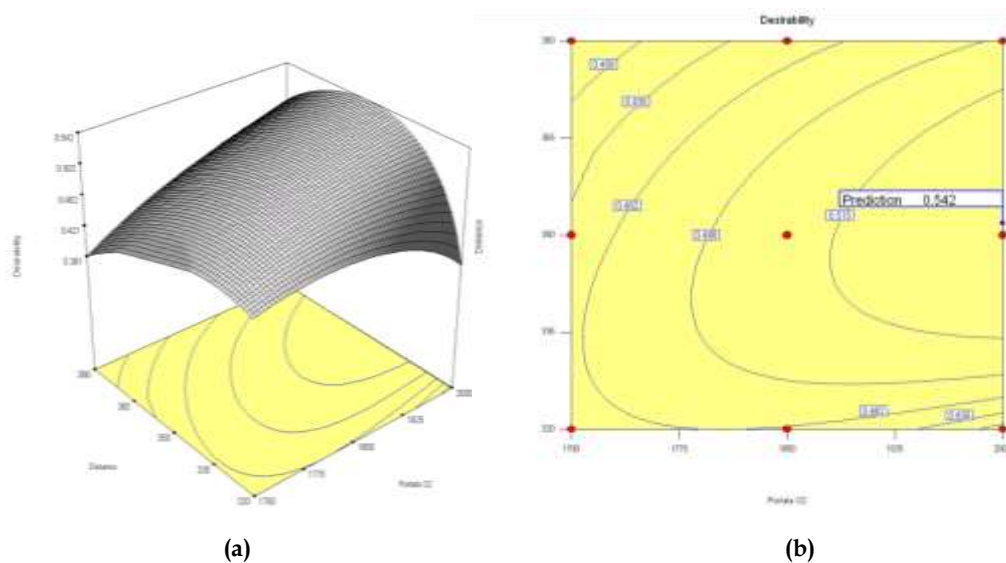


Figura 112: Desiderabilità: (a) Superficie di desiderabilità per il rivestimento CRSF; (b) Curve di isodesiderabilità per il CRSF

Parametro	Valore ottimizzato
Portata di O ₂	2000 scfh
Distanza di spruzzatura	350 mm

Tabella 47: Parametri ottimizzati

Dall'analisi delle superfici di desiderabilità, si evince che l'ottimizzazione delle caratteristiche del rivestimento con lega *self-fusing* si ottiene per il punto 6 della matrice sperimentale, per il quale si ha un massimo della funzione di desiderabilità.

- $Cr_3C_2-CoNiCrAlY$

Per questo rivestimento è stato utilizzato un modello lineare per l'approssimazione degli andamenti della porosità e della durezza, ed un modello quadratico per lo spessore.

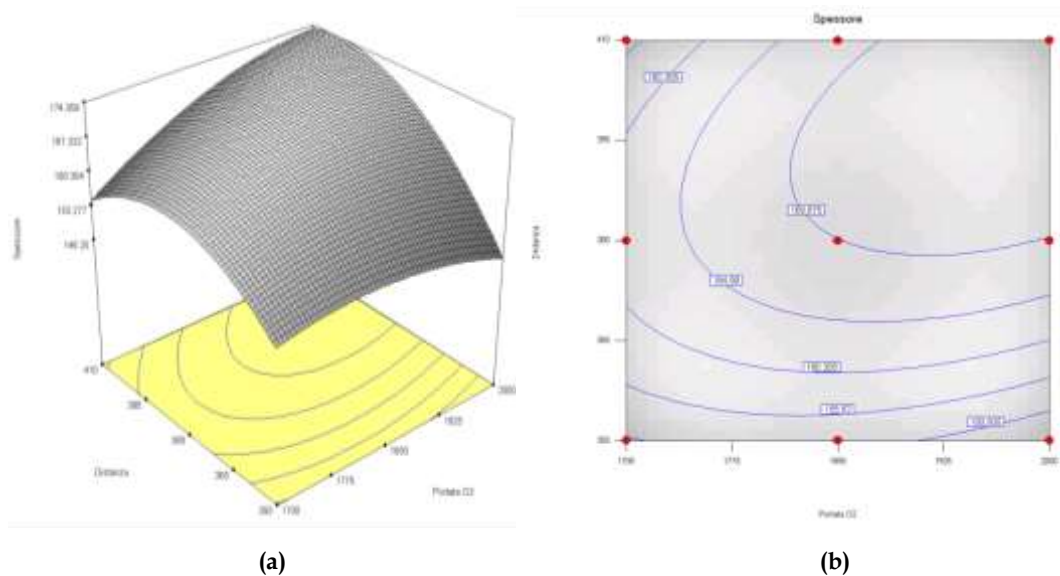


Figura 113: Spessore: (a) superficie di risposta; (b) Curve di isospessore

L'andamento quadratico mostra un massimo dello spessore in corrispondenza del punto 12 della matrice sperimentale.

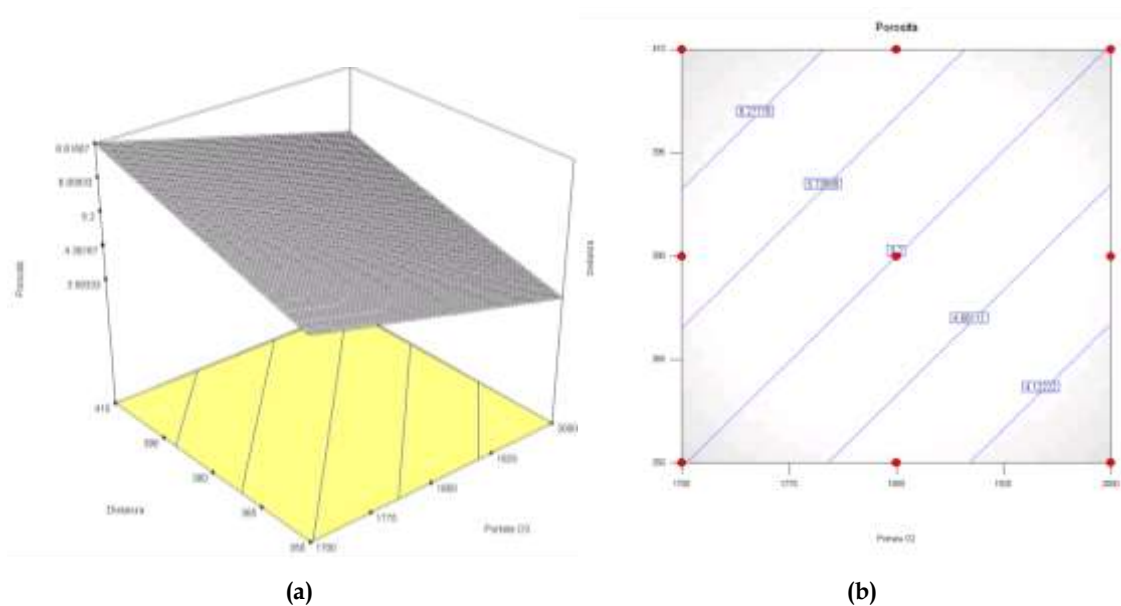


Figura 114: Porosità: (a) Superficie di risposta; (b) Curve di isoporosità

Si ha un minimo della porosità per basse distanze di deposizione ed elevati flussi di ossigeno, corrispondente al punto 6 della matrice sperimentale.

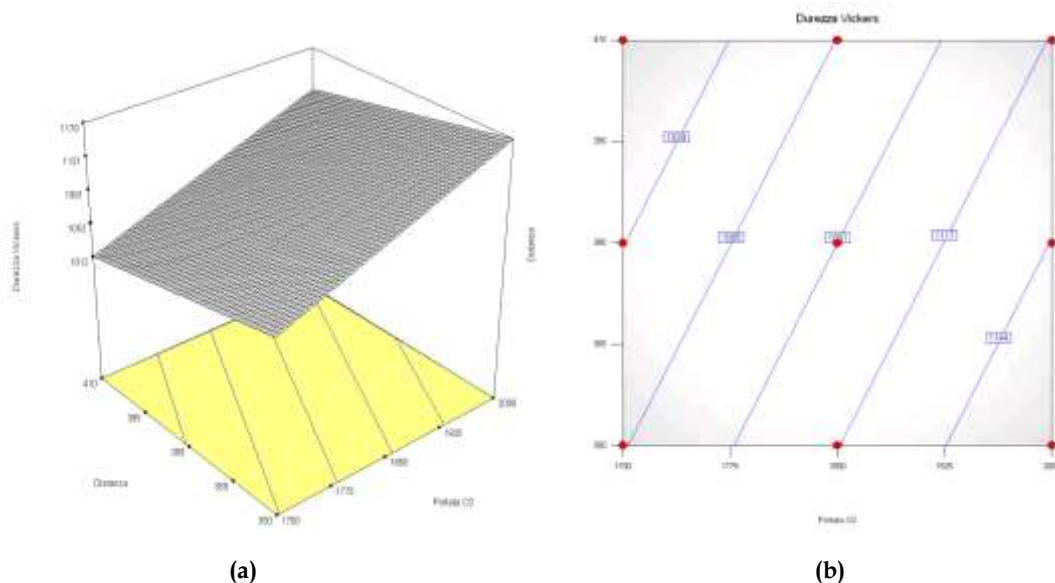


Figura 115: Durezza HV: (a) superficie di risposta; (b) Curve di isodurezza

Compatibilmente con la porosità, la durezza presenta un massimo in corrispondenza del punto sperimentale CRCY6.1. L'andamento della superficie è di tipo lineare.

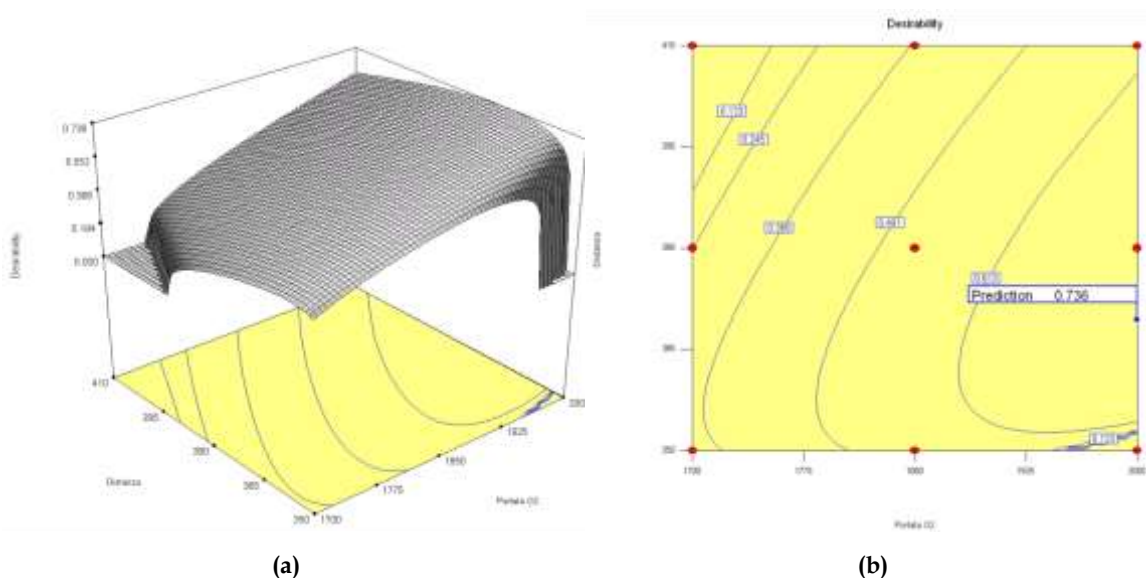


Figura 116: Desiderabilità: (a) Superficie di desiderabilità per il rivestimento CRCY; (b) Curve di isodesiderabilità

Dall'analisi della superficie di desiderabilità e dalle curve di iso-desiderabilità si evince che l'ottimizzazione dei parametri di spruzzatura si ha per un flusso di ossigeno pari a 2000 scfh ed una distanza di deposizione di circa 370 millimetri. La predizione dei risultati determina una desiderabilità pari ad un valore di 0,736.

- $Cr_3C_2 - NiCrAlY$

Per il rivestimento contenente NiCrAlY è stato utilizzato un modello quadratico per lo spessore e la porosità ed un modello lineare per la durezza.

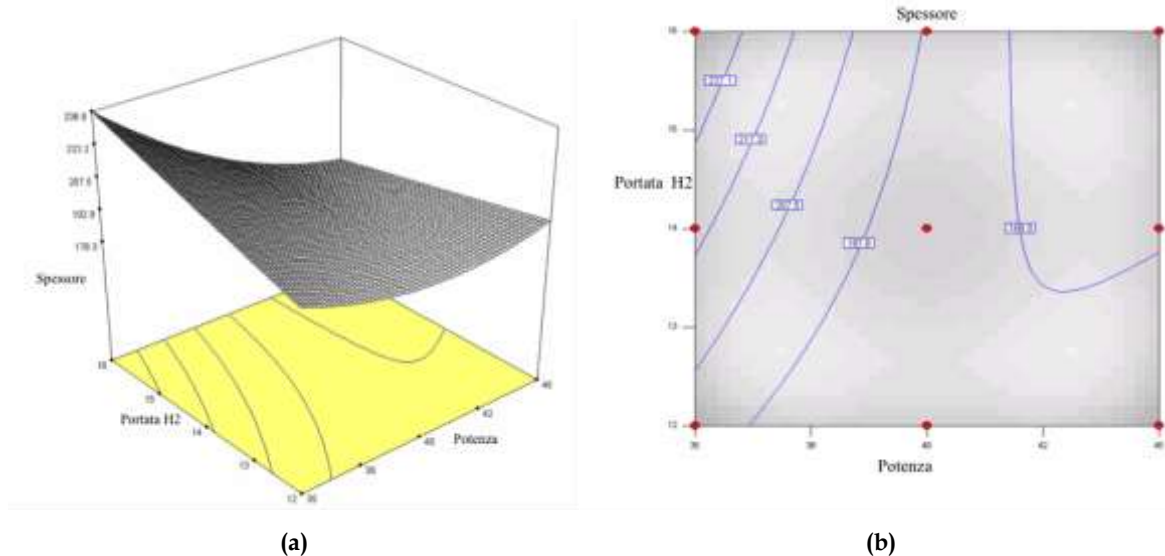


Figura 117: Spessore: (a) superficie di risposta; (b) Curve di isospessore

L'andamento della funzione interpolante lo spessore dei rivestimenti mostra un massimo in corrispondenza di alte portate di H₂ e bassa potenza impartita all'arco elettrico, pur con valori che si mantengono abbastanza vicini in tutto lo spazio dei parametri di processo.

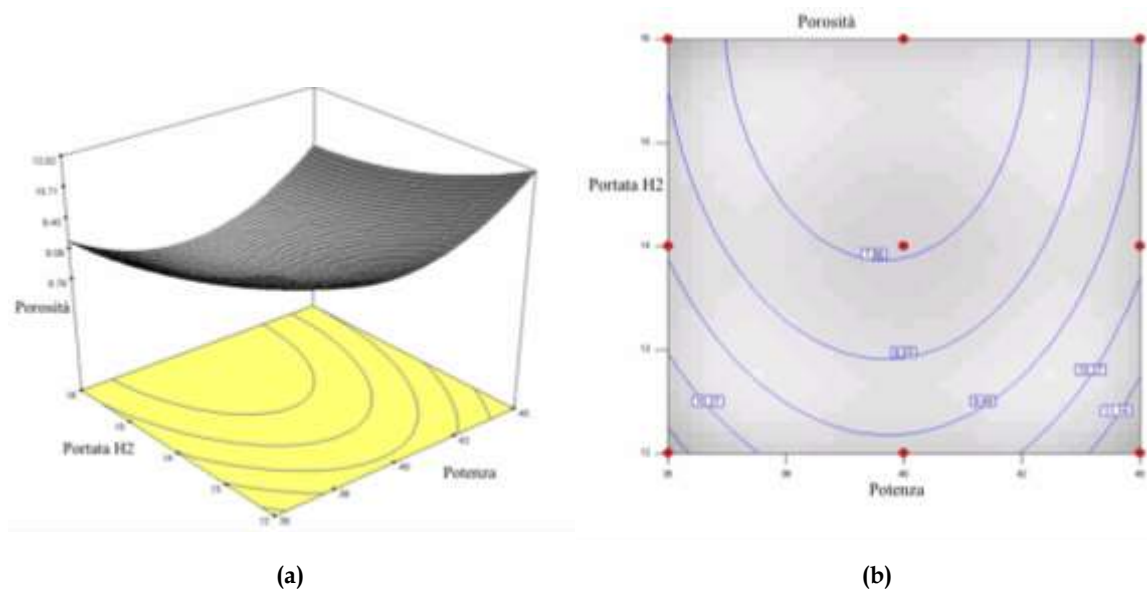
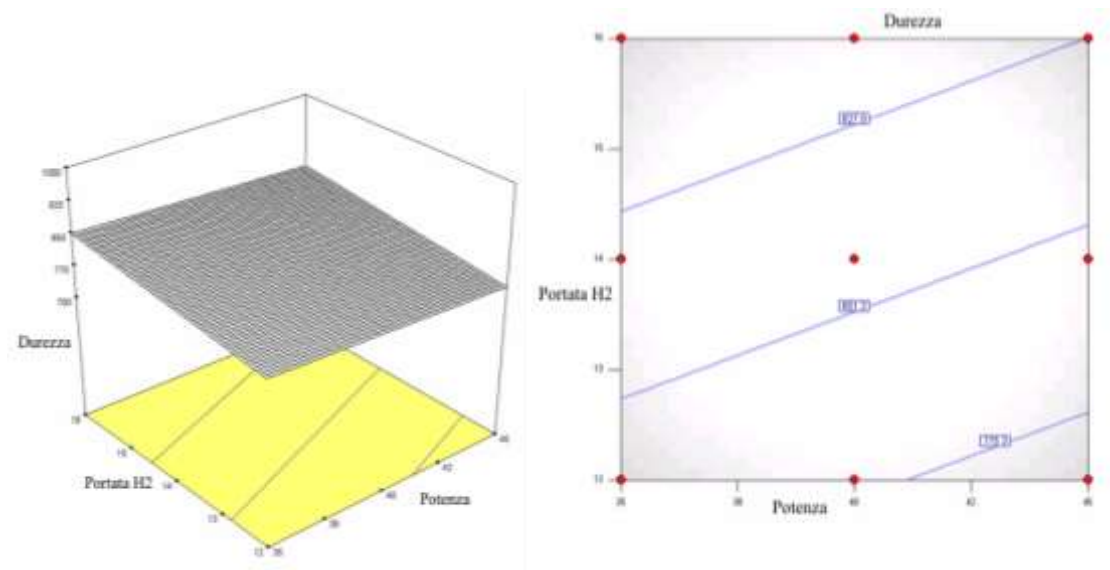


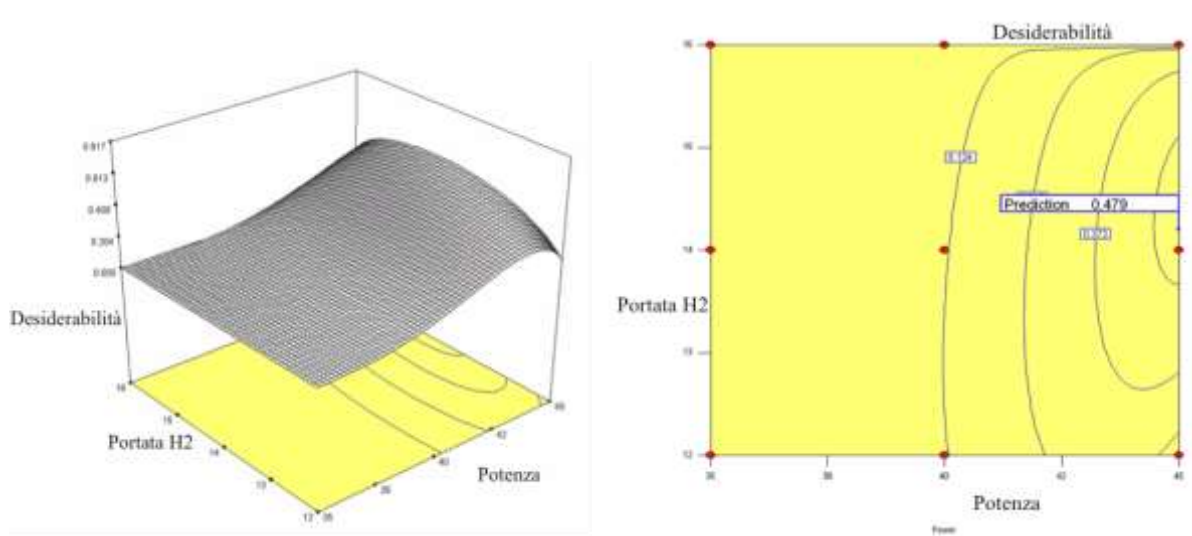
Figura 118: Porosità: (a) Superficie di risposta; (b) Curve di isoporosità

Per quanto riguarda la porosità si osserva una riduzione della stessa all'aumentare della portata di idrogeno; un minimo si individua per potenze intermedie.



(a) (b)
 Figura 119: Durezza HV: (a) superficie di risposta;(b)Curve di isodurezza

Si ha un minimo della durezza in corrispondenza del punto 7 della matrice sperimentale, per elevati valori di potenza e basse portate.



(a) (b)
 Figura 120: (a) Superficie di desiderabilità per il rivestimento CRNY;(b)Curve di isodesiderabilità

L'ottimo locale della funzione obiettivo è vicino al punto 8 della matrice sperimentale. Si noti come in questo caso la curva di risposta è fortemente schiacciata per buona parte dello spazio e dipendente essenzialmente dalla potenza elettrica

PARTE II: PROVE DI RESISTENZA ALLA *HOT CORROSION* E ALL'OSSIDAZIONE SUI RIVESTIMENTI OTTIMIZZATI

4.6. Deposizione dei rivestimenti ottimizzati [2]

I parametri di processo ottimizzati sono stati utilizzati per la deposizione dei rivestimenti indagati ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-self-fusing-NiAl}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCrAlY}$). Sono stati realizzati diversi campioni, su substrato in NIMONIC 80A, da sottoporre successivamente ai test di corrosione a caldo e ossidazione.

I rivestimenti ottimizzati presentano una struttura adesiva, coesa e continua ed i rinforzi ceramici, per ciascun rivestimento, sono uniformemente distribuiti, come si può osservare nella successione delle seguenti immagini:

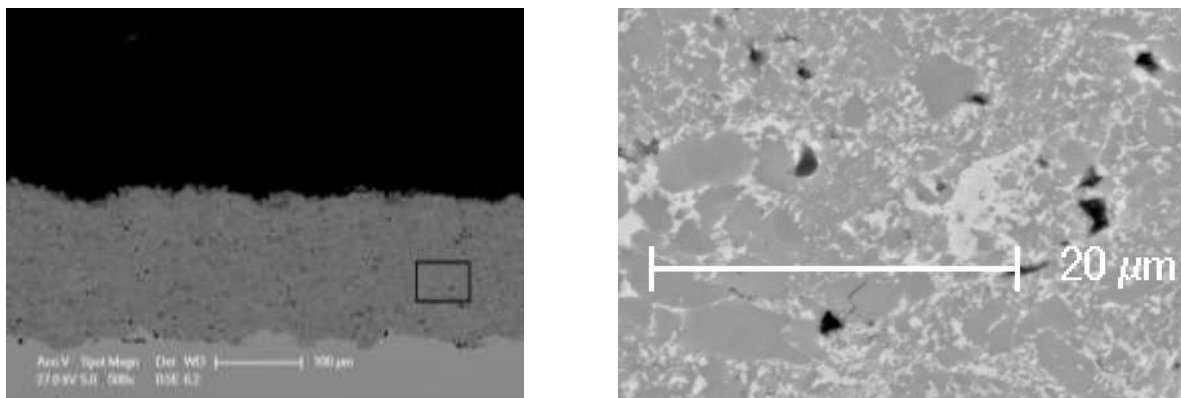


Figura 121: Micrografia SEM lungo la sezione trasversale di CRCZ e particolare del rivestimento

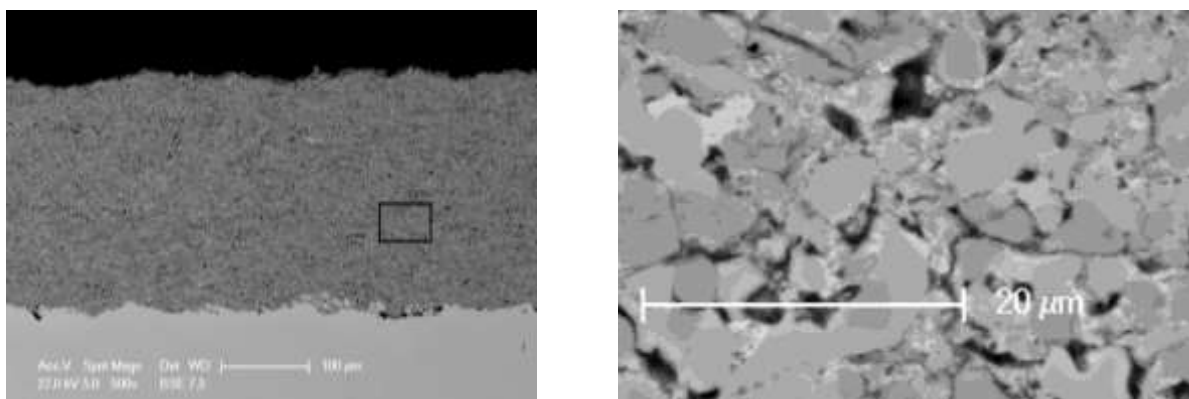


Figura 122: Micrografia SEM lungo la sezione trasversale di CRCY e particolare del rivestimento

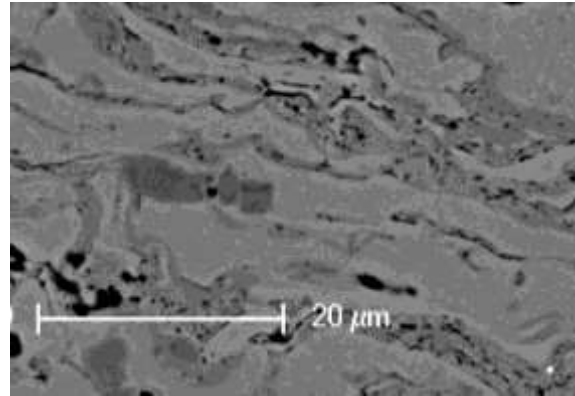
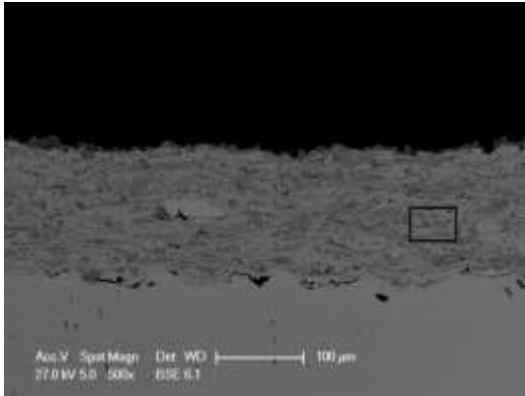


Figura 123: Micrografia SEM lungo la sezione trasversale di CRSF e particolare del rivestimento.

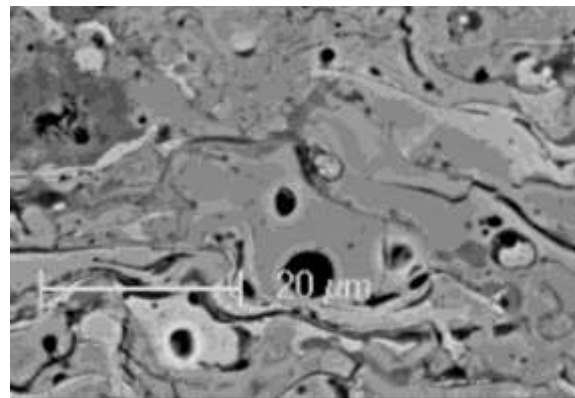
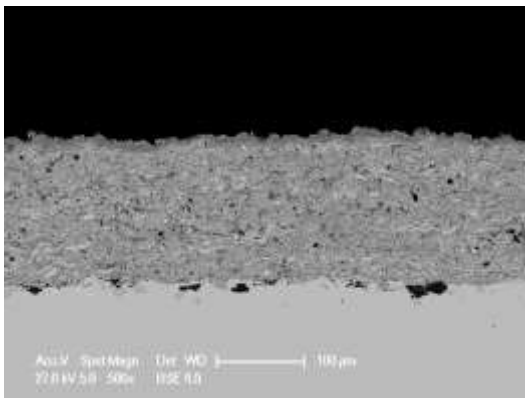


Figura 124: Micrografia SEM lungo la sezione trasversale di CRNY e particolare del rivestimento

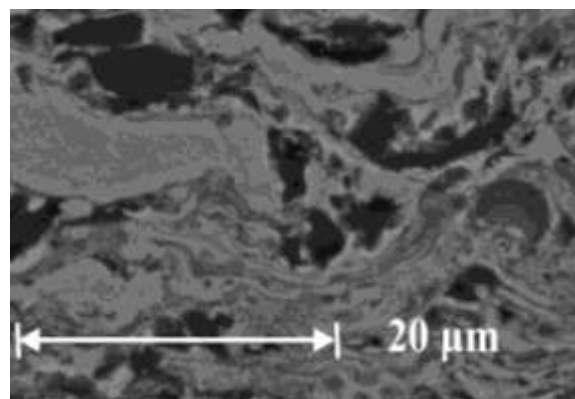
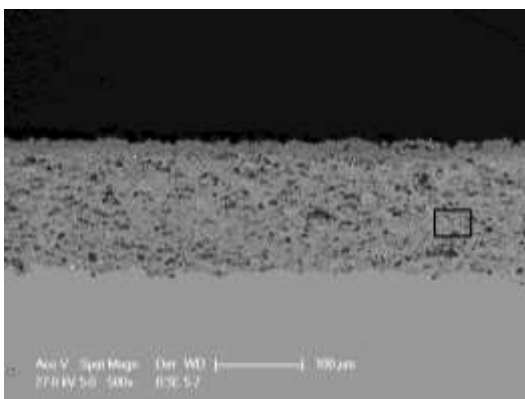


Figura 125: Micrografia SEM lungo la sezione trasversale di MSN e particolare del rivestimento

Le microstrutture dei rivestimenti contenenti matrice in NiCr e CoNiCrAlY mostrano la tipica microstruttura che si ottiene con la termospruzzatura HVOF, con molte particelle ceramiche non fuse immerse nella matrice metallica. Per quanto riguarda i rivestimenti contenenti lega *self-fusing* e mullite, invece, essi sono caratterizzati da una frazione di fase ceramica ben più bassa rispetto agli altri rivestimenti (50 e 40 wt% rispettivamente nelle

polveri di partenza), come confermato anche dalle micrografie SEM che mostrano una quantità di matrice metallica (più chiara) maggiore rispetto alle altre soluzioni proposte. Relativamente al CerMet contenente NiCrAlY, esso esibisce una struttura lamellare con *splat* più schiacciati dovuti al più alto contenuto di calore del getto in fase di spruzzatura, che è anche lo stesso motivo per il quale tale rivestimento appare più poroso.

4.7. Test di *hot corrosion* e di ossidazione isoterma: descrizione della metodologia di prova

4.7.1. Test di *hot corrosion*

Il problema della *hot corrosion* è relativo all'aggressione chimica da parte dei depositi di sali, contenuti nel combustibile, sulla superficie del metallo o del rivestimento.

Per valutare le prestazioni in termini di protezione dei rivestimenti, sono state eseguite prove di corrosione ad alta temperatura volte alla simulazione di quello che può essere il processo di attacco che effettivamente avviene durante l'esercizio delle valvole. Per fare questo, i campioni rivestiti sono stati ricoperti con una miscela di sali di V_2O_5 e Na_2SO_4 ed esposti ad alta temperatura, così da ricreare le condizioni gravose riconducibili a ciò che avviene durante l'esercizio, in condizioni controllate.

I test sono stati eseguiti utilizzando una miscela composta dal 60% in peso di V_2O_5 e dal 40% in peso di Na_2SO_4 . La superficie esposta del rivestimento è stata ricoperta con una concentrazione di sali pari al 3-5 mg/cm² per ogni ciclo termico. Entrambi i valori, sia quello riguardante la composizione della miscela, sia quello relativo alla quantità di sali per unità di superficie, sono stati ricavati dalla letteratura. [3] [4] [5]

Le prove sono state eseguite a 700°C, rappresentativa della massima temperatura raggiunta sulla superficie del fungo investita dai gas di scarico. A causa della presenza di composti ad elevata tossicità, soprattutto per inalazione (in particolar modo il V_2O_5), si è provveduto all'utilizzo di un forno appositamente realizzato che permettesse di veicolare i fumi tossici attraverso una cappa aspirante (fig. 126).



Figura 126: Forno appositamente costruito per la sperimentazione

Per realizzare la deposizione omogenea della miscela di sali sulla superficie del campione è stato utilizzato uno *slurry* a base acquosa con una frazione di carica solida pari al 55,5% in peso.

Prima di eseguire il test di *hot corrosion* si è osservato, attraverso prove sperimentali, il comportamento della miscela di sali alle alte temperature. Essa, posta in forno a 700 °C per 1 ora, fonde: questo accade perché la miscela di sali è in proporzioni tali da formare un composto eutettico con un punto di fusione sensibilmente più basso rispetto a quello del Na₂SO₄. Il diagramma di equilibrio per le varie composizioni del Na₂SO₄ è riportato in figura 127, dove è possibile osservare che la miscela di Na₂SO₄-60%V₂O₅ ha la temperatura eutettica più bassa, pari a 773 K.

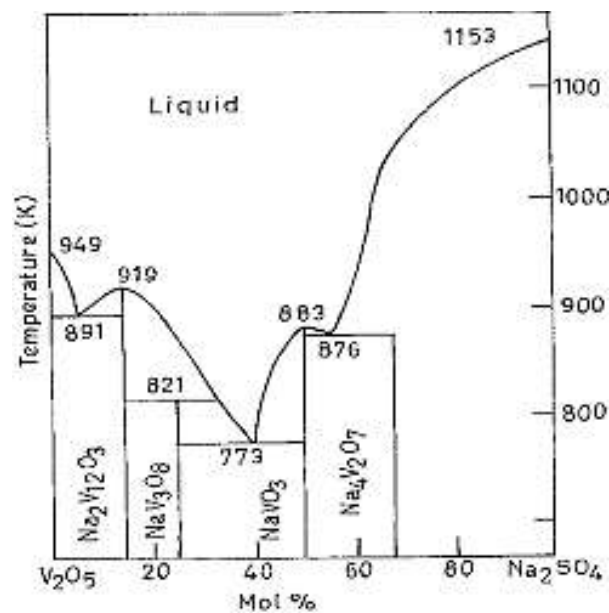


Figura 127: Diagramma di fase del sistema Na₂SO₄ - V₂O₅

Si è provveduto dunque alla protezione dell'interfaccia rivestimento-substrato attraverso l'utilizzo di due cementi resistenti alle alte temperature, che hanno permesso di mascherare il campione e, contemporaneamente, limitare la superficie esposta all'attacco dei sali ad una zona circoscritta e di diametro costante. I campioni così mascherati sono stati posizionati all'interno di coppette di allumina e, per garantire una maggiore protezione, ognuno di essi è stato protetto con cemento nella regione sottostante, non rivestita (fig. 128).

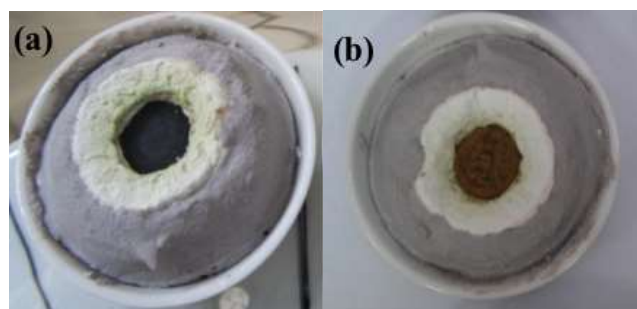


Figura 128: (a) Struttura e geometria dei campioni;(b) Struttura e geometria dei campioni rivestiti con lo slurry di sali

In base all'area libera interessata, circa 1,0 cm², è stata calcolata l'esatta quantità di *slurry* da depositare su ciascun campione.

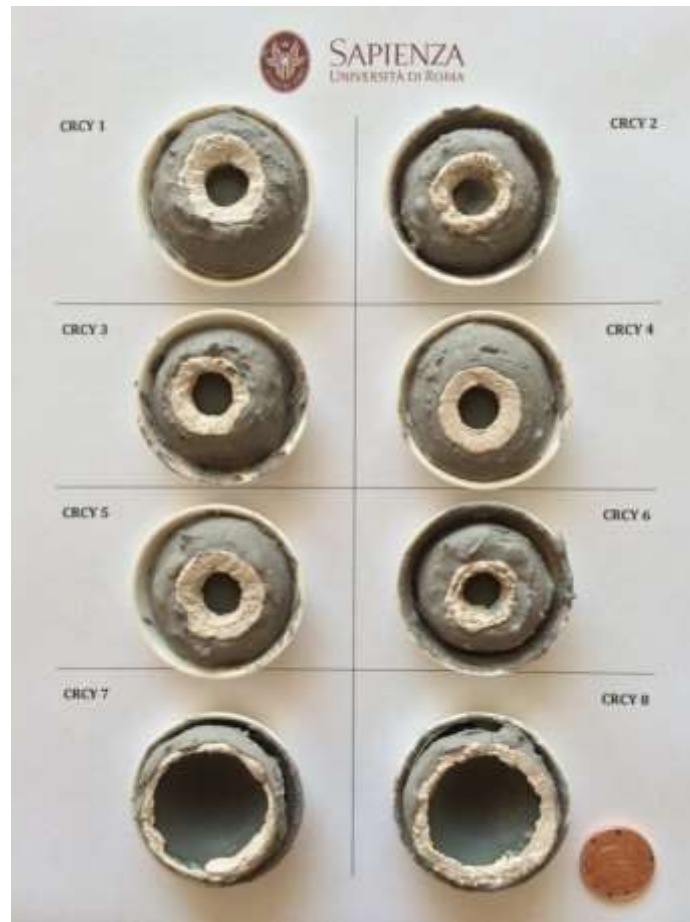


Figura 129: Campioni pronti per la prova di hot corrosion

L'organizzazione delle prove di *hot corrosion* prevede che tutti i campioni siano sottoposti ad una serie di cicli termici di diversa durata. Per ogni materiale sono stati preparati 6 campioni, uno per ogni step di caratterizzazione, più uno di riserva.

I campioni sono stati disposti in forno ad una temperatura di 700 °C per 5, 25, 50, 75 e 100 ore con ripristino dei sali all'inizio di ogni ciclo. Nello specifico sono stati eseguiti 5 cicli seguendo lo schema riportato in tabella 48:

	I ciclo	II ciclo	III ciclo	IV ciclo	V ciclo
Durata ciclo	5 h	20 h	25 h	25 h	25 h
Totale ore trattamento	5 h	25 h	50 h	75 h	100 h
Denominazione campioni	CRXX1	CRXX2	CRXX3	CRXX4	CRXX5

Tabella 48: cicli di corrosione ad elevata temperatura

Ad eccezione del 1° e del 2° ciclo, la cui durata è rispettivamente di 5 e 20 ore, i rimanenti cicli hanno avuto una durata di 25 ore. Durante ciascun ciclo i campioni sono stati esposti ad una temperatura di 700 °C, a cui ha fatto seguito una fase di raffreddamento graduale con un gradiente di 30 °C al minuto.

Dopo la deposizione della miscela corrosiva, sia all'inizio della prova che ad ogni *refill* di sali, i campioni sono stati posti su di una piastra riscaldata a 350°C per 20 minuti con l'obiettivo di rimuovere tutta l'acqua presente, lasciando sull'area esposta solo la miscela di V₂O₅ e Na₂SO₄ omogeneamente dispersa.

I rivestimenti, infine, sono stati inseriti in forno impostando una rampa di 10°C al minuto fino a raggiungere i 700 °C così da non indurre stress termici.

In figura 130 è possibile osservare il prodotto di reazione tra i sali e il cemento protettivo, che cambia colore:

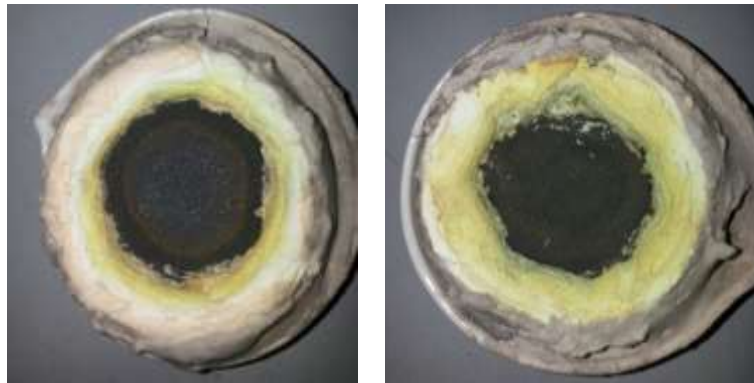


Figura 130: Campioni alla fine del ciclo: si notano le differenze cromatiche del cemento dovute alla reazione con i sali fusi

Al termine della prova di *hot corrosion*, i cementi protettivi intorno alla zona di esposizione sono stati rimossi:



Figura 131: Campioni al termine dell'intera prova di hot corrosion

In prima battuta si è proceduto a pesare i campioni prima e dopo ogni ciclo di corrosione; si è osservato tuttavia che la perdita in peso registrata a seguito della disidratazione del cemento utilizzato, è superiore al guadagno legato al processo di formazione della scaglia di ossido, quindi l'influenza del cemento è tale da rendere non affidabile il controllo delle variazioni di peso del campione.

Per quanto detto, la valutazione delle prestazioni di ciascun rivestimento è stata effettuata osservando in microscopia elettronica le microstrutture dei campioni in sezione, consentendo di elaborare una cinetica di corrosione grazie proprio all'osservazione delle scaglie formate durante i processi di *hot corrosion*. È stata inoltre condotta una campagna di analisi morfologica sui rivestimenti trattati mediante EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*, EDAX Octane SDD con software di analisi TEAM) per quantificare la crescita della scaglia di corrosione e la formazione dei prodotti di corrosione.

I campioni sottoposti ad attacco corrosivo sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica per identificare le fasi originate dalla prova di corrosione e l'eventuale residuo di sali a valle dei cicli di prova.

4.7.2. Test di ossidazione isoterma

Una seconda parte della sperimentazione ha riguardato l'ossidazione isoterma dei rivestimenti per intervalli di 5 h, 50 h e 100 h. Lo scopo di tali prove è quello di capire come reagiscono i rivestimenti in assenza di depositi aggressivi.

Per ogni tipologia di rivestimento e per il substrato sono stati utilizzati 3 campioni: un totale di 18 campioni (3 per tipologia, incluso il solo substrato) sono stati inseriti in forno a 700 °C. Per l'analisi microstrutturale post-esposizione è stato seguito lo stesso iter utilizzato per le prove di corrosione ad alta temperatura.

4.8. Risultati e discussione

Di seguito verranno illustrati nel dettaglio i risultati delle prove di *hot corrosion* e di ossidazione isoterma, al fine di stabilire la risposta di ciascun rivestimento all'azione dei sali corrosivi e dell'ossidazione a caldo rispettivamente, e allo stesso tempo di comprendere meglio il fenomeno della *hot corrosion* di tipo II.

4.8.1. Prove di hot corrosion

Una cosa che accomuna tutti i rivestimenti proposti per questa parte della sperimentazione è la presenza di un prodotto di corrosione fragile e poroso. Già dopo 5 ore di trattamento si è assistito all'accrescimento graduale di una scaglia con struttura stratificata e tendenza al distacco, e tale fenomeno è tanto più evidente quanto più lungo è il ciclo di corrosione.

4.8.1.1. Cinetica di reazione

- $Cr_3C_2 - NiCr$

Le immagini SEM nelle figure mostra i prodotti di corrosione formati sul rivestimento $Cr_3C_2 - NiCr$. Essi esibiscono una struttura abbastanza densa, lamellare e non troppo aderente allo stesso rivestimento; sulla parte più esterna della scaglia e per quasi tutta la lunghezza della zona ricoperta dalla miscela di sali, si nota la presenza di strutture cristalline aghiformi e cubiche.

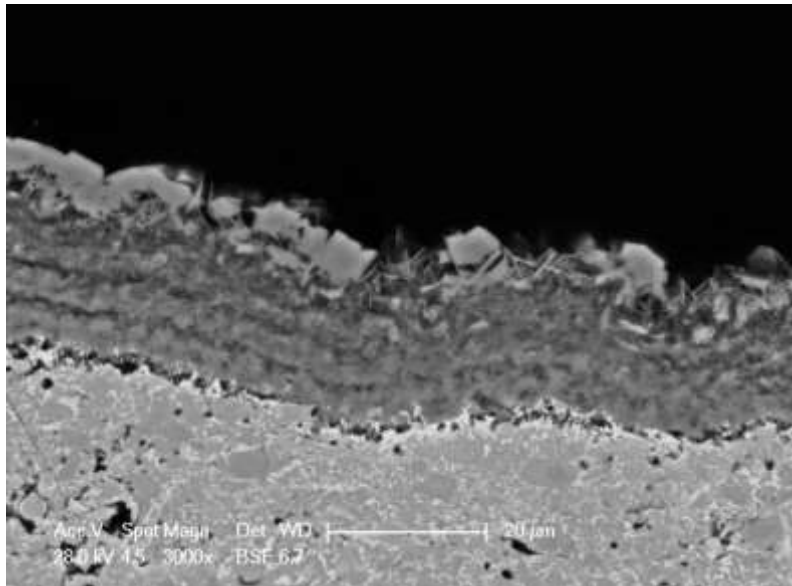


Figura 132: Immagine BSE del campione CRCZ sottoposto ad hot corrosion per 75h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ a 3000x

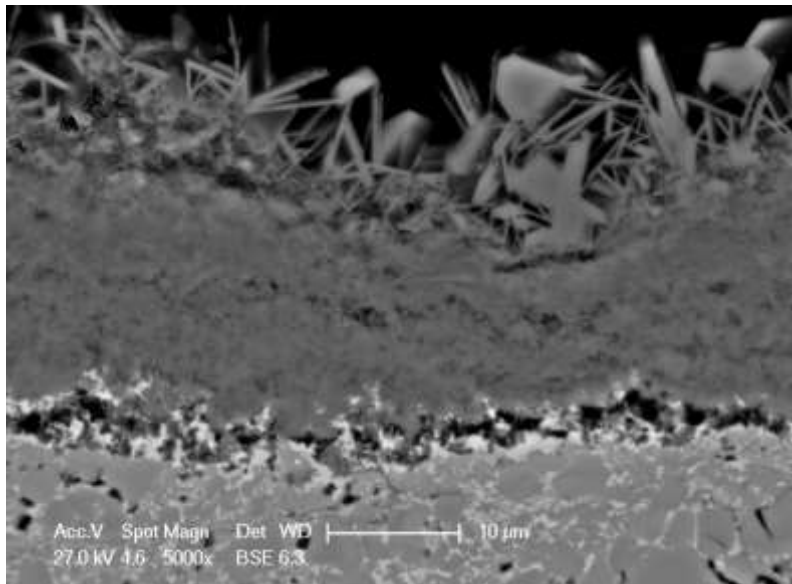


Figura 133: Immagine BSE del campione CRCZ sottoposto ad hot corrosion per 100h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ a 5000x

In figura 134 è invece mostrato l'accrescimento progressivo delle scaglie di corrosione su questo rivestimento. È possibile notare un accrescimento graduale dei prodotti di reazione all'aumentare delle ore di esposizione.

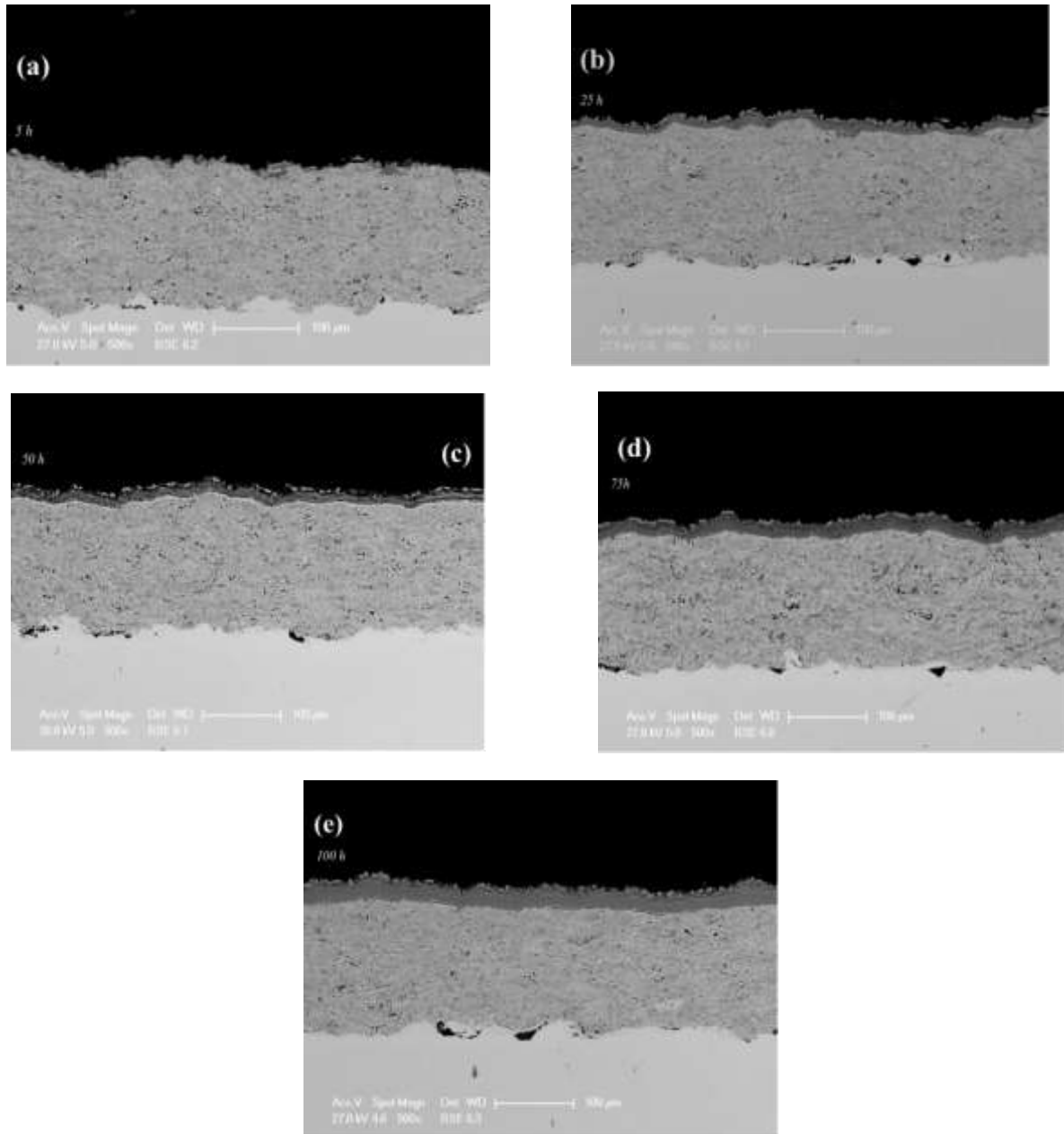


Figura 134: (a),(b),(c),(d),(e) Immagine BSE mostra la graduale crescita della scaglia, sopra il rivestimento CRCZ, all'umentare del numero delle ore

- $(Cr_3C_2 - 16Ni) - self-fusing - NiAl$

La scaglia di prodotti che si è formata a seguito del processo di *hot corrosion* e che si è gradualmente accresciuta sul CerMet a base di lega *self-fusing* mostra una struttura non ben adesa al rivestimento e tuttavia apparentemente densa:

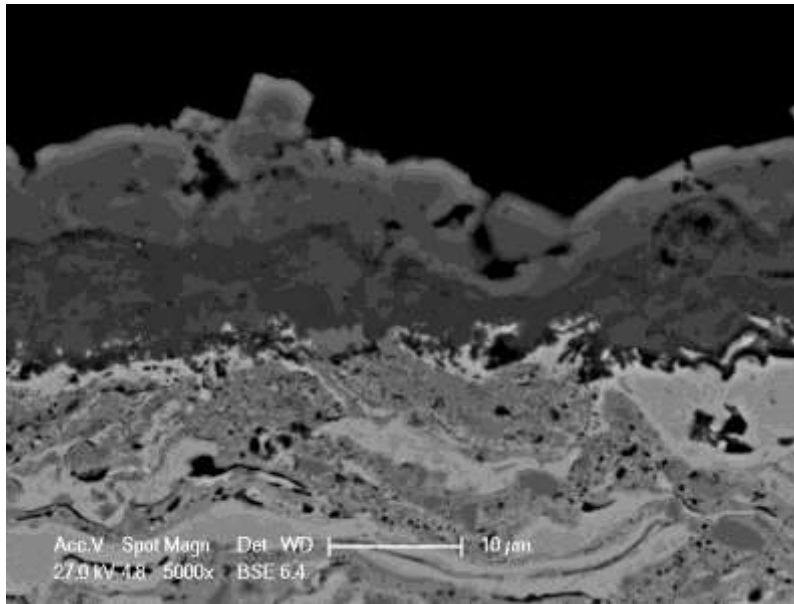


Figura 135: Immagine BSE del campione CRSF sottoposto ad hot corrosion per 25h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ 5000x

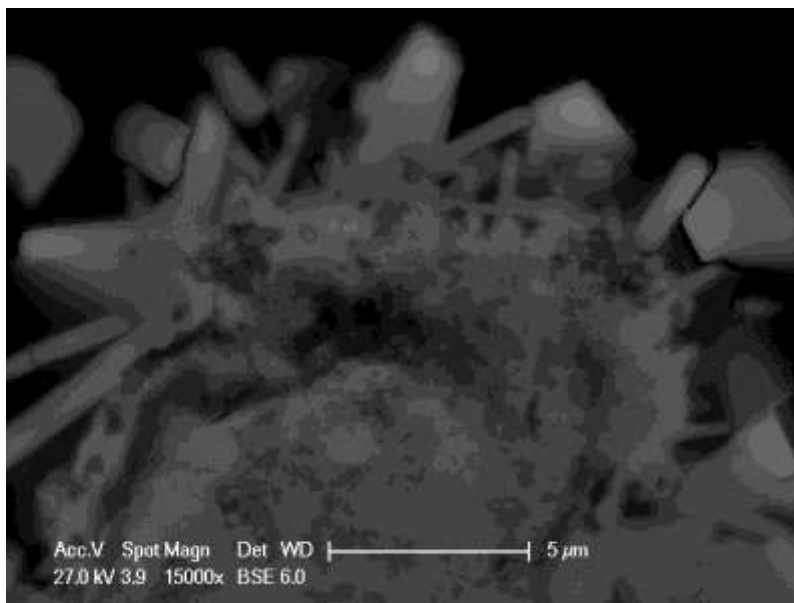


Figura 136: Immagine BSE del campione CRSF sottoposto ad hot corrosion per 75h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ 15000x

Nelle immagini seguenti è invece apprezzabile l'accrescimento di una scaglia di corrosione molto spessa, indice di una cinetica di corrosione molto rapida.

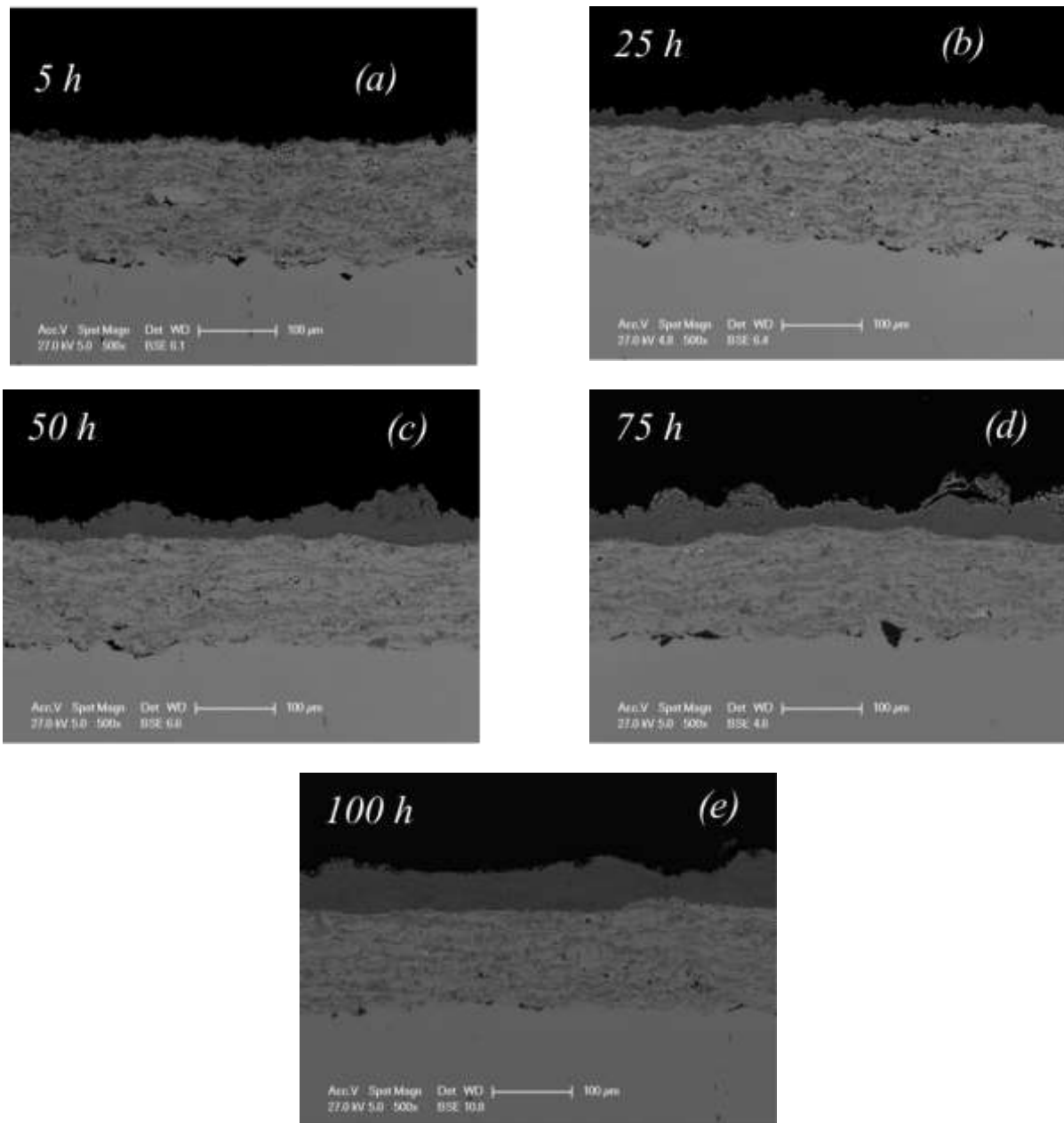


Figura 137: Immagine BSE che mostra la graduale crescita della scaglia, sopra il rivestimento CRSE, all'umentare del numero delle ore

- $Cr_3C_2 - CoNiCrAlY$

Per quanto riguarda il rivestimento $Cr_3C_2 - CoNiCrAlY$, è possibile notare in figura che i prodotti di corrosione che si sono accresciuti sulla superficie del riporto formano uno strato denso, adeso ma non coeso, in quanto presenta molte delaminazioni interne. In figura si osserva la presenza di strutture agghiformi sulla sommità della scaglia.

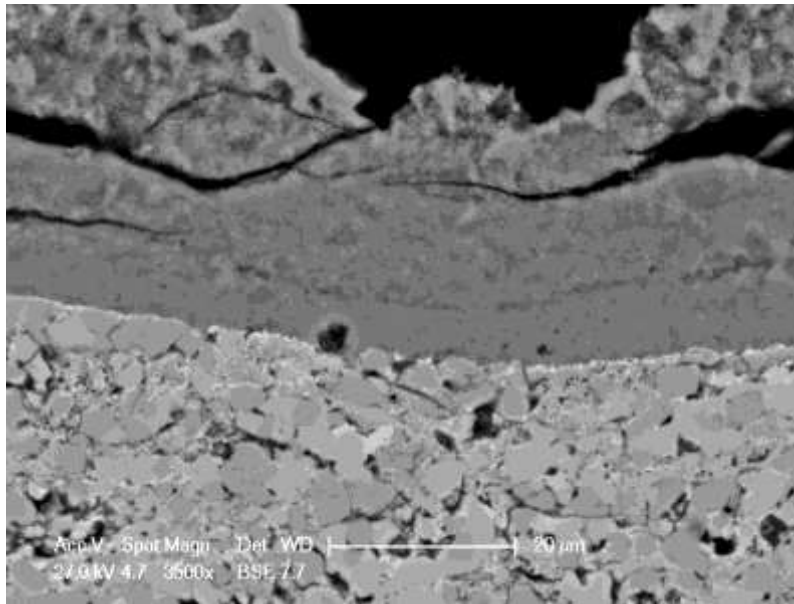


Figura 138: Immagine BSE del campione CRCY sottoposto ad hot corrosion per 100h in Na_2SO_4 -60% V_2O_5 a 3500x

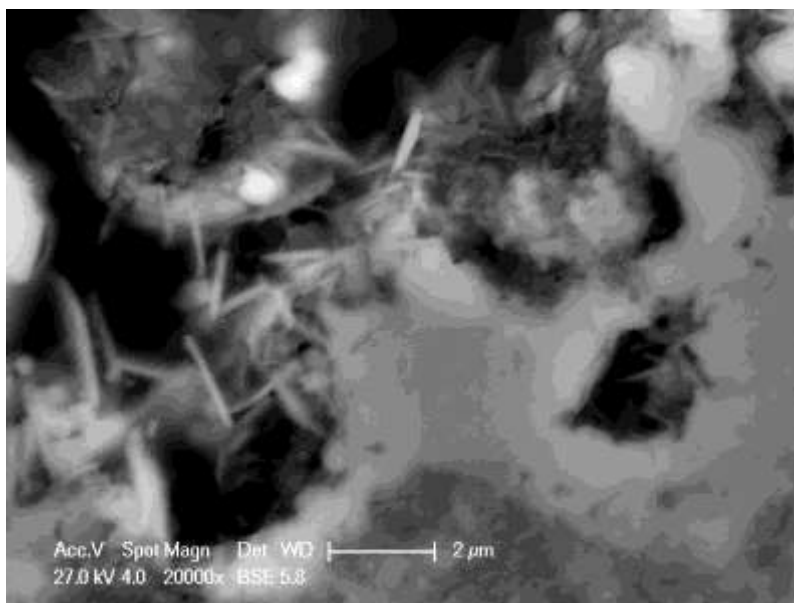


Figura 139: Immagine BSE del campione CRCY sottoposto ad hot corrosion per 25h in Na_2SO_4 -60% V_2O_5 , 20000x

Le immagini seguenti mostrano l'accrescimento progressivo e graduale della scaglia dei prodotti di corrosione all'aumentare del numero di ore di ciclo.

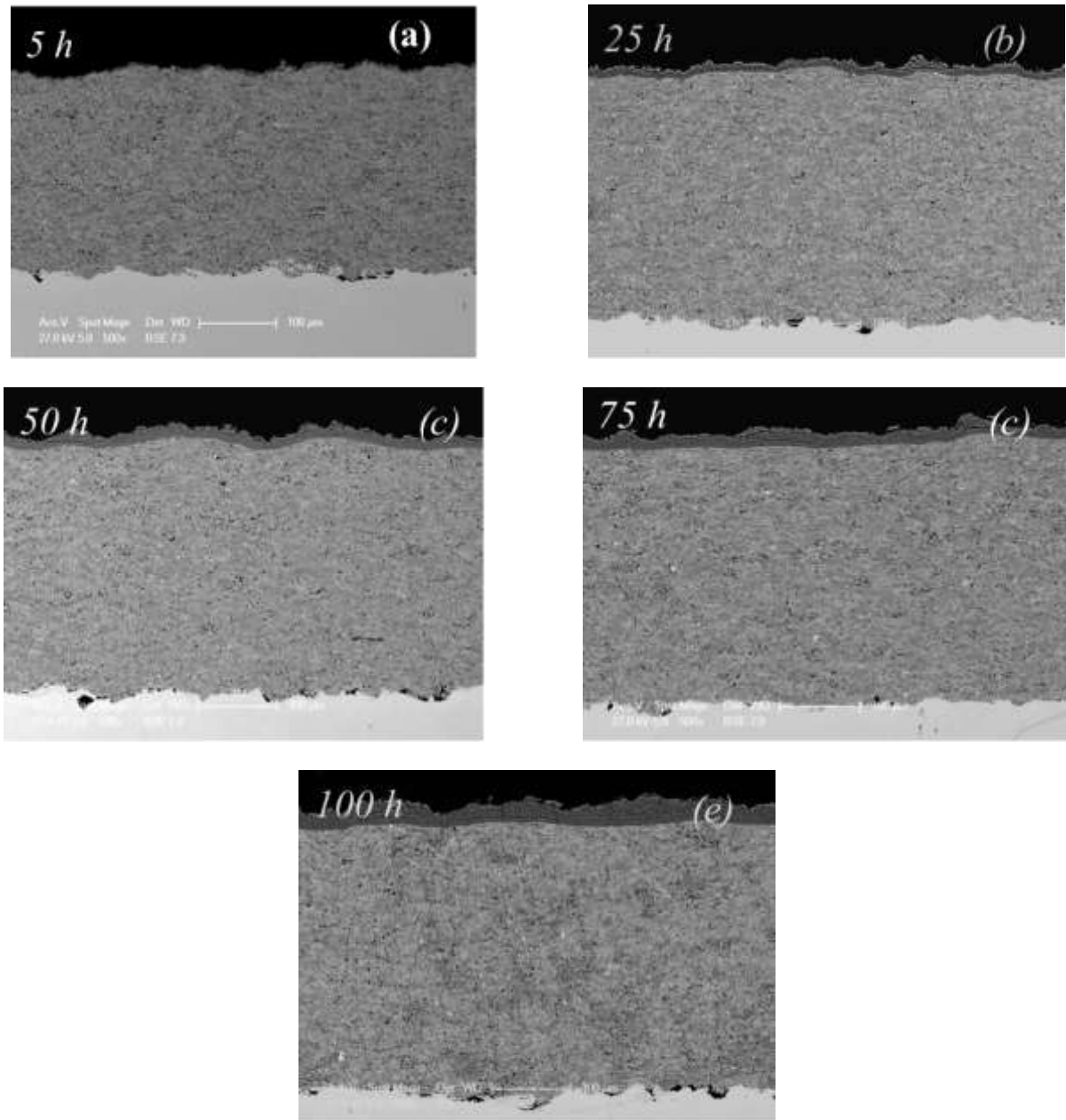


Figura 140: Immagine BSE che mostra la graduale crescita della scaglia, sul rivestimento CRCY, all'aumentare del numero delle ore

- Cr_3C_2 -NiCrAlY

Le micrografie in figura mostrano l'aderenza del film, costituito dai prodotti di corrosione, al rivestimento Cr_3C_2 -NiCrAlY. Sono evidenti diverse omogeneità, una buona aderenza al rivestimento e la presenza, anche qui, di strutture aghiformi e cubiche sullo strato più esterno del film.

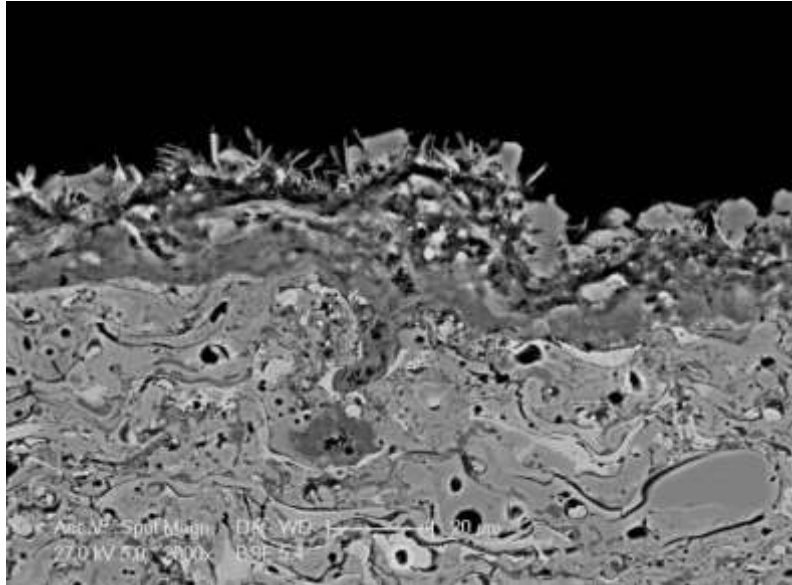


Figura 141: Immagine BSE del campione CRNY sottoposto ad hot corrosion per 75h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ 2000x

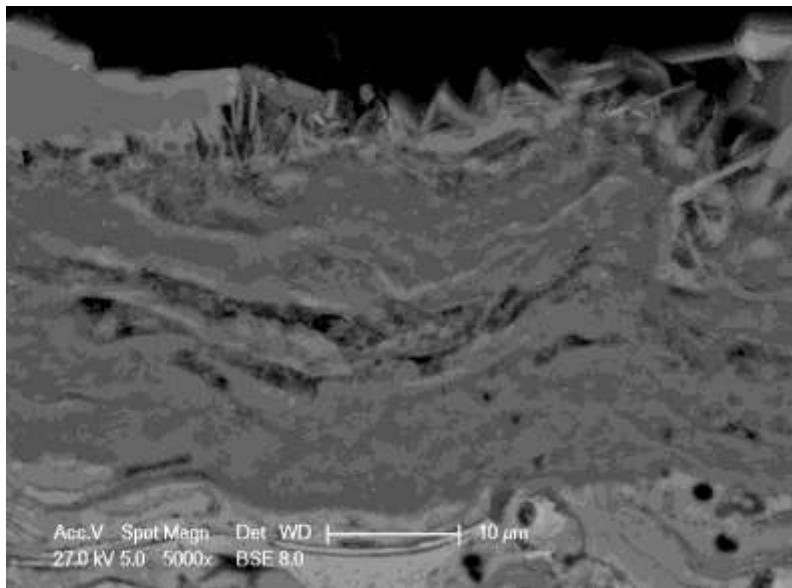


Figura 142: Immagine BSE del campione CRNY sottoposto ad hot corrosion per 100h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ 5000x

La microstruttura di questo rivestimento al procedere delle prove di corrosione è mostrata nelle immagini seguenti.

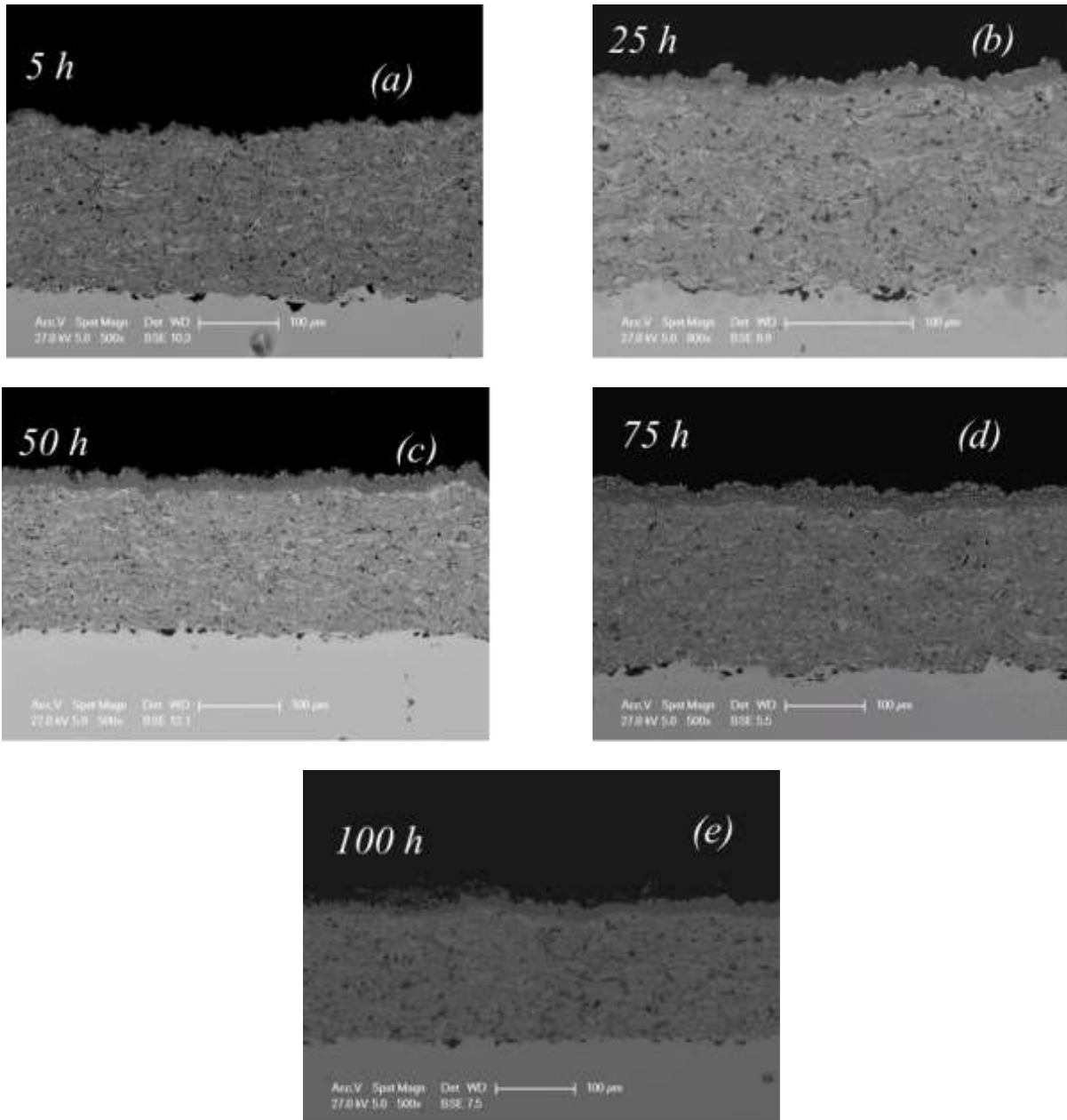


Figura 143: Immagine BSE che mostra la graduale crescita della scaglia, sopra il rivestimento CRNY, all'umentare del numero delle ore

- *NiCr- Mullite- nanoSiO₂*

Il rivestimento sperimentale ha mostrato, a seguito delle prove di *hot corrosion*, l'accrescimento di una scaglia di prodotti di corrosione ben adeso al rivestimento e caratterizzato da una morfologia eterogenea.

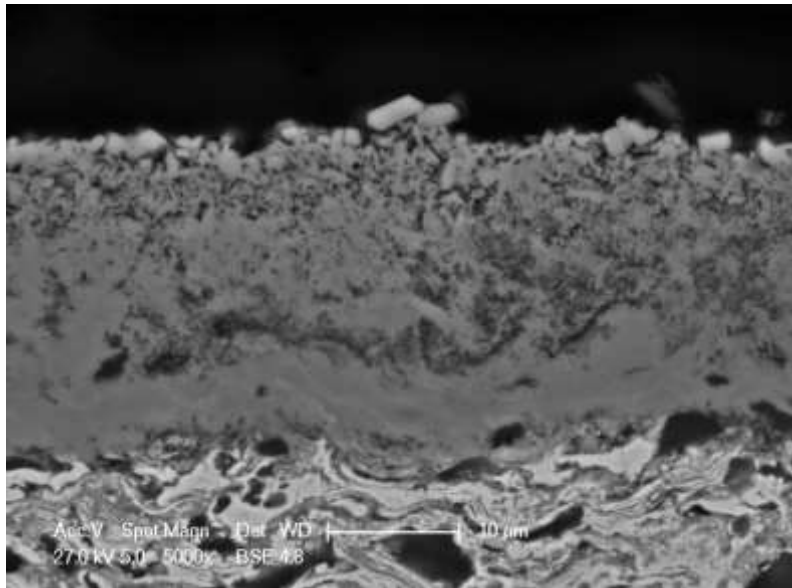


Figura 144: Immagine BSE del campione MSN sottoposto ad hot corrosion per 100h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ 5000x

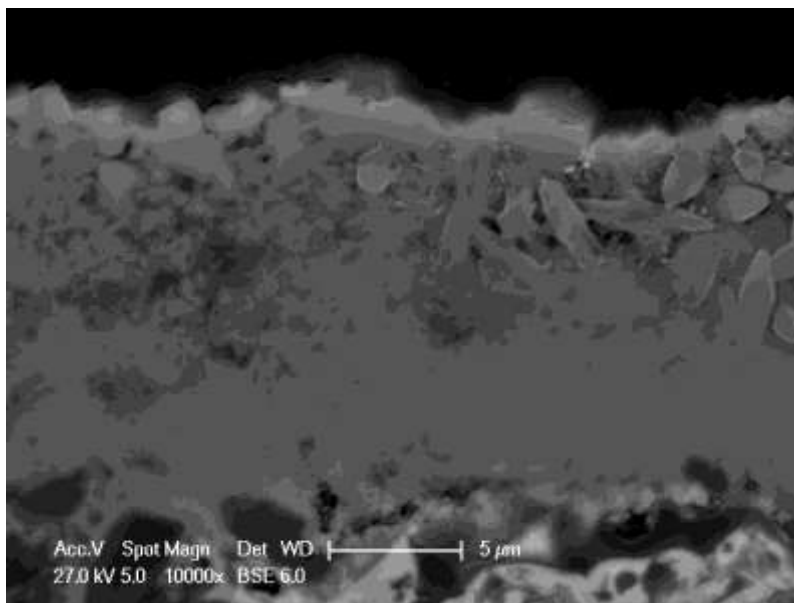


Figura 145: Immagine BSE del campione MSN sottoposto ad hot corrosion per 75h in Na₂SO₄-60%V₂O₅ 10000x

Per quanto riguarda la cinetica di corrosione, si assiste alla crescita progressiva di una scaglia piuttosto spessa.

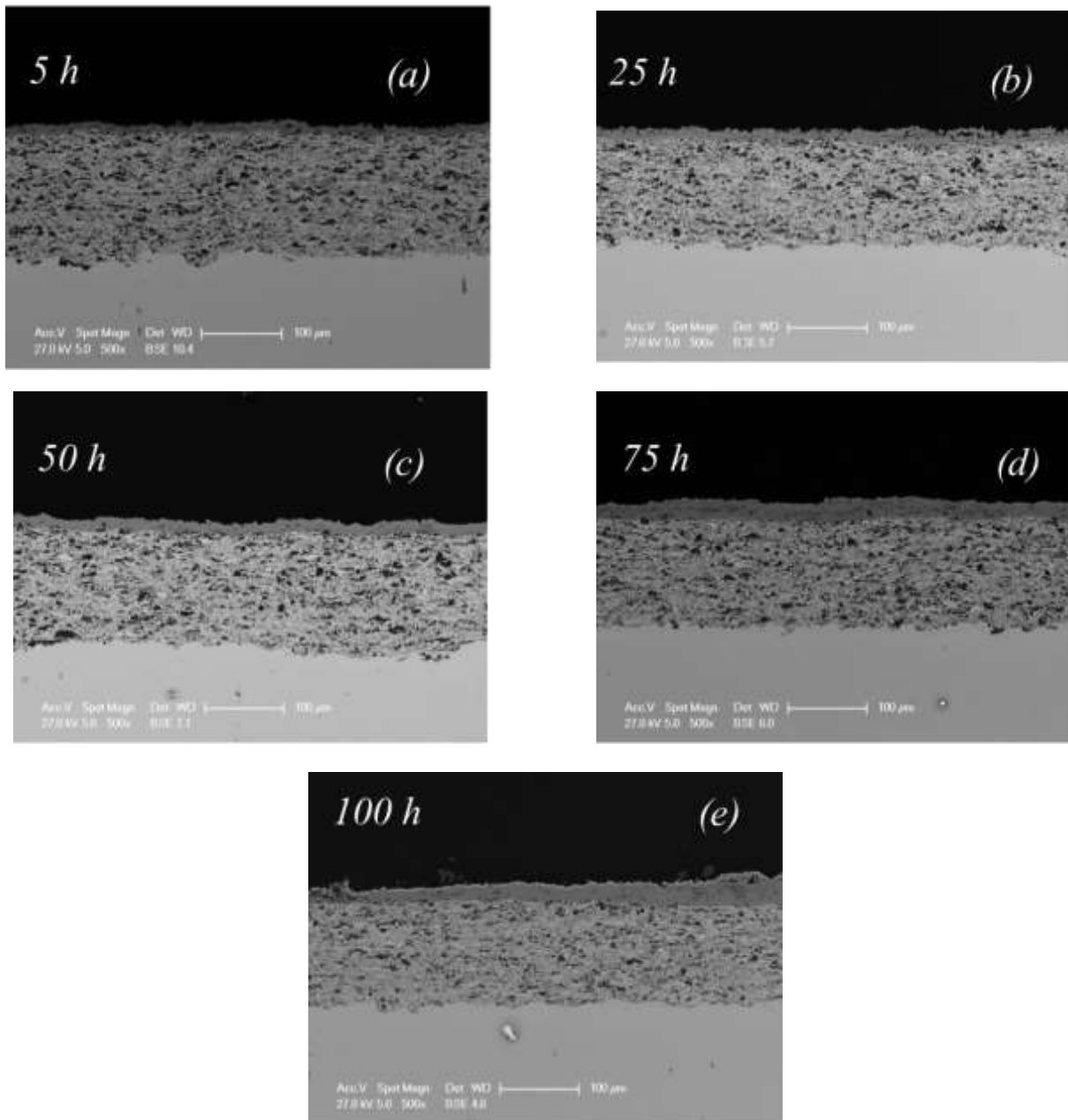


Figura 146: Immagine BSE che mostra la graduale crescita della scaglia, sopra il rivestimento MSN, all'umentare del numero delle ore

- *Substrato*

Per completezza è stata eseguita una prova anche sul substrato in Nimonic 80A tal quale. Anche in questo caso emerge chiaramente una stratificazione e disomogeneità del deposito dei prodotti di corrosione, accresciutosi con l'aumentare del monte ore dei cicli. Inoltre è possibile osservare l'azione di attacco sul substrato vergine.

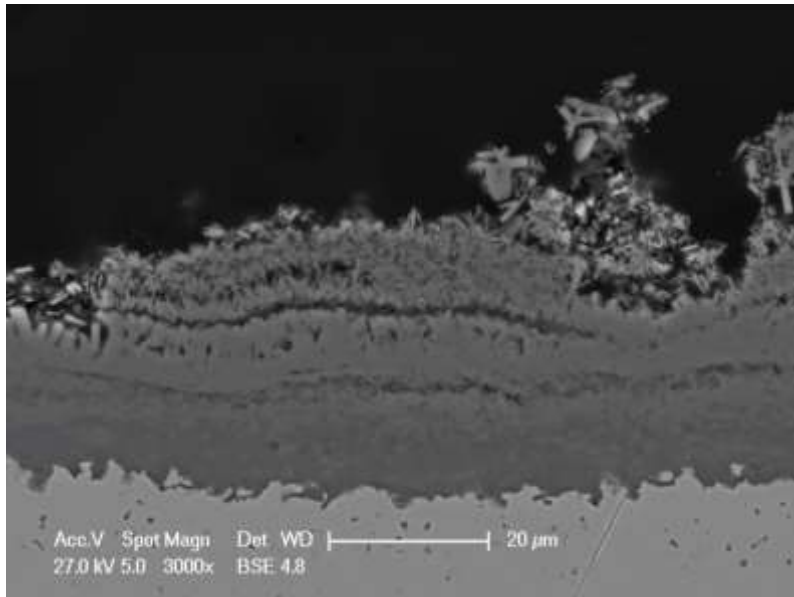


Figura 147: Immagine BSE del campione SUB sottoposto ad hot corrosion per 100h in Na_2SO_4 -60% V_2O_5 3000x

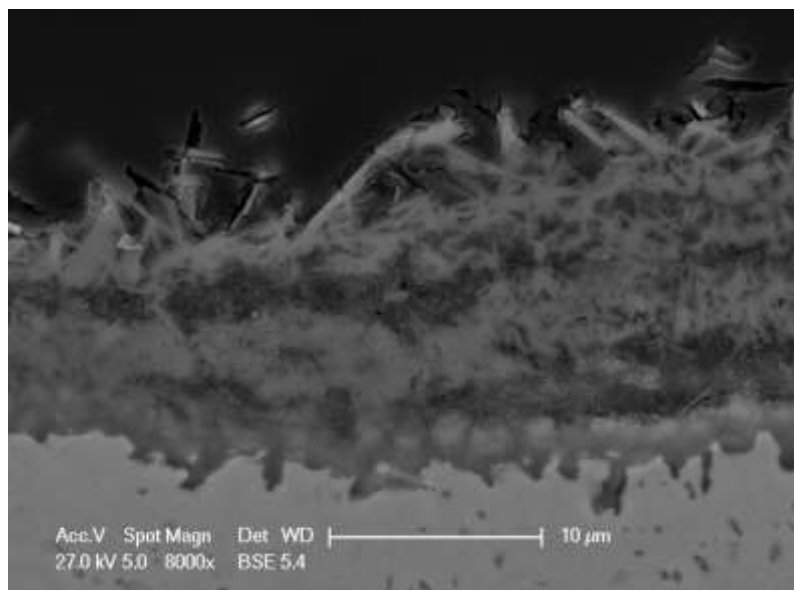


Figura 148: Immagine BSE del campione SUB sottoposto ad hot corrosion per 25h in Na_2SO_4 -60% V_2O_5 5000x

L'evoluzione della scaglia di corrosione per ciclo è mostrata nelle immagini di figura 149.

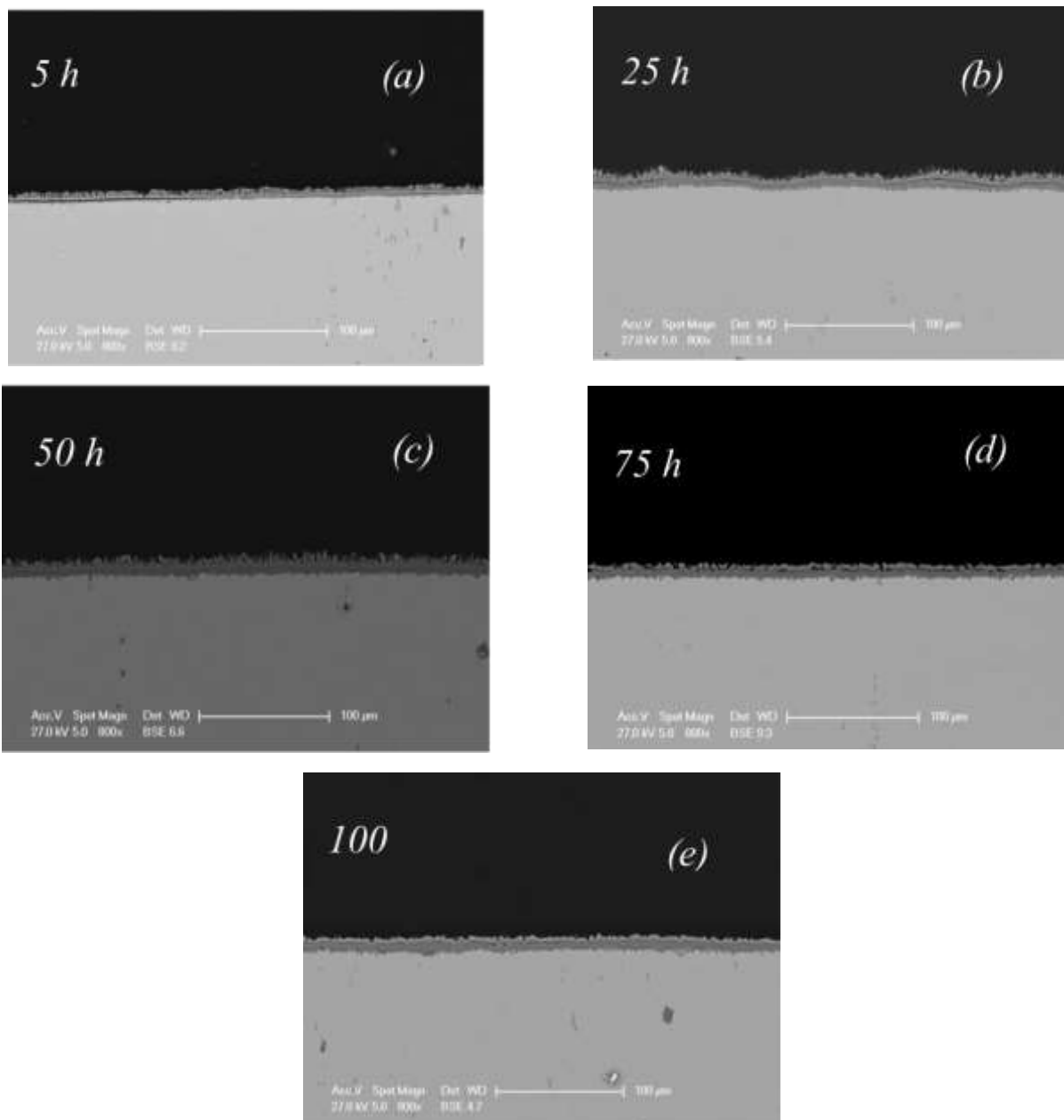


Figura 149: Immagine BSE che mostra la graduale crescita della scaglia, sopra il substrato, all'aumentare del numero delle ore

La misurazione dello spessore della scaglia di corrosione nel tempo per ogni rivestimento proposto ha prodotto il seguente grafico:

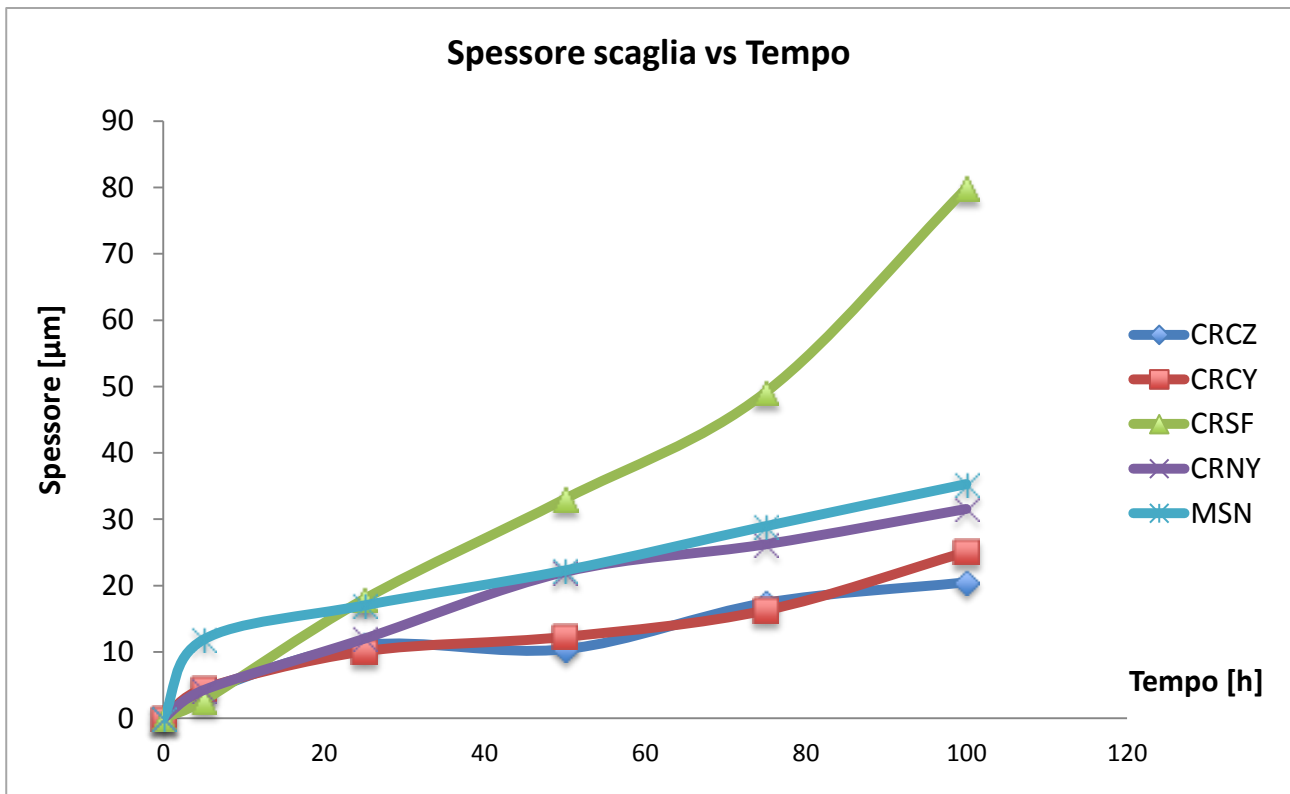


Figura 150: Andamenti dell'evoluzione della scaglia di ossido nel tempo

Come già osservato, lo spessore della scaglia ha un andamento sempre crescente nel tempo per tutte le tipologie di rivestimento proposte in questa parte della sperimentazione. Lo spessore dello strato accresciuto sul rivestimento contenente lega *self-fusing* è di gran lunga maggiore rispetto allo spessore degli altri strati (che è invece compreso in un intervallo di 10÷30 µm), seguito dallo spessore dello strato accresciuto sul rivestimento sperimentale a base di mullite. Tali depositi sono caratterizzati da un contenuto di matrice metallica maggiore rispetto agli altri CerMet, ed è probabilmente la causa della relativamente minore resistenza ai fenomeni corrosivi. I materiali che, invece, esibiscono il minore accrescimento della scaglia sono quelli contenenti NiCr e CoNiCrAlY, depositati per HVOF e caratterizzati da un elevato contenuto di fase ceramica. Per quanto riguarda il rivestimento depositato con APS, a base di NiCrAlY, la sua relativamente elevata porosità è probabilmente responsabile della cinetica di corrosione più rapida. È però importante osservare che la risposta ai test di *hot corrosion* di tale rivestimento e di quello innovativo contenente mullite sono perfettamente confrontabili nonostante quest'ultimo abbia il più alto contenuto di matrice metallica (anche rispetto al rivestimento con lega *self-fusing*). È importante notare che è stato omesso l'andamento del substrato perchè in apparente controtendenza rispetto ai rivestimenti: tale comportamento è tuttavia spiegato dal fatto che la scaglia formatasi sulla lega a seguito della corrosione ha subito forti delaminazioni che hanno portato al distacco degli strati più esterni dei prodotti di reazione.

4.8.1.2. Analisi diffrattometrica

Come già visto nel Capitolo 3, l'analisi diffrattometrica consente di indagare la composizione della superficie del campione analizzato, identificando le fasi in esso presenti. Nello specifico caso di questa parte della sperimentazione, la diffrattometria è funzionale a stabilire quali sono i prodotti di reazione conseguenti le prove di *hot corrosion* e l'eventuale presenza di residui non reagiti.

L'analisi è stata condotta sui campioni tal quali (spettro blu, in basso) e su quelli dopo 100 ore a 700 °C in Na₂SO₄-V₂O₅ (spettro rosso, in alto).

- Cr₃C₂ - NiCr

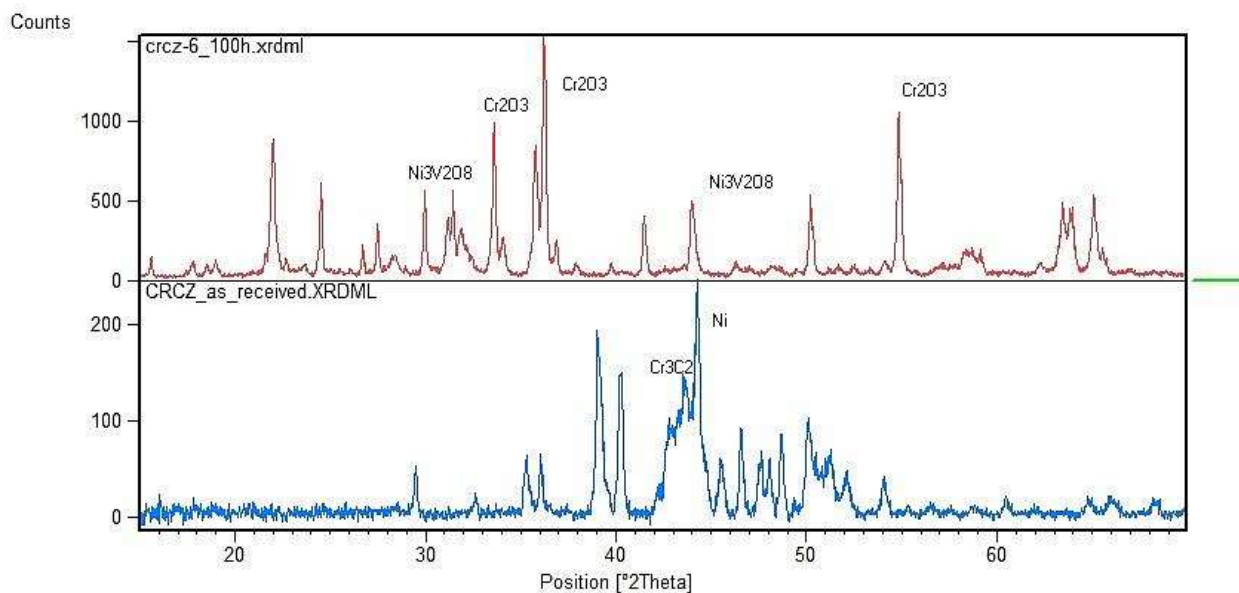


Figura 151: Confronto degli spettri del campione CRCZ sottoposto ad hot corrosion per 100 ore ed il campione rivestito

Lo spettro del campione tal quale mostra sia i picchi relativi alla matrice metallica (soluzione del Cr nel Ni), sia quelli del rinforzo ceramico.

I diagrammi relativi al campione corrosivo, come prevedibile, si caratterizzano dalla presenza di un maggior numero di fasi al termine dell'intero trattamento termico come l'ossido di cromo ed i vanadiati di nichel.

- $(Cr_3C_2 - 16Ni) - self-fusing - NiAl$

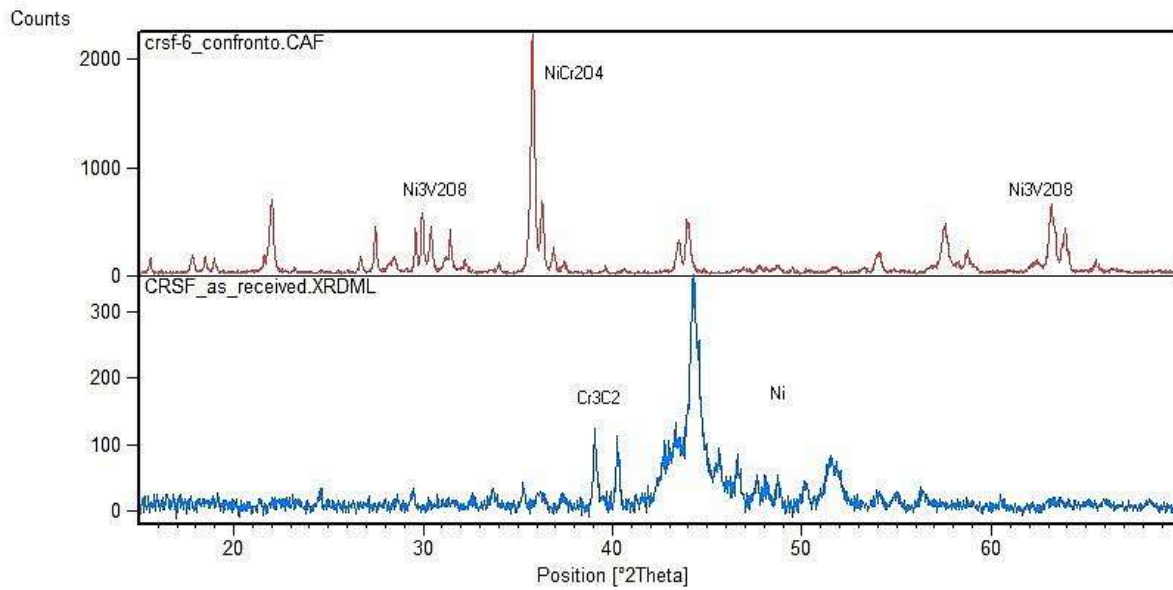


Figura 152: Confronto degli spettri del campione CRSF sottoposto ad hot corrosion a 100 ore ed il campione tal quale

Dall'osservazione dei picchi per il rivestimento a base di lega *self-fusing* emerge come vi sia un impoverimento del contenuto di Ni e Cr_3C_2 a favore della formazione di $Ni_3V_2O_8$ e di $NiCr_2O_4$.

- $Cr_3C_2 - CoNiCrAlY$

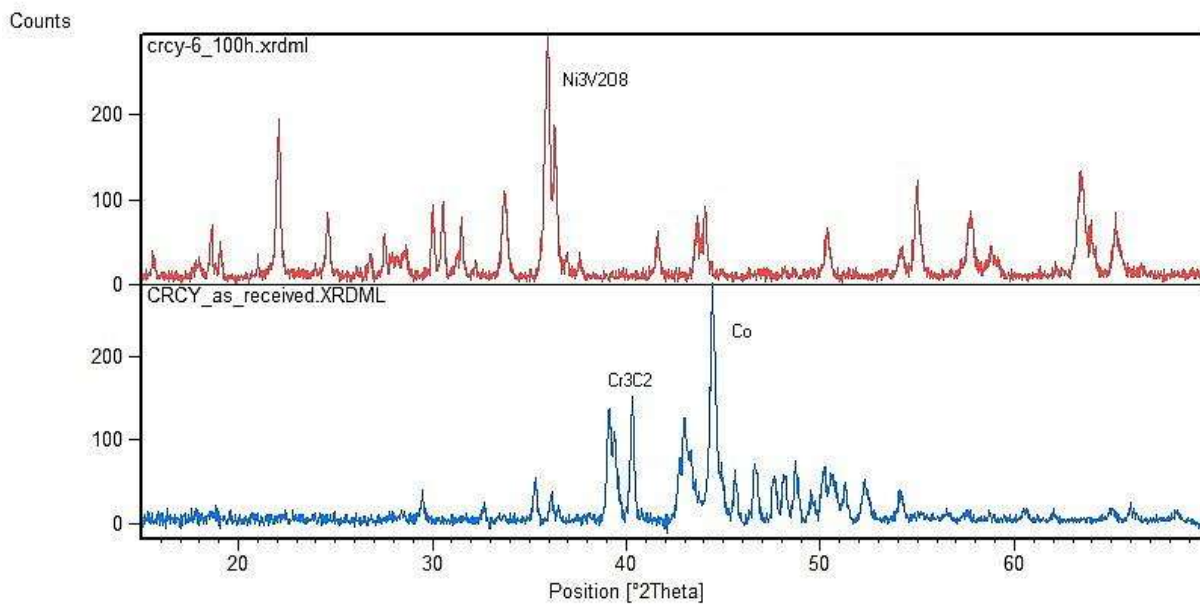


Figura 153: Confronto degli spettri del campione CRCY sottoposto ad hot corrosion per 100 ore ed il campione rivestito

I picchi individuati nel campione tal quale appartengono al cobalto e ai carburi di cromo. Al termine delle prove di *hot corrosion*, sul rivestimento contenente lega CoNiCrAlY è stata rilevata la presenza dei vanadiati di nichel, $Ni_3V_2O_8$.

- Cr_3C_2 - NiCrAlY

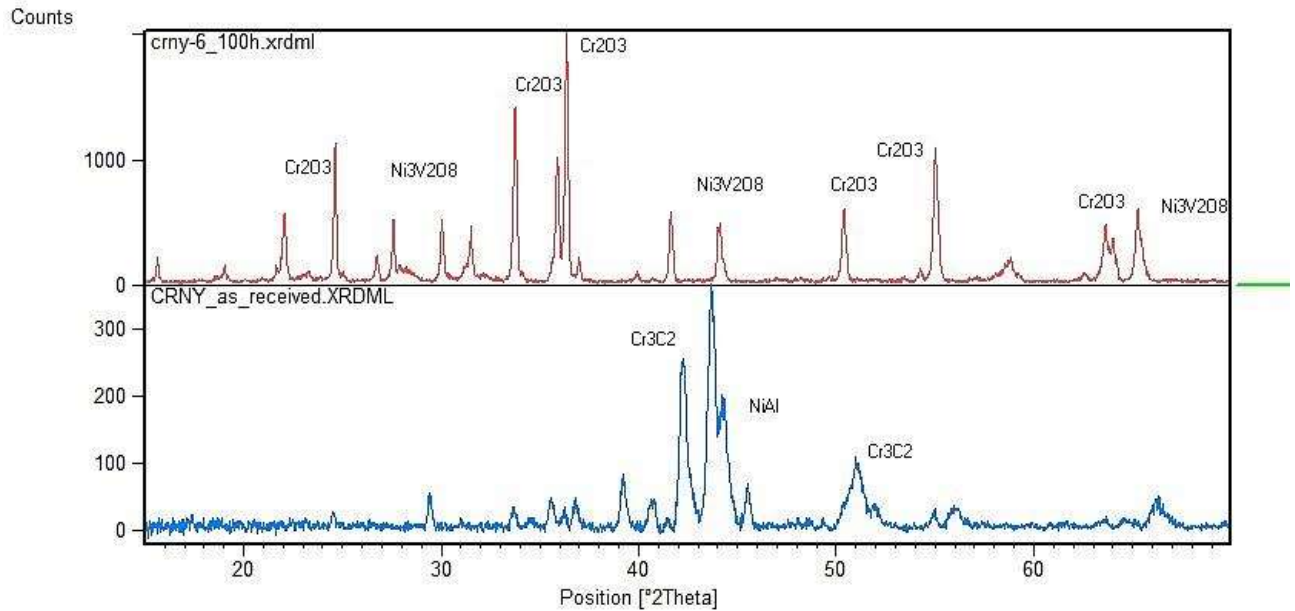


Figura 154: Confronto degli spettri del campione CRNY sottoposto ad hot corrosion a 100 ore ed il campione semplicemente rivestito

Dal confronto dei picchi relativi al campione tal quale e a quello sottoposto a 100 ore di test di *hot corrosion*, emerge la formazione del Cr_2O_3 e $Ni_3V_2O_8$ a discapito del Cr_3C_2 e del NiAl.

- *NiCr- Mullite- nanoSiO₂*

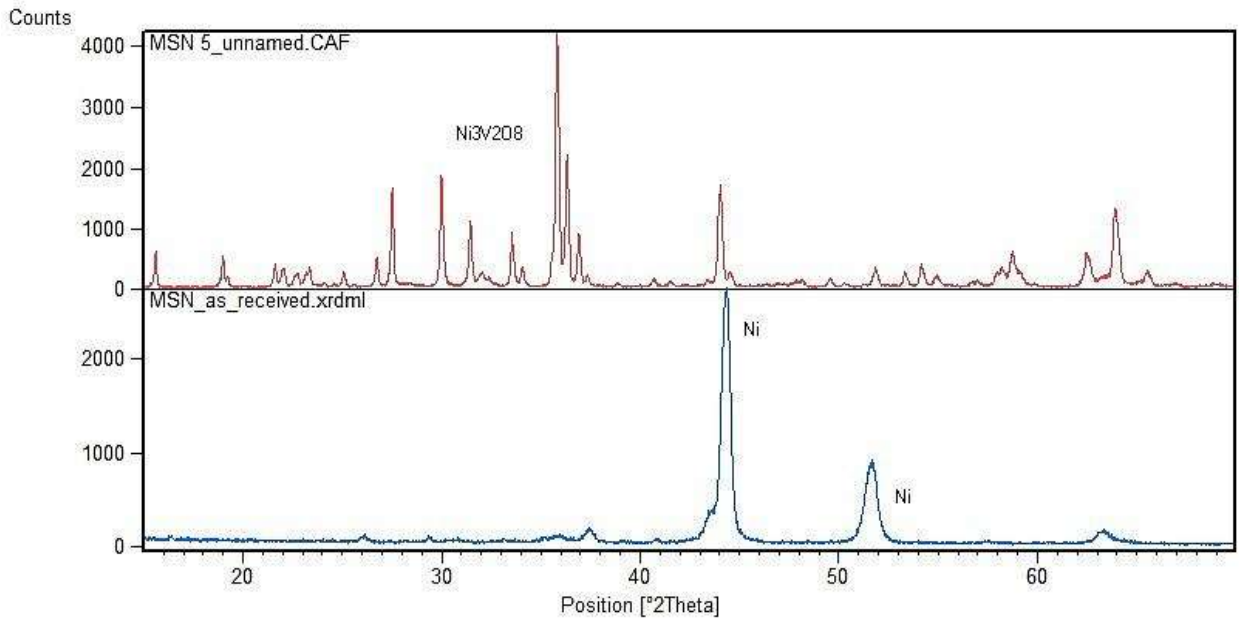


Figura 155: Confronto degli spettri del campione MSN sottoposto ad hot corrosion a 100 ore ed il campione rivestito

Il campione con composizione sperimentale dopo 100 h di *hot corrosion* mostra picchi di Ni e Ni₃V₂O₈; la presenza di quest'ultimo è importante perché indica come abbia reagito il vanadio con i componenti del rivestimento. Non si individua nessun picco relativo alla fase V₂O₅.

- *Substrato*

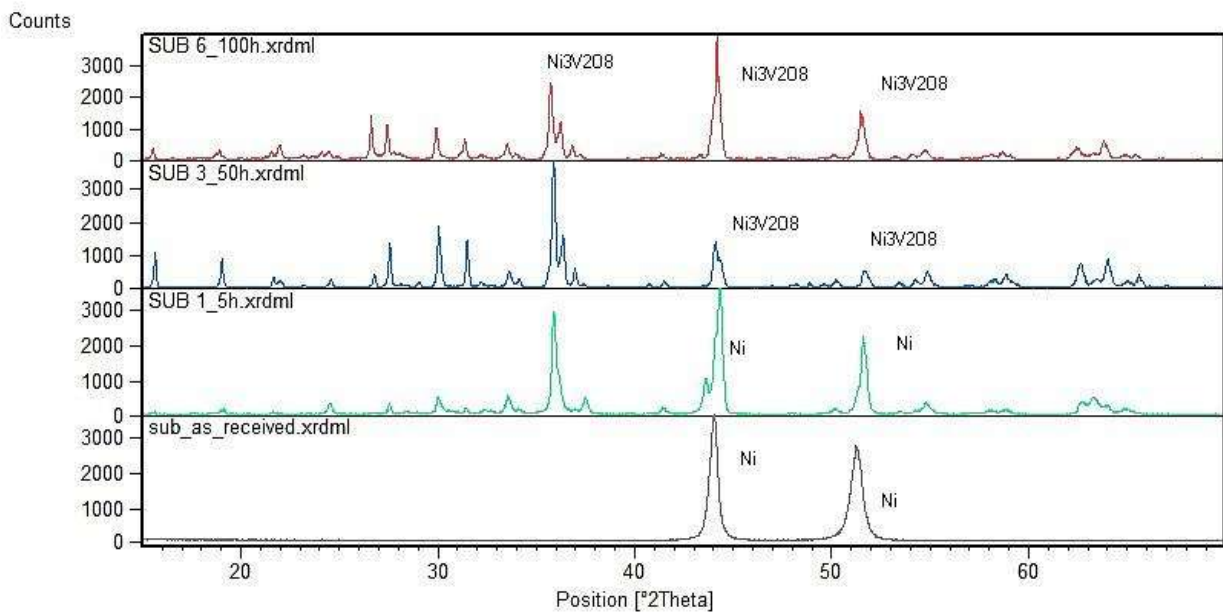


Figura 156: Confronto degli spettri del substrato vergine e sottoposto ad hot corrosion per 5, 50 e 100 ore

L'analisi XRD mostra la progressiva crescita dei picchi relativi ai vanadiati di nichel a scapito del Ni metallico del campione. Si assiste inoltre alla formazione di ossido di cromo ed ossido di nichel, non sono visibili picchi relativi a Na_2SO_4 e V_2O_5 .

Il risultato dell'analisi XRD dei rivestimenti utilizzati per la presente sperimentazione mostrano chiaramente che non solo non ci sono residui dei reagenti a seguito delle prove di *hot corrosion*, ma anche che i sali hanno reagito completamente con i rivestimenti, dando luogo alla formazione di vanadiati di nichel e di ossidi di cromo.

4.8.1.3. Analisi morfologica e composizionale

L'analisi morfologica e composizionale dei rivestimenti analizzati, condotta con l'utilizzo dell'EDS, ha fornito la composizione chimica della scaglia dei prodotti di reazione. In particolare, sono state eseguite analisi puntuali, di linea e mappe composizionali sui campioni esposti per 25 e 100 ore.

- $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$

In figura è rappresentata la scaglia dei prodotti di corrosione accresciutasi sul rivestimento dopo 100 h di *hot corrosion*. Appaiono evidenti le strutture cristalline aghiformi e cubiche formatesi sulla sommità della scaglia.

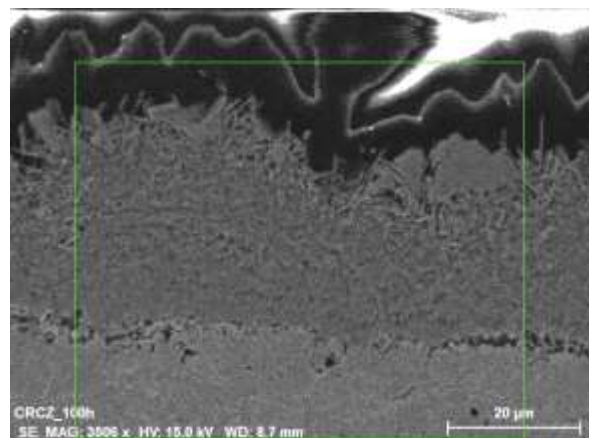


Figura 157: Area selezionata per l'analisi EDS

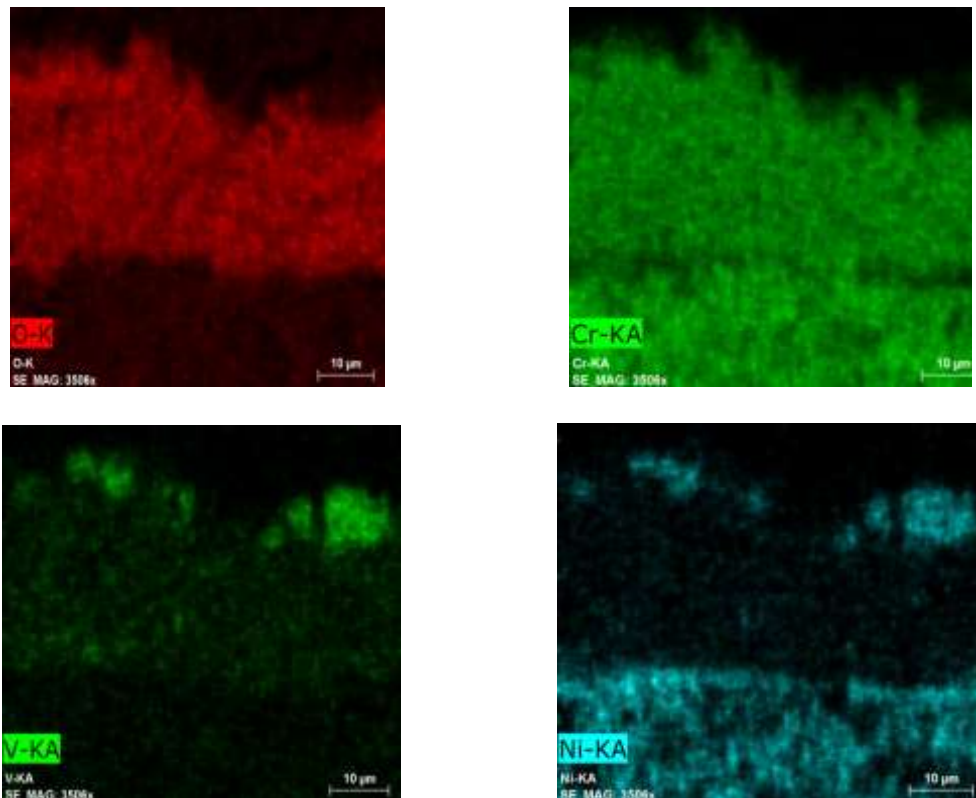


Figura 158: Mappe degli elementi presenti nella scaglia del rivestimento CRCZ 100 ore

A seguito dell'osservazione delle mappe composizionali riportate nelle immagini l'ossigeno ed il cromo evidenziano una analoga distribuzione in corrispondenza della scaglia analizzata: ciò indica, per il rivestimento Cr_3C_2 - NiCr sottoposto a 100 ore di trattamento, la formazione di un ossido di cromo relativamente denso; il cromo, ovviamente, è presente anche nella parte sottostante la scaglia insieme al nichel. Le strutture cristalline cubiche sull'estremità superiore della scaglia corrispondono a vanadiati di nichel. L'analisi composizionale del rivestimento sottoposto a 25 h di test è riportata di seguito:

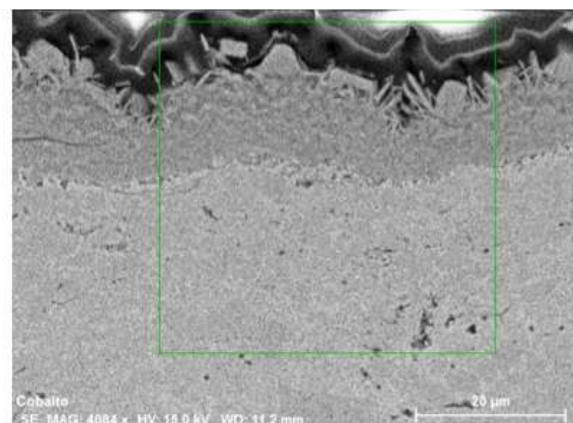


Figura 159: Individuazione dell'area specifica per l'analisi EDS

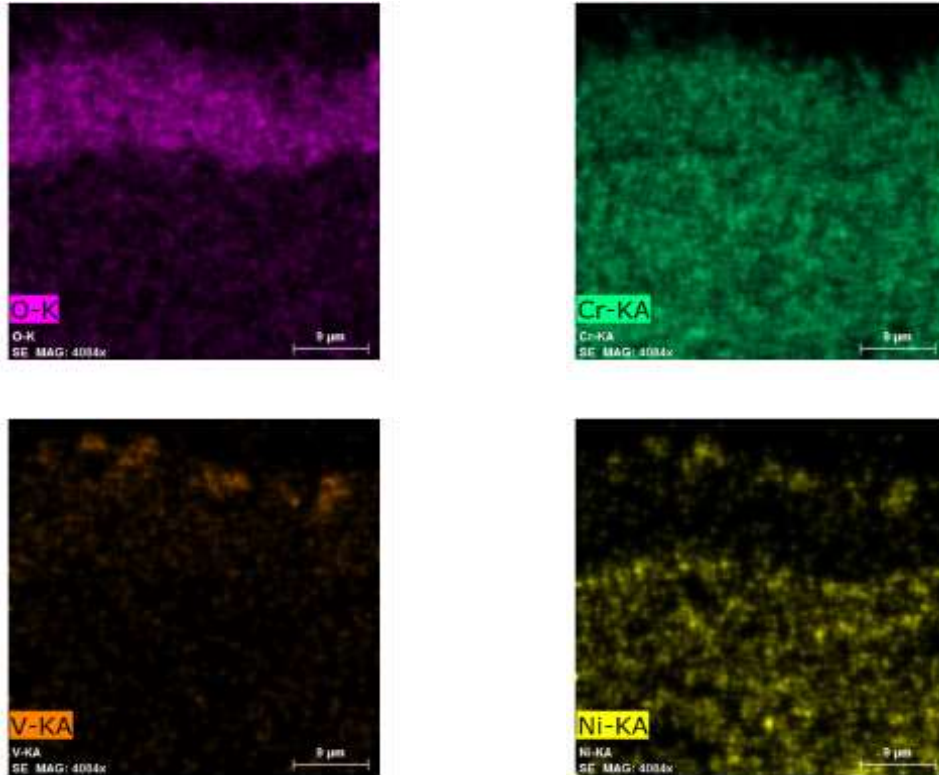


Figura 160: Mappe relative agli elementi presenti nel rivestimento CRCZ dopo 25 ore di trattamento termico

Gli elementi maggiormente presenti sono il cromo, il vanadio ed il nichel. È evidente la formazione di ossido di cromo anche sulle strutture cristalline aghiformi, mentre l'estremità della scaglia vede la presenza di vanadio e nichel.

L'analisi di linea conferma la predominanza di ossido di cromo all'interno dello strato di ossido e sulle strutture aghiformi, mentre le strutture cubiche sono vanadiate di nichel:

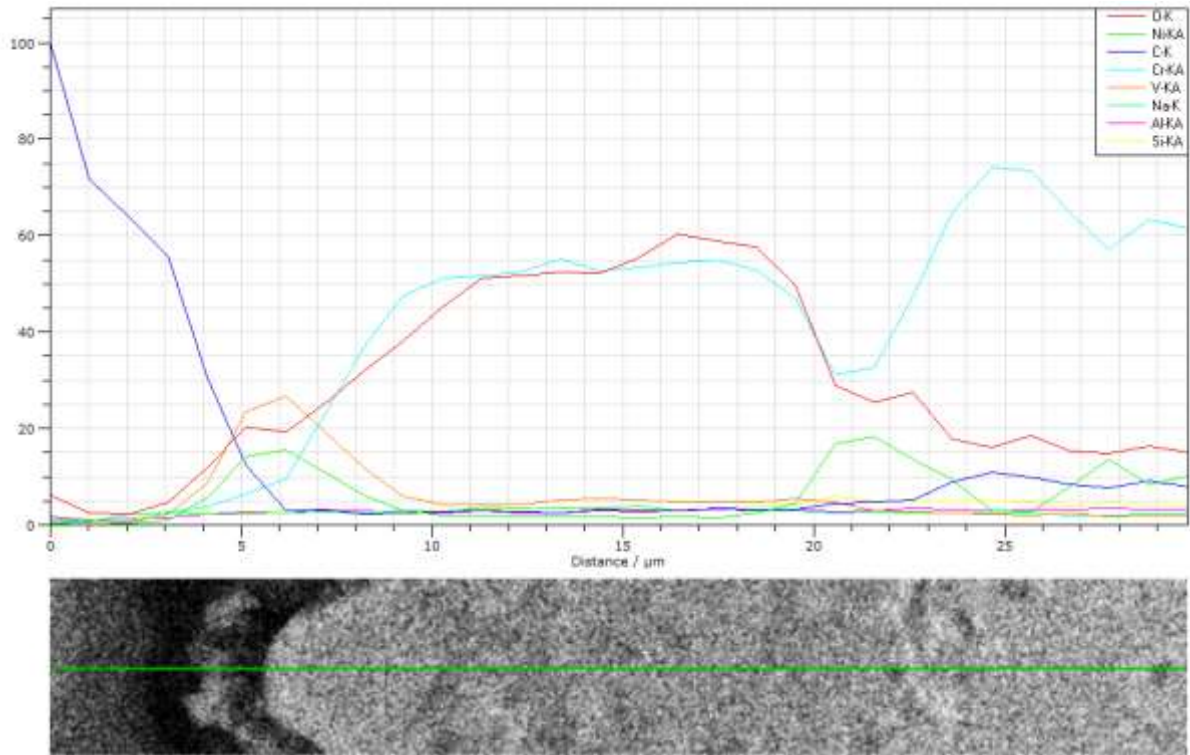
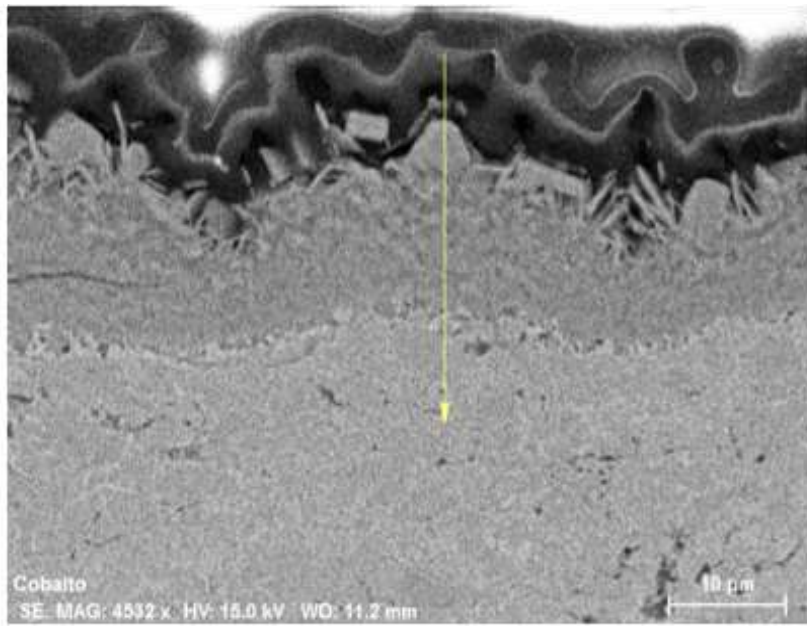


Figura 161: Analisi di linea

- (Cr_3C_2-16Ni) – *self-fusing* – $NiAl$

Come già visto, su questo tipo di rivestimento avviene l'accrescimento di una scaglia molto spessa. Le immagini che seguono mostrano le mappe eseguite sul campione esposto all'azione corrosiva per un ciclo di 100 h.

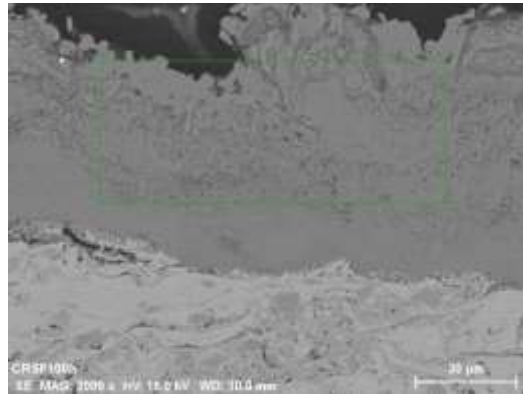


Figura 162: Individuazione dell'area specifica per l'analisi EDS

Mediante le mappe composizionali è stata evidenziata un'area ricca di ossido di cromo, ma si osserva la presenza di altri elementi quali cobalto, nichel e vanadio.

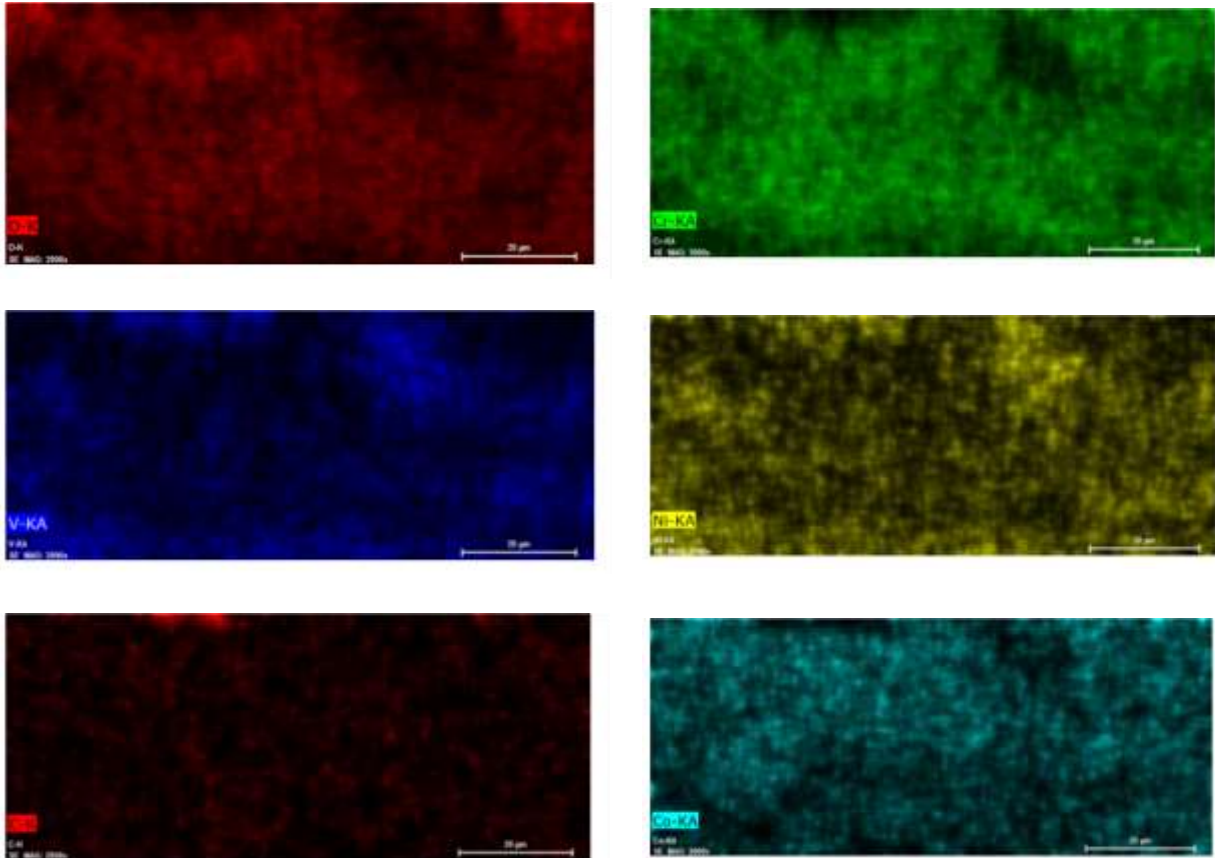


Figura 163: Mappe relative agli elementi presenti nel rivestimento CRSF dopo 100 ore di trattamento termico

Nel dettaglio si osserva una distribuzione disomogenea di cobalto. L'andamento del vanadio e del nichel sono simili, testimonianza della formazione di vanadiati di nichel. A seguito dell'analisi di linea, si conferma la formazione di una scaglia di ossido di cromo sul rivestimento con lega *self-fusing*.

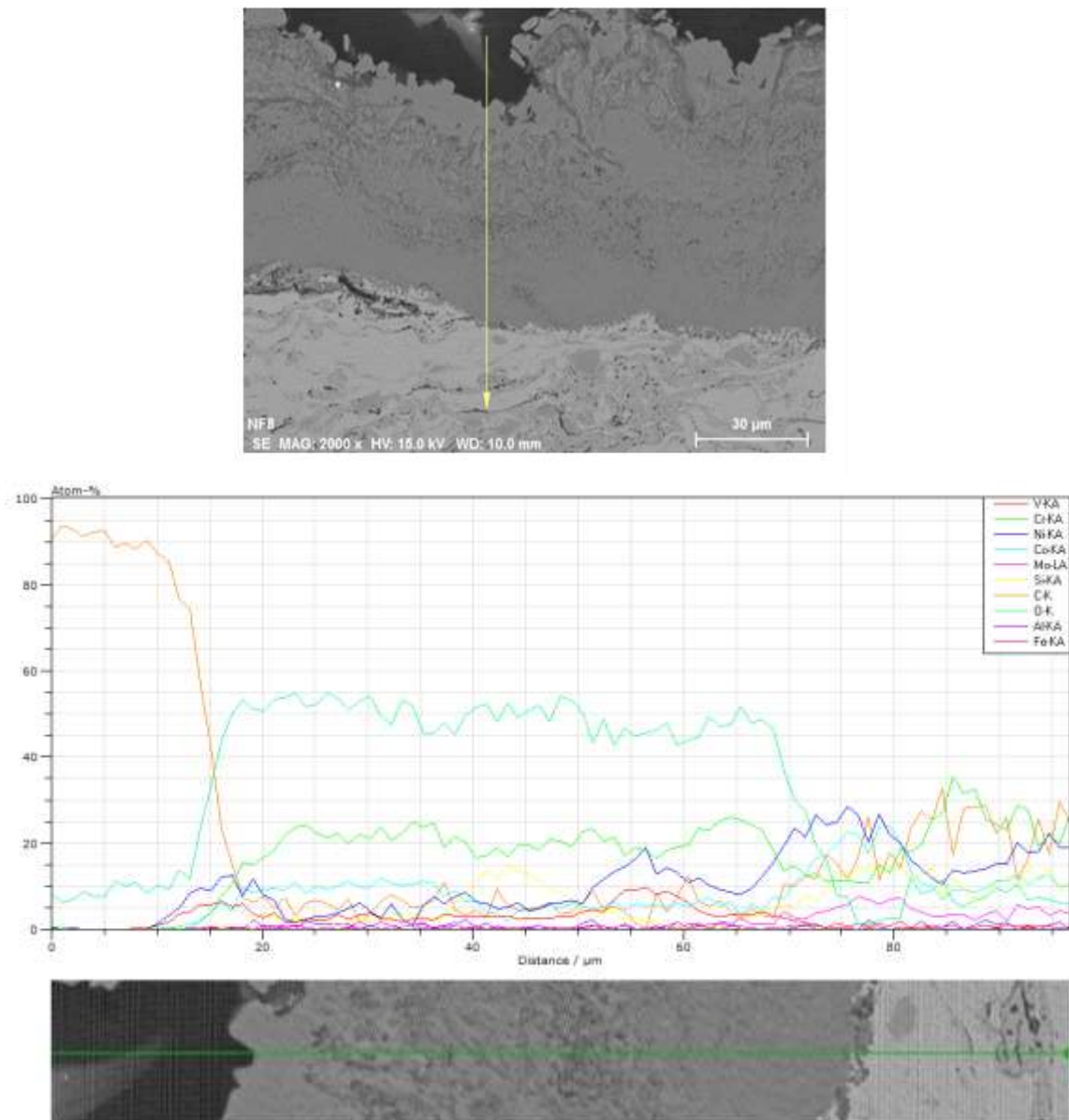


Figura 164: Analisi di linea

Le immagini sottostanti riportano il risultato dell'analisi morfologica sul rivestimento trattato per 25 h.

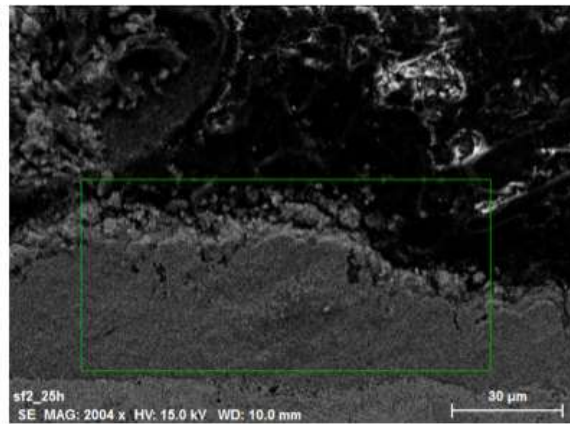


Figura 165: Individuazione dell'area specifica per l'analisi EDS

Dalle mappe dello strato dei prodotti di corrosione accresciuto sul rivestimento CerMet in questione, si rileva la presenza di ossigeno, cromo, nichel, cobalto, ferro in concentrazioni differenti.

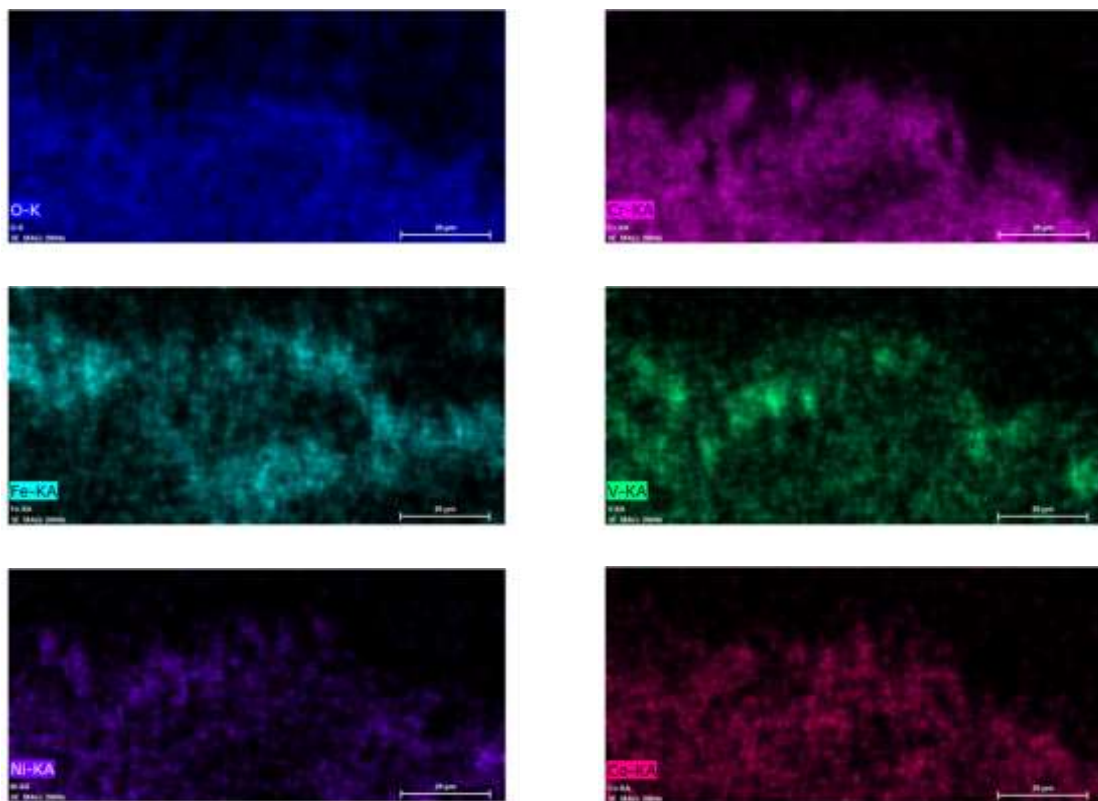


Figura 166: Mappe relative agli elementi presenti nel rivestimento CRSF dopo 25 ore di trattamento termico

Anche in questo caso si può affermare che tale scaglia è costituita in prevalenza di ossido di cromo, ma si individuano anche zone ben definite composte da ossidi di ferro, che è contenuto nella lega *self-fusing*.

- $Cr_3C_2 - CoNiCrAlY$

Come già osservato nelle micrografie SEM riportate nel sottoparagrafo 4.8.1.1., la scaglia che si accresce su questo rivestimento dopo 100 h di reazione con la miscela di sali corrosivi appare fragile a causa delle cricche che ne provoca la delaminazione.

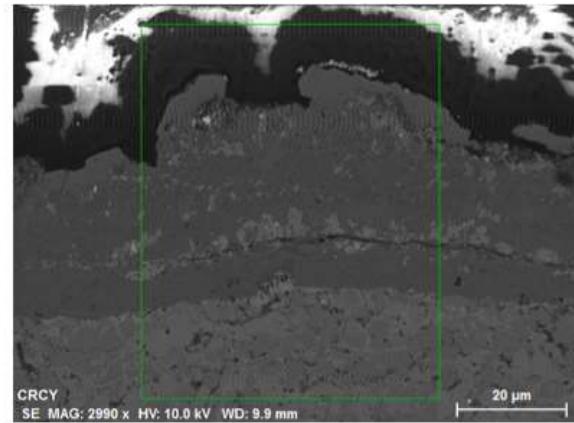


Figura 167: Individuazione dell'area specifica per l'analisi EDS

Gli elementi presenti in quantità maggiore sono, nell'ordine, cromo, ossigeno, nichel, cobalto, sodio, vanadio, alluminio ed ittrio

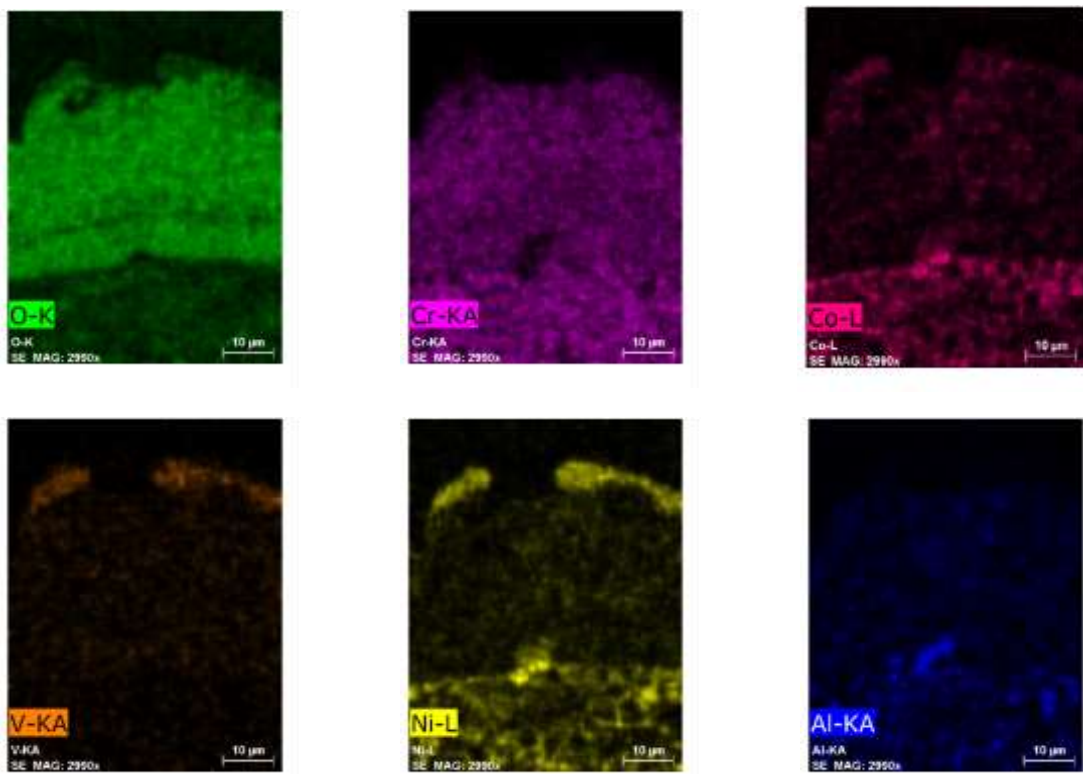


Figura 168: Mappe relative agli elementi presenti nel rivestimento CRCY dopo 100 ore di trattamento termico

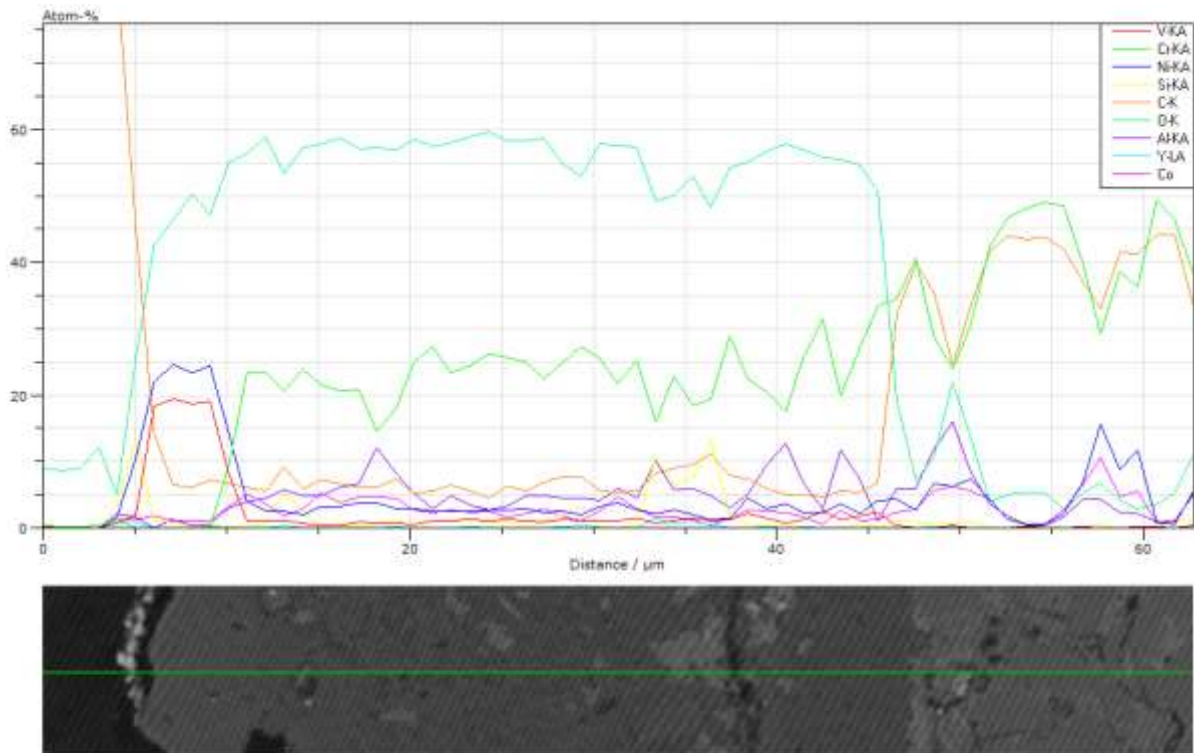
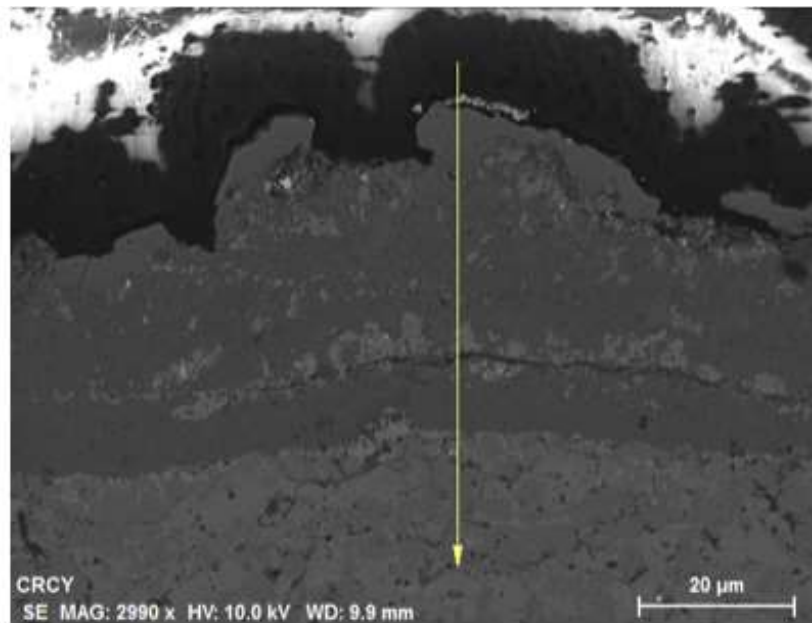


Figura 169: Analisi di linea

Anche in questo caso la scaglia è essenzialmente composta da ossido di cromo. In superficie si individuano formazioni di vanadiati di nichel, dimostrando che la penetrazione del vanadio è ristretta principalmente alla parte superiore della scaglia.

L'analisi del rivestimento sottoposto a ciclo di 25 h è mostrata nelle figure 170 e 171.

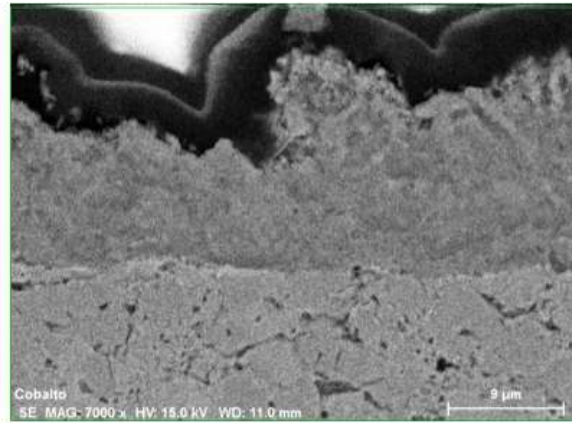
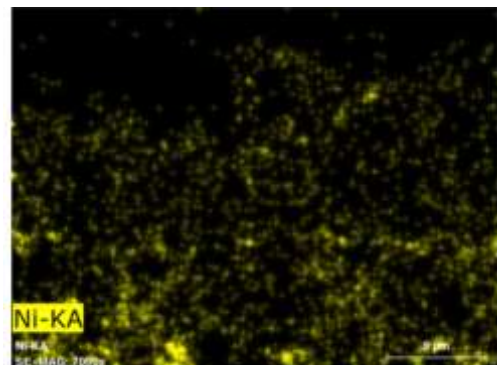
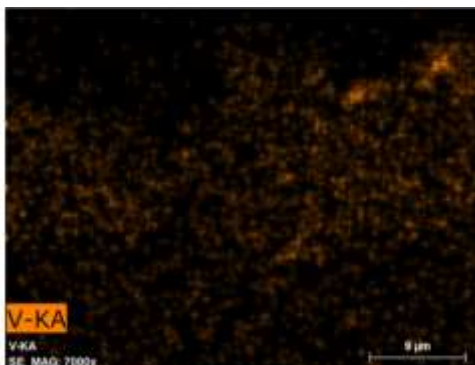
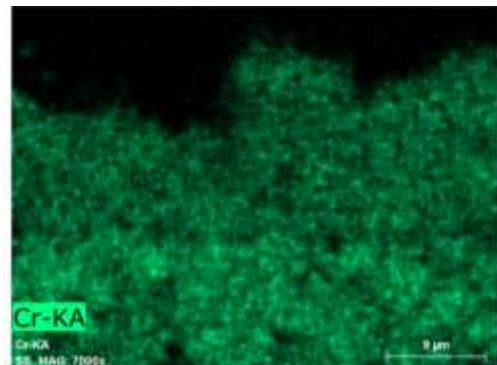
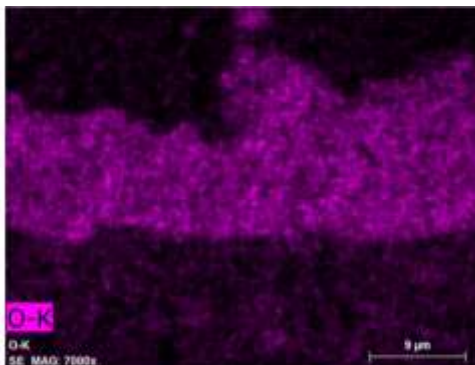


Figura 170: Area specifica per l'analisi ESD

Anche in questo caso il campione mostra come ossigeno e cromo siano gli elementi presenti in quantità maggiori, essendo la scaglia accresciutasi su tale rivestimento in prevalenza ossido di cromo.



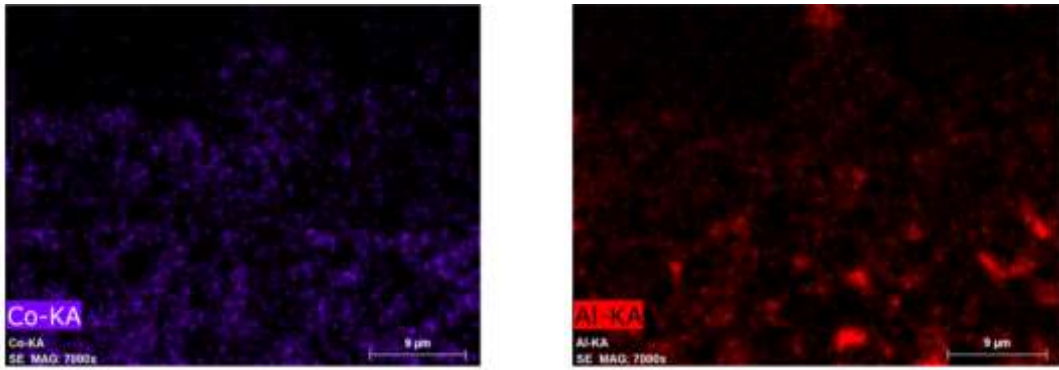


Figura 171: Mappe relative agli elementi presenti nel rivestimento CRCY dopo 25 ore di trattamento termico

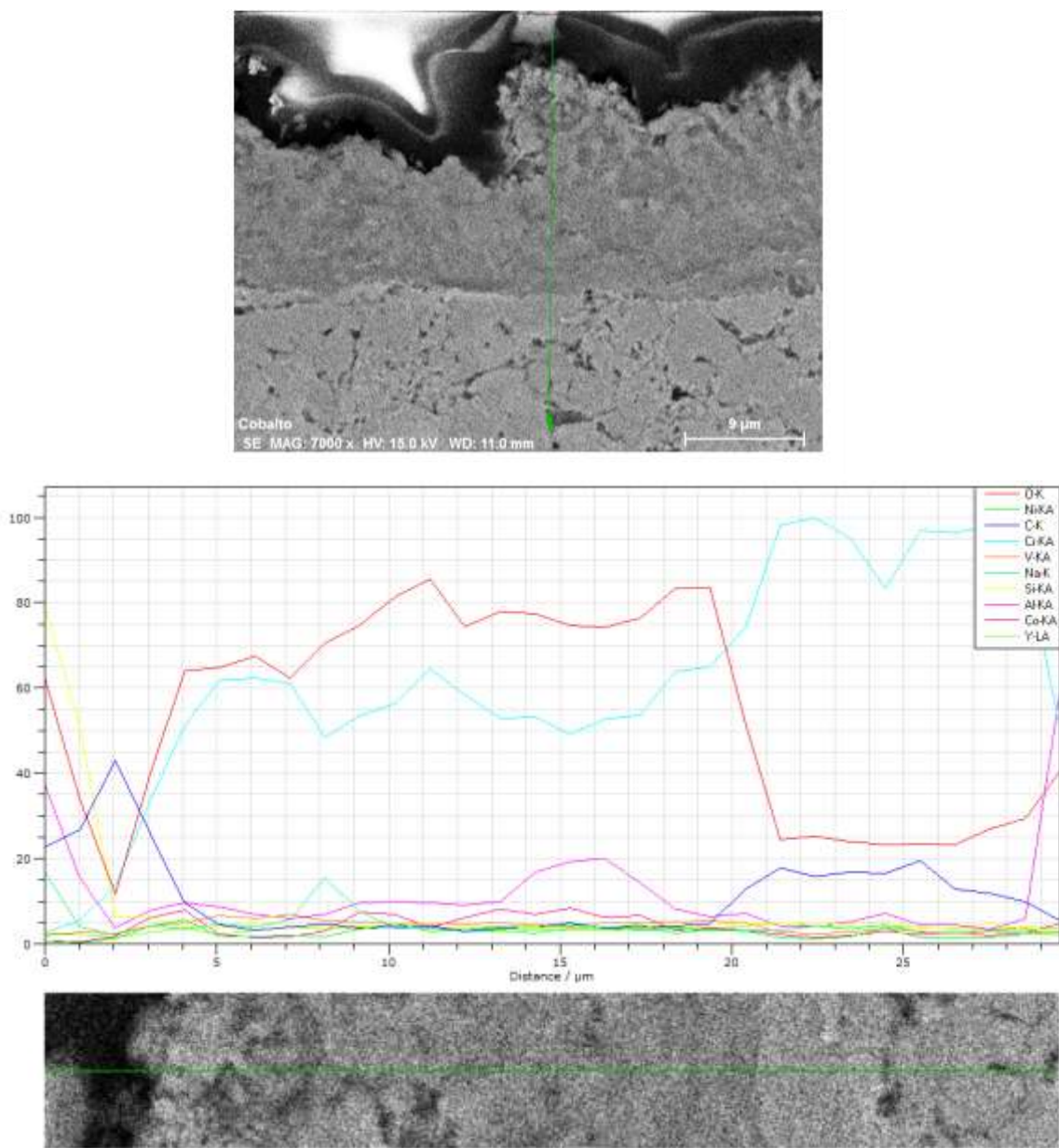


Figura 172: Analisi di linea

L'analisi di linea conferma che la composizione dello strato dei prodotti di corrosione formatosi sul rivestimento a base di CoNiCrAlY a seguito delle prove di corrosione ad alta temperatura in ambiente aggressivo è ossido di cromo.

- $Cr_3C_2 - NiCrAlY$

Le mappe composizionali per il rivestimento APS trattato per 100 h sono riportate di seguito.

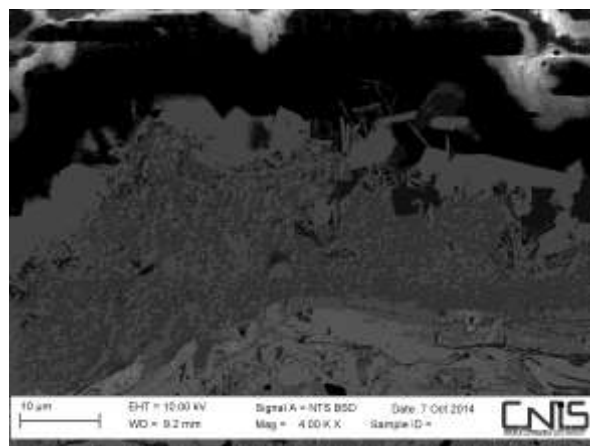
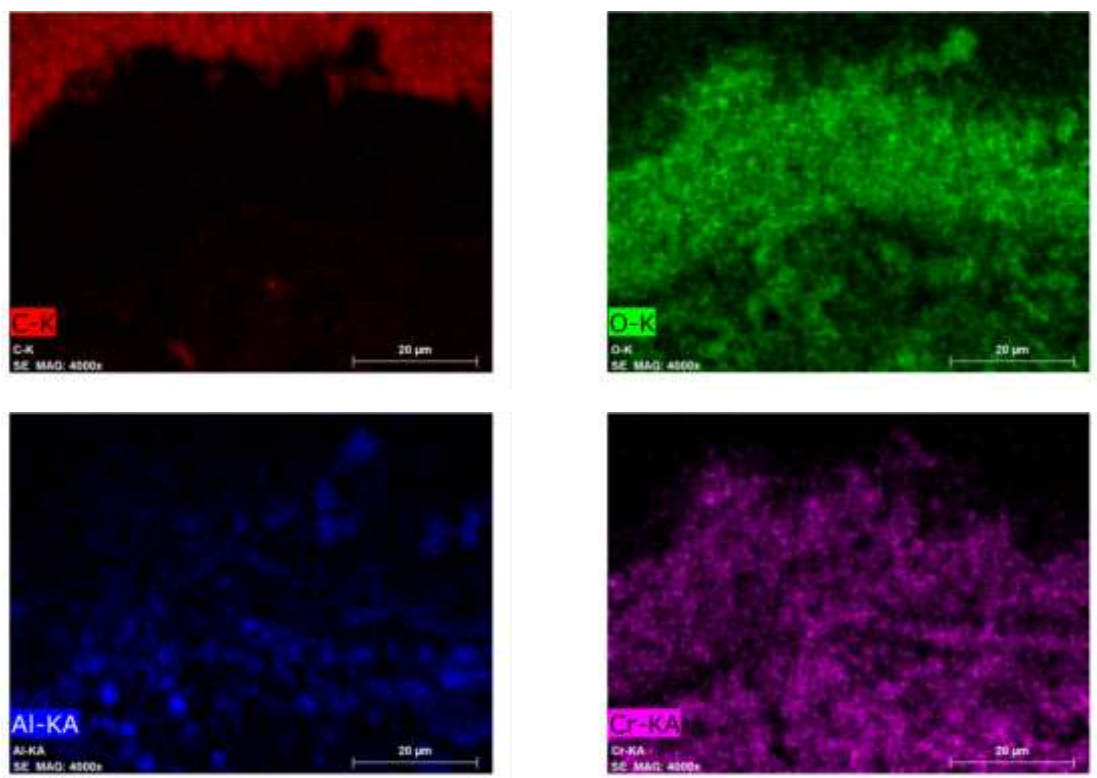


Figura 173: Area specifica per l'analisi EDS



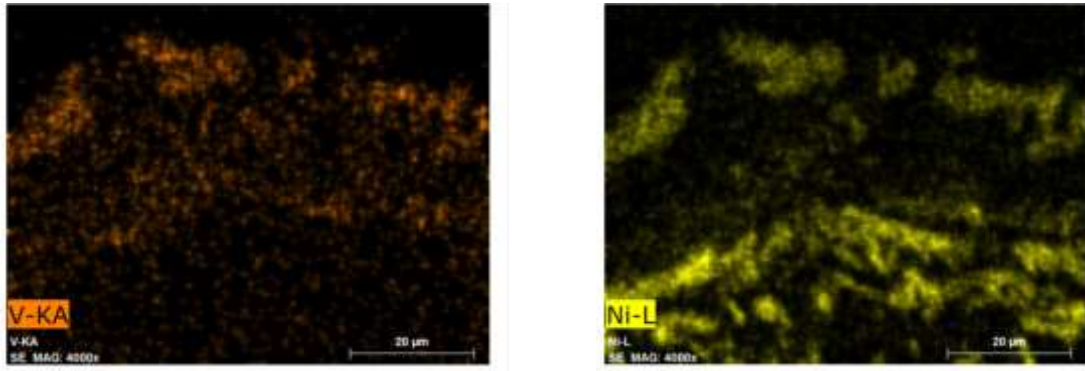


Figura 174: Mappe relative agli elementi presenti nel rivestimento CRNY dopo 100 ore di trattamento termico

Le mappe mostrano come l'ossido di cromo sia il componente maggiore della scaglia e confermano la presenza sullo strato più esterno di vanadiati di nichel.

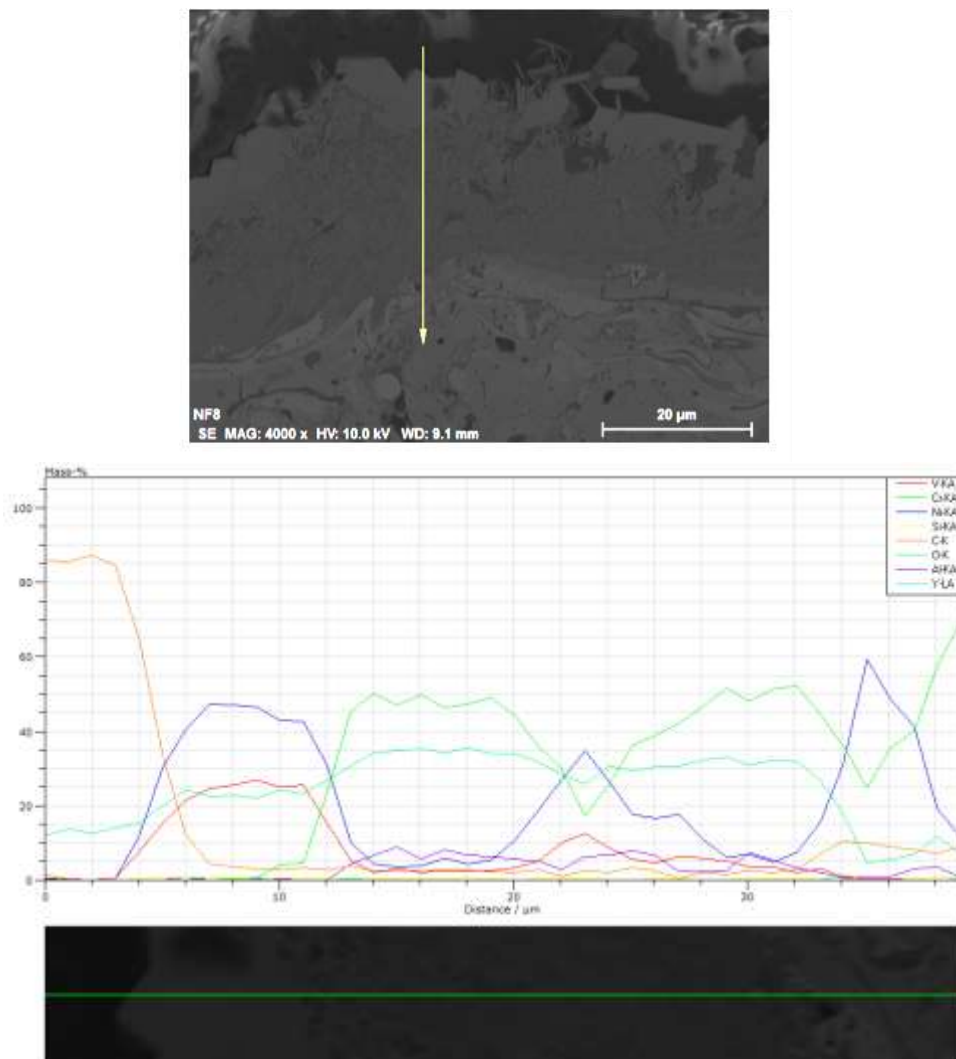


Figura 175: Analisi di linea

A valle dell'analisi di linea, si conferma che l'estremità superiore della scaglia di ossido che si è gradualmente formata con il processo di hot corrosion contiene strutture cubiche cristalline che corrispondono a vanadiati di nichel, mentre la parte sottostante è costituita da ossido di cromo.

E' stato anche analizzato un particolare della scaglia caratterizzato da strutture cristalline aghiformi.

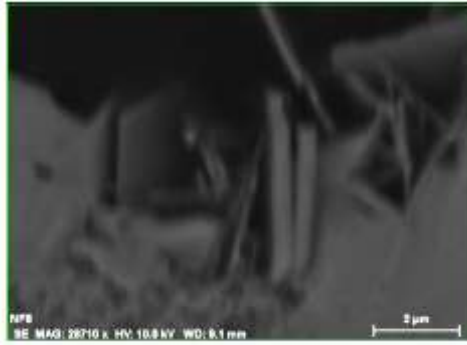
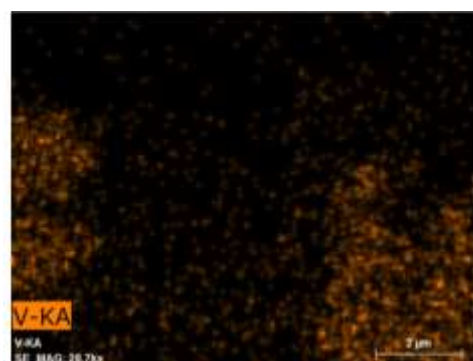
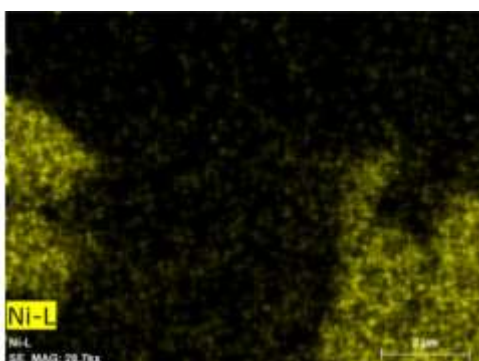
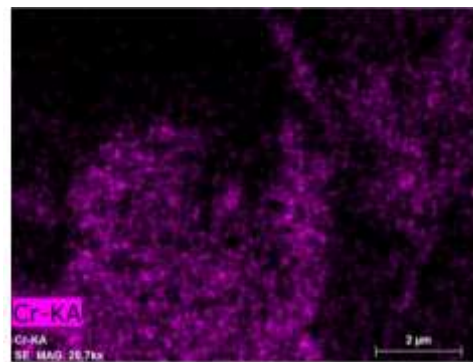
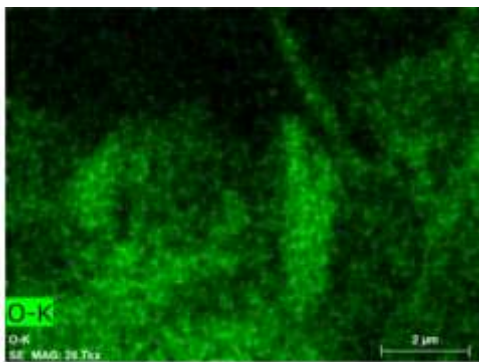


Figura 176: Area specifica per l'analisi EDS



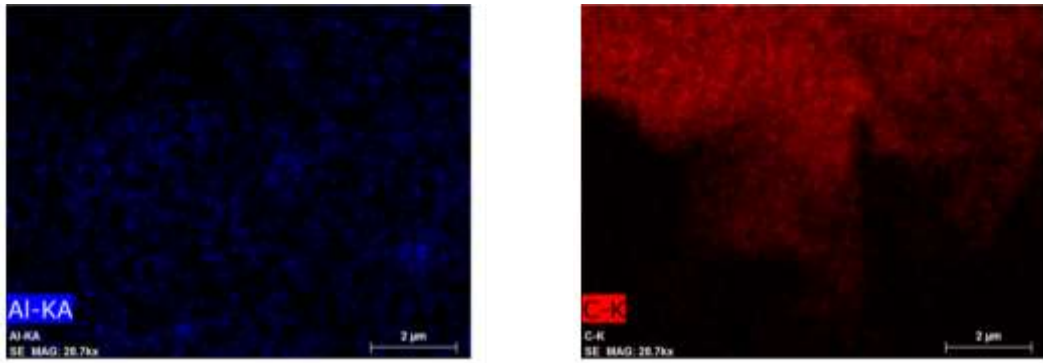


Figura 177: Mappe relative ad un particolare della scaglia formata sul rivestimento CRNY 100 ore

Relativamente alle strutture cristalline aghiformi e cubiche sullo strato più esterno dei campioni, è evidente come le prime corrispondano ad ossidi di cromo, mentre le seconde ai vanadiati di nichel.

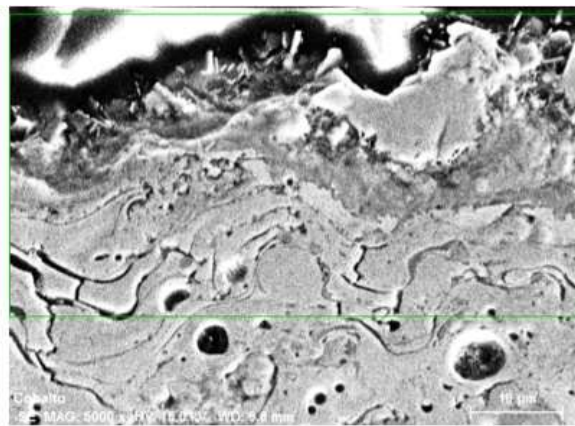
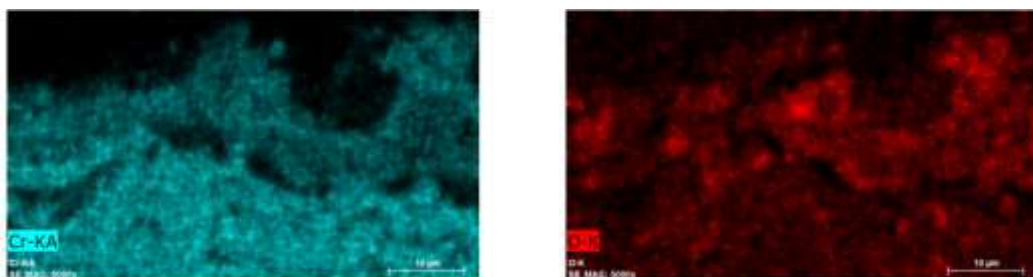


Figura 178: Individuazione dell'area specifica per l'analisi EDS



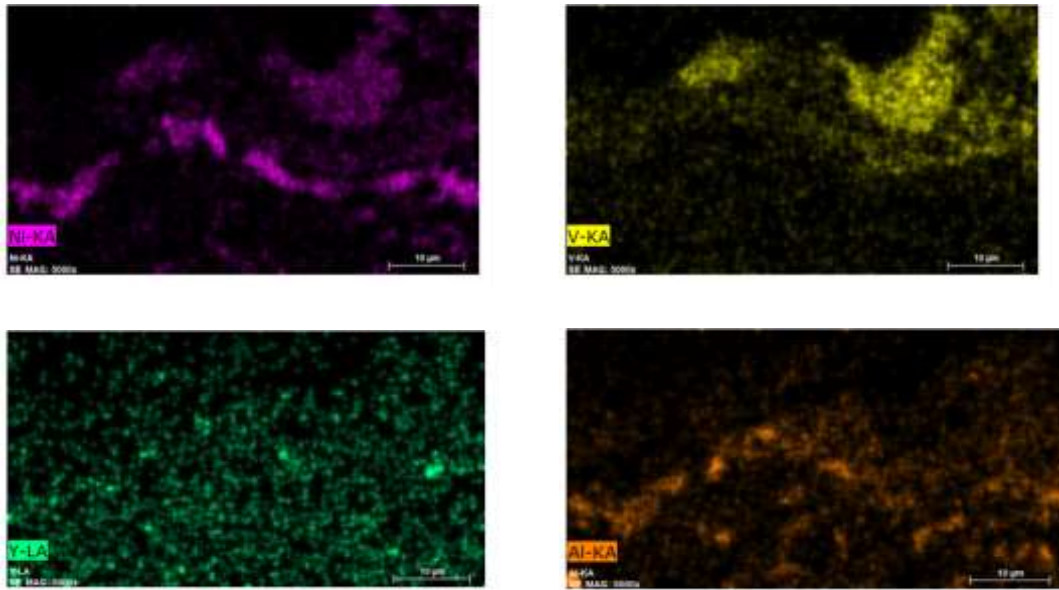


Figura 179: Mappe relative ad un particolare della scaglia formata sul rivestimento CRNY 25 ore

Per quanto riguarda il rivestimento sottoposto al ciclo da 25 h, dall'osservazione delle mappe riportate si nota come la lega si sia impoverita di nichel ed alluminio e risulti, quindi, ricca di cromo. In particolare si ha la presenza di un sottile strato di ossido di alluminio al di sopra del quale c'è l'ossido di cromo. Le strutture cristalline cubiche, presenti all'esterno, sono vanadiati di nichel.

L'analisi di linea eseguita su questo rivestimento (fig. 180) mostra che la scaglia di ossido formatasi sul margine è ossido di cromo, ma sulla parte superiore emerge la presenza di piccole strutture cubiche costituite da vanadiati di nichel.

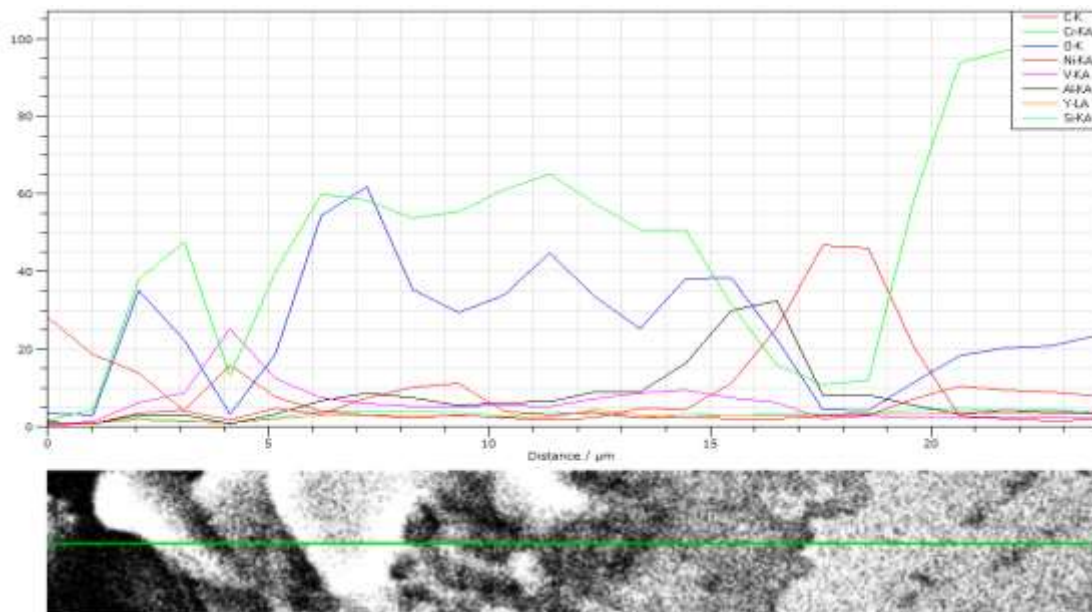
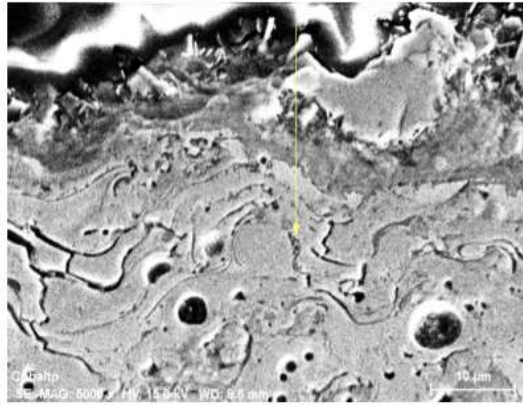


Figura 180: Analisi di linea

- *NiCr- Mullite- nanoSiO₂*

L'analisi EDS del rivestimento sperimentale a base di mullite ha fornito risultati non troppo diversi dagli altri rivestimenti. Di seguito sono riportate le mappe e l'analisi di linea del campione sottoposto a ciclo di *hot corrosion* da 100h.

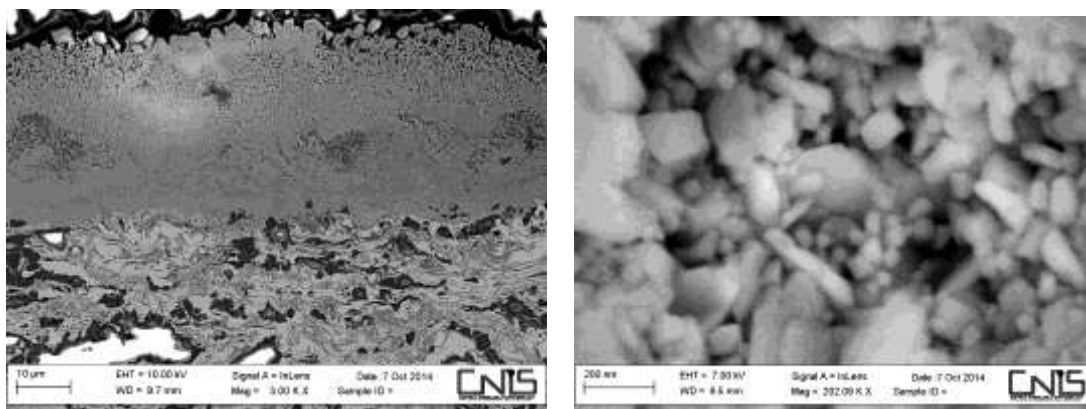


Figura 181: Morfologia per la scaglia sopra il rivestimento MSN 100 ore

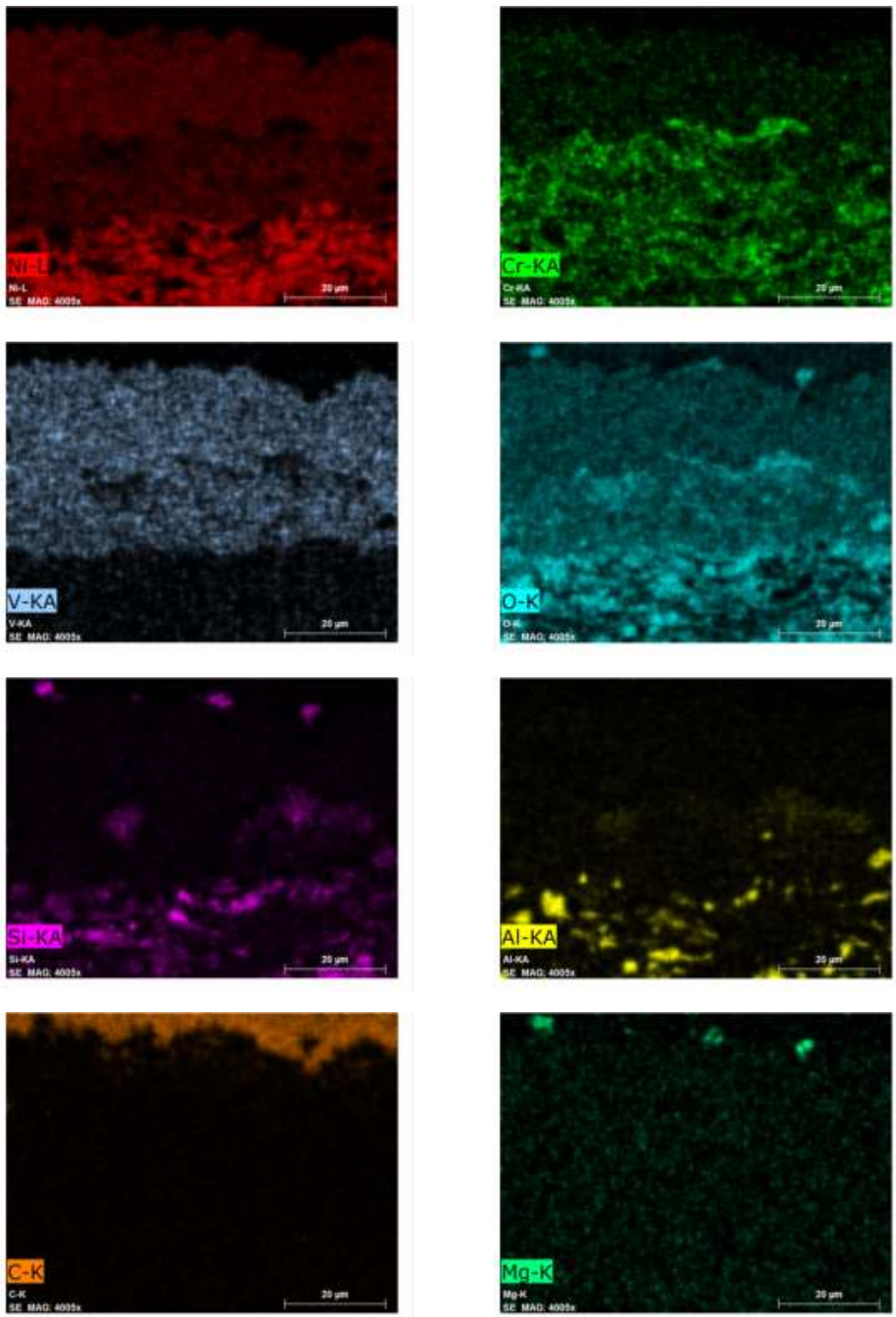


Figura 182: Mappe relative ad un particolare della scaglia formata sul rivestimento MSN 100 ore

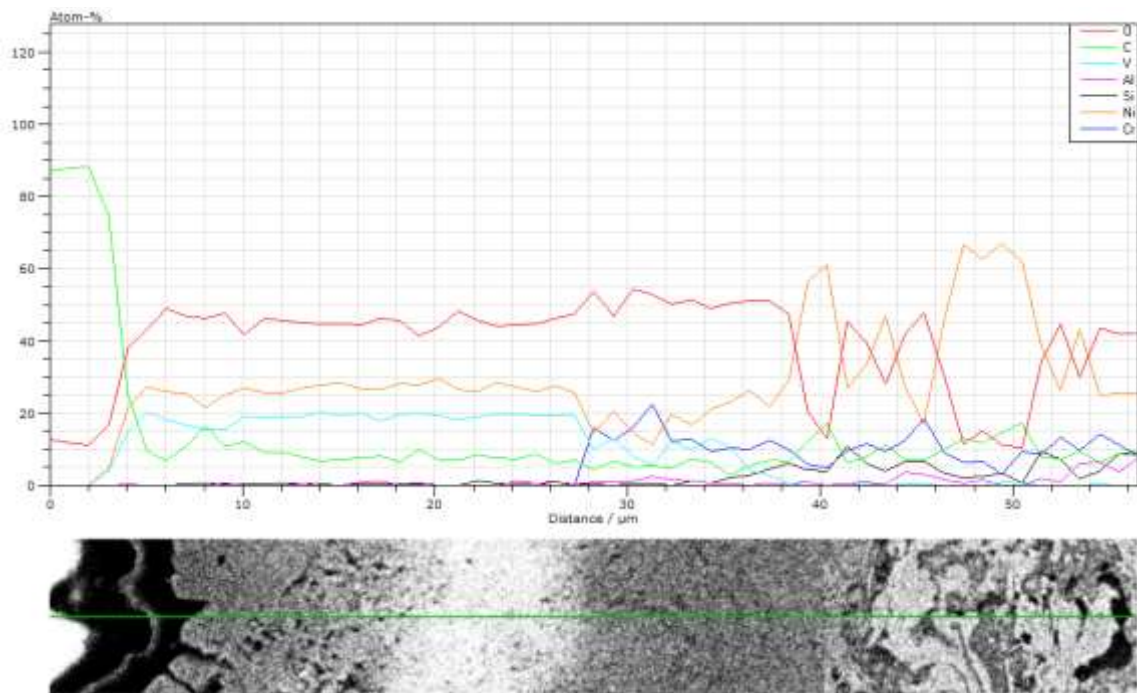
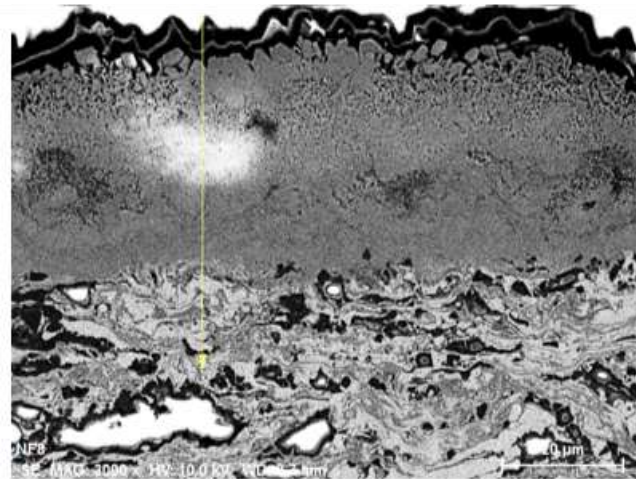


Figura 183: Analisi di linea

Dalle mappe composizionali e l'analisi di linea è stata rilevata la presenza di una maggior quantità di ossigeno nel rivestimento rispetto alla scaglia proprio perché il rivestimento contiene un alluminosilicato (mullite).

La presenza del vanadio rimane confinata nella scaglia senza penetrare all'interno del rivestimento: anche in questo caso, infatti, le strutture aghiformi sono vanadiati di nichel.

All'interno del rivestimento è possibile individuare, anche a valle del test di corrosione ad alta temperatura, le nanoparticelle di SiO_2 .

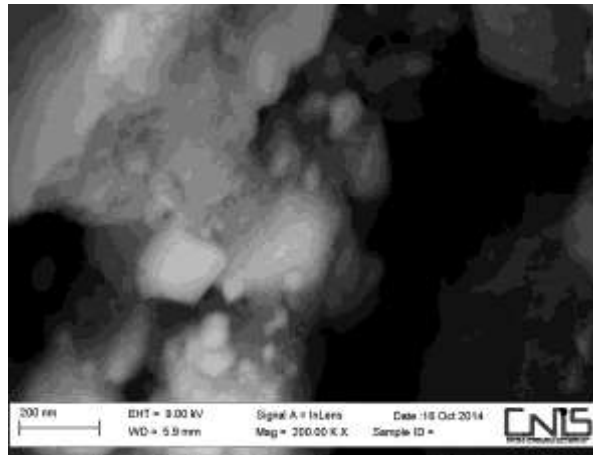


Figura 184: nanoparticelle di silice

Per quanto riguarda il rivestimento dopo test di 25 h, gli elementi presenti in quantità maggiori nella scaglia di ossido che si è formata sono nichel, vanadio, ossigeno, alluminio e silicio.

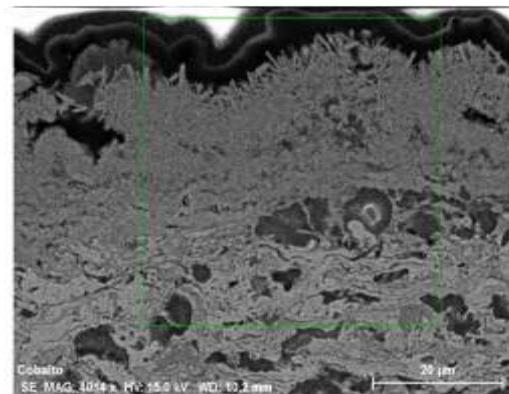


Figura 185: Individuazione dell'area specifica per l'analisi EDS

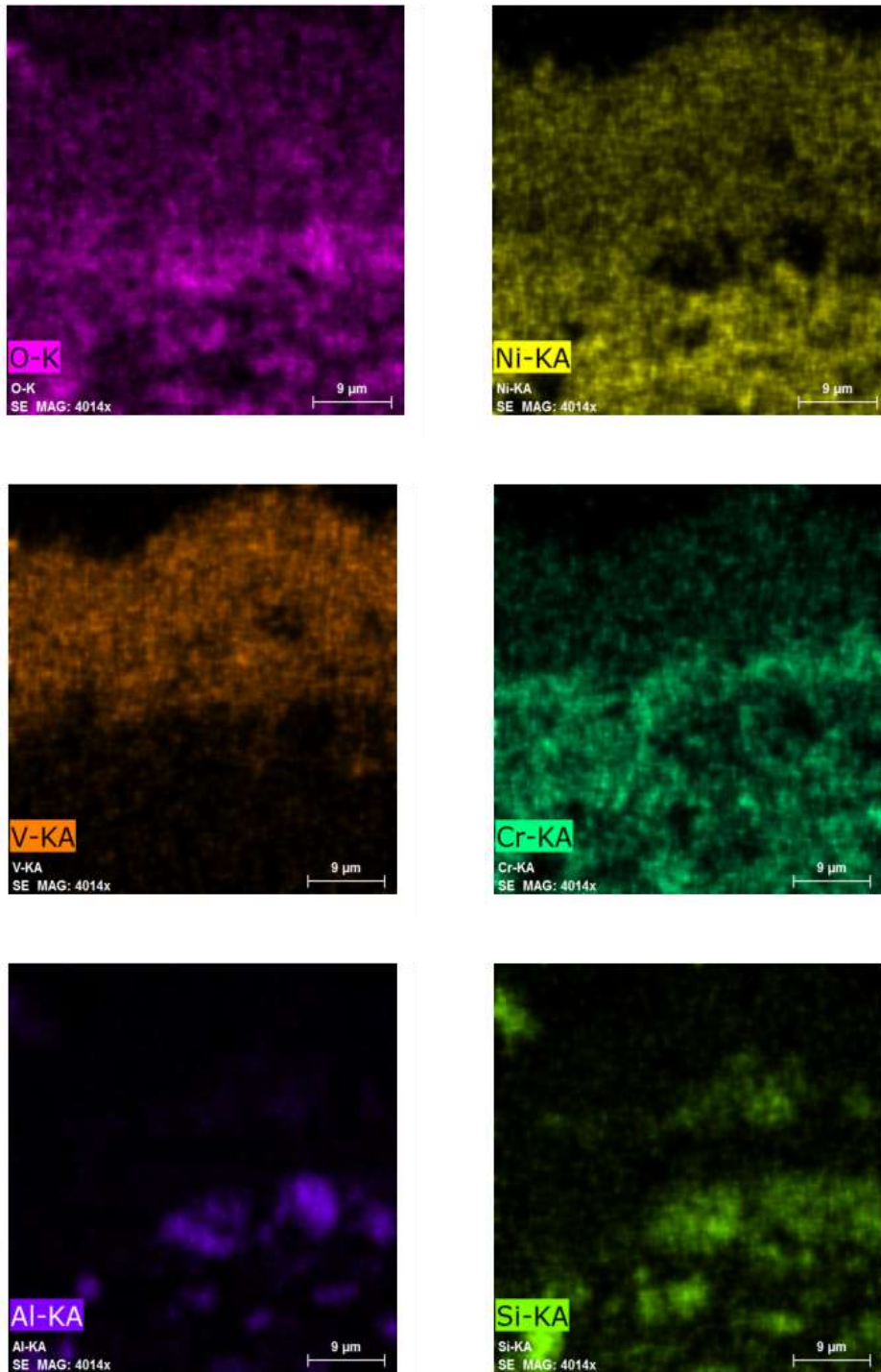


Figura 186: Mappe relative ad un particolare della scaglia formata sul rivestimento MSN 25 ore

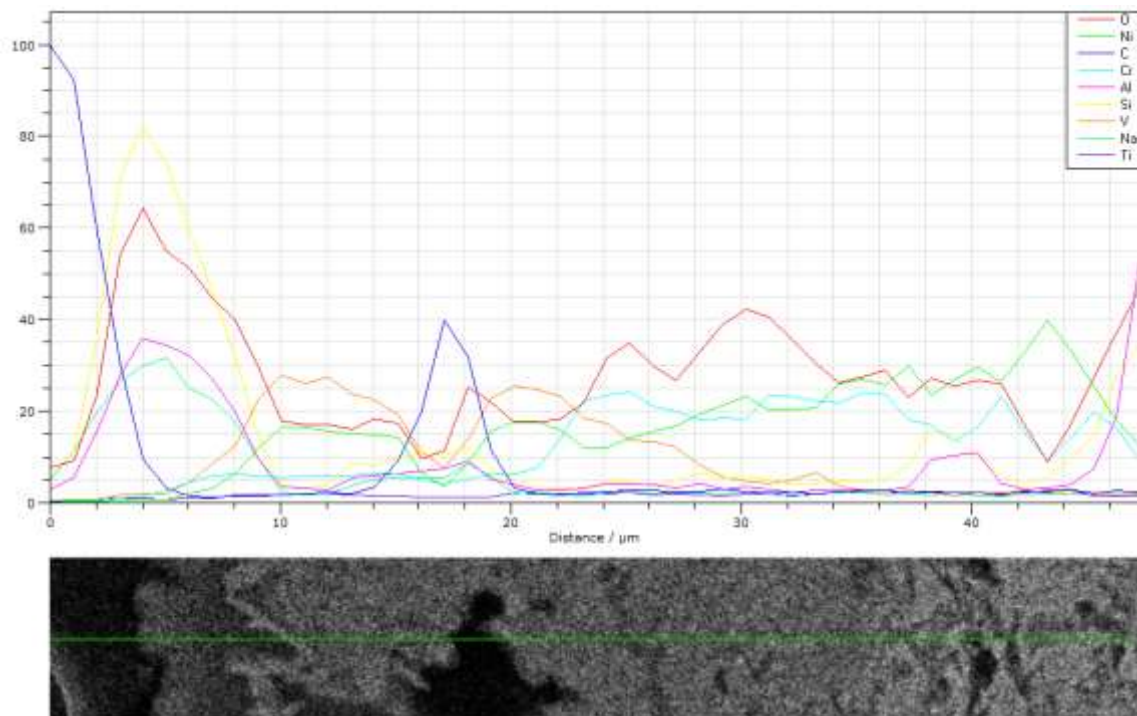
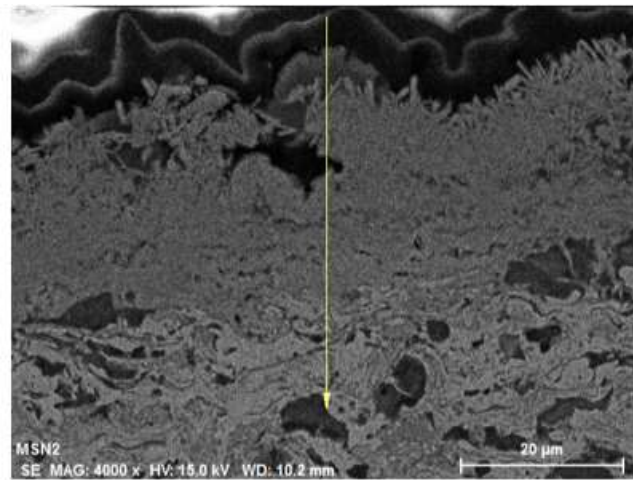


Figura 187: Analisi di linea

Lo strato accresciuto sopra al rivestimento innovativo sottoposto ad *hot corrosion* per 25 ore è costituito sostanzialmente da ossido di cromo. Si osserva la presenza di un picco del carbonio relativo alla presenza di resina da inglobamento nella parte superiore della scaglia. Le strutture cubiche sulla zona esterna sono vanadiati di nichel.

- *Substrato*

Come già detto in precedenza, parte della scaglia accresciutasi sul substrato vergine è andata incontro a distacco per delaminazione. L'analisi EDS per il substrato trattato per 100 h ha dato i seguenti risultati:

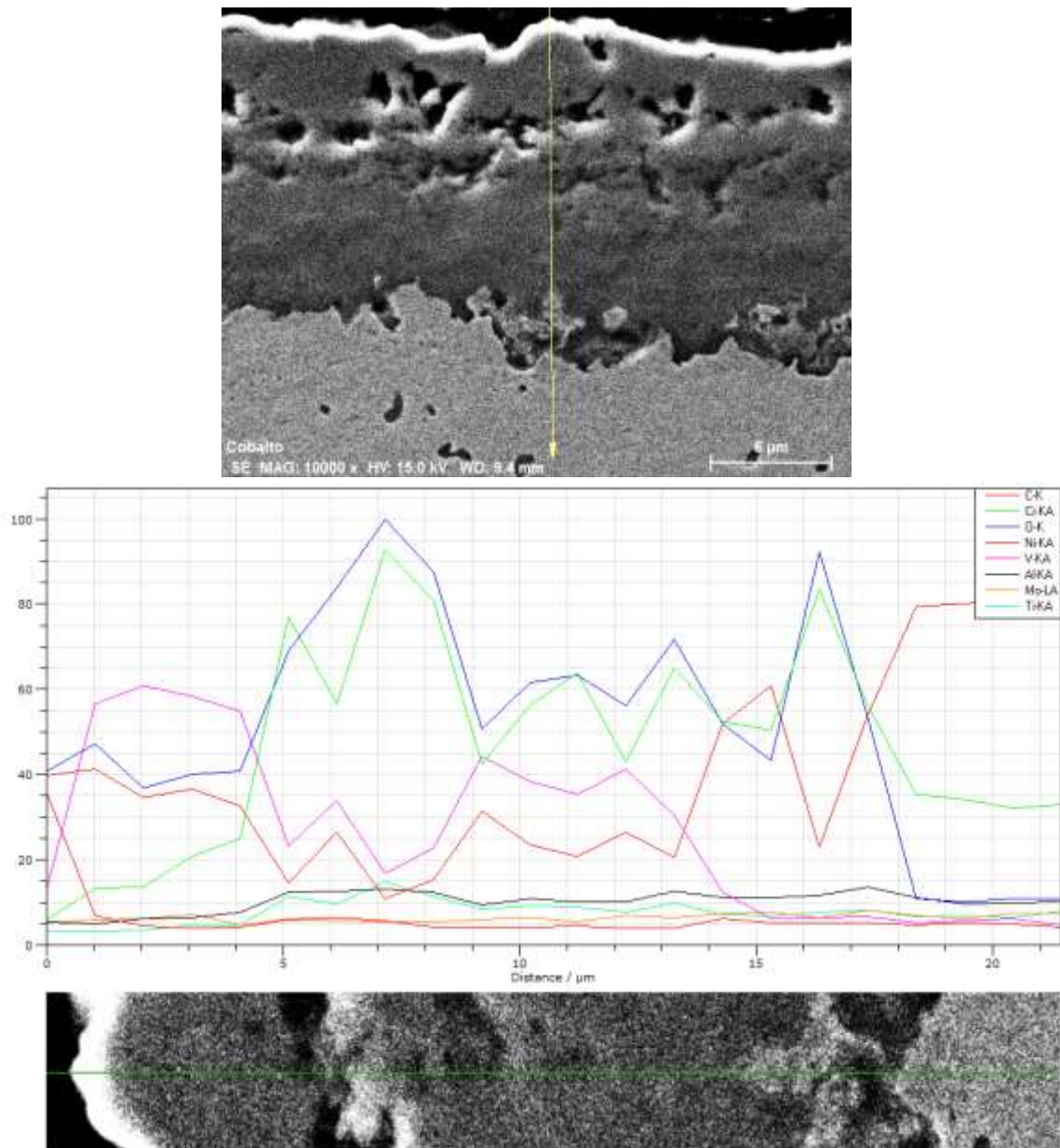


Figura 188: Analisi di linea

Il substrato dopo 100 ore di trattamento termico ad alta temperatura in ambiente aggressivo è ricoperto da una scaglia di ossido costituita in prevalenza da ossido di cromo e vanadiati di nichel e non presenta strutture cristalline aghiformi sulla parte superiore. Questo fenomeno è da imputare al distacco della porzione più esterna della scaglia di ossido. La scaglia di ossido accresciuta sul solo substrato dopo 25 ore presenta le caratteristiche strutture aghiformi.

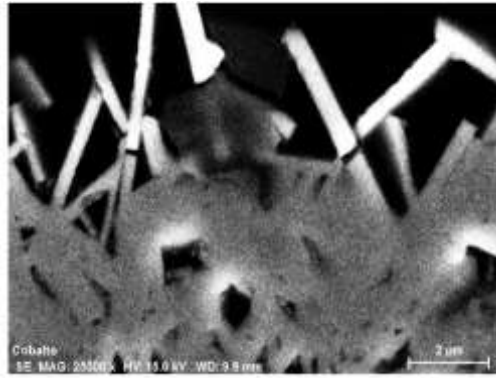


Figura 189: Area specifica per l'analisi EDS

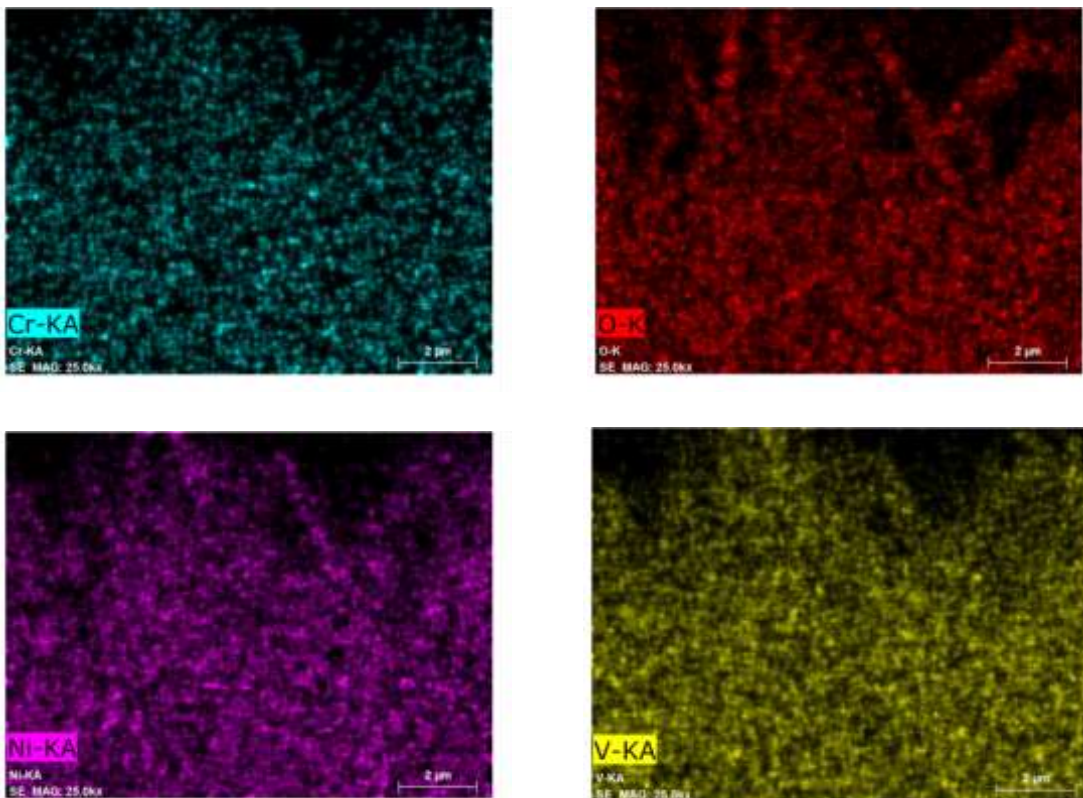


Figura 190: Mappe relative ad un particolare della scaglia formata sul SUBSTRATO dopo 100 ore di trattamento termico

La mappa degli elementi e l'analisi di linea mostrano come in questo caso le strutture aghiformi siano ossidi di nichel. È inoltre possibile apprezzare la scarsa coesione fra lo strato più esterno della scaglia, che contiene le strutture aciculari, e lo strato più vicino al metallo. Si conferma la tendenza alla delaminazione e perdita dello strato di ossido da parte del NIMONIC 80A in queste condizioni.

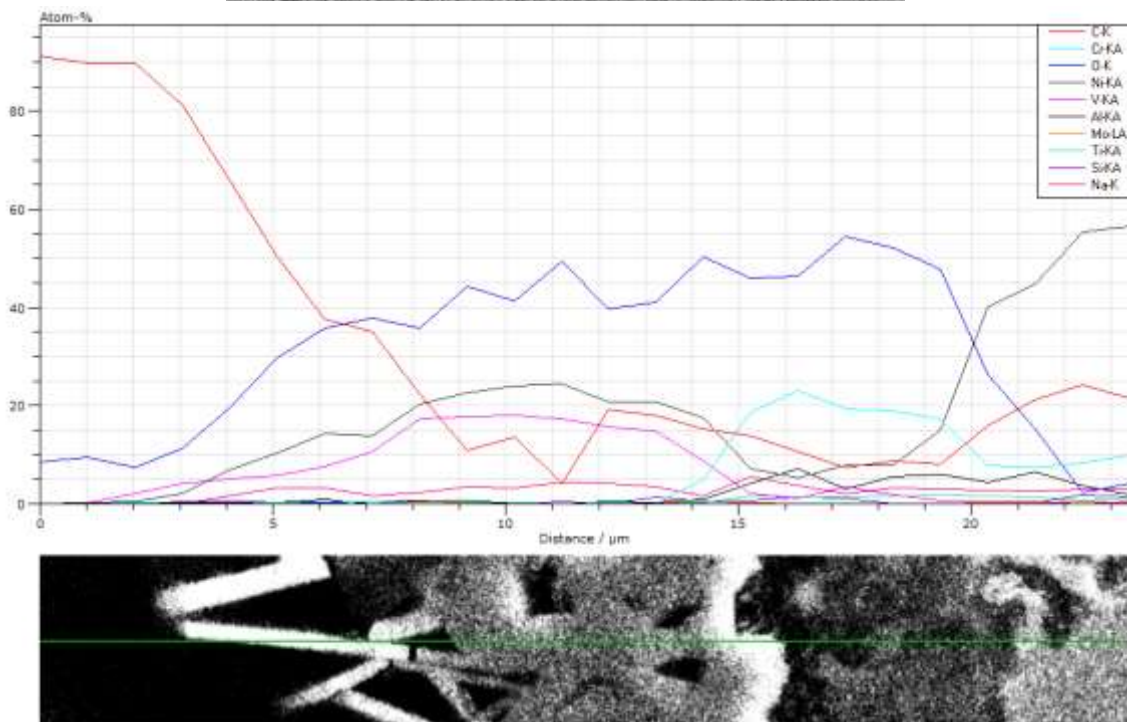
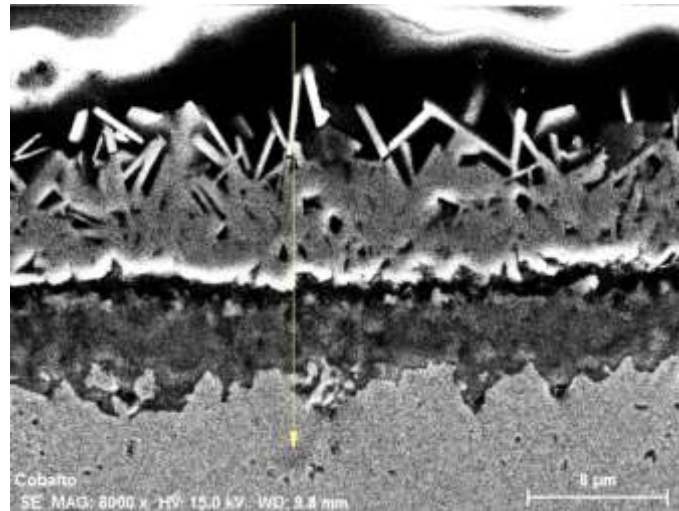


Figura 191: Analisi di linea

Dalle considerazioni espresse in precedenza si può desumere come sulla sommità di tutte le scaglie di ossido che si sono formate su ogni rivestimento, ma anche sul solo substrato, compaiano strutture cristalline aghiformi che corrispondono ad ossidi di cromo o di nichel. In alcuni casi, sono state osservate regioni in cui l'ossido di cromo presenta un aspetto coeso e continuo, quindi potenzialmente protettivo.

La presenza di strutture cristalline aghiformi di ossido di cromo e di ossido di nichel può essere interpretata considerando il meccanismo di dissoluzione dell'ossido protettivo e la sua conseguente riprecipitazione, sotto forma di ossido non protettivo, durante il fenomeno di *hot corrosion*.

Le strutture cristalline cubiche sono state identificate come vanadiati di nichel.

L'analisi EDS non mostra la presenza di residui di Na_2SO_4 e V_2O_5 non reagiti a valle del processo di *hot corrosion*, confermando i risultati ottenuti con l'analisi XRD.

4.8.2. Prove di ossidazione isoterma

L'analisi dei campioni sottoposti alla sola ossidazione isoterma ha mostrato come lo strato d'ossido che si accresce su ogni rivestimento sia di dimensioni estremamente ridotte rispetto allo strato derivante dai prodotti di corrosione. L'analisi e l'osservazione di tali scaglie è risultata difficoltosa nonostante l'utilizzo di tecniche di microscopia elettronica. Per questo motivo verranno riportate solo alcune micrografie a titolo di esempio, selezionando le più significative.

Nella figura è rappresentato il campione $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ dopo 50 h di ossidazione isoterma. Come si può notare, la scaglia di ossido che si sviluppa sul rivestimento è appena intuibile.

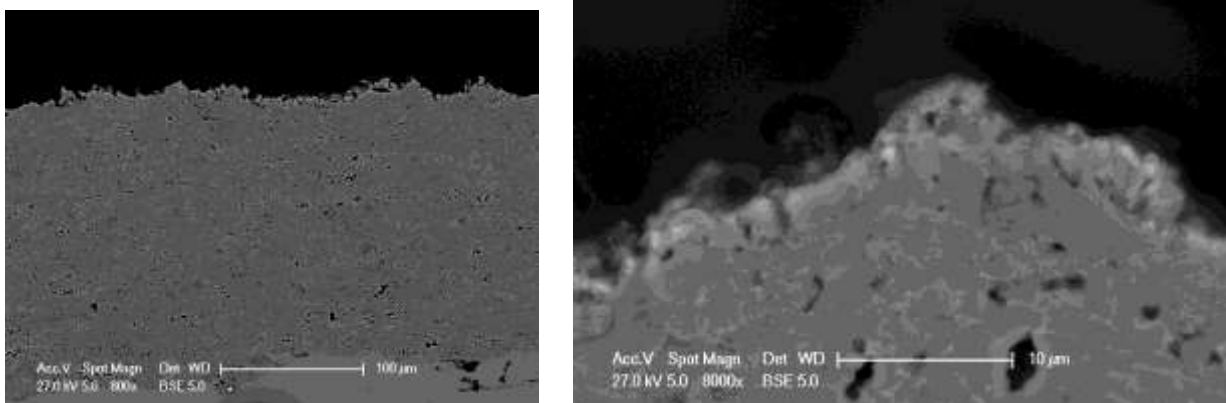


Figura 192: Rivestimento CRCZ dopo 50 ore di ossidazione a 700°C con il relativo ingrandimento

Di seguito viene invece mostrata la scaglia accresciutasi sul rivestimento contenente lega *self-fusing*: dopo 100 h di esposizione all'ambiente ossidativo è possibile notare che la fase ceramica di questo materiale tende a degradarsi.

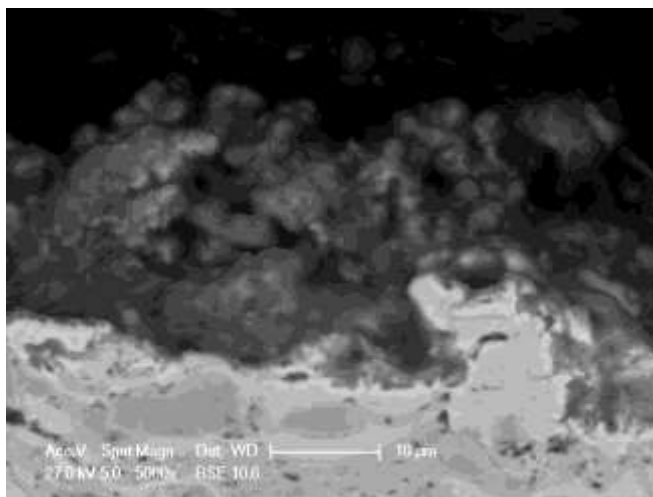
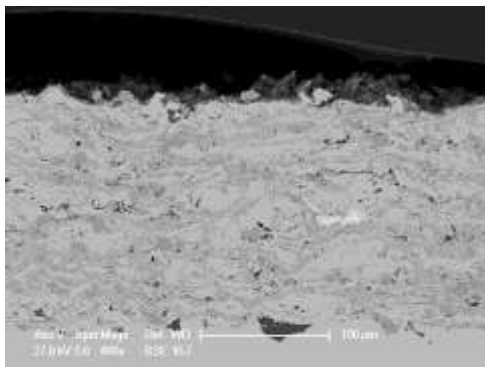


Figura 193: Rivestimento CRSF dopo 100 ore di ossidazione a 700°C con il relativo ingrandimento

Per quanto riguarda il rivestimento innovativo proposto in questa parte della sperimentazione, si assiste allo sviluppo di una scaglia di ossido comunque poco spessa.

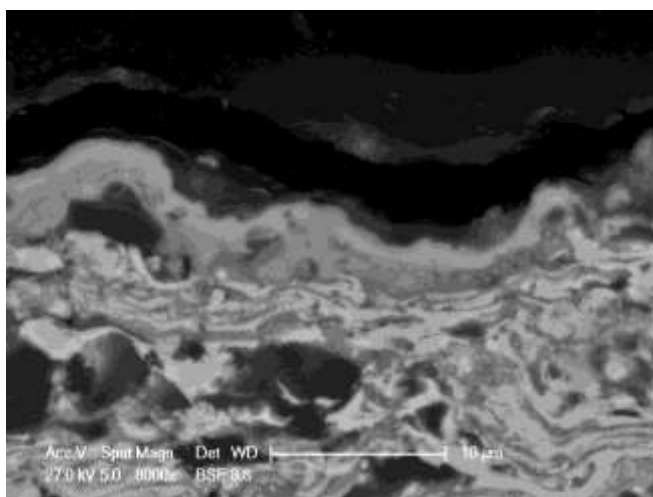
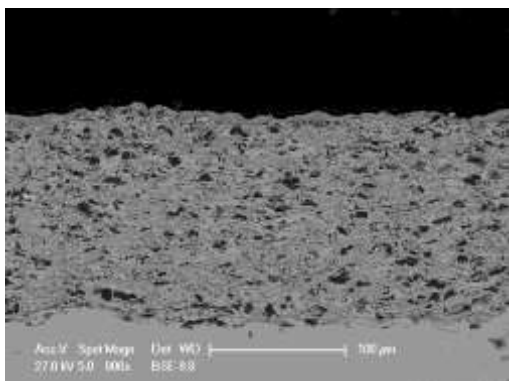


Figura 194: Rivestimento MSN dopo 100 ore di ossidazione a 700°C con il relativo ingrandimento

4.8.2.1. Analisi diffrattometrica

Di seguito vengono riportati i risultati della diffrattometria XRD cui sono stati sottoposti tutti i rivestimenti utilizzati per i test di ossidazione isoterma.

Per quanto riguarda il Cr_3C_2 - NiCr, gli spettri XRD (da osservare dal basso verso l'alto) mostrano come il rinforzo ceramico vada incontro a decarburazione e contemporaneamente si formi ossido di cromo all'aumentare del tempo di esposizione all'ambiente ossidativo. Rimane pressochè invariato il picco relativo alla matrice metallica.

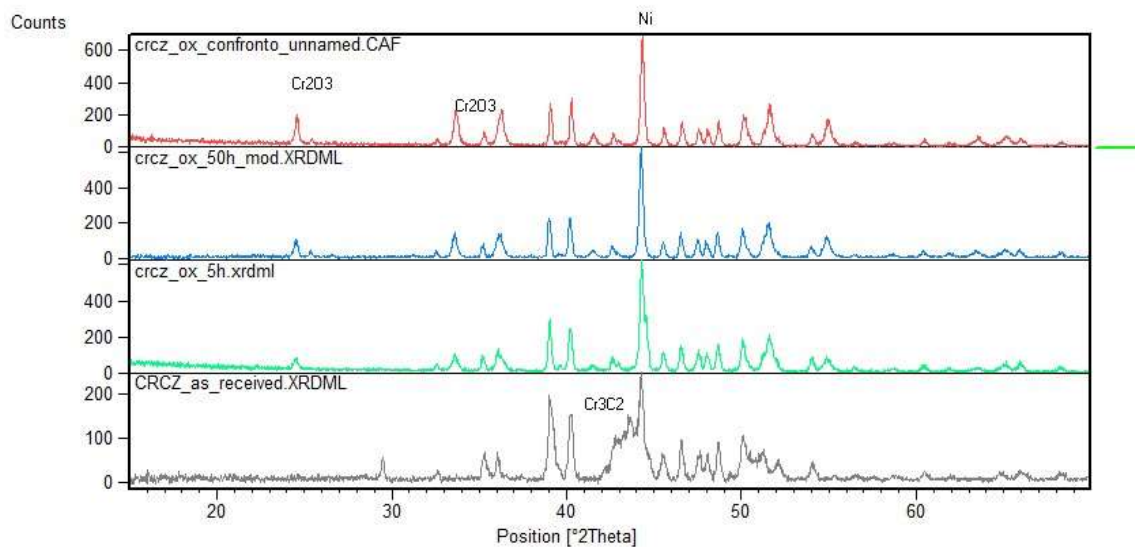


Figura 195: Confronto degli spettri del campione CRCZ a diverse ore di ossidazione

Il *pattern* per il rivestimento ($\text{Cr}_3\text{C}_2 - 16\text{Ni}$) - *self-fusing* - NiAl mostra che tale materiale tende a degradarsi. All'aumentare della durata del test aumenta il grado di cristallinità del nichel presente, e si assiste anche alla formazione di ossido di cromo.

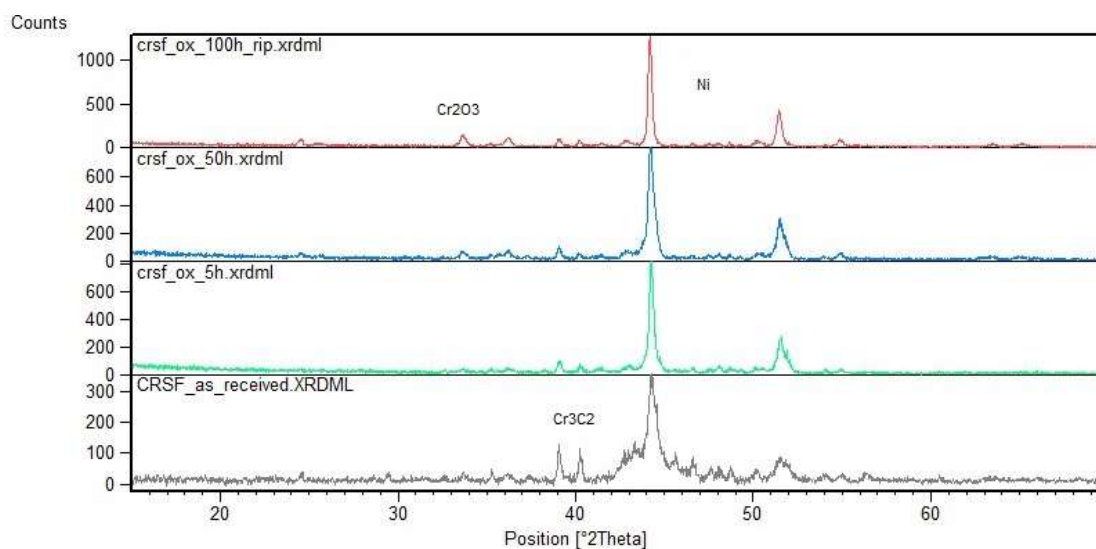


Figura 196: Confronto degli spettri del campione CRSF a diverse ore di ossidazione

Nel rivestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{CoNiCrAlY}$ è possibile vedere come i carburi di cromo non si degradino in maniera evidente, pur essendovi la formazione di ossido di cromo.

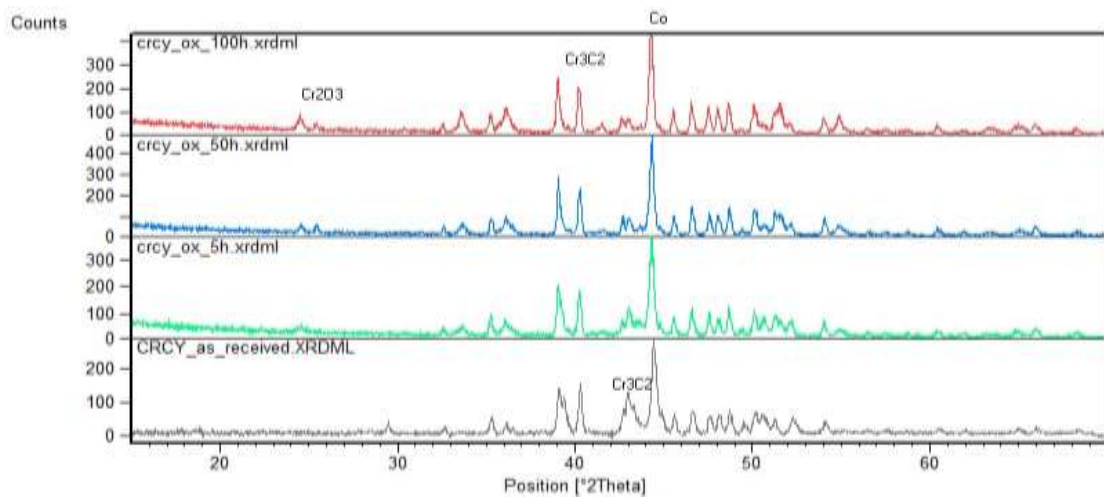


Figura 197: Confronto degli spettri del campione CRCY a diverse ore di ossidazione

Per quanto riguarda il rivestimento APS Cr_3C_2 - NiCrAlY, l'analisi diffrattometrica ha rilevato la presenza di fasi quali NiAl, Cr_3C_2 e Al_2O_3 . È comunque da notare che l'intensità dei picchi relativi a queste fasi diminuisce all'aumentare del numero di ore di esposizione, mentre compare il picco relativo all'ossido di cromo.

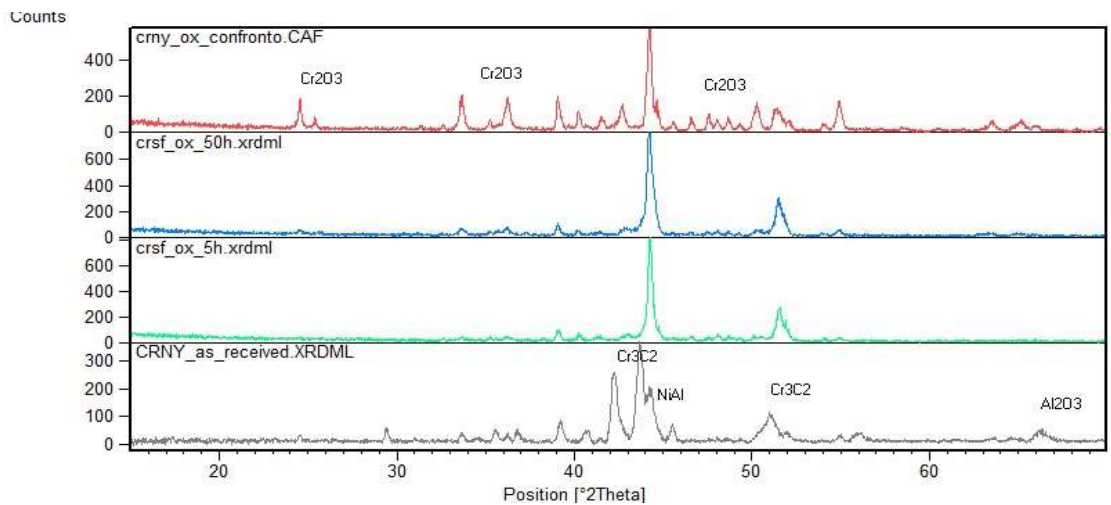


Figura 198: Confronto degli spettri del campione CRNY a diverse ore di ossidazione

Relativamente al rivestimento innovativo NiCr - mullite - nanoSiO_2 , l'analisi dei picchi mostra che l'aumento delle ore di esposizione in ambiente ossidativo provoca un aumento della cristallinità delle fasi presenti, poichè si ha un restringimento del picco relativo al nichel. Inoltre l'aumento del numero di ore di trattamento porta alla formazione di ossido di nichel e, per 100 h, anche di ossido di cromo.

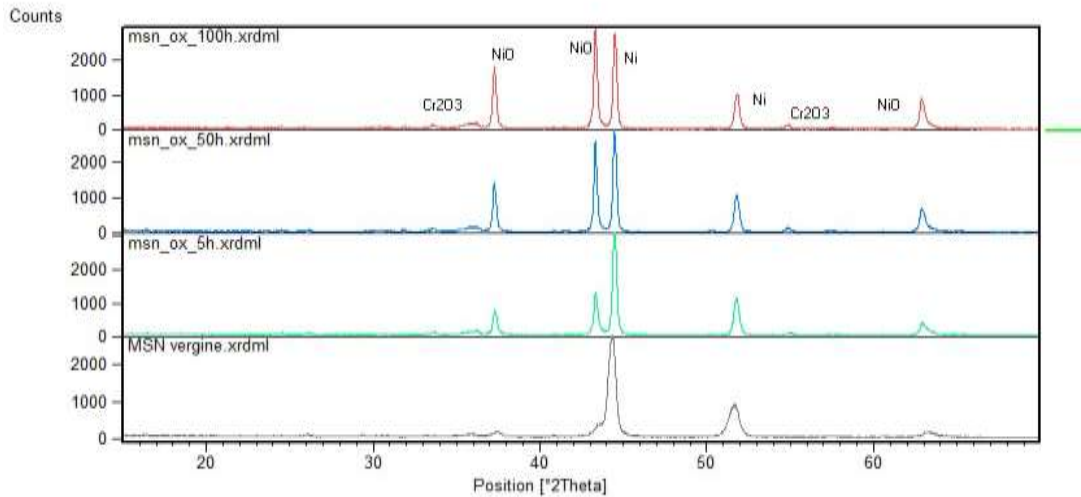


Figura 199: Confronto degli spettri del campione MSN a diverse ore di ossidazione

Infine, il substrato sottoposto ad ossidazione isoterma non ha mostrato formazione di scaglie visibili nè rilevabili con tecnica XRD.

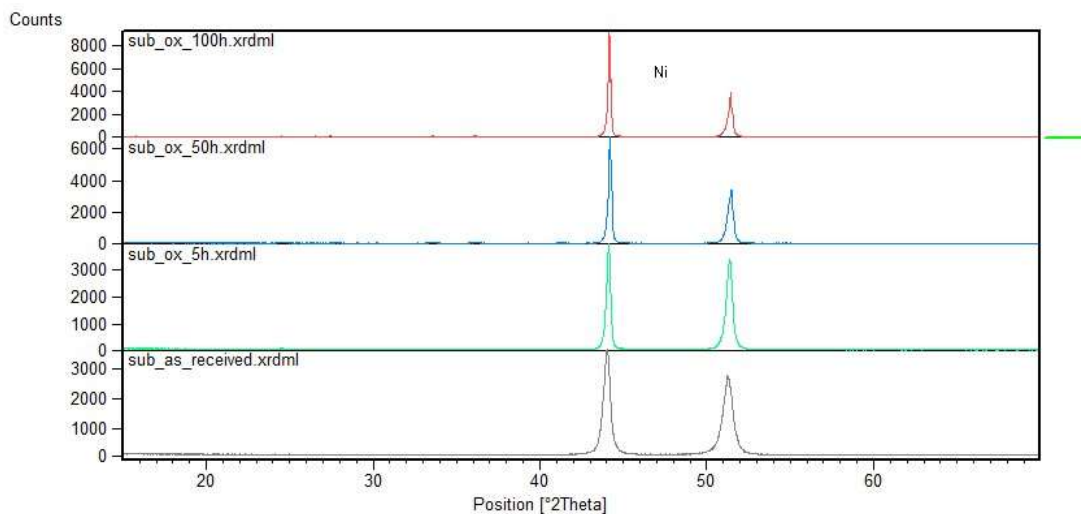


Figura 200: Confronto spettri del solo substrato a diverse ore di ossidazione

In generale, tutti i rivestimenti sottoposti a test di ossidazione isoterma hanno evidenziato la formazione dell'ossido di cromo e la degradazione, seppur limitata, della fase ceramica, fatta eccezione per il rivestimento contenente mullite sul quale si è formato NiO.

4.9. Conclusioni

In questa parte della sperimentazione si è cercato di trovare una soluzione ai fenomeni di degrado che interessano il fungo delle valvole di scarico che lavorano nei motori diesel marini, interessato da meccanismi di *hot corrosion* causati dal deposito di miscele eutettiche di sali che ne compromettono la funzionalità.

I rivestimenti selezionati allo scopo sono compositi ceramico - metallici termospruzzati, i cui parametri di deposizione sono stati ottimizzati mediante approccio statistico in funzione delle proprietà che ne migliorano il comportamento a corrosione.

I campioni ottimizzati sono stati testati sia ad alta temperatura in un ambiente ricco di V_2O_5 e di Na_2SO_4 , sia in ossidazione isoterma in aria a $700^\circ C$.

I parametri che hanno influenzato il comportamento del rivestimento sono stati la quantità di matrice metallica presente all'interno di ogni lega, la composizione di tale matrice e la quantità e la tipologia di rinforzi ceramici.

L'analisi microstrutturale e composizionale dopo il processo di corrosione ad alta temperatura ed il processo di ossidazione isoterma, hanno consentito di evidenziare la morfologia e la composizione dei prodotti di corrosione e, quindi, di individuare i meccanismi di formazione dei prodotti della corrosione stessa indentificando i principali processi di degrado dei rivestimenti.

I fenomeni riscontrati interessano l'interazione chimica ed il processo di *hot corrosion* indotto dai sali fusi in particolare in relazione alla formazione del composto vanadiato di nichel.

E' stato anche osservato il venir meno del meccanismo di passivazione superficiale da parte degli ossidi protettivi, quali ossido di cromo ed in alcuni casi ossido di alluminio: questo fenomeno è stato evidenziato maggiormente dalla dissoluzione della scaglia protettiva con la successiva precipitazione in strutture aghiformi all'esterno dei prodotti di corrosione stessi.

Interessante notare come il quantitativo di ossido di cromo, a seguito della corrosione, sia notevolmente superiore rispetto a quello riscontrato a parità di ore nei campioni soggetti alla sola ossidazione isoterma.

Il substrato sembra presentare una scaglia di ossido più sottile rispetto ai rivestimenti, poiché i prodotti di corrosione hanno subito un processo di delaminazione. Lo spessore misurato, infatti, è minore di quello che realmente si è formato sulla superficie del substrato stesso, mascherando quindi una cinetica di corrosione molto più rapida rispetto a quella analizzata.

Analizzando la cinetica di accrescimento della scaglia di ossido, i rivestimenti che hanno mostrato una risposta migliore sono il CRCZ (75%wt Cr_3C_2 -25%wtNiCr), il CRCY (75%wt Cr_3C_2 -25%wt CoNiCrAlY) ed il CRNY (75%wt Cr_3C_2 -25%wt NiCrAlY). Tale comportamento può essere associato alla elevata frazione volumetrica di carburi presenti nella matrice.

In particolare, il rivestimento contenente NiCr sembra avere una migliore resistenza alla corrosione ad alta temperatura per una più lenta cinetica di accrescimento della scaglia di

ossido perchè caratterizzato anche da un bassissimo livello di porosità a valle del processo di deposizione.

Il rivestimento Cr_3C_2 -lega *self - fusing* ($\text{Co}_{27}\text{Ni}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_{3,5}\text{Si}_{3\text{B}2,5}\text{Fe}_{0,2\text{C}}$)-Ni20A, caratterizzato da una elevata quantità di matrice metallica (40%wt), non ha invece mostrato una soddisfacente resistenza alla corrosione ad alta temperatura, mentre il rivestimento NiCr-mullite-nanosilice, pur presentando una rilevante frazione volumetrica di matrice metallica (70%wt) ha avuto un miglior comportamento rispetto al precedente per l'elevata dispersione della fase ceramica, mullite e nanosilice, all'interno della matrice.

Il processo di degradazione del rivestimento attivato ad alta temperatura in ambienti corrosivi, consta dell'azione sinergica del meccanismo di dissoluzione della scaglia presente e riprecipitazione di una scaglia di ossido non protettiva; dell'interazione tra i sali fusi e la lega base con la formazione di composti non protettivi, come ad esempio i vanadiati di nichel; dell'accelerazione del processo di corrosione evidenziato dalla misura delle scaglie di ossido accresciute.

Tutti i rivestimenti selezionati hanno mostrato un'eccellente resistenza alla sola ossidazione isoterma in aria a 700°C.

È comunque interessante notare come tutti i rivestimenti proposti per questa parte della sperimentazione abbiano mostrato nel complesso una buona resistenza alla *hot corrosion*: nessun deposito, infatti, ha subito gravi fenomeni di degrado che ne ha determinato il distacco o la completa dissoluzione, a dimostrazione che la scelta dei materiali ceramici e metallici è stata svolta con attenzione.

Le attività future sui possibili sviluppi riguardano l'ulteriore miglioramento delle prestazioni del rivestimento a base di nanosilice e mullite, sia aumentando considerevolmente la frazione volumetrica della fase ceramica, sia migliorando ed ottimizzando la qualità della dispersione delle fasi ceramiche stesse all'interno della matrice metallica.

Considerazioni finali

Per la protezione delle valvole di aspirazione e di scarico dei motori marini diesel dall'ambiente aggressivo, dovuto alla presenza di impurezze nel carburante utilizzato, in particolare zolfo, sodio e vanadio, si è proceduto alla deposizione di rivestimenti in grado di garantire non solo una ottima resistenza alla corrosione ad alta temperatura, ma anche una elevata coesione, adesione e continuità del rivestimento stesso, buone proprietà meccaniche, elevata resistenza meccanica ed una eccellente resistenza ai selezionati fenomeni di degrado.

Per ottenere rivestimenti in grado di mostrare la giusta combinazione di proprietà, si è proceduto all'ottimizzazione dei parametri di deposizione tramite tecniche di sperimentazione fattoriale. Tale processo di ottimizzazione ha messo in evidenza l'estrema dipendenza della qualità del rivestimento dai parametri di processo, che risultano fondamentali nell'ottenimento di rivestimenti effettivamente protettivi.

Nella prima parte della sperimentazione ciò ha portato alla selezione di un rivestimento a base di carburo di tungsteno, WC - CoCrNi, che ad oggi ha brillantemente superato i test effettuati presso i motori di prova di Wärtsilä e che presto verranno adoperati per rivestire le valvole che verranno poi montate su navi.

La seconda parte della sperimentazione ha invece portato, da un lato, alla selezione di un rivestimento commerciale - Cr₃C₂-NiCr - che ha mostrato eccellenti proprietà di resistenza al fenomeno della *hot corrosion* che interessa le valvole di scarico, e dall'altro lato allo sviluppo di un rivestimento sperimentale che si è rivelato ben performante e perciò molto promettente. L'azienda Zanzi SpA ha mostrato interesse per queste soluzioni e si prospetta l'applicazione di tali rivestimenti su valvole di prova.

Bibliografia

- [1] Cofani E., Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria Aeronautica, Rivestimenti termospruzzati per la corrosione ad alta temperatura, La Sapienza Università di Roma. A.a. 2012/2013.
- [2] Panetta I., Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria delle Nanotecnologie, Rivestimenti metallo-ceramici termospruzzati per la protezione dalla corrosione ad alta temperatura, La Sapienza Università di Roma. A.a. 2013/2014.
- [3] J.G. Gonzalez-Rodriguez, S. Haro, A. Martinez-Villafañe, V.M. Salinas-Bravo, J. Porcayo-Calderon, 2006, Corrosion performance of heat resistant alloys in Na₂SO₄-V₂O₅ molten salts, Mater. Sci. Eng. A. 435-436, pp. 258-265.
- [4] F. Pettit, 2011, Hot Corrosion of Metals and Alloys, Oxid. Met. 76, pp. 1-21.
- [5] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, 2006, Hot corrosion and performance of nickel-based coatings, Curr. Sci. 90, pp. 41-47.