

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI "ROMA TRE"

TESI DI DOTTORATO IN INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE

XX CICLO

Caratterizzazione meccanica di sistemi nanostrutturati e correlazione con i parametri di processo e le proprietà

Ing. Marco Sebastiani

Tutor: Prof. Edoardo Bemporad

MARZO 2008

Indice del lavoro

Executive summary	(1)
Pubblicazioni Scientifiche	(20)
1. Metodologie di caratterizzazione Meccanica	(21)
Attività sperimentale	(98)
2. Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di un rivestimento per applicazione antiusura severa su lega Ti6AI4V	(99)
3. Caratterizzazione meccanica di rivestimenti per applicazioni in acceleratori di particelle: correlazione con le proprietà microstrutturali e le prestazioni funzionali	(152)
4. Caratterizzazione meccanica di materiali ceramici cellulari ottenuti tramite tecnologie di gel-casting	(179)
5. Conclusioni del lavoro	(212)
6. Appendice: Principali tecniche di rivestimento superficiale e cenni agli aspetti microstrutturali e di crescita	(213)

Mechanical characterisation of structured materials and thin films and correlation to process parameters

M. Sebastiani Ph. D. thesis – Executive summary

^a University of Rome "ROMA TRE", Mechanical and Industrial Engineering Dept Via della Vasca Navale 79, 00146 Rome, Italy

1. Introduction

At present, mechanical characterisation of engineered surfaces is gaining more and more interest for the growing industrial application of surface modification and coating techniques, which are usually applied to improve either surface mechanical or functional performances (i.e hardness, load bearing capacity, wear resistance, surface free energy and chemical reactivity, electrical resistivity, thermal conductivity,...).

Industrial applications range from chemistry (surface catalysts) and microelectronics (MEMS and NEMS), to mechanical and aeronautical engineering (thick and thin wear resistant coatings, thermal barrier coatings, photocatalytic coatings, Solide Oxide Fuel Cells,...).

Furthermore, it has to be considered that the development of nanostructured materials and the growing use and application of nano-systems and nano-structures make the development of procedures for mechanical characterisation at nano-scale; in other cases, mechanical behaviour can be strongly influenced by microstructural effects (grain size, defects, interfaces, porosity,...), so multiscale characterisation procedures are strongly needed.

Another aspects to be considered in the frame of this fast growing industrial contest, is that new developed procedures should also be compatible for in-line quality control processes, or at least cost-saving with respect to other high resolution characterisation techniques.

After a deep analysis of available methodologies for mechanical characterisation of coatings and structured materials, it was found that a comprehensive, statistically reliable, economically sustainable procedure for the characterisation of complex structure is has not yet been developed in literature, especially when a strong microstructure dependent behaviour is observed.

The present Ph.D. thesis was entirely dedicated to the development and application of advanced methodologies for the measurement of surface mechanical and microstructural properties of thin films and structured materials, with particular focus on the evaluation of the process/microstructure/properties/performances correlation functions, with the final aim of obtaining a powerful tool design and optimisation of structured materials and coatings.

All developed methodologies are based on indentation processes, then consisting of a load and displacement controlled contact between the sample material and a mechanical probe (indenter); the evaluation of surface mechanical properties (i.e. yield stress, elastic modulus, hardening coefficient, fracture toughness, adhesion) is then performed after modelling of the contact system and a correct evaluation of microstructure, which plays a fundamental role in defining material mechanical behaviour as the size of indentation (i.e. penetration depth) goes down to nanometers.

Strong efforts were done during the first part of the work to analytical and numerical modelling of contact problems under different indenter geometries, both in case of bulk and layered materials. Further studies were then performed on the influence of size of indentation (i.e. applied load) on mechanical response of layered structures, by introducing microstructural aspects (such as grain size, mechanical anisotropy, surface roughness, surface defects distribution, non-homogenous interfaces, residual stress, surface oxide layer) in the analysis of experimental data.

For these reasons, the basic guideline of the present thesis starts from a correct knowledge of contact mechanics principles and applications and then goes into the analysis of the mechanical behaviour of nanostructured coatings and complex structures, with focus on specific case studies of industrial interest.

It is clear that the study of complex contact problems strongly requires the use of both numerical modelling activities and high resolution microscopy techniques, as a support for the correct evaluation of raw data coming from indentation experimental tests.

As reported in figure 1, all results obtained during the present thesis arise from the application of integrated methodologies, which start from indentation experiments and finally come to the evaluation of mechanical properties of investigated materials, by the support of modelling (both analytical and numerical) and high resolution morphological and microstructural characterisation activities, such as Scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM), Focused Ion Beam microscopy (FIB) and Atomic Force Microscopy (AFM) techniques.



Figure 1 Scheme of the common approach at the basis of all performed characterisation activities.

The key motivation was that only by the <u>combined</u> use of experimental indentation, modelling activities and high resolution microscopy techniques a comprehensive and reliable mechanical characterisation of surface engineered components can be performed. The application of developed methodologies to specific case studies, reported in the following chapters, often led to scientifically noteworthy results, which gave rise to discussions on how and why conventional characterisation techniques often fail in case of nanostructured materials, or at least they are not completely exhaustive for describing all microstructural aspects and complex mechanisms which necessarily determine the mechanical behaviour of such complex structures.

In addition, some of the new developed procedures resulted in some cases to be significantly cheaper, quicker and less destructive than traditional characterisation techniques, following the present industrial need for on-line, statistically reliable, non-destructive quality control procedures of new generation materials and coatings.

This summary briefly review the developed characterisation procedures, with specific focus on their combined use and then focuses their application on three different research activities:

- Development of a novel coating procedure on Titanium alloy substrate for automotive application
- Mechanical characterisation of thin films for application on superconducting resonant cavities for particle accelerators
- Mechanical characterisation cellular ceramics obtained by gel-casting technique

2. Methodologies for Surface mechanical Characterisation

Indentation testing is a simple method that consists essentially of touching the material of interest, whose mechanical properties such as elastic modulus and hardness are unknown, with another material whose properties and geometry are known.

The fundamental measurements in such an experiment are (at least) the load causing the two bodies to move together, P, and the resulting mutual approach of the two bodies or the displacement, h. Therefore, models are needed for such contacts in order to relate these measurements to useful mechanical properties of the test material (i.e. yield strength and/or elastic modulus).

Considering a real elastic-plastic material (fig. 2 for the case of spherical indenter), the response during indentation testing can be completely different depending on the severity of the contact (i.e. the amount of mutual deformation imposed).

When contact stresses are sufficiently small, the contact is elastic; that is the deformed bodies return immediately to their original shape upon removal of the load. As applied load increases, so does the shear stress throughout the test body, until material at the position of maximum shear stress reaches its plastic limit. Initially, plastic strains may be limited by the surrounding elastic material; such a contact is considered transitional, because it is neither elastic nor fully plastic. As the severity of the contact further increases, the plastic zone expands, eventually producing a fully plastic contact, i.e. when the volume of the plastic zone continues to grow proportionally with the volume of the indent..

It is therefore clear that the correlation between indentation measurements and conventional mechanical properties must be done by adopting different models depending on the expected material behaviour for a given applied load:

- Analytical models fore describing elastic contact [1-2], which consist of calculating the distribution of deformation and stress throughout an elastic half-space, subject to the surface boundary conditions, which may be specified in terms of surface tractions, displacements, or a combination;
- Semi-empirical models describing the elastic-plastic transition region, onset of plasticity and developing of plastic zone;



• Analytical and empirical models describing full plasticity.

In all cases, we define *Meyer Hardness* as the mean contact pressure at maximum applied load, P_{max} :

$$H_M = \frac{P_{\max}}{A_{proj}} \tag{1}$$

Where A_{proj} is the projected contact area, which can be evaluated after measurement of the mutual approach h, if the geometry of the indenter is known:

$$A_{proi} = f(h)$$

The physical meaning of Meyer Hardness is strictly related to the nature of contact:

1. In case of elastic contact, analytical models have been developed which correlates applied load *P* to mutual deformation *h* between bodies in contact; Depending on indenter geometries we have the analytical solution for the *P-h* relationship (both for loading and unloading), for surface pressure distribution (and the other stress components), as reported in table I (see chapter 5 of this thesis for further details); it is clear that in this case it is easy to calculate elastic modulus after experimental measurement of displacement *h* and applied load *P*. On the other hand, the parameter expressed by eq. (1) simply gives the elastic contact pressure.

	Paraboloid (approximate sphere)	Cone	Flat-ended cylinder
h _c /h	1/2	2/п	N/A
P = f(h)	$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2}$	$P = \frac{2}{\pi} E_r(\tan \psi) h^2$	$P = 2E_rah$
$\sigma_{zz}(r, 0)$	$p_0 \left[1 - (r/a)^2\right]^{1/2}$	<i>p</i> _m cosh⁻¹(a/r)	$p_0 \left[1 - (r/a)^2\right]^{-1/2}$
S = dP/dh	$2E_r R^{1/2} h^{1/2} = 2E_r a$	$\frac{4}{\pi}E_r(\tan\psi)h = 2E_ra$	2 <i>E</i> _r a

Table I Relationships for elastic contact for three different indenter geometries

2. In case of a fully developed plastic contact, the measured hardness is bound up primarily with sample's plastic properties, and only to a secondary extent with its elastic properties:; it has been demonstrated, for metals, that in this case hardness is essentially proportional to material Yield Strength (σ_y) $H = C \cdot \sigma_y$ (3)

being C a constraint factor, usually 2,8÷3,2 for metals, and is similar for both sharp and spherical indenters. However, relationships expressed in table I still remain valid also in case of fully plastic regime, especially for the unloading curve, when material behaviour is in most cases purely elastic.

It is important to notice that, in order to have reliable information on plastic properties of investigated materials, a fully developed plastic zone in absolutely necessary: only in this case the measured hardness is proportional to material yield stress.

For these reason, hardness characterisation is nowadays performed essentially by pyramidal indenters (such as Vickers, Knoop and Berkovich, as reported in fig. 3-4), which allow a fully developed plastic zone also for lower applied load (i.e. < 1N), if compared to traditional spherical indenters.

As reported in fig. 3, hardness measurements are usually referred as macro- micro- and nano-hardness depending on applied load.

In case of standard indentation testing (macro and micro-hardness) the experimental procedure consist of applying a maximum load P_{max} followed by optical measurement of the average dimension of residual indent; hardness is then calculated by expressing contact area A as a function of indent diameter **d**:

$$H = \frac{P}{A} = \beta \frac{P}{d^2} \tag{4}$$



Fig 3 Load ranges typical for macro- micro- and nano-hardness measurements

The most adopted indenters in case of standard micro-hardness testing are pyramidal indenters like Vickers and Knoop (fig. 4(a-b)).



In case of Vickers indentation, the hardness number is calculated (for historical reasons) by referring to the True Contact Area:

$$HV = \frac{P}{A_{TCA}} = \frac{P}{d^2 / 2 \cdot \sin(\psi)} \left(1854.4 \cdot \frac{P}{d^2} \right) \quad [GPa]$$
(5)

Where hardness is measured in GPa if load is in Newtons and indent diagonal in microns. In case of Knoop indentation, the hardness number is most correctly calculated by referring to the projected contact area:

$$HK = \frac{P}{A_{\Pr oj}} = \frac{P}{L^2 \cdot tg(\varphi)/2 \cdot tg(\theta)} \left(=14229, 0\frac{P}{L^2}\right) \quad [GPa]$$
(6)

Also in this case, hardness is measured in GPa if load is in Newtons and indent diagonal in microns, while characteristics angles values are reported in fig. 4(b).

The use of Knoop indenter is often required for brittle materials like ceramics, because of its lower deformed volume and penetration depth for the same load compared to Vickers indenter.

In the range of micro-hardness (applied load <1N) a strong dependence of measured hardness on size of indentation is usually observed; this is the so called "Indentation Size Effect", described more in detail within the present thesis.

The most adopted model for the mathematical description of the Indentation Size effect is given by Meyer [1]:

 $P = k \cdot d^n$

Where *P* is the applied load, *d* is the indentation size, *k* and *n* are constants. Eq. (1) can be rewritten as a function of Vickers hardness:

$$HV = HV_0 \cdot d^{n-2}$$

(8) Coefficient *n* is known as Meyer's or hardening index, generally lower than 2,0 for pyramidal indenters, while constant HV_0 has the physical meaning of the Vickers hardness for a 1 µm diagonal indent.

The use of standard micro-indentation testing is nowadays widely adopted also for in-line quality control procedures

However, al lot of semi-empirical models exist in literature for the advanced use of data coming from Vickers/Knoop indentations and the evaluation of a wide range of intrinsic and extrinsic mechanical properties:

- Evaluation of intrinsic hardness and hardening behaviour of thin films [3-6];
- Evaluation of elastic recovery of bulk and coated materials by shape analysis of residual indent volume and residual indent dimensions [7-8];
- Evaluation of fracture toughness of bulk ceramics by crack evolution analysis after Vickers indentation [9-11];

All these models are based on simplifying hypotheses on indentation geometry which must be verified for each specific case, and they are often limited by the resolution of the investigation techniques adopted for size and dimensional analysis of indentations.

In fact, all models for the advanced use of standard micro-indentation testing are applicable in a short range of materials and geometrical configurations.

The first half of the present Ph.D thesis was specifically dedicated to the development of advanced procedures for the effective application of the presented models to the case of thin films and structured materials, based on the coupled use of standard micro-indentation testing and high resolution microscopy techniques.

In particular, developed procedures consisted of:

- Measurement of Elastic modulus and mechanical anisotropy of ceramic materials and coatings by the coupled use of Atomic force Microscopy techniques and models available in literature;
- Measurement of intrinsic hardness of thin films by the adoption of models available in literature and the support of Focused Ion Beam techniques for the evaluation of real indent shape (plastic deformation ,occurrence of cracking or piling-up)
- Multiscale analysis of mechanical properties of porous ceramics by the combine use of micro-indentation and nanoindentation techniques.
- Measurement of fracture toughness of bulk ceramics by the coupled use of Optical Microscopy techniques and the use of most of the models available in literature: comparison between obtained results for each model and the actual geometry of induced cracks.

In the following pictures all developed procedures are briefly summarised.

In most cases, they gave significant scientific contribution to the useful application of available models, essentially for the strong support provided by high resolution microscopy techniques, which allowed to identify several microstructural aspects for the complete validation (or in other cases the invalidation) of applied models.



(7)



Fig. 7 (c-d) Focused Ion Beam (FIB) section of a TiN PVD film on WC-Co substrate; most of microstructural effects predicted by models are observed



The second part of the thesis was dedicated to nanoindentation [12-14] techniques, and in particular how nanoindentation techniques could be integrated with the already developed procedures for a comprehensive multiscale characterisation of investigated materials and coatings.

Instrumented-indentation testing (also referred to as depth-sensing indentation, continuous-recording indentation, ultra-low load indentation, nanoindentation, and picoindentation) employs high-resolution actuators and sensors to continuously control and monitor the loads and displacements on an indenter as it is driven into and withdrawn from a material.





Fig. 9 Schematic of a NanoIndenter indentation head

Fig. 9/b) Nano Indenter MTS G200 available at university of Roma Tre – LIME labs.

Depending on the system, resolutions for load and displacement can be as good as 1 nanoNewton and 1 Angstrom, respectively. One of the great advantages of this technique is that the contact area under load can often be inferred from the continuous load-displacement data alone. In other words, the residual hardness impression does not have to be directly imaged, thus facilitating property measurement at the sub-micron scale.

Hardness and elastic modulus are the properties most frequently measured by IIT. Methods are also available for evaluating yield stress, strain hardening, strain-rate sensitivity, and loss modulus (material damping) of polymers. If the specimen temperature can be well controlled, it is possible to determine parameters characteristic of thermally activated plastic flow, such as the activation energy and stress exponent for creep.

During a single nanoindentation test, as the indenter is driven into the material, both elastic and plastic deformation cause the formation of a hardness impression conforming to the shape of the indenter to some contact depth, h_c . As the indenter is withdrawn, only the elastic portion of the displacement is recovered; it is this recovery which allows one to determine the elastic properties of a material. A hypothetical set of continuous load-displacement data is presented in Figure 10.



Figure 10. Schematic of typical load-displacement data defining key experimental quantities.

Some important quantities are the peak load and displacement, P_{max} and h_{max} , the residual depth after unloading, h_f , and the slope of the initial portion of the unloading curve, S = dP/dh. Note that S has the dimensions of force per unit distance, and so it is also known as the elastic stiffness of the contact.

In this section, we limit the scope of the discussion to isotropic continua whose dimensions are very large relative to the depth of the indent and whose surfaces are smooth and frictionless. Furthermore, we shall temporarily assume that there is no time-dependence in the material response; i.e. any applied shear stress produces an instantaneous strain. Some applications that challenge these assumptions are discussed in later.

The hardness of a material, *H*, is given by

$$H = P/A$$

where **P** is the load at any point in time and **A** is the <u>projected</u> contact area under that load. We saw that if the contact is purely elastic, the elastic modulus may be determined from the load-displacement data alone. Of course, real indentations generally produce both elastic and plastic deformation. We get around this dilemma by applying elastic analysis to the *unloading* curve, since it consists of only elastic recovery. For any axisymmetric indenter, the reduced elastic modulus may be obtained using

$$E_r = S/2a$$

where *S* is the elastic stiffness of the contact and *a* is the contact radius. For practical reasons, we replace the contact radius, *a*, by $(/A)^{1/2}$ to get

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$$
(11)

Pharr, Oliver, and Brotzen (1992) demonstrated that Eq. 3 is appropriate for any axisymmetric indenter. Finite element analysis of square and triangular punches has

(10)

(9)

shown that the deviation for those geometries is only 1.2% and 3.4%, respectively. We account for these small differences by using a correcting factor, β

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$$
(12)

where

 β = 1 for conical tips; β = 1.012 for Vickers indenters; β = 1.034 for Berkovich indenters

The reduced elastic modulus, E_r , accounts for bidirectional displacements in both the indenter and the sample. The elastic modulus for the test sample is obtained from

$$\frac{1}{E_r} = \frac{\left(1 - v_s^2\right)}{E_s} + \frac{\left(1 - v_i^2\right)}{E_i}$$
(13)

where E_S and v_S are the elastic modulus and Poisson's ratio for the sample. E_i and v_i are the same properties for the indenter. For diamond, vi = 0.07 and Ei = 1141 GPa.

A much more detailed report of the adopted techniques for the analysis of nanoindentation data, including calibrations issues and applications to non conventional materials is reported within the present thesis.

However, it is important to note that also the use of nanoindentation techniques was entirely aimed at the development of integrated multi-technique procedures, which combines macro- micro- and nano-hardness tests to high resolution microscopy techniques and a correct modelling of experimental data, to obtain a multiscale information of samples' mechanical behaviour.

3. Experimental activities – Application of developed methodologies

This section presents two significant applications of the developed methodologies.

In the first case, the design, production and characterisation of a novel coating procedure for Ti-alloy components for wear resistant applications is reported.

In the second case, results of a deep analysis on mechanical and microstructural characterisation of thin films for application on superconducting resonant cavities for particle accelerators is presented.

The choice of these two case studies is made with the principal aim of point the attention of the reader on how versatile can be all developed procedures for coatings characterisation, which have been successfully applied on a wide range of industrial and/or research problems, even when the main objective is not the optimisation of mechanical properties.

3.1. Development of a novel coating procedure on Titanium alloy substrate for automotive application

This research activities was aimed to focus all developed characterisation methodologies to a specific and original project, dealing with the design, production and characterization of a novel duplex coating system for Ti6Al4V components (i.e. crankshafts, piston rings, connecting rods) consisting of an high velocity Oxygen fuel (HVOF) WC-Co interlayer and a Ti/TiN multilayer (two layer pairs) deposited by Cathodic Arc Evaporation - physical vapour deposition (CAE-PVD).

The idea (fig. 11) is to improve load bearing capacity [15-17] of Ti-based components by the introduction of a thick thermally sprayed WC-Co layer; a further optimisation of surface hardness and wear resistance is given by the presence of a thin PVD surface layer, which consists of a Ti/TiN multilayer coating (two layer pairs including the bond layer).

The presence of a Titanium buffer layer within the TiN-based PVD coating was proposed in order to reduce the interfacial residual stress peak; an increase of adhesion is therefore expected after the introduction of this ductile Ti layer.



Fig. 11 Design concept for a novel coating procedure on Titanium alloy substrate

A preliminary coating design was carried out, based on two concurrent modelling activities:

- 1. Analytical modelling of contact stress distribution under spherical indenters and analysis of the load bearing capacity of the system as a function of thickness and position of the Ti buffer layer;
- 2. Finite Element simulation of residual stress fields on the PVD coating for a range of configurations of its multilayered structure (Ti buffer layer position and thickness)

Morphological properties of the produced coatings (thickness, roughness, grain size, interfaces) were measured by means of Scanning Electron (SEM) and Focused Ion Beam (FIB) microscopy techniques, while mechanical properties were investigated using Rockwell C adhesion test, micro-scratch, micro- and nano-indentation techniques.

The use of a multilayer Ti/TiN PVD coating, which thicknesses and Ti distribution were suggested by Finite Element Modelling, lead to a significant increase (about 60%) in

adhesion to the HVOF coating, compared to monolayer TiN, without reduction in superficial hardness.

Mechanical and tribological properties of coatings were analysed by nanoindentation, microindentation techniques, Rockwell C adhesion test, scratch testing and Pin-on-disk wear test. All details of experimental activities are summarized in the table below.

Several studies have underlined that hardness is not necessarily the prime requirement for wear resistance and load bearing capacity. In particular, Elastic Strain to Failure, which is related to H/E ratio, can be a more suitable parameter for predicting wear resistance. On the other hand, in case of components whose function specifically require resistance to local contact load, the most effective index seems to be (H^3/E^2) ratio, which can be related to the contact yield pressure (i.e. resistance to plastic deformation) under spherical indenter of radius **r**:

$P_{y} = 0,78 \cdot r^{2} \cdot (H^{3}/E^{2})$

For these reasons, results coming from nanoindentation testing have been analyzed also in terms of H/E and H^3/E^2 ratios.

Morphological characterization of worn and damaged surfaces were performed by FIB-SEM techniques (FEI Helios NanoLab 600). The dual beam equipment combines a FEG-SEM with a FIB, which allows removing material at the exact position of interest using a Ga^+ beam (30 kV, 1 pA to 20 nA) and detailed observation by SEM. A preliminary in-situ Platinum deposition was performed in all cases to protect surface layers during ion milling (see picture on the left); sectioning process consisted of a preliminary high ion current milling (9 nA) followed by a cleaning step of obtained section (0,9 nA).

After the choice and validation of the optimal PVD coating configuration, the influence of HVOF WC-Co substrate roughness on PVD adhesion on cylindrical components was analysed, with the aim of optimising the cost to performance ratio of the coating system.

Furthermore, the maximum allowed HVOF coating surface roughness (R_a) for an optimal adhesion of the PVD coating has been evaluated.

3.2. Mechanical characterisation of thin films for application on superconducting resonant cavities for particle accelerators

Niobium films obtained by Magnetron Sputtering PVD have been used for many years in superconducting and RF cavity applications [18].

Several experimental studies have underlined the strong influence of coating thickness, microstructure and density, coating/substrate interface and surface oxide layer on its Residual Resistance and superconducting properties [19-20].

For these reason, a comprehensive surface chemical, morphological and mechanical surface characterisation is required, in order to find out the appropriate correlation functions among process parameters\microstructure \surface properties \ RF performances, and an exhaustive and statistically well-founded procedure has not yet been developed.

The objective of this part of the present thesis was to determine the influence of applied bias Voltage on morphological and Mechanical surface properties of MS-PVD Nb thin films on OFHC Cu substrate, and its correlation with their superconducting properties.

The idea at the basis is that the use of the developed advanced methodologies for surface mechanical characterisation could be successfully used also for acquiring information on microstructural and functional behaviour of coatings; furthermore all experimental activities were focused to the analysis of the correlation among process parameters (in particular applied bias voltage), mechanical and microstructural properties and functional performances of coatings, with the main aim of proposing indentation techniques as a complementary quality control tool for the indirect evaluation of coating performances.



Coatings under examination have been obtained by a Cylindrical Magnetron Sputtering plant, developed and realised at the Superconductivity Laboratory of the National Institute for Nuclear Physics in Legnaro (Padua -Italy).

Two series of depositions have been performed, characterised by different values of applied bias voltage; coatings were obtained both on OFHC Cu and Quartz substrate (usually adopted for coatings quality control), placed in equatorial position with respect to the cavity geometry.

Surface morphology analysis and roughness measurement were carried out by Contact-Mode AFM analysis, while cross-section coating investigations (coating thickness, microstructure and crystallite size measurements, surface and layer interface analyses) were performed by using Focused Ion Beam (FIB) techniques: SEM microstructural investigations have been performed after FIB sectioning, while interfaces structure and microstructure and thickness of the surface oxide layer have been investigated by TEM after FIB sample preparation.

Composite Hardness measurements were performed using Vickers standard indentation tests, with loads ranging from 100g (1N) down to 0,5g (0,005N), and coating intrinsic hardness was evaluated by the use of two of the models available in literature for intrinsic hardness and ISE effect evaluation (Korsunsky and Puchi-Cabrera). AFM analysis of the residual indentation marks shape was also performed in order to have more reliable data for low-load (< 10 gf) indentations. Surface mechanical properties (intrinsic hardness, elastic modulus, surface oxide layer properties) were analysed by means of nano-indentation testing [27]: 5 tests (MTS XP-Nanoindenter equipped with Continuous Stiffness Measurement) were performed for each coating adopting the following test parameters: Berkovich indenter (calibrated on Silica reference sample), 100 nm maximum penetration depth, 0,05 s-1 constant strain rate, 10 s hold at peak load for creep, 20 s hold at 90% for thermal drift correction, allowable drift rate 0,05 nm/s. Oliver and Pharr method [27] was adopted for hardness and elastic modulus evaluation.

All microstructural and surface mechanical obtained information were then correlated to supeconducting properties, evaluated by Critical Temperature T_c and Residual Resistance measurements of coatings on Quartz substrate.

Results and discussion

3.3. Development of a novel coating procedure on Titanium alloy substrate for automotive application

Results of analytical and FEM modelling activities are shortly summarised in figs 14-15. Noteworthy results are:

- The presence of a WC-Co thick interlayer involves a strong reduction of the interfacial contact stress peak under 200 µm spherical indenter (fig. 14a-b) and a consequent improvement of the load bearing capacity of the duplex system for every value of indenter radius (fig. 14c).
- > The position of the Titanium buffer layer has a significant influence on the predicted residual stress field (which in most cases generates coating in service delamination), and an optimal position is predicted.

Starting from results of simulations several different coatings were realised:

- Duplex monolayer 4 μm TiN on 400 μm polished HVOF WC-Co on planar Ti6Al4V substrate (sample code **PBRa1**);
- Duplex multilayer PVD Ti/TiN (two layer pairs Ti/TiN, with buffer layer placed as predicted by FEM, on 400 µm polished WC-Co HVOF on planar Ti6Al4V substrate; (sample code **PMRa1**)
- 3. Three duplex systems (identical to the previous one) on cylindrical substrate, with different (increasing) HVOF coating surface roughness (samples codes *CMRa1*, *CMRa2*, *CMRa3*)

Produced coatings are showed in figure 16, while results of mechanical characterisation activities are summarised in table II.





Fig. 14(a) 3μm Monolayer TiN on Ti6Al4V (R = 200 μm – P = 0,1 N) Predicted 1st principal contact stress





Fig. 14 (c) Analytical prediction of Load carrying capacity (critical load for onset of plastic deformation) of HVOF/PVD duplex coating, compared to uncoated Ti6Al4V and only PVD coating on Ti6Al4V



Figura 15 (a) FEM modelling of residual stresses arising after deposition processes: the position and thickness of the Ti buffer was varied in order to find its influence on residual stress interfacial peak



Fig. 15(b) Influence of the position of the Titanium buffer layer on the predicted (FEM modelling) interfacial residual stress field.

Nanoindentation and microhardness tests showed that the duplex coating system (PVD+HVOF on Ti6Al4V) represent an optimized solution, not only in terms of Hardness and modulus improvement, but also H/E and H^3/E^2 ratios through thickness gradient, showing how effective is the HVOF layer in providing a smooth transition in mechanical performance from the PVD hard layer to the Ti6Al4V ductile substrate, with a significant improvement of both load bearing capacity and toughness (toughness of the PVD layer is also provided by plastic deformation of Cobalt within the HVOF composite layer).

Scratch results of adhesion (table II) show a significant increase (about **60%**) of critical loads for the Ti/TiN multilayers, compared to the monolayer TiN: it also noteworthy that the adhesive failure of the multilayered optimised Ti/TiN coating is much less evident than the ones observed for Bulk TiN, which was always complete delamination.

This is probably due to the optimised polishing procedure of the HVOF layer, specifically developed for hard ceramics in the present thesis.

Results for cylindrical samples showed no significant reduction in critical loads (see table II) for HVOF roughness lower than 0,06 μ m: this mean that production costs can be significantly reduced by the adoption of WC-Co coating polished to 0,05 μ m Ra; adhesion of multilayered coating is anyhow always higher than monolayer TiN.

FIB observation (fig. 17) of failure mechanisms under local contact load conditions showed that the introduction of a Titanium buffer layer involves a more effective energy dissipation during cracking, with frequent crack deviation within the PVD layer.

It is also shown that PVD coating failure hardly ever involves delamination and substrate appearance, especially in case of sliding contact condition; on the contrary, coating failure always happens within the inner TiN layer, very close to the position of the maximum shear residual stress, predicted by finite element modeling.

It has to be underlined that the whole coating cost will be anyway higher than for a traditional duplex process (nitriding plus PVD) and also applicable for only a limited range of component geometry, but the optimisation procedure performed, united with the increase in life-time and overall performances (in terms of load bearing capacity and durability) make such layered systems suitable candidate for light-alloy components coating in the race automotive field.



Fig. 16 (a) campione PB4Ra1



Fig. 16 (c) *PMRa1*



Fig. 16 (b) Campione *PB4Ra1* – integrità della superficie anche in presenza di difetti sub-superficiali



Fig. 16 (d) Campione *Rif-1* Multistrato Ti/TiN su lega Ti6Al4V

Table II Results summary	for the mechanical	characterization	of the PVD coatings.
---------------------------------	--------------------	------------------	----------------------

Sample code	Intrinsic Hardness (J-H model) Meyer HV ₀ ; n [GPa] ; #	Intrinsic Hardness (C-L model) Meyer HV ₀ ; n [GPa] ; #	Reference Intrinsic Hardness* [GPa]	HRC (1470N) adhesion test Class #	Critical load adhesive failure L _{c3} (Scratch test) [N]	TiN coating elastic modulus (nanoindentation) [GPa]
PMRa1	27,273 ; 1,972	26,452 ; 1,990	25,5	1	29,0	545
PBRa1	35,075 ; 1,990	32,387 ; 2,010	30,9	1	18,2	-
CMRa1	-	-	-	1	29,0	-
CMRa2	-	-	-	1	28,5	-
CMRa3	-	-	-	2	23,0	-

*Calculated at indentation depth h equal to one tenth of the coating thickness t: h=t/10 (J-H model).





 Fig. 17 (c) Scratch test Critical load for coating chipping: FIB analysis
 Fig. 17 (d) Scratch test Critical load: chipping occurs within the inner TiN layer.

3.4. Mechanical characterisation of thin films for application on superconducting resonant cavities for particle accelerators

Results of morphological and microstructural analyses (fig. 19a) showed that the use of an applied Bias voltage during deposition involves higher coating density and lower grain size.

However, a deeper analysis of obtained results showed significant and often unexpected differences, between coating on different substrate and obtained with or without an applied Bias.

A shown in the following table, which summarises results of mechanical characterisation activities, significant differences in hardness and modulus were measured for the same **Biased** coating on Copper or Quartz substrate.

In particular, a much lower hardness and higher scatter of experimental data were observed in case of Biased coating on Quartz, compared to the same on Copper substrate.

Sample code	Description	Nanoindentation		Standard micro-indentation
		H (GPa)	E (GPa)	H (GPa) Korsunsky model
796	Nb on Cu BIAS type	3,10 ± 0,58	101,5 ± 23,61	2,51 ± 0,15
797	Nb on Quartz BIAS type	1,63 ± 0,30	76,22 ± 48,99	1,75 ± 0,12
803	Nb on Cu CERN type	2,59 ± 0,35	108,68 ± 11,65	2,38 ± 0,15
804	Nb on Quartz CERN type	2,19 ± 0,31	95,95 ± 26,31	2,01 ± 0.10

Table IV summary of mechanical characterisation activities

As a confirmation, contrasting microstructural characteristics were observed on Biased and unbiased coatings on different substrates (fig. 19a-f): biased Nb films on copper showed higher roughness, finer grain size, compared to the unbiased on the same substrate, while opposite results were obtained for coatings on Quartz substrate: such results suggest that attention should be paid to the use of RRR results (obtained for coatings on Quartz substrate) for deducing conclusions on cavity performances.

Such microstructural features were clearly deducted from surface indentation testing, performed by Vickers micro-indentation (and the application of Korsunsky model for intrinsic hardness evaluation) and by Nanoindentation: biased Nb coating on quartz showed lower intrinsic hardness, lower apparent elastic modulus, and higher scatter of experimental data, as a consequence of a less dense microstructure and a higher surface roughness.

The use of FIB-STEM technologies, allowed, for the first time in literature, a direct observation and thickness measurement of the surface oxide layer, which has a strong influence on coatings' superconducting performances (fig. 19g).

In addition, nanoindentation testing also allowed an indirect (and cheaper compared to high resolution microscopy techniques) evaluation of the presence and thickness of this surface oxide layer (Figure 19h), which has been already correlated to coating's superconducting performances.

On the other hand, the use of micro-indentation testing could significantly reduce costs for quality control of sputtered Nb coatings for superconducting applications, once the correlation with microstructure is known.

All these considerations confirm how important and effective can be a comprehensive multiscale-multitechnique mechanical and microstructural characterisation procedure, also in case of functional coatings.

The activity performed within the present Ph.D. thesis represents one of the first examples of applications of such procedures in the field on superconducting thin films for particle accelerators.



4. Conclusions and Oulook

All research activities of the present Ph.D. thesis were dedicated to the development and application of high resolution - multitechnique – multiscale procedures for the mechanical characterisation of surfaces.

It is observed that only by the combination and synergic use of micro- and nanohardness testing and SEM-TEM-FIB- AFM microscopy techniques a comprehensive characterisation of nanostructured coatings and complex structures can be achieved. The developed procedures were applied on several projects of industrial and research interests, and some of them are presented in this short summary, both in case of advanced mechanical and functional applications.

In all cases, research activities led to original and scientifically significant results, showing that the use of indentation testing coupled with high resolution microscopy technique can be the key solution for a wide range of problems in the fast growing field of surface engineering.

Further work is still ongoing in the field of modelling; considering how important are micro-structural and nano-structural aspect in the multiscale analysis of mechanical properties of coatings and nanostructured materials, research activities are at present focused on Object Oriented Finite Element Modelling (OOF), which allow to take into account microstructural aspects in modelling of mechanical properties of surfaces, and to have a correct interpretation of experimental data coming from nanoindentation testing of nanostructured materials.

5. References

- 1. D. Tabor, Hardness of Metals (Clarendon Press, Oxford, 1951).
- 2. K- L- Johnson, Contact Mechanics (Cambridge University Press, 1986)
- 3. B. Jönsson, S. Hogmark, Thin Solid Films 114, 257–69 (1984).
- 4. D. Chicot, J. Lesage, Thin Solid Films, 245, 123-30 (1995).
- 5. A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, Surface & Coatings Technology 99 (1998) 171-183
- 6. E.S. Puchi-Cabrera, Surface and Coatings Technology 160 (2002) 177–186
- 7. D. Chicot, I. Hage, P. Démarcéaux, J. Lesage, Surface and Coatings Technology 81 (1996) 269-274
- 8. 32. D. B. Marshall, T.Noma, A. G. Evans, J. Am. Cer. Soc., 65 (10) (1982) C175-C176.
- 9. M.M. Lima, Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004) 489–496
- 10. W. Feng, Applied Surface Science 243 (2005) 204-213
- 11. D. Chicot, A. Pertuz, F. Roudet, M. H. Staia and J. Lesage, Materials Science and Technology July 1985 Vol. 20 1
- 12. A. C. Fisher Cripps, Nanoindentation (Springer Editor, 2004)
- 13. W.C. Oliver, Pharr G.M., Journal of Materials Research. 1992; 7(6):1564-1583.
- 14. Standard ISO 14577-1, Instrumented indentation test for hardness and materials parameters -- Part 1: Test method, http://www.iso.org.
- 15. Ch. Leyens, M.Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH , October 2003
- 16. T. Bell, H. Dong and Y. Sun, Tribology International, 31 (1998) 127.
- 17. G.W. Critchlow, D.M. Brewis, Int.J. Adhesion and Adhesives, 15 (1996) 161.
- 18. S. Calatroni, Physica C 441 (2006) 95–101
- 19. G. Wu, A.-M. Valente, H.L. Phillips, H. Wang, A.T. Wu, T.J. Renb, P. Provencio, Thin Solid Films 489 (2005) 56 62
- 20. G. Lanza, J. Bermudez, A. Frigo, H. Padams, V. Palmieri, D. Tonini, Physica C 441 (2006) 102-107

6. List of Publications

International Journal Publications

- [1] E. Bemporad, F. Carassiti, G. Lanza, H. Padamsee, V. Palmieri, M. Sebastiani, Superconducting and microstructural studies on sputtered niobium thin films for accelerating cavities applications, Thin Solid Films, submitted
- [2] E. Bemporad, E. Comis, M. Sebastiani, F. Carassiti, B. Palumbo, Complex wear measurement on thin coatings by the cratering method, Tribotest, accepted for publication.
- [3] E. Bemporad, M. Sebastiani and F. Carassiti, Modelling, Production and Characterization of Duplex Coatings (HVOF and PVD) on Ti-6AI-4V substrate for specific mechanical applications, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7652– 7662
- [4] E. Bemporad., M. Sebastiani, C. Pecchio, S. De Rossi, High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2155–2165, IF 1.646
- [5] E. Bemporad, M. Sebastiani, D. De Felicis, R. Valle, F. Casadei, F. Carassiti, Production and characterization of duplex coatings (HVOF and PVD) on TI6AL4V substrate, Thin Solid Films 515 (2006) 186 – 194, IF 1.569
- [6] T. Valente, C. Bartuli, M. Sebastiani, A. Loreto, Implementation and development of the incremental hole drilling method for the measurement of residual stress in thermal spray coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 14(4) 2005-1, IF 1.068
- [7] T. Valente, C. Bartuli, M. Sebastiani, F. Casadei Finite Element Analysis of Residual Stress in Plasma Sprayed Ceramic Coatings, Proc, of the Institution of Mechanical Engineers Part L: Journal of Materials: Design & Applications, 218 (2004) 321-330

International Conference Proceedings

- [8] E. Bemporad, M. Sebastiani, F. Carassiti, High resolution morphological and mechanical characterization of niobium films obtained by ms and biased MS PVD, proceedings of The International Workshop on: Thin films and new ideas for pushing the limits of Rf superconductivity, October 9 – 12, 2006 Legnaro National Laboratories (Padua) ITALY
- [9] E. Bemporad, M. Sebastiani, F. Carassiti, R. Valle, F. Casadei, Development of a duplex coating procedure (HVOF and PVD) on TI-6AL-4V substrate for automotive applications, proceedings of The 31st International Cocoa Beach Conference on advanced ceramics and composites, January 21-26, 2007 Daytona Beach Florida (USA) ISBN 978-0-470-24679-5
 - Third prize of conference Best Paper Awards.
- [10] G. Lanza, V. Palmieri, N. Patron, C. Pira, S. Stark, E. Bemporad, F. Carassiti, M. Sebastiani, H. Padamsee, Different sputtering configurations for coating 1,5 ghz copper cavities, proceedings of The 13th International Workshop on RF Superconductivity, Peking University, Beijing, China 2007 National (Italian) Journal publications and Conference Proceedings
- [11] G. Lanza, E. Bemporad, F. Carassiti,A. Frigo, A. Minarello, H. Padamsee, V. Palmieri ,M. Sebastiani, Bias magnetron sputtering for niobium thin films, Laboratori Nazionali
- di Legnaro, INFN-LNL, Annual Report 2007, p 112, ISSN 1828-8545
 F. Casadei. R. Valle, M. Sebastiani, E. Bemporad, Rivestimenti multistrato per
- [12] *F. Casadei. R. Valle, M. Sebastiani, E. Bemporad,* **Rivestimenti multistrato per leghe leggere**, Trattamenti e Finiture 1 (2007), 56-61
- [13] E. Bemporad, M. Sebastiani, F. Carassiti, AFM investigations of Vickers/Knoop microindentation marks for the evaluation of thin films mechanical properties, proceedings of the "8° Convegno Nazionale AIMAT", Palermo, Italy, June 27th - July 1st 2006

Poster presented at national and international al conferences

- [14] E. Bemporad, M. Sebastiani, D. De Felicis, F. Carassiti, Rotating wheel test wear behaviour of structured coatings by means of abraded volume continuous measurement: some examples, "V Convegno Nazionale sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali", Geremeas – Maracalagonis (Cagliari), Italy, September 26th – 29th 2005
- [15] Jean-Marc Tulliani, Cecilia Bartuli, Edoardo Bemporad, Valentina Naglieri, Giovanni Pulci, Marco Sebastiani, Development of new cellular materials by gel-casting technique, VI Convegno INSTM Nazionale sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali Università degli Studi di Perugia (Perugia) 12 - 15 giugno 2007

1. Metodologie di caratterizzazione meccanica

1.1. Introduzione, considerazioni preliminari e linee guida

Le problematiche di caratterizzazione meccanica di superficie rivestono allo stato attuale importanza sempre più rilevante a seguito dell'enorme sviluppo di metodologie e tecnologie di ricoprimento o modifica superficiale mirate all'incremento delle prestazioni o ad una funzionalizzazione o della superficie stessa, con applicazioni industriali che variano dai settori dell'industria chimica (superfici catalitiche) e della microelettronica (MEMS) fino ad arrivare all'Ingegneria Meccanica ed Aerospaziale (Rivestimenti antiusura spessi e sottili, rivestimenti anticorrosione, barriere termiche, celle a combustibile ad elettrolita solido, superfici fotocatalitiche,...).

Nell'ambito del crescente aumento di richiesta di metodologie innovative di caratterizzazione meccanica di superfici, basate su approcci multiscala, la presente tesi di dottorato ha come tematica dominante lo sviluppo di metodologie avanzate mirate alla ricerca dei corretti indicatori superficiali e/o microstrutturali che permettano la determinazione delle funzioni di correlazione tra parametri di processo/microstruttura/proprietà/prestazione in componenti rivestiti o strutture complesse (i.e. solidi cellulari).

Tutte le metodologie sviluppate si basano su processi di indentazione, e vedono quindi nel contatto tra una sonda (indentatore) e la superficie in esame la modalità fondamentale di acquisizione di informazioni sul comportamento meccanico del materiale. Una parte fondamentale del lavoro è stata quindi quella di acquisire conoscenze sui problemi di meccanica del contatto, sulla loro possibilità di correlazione con le proprietà macroscopiche al variare della dimensione caratteristica di interazione e sulla influenza di aspetti microstrutturali nel contatto tra corpi su scala micrometrica e nanometrica.

Il principio guida della tesi parte quindi dalla conoscenza dei problemi di contatto tra i solidi omogenei e si spinge all'analisi della meccanica del contatto nel caso strutture rivestite o in omogenee.

L'analisi di problematiche a complessità crescente richiede necessariamente l'utilizzo combinato di tecniche di simulazione numerica da un lato, e di tecniche di microscopia ad alta risoluzione dall'altro, per l'analisi della influenza di aspetti non convenzionali, quali microstruttura, disomogeneità delle interfacce, rugosità superficiale e strati superficiali di ossido non previsti, stress residui, scorrimenti dei bordi di grano, geometrie irregolari dell'indentatore, effetti di scala dovuti alla riduzione del volume di interazione.

Uno dei punti fondamentali del lavoro, ha riguardato quindi l'integrazione tra le tecniche di caratterizzazione meccanica di superficie (macro- micro- e nanodurezza, scratch) con la modellazione analitica e agli elementi finiti e con le tecniche più avanzate di caratterizzazione morfologica (SEM-FIB, AFM), come di seguito schematizzato.



Schematizzazione della linea guida concettuale e applicativa seguita nello sviluppo della tesi

Sono state pertanto sviluppate metodologie basate sulla combinazione di tali tecniche, e mirate essenzialmente ad arricchire ed interpretare le informazioni provenienti da una singola prova di indentazione, che acquista quindi il valore di micro-sonda delle proprietà meccaniche di superficie, e non semplicemente una stima della resistenza alla deformazione plastica.

La convinzione alla base del lavoro è che solo dall'utilizzo combinato tra tecniche sperimentali di indentazione, metodologie di modellazione analitica e numerica e tecniche avanzate di microscopia si possano ottenere informazioni complete e affidabili sul comportamento meccanico di strutture complesse.

Come si vedrà nel corso del lavoro, le metodologie sviluppate hanno in molti casi generato punti di discussione profondi sulla affidabilità delle tecniche di caratterizzazione meccanica e funzionale tradizionale, o meglio hanno mostrato come l'approccio macroscopico possa non essere adatto nello studio di materiali strutturati su scala microscopica o nanometrica.

Le attività sviluppate sono state applicate ad una serie di progetti specifici di progettazione, realizzazione e caratterizzazione di rivestimenti e materiali innovativi per applicazioni meccaniche e funzionali, riportati nel dettaglio nella seconda parte del lavoro. La spinta industriale e applicativa viene invece dal fatto che le tutte le tecniche di indagine utilizzate sono non distruttive o semidistruttive, ed in alcuni casi permettano si risparmiare sui costi di controllo qualità del prodotto.

Questa trattazione iniziale sulle problematiche di contatto (che porta con sé un lungo lavoro di ricerca bibliografica, partecipazione a corsi e acquisizione, istallazione e collaudo di tutti gli strumenti di caratterizzazione meccanica utilizzati) ha il suo punto di originalità non sulla singola tecnica, ma sull'utilizzo di tutte le tecniche in modo sinergico come metodologia unica per la comprensione del comportamento meccanico delle superfici.

1.2. Nomenclatura

а	raggio nominale di contatto
A _{proi}	Area proiettata di contatto
β	Fattore di correzione per indentatori non assialsimmetrici
D _s	Fattore di smorzamento dovuto al contatto col campione
D_i	Fattore di smorzamento dovuto alla testa dell'indentatore
D	Fattore di smorzamento complessivo
Е	Modulo elastico (modulo conservativo per materiali viscoelastici)
Er	Modulo ridotto, tiene conto degli spostamenti bidirezionali sia
	nell'indentatore che nel campione
E''	Modulo dissipativo (materiali a comportamento viscoelastico)
ε	Deformazione caratteristica
ε'	Velocità di deformazione uniassiale
$\tilde{\epsilon_i'}$	Velocità di deformazione di indentazione (indentation strain rate)
Φ	Angolo di sfasamento tra oscillazione di forza e di spostamento
т	consequente
f	Frequenza di oscillazione dell'indentatore (Hz)
F	Forzante sinusoidale imposta nel caso di indentazione dinamica
Fo	ampiezza della forzante sinusoidale
ν	Fattore di correzione per la soluzione di Sneddon
, H	Durezza
Нм	Durezza di Mever
HV	Durezza Vickers
НК	Durezza Knoop
HB	Durezza Brinell
h	Affondamento/spostamento relativo tra i due corpi in contatto
h _c	Affondamento/profondità di contatto
κ _f	Rigidezza del telaio dello strumento (nanoindentatore)
Ks	Rigidezza delle molle di suporto (nanoindentatore)
ĸ	Rigidezza complessiva dello strumento (nanoindentatore)
т	Massa dell'indentatore
n	Esponente di stress per il creep
V	Rapporto di Poison
Р	Carico statico applicato
P _{max}	Carico statico massimo applicato
p_m	Pressione media di contatto
p_0	Pressione massima di contatto
R	Raggio dell'indentatore sferico
σ_{v}	Carico di snervamento (da prova di trazione uniassiale)
σ_{ii}	Tensione giacente sul piano <i>i</i> e agente in direzione <i>j</i>
t	tempo
S	Rigidezza di contatto elastica
U _{zi}	spostamento verticale del corpo i-mo in contatto ($i = 1,2$)
ω	frequenza di eccitazione (rad/sec) nel caso di indentazione
	dinamica
Ψ	Semi-angolo di apertura di un indentatore conico
Ζ	Funzione di oscillazione dell'indentatore nel caso di indentazione
	dinamica
Zo	ampiezza di oscillazione dell'indentatore nel caso di indentazione
	dinamica

1.3. Problemi di contatto

Nel corso di una generica prova di indentazione, un indentatore (definito in generale come un corpo di geometria e proprietà meccaniche perfettamente note) è portato in contatto con il provino.

La geometrica caratteristica del contatto è univocamente identificata da quella dei due corpi, e può essere genericamente classificata in due classi fondamentali:

- (a) contatto conforme: area di contatto indipendente dal carico applicato
- (b) contatto non conforme: area di contatto dipendente dal carico applicato secondo una funzione nota



Figura 1 (a) contatto conforme: esempio cilindro su piano

Figura 1 (b) contatto non conforme esempio: sfera su piano

Si definisce *durezza* (Meyer) la pressione di contatto che si realizza in corrispondenza del carico massimo applicato.

Essa è definita, nell'ipotesi di assenza di attrito, come il rapporto tra il carico massimo applicato e l'area proiettata di contatto:

$$H_M = \frac{P_{\max}}{A_{proj}} \tag{1}$$

Le grandezze fondamentali ed essenziali nel corso di una prova di indentazione sono quindi (1) la carico di contatto **P** e (2) l'area di contatto **A**_{proj}.

Verrà dimostrato nei paragrafi successivi come tale grandezza, opportunamente misurata, possa essere correlata ad alcune proprietà meccaniche intrinseche ed estrinseche del materiale in esame.

Una prova di *indentazione standard* prevede l'applicazione di carico massimo P, la visualizzazione dell'impronta tramite microscopia ottica, la misura delle sue dimensioni caratteristiche d e il calcolo dell'area di contatto A_{proj} e quindi del valore di durezza.

Una prova di *indentazione strumentata* (depth sensing indentation, DSI) prevede invece l'acquisizione ed il controllo continuo in controreazione di carico applicato P e profondità di indentazione (o affondamento relativo) h, tramite l'utilizzo di una cella di carico e di un sensore di spostamento che varia a seconda del tipo di strumento, senza la necessità di visualizzazione dell'impronta.

L'affondamento relativo **h** è correlato all'area di contatto tramite una opportuna funzione, che varia a seconda della geometria dell'indentatore e può essere corretta a seconda delle proprietà attese del materiale, definita come *funzione d'area*:

$$A_{proj} = f(h) \tag{2}$$

Poiché l'obiettivo fondamentale di una prova di indentazione è quello di correlare tali grandezze misurate con le proprietà meccaniche di superficie (intrinseche ed estrinseche) del materiale, si rende necessario l'utilizzo di modelli che descrivano in modo esaustivo il contatto tra due corpi al variare di **P** e **h** (o **A**_{proj}).

In generale i modelli che descrivono il contatto tra corpi possono essere classificati in tre gruppi fondamentali:

- 1. Contatto Elastico;
- 2. Contatto Elasto-Plastico;
- 3. Contatto completamente plastico (fully plastic regime)

A seconda della geometria dell'indentatore, nel corso di una prova si attraversano gradualmente e secondo funzioni prevedibili della profondità di indentazione h o del carico applicato P, tutte e tre le condizioni.



1.3.1. Contatto Elastico

Quando le pressioni di contatto sono sufficientemente basse, il contatto è di tipo elastico, ovvero gli spostamenti relativi sono completamente reversibili per cicli di applicazione/rimozione del carico applicato.

Risolvere il problema elastico significa pertanto calcolare la distribuzione degli spostamenti e degli stress all'interno del campione, ipotizzato come un semi-spazio elastico unicamente soggetto a condizioni al contorno sulla superficie, a seguito del contatto con un indentatore di geometria e proprietà note.

1.3.2. Soluzione di Hertz

Le teorie di contatto elastico nascono dalla trattazione di Hertz (1882) che riconobbe un parallelismo matematico tra un semispazio elastico ed un campo di potenziale elettrico, e le utilizzò per derivare le espressioni per l'area di contatto attesa, la distribuzione spaziale delle pressioni di contatto e degli spostamenti relativi.

Nell'ambito della presente trattazione, si riporta tale analisi per completezza, in quanto rappresenta solo un caso particolare della trattazione di Sneddon illustrata nel paragrafo precedente.

Il problema di Hertz è basato sulle seguenti ipotesi, utilizzando la stessa notazione riportata in fig. 3:

- (a) Le due superfici in contatto sono continue e prive di spigoli vivi
- (b) Il contatto è di tipo non conforme e privo di attrito
- (c) Ciascuno dei due corpi è schematizzato come un semispazio dal comportamento meccanico lineare-elastico, omogeneo ed isotropo;
- (d) La funzione di separazione *f(r)* tra i due corpi nella configurazione indeformata è
 - in questo caso fissata da una espressione del tipo: $f(r) = z = \frac{r^2}{2R}$

l'analisi di Hertz rappresenta quindi un caso particolare della trattazione di Sneddon, limitandosi allo studio del contatto tra superfici di tipo parabolico.

Le condizioni al contorno per la soluzione del problema sono invece del tutto analoghe a quelle espresse nelle equazioni (3-5).

Tralasciando i dettagli analitici, che esulano dagli scopi di questa trattazione introduttiva, il punto nodale della soluzione di Hertz consiste nella <u>ipotesi</u> che la distribuzione delle pressioni nella zona di contatto sia semiellittica e simmetrica:

$$p(r) = p_0 [1 - (r / a)^2]^{1/2}$$

Essendo **P** il carico applicato e **a** i raggio di contatto, come in figura 3b.

Da questa assunzione si arriva alla soluzione del problema in termini di spostamenti, e quindi alla determinazione del raggio di contatto e dell'affondamento relativo. Nella seguente tabella sono riassunte le soluzioni particolari ottenute da Hertz per i casi di contatto di linea (i.e. cilindro-cilindro) e contatto circolare (i.e. sfera-sfera, sfera-piano).

1.3.3. Soluzione di Sneddon

Nell'ambito dei problemi di indentazione, il modello maggiormente citato per il contatto elastico è quello sviluppato da Sneddon (1965), la cui geometria è schematizzata in fig. 3 (a-b), in cui si considera un sistema di coordinate (r, z) la cui origine è posta nel punto di primo contatto e viene mantenuta tale per ogni valore di carico di contatto. È importante ricordare che entrambi i corpi sono definiti come semi-spazi elastici; vengono quindi definiti due assi z (z_1 , z_2), che rappresentano gli assi di simmetria del sistema, ciascuno diretto in senso positivo verso l'interno del rispettivo corpo. La posizione $z_i = 0$ definisce la superficie iniziale di ogni corpo, essendo gli stress normali all'interfaccia paralleli a tale asse.

Quando i corpi sono in condizione di incipiente contatto, la loro distanza di separazione è definita dalla funzione f(r), nota se è nota la geometria del contatto, fig. 3(a).

Ulteriore ipotesi, utile a questo stadio del problema, è che i due corpi siano omogenei ed isotropi (i.e. siano descrivibili tramite due sole costanti elastiche, Modulo Elastico \boldsymbol{E} , rapporto di Poisson, \boldsymbol{v}).



Figura 3 (a). Geometria indeformata del contatto



A seguito del contatto ($\mathbf{P} \neq 0$) la configurazione deformata del sistema è definita dall'area di contatto \mathbf{a} , e dalle funzioni di spostamento $u_{z1}(r, 0)$ e $u_{z2}(r, 0)$, misurate positivamente nei due corpi (fig. 3(b)).

Lo spostamento relativo complessivo è dato dalla seguente espressione:

$$u_{z1}(r, 0) + u_{z2}(r, 0) = h - f(r)$$
 $r \le a$. (3)

Al di fuori dell'area di contatto, si deve ovviamente porre la seguente condizione:

$$\sigma_{zz}(r, 0) = 0, \qquad r > a \qquad (4)$$

Le equazioni (3-4), unite all'ipotesi di contatto senza attrito:

$$\sigma_{rz}(r, 0) = 0, \qquad r < a \tag{5}$$

danno le condizioni al contorno del problema, tipiche non solo dell'analisi di Sneddon ma della maggior parte delle teorie del contatto elastico. Da notare che l'eq (3) impone essenzialmente che gli spostamenti verticali siano conformi alla geometria dell'indentatore f(r).

Il problema è risolto [ref] in termini della distribuzione degli spostamenti e degli stress, come segue:

$$P = \pi E_r a \int_0^1 \chi(t) dt$$
(6)

dove **x(t)** è

$$\chi(t) = \frac{2}{\pi} \left[h - t \int_{0}^{t} \frac{f'(x) dx}{\sqrt{t^2 - x^2}} \right].$$
(7)

е

x = r/ a

Se la funzione f(x) non prevede discontinuità (ovvero spigoli) al bordo del contatto (x = 1), allora lo spostamento h è dato da:

$$h = \int_{0}^{1} \frac{f'(x)}{\sqrt{(1-x^2)}} \, \mathrm{d}x \tag{8}$$

e l'Eq. 6 si semplifica a

$$P = 2E_r a \int_0^1 \frac{x^2 f'(x)}{\sqrt{(1-x^2)}} dx$$
(9)

Er è il cosiddetto Modulo Ridotto, dato da

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$
(10)

Dove $E_i \in v_i$ sono il modulo elastico e il rapporto di Poisson del corpo i-mo.

L'utilizzo del modulo ridotto nasce quindi dagli spostamenti bidirezionali che avvengono sia nell'indentatore che nel materiale.

È notevole il fatto che se $E_2 >> E_1$ (frequente nel caso di indentatore in diamante), allora il modulo ridotto è prossimo al modulo del materiale da testare.

Le equazioni (8-9) rappresentano le espressioni generali per lo spostamento relativo tra i due corpi elastici in contatto.

Una grandezza di interesse è rappresentata dall'**affondamento di contatto** h_{cr} che rappresenta la quota parte dell'affondamento relativo totale h in cui i due corpi sono fisicamente in contatto.

La soluzione di Sneddon permette quindi di ricavare la struttura deformata (N.B. non gli stress) di un generico corpo (elastico) con un semipiano (elastico).

Nei paragrafi successivi verranno analizzate le soluzioni particolari e date le distribuzioni di stress sub-superficiali nel caso di

(a) contatto cono-piano

(b) contatto paraboloide-piano (contatto Hertziano)

(c) contatto cilindro piatto-piano

(a) La funzione di separazione nel caso cono-piano è data da (cono di semi-angolo $oldsymbol{\psi}$):

$$f(r) = r \cot \psi \tag{11}$$

o usando le coordinate adimensionali **x** = **r/a**

$$f(x) = (a\cot\psi)x \tag{12}$$

$$f'(x) = a \cot \psi \tag{13}$$



Dall'equazione (8) si può ricavare l'affondamento relativo:

$$h = \frac{\pi}{2} a \cot \psi \tag{14}$$

E dall'equazione (9)

$$P = 2E_r a^2 \cot \psi \int_0^1 \frac{x^2}{\sqrt{1 - x^2}} dx$$
 (15)

Che integrata (utilizzando la sostituzione **x** = **sin t**) conduce a

$$P = \frac{\pi}{2} E_r a^2 \cot \psi \tag{16}$$

Le equazioni (14) e (16) possono essere combinate per eliminare il raggio di contatto si ottiene la relazione caratteristica carico-affondamento:

$$P = \frac{2}{\pi} E_r(\tan\psi) h^2$$
(17)

La curva di affondamento ha quindi un andamento quadratico.

Da notare che essendo il processo elastico (e quindi reversibile) la stessa curva è caratteristica della fase di scarico.

Se l'indentatore è rigido, allora l'affondamento di contatto è dato dalla funzione f(x) valutatat per x =1 (i.e. al raggio di contatto):

$$h_c = acot \, \psi \tag{18}$$

Confrontando l'espressione (18) con la (14) si ha che l'affondamento di contatto è minore dell'affondamento totale di un fattore 2/n

Le equazioni sopra riportate sono tuttavia affette da un difetto fondamentale, consistente nel fatto che la condizione al contorno definita dall'eq. (3) assicura solamente che lo spostamento *verticale* sia conforme alla geometria del cono, mentre nessuna condizione è posta sugli spostamenti radiali, che invece sarebbe necessari specialmente nel caso di indentatore rigido.

Come si può vedere in figura 5a-c, ciò porta ad una configurazione deformata che prevede degli spostamenti radiali incompatibili con la geometria dell'indentatore ed a una curva carico-spostamento che non riproduce esattamente la realtà sperimentale, che è molto vicina all'ipotesi di indentatore rigido.

È notevole il fatto che tali spostamenti radiali siano solo funzione del rapporto di Poisson e della geometria del sistema e quindi sono previsti dalla soluzione di Sneddon anche nel caso di modulo elastico infinito dell'indentatore (e quindi nel caso di indentatore rigido), a conferma delle condizioni al contorno deficitarie.

La soluzione analitica mostrata nell'eq (17) non descrive quindi in modo corretto il problema del contatto elastico tra un semipiano elastico e un cono rigido, e può portare ad una errata valutazione dell'area di contatto e della rigidezza di contatto.

La soluzione correntemente proposta di tale problema è quella di mantenere l'eleganza e l'agevolezza della soluzione di Sneddon e di introdurre un fattore correttivo $\boldsymbol{\gamma}$ (oppure $\boldsymbol{\beta}$ a seconda delle notazioni):

$$P = \gamma \frac{2}{\pi} E_r (\tan \psi) h^2$$
⁽¹⁹⁾

Essendo il fattore correttivo y



Figura 5 (a) geometria e condizioni al contorno geometri che usate da Sneddon



(20)





La soluzione analitica in termini di distribuzione di deformazioni e stress è data da Love (1939).

In superficie la tensione normale è data da

$$\sigma_{zz}(r,0) = p_m \cosh^{-1}\left(\frac{a}{r}\right) \tag{21}$$

che dà un valore di stress nullo per r = a e infinito per r = 0; come era prevedibile tale contatto puntuale comporta una singolarità.

Se il materiale è incompressibile (v = 0,5) allora lo stress principale di taglio lungo l'asse z è finito ed è dato da

$$\sigma_{rz}(0,z) = \frac{1}{2} E_r a^2 \cot \psi \left(a^2 + z^2\right)^{-1}$$
(22)

Lo studio di tale funzione mostra come lo stress di taglio massimo, dove si suppone avvenga la prima deformazione plastica, è posizionato a z = 0.

Lo stress di taglio per **z = 0** è

$$\sigma_{rz} = (E_r \cot \psi)/2 \tag{23}$$

(**b**) Nel caso praboloide-piano (contatto Hertziano) La funzione di separazione in questo caso è data da:

$$f(r) = z = \frac{r^2}{2R} \tag{21}$$

Essendo R il fuoco della parabola (i.e. il raggio di curvatura locale); usando le coordinate adimensionali x = r/a

$$f(x) = \frac{a^2 x^2}{2R} \tag{22}$$

e quindi

$$f'(x) = \frac{a^2}{R}x$$
(23)

Da notare che l' espressione (21) rappresenta anche l'espansione in serie di Taylor al secondo ordine dell'equazione di una sfera; la trattazione che segue è quindi valida (per piccoli affondamenti) anche per il caso sfera-piano.

Dall'equazione (8) si può ricavare per integrazione l'affondamento relativo:

$$h = \frac{a^2}{R} \tag{24}$$

E dall'integrazione dell'equazione (9) deriva l'espressione per il carico

$$P = \frac{4E_r a^3}{3R}$$
(25)

Le equazioni (24) e (25) possono essere combinate per eliminare il raggio di contatto si ottiene la relazione caratteristica carico-affondamento:

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2}$$
(26)

Il carico varia quindi come $h^{3/2}$.

Le equazioni 24-26 sono del tutto identiche a quelle ottenute nella analisi di Hertz (1882).

Nota. Se si considera rigido l'indentatore, allora l'affondamento di contatto h_c è la funzione di separazione originaria valutata per x = r

$$h_c = a^2 / 2R \tag{27}$$

Confrontando tale espressione con quella per l'affondamento totale (eq. 24) si ha la importante relazione, valida anche nel caso particolare di indentatore sferico:

$$h_c = h/2 \tag{28}$$

Per quanto riguarda la distribuzione degli stress di contatto nel caso paraboloide-piano, una relazione interessante è rappresentata dall'andamento della pressione di contatto in funzione dell'affondamento, ottenibile dividendo l'eq. 26 per l'area di contatto na^2

$$p_m = \frac{4}{3\pi} \frac{E_r}{R^{1/2}} h^{1/2}$$
(29)

Si possono fare due osservazioni importanti su questa espressione.

Innanzitutto, la pressione media di contatto dipende solo dal modulo ridotto, il raggio dell'indentatore e la profondità di penetrazione.

In secondo luogo, la pressione tende a zero per \boldsymbol{h} che tende a zero.

Queste osservazioni sono importanti perché la *durezza* è proprio definita dalla pressione di contatto (eq. 1), indipendentemente dalla natura del contatto (elastico o plastico).

È interessante considerare gli stress sulla superficie e lungo l'asse di simmetria del contatto.

La distribuzione di pressione superficiale è (Hertz):

$$\sigma_{zz}(r,0) = p_0 \left[1 - (r/a)^2 \right]^{1/2}$$
(30)

dove p_0 è la pressione massima posizionata al centro del contatto, r = 0.

L'integrale della distribuzione di pressione sulla superficie di contatto deve ovviamente dare il carico applicato

$$P = \int_{0}^{a} \sigma_{zz}(r,0) \cdot 2\pi r \, dr = \frac{2}{3} p_{0} \pi a^{2}$$
(31)

Che diviso per l'area di contatto porta a

$$p_{m} = \frac{2}{3} p_{0}$$
(32)

i.e., la pressione media di contatto è pari a 2/3 della pressione massima.

L'andamento degli stress di taglio lungo l'asse di simmetria è invece

$$\frac{\sigma_{rz}(0,z)}{p_o} = -(1+\nu) \left\{ 1 - \frac{z}{a} \tan^{-1} \frac{a}{z} \right\} + \frac{3}{2} \frac{1}{(1+z^2/a^2)}$$
(33)

Derivando e uguagliando a zero si ottiene la posizione del massimo stress di taglio

$$\frac{\mathrm{d}\,\sigma_{rz}(0,z)}{\mathrm{d}z} = 0 \tag{35}$$

Che porta a:

z = 0.57a

La posizione del massimo stress di taglio è quindi all'interno della superficie.



Poisson's ratio v = 0.3.









Fig. 6 (c) Distribuzione 2D delle massima tensione tangenziale ; v = 0,3.

Assumendo v = 0,3 si può ottenere il valore di stress di taglio massimo (non solo lungo l'asse, ma in tutto il corpo)

$$\tau_{\rm max} = 0.31 p_o = 0.47 p_m \tag{36}$$

(c) Nel caso di contatto cilindro piatto-piano, la funzione di separazione in questo caso è data da:

$$f(r) = 0, \ r < a \tag{37}$$

o usando le coordinate adimensionali x = r/a

$$f(x) = 0, \, \boldsymbol{x} < \boldsymbol{1} \tag{38}$$

e quindi

$$f'(x) = 0 \tag{39}$$

Poiché la funzione f(x) non è continua per x = 1 non è possibile utilizzare l'eq. (8) per determinare l'affondamento totale; si può invece usare le eq. (6-7) per determinare la relazione tra **P** e **h**.

$$\chi(t) = \frac{2h}{\pi} \tag{40}$$

e quindi il carico totale per generare uno spostamento h è dato da

$$P = 2E_r ah \tag{41}$$

Dove **a** è una costante dipendente unicamente dalla geometria dell'indentatore (raggio del cilindro)


Fig. 7 (a) Flat punch – schema fondamentale Fig. 7 (b) Distribuzione di pressione nel caso di contatto cilindro piatto-piano

La distribuzione di pressione, che dà origine allo spostamento uniforme dell'eq. (41), è $\sigma_{zz}(r, 0) = p_0 [1-(r/a)^2]^{-1/2}$ (42) dove p_0 è la pressione al centro del contatto, r = 0, che in questo caso è la pressione minima. Si noti che la pressione è teoricamente infinita ai bordi dell'area di contatto.

Sommario delle relazioni per il contatto elastico

Nella seguente tabella sono sintetizzate alcune soluzioni per geometrie di interesse pratico, inclusi i valori di stress assiale e di taglio (la cui soluzione analitica è fornita da Love, 1939) e le espressioni per la rigidezza di contatto (S = dP/dh) ed il rapporto h_c/h .

	Cono-superficie piana (ψ semiapertura del cono)	Paraboloide-superficie piana (Hertz) (~sfera-piano, Contatto Hertziano) (<i>R</i> raggio di curvatura <i>p</i> ₀ pressione per <i>r</i> = 0)	Cilindro Piatto- superficie piana* (<i>a</i> , raggio del cilindro, <i>p</i> ₀ pressione per <i>r</i> = 0)
f(r)	$f(r) = r \cot \psi$	$f(r) = z = \frac{r^2}{2R}$	f(r) = 0, r < a
h	$h = \frac{\pi}{2} a \cot \psi$	$h = \frac{a^2}{R}$	N/A
h _c /h	2/п	1/2	N/A
P = P(h)	$P = \frac{2}{\pi} E_r (\tan \psi) h^2$	$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2}$	$P = 2E_r Ah$
<i>S</i> = d <i>P</i> /d <i>h</i>	$\frac{4}{\pi}E_r(\tan\psi)h = 2E_ra$	$2E_r R^{1/2} h^{1/2} = 2E_r a$	2E _r a
Pressione media di contatto p _m	$p_m = (E_r \cot \psi)/2$	$p_m = \frac{4}{3\pi} \frac{E_r}{R^{1/2}} h^{1/2}$	-
$\sigma_{zz}(r, 0)$	$p_m \cosh^{-1}(a/r)$	$p_0 [1-(r/a)^2]^{1/2}$	$p_0 [1-(r/a)^2]^{-1/2}$
$\sigma_{rz}(0, z) * *$	$\sigma_{rz}(0,z) = \frac{1}{2} E_r a^2 \cot \psi (a^2 + z^2)^{-1}$	$\boxed{\frac{\sigma_{rz}(0,z)}{p_o} = -(1+\nu)\left\{1 - \frac{z}{a}\tan^{-1}\frac{a}{z}\right\} + \frac{3}{2}\frac{1}{(1+z^2/a^2)}}$	-
<i>Maximum shear stress</i>	$\sigma_{rz} = (E_r \cot \psi)/2$ at $z = 0$	$\tau_{max} = 0.31 p_o = 0.47 p_m$ (v = 0.3) at z = 0,57a	-

Tabella I	Sommario d	delle rel	azioni i	introdotte	per il	contatto	elastico

* Nel caso cilindro piatto/superficie piana c'è una discontinuità per r = a e l'eq. (6) non può essere usata; si possono usare le eq. (4-5) per ricavare P=P(h).

****** Nell'ipotesi di materiale incompressibile, (v = 0.5)

Note:

- Nel caso cono/piano, in corrispondenza dell'apice (0,0) si ha un punto di singolarità. Ciò non avviene nella realtà perché ogni indentatore conico (o piramidale) ha un raggio di curvatura finito all'apice.
- Anche nel caso Cilindro Piatto/piano si ha una pressione di contatto infinita ai bordi, che nella realtà viene meno a causa dello smusso del bordo (sempre presente).
- Nel caso sfera/piano è notevole come lo stress di taglio massimo (che si suppone nella realtà elasto-plastica genererà la prima deformazione plastica) è all'interno del materiale e non in superficie.

1.3.4. Contatto Elasto-plastico

Nel caso di materiali reali, non appena la severità del contatto aumenta (i.e. aumenta **P**), si ha un incremento delle tensioni tangenziali finché nel punto di massimo stress di taglio verrà raggiunta la condizione di incipiente plasticità (onset of plasticity).

In questa fase si ha una regione limitata caratterizzata da deformazioni plastiche circondata da una regione a deformazione elastica.

Tale fase di transizione è definita Elasto-plastica, durante la quale la regione plastica si espande, fino a raggiungere una condizione di regime, denominata contatto completamente plastico (fully plastic contact).

L'analisi di tale transizione è stata sviluppata per materiali metallici (Tabor, 1951), per i quali si ha in genere un valore ben definito di limite di snervamento σ_v .

Usando il criterio di equivalenza di Tresca, si può scrivere che si avrà incipiente deformazione plastica quando in almeno un punto del materiale lo stress di taglio avrà raggiunto il limite:

$$\tau_{\max} = k = \frac{\sigma_y}{2} \tag{43}$$

Considerando la tabella proposta in precedenza, si ha nel caso di contatto Hertziano (sfera-piano):

$$\tau_{\max} = 0.31 p_o = \frac{\sigma_y}{2} \tag{44}$$

$$p_o = 1.6 \,\sigma_{\rm y} \tag{45}$$

$$p_m = \frac{2}{3}p_o = 1.1\sigma_y \tag{46}$$

Il che dimostra come si abbia incipiente deformazione plastica quando la pressione media di contatto è di poco superiore al carico di snervamento del materiale, come sintetizzato nella seguente figura.



L'eq. (49) può essere scritta in funzione del raggio della sfera **R**, considerando che la pressione media p_m è funzione del raggio della sfera, del modulo ridotto **E**_r e dell'affondamento **h** (eq.29). Sostituendo **1.1** σ_y al posto della pressione media nell'eq.

(29) si ottiene il considerevole risultato che l'affondamento necessario per raggiungere il punto di incipiente plasticità è proporzionale al raggio di curvatura R e al rapporto $(\sigma_v / E_r)^2$, ovvero:

$$h\Big|_{yield} \propto R \cdot \left(\frac{\sigma_y}{E_r}\right)^2$$
 (47)

Nel caso di contatto cono-piano, lo sforzo di taglio massimo è situato all'apice e la condizione di incipiente plasticità si avrà quando:

$$\cot \psi \ge \sigma_y / E_r \quad . \tag{48}$$

Il che vuol dire che nel caso di indentatori conici la plasticità è governata solo dalla geometria.

Ovviamente nel caso reale un indentatore conico avrà un raggio di curvatura finito all'apice, e quindi l'incipiente plasticità sarà governata anche in questo caso da equazioni di tipo hertziano (eq. 14-15).

1.3.5. Contatto completamente plastico

Dal punto di vista fisico, un contatto completamente plastico si ha quando la zona di deformazione plastica raggiunge la superficie libera e non è più vincolata dalla deformazione elastica circostante (che comunque rimane).

La durezza di un materiale H è generalmente definita come la pressione media di contatto (durezza di Meyer)

$$H = \frac{P}{A_{proj}}$$
(49)

Dove **P** è il carico applicato in ogni istante e **A** è l'area <u>proiettata</u> di contatto.

Se il processo di indentazione (i.e. l'entità del carico applicato **P**) genera un contatto completamente plastico, allora la durezza è direttamente proporzionale al carico di snervamento, in altre parole

$$H = C \cdot \sigma_{y} \tag{50}$$

Dove il fattore di proporzionalità C (constraint factor) è pari a 2,8÷3,2 per i materiali metallici.

Tutte queste considerazioni sono fatte sotto l'ipotesi che il materiale non incrudisca all'aumentare della deformazione plastica, situazione invece presente per una vasta gamma di metalli.

Se il materiale ha un coefficiente di incrudimento definito, allora la durezza misurata sarà funzione dell'ammontare di deformazione causato dal processo di indentazione, ma rimarrà constante il fattore di proporzionalità con il valore attuale (i.e. variabile al variare della deformazione plastica) di carico di snervamento:

$$H = C\sigma_{y}|_{\varepsilon}$$
⁽⁵¹⁾

La modellazione analitica dello stato di stress nell'intorno dell'indentazione in regime plastico completamente sviluppato è complessa. Una descrizione efficace è rappresentata dai modelli che descrivono il processo di indentazione come l'espansione quasi-statica di una cavità sferica in pressione a comportamento elasto-plastico.

Tali modelli ipotizzano che la superficie in contatto sia circondata da un "cuore" idrostatico di raggio a_c che è a sua volta circondato da una zona plastica incompressibile semisferica di raggio c. Un incremento infinitesimo di profondità di indentazione comporta una espansione da del cuore e il volume deformato dal movimento dell'indentatore è accompagnato da uno spostamento radiale du(r) in corrispondenza del bordo del cuore idrostatico. Ciò a sua volta genera un incremento dc all'interno della zona plastica.

La pressione che agisce all'interfaccia tra il cuore idrostatico e la zona plastica è assunta uguale alla pressione media di indentazione (i.e. la durezza).



Fig. 9 Expanding cavity model (ECM)

Nonostante il campo di deformazioni generato nel corso di una prova di indentazione sia complesso, è stato dimostrato che ogni indentatore è caratterizzato da una *deformazione caratteristica*, che quantifica tale campo di deformazione con un unico scalare.

Nel caso di indentatori sferici, si ha:

$\varepsilon = 0.2a/R$

(52)

quindi per indentatori sferici, la deformazione caratteristica aumenta continuamente all'aumentare dell'area di contatto (i.e. del carico applicato).

Considerando l'eq. (50-51) e avendo definito un valore di deformazione caratteristica per il processo di indentazione, è quindi possibile in linea teorica ricavare l'intera curva sforzo-deformazione da una prova di indentazione sferica, come empiricamente mostrato (Caso di rame allo stato ricotto e acciaio dolce) nella seguente figura, in cui si confrontano i valori sperimentali di durezza e deformazione caratteristica con le curve di trazione dei materiali medesimi (che ovviamente in figura sono già moltiplicati del fattore C = 2, 8).



Fig. 10 Confronto tra i valori di durezza Meyer e la curva stress-strain (compressione) per (A) acciaio dolce e (B) Rame ricotto (da Tabor).

È utile sottolineare ulteriormente come l'eq. (53) risulti valida solo in condizioni di regime plastico perfettamente sviluppato.

La seguente figura mostra chiaramente come l'accordo sperimentale tra valori di durezza e la curva di trazione (linea tratteggiata) reale non sia valido nel caso di impronte a basso carico in cui si ha ancora un contatto di tipo essenzialmente elasto-plastico e il valore di durezza misurati sono inferiori a quelli caratteristici di un regime plastico completo; ogni curva a tratto pieno proviene da una serie di prove a carico crescente effettuate su campioni precedentemente deformati per trazione fino a valori prossimi a quello di rottura.



Figura 11 Risultati sperimentali che confrontano la curva stress-strain (linea tratteggiata) con i valori di durezza (linee continue) per (A) acciaio dolce e (B) Rame ricotto deformati precedentemente per trazione a vari livelli (i numeri sul grafico per ogni serie di prove sperimentali, da Tabor).

Nel caso di indentatori conici e piramidali (sharp indenters) la deformazione caratteristica è data da (Tabor, 1951):

$\varepsilon = 0.2 cot \psi$

(53)

essendo ψ il semi-angolo del cono, o un valore equivalente dell'angolo per gli indentatori piramidali, vedi tabella II).

Quindi, quanto più il cono è acuminato, tanto maggiore sarà la deformazione indotta nel materiale.

Nel caso dei due maggiormente diffusi indentatori piramidali (Vickers, Berkovich, angolo del cono equivalente 70,3°) si ha che la deformazione caratteristica pari allo 8%.

In altre parole, la durezza misurata Vickers e Berkovich è proporzionale allo stress che si sarebbe misurato in una prova di trazione per una deformazione pari allo 8%.

Da notare come gli indentatori di tipo conico-piramidale siano caratterizzati da un valore costante di deformazione caratteristica, ovvero da un rapporto costante tra area di contatto e affondamento, al variare del carico applicato.

Ciò fa sì che la pressione di contatto sia indipendente dal carico applicato e garantisce la possibilità di ottenere informazioni prive di artefatti di tipo geometrico sul comportamento meccanico del materiale alle varie scale dimensionali.

Tale proprietà, che viene comunemente denominata come "geometrical similarity", è caratteristica degli indentatori di tipo conico; nel caso di indentatori sferici, come già accennato in precedenza, la pressione di contatto e la deformazione caratteristica variano al variare dell'area di contatto.



Fig. 12 Geometrical Similarity per (a) indentatore conico o piramidale e (b) indentatore sferico. Per indentatori conici si ha $a_1/\delta_1 = a_2/\delta_1$. Nel caso di indentatori sferici si ha $a_1/\delta_1 \neq a_2/\delta_1$, ma $a_1/\delta_1 = a_3/\delta_3$ se $a_1/R_1 = a_3/R_3$

È stato tuttavia osservato come anche per indentatori caratterizzati da una deformazione caratteristica costante, si abbia un deciso effetto dell'affondamento di indentazione sul valore di durezza (Indentation Size Effect) quando il volume caratteristico dell'indentazione scende fino a scala micrometrica. In questo caso intervengono aspetti microstrutturali (i.e. incremento localizzato della densità di dislocazioni) che fanno cadere l'ipotesi iniziale di questa trattazione, e cioè che il materiale abbia comportamento omogeneo e isotropo.

1.4. Tecniche di durezza e microdurezza standard e loro applicazioni avanzate

La durezza di un materiale è storicamente definita come la sua attitudine a resistere alla penetrazione da parte di un indentatore rigido di definita geometria che penetra lentamente il campione sotto l'azione di una forza nota *P*.

Essa si esprime analiticamente come la <u>pressione</u> di contatto caratteristica della prova di indentazione:

$$H = \frac{P}{A} = \beta \frac{P}{d^2}$$
(54)

Essendo *d* una dimensione caratteristica dell'indentatore (es. il diametro nel caso di indentatore sferico) e β una costante moltiplicativa dipendente dalla geometria dell'indentatore.

Il valore della superficie di riferimento *A* varia al variare del tipo di indentatore e delle convenzioni adottate: in particolare, si definisce durezza di Meyer il rapporto tra il carico applicato e l'area proiettata di contatto:

$$H_M = \frac{P}{A_{\text{Proj}}}$$
(55)

Ogni valore di durezza ha comunque le dimensioni di una forza per unità di superficie (generalmente si esprime in GPa).

In genere, ogni numero di durezza è identificato dal tipo di indentatore con cui è realizzato, il carico a cui è stata realizzata la prova e lo standard seguito.

In particolare, nel caso delle prove di durezza **Vickers** il penetratore è costituito da un indentatore in diamante di forma piramidale a base quadrata, mentre la pressione di contatto è calcolata utilizzando **l'area reale di contatto** (TAC) come superficie di riferimento; l'espressione per il calcolo della durezza Vickers è quindi (fig. 1(a)):

$$HV = \frac{P}{A_{TCA}} = \frac{P}{d^2 / 2 \cdot \sin(\psi)} \left(0,0018544 \cdot \frac{P}{d^2} \right) \quad [GPa]$$
(56)

In cui $\boldsymbol{\psi}$ rappresenta l'angolo caratteristico dell'indentatore (fig. 13(a)).

Il principio di funzionamento della prova di durezza Knoop e' lo stesso di quella Vickers (eq.55) eccetto per il fatto che in questo caso viene usata una piramide di diamante a base rombica con un rapporto tra le diagonali 7 a 1, e la superficie di riferimento considerata per il calcolo del valore di durezza è **l'area proiettata di contatto** (PAC); l'espressione per il calcolo del numero di durezza è quindi la seguente:

$$HK = \frac{P}{A_{\text{Pr}oj}} = \frac{P}{L^2 \cdot tg(\varphi)/2 \cdot tg(\theta)} \left(= 0,014229 \frac{P}{L^2} \right) \quad [GPa]$$
(57)

In cui $\boldsymbol{\varphi} \in \boldsymbol{\theta}$ rappresentano gli angoli caratteristici dell'indentatore (figura 13b-c): In genere, a parità di carico e materiale, le impronte Knoop sono due o tre volte più lunghe e meno profonde di quelle Vickers; in base a tali ragioni, il metodo e' particolarmente indicato per misurare la durezza dei materiali molto fragili o molto sottili o induriti superficialmente.

Inoltre, sempre rispetto alla prova Vickers, presenta una maggiore facilità di lettura (perché l'impronta è molto più lunga) e una maggior rapidità (perché si misura una sola diagonale).

L'applicazione di tali tecniche di misure per valori di carico applicato inferiori ai 1000gf (range della microdurezza) richiede una trattazione statistica rigorosa dei risultati: il numero di indentazioni sufficiente ad ottenere un risultato affidabile è sensibilmente superiore rispetto ad una prova di macro-durezza; allo stesso modo una scarsa ripetibilità del valore misurato è spesso indice di artefatti determinanti, come il cedimento fragile del materiale durante l'indentazione.

La norma di riferimento per l'esecuzione di prove di microdurezza Vickers e Knoop è la ASTM E384.



1.4.1. Indentation Size Effect

L'ipotesi fondamentale alla base delle prove di durezza è quella che il materiale abbia un comportamento perfettamente plastico: tale ipotesi è sostanzialmente rispettata per carichi applicati > 10N, essendo il recupero elastico trascurabile ed eventuali effetti di incrudimento localizzato praticamente indipendenti dalla forza applicata.

Quando il carico applicato scende nel range della microdurezza (range tipico $0,01 \div 10$ N) questa ipotesi viene confutata da due evidenze sperimentali:

• Il valore di durezza diventa fortemente dipendente dal carico applicato in conseguenza dell'incrudimento localizzato del materiale;

• Il recupero elastico del materiale comincia ad essere una componente apprezzabile.

Un andamento tipico della durezza in funzione del carico applicato è rappresentato nella fig. 2.



L'influenza del carico applicato sulla microdurezza di un materiale può essere descritto analiticamente secondo una vasta serie di modelli, sviluppati a partire dai primi anni del secolo scorso, che si basano essenzialmente sull'ipotesi che al diminuire della forza imposta, ovvero della dimensione dell'impronta, aumenti la densità di dislocazioni nella zona di contatto, conducendo ad un incrudimento localizzato, e quindi un aumento del valore di durezza misurato.

Tale fenomeno è conosciuto come "Indentatione Size Effect" (ISE).

La prima rappresentazione analitica dell' ISE è quella data da Meyer (adottata anche in questo lavoro sperimentale) nei primi anni del secolo scorso, descritta dalle seguenti relazioni:

$$P = a_m \cdot d^n \tag{58}$$

Che può essere riscritta utilizzando l'equazione (2):

$$H = H_0 \cdot d^{n-2} \tag{59}$$

In cui H_0 rappresenta il numero di durezza per carichi infinitesimi, mentre n è chiamato "coefficiente di Meyer" e può essere correlato al coefficiente di incrudimento del materiale.

È evidente dalla espressione (4) come per n=2 il modello non preveda alcuna relazione tra carico applicato è dimensione dell'impronta.

Esistono diverse altre descrizioni analitiche del fenomeno dello "Indentation Size Effect", tra le quali è importante citare il modello di Thomas che impone un andamento di tipo iperbolico della durezza con le dimensioni dell'impronta:

$$H(d) = H_0 + \frac{k}{d} \tag{60}$$

In cui H_0 rappresenta la durezza per carichi molto alti, (che coincide quindi con il numero di macro-durezza).

In generale l'effetto ISE è molto rilevante nel caso di materiali metallici allo stato ricotto (indice $n \sim 1,7\div1,9$), mentre è meno significativo, ma non irrilevante, nel caso di materiali ceramici (n > 1,9); la trattazione in termini di ISE (equazione 5 o 6, o meglio entrambe) è quindi **sempre** raccomandabile se il carico applicato scende al di sotto dei 10 N, o per lo meno è assolutamente necessario indicare il carico applicato unitamente al valore di durezza.

1.4.2. Calcolo della durezza intrinseca di film sottili

Tutti i modelli per il calcolo della durezza di un rivestimento partono dalla assunzione comune che la durezza composita misurata ad ogni carico sia una media pesata delle durezze di substrato e rivestimento (Buckle 1973):

$$H_C = aH_F + bH_S \tag{61}$$

Dove

$$a+b=1 \tag{62}$$

La precedente espressione può essere riscritta in modo più generale come segue:

$$H_{C} = H_{S} + \phi_{H}(e, d, E) \cdot (H_{F} - H_{S})$$
(63)

Dove il coefficiente φ_H è una funzione pesata che dipende dalla natura degli strati (*E*), dalla profondità relativa di penetrazione *d* e dallo spessore del film *e*.

La scelta del principio alla base del calcolo dei pesi $a \in b$ differenzia ogni singolo modello dall'altro.

Nel 1984 Jonsson ed Hogmark [1] partono dalla (63) ed utilizzano un semplice approccio geometrico per separare il contributo di substrato e rivestimento, in accordo con Buckle riguardo la durezza composita misurata. Dalla legge delle miscele ricavano quindi la seguente legge

$$H_{C} = \left(\frac{A_{F}}{A}\right)H_{F} + \left(\frac{A_{S}}{A}\right)H_{S}$$
(64)

che prende in considerazione le superfici interessate dall'indenter. Il modello si basa sull'ipotesi fisica che il film non si assottigli durante l'indentazione e che l'energia in gioco venga dissipata attorno alla zona impressa. Nella seguente figura sono sintetizzati i concetti e le equazioni alla base del modello:



Fig. 15 Modello di Jonsson-Hogmark

Dagli esperimenti effettuati si evince che questo modello interpola molto bene i dati sperimentali con i quali è stato verificato, a patto però che si rimanga nel range del valore della diagonale di indentazione relativo ai dati stessi. Per questo motivo non è possibile attribuirgli carattere predittivo, in particolar modo nel campo della nanoindentazione. Per quanto riguarda i rivestimenti teneri su substrati duri non è possibile con questo modello ottenere risultati che soddisfino i dati sperimentali [8].

Nel 1987 Burnett e Rickerby riprendono la legge della miscela dei volumi originariamente proposta da Sargent nel 1979. La zona di deformazione plastica al di sotto dell'indenter viene approssimata ad una semisfera il cui volume (relativo al film V_F ed al substrato V_S) può essere calcolato utilizzando la legge proposta nel 1980 da Lawn

$$b_i = \frac{d}{2} \left(\frac{E_i}{H_i}\right)^{1/2} \cot^{1/3} \xi$$
(65)

che fornisce il raggio della sfera dell'elemento *i*-esimo (rivestimento o substrato) in funzione della durezza e del modulo di Young del materiale, del semiangolo dell'indenter ξ e del valore della diagonale di indentazione *d*. Burnett e Rickerby giungono alla relazione

$$H_{C} = \left(\frac{V_{F}}{V}\right) H_{F} + \left(\frac{V_{S}}{V}\right) H_{S}$$
(66)

rielaborata in seguito da Burnett, che introduce e definisce il *parametro di interfaccia* χ per tenere in considerazione l'interazione tra substrato e rivestimento trovando:

$$H_{C} = \left(\frac{V_{F}}{V}\right) H_{F} + \left(\frac{V_{S}}{V}\right) \chi^{3} H_{S} \qquad \text{per } H_{S} < H_{F} \qquad (67)$$

$$H_{C} = \left(\frac{V_{F}}{V}\right) \chi^{3} H_{F} + \left(\frac{V_{S}}{V}\right) H_{S} \qquad \text{per } H_{S} > H_{F} \qquad (68)$$

Per evitare di utilizzare questo parametro nel 1995 Chicot e Lesage [2] sviluppano un modello che coinvolge l'interazione tra substrato e rivestimento, basato anch'esso sulla legge della miscela dei volumi. Supponendo continuità tra rivestimento e substrato e considerando il contributo dato dal substrato e dal film come la somma dei contributi di

due ipotetici sistemi (rivestimento-substrato rispetto al rivestimento e rivestimentosubstrato rispetto al substrato) giungono alla relazione:

$$H_{C} = H_{S} + \left\{ \frac{3t}{2d} \left[\left(\frac{H_{F}}{E_{F}} \right)^{1/2} + \left(\frac{H_{S}}{E_{S}} \right)^{1/2} \right] \tan^{1/3} \xi \right\} (H_{F} - H_{S})$$
(69)

Gli ultimi due modelli descritti portano a risultati molto simili nelle prove effettuate, rendendo talvolta impossibile distinguerli l'uno dall'altro nelle prove sperimentali. Nella seguente figura sono sintetizzati i concetti e le equazioni alla base del modello:



Fig. 16 Modello di Chicot-Lesage

L'interpolazione dei dati sperimentali è piuttosto buona e per piccoli valori della diagonale di indentazione non si presenta la singolarità che caratterizza il modello Jonsson-Hogmark, sebbene si possa notare una decisa crescita del valore di H_c al diminuire di d. Per quanto riguarda i rivestimenti teneri su substrati duri questi modelli non riescono ad approssimare i dati sperimentali, comportandosi persino in modo peggiore rispetto al modello J-H.

Nel 1998 Korsunsky [3] cambia decisamente il tipo di approccio verso questo genere di problematiche e concentra la sua attenzione sul cosiddetto *lavoro di indentazione*, ovvero sulla energia necessaria a deformare plasticamente il materiale nel produrre una certa impronta. Trovando una funzione che lega la durezza composita a questa energia risale alla relazione:

$$H_{c} = H_{s} + \frac{H_{F} - H_{s}}{1 + k\beta^{2}}$$
(70)

dove β è l'indentazione relativa allo spessore *t* del film e *k* è una costante, funzione anch'essa dello spessore del rivestimento. Nella seguente figura sono sintetizzati i concetti e le equazioni alla base del modello:

$$P = \frac{H\delta^{2}}{\kappa} \qquad W_{tot} = \int_{0}^{\delta} P dx = \frac{H\delta^{3}}{3\kappa} \qquad H = \frac{3\kappa W_{tot}}{\delta^{3}}$$

$$\frac{W_{tot} = W_{s} + W_{f}}{W_{f} = \lambda_{1}G_{c}t\delta} \qquad \frac{W_{tot} = W_{s} + W_{f}}{W_{f} = \lambda_{1}G_{c}t\delta}$$

$$a = \frac{1}{1 + k\beta^{2}} \qquad W_{f} = \frac{\lambda_{2}H_{f}t^{2}\delta}{3\kappa} \qquad \frac{W_{tot}}{W_{s}} = \frac{W_{f} + W_{f}}{W_{s}}$$

Fig. 17 Modello di Puchi-Cabrera

I riscontri effettuati su set di dati sperimentali per diversi tipi di substrato e rivestimenti portano ad un'unica conclusione: questo modello risulta decisamente migliore rispetto ai precedenti consentendo un'ottima interpolazione dei dati. Inoltre predice con buona accuratezza la durezza assoluta del rivestimento e rispecchia in maniera più che soddisfacente i dati sperimentali relativi a film teneri su substrato duro.

Nel 2002 Puchi-Cabrera [7], dopo aver attentamente analizzato la letteratura e dopo aver proposto una rielaborazione matematica dei modelli noti [6], ritorna ad un approccio di tipo geometrico, che fornisce il valore della durezza composita di un materiale rivestito partendo ancora una volta dalla legge della miscela dei volumi ed introducendo mediante semplici considerazioni geometriche un legame di proporzionalità tra aree e volumi interessati. Utilizzando poi alcune manipolazioni matematiche riesce a ricavare un'equazione generica che si rivela estremamente efficace in tutti i campi di utilizzo:

$$H_{c} = H_{s} + (H_{F} - H_{s})\exp(-k\beta_{R}^{n})$$
(71)

Risulta quindi possibile interpolare ottimamente i dati sperimentali, predire, al pari del modello proposto da Korsunsky, la durezza intrinseca del film e riprodurre in maniera piuttosto accurata i valori di prove di durezza di substrato duro con rivestimento tenero.

1.4.3. Calcolo del modulo di Young da prove di indentazione Knoop.

Il metodo si basa sulla misura delle due diagonali di una indentazione Knoop (vedi figure seguenti).

La geometria dell'indentatore Knoop prevede un rapporto tra le due diagonali (d/b) pari a 7,11.

A causa della asimmetria dell'indentatore Knoop il recupero elastico nel corso della rimozione del carico applicato (e dell'indentatore) è presente essenzialmente lungo la diagonale minore (oltre che in direzione normale al piano dell'impronta), mentre è trascurabile lungo la diagonale maggiore; nel caso di indentatori simmetrici (come ad esempio il Vickers o il Berkovich) il recupero elastico nel piano è nullo (ovvero perfettamente bilanciato), come schematizzato nella figura 4.



Fig. 18 Recupero elastico lungo la diagonale minore nel caso di una impronta Knoop

L'ipotesi fondamentale è che l'entità di tale recupero elastico è proporzionale al rapporto H/E, e quindi:

$$\frac{b'}{d'} \approx \frac{b'}{d} = \frac{b}{d} - \alpha \cdot \frac{HK}{E}$$
(72)

La costante a è stata determinata tramite calibrazione sperimentale pari a 0,45; si ha quindi:

$$\frac{b'}{d} = \frac{b}{d} - 0.45 \cdot \frac{HK}{E}$$
(73)

Poiché la durezza *HK* è misurata sperimentalmente, si può ricavare agevolmente il modulo elastico, avendo misurato le due diagonali.



E' ovvio che l'entità di tale recupero elastico sarà tanto più elevata quanto più elevato è il rapporto H/E: è questo il caso specifico dei materiali ceramici, per i quali l'applicazione di questo modello è molto meno affetta da errori sperimentali di lettura delle dimensioni dell'impronta significativamente più bassi, rispetto a materiali metallici soffici (basso H/E), per i quali l'applicazione del modello alquanto più difficoltosa a causa di errori di misura.

1.4.4. Calcolo del modulo di Young da prove di indentazione Vickers.

Il calcolo del modulo elastico è eseguito comparando il volume residuo dell'indentazione dopo il ritiro del carico, con il volume teorico che si avrebbe nell'ipotesi di un materiale perfettamente plastico (*Lesage et Al., Surface and Coatings Technology 81 (1996) 269-274*).

Il ritiro elastico a seguito della rimozione dell'indentatore segue geometrie non lineari, per il fatto che l'area di contatto tra indentatore e materiale varia secondo funzioni non lineari (~ con una funzione parabolica) durante la fase di scarico (fig.1): per questo motivo la curva di scarico (misurata dal sensore di posizione nel corso di una prova di microindentazione strumentata) segue un andamento non lineare (fig.1)



Il metodo più comunemente utilizzato in una prova di indentazione strumentata (Oliver&Pharr) consiste nel derivare il modulo di Young dalla misura della tangente della curva di scarico in corrispondenza del carico massimo

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_{\max}}{\delta h'} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_C} \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot E_r \cdot d$$
(74)

Dove

$$\frac{1}{E_r} = \frac{\left(1 - \nu^2\right)}{E} + \frac{\left(1 - \nu_i^2\right)}{E_i}$$
 (i: indentatore) (75)

è il modulo elastico ridotto, che tiene in considerazione la rigidezza del contatto tra i due diversi materiali, A_c è l'area di contatto, P_{max} è il carico applicato.

Il modello Lesage si basa sulle stesse ipotesi, ma fonda il calcolo sulla misura sperimentale del volume residuo dell'indentazione anziché sulla misura continua dell'affondamento della fase di scarico.

La quantità $\delta h'$ (fig. 1), può essere valutata definendo una piramide equivalente a base quadrata, che abbia lo stesso volume e la medesima diagonale dell'indentazione reale misurata; sotto queste condizioni, $\delta h'$ è la distanza tra l'apice dell'indentazione teorica e l'apice della piramide equivalente:

$$\delta h' = D_{ih} - D_{eq} \tag{76}$$

$$V = -\frac{1}{2}d^2D$$

$$V_{\rm Re} = -\frac{1}{6} a D_{eq}$$
(77)

sostituendo le due precedenti espressioni nel modello (eq. 1), si ottiene l'espressione finale per il modulo elastico:

$$E_r = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{P_{\text{max}}}{d \cdot \left(D_{th} - \frac{6 \cdot V_{\text{Re}}}{d^2}\right)}$$
(78)

L'applicazione di tale modello richiede quindi la misura sperimentale del volume residuo dell'indentazione, e permette di valutare il modulo elastico del materiale senza ricorrere a prove di indentazione strumentata.

Alcune applicazioni saranno mostrate nella fase sperimentale del presente lavoro.

1.4.5. Calcolo della tenacità a frattura K_{IC} da prove di durezza Vickers

La misura di cricche superficiali indotte da prove di indentazione rappresenta uno dei metodi più rapidi ed economici per la misura del KIC in materiali ceramici massivi.

In particolare, la zona interessata da deformazione plastica al di sotto di una impronta Vickers (generalmente ipotizzata sferica, caso A della figura sottostante) genera uno stress residuo all'interno del materiale che funge da "motore" per la apertura e la crescita di una cricca.

Se la zona di deformazione plastica è completamente sviluppata al di sotto dell'impronta (i.e. per elevati carichi applicati), la morfologia della cricca sarà ugualmente sferica, come schematizzato in fig. 5a (cricca denominata **Half-Penny** o **Radial-Median**).

In questo caso, è lecito assumere che il volume della zona di deformazione plastica come una cavità sferica sottoposta ad una pressione P (la cui soluzione è disponibile, Hill), che ovviamente corrisponde alla durezza H del materiale:

$$P = \frac{F}{A_{PAC}} = H \tag{79}$$

Numerosi lavori sperimentali hanno suggerito la seguente correlazione tra il carico applicato P e la lunghezza della cricca c:

$$c = k \cdot P^{\frac{3}{2}} \tag{80}$$

Essendo k una costante calcolata sperimentalmente.

Questa equazione di fatto esprime il bilancio energetico tra il lavoro trasferito dalla pressione agente e quello dissipato dalla apertura della cricca.

Sulla base della (10) e applicando le nozioni di meccanica della frattura lineare elastica, si ottiene la seguente espressione (modello di Anstis-Marshall):

$$K_C = \delta \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}$$
(81)

Essendo *c* è la semilunghezza della cricca (per i parametri geometrici si fa sempre riferimento alla figura 5), *E* il modulo elastico, *H* la durezza e δ una costante dipendente dalla geometria dell'indentatore (δ = 0,016±0,004 nel caso di indentatore Vickers).

La validazione sperimentale di questo modello, tramite altre tecniche (standardizzate) di misura del K_{IC} , ha portato a risultati contrastanti: l'origine do tali discrepanze è dovuta ad una serie di fenomeni spesso concorrenti:

- La geometria della cricca è spesso diversa da quella tipo "Half Penny" in funzione non solo del tipo di materiale, ma anche (e soprattutto) del carico applicato;
- 2. Formazione di cricche aggiuntive laterali;
- 3. Trasformazioni di fase dovute al processo di indentazione

Tale discrepanza è evidente nella seguente figura, in cui si vede come il rapporto $P/c^{3/2}$ non è più indipendente dal carico P per bassi valori di forza applicata:



Fig. 21 Grafico di $P/c^{3/2}$ in funzione di P, (°) Vetro, (•) allumina

Dal grafico è chiaro come il rapporto $P/c^{3/2}$ sia indipendente dal carico per $P \ge 50 N$. Un metodo utile per determinare se la morfologia della cricca è quella Half-Penny (e quindi il modello di Anstis è applicabile) è verificare l'indipendenza del rapporto $P/c^{3/2}$ dal carico applicato nel range di forze di interesse. Un altro fattore importante è la definizione del concetto di durezza nel modello applicato: nel caso della equazione (81), la durezza considerata nel modello di Anstis è quella riferita all'area **proiettata** di contatto; si ricordi invece che la durezza Vickers è calcolata considerando l'area **reale** di contatto: ciò comporta semplicemente una modifica del coefficiente moltiplicativo da inserire nella equazione (2), che sarà *2* anziché *1,8544*.

Basandosi sulla ipotesi principale della morfologia Half-Penny, sono stati ricavati e sono disponibili in letteratura una serie di modelli analoghi a quello di Anstis-Marshall, riportati in tabella 2.

Nel caso in cui la morfologia della cricca non corrisponda alla "Half-Penny" completamente sviluppata, il modello di geometria della cricca più adottato è il **modello Plamqvist**, che ipotizza lo sviluppo di cricche (non più profonde della profondità dell'impronte stessa) in corrispondenza degli apici dell'impronta Vickers (figura 5b): tale morfologia è presente per bassi valori del carico applicato.

In modo del tutto analogo ai modelli per la morfologia Half-Penny, sono stati ricavati modelli basati sulla geometria Plamqvist della cricca, riportati in tabella 1.

E' stata individuata una discriminante empirica per la scelta dell'utilizzo di una classe di modelli invece che un'altra (Plamqvist o Half-Penny):

$$\frac{c}{d} \le 2,5 \qquad Plamqvist$$

$$\frac{c}{d} \ge 2,5 \qquad Half - Penny$$
(82)

Esistono tuttavia alcuni modelli che non pongono alcuna ipotesi sulla morfologia della cricca; il più diffuso è il modello di Lankford:



$$K_{C} = 0,0782 \cdot H_{V} \cdot d^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}$$
(83)

Una osservazione importante riguarda l'esecuzione della prova su provini perfettamente planari: nel caso in cui il provino mostri una certa pendenza la morfologia delle cricche risulterà asimmetrica a conseguenza della asimmetria del carico applicato sulla superficie; non è assolutamente detto che la media delle due cricche misurate riesca a compensare l'errore.



Tilting + Indentation

Tabella III modelli maggiormente diffusi per il calcolo della tenacità a frattura a èartire d	а
indentazione Vickers.	

Nome	relazione	Ipotesi sulla geometria della cricca	Note
Anstis- Marshall [1]	$K_{C} = 0,0154 \cdot \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}$	Radial- median o Half-Penny	Se: Carico in N, lunghezze in mm: K _c in MPa√mm
LAwn- Marshