

Dott. Giuseppe Pagliara
g.pagliara@pagliara.it

13. – Lubrificanti ceramici solidi - Materiali ceramici tribologici - Rivestimenti ceramici antiusura



Pagliara
prodotti chimici spa



PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA

Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA

Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

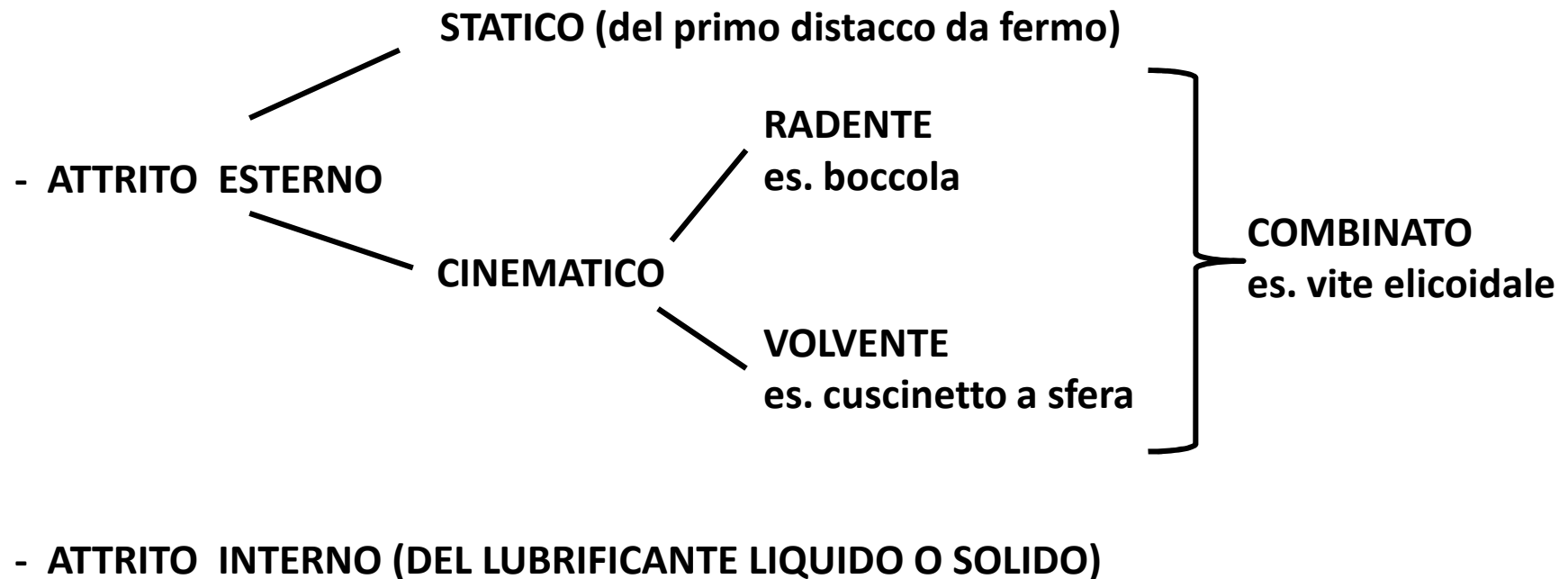
Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00

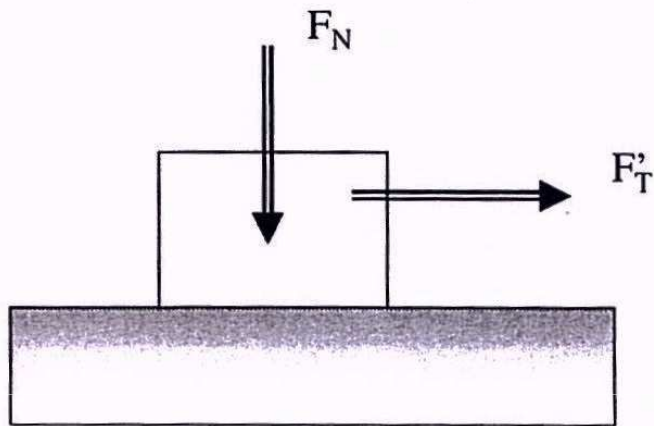
C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

www.pagliara.it - pagliara@pagliara.it - pagliaraprodottichimici@registerpec.it

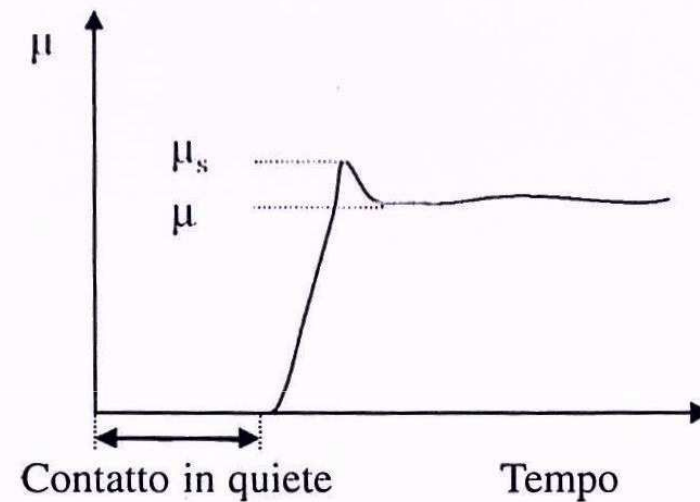
ATTRITO

È la forza che si oppone al reciproco movimento di due corpi in contatto, e può essere:





(a)



(b)

Schematizzazione del moto tra due corpi a contatto con definizione di coefficiente di attrito statico e cinematico.

