

Deposizione di rivestimenti in Al_2O_3 mediante High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS): caratteristiche dei riporti ed effetto dei parametri operativi

G. Bolelli, B. Bonferroni, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi, J. Rauch, N. Stiegler

La tecnica denominata HVSFS (High Velocity Suspension Flame Spraying) è un processo di termospruzzatura innovativo che, alimentando la torcia con una sospensione di particelle finissime (micro- o nano-metriche) disperse in una fase liquida, permette la deposizione di rivestimenti ceramici ad alta densità e basso spessore (<100 μm). Per approfondire la relazione fra caratteristiche dei riporti e proprietà della sospensione, vari rivestimenti a base di Al_2O_3 sono stati depositati utilizzando sospensioni di particelle sia micrometriche, sia nanometriche. Indipendentemente dai parametri di processo selezionati, una sospensione di particelle micrometriche sufficientemente disperse garantisce maggior efficienza di deposizione (>50%) e produce rivestimenti costituiti da un'ottima sovrapposizione di lamelle fortemente coese, con maggior durezza ($\approx 1200 HV_{0.05}$) e minor rugosità ($Ra \approx 1.3 \mu m$) rispetto ai rivestimenti ottenibili con sospensioni di nanoparticelle. Sebbene i rivestimenti ottenuti da sospensioni di particelle micrometriche siano anche soggetti a tensioni residue trattive più elevate (fra 50 MPa e 100 MPa), la loro eccellente densità e ottima coesione li rendono molto più resistenti all'usura per strisciamento (studiata con test "ball on disk") rispetto a riporti di Al_2O_3 prodotti sia con sospensioni di nanoparticelle, sia con tecniche di termospruzzatura convenzionali.

Parole chiave: Termospruzzatura HVSFS, rivestimenti ceramici, Al_2O_3 , microstruttura, test "ball on disk", Focused Ion Beam (FIB).

INTRODUZIONE

La ricerca nell'ambito della termospruzzatura si è recentemente interessata all'utilizzo di sospensioni come materia prima per l'alimentazione delle torce, in luogo delle convenzionali polveri secche [1-6]. Tramite la dispersione in un mezzo liquido, è possibile veicolare alla torcia particelle finissime (micrometriche, sub-micrometriche o nanometriche), che i convenzionali metodi di iniezione a secco non potrebbero gestire per ovvie problematiche di natura reologica: l'utilizzo di polveri fini porta importanti vantaggi nell'ambito della produzione di specifiche tipologie di rivestimenti in ossidi ceramici.

Se le condizioni di spruzzatura sono tali da produrre un riscaldamento limitato della fase solida contenuta nella sospensione, è possibile ottenere rivestimenti contenenti un'elevata quantità di nanoparticelle non alterate termicamente ed un'uniforme dispersione di pori finissimi (elevata superficie specifica). Essi sono particolarmente adatti ad applicazioni funzionali, quali la produzione di catodi in perovskite per celle a combustibile allo

stato solido (SOFC) [2], la deposizione di rivestimenti biocompatibili su protesi metalliche [7], e la realizzazione di riporti fotocatalitici in TiO_2 (anatasio), utilizzabili come superfici autopulenti o per l'abbattimento di sostanze inquinanti [3,4,8,9]. Alternativamente, se i parametri di processo massimizzano la fusione della fase solida durante la spruzzatura, si ottiene sul substrato un efficiente impacchettamento di lamelle fini e ben appiattite, che dà luogo a rivestimenti densi ed omogenei con basso spessore (20 - 50 μm) [5,10,11], ovviando così ad uno dei principali svantaggi delle tecniche di termospruzzatura convenzionali: l'esistenza di un limite allo spessore minimo dei rivestimenti, pari a circa 50 μm . Lo spessore minimo ottenibile tramite qualunque processo di termospruzzatura è infatti determinato dalla necessità di sovrapporre un numero sufficientemente elevato di strati di lamelle: riducendo lo spessore delle singole lamelle, diminuisce anche il limite minimo di spessore ammissibile per l'intero riporto. La possibilità di operare nell'intervallo di spessori compreso tra circa 20 μm e 50 μm è di particolare rilevanza tecnologica, poiché tale intervallo, che si situa fra il limite massimo delle tecniche di deposizione da fase vapore (PVD, CVD) ed il limite minimo delle tecniche di termospruzzatura convenzionali, è coperto di fatto solo da processi galvanici (elettrodeposizione e deposizione electroless). Riporti ceramici densi e sottili sono importanti, ad esempio, come rivestimenti antiusura per componenti di medio/piccole dimensioni, come dielettrici e come elettroliti per celle a combustibile allo stato solido (SOFC) [1,12].

Nella maggior parte degli studi finora citati, l'utilizzo di sospensioni è abbinato alla tecnica di termospruzzatura al plasma

Giovanni Bolelli, Benedetta Bonferroni,
Valeria Cannillo, Luca Lusvarghi

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente,
Università di Modena e Reggio Emilia,
Via Vignolese 905, 41125 Modena (MO)

Rainer Gadow, Andreas Killinger, Johannes Rauch, Nico Stiegler
Institute for Manufacturing Technologies of Ceramic Components
and Composites (IMTCCC), Universität Stuttgart,
Allmandring 7b, D-70569 Stuttgart, Germany

(“suspension plasma spraying”); esistono tuttavia alcuni studi relativi alla spruzzatura HVOF di sospensioni [5,6,10,11,13-15], particolarmente adatta all’ottenimento di rivestimenti densi e relativamente sottili (riporti antiusura, dielettrici, elettroliti solidi, ecc...). Molto promettente è la tecnica denominata “High Velocity Suspension Flame Spraying” (HVSFS), sviluppata presso l’ “Institute for Manufacturing Technologies of Ceramic Components and Composites (IMTCCC)” dell’Università di Stoccarda [5,10,11,13]: tale processo impiega una torcia HVOF a combustibile gassoso, che, grazie ad opportune modifiche e all’uso di uno speciale sistema di alimentazione, elabora un flusso continuo di sospensione iniettato assialmente all’interno della sua camera di combustione.

Per approfondire le conoscenze su questo processo, indagando in particolare la relazione fra le proprietà della sospensione e le caratteristiche dei rivestimenti, sono stati depositati riporti di Al_2O_3 su substrati di acciaio inossidabile a partire da tre diverse sospensioni, una contenente una polvere micrometrica di Al_2O_3 e due contenenti polveri nanometriche. In tutti i casi, si sono mantenute costanti la percentuale in peso di fase solida nella sospensione e la composizione della fase liquida (miscela acqua + isopropanolo). Ciascuna sospensione è stata termospruzzata con due differenti set di parametri di processo, ottenendo così sei diversi rivestimenti, di cui sono state caratterizzate microstruttura, proprietà micromeccaniche, resistenza all’usura per strisciamento e tensioni residue. La scelta dell’ Al_2O_3 come materiale per questo studio si basa sulle sue molteplici applicazioni come riporto antiusura (anche per impieghi severi, ad alta temperatura e/o in presenza di ambienti corrosivi), come dielettrico, ecc... [16].

MATERIALI E METODI

Preparazione delle sospensioni e deposizione dei rivestimenti

Per la produzione delle sospensioni, sono state utilizzate tre differenti polveri di Al_2O_3 commercialmente disponibili: due polveri costituite da particelle nanometriche, fornite rispettivamente da Nanostructured and Amorphous Materials Inc. (Houston, TX, USA) e da Taimei Chemicals Co. Ltd. (Tokio, JP) ed indicate di seguito con le sigle NA e TAI (rispettivamente), ed una costituita da particelle micrometriche (CT800, Mineral S.r.l., Formigine - MO), indicata di seguito con la sigla CT.

Tre diverse sospensioni, tutte contenenti il 20% in peso di fase solida, sono state ottenute disperdendo ciascuna polvere in una miscela di acqua ed isopropanolo (60% / 40% in peso). Le sospensioni sono state agitate meccanicamente per 1 h e, per garantire un adeguato stato di deflocculazione [17,18], il loro pH è stato portato a circa 3.5 tramite aggiunte di HNO_3 .

Utilizzando un sistema di alimentazione brevettato, le sospen-

sioni, continuamente mescolate con un agitatore meccanico, sono state iniettate all’interno della camera di combustione di una torcia HVOF modello Top Gun-G (GTV GmbH, Luchenbach, D) attraverso uno speciale ugello conico, secondo lo schema in Fig. 1. La torcia è stata equipaggiata con un ugello di espansione di 135 mm di lunghezza, dotato di una speciale camera di combustione di geometria conica (come descritto in [19]), e la deposizione dei rivestimenti è stata ottenuta scansionando la torcia di fronte ai substrati (mantenuti fissi) con una velocità di 600 mm/s ed una distanza di 1 mm fra due passate consecutive. Sono stati effettuati due cicli completi con la torcia mantenuta ad una distanza di 130 mm dai substrati. La portata di sospensione è stata fissata in tutti i casi a 35 g/min. Per ciascuna sospensione, una serie di rivestimenti è stata ottenuta alimentando la torcia con portate di ossigeno e combustibile (propano) pari a 325 Sl/min e 55 Sl/min, rispettivamente, ed una seconda serie è stata ottenuta alimentandola con 350 Sl/min di ossigeno e 60 Sl/min di propano. Le due serie sono state di seguito contrassegnate come “1” e “2”, ottenendo così un totale di 6 diversi rivestimenti, designati rispettivamente con le sigle CT - 1, CT - 2, NA - 1, NA - 2, TAI - 1, TAI - 2. Tutti i rivestimenti sono stati depositati su piastrine di acciaio inossidabile AISI 440C di dimensioni (50x50x0.5) mm³, sgrassate con acetone e sabbiate su entrambe le facce fino ad ottenere una rugosità $Ra \approx 3 \mu m$. La temperatura massima delle piastre durante la deposizione, misurata sulla loro superficie con un pirometro a infrarossi (Keller, D), è stata di circa 300 °C per la serie di rivestimenti “1” e 400 °C per la serie “2”. L’efficienza di ciascuna deposizione è stata calcolata determinando l’incremento di peso delle piastre dopo l’applicazione del rivestimento.

Caratterizzazione delle polveri e delle sospensioni

La composizione chimica di tutte le polveri è stata determinata tramite fluorescenza di raggi X (XRF: ARL Advant’X, Thermo Electron Corp., Waltham, Maine, USA) e la composizione di fase tramite diffrazione di raggi X (XRD: X’Pert Pro, PANalytical, Almelo, NL), utilizzando radiazione Cu-K. La morfologia delle particelle micrometriche della polvere CT è stata osservata con un microscopio elettronico a scansione (SEM: XL30, FEI, Eindhoven, NL) e quella delle particelle nanometriche delle polveri NA e TAI con un microscopio elettronico in trasmissione (TEM: JEM2010, JEOL, Tokio, J); le loro distribuzioni granulometriche sono state determinate tramite analisi d’immagine (software ImageJ versione 1.37, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA) su almeno 5 micrografie per ciascun tipo di polvere.

La distribuzione dimensionale degli agglomerati formati nelle 3 sospensioni è stata determinata con la tecnica della diffrazione laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Malvern, UK): la

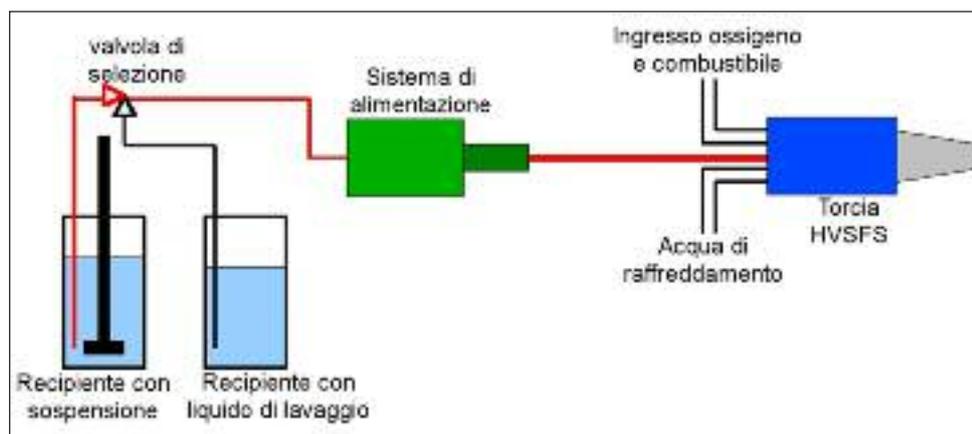


FIG. 1
Schema dell’impianto di termospruzzatura HVSFS.
Layout of the HVSFS thermal spray system.

misura è stata effettuata sia senza trattamento a ultrasuoni della sospensione, per valutare la dimensione media degli agglomerati sviluppati spontaneamente, sia dopo 2 min di trattamento a ultrasuoni, per verificare la coesione di questi agglomerati.

Caratterizzazione microstrutturale e micromeccanica dei rivestimenti

La microstruttura dei rivestimenti è stata osservata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) su sezioni lucidate e su sezioni di frattura (ottenute rompendo in azoto liquido delle barre di piccolo spessore, ricavate dalle piastre originarie), le superfici sono state invece caratterizzate tramite microscopia elettronica ambientale a scansione (ESEM: Quanta 200, FEI, Eindhoven, NL) in condizioni di basso vuoto (pressione ~ 1 mbar). Porosità e spessore sono stati determinati tramite analisi d'immagine (software ImageJ) su micrografie SEM delle sezioni lucidate. La composizione di fase è stata determinata tramite diffrazione di raggi X (XRD), nelle condizioni descritte al paragrafo relativo alla caratterizzazione delle polveri e delle sospensioni.

La rugosità è stata determinata tramite profilometria a stilo (Perthometer PGK, Mahr, Göttingen, D), calcolando la media su 4 acquisizioni.

Durezza e modulo elastico sono stati misurati tramite nanoindentazione Berkovich strumentata (Nanoindenter, CSM Instruments, Peseux, CH) sulle sezioni e lucidate di tutti i rivestimenti e sulle superfici (lucidate tramite carte e paste diamantate) dei rivestimenti CT - 1, NA - 1 e TAI - 1, utilizzando un carico di 500 mN e applicando il modello di Oliver e Pharr [20] per l'analisi dei dati.

Test di resistenza all'usura per strisciamento

Il comportamento tribologico dei campioni è stato analizzato tramite prove di strisciamento a secco (High-Temperature Tribometer, CSM Instruments) di tipo "sfera su disco" ("ball on disk") a temperatura ambiente (temperatura ~ 20 °C, umidità relativa ~ 50%): il campione, fissato su una tavola motorizzata posta in rotazione alla velocità di 500 giri/min, è stato portato a contatto con una biglia in α -Al₂O₃ sinterizzata (durezza nominale 19 GPa) di diametro 3 mm, in presenza di un carico normale di 5 N. Il raggio della traccia di usura è di 3 mm e ogni prova è durata 10000 giri (= 189 m).

Tutti i rivestimenti sono stati testati in condizioni "tal quali" (senza lucidatura superficiale); inoltre, i rivestimenti CT - 1, NA - 1, TAI - 1 sono stati testati anche dopo una lucidatura con carte diamantate, che li ha portati ad una rugosità Ra ≈ 0.11 μm.

Il tasso di usura dei rivestimenti è stato determinato misurando con un profilometro ottico confocale (Conscan Profilometer, CSM Instruments) il volume del solco circolare prodotto al termine della prova; la morfologia superficiale delle tracce di usura è stata inoltre esaminata tramite SEM ed ESEM e le loro sezioni trasversali, ricavate con tecnica Focused Ion Beam (FIB), sono state osservate tramite microscopio elettronico a scansione, utilizzando uno strumento a doppio fascio (StrataTMDB235, FEI), che combina un fascio di ioni Ga⁺ (Focused Ion Beam - FIB) ad alta risoluzione e una colonna elettronica dotata di sorgente a emissione di campo (Schottky Field Emission Gun - SFEG).

Misura delle tensioni residue

Le tensioni residue sono state misurate sui rivestimenti CT - 1, NA - 1 e TAI - 1 (in condizioni tal quali, senza alcuna operazione di lucidatura) con le tecniche della diffrazione di raggi X e dello "hole drilling".

Il metodo di "hole drilling" consiste nel ricavare un foro cieco sulla superficie del campione, tramite perforazione incremen-

tale di un microtrapano diamantato: ad ogni incremento di profondità, una rosetta estensimetrica registra le deformazioni della superficie libera, dalle quali è possibile calcolare l'andamento delle tensioni residue attraverso lo spessore del campione. La procedura è stata precedentemente descritta in dettaglio in [21,22].

Per l'analisi delle tensioni tramite diffrazione di raggi X (X-ray residual stress analysis - XRSA), si è utilizzato un diffrattometro X'Pert PRO (PANALytical) in configurazione di fuoco puntiforme, con un fascio di radiazione Cu-Kα di dimensioni 1x1 mm, impiegando il classico metodo del sin²ψ, valido per stati tensionali biassiali [23,24] (1):

$$\frac{d_{\phi,\psi} - d_{\phi,\psi=0}}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi \quad (1)$$

Dove:

$d_{\phi,\psi}$ = distanza interplanare misurata sul campione nella posizione descritta dagli angoli φψ;

d_0 = distanza interplanare del materiale non sottoposto a tensioni;

$d_{\phi,\psi=0}$ = distanza interplanare misurata nella posizione φ, ψ = 0°;

E, ν = modulo elastico e coefficiente di Poisson del materiale;

σ_{ϕ} = tensione nella direzione φ.

Per ciascun valore dell'angolo ψ nell'intervallo [-45°; +45°], è stata determinata la posizione del picco (840) della fase γ-Al₂O₃ (JC-PDS 10-0425), ricavandone la corrispondente distanza interplanare $d_{\phi,\psi}$ secondo la legge di Bragg. La misura è stata ripetuta ruotando il campione in due diverse orientazioni corrispondenti a φ = 0° e φ = 90°.

Non essendo noti gli esatti valori delle costanti elastiche (E, ν) del materiale nella direzione cristallografica (hkl), è necessario utilizzare il modulo elastico ottenuto tramite microindentazione, assumendo che il materiale sia omogeneo ed isotropo: la validità di quest'approssimazione è stata verificata confrontando i valori di durezza e modulo elastico misurati sulle superfici e sulle sezioni (come descritto nella sezione Caratterizzazione microstrutturale e micromeccanica dei rivestimenti).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Proprietà delle polveri e delle sospensioni

Nessuna delle tre polveri utilizzate contiene una quantità significativa di impurezze o elementi secondari (purezza >99.5% in tutti i casi, secondo l'analisi XRF) e tutte sono costituite esclusivamente da α-Al₂O₃ (JCPDS 10-173).

L'analisi d'immagine sulle foto SEM indica che la polvere CT è costituita (come atteso) da particelle micrometriche (Fig. 2A). Confrontandone la distribuzione granulometrica (misurata tramite analisi d'immagine sulle foto SEM) con quella misurata nella sospensione (tramite diffrazione laser senza trattamento a ultrasuoni), si nota come quest'ultima mostri valori simili di d10 e d50, ma un valore molto maggiore di d90 (tabella I): ciò indica che nella sospensione sono compresenti un'elevata quantità di particelle singole non agglomerate ed alcuni agglomerati grossolani. Dopo il trattamento a ultrasuoni, la distribuzione dimensionale misurata nella sospensione corrisponde a quella della polvere originaria, indice di una totale disgregazione degli agglomerati grossolani. Ciò suggerisce che la forza coesiva degli agglomerati non sia particolarmente elevata.

Le due polveri NA e TAI sono costituite da particelle nanometriche (micrografie TEM in Fig. 2B,C) con distribuzioni dimensionali sostanzialmente analoghe. Dopo dispersione in acqua + isopropanolo, entrambe risultano interamente agglomerate (tabella I): gli agglomerati hanno dimensione micrometrica nel caso della polvere NA, mentre sono molto più grossolani (per lo più

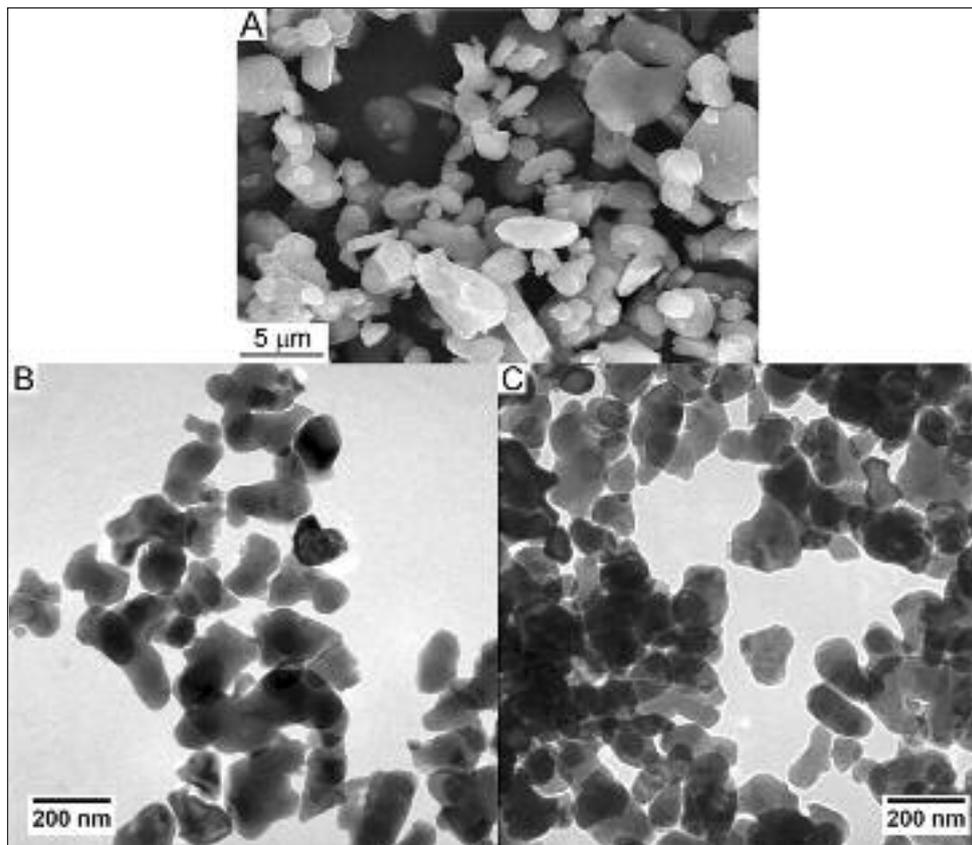


FIG. 2
Micrografia SEM della polvere CT (A) e micrografie TEM delle polveri NA (B) e TAI (C).

SEM micrograph of the CT powder (A) and TEM micrographs of the NA (B) and TAI (C) powders.

		d_{10}	d_{50}	d_{90}
CT	Polvere	0.5 µm	2.1 µm	4.1 µm
	Sospensione	0.73 µm	2.89 µm	74.78 µm
	Sospensione (5 min ultrasonificazione)	0.58 µm	2.08 µm	4.83 µm
NA	Polvere	46.8 nm	76.9 nm	122.6 nm
	Sospensione	0.53 µm	1.52 µm	9.81 µm
	Sospensione (5 min ultrasonificazione)	0.51 µm	1.44 µm	6.77 µm
TAI	Polvere	49.9 nm	79.7 nm	121.9 nm
	Sospensione	0.61 µm	18.29 µm	51.96 µm
	Sospensione (5 min ultrasonificazione)	0.30 µm	5.65 µm	14.89 µm

TAB. I
Distribuzione granulometrica delle polveri (misurata tramite analisi d'immagine su micrografie SEM o TEM) e delle sospensioni (misurata tramite diffrazione laser, senza e con trattamento a ultrasuoni).

Size distribution measured on powders (by image analysis on SEM or TEM micrographs) and suspensions (by laser diffraction, with and without ultrasonication).

> 10 µm) per la polvere TAI. Ciò può essere spiegato osservando che il pH spontaneamente sviluppato al momento della dispersione nella miscela di acqua ed isopropanolo è 9,8 per la polvere NA e 5,5 per la polvere TAI: questo significa che le due polveri nanometriche, nonostante siano identiche per composizione, struttura e distribuzione dimensionale, si differenziano per la carica elettrica superficiale (probabilmente a causa di differenze sostanziali nei rispettivi processi produttivi), dando luogo a fenomeni di idrolisi basica e acida, rispettivamente. Nonostante il pH sia stato portato in entrambi i casi a valori analoghi, è logico ritenere che la diversa carica superficiale produca fenomeni di agglomerazione molto differenti.

La coesione degli agglomerati di nanoparticelle è, in tutti i casi, molto maggiore rispetto agli agglomerati di particelle micrometriche, infatti il trattamento a ultrasuoni, pur riducendone le dimensioni, non li disperde; inoltre, rimane evidente la notevole differenza dimensionale fra gli agglomerati sviluppati dalle due nanopolveri NA e TAI.

Queste differenze avranno importanti conseguenze sul comportamento delle tre sospensioni in fase di spruzzatura e sulle proprietà dei rivestimenti risultanti, come discusso nelle seguenti sezioni.

Proprietà microstrutturali e micromeccaniche dei rivestimenti

La morfologia e tutte le proprietà microstrutturali e micromeccaniche (Fig. 3 e tabella II) dei rivestimenti sono molto più marcatamente influenzate dal tipo di sospensione utilizzata che non dallo specifico set di parametri di processo. La spruzzatura della sospensione di polvere micrometrica CT produce lamelle ben appiattite (Fig. 4A), la maggior parte delle quali ha un diametro di circa 5 µm (Fig. 4A,B) e spessore di ≈0.5 µm. Quest'uniforme distribuzione di lamelle di piccole dimensioni, che aderiscono le une alle altre senza difetti evidenti all'interfaccia, dà luogo a rivestimenti con minor rugosità superficiale, maggior densità, e durezza e modulo elastico più elevati rispetto a qualsiasi riporto

Campione	Porosità (%)	Spessore (μm)	Efficienza (%)	Rugosità Ra (μm)	HV	E (GPa)
CT - 1	2.43 ± 0.16	66.8 ± 2.7	39	1.31 ± 0.03	Sup.: 1338 ± 119 Sez.: 1136 ± 134	Sup.: 197 ± 9 Sez.: 184 ± 8
CT - 2	2.15 ± 0.33	109.2 ± 2.6	58	1.39 ± 0.05	Sez.: 1267 ± 105	Sez.: 191 ± 7
NA - 1	4.69 ± 0.37	81.8 ± 2.1	45	1.84 ± 0.05	Sup.: 995 ± 165 Sez.: 907 ± 188	Sup.: 136 ± 14 Sez.: 159 ± 15
NA - 2	3.95 ± 0.65	85.4 ± 4.6	47	2.03 ± 0.14	Sez.: 1068 ± 188	Sez.: 161 ± 16
TAI - 1	7.38 ± 1.51	33.1 ± 1.8	13	1.85 ± 0.22	Sup.: 910 ± 199 Sez.: 953 ± 95	Sup.: 146 ± 6 Sez.: 126 ± 6
TAI - 2	6.83 ± 1.50	34.7 ± 2.2	19	2.52 ± 0.25	Sez.: 1001 ± 93	Sez.: 155 ± 8

TAB. II **Rugosità, spessore, porosità e caratteristiche micromeccaniche dei rivestimenti (Sup. = misura effettuata sulla superficie lucidata; Sez. = misura effettuata sulla sezione lucidata) ed efficienza di deposizione.**

Roughness, thickness, porosity and micromechanical properties of all coatings (Sup. = value measured on the polished surface; Sez. = value measured on the polished cross-section) and deposition efficiency associated to every spray run.

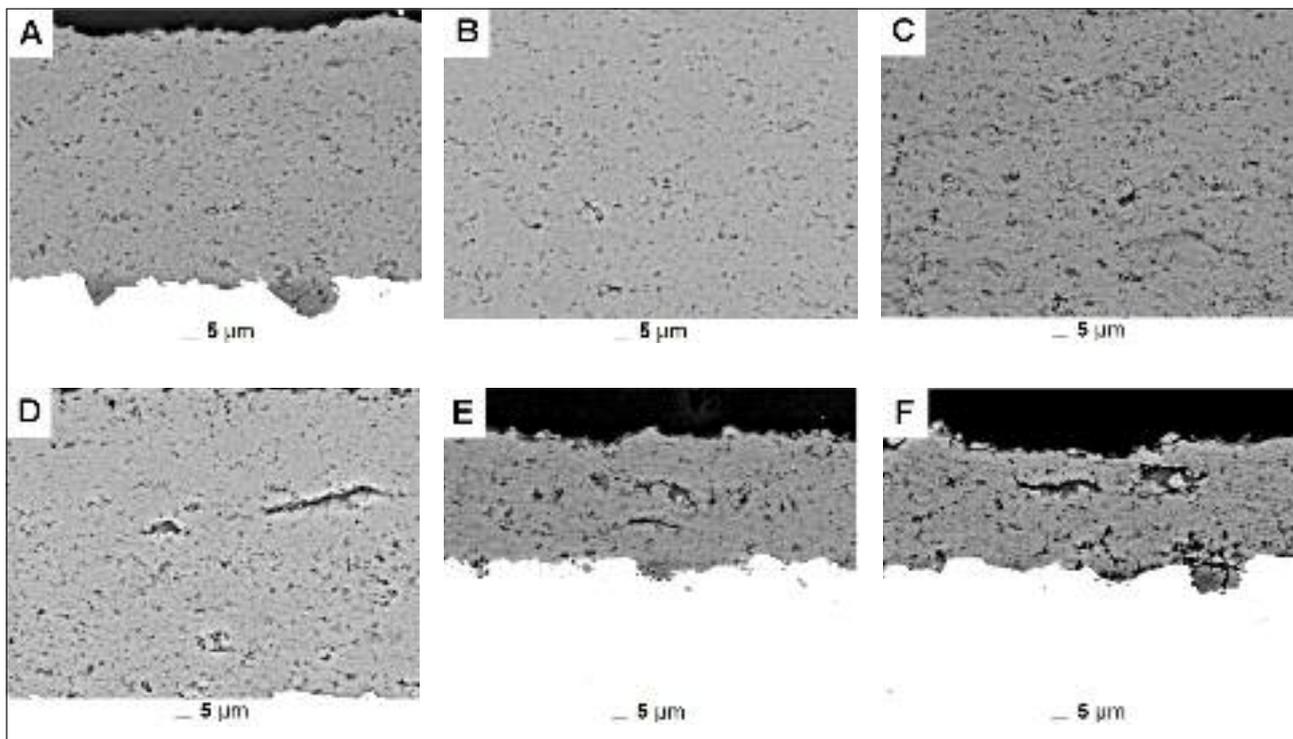


FIG. 3 **Micrografie SEM delle sezioni trasversali dei rivestimenti CT - 1 (A), CT - 2 (B), NA - 1 (C), NA - 2 (D), TAI - 1 (E), TAI - 2 (F).**
SEM micrographs of the polished cross-sections of coatings CT - 1 (A), CT - 2 (B), NA - 1 (C), NA - 2 (D), TAI - 1 (E), TAI - 2 (F).

di Al_2O_3 ottenuto con tecniche di termospruzzatura convenzionali [25,26].

Ritenendo che ciascuna lamella sia stata prodotta dall'impatto e dal successivo appiattimento di una goccia fusa di volume equivalente, si osserva che la lamella indicata in Fig. 4A, con diametro di $\sim 5.9 \mu\text{m}$ e spessore di $\sim 0.7 \mu\text{m}$ (una delle più grandi osservabili nel rivestimento), è stata prodotta dall'impatto e dal successivo appiattimento di una goccia di allumina fusa di raggio $\sim 1.66 \mu\text{m}$. Il rapporto fra il raggio della lamella e quello della goccia fusa originaria ("flattening ratio") è quindi pari a circa 2, valore coerente con quanto riportato in letteratura per lamelle ottenute per termospruzzatura al plasma da sospensione [27,28]. Se ne conclude che la quasi totalità delle lamelle presenti nel rivestimento, il cui diametro è compreso fra $1 \mu\text{m}$ e $5.5 \mu\text{m}$, siano state originate da gocce fuse di diametro compreso fra $0.5 \mu\text{m}$ e

$2.5 - 3 \mu\text{m}$; nessuna particella o agglomerato al di fuori di questo intervallo sembra invece in grado di generare lamelle. Considerando le distribuzioni granulometriche della polvere CT e della sospensione (tabella I), se ne desume che alla formazione del rivestimento concorra una frazione significativa delle particelle non agglomerate: le poche particelle di più grandi dimensioni e gli agglomerati grossolani (spontaneamente sviluppati nella sospensione, come mostrato dall'analisi granulometrica effettuata senza trattamento a ultrasuoni) rimangono infusi e rimbalzano sul substrato senza depositarsi. Ciò riduce l'efficienza di deposizione ma non introduce difettosità aggiuntive nel riporto, che risulta pertanto denso, poco poroso e con ottima finitura superficiale, come già notato. Passando dal set di parametri "1" al set "2", l'aumento delle portate di ossigeno e combustibile nella torcia incrementa la turbolenza del getto: ciò favorisce una

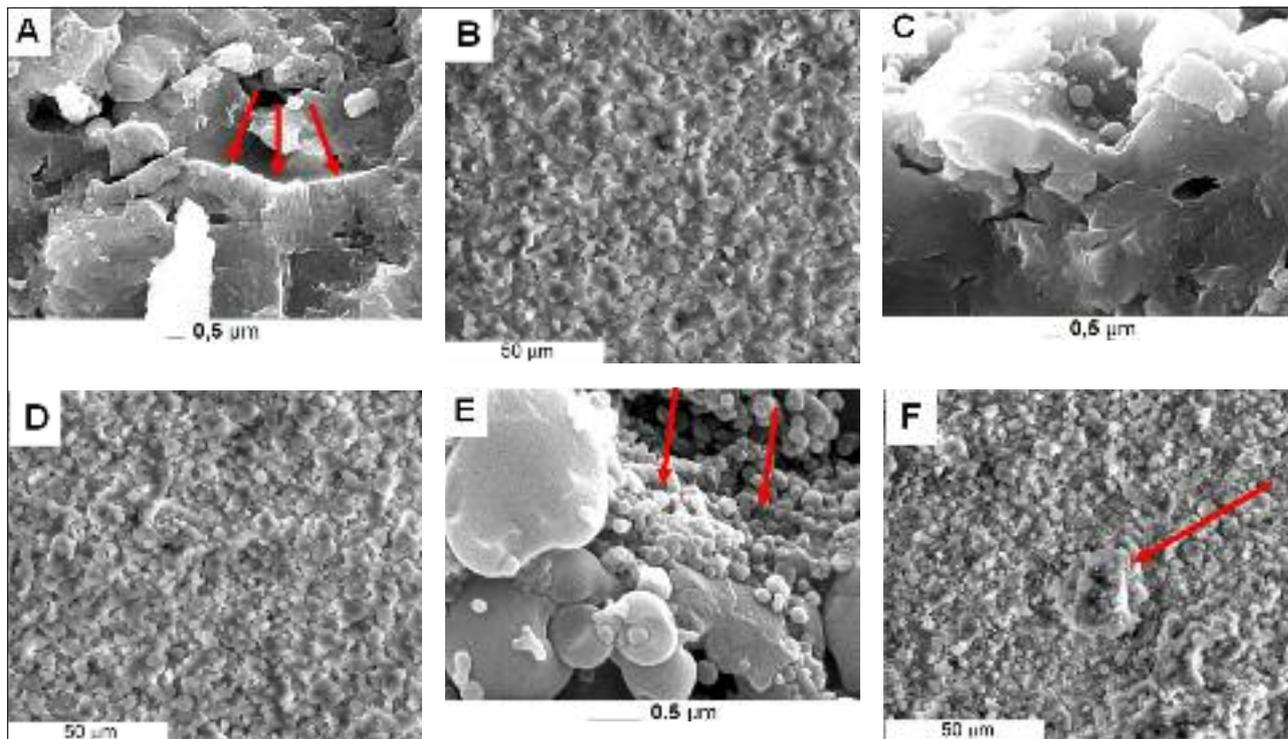


FIG. 4 Micrografie SEM delle fratture (A,C,E) e delle superfici (B,D,F) dei rivestimenti CT - 1 (A,B), NA - 1 (C,D), TAI - 1 (E,F).
SEM micrographs of fractured sections (A,C,E) and as-deposited surfaces (B,D,F) of coatings CT - 1 (A,B), NA - 1 (C,D), TAI - 1 (E,F).

più efficiente disaggregazione degli agglomerati grossolani, data la loro limitata coesione (come osservato nella sezione sulle Proprietà delle polveri e delle sospensioni), incrementando così l'efficienza di deposizione (tabella II). Le poche particelle $< 0.5 \mu\text{m}$ (il 10% della polvere originaria, come mostrato in tabella I), con inerzia e capacità termica molto ridotte, presumibilmente raggiungono il substrato con bassa velocità e bassa temperatura, depositandosi solo in piccola percentuale.

Nei rivestimenti ottenuti con sospensione di polvere nanometrica NA, le lamelle, pur avendo dimensioni sempre comprese fra $1 \mu\text{m}$ e $\sim 5.5 \mu\text{m}$, sono mediamente più piccole; la maggior parte ha infatti un diametro di $2 - 3 \mu\text{m}$ (Fig. 4C,D). Ciò è perfettamente coerente con la distribuzione granulometrica misurata nella sospensione di polvere NA (tabella I), leggermente più fine di quella misurata sulla sospensione di polvere CT e caratterizzata da un valore $d_{50} \approx 1.5 \mu\text{m}$. Diversamente dalla polvere CT, infatti, la polvere nanometrica NA è interamente agglomerata nella sospensione; perciò la dimensione delle lamelle non dipende dalla dimensione delle nanoparticelle originarie ma da quella degli agglomerati.

La minor energia cinetica di particelle di più piccolo diametro può limitare la coesione fra le lamelle risultanti, giustificando così la minor durezza ed il minor modulo elastico dei riporti NA - 1 ed NA - 2 rispetto ai rivestimenti CT - 1 e CT - 2 (tabella II). I rivestimenti NA - 1 ed NA - 2 contengono inoltre due particolari tipologie di difettosità, che contribuiscono ulteriormente a renderne le caratteristiche meccaniche inferiori rispetto a quelle dei rivestimenti CT. In essi si notano infatti numerose particelle sferiche di diametro $\leq 500 \text{ nm}$ (Fig. 4C), poco appiattite e quindi scarsamente coese col materiale circostante, ed alcuni grossi agglomerati di nanoparticelle prevalentemente infuse, in corrispondenza dei quali, nelle sezioni lucidate, si formano pori allungati in direzione parallela al substrato (Fig. 3C,D).

Le particelle sferiche fini ($< 500 \text{ nm}$) sono originate dalla risolidificazione in volo di agglomerati di piccole dimensioni, presenti

in maggior quantità nella sospensione NA rispetto alla sospensione CT (d_{10} inferiore rispetto alla sospensione CT, tabella I). Le inclusioni di nanoparticelle infuse sono invece dovute ad agglomerati grossolani (per lo più $> 5 \mu\text{m}$): sebbene la sospensione NA ne contenga in minor quantità rispetto alla sospensione CT (tabella I), essi sono più facilmente incorporati nel rivestimento. Mentre gli agglomerati sviluppati nella sospensione CT, essendo costituiti da un numero ridotto di particelle comparativamente grandi (micrometriche), rimangono completamente infusi e rimbalzano all'impatto col substrato, quelli sviluppati nella sospensione NA, essendo costituiti da un elevato numero di nanoparticelle, possono venire facilmente fusi nella porzione più esterna, sviluppando così un guscio liquido che ne permette l'adesione al materiale circostante. La porzione interna, invece, rimane completamente infusa, generando così le inclusioni descritte. La rimozione delle nanoparticelle durante la lucidatura ("pull-out") testimonia la scarsa coesione interna a queste inclusioni: esse agiscono quindi, da un punto di vista meccanico, come difettosità.

Agglomerati di nanoparticelle infuse e porosità di grandi dimensioni orientate parallelamente al substrato sono ancor più abbondanti nei rivestimenti prodotti con la sospensione di polvere TAI (Fig. 3E,F e Fig. 4E,F, frecce): questa contiene infatti un'elevata quantità di agglomerati grossolani di nanoparticelle (tabella I), i cui effetti negativi sulle caratteristiche meccaniche dei rivestimenti e, soprattutto, sull'efficienza di deposizione del processo sono evidenti dai dati riportati in tabella III. Questi agglomerati ricadono infatti, per lo più, al di fuori dell'intervallo dimensionale ottimale $0.5 - 2.5 \mu\text{m}$ precedentemente identificato. La diffrattometria a raggi X indica che tutti i rivestimenti contengono $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e una limitata quantità di fase amorfa (riconoscibile dalla formazione di una larga banda), analogamente a quanto riportato in letteratura per riporti di Al_2O_3 ottenuti per termospruzzatura convenzionale [13,29].

È interessante osservare che l'intervallo dimensionale $0.5 - 2.5$

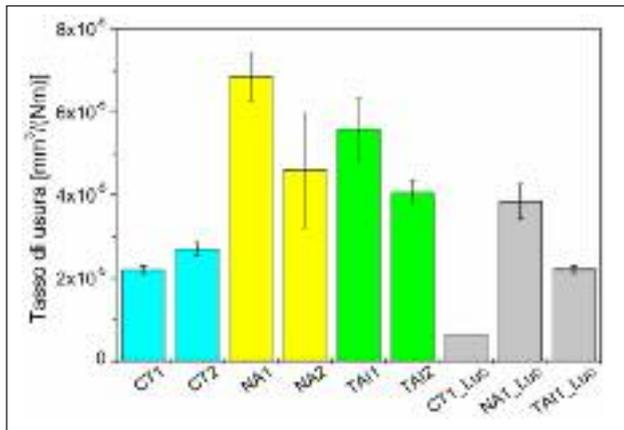


FIG. 5 Tassi di usura misurati al termine delle prove di strisciamento a secco in configurazione “ball on disk”. Legenda: “Luc” = rivestimento lucidato fino a $R_a \approx 0.11 \mu\text{m}$.

Wear rates measured after “ball-on-disk” dry sliding wear tests. Legend: “Luc” = polished coating ($R_a \approx 0.11 \mu\text{m}$).

μm , ottimale per la completa fusione di particelle e agglomerati, è decisamente più fine rispetto alla dimensione tipica di polveri di Al_2O_3 utilizzate in processi di termospruzzatura HVOF convenzionali ($\sim 5\text{-}15 \mu\text{m}$ [30,31]). La necessità di avere particelle più fini nel processo HVFS può essere spiegata da diversi fattori: innanzitutto, parte dell’energia liberata dalla combustione del propano è spesa per l’evaporazione della fase liquida della sospensione, e non è completamente recuperata dalla successiva combustione della frazione organica (isopropanolo), quindi non è più disponibile per la fusione delle polveri [32]. La temperatura alla quale il calore del getto gassoso è disponibile per le particelle solide è inoltre inferiore rispetto ad un convenzionale processo HVOF, poiché il riscaldamento delle particelle solide inizia solo nell’ugello di espansione, dove il getto gassoso, avendo già compiuto parte della sua espansione, ha temperatura inferiore rispetto a quella sviluppata in camera di combustione: l’intero tempo di volo delle gocce di sospensione nella camera di combustione è infatti speso per l’evaporazione del solvente [32,33]. L’utilizzo di una camera di combustione conica (come indicato nella sezione sulla Preparazione delle sospensioni e deposizione dei rivestimenti) esalta i fenomeni sopra descritti: a parità di lunghezza e diametro di base (vincolati dalle caratteristiche geometriche degli altri componenti della torcia stessa), una camera di combustione conica ha volume minore rispetto alle camere di combustione cilindriche normalmente impiegate in processi di termospruzzatura HVOF convenzionali, quindi, per portate di gas fissate, essa genera pressioni maggiori, cui corrisponde una

maggior velocità dei gas combusti in uscita dalla torcia, riducendo così il tempo di permanenza della sospensione e delle polveri nel getto.

È importante sottolineare, al termine di questa sezione, che i rivestimenti ottenuti con polvere CT, mostrando rugosità superficiale decisamente inferiore rispetto a qualsiasi rivestimento di Al_2O_3 ottenuto con termospruzzatura convenzionale (plasma o HVOF), potrebbero, in talune applicazioni, essere impiegati tal quali, senza alcuna rettifica o lucidatura. Per questo motivo si è scelto di effettuare test di usura per strisciamento sia su rivestimenti lucidati, sia su rivestimenti tal quali, come meglio evidenziato nella seguente sezione.

Prove di usura per strisciamento

Coerentemente con gli andamenti delle caratteristiche microstrutturali e micromeccaniche, anche la resistenza all’usura per strisciamento dei rivestimenti studiati dipende principalmente dal tipo di sospensione utilizzata per la loro deposizione: i rapporti ottenuti con la sospensione di polvere micrometrica CT, indipendentemente dallo specifico set di parametri di processo, subiscono infatti un tasso d’usura decisamente inferiore rispetto a quelli ottenuti con sospensioni di polveri nanometriche (Fig. 5). Fra questi ultimi, è interessante notare che quelli ottenuti con la sospensione di polvere TAI, sebbene più porosi, hanno resistenza ad usura leggermente superiore a quelli ottenuti con la sospensione di polvere NA. La lucidatura migliora in tutti i casi la resistenza ad usura, ma le differenze fra i vari rivestimenti rimangono sostanzialmente inalterate (Fig. 5).

Coerentemente con quanto ipotizzato al termine della sezione sulle Proprietà microstrutturali e micromeccaniche dei rivestimenti, i rivestimenti di Al_2O_3 ottenuti con processi convenzionali di termospruzzatura al plasma o HVOF, soggetti a prove “ball on disk” in condizioni analoghe a quelle impiegate in questo studio [13], subiscono tassi di usura $>10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$, cioè maggiori di quelli indicati in Fig. 5 di almeno un ordine di grandezza.

Ciò conferma anche che i rivestimenti di Al_2O_3 ottenuti con tecnica HVFS possono, in taluni casi, essere impiegati anche senza successive lavorazioni di finitura.

Dalle micrografie SEM (Fig. 6), risulta evidente che l’usura procede tramite la formazione di uno strato tribologico superficiale (“tribofilm”) e la sua progressiva rimozione per delaminazione. L’incidenza della delaminazione è ovviamente tanto maggiore quanto maggiore è il tasso di usura finale; quindi le delaminazioni sono, in tutti i casi, più numerose nei riporti ottenuti con sospensioni di polveri nanometriche, rispetto ai riporti ottenuti con polvere micrometrica CT (si confrontino fra loro le Fig. 6A e 6B).

Analisi dettagliate del tribofilm formato sui rivestimenti CT - 1 e CT - 2 permettono di distinguere due tipologie morfologiche. Le

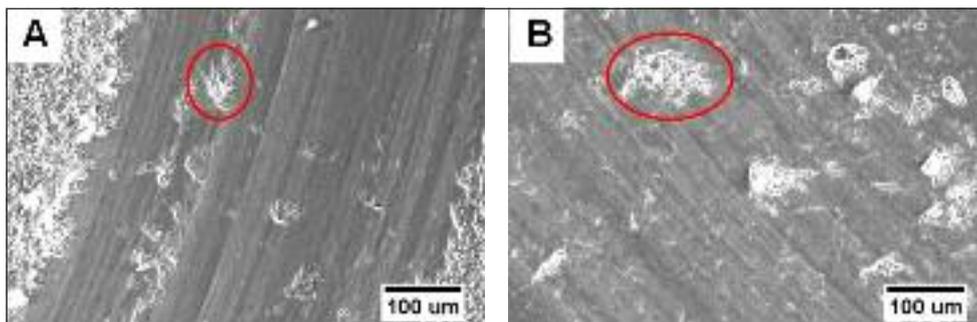


FIG. 6 Micrografie SEM delle tracce di usura prodotte al termine delle prove “ball on disk” sui rivestimenti CT - 1 (A) ed NA - 1 (B) non lucidati. I cerchi evidenziano alcune delle delaminazioni osservabili.

SEM micrographs of the wear track after “ball-on-disk” testing on coatings CT - 1 (A) and NA - 1 (B) in the as-deposited condition. Some delaminated areas are marked by circles.

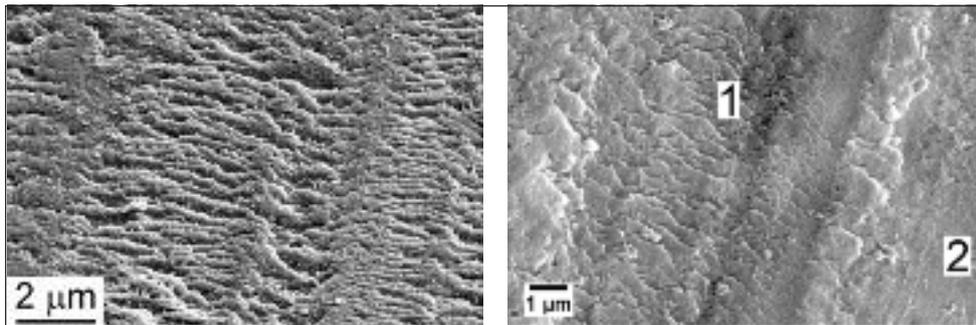


FIG. 7
Micrografie SEM ad alto ingrandimento del tribofilm prodotto nelle prove “ball on disk” sul rivestimento CT - 1 lucidato (A) e tal quale (B). 1 = aree ondulate; 2 = aree lisce.

High-magnification SEM micrographs of the tribofilm produced on the polished (A) and as-deposited (B) CT - 1 coating after “ball-on-disk” wear testing. 1 = wavy regions; 2 = smooth regions.

aree “ondulate” (Fig. 7B, area marcata col numero “1”) indicano che il tribofilm è originariamente sviluppato da fenomeni di scorrimento plastico su scala micrometrica, indotti dall’azione combinata degli sforzi compressivi di contatto e degli sforzi di taglio conseguenti alla forza di attrito. Aree più lisce, lievemente solcate (Fig. 7B, area marcata col numero “2”), sono costituite da detrito di usura riportato sopra a pre-esistenti ondulazioni. Queste aree sono tanto meno frequenti, quanto minore è il tasso di usura del rivestimento; infatti, sono quasi completamente assenti sui rivestimenti CT - 1 e CT - 2 lucidati (Fig. 7A).

Osservate in sezione trasversale (ricavata tramite FIB), le ondulazioni appaiono allungate nella direzione dello scorrimento relativo rispetto alla controparte, e rappresentano la sommità di uno strato superficiale denso, di spessore 1 - 1.5 μm (Fig. 8A), che costituisce il tribofilm. Ciò supporta la precedente ipotesi sull’origine del tribofilm a partire da fenomeni di scorrimento plastico su scala micrometrica del materiale in prossimità della superficie. Nella sezione del tribofilm si riconoscono due sistemi di microcricche. Alcune, partendo dal fondo delle ondulazioni, propagano a circa 45° rispetto alla superficie (Fig. 8A, indicate col numero “1”): esse sono chiaramente causate dagli sforzi di taglio conseguenti all’azione della forza di attrito. Altre microcricche sono orientate parallelamente alla superficie e si sviluppano lungo l’interfaccia fra il tribofilm e il materiale sottostante (Fig. 8A, indicate col numero “2”). Esse derivano probabilmente dal recupero elastico delle deformazioni plastiche su scala micrometrica che si verificano al passaggio della controparte sferica: essa induce infatti sforzi hertziani compressivi che, durante la successiva fase di recupero elastico, provocano una tensione normale trattiva diretta perpendicolarmente all’inter-

faccia fra il tribofilm e il materiale sottostante.

Quando questi due sistemi di microcricche, crescendo durante la prova, s’intersecano, inizia la delaminazione del tribofilm. Ciò produce la formazione di detrito di usura che, venendo successivamente steso sulla superficie del rivestimento stesso, genera le aree lisce (marcate come “2” in Fig. 7B), la cui solcatura è indice di bassa durezza (si tratta infatti di strati di particelle di detrito, con scarsissima coesione interna). Ciò indica che questo secondo film di detrito non è tanto protettivo quanto il tribofilm originariamente sviluppato tramite deformazione plastica.

Se il rivestimento non è lucidato, il contatto con la controparte, localizzato sulle asperità della superficie, produce pressioni maggiori, favorendo una più rapida propagazione delle microcricche, che spiega la maggior incidenza dei fenomeni delaminativi (Fig. 6), il maggior tasso di usura (Fig. 5) e la maggior quantità di detrito steso sopra al tribofilm (Fig. 7B).

Aree “ondulate” e aree “lisce” sono riconoscibili anche su tutti gli altri rivestimenti, sia lucidati, sia non lucidati; tuttavia, come già osservato, all’aumentare del tasso di usura diventano sempre più diffuse le aree lisce e lievemente solcate, che appaiono ancor più chiaramente formate da detrito di usura depositato sopra al pre-esistente tribofilm. Le sezioni FIB ricavate sui rivestimenti NA e TAI evidenziano che la delaminazione del tribofilm è chiaramente favorita dalla presenza di difettosità, siti preferenziali di innesco e propagazione delle cricche. Ad esempio, nel rivestimento NA - 1 lucidato, si osserva che le inclusioni sferiche < 500 nm (analoghe a quelle discusse nel paragrafo sulle Proprietà microstrutturali e micromeccaniche dei rivestimenti) non si deformano plasticamente, uniformandosi col restante materiale del tribofilm (Fig. 8B, indicate col numero “1”), perché, a causa della

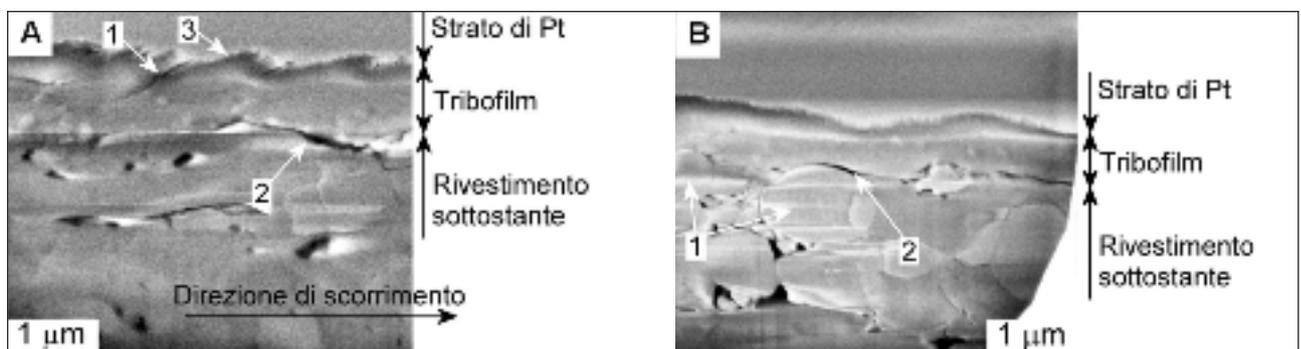


FIG. 8 **Micrografie SEM delle sezioni trasversali ricavate in situ (mediante FIB) nel tribofilm sui rivestimenti CT - 1 (A) ed NA - 1 (B) lucidati. Legenda del quadro A: 1 = microcricche a 45°; 2 = microcricche longitudinali; 3 = ondulazioni; Legenda del quadro B: 1 = inclusioni sferiche; 2 = microcricca longitudinale.**

SEM micrographs of FIB in-situ cross-sections of the tribofilms produced on the polished - 1 (A) and NA - 1 (B) coatings.

Legend of panel A: 1 = 45° microcracks; 2 = longitudinal microcracks; 3 = “waves”; Legend of panel B: 1 = rounded inclusions; 2 = longitudinal microcrack.

Rivestimento	$\sigma_{\phi=0^\circ}$ [MPa]	$\sigma_{\phi=90^\circ}$ [MPa]	$\bar{\sigma}_x$ [MPa]	$\bar{\sigma}_y$ [MPa]	$\bar{\tau}_{xy}$ [MPa]
CT - 1	51	40	89.5	60.2	-46.2
NA - 1	11	-5	52.1	18.8	-18.9
TAI - 1	-65	-64	-270.3	-224.7	-13.0

TAB. III
Tensioni residue misurate tramite diffrazione di raggi X (XRSA) e valori medi dei profili di tensioni residui determinati tramite "hole drilling".

Residual stress values measured by X-ray diffraction (XRSA) and average values of the through-thickness residual stress profiles assessed by "hole drilling" technique.

loro scarsa coesione col materiale circostante, non viene loro efficacemente trasferito il carico: al contrario, l'interfaccia fra tali particelle ed il tribofilm deformato plasticamente è un percorso preferenziale per la propagazione delle microcricche (Fig. 8B, indicate col numero "2"). Ovviamente, ancor più negativo è l'effetto delle ampie difettosità causate da agglomerati infusi di grandi dimensioni. Per questo, indipendentemente dai parametri di spruzzatura e dallo stato della superficie, l'incidenza dei fenomeni di delaminazione è molto maggiore nei rivestimenti ottenuti da sospensioni di nanopolveri, più difettosi, rispetto a quelli ottenuti dalla sospensione di polvere micrometrica, più densi (Fig. 6) ed il tasso di usura finale è più elevato (Fig. 5).

Tensioni residue

Poiché i valori di durezza e (soprattutto) di modulo elastico misurati sulla superficie e sulla sezione dei rivestimenti CT - 1, NA - 1 e TAI - 1 sono decisamente simili fra loro (tabella II), è giustificata l'assunzione di proprietà isotrope nell'analisi delle tensioni residue tramite diffrazione di raggi X.

Nonostante i valori di tensione residua ottenuti dalla diffrazione di raggi X siano sistematicamente inferiori rispetto ai valori medi ottenuti dai profili di tensione misurati tramite "hole drilling" (tabella III), tutti i risultati evidenziano la presenza di tensioni residue trattive elevate nel rivestimento CT - 1 ottenuto da sospensione di polvere micrometrica; il rivestimento NA - 1 possiede tensioni trattive inferiori mentre il rivestimento TAI - 1 è soggetto ad uno stato tensionale compressivo.

Quest'ultima osservazione aiuta a spiegare perché i rivestimenti TAI - 1 e TAI - 2, sebbene più difettosi rispetto ai rivestimenti NA - 1 ed NA - 2 (tabella II), manifestino un tasso di usura inferiore (Fig. 4). La presenza di stress compressivi nei primi può infatti parzialmente compensarne la maggior difettosità, ostacolando la propagazione delle cricche e limitando quindi la delaminazione.

Il rivestimento CT - 1 possiede le tensioni residue trattive più elevate; tuttavia, gli effetti positivi della sua eccellente densità e resistenza meccanica (maggiore durezza e maggior modulo elastico, tabella II) sono preponderanti e permettono di mantenere la delaminazione a livelli molto più limitati.

Le differenze fra gli stati tensionali dei tre rivestimenti CT - 1, NA - 1 e TAI - 1 possono essere interpretate in base ai meccanismi di generazione degli stress residui nei rivestimenti ceramici termospruzzati. Esistono due fondamentali contributi che, sommandosi, producono lo stato tensionale residuo compressivo: i "quenching stress", prodotti quando ciascuna lamella, dopo la solidificazione, raffredda fino a raggiungere una temperatura di equilibrio col materiale circostante, e gli stress termici, prodotti durante il raffreddamento del sistema rivestimento + substrato al termine della deposizione, a causa dei loro diversi coefficienti di espansione termica [26,34,35].

Poiché le tensioni di quenching sono sempre trattive e tanto più elevate quanto maggiori sono la coesione interlamellare e lo spessore di rivestimento depositato ad ogni passaggio della torcia [36,37], è evidente che queste sono massime nel rivestimento

CT - 1 e minime nel rivestimento TAI - 1.

Durante il raffreddamento del sistema rivestimento + substrato, la differente contrazione dei due componenti genera uno sforzo normale nel rivestimento ed uno (uguale e contrario) nel substrato; inoltre, per il rispetto delle condizioni di equilibrio, nasce anche un momento (che deve bilanciare la coppia prodotta dai due sforzi normali). Essendo il coefficiente di espansione termica del substrato (acciaio AISI 440: $10.2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [38]) maggiore di quello del rivestimento ($7.69 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [39]), lo sforzo normale è compressivo nel rivestimento (e trattivo nel substrato); tuttavia, a causa del basso spessore dei substrati (0,5 mm), non si può trascurare l'effetto del momento, che, in questo caso, produce tensioni trattive nel rivestimento [34,35,40]. Queste ultime sono evidentemente maggiori nei rivestimenti più spessi e con maggior modulo elastico (CT - 1 ed NA - 1), mentre sono minori nel rivestimento TAI - 1, con minor spessore e minor modulo elastico; in quest'ultimo caso, le tensioni compressive dovute allo sforzo normale sono chiaramente prevalenti.

Di conseguenza, nel rivestimento CT - 1, la sovrapposizione delle tensioni di quenching e delle tensioni dovute al momento sviluppato durante il raffreddamento produce tensioni trattive; nel rivestimento NA - 1, tali contributi sono leggermente inferiori, per la minor coesione interlamellare ed il minor modulo elastico; nel rivestimento TAI - 1, essi sono molto minori e la tensione compressiva prodotta dallo sforzo normale in raffreddamento dà il contributo prevalente.

CONCLUSIONI

Nella presente ricerca, una polvere micrometrica di Al_2O_3 e due polveri nanometriche, con simile distribuzione dimensionale ma diversa carica superficiale, sono state disperse in una miscela di acqua ed isopropanolo, ottenendo tre differenti sospensioni utilizzate per la deposizione di rivestimenti mediante la tecnica di termospruzzatura HVFS.

I risultati hanno evidenziato che le proprietà della polvere e della sospensione, in particolare la dimensione delle particelle primarie e degli agglomerati da queste formati, influiscono sulle caratteristiche dei rivestimenti molto più della selezione dei parametri di processo.

Particelle singole o agglomerati devono avere una dimensione compresa in un intervallo ottimale di 0.5 - 2.5 μm per raggiungere il substrato in condizioni di completa fusione e formare a lamelle ben appiattite. Sospensioni di particelle micrometriche di circa 2 μm possono quindi produrre le maggiori efficienze di deposizione e dar luogo a rivestimenti densi, omogenei, con ottime caratteristiche meccaniche e ottima resistenza all'usura per strisciamento, soprattutto se le particelle sono ben disperse e/o se è possibile disperdere gli agglomerati durante il processo di termospruzzatura.

Poiché l'agglomerazione delle nanoparticelle nella sospensione è inevitabile, il loro comportamento durante la termospruzzatura dipende non dalla dimensione delle particelle primarie ma da quella degli agglomerati. Se questi hanno dimensione compresa nell'intervallo 0.5 - 2.5 μm , è nuovamente possibile otte-

nere rivestimenti densi ed omogenei con ottima efficienza di deposizione, ma la presenza di agglomerati al di fuori di quest'intervallo ottimale può compromettere le caratteristiche finali. Agglomerati di dimensioni inferiori tendono infatti a risolidificare prima di raggiungere il substrato, originando inclusioni sferiche scarsamente coese col materiale circostante, che agiscono in molti casi da difetti. Agglomerati grossolani di nanoparticelle, pur rimanendo per lo più infusi, possono aderire al materiale circostante e rimanere incorporati nel rivestimento grazie alla formazione di un sottile guscio di materiale esterno fuso. Tali inclusioni di agglomerati infusi, a causa della loro scarsissima coesione interna, riducono ulteriormente le caratteristiche meccaniche e tribologiche del rivestimento.

Il comportamento dei riporti in condizioni di strisciamento a secco è dominato dalla formazione di un tribofilm superficiale, a seguito di meccanismi di deformazione plastica su scala micrometrica, e dalla sua progressiva delaminazione, causata dalla nucleazione e propagazione di diversi sistemi di microcricche. L'incidenza della delaminazione è minore nei riporti densi ottenuti da sospensioni di polveri micrometriche, grazie alla loro elevata coesione interna e bassa difettosità, perciò questi, nonostante la presenza di tensioni residue trattive più elevate, hanno resistenza all'usura molto maggiore rispetto ai riporti ottenuti da sospensioni di nanopolveri, dove le difettosità (agglomerati fini risolidificati e inclusioni infuse) agiscono da siti preferenziali di nucleazione e propagazione delle cricche. Fra i rivestimenti ottenuti da sospensioni di nanopolveri, una maggior difettosità può essere parzialmente compensata dalla presenza di tensioni residue compressive.

La lucidatura, riducendo la pressione di contatto, riduce in tutti i casi l'incidenza dei fenomeni delaminazione, ma i rivestimenti ottenuti da sospensioni di polvere micrometrica mantengono comunque resistenza all'usura superiore rispetto a quelli ottenuti da sospensioni di nanopolveri.

Si può infine osservare che, utilizzando la sospensione di polvere micrometrica, la bassa rugosità superficiale dei rivestimenti ottenuti ($R_a \approx 1.3 - 1.4 \mu\text{m}$), che semplifica o rende addirittura superflua la successiva lavorazione di finitura superficiale, il basso costo della materia prima stessa (la polvere micrometrica impiegata in questo studio ha un costo $< 1 \text{ €/kg}$) e la buona efficienza di deposizione ($> 50\%$ nel caso del rivestimento CT - 2 ottenuto dalla sospensione di polvere micrometrica) possono rendere l'utilizzo della tecnica HVSF economicamente competitivo rispetto all'impiego di tecniche convenzionali (termospruzzatura al plasma o HVOF). Ciò, unitamente alle ottime caratteristiche tecniche dei riporti ottenuti, rende il processo HVSF maturo per una fase di industrializzazione.

BIBLIOGRAFIA

- R. RAMPON, F.-L. TOMA, G. BERTRAND and C. CODDET, *J. Therm. Spray Technol.* 15 (2006) p.682.
- C. MONTERRUBIO-BADILLO, H. AGEORGES, T. CHARTIER, J.F. COUDERT and P. FAUCHAIS, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.3743.
- F.-L. TOMA, G. BERTRAND, D. KLEIN, C. CODDET and C. MEUNIER, *J. Therm. Spray Technol.* 15 (2006) p.587.
- F.-L. TOMA, G. BERTRAND, S. BEGIN, C. MEUNIER, O. BARRES, D. KLEIN and C. CODDET, *Appl. Catal. B* 68 (2006) p.74.
- A. KILLINGER, M. KUHN and R. GADOW, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p.1922.
- X.Q. MA, J. ROTH, D.W. GANDY and G.J. FREDERICK, *J. Therm. Spray Technol.* 15 (2006) p.670.
- R. TOMASZEK, L. PAWLOWSKI, L. GENGEMBRE, J. LAUREYNS and A. LE MAGUER, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) p.7432.
- F.-L. TOMA, G. BERTRAND, S.O. CHWA, C. MEUNIER, D. KLEIN and C. CODDET, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.5855.
- G. BOLELLI, V. CANNILLO, R. GADOW, A. KILLINGER, L. LUSVARGHI and J. RAUCH, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) p.1722.
- R. GADOW, A. KILLINGER and J. RAUCH, *Surf. Coat. Technol.* 20 (2008) p.4329.
- G. BOLELLI, V. CANNILLO, R. GADOW, A. KILLINGER, L. LUSVARGHI and J. RAUCH, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) p.1722.
- P. FAUCHAIS, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) p.R86.
- G. BOLELLI, J. RAUCH, V. CANNILLO, A. KILLINGER, L. LUSVARGHI and R. GADOW, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) p.35.
- F.-L. TOMA, L.-M. BERGER, T. NAUMANN and S. LANGNER, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) p.4343.
- J. OBERSTE BERGHAUS, J.-G. LEGOUX, C. MOREAU, F. TARASI and T. CHRÁSKA, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) p.91.
- J.R. DAVIS, *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, Materials Park, OH, USA (2004), p.175.
- B.P. SINGH, R. MENCHAVEZ, C. TAKAI, M. FUJI and M. TAKAHASHI, *J. Colloid Interf. Sci.* 291 (2005) p.181.
- Y.-J. SHIN, C.-C. SU and Y.-H. SHEN, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) p.1964.
- G. BOLELLI, V. CANNILLO, R. GADOW, A. KILLINGER, L. LUSVARGHI and J. RAUCH, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) p.2249.
- W.C. OLIVER and G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* 7 (1992) p.1564.
- R. GADOW, M.J. RIEGERT-ESCRIBANO and M. BUCHMANN, *J. Therm. Spray Technol.* 14 (2005) p.100.
- M. WENZELBURGER, D. LÓPEZ and R. GADOW, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p.1995.
- H.P. KLUG and L.E. ALEXANDER, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, Inc., London (1954), p.491.
- A. PORTINHA, V. TEIXEIRA, J. CARNEIRO, M.G. BEGHI, C.E. BOTTANI, N. FRANCO, R. VASSEN, D. STOEVEER and A.D. SEQUEIRA, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) p.120.
- L. PAWLOWSKI, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2008, pp. 392-400.
- S. KURODA and T.W. CLYNE, *Thin Solid Films* 200 (1991) p.49.
- H. KABNER, R. VABEN and D. STÖVER, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) p.4355.
- P. FAUCHAIS, V. RAT, J.-F. COUDERT, R. ETCHART-SALAS and G. MONTAVON, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) p.4309.
- R.J. DAMANI, D. RUBEŠA and R. DANZER, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) p.1439.
- G. BOLELLI, L. LUSVARGHI, T. MANFREDINI, F. PIGHETTI MANTINI, R. POLINI, E. TURUNEN, T. VARIS and S-P. HANNULA, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 1 (2007) p.38.
- E. TURUNEN, T. VARIS, S.-P. HANNULA, A. VAIDYA, A. KULKARNI, J. GUTLEBER, S. SAMPATH and H. HERMAN, *Mater. Sci. Eng. A* 415 (2006) p.1.
- E. DONGMO, R. GADOW, A. KILLINGER and M. WENZELBURGER, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) p.896.
- E. DONGMO, A. KILLINGER, M. WENZELBURGER and R. GADOW, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) p.2139.
- Y.C. TSUI and T.W. CLYNE, *Thin Solid Films* 306 (1997) p.23.
- A.M. KAMARA and K. DAVEY, *J. Mech. Eng. Sci.* 222 (2008) p.2053.
- J. MATEJICEK, S. SAMPATH, D. GILMORE and R. NEISER, *Acta Mater.* 51 (2003) p.873.
- S. KURODA, T. DENDO and S. KITAHARA, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (2005) p.75.
- [http://www.efunda.com/materials/alloys/stainless_steels/show_stainless.cfm?ID=AISI_Type_440C&show_prop=all&Page_Title=AISI%20Type%20440C%20\(02/03/2009\)](http://www.efunda.com/materials/alloys/stainless_steels/show_stainless.cfm?ID=AISI_Type_440C&show_prop=all&Page_Title=AISI%20Type%20440C%20(02/03/2009)).
- G. BOLELLI, V. CANNILLO, C. LUGLI, L. LUSVARGHI and T. MANFREDINI, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) p.2561.
- T.C. TOTEMEIER and J.K. WRIGHT, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.3955.

Abstract

Manufacturing of Al₂O₃ coatings by High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS): coating properties and effect of operating parameters

Keywords:

HVSFS thermal spraying, ceramic coatings, Al₂O₃, microstructure, "Ball on disk" test, Focused Ion Beam (FIB)

The HVSFS (High Velocity Suspension Flame Spraying) technique is a novel thermal spray process which consists of a modification to a standard gas-fuelled HVOF system in order to enable feeding of the torch with a liquid suspension instead of a dry powder. The suspension consists of fine (micrometre- or nanometer-sized) particles dispersed in a liquid medium. This process enables the deposition of relatively thin (<100 µm) and dense ceramic coatings, which could not be obtained by standard thermal spraying, since the flowability of very fine powders in dry form is too poor to allow proper feeding. These flowability problems are overcome by employing a liquid medium as carrier.

Using such fine particles, the average lamella size is reduced compared to conventional thermal spray coatings, which is beneficial for improved smoothness (lower surface roughness in as-deposited condition) and density (better packing, smaller pores) and allows the deposition of homogeneous layers of reduced thickness.

The properties of a HVSFS-deposited coating are critically affected by the properties of the suspension and particularly by the nature of the solid phase (primary particle size distribution, agglomeration behaviour); however, systematic studies on this relationship have not been performed yet. In this research, HVSFS Al₂O₃ coatings were therefore produced using three different suspensions, each containing a different fine alumina powder, dispersed in a water + isopropanol mixture: a micrometric powder ($d_{50} \approx 2 \mu\text{m}$) and two nanometric ones with identical average size ($d_{50} \approx 70 \text{ nm}$) but different agglomeration behaviour. All suspensions contained 20 wt.% of solid phase. Each suspension was sprayed using two distinct parameter sets, so that a total of 6 different coatings were obtained.

The results showed that, irrespective of the process parameters, the suspension containing micrometric particles yielded harder ($HV_{0.05} = 1200 - 1300 \text{ kg/mm}^2$) and smoother ($Ra \approx 1.3 \mu\text{m}$) coatings. It was noted that micron-sized particles have low tendency to agglomeration; therefore, when the solvent (water + isopropanol mixture) evaporates in the thermal spray gas jet, the suspension releases many individual micrometric particles of 1 - 2 µm diameter. These particles are fully melted at impact and, on account of their high impact velocity, they result in a dense and homogeneous stacking of well-flattened lamellae. Although these coatings also exhibit the largest tensile residual stresses (between 50 MPa and 100 MPa), their excellent cohesive strength endows them with superior sliding wear resistance (tested under "ball-on-disk" configuration against sintered alumina spheres) in comparison to the other HVSFS-deposited coatings and to conventional HVOF-sprayed Al₂O₃ coatings.

As nanometre-sized particles are always agglomerated within the suspension, the resulting lamella size does not depend on the size of the (nanometric) primary particles, but on that of the agglomerates, which are released in the gas jet when the liquid phase evaporates. When agglomerates are sufficiently small (0.5 - 2.5 µm), quite dense coatings can be achieved; excessively large agglomerates, by contrast, tend to remain unmelted, giving rise to defective coatings and impairing the deposition efficiency.

In conclusion, the HVSFS process was shown to be able to produce high-quality coatings, superior to those obtained by conventional thermal spraying techniques; however, proper control over the behaviour of the solid phase must be acquired; in particular, individual particles or agglomerates should ideally be comprised between 0.5 and 2.5 µm in order to optimize density, hardness, smoothness and deposition efficiency.