F_N = Forza Peso
 F_T = Forza Motrice

STRAFFELLINI

A seconda della morfologia delle superfici a contatto, l'attrito può essere ulteriormente distinto in:

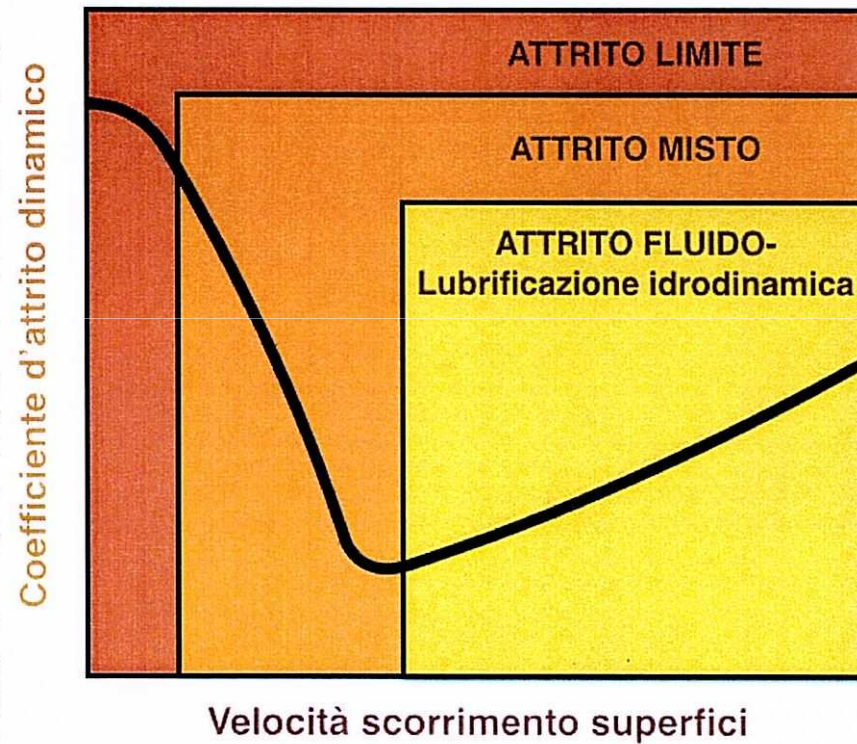
- Radente: è l'attrito che si genera durante puro strisciamento di due superfici.



- Volvente: è l'attrito che si genera durante il rotolamento, come nei cuscinetti a sfera volventi.



Curva di Stribeck, nella quale il coefficiente di attrito viene messo in relazione alle condizioni dinamiche delle superfici a contatto:



LUBRIFICANTI

Il lubrificante interposto tra due superfici in reciproco movimento, ne riduce l'attrito e l'usura attraverso la creazione di un sottilissimo strato che ne evita il contatto diretto. Il lubrificante può essere liquido, semiliquido (grasso) e solido.

COMPITI DEL LUBRIFICANTE

- DIMINUIRE L'ATTRITO
- SMALTIRE IL CALORE GENERATO DAL LAVORO
- MANTENERE GLI ORGANI PULITI ED EVITARE I DEPOSITI
- NON ALTERARSI DURANTE L'ESERCIZIO PER OSSIDAZIONE O DECOMPOSIZIONE
- NON FORMARE SCHIUME
- RIMANERE EFFICACE ANCHE ALL'AUMENTO DI TEMPERATURA DURANTE LA FUNZIONE

FATTORI DI LUBRIFICAZIONE

- VISCOSITÀ
- INDICE DI VISCOSITÀ
- ADESIVITÀ
- INALTERABILITÀ

LUBRIFICANTI LIQUIDI

PUNTO DI SCORRIMENTO ED INDICE DI VISCOSITÀ

PER LUBRIFICANTI LIQUIDI con V_x a $40^{\circ}\text{C} = 40 \text{ cst}$

	Minerale MIN	Polialfaolefine PAO	Polietilenglicoli PAG	Siliconi SIL	Perfluoropolietere PFPE
P. scorr.	- 12°C	- 35°C	- 45°C	- 60°C	- 90°C
Ind. V_x/T^*	130	110	60	25	12

N.B. Al di sotto del punto di scorrimento il lubrificante liquido perde la sua fluidità, perciò bisogna rivolgersi al lubrificante solido.

= Tra -40 e $+40^{\circ}\text{C}$

LUBRIFICANTI LIQUIDI PER ALTA TEMPERATURA

Al crescere della temperatura la viscosità diminuisce con velocità differente in dipendenza della natura del lubrificante liquido. Per avere viscosità efficaci ad alta temperatura bisogna utilizzare oli e grassi meno fluidi ed aggiungere additivi che migliorano l'indice di viscosità, inibiscono l'ossidazione, mantengono detersi gli organi da lubrificare e conservano l'attività lubrificante anche ad alta temperatura a carichi gravosi ed alta pressione. Con l'uso di lubrificanti SIL e PFPE eventualmente addizionati di grafite e/o MoS_2 si possono superare i 300°C.

LUBRIFICANTI CERAMICI SOLIDI

USO DEI LUBRIFICANTI SOLIDI

Si usano:

- Quando il lubrificante liquido non è in grado di espletare la sua funzione ed in particolare:
- Quando bisogna lubrificare punti inaccessibili (sotto vuoto o sotto gas tossici) (per es. alimentari o farmaceutici).
- Quando i lubrificanti liquidi possono contaminare il prodotto lavorato.
- Quando l'ambiente di lavoro è fortemente ossidante o chimicamente aggressivo.
- Quando le temperature di esercizio sono troppo alte o troppo basse per i lubrificanti liquidi.
- Quando il lavoro è gravoso per l'elevata pressione di esercizio.

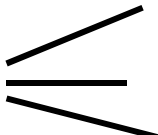
LUBRIFICANTI SOLIDI

I lubrificanti servono per ridurre l'attrito tra corpi a contatto e in reciproco movimento. L'attrito è la principale causa di usura che rovina le apparecchiature e determina spreco di energia che si traduce in calore. I lubrificanti solidi trovano impiego:

- 1) Allo stato di pezzo formato solido, allo stato di scaglie o come polvere.**
- 2) Dispersi nella soluzione di un polimero filmogeno che viene applicato sulla superficie dei corpi interessati, in modo da formare un film aderente dopo essiccazione e reticolazione del legante.**
- 3) Dispersi in una sospensione acquosa.**
- 4) Dispersi in un lubrificante fluido o semisolido (grasso) dotato di grande adesione ed utilizzato per lubrificare il movimento interessato.**
- 5) Depositi come rivestimento di lubrificante ceramico sulla superficie interessata mediante processo PVD.**
- 6) Utilizzati come ausiliare nella metallurgia delle polveri metalliche sinterizzate. Il pezzo metallico ottenuto sarà quindi autolubrificante.**

TIPI DI LUBRIFICANTI SOLIDI

INORGANICI:

Lamellari 

- Grafite
- Solfuro di molibdeno MoS_2 e di Tungsteno WS_2
- Nitruro di Boro esagonale HBN

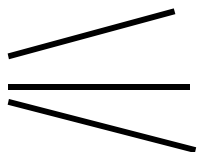
Metalli teneri 

- Piombo
- Argento
- Leghe

Ossidi e fluoruri metallici 

- PbO , MoO_2 , ZnO , BaO , Bi_2O_3
- CaF_2 , BaF_2

ORGANICI:

Polimeri autolubrificanti 

- PTFE
- PET + PTFE
- RESINE ACETALICHE (POM)

POM = Poliossimetilene $(\text{CH}_2 - \text{O})_n$

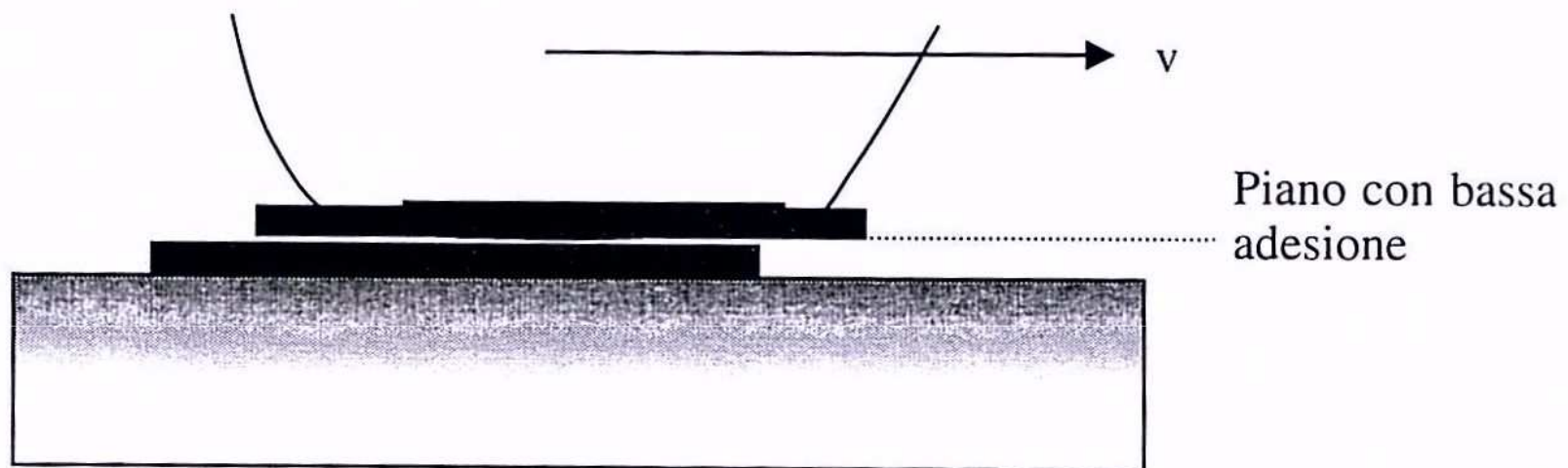
MECCANISMO DI LUBRIFICAZIONE

In ogni caso la lubrificazione avviene attraverso la formazione di una pellicola sottile interposta tra le superfici accoppiate, che impedisce il contatto diretto tra i materiali in reciproco movimento.

Tale pellicola deve aderire fortemente alla superficie solida da lubrificare, in modo da farsi carico delle sollecitazioni meccaniche connesse evitando che esse gravino sulle superfici da proteggere.

I lubrificanti solidi sono in genere costituiti da materiali a struttura lamellare facilmente sfogliabile meccanicamente sotto i carichi di lavoro in modo che le lamelle di spessore nanometrico vadano poi a formare la descritta pellicola continua.

Alcuni ossidi come PbO , MoO_2 , ZnO , BaO , Bi_2O_3 ed alcuni fluoruri come CaF_2 e BaF_2 ad alta temperatura ($500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) si comportano da lubrificanti solidi e possono trovare applicazioni per valvole, cuscinetti e tenute in esercizio a temperature superiori a 400°C .



– *Schematizzazione del principio di lubrificazione dei solidi lamellari.*

TIPI DI LUBRIFICANTI CERAMICI LAMELLARI

- Grafite cristallina.
- Solfuri metallici. Tale classifica è troppo generica. In effetti solo il bisolfuro di molibdeno MoS_2 si comporta come vero lubrificante.
- HBN = Nitruro di boro esagonale, noto anche come grafite bianca.
- Seleniuro di Molibdeno (MoSe_2) e di Tungsteno (WSe_2)
- Talco e Mica.
- Fosforo nero.

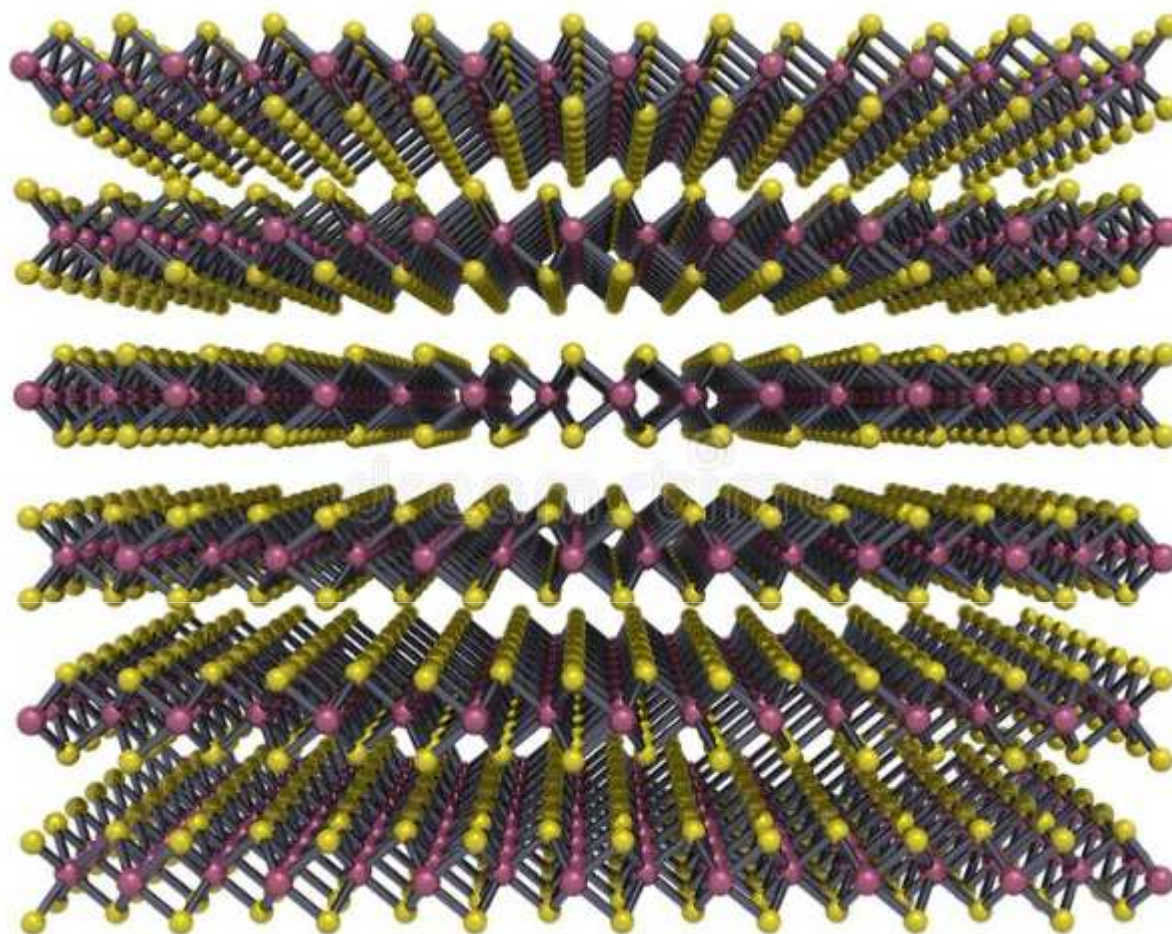
Detti prodotti vengono utilizzati allo stato solido, in blocchi, in polvere, in sospensione acquosa, in sospensione oleosa, grassa o cerosa.

SOLFURO DI MOLIBDENO MoS_2

Aspetto:	solido nero lamellare
P. Sp. g/cm^3	5,06
T. Fusione $^{\circ}\text{C}$	1185

Struttura:

All'interno dei cristalli, ogni atomo di Mo ne coordina sei di S secondo una struttura a prisma trigonale a strati assemblati attraverso deboli forze di Van Der Waals, con basso coefficiente di attrito ($< 0,1$) come avviene per grafite e HBN. Il suo uso prevalente è quindi come lubrificante solido. Con CVD è possibile produrre rivestimenti di MoS_2 o relativi fogli monomolecolari da utilizzare per transistor.



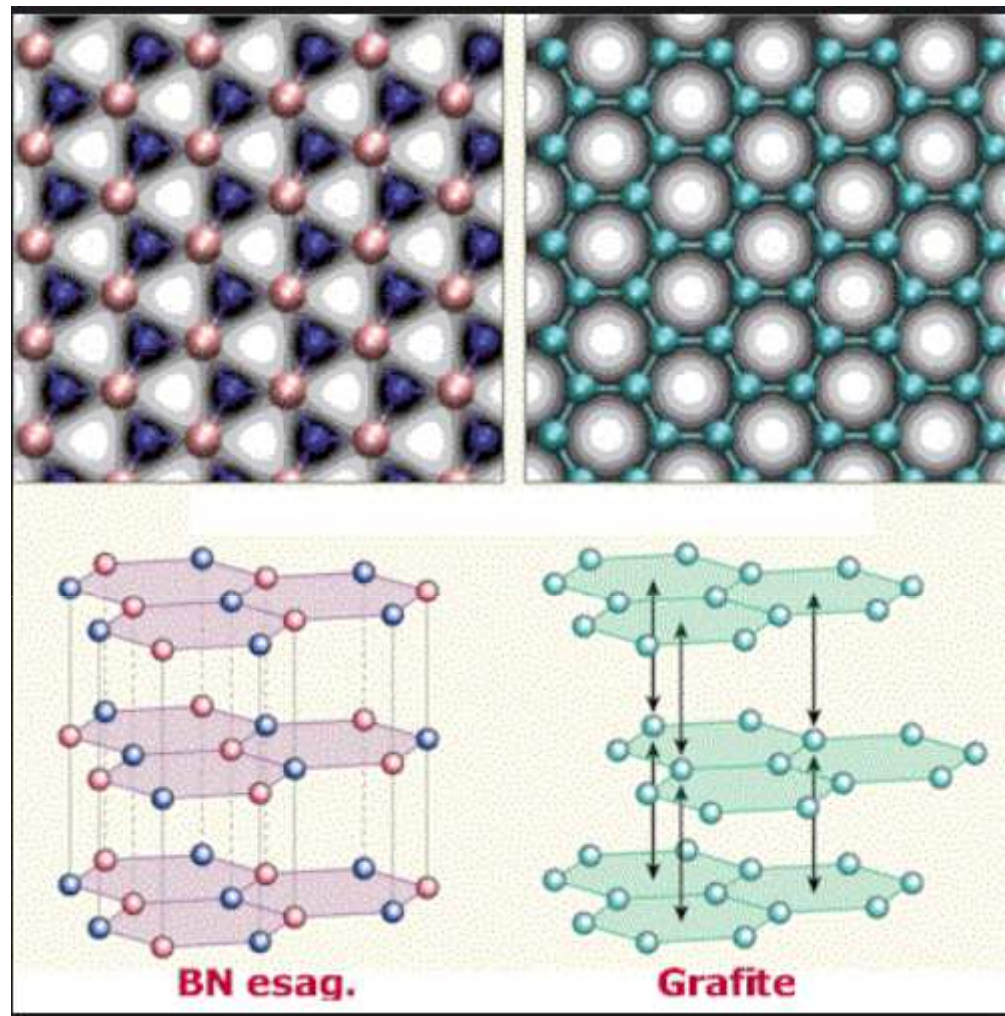
STRUTTURA DEL BISOLFURO DI MOLIBDENO

NITRURO DI BORO ESAGONALE

Il nitruro di boro esagonale ha una struttura lamellare simile alla grafite e trovare quindi impiego come lubrificante con il nome di grafite bianca.

Le valenze in gioco sono tre completamente saturate e quindi non rimangono elettroni dislocati capaci di rendere il prodotto conduttivo.

L'HBN si usa come lubrificante solido per basse o alte temperature (max 900 °C) o per rinforzare gli oli o i grassi lubrificanti. Il suo uso più interessante è come componente autolubrificante e termoconduttivo per ceramiche, leghe, resine, materie plastiche ecc.



CARATTERISTICHE	GRAFITE	HBN
P. Sp. g/cm ³	2,2	2,18
T. Fusione °C	3700	2967
Coeff. di attrito	0,25	0,16
Cond. Termica W/mK	75	29
Cost. dielettrica	3	4,7*
Resist. Elettr. Ω m (=)	$3 \cdot 10^{-6}$	$\sim 10^{15}$

(*) = Stima

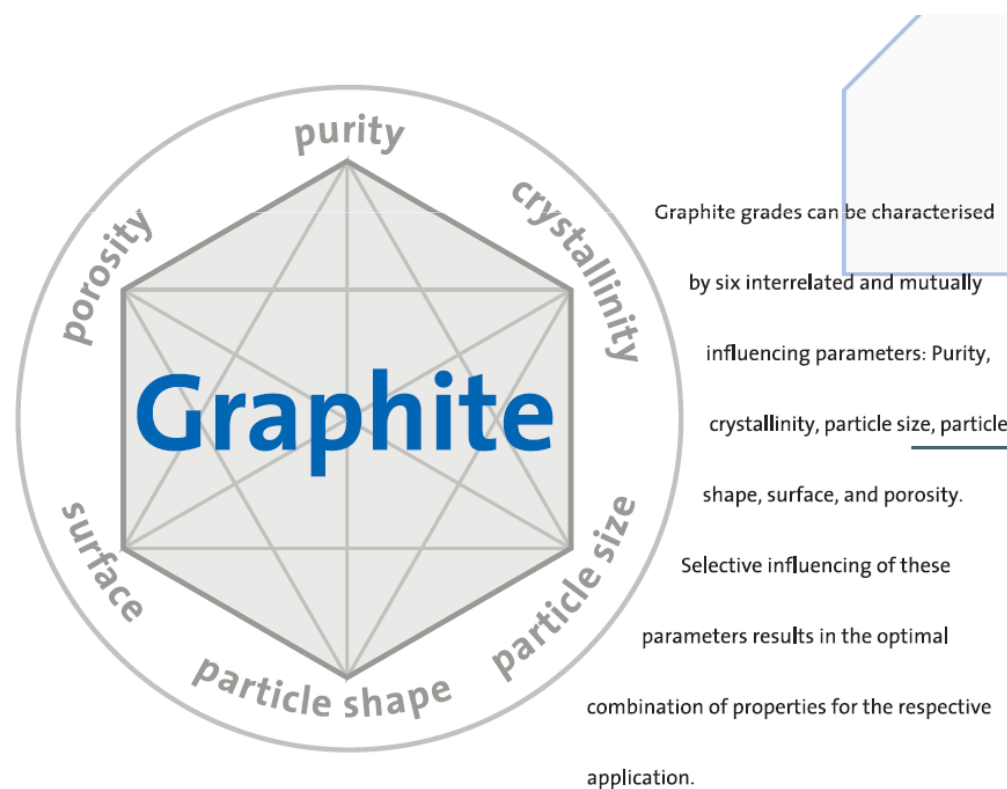
GRAPHITE



Graphit Kropfmühl

I nostri tipi di grafite

Nella sua lunghissima esperienza la GRAPHITWERK KROPFMÜHL AG ha sviluppato un vasto assortimento di tipi di grafite. Questo tiene conto delle differenti esigenze dei diversissimi impieghi della ns. grafite. Richieste particolari possono essere soddisfatte con specifiche appropriate.



GRAFITE DELLA AMG/GK per lubrificanti

La GK è l'azienda leader mondiale per la grafite cristallina naturale. I tipi per lubrificanti devono avere elevata purezza, ossia devono essere esenti da quarzo ed altri minerali duri e granulometria più elevata per l'uso in spazzole elettriche e come lubrificante solido per alta T ($> 500^{\circ}\text{C}$) e più fine per l'uso in oli e grassi grafitati destinati ad impieghi gravosi e sotto pressione per ingranaggi, cuscinetti, funi e cavi metallici. La grafite per la sua buona conduttività elettrica si usa anche per l'ingranaggio dei morsetti elettrici delle batterie.



Graphit Kropfmühl

Tipo	Sigia	% C	Granulometria	Impieghi tipici
Ultrafein	UF 2	96 – 99,9	$d_{90} \leq 12 \mu\text{m}$ $d_{50}: 4 - 5,5 \mu\text{m}$	Matite fini, Lubrificanti, Metallurgia delle polveri
	UF 4	96 – 99,9	$d_{90} \leq 15 \mu\text{m}$ $d_{50}: 5,5 - 7 \mu\text{m}$	
Äußerste Feinmahlung	AF spezial	90 – 99,9	$d_{90} \leq 20 \mu\text{m}$ $d_{50}: 6 - 8,5 \mu\text{m}$	Matite, Lubrificanti, Materie plastiche
	AF	90 – 98	$d_{90} \leq 25 \mu\text{m}$ $d_{50}: 8,5 - 11 \mu\text{m}$	
Edelmahlung	EDM	85 – 99,9	$d_{90} \leq 45 \mu\text{m}$ $d_{50}: 16 - 21 \mu\text{m}$	Matite, Lubrificanti, Spazzole di carbonio, Materie plastiche, Metallurgia delle polveri
	EDM - L	96 – 99,9	$d_{90} \leq 35 \mu\text{m}$ $d_{50}: 9 - 14 \mu\text{m}$	
Feinpuder	FP	60 – 94	max 10 % > 71 μm	Fonderia, Elettrodi per saldatura
	FP - P	94 – 99,5	max 10 % > 71 μm	Lubrificanti, Superfici conduttive, Spazzole di carbonio, Guarnizioni
	FP - A	90 – 98	$d_{90} \leq 75 \mu\text{m}$ $d_{50}: 20 - 30 \mu\text{m}$	
	FP - L	90 – 99,95	$d_{90} \leq 75 \mu\text{m}$ $d_{50}: 18 - 24 \mu\text{m}$	
Glanzpuder	GP	70 – 96	max 5 % > 100 μm	Fonderia, Refrattari
Kristallpuder	KP	80 – 99,5	max 10 % > 160 μm	Fonderia, Ferodi
Kleinflocke	KFL	90 – 99,5	min 20 % > 100 μm	Spazzole di carbonio Accumulatori
Standardflocke	ABL	85 – 92	min 70 % > 71 μm	Refrattari, Crogiuoli, Ferodi, Guarnizioni
Normalflocke	NFL	87 – 94	min 70 % > 160 μm	
Mittelflocke	MFL	85 – 94	min 70 % > 160 μm min 20 % > 315 μm	
Großflocke	S40	90 – 94	min 85 % > 160 μm min 35 % > 315 μm	
Reinstflocke	RFL	98 – 99,95	min 90 % > 160 μm	Spazzole di carbonio, Accumulatori



**Settore preferenziale per la lubrificazione
con oli e grassi grafitati.**

LUBRIFICANTI SOLIDI NON LAMELLARI

- PTFE, SILICONI, sono considerati composti misti organico-inorganico.**
- PET, PET + PTFE, NYLON 6, OLI e GRASSI sono invece completamente organici.**

LUBRIFICANTE SOLIDO	FATTORE DI ATTRITO	IMPIEGO ALL'ARIA *
Grafite cristallina	0,05	Fino a 450°C
Grafite bianca: HBN	0,06	Fino a 900°C
Bisolfuro di Mo: MoS ₂	0,06	Fino a 400°C
Seleniuro di Mo e W	0,07	Fino a 450°C
Ossidi ZnO, BaO, Bi ₂ O ₃	0,2	Fino a 800°C
Politetrafluoro etilene PTFE	0,04	Fino a 250°C
Nylon 6.6	0,2	Fino a 200°C

* Oltre la quale si produce una degradazione termica e/o ossidativa.

Alcune caratteristiche dei lubrificanti solidi inorganici

Classe	Composizione	Fattore* di attrito	Osservazioni
Struttura lamellare	Grafite (pura)	0,05	si ossida a partire da 450°C
	Grafite impregnata (con Fe, Cu, e con ceramici)	0,08	la resistenza dell'ossidazione è ancora discreta a 700°C
	Bisolfuro di molibdeno	0,06	si ossida già a 400°C
	Bisolfuro di Mo, con resine epossidiche o silicato di sodio	0,06 ÷ 0,08	a 300°C la resina si decoesiona
	Seleniuri di Mo Seleniuri di W	0,07	molto simili ai solfuri di molibdeno
	Nitruro di boro	0,06	
Ossidi	Metallici $\left\{ \begin{array}{l} \text{NiO} \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{CoO} \end{array} \right.$	0,3-0,4	impiegabili anche con temperature di 700-800°C ma con un fattore d'attrito piuttosto elevato (0,2 ÷ 0,25)
	«Morbidi» $\left\{ \begin{array}{l} \text{ZnO} \\ \text{BaO} \\ \text{Bi}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	0,2-0,3	
	Di tipo vetroso $\left\{ \begin{array}{l} \text{B}_2\text{O}_3 \\ \text{V}_2\text{O}_5 \\ \text{PbO} \end{array} \right.$	0,25-0,4	
«Quasi solidi»	PbO, SiO ₂ opp. V ₂ O ₅ , CoO, BaO	0,1	ottime prestazioni sino a 675°C. Il fattore d'attrito diminuisce all'aumentare della temperatura
A base di fluoro	CaF ₂ con legante con ceramico, con aggiunta di Ag	0,2	ottimo comportamento ad alta temperatura, ma scarsa adesione a bassa temperatura
Ottenuti per infiltrazione in materiale poroso	Mo S ₂ in matrice di ferro; Ag e Cu in matrice di acciaio inossidabile poroso. Miscele di fluoruri in matrice di nichel poroso	0,1-0,2	impiegabili tra 400° e 600°C

* Rapporto tra sforzo di taglio e forze inerziali.

A. Licciulli

LUBRIFICAZIONE LIMITE

La lubrificazione limite si ha quando il lubrificante che si interpone tra i corpi in movimento facilitandone lo scorrimento reciproco, non è in grado di tenere separate le due superfici che vanno a toccarsi con conseguente usura e riscaldamento eccessivo.

Il lubrificante deve quindi avere una elevata aderenza in modo da costituire sempre uno spessore tra le superfici che si devono muovere senza toccarsi.

Spesso l'aderenza si configura come un vero e proprio adsorbimento. Si evita il contatto delle superfici in movimento anche con un rivestimento applicato per deposizione al plasma di particelle (APS) o per deposizione di vapore sotto vuoto (PVD, CVD).

Spesso i lubrificanti solidi ceramici (GRAFITE, MoS_2 , HBN) vengono rinforzati con PTFE e costituiscono un elemento fondamentale per evitare l'esercizio con la lubrificazione al limite.

Prestazione richiesta	Grasso	Olio	Lubrificante solido
Idoneità alla lubrificazione fluida	Buona	Ottima	Nessuna
Idoneità alla lubrificazione limite	Da buona a eccellente	Da scarsa a eccellente	Da buona a eccellente
Capacità di lubrificare organi veloci	Scarsa	Ottima	Molto scarsa
Capacità di lubrificare organi lenti	Ottima	Scarsa (ottima nel caso di lubrificazione idrostatica)	Buona
Capacità di lubrificare organi molto caricati	Abbastanza	Dipende dagli additivi	Buona
Capacità di permanere nella zona di contatto	Molto buona	Scarsa	Molto buona
Capacità di raffreddamento	Nessuna	Molto buona (soprattutto in sistemi a circolazione)	Nessuna
Capacità di proteggere dalla corrosione atmosferica	Da ottima a eccellente	Da buona a ottima	Da scarsa a buona
Costo	Da abbastanza a molto elevato	Abbastanza basso	Abbastanza elevato
Fattori che ne limitano la vita in esercizio	Degrado termico	Degrado termico e contaminazione	Usura

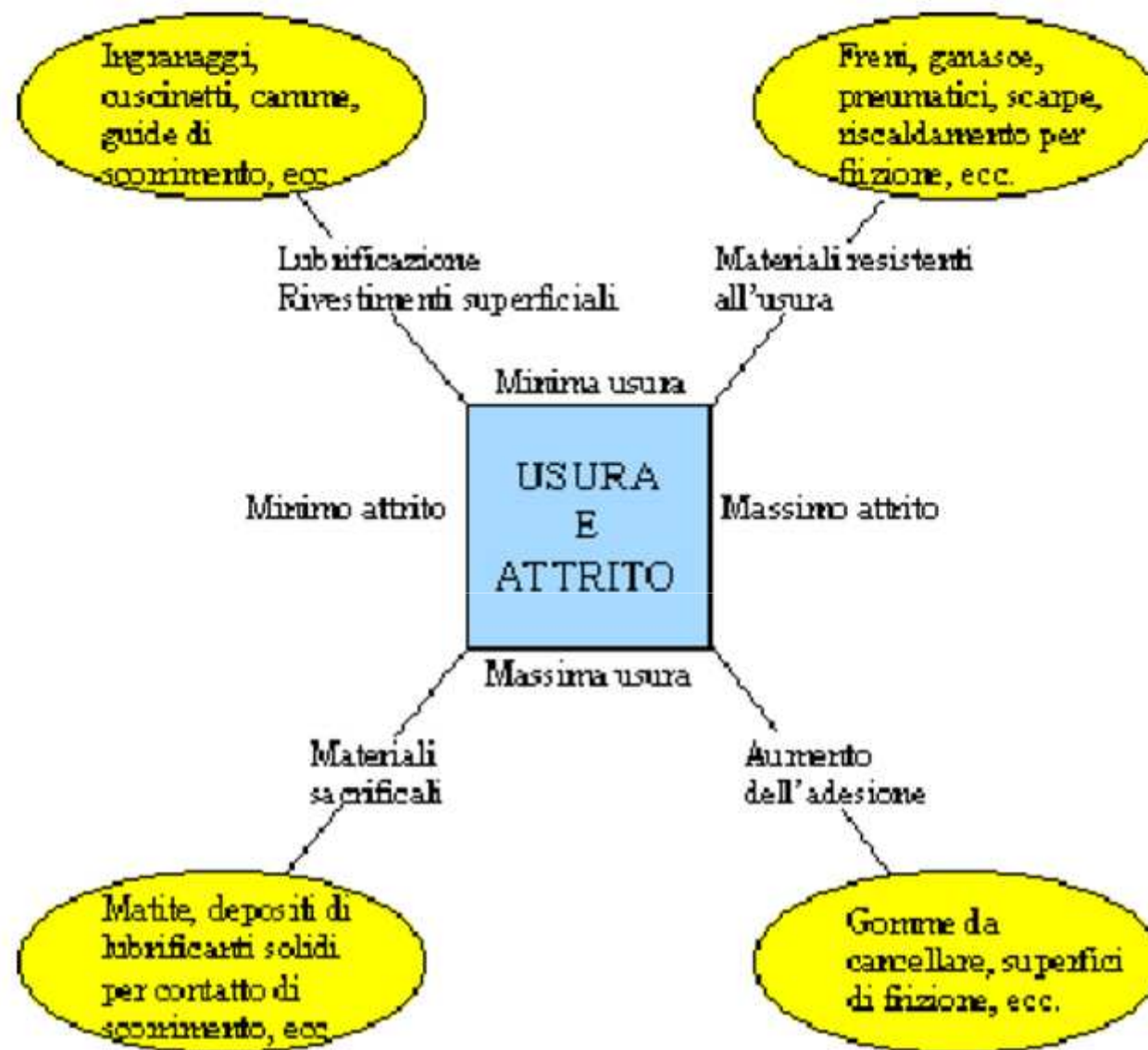
MATERIALI CERAMICI TRIBOLOGICI (ANTIUSURA)

TRIBOLOGIA

Studia il controllo dei fenomeni di attrito e delle conseguente usura agendo sia sulla lubrificazione che sulla scelta di materiali o di rivestimenti resistenti all'usura.

I materiali ceramici più utilizzati per le loro proprietà tribologiche sono:

- Carburo di silicio
- Allumina
- Zirconia
- Nitruro di silicio
- Ossido di titanio
- Allumina + Zirconia



CARATTERISTICHE DI USURA DEI MATERIALI CERAMICI

MATERIALE CERAMICO	FORMULA CHIMICA	RESISTENZA ALL'USURA	COEFFICIENTE DI ATTRITO	CON SUPERFICIE
CARBURO DI SILICIO	SiC	OTTIMA	0,2	SATINATA Ra ≤ 0,4 µm
OSSIDO DI ALLUMINIO	Al ₂ O ₃	OTTIMA	0,3 ÷ 0,4	LUCIDATURA Ra ≤ 0,3 µm
OSSIDO DI ZIRCONIO	ZrO ₂ YPSZ	BUONA	0,2	LUCIDATURA Ra ≤ 0,4 µm
NITRURO DI SILICIO	Si ₃ N ₄	ECCELLENTE	0,3	RETTIFICATA Ra ≤ 0,4 µm
BIOSSIDO DI TITANIO	TiO ₂	ELEVATA	0,2 ÷ 0,25	LUCIDATURA Ra ≤ 0,2 µm
ALLUMINA + ZIRCONIA	Al ₂ O ₃ (75) + ZrO ₂ (25)	BUONA	0,3	LUCIDATURA Ra ≤ 0,3 µm

Ra = Rugosità superficiale = altezza media dei picchi + profondità media delle valli.

YPSZ = Zirconia parzialmente stabilizzata con Ittrio.

NANOTRIBOLOGIA

La nanotribologia studia i fenomeni tribologici su scala nanometrica.

Nel mondo macroscopico l'attrito può essere ridotto trasformandolo da radente a volvente ed utilizzando i lubrificanti. Nei sistemi microscopici e nanoscopici, l'elevatissimo rapporto superficie/volume porta a notevoli problemi di attrito e usura. Il risultato è una drammatica riduzione della vita media della apparecchiature micronizzate per le quali bisogna escogitare nuove metodologie per ridurre l'attrito su nanoscala, come la superlubrificazione e la termolubrificazione.

SUPERLUBRIFICAZIONE

Si ha quando l'attrito tra due superfici in reciproco movimento è pressoché nullo. Ciò è stato misurato nel 2004 tra due superfici di grafite.

TERMOLUBRIFICAZIONE

Si ha quando la trasmissione di calore tra il generatore (termoresistenze, caldaie ecc.) e l'utilizzatore (radiatori, reattori, farmaci ecc.) avviene indirettamente attraverso un termolubrificante fluido che combina l'attività lubrificante con quella di trasferimento termico tipica dei mezzi diatermici come:

- olio diatermico
- aria
- acqua
- elio e azoto liquido
- freon
- sali fusi
- metalli fusi
- ecc.

TRIBOELETTRICITÀ o ELETTRICITÀ STATICA

Serie triboelettrica

massima carica positiva

pelle umana asciutta

amianto

vetro

mica

capelli umani

nylon

lana

pelliccia

piombo

seta

alluminio

carta

cotone

legno

acciaio

ambra

ceramica

gomma dura

mylar

Vetroresina

nichel, rame

ottone, argento

oro, platino

schiuma di polistirene

acrilico

poliestere

celluloide

orlon

schiuma di poliuretano

polietilene

polipropilene

PVC (cloruro di polivinile)

silicio

teflon

massima carica negativa

Differenza di potenziale tra materiali diversi strofinati o semplicemente in contatto tra loro, secondo le regole derivate dalla tabella allegata in fianco. Si genera così il fenomeno dell'adesione elettrostatica utilizzata nella spruzzatura elettrostatica e il fenomeno della scarica che si subisce indossando scarpe isolanti (con la suola di gomma) o camminando su tappeti non conduttivi.

RIVESTIMENTI CERAMICI ANTIUSURA

RIVESTIMENTI ANTIUSURA

RIVESTIMENTI

CVD: CBN (Nitruro di Boro cubico) DLC (Diamond Like Carbon)

PVD: Monostrati binari: TiN, CrN

Monostrati ternari: TiAlN, TiCN

Multistrati binari e ternari: TiN + TiAlN, TiN + CrN

HVOF: Monostrati WC-Co (12% Co); WC-CoCr (10% Co, 4% Cr); Cr₃C₂-NiCr (25% NiCr)

Il rivestimento più utilizzato rimane tuttora il rivestimento PVD al Nitruro di Titanio TiN per ridurre l'attrito e l'usura di componenti meccanici con superfici in reciproco movimento ed in particolare per gli utensili da taglio integrali o solo per gli inserti ceramici taglienti.

Rivestimenti di allumina depositi a plasma o a fiamma vengono utilizzati per pistoni di pompe, rulli per stampa flessografica, palette per turbine, stampi per estrusione a caldo, stampi per presse ecc.

BIBLIOGRAFIA

Straffellini G. – *ATTRITO E USURA* – Tecniche Nuove - 2005

Halling J. – *INTRODUZIONE ALLA TRIBOLOGIA* – Tecniche Nuove - 1995

Atti 6° Convegno Nazionale – *TRIBOLOGIA: ATTRITO, USURA e LUBRIFICAZIONE* – AIM- 1992

Del Ross S. – *I LUBRIFICANTI* – Etas – 1977

D'Agostino V. – *FONDAMENTI DI TRIBOLOGIA* – CUEN - 1997

SITOGRAFIA

A. Licciulli – Prof. Unile – *SINGOLE VOCI*

Wikipedia – *SINGOLE VOCI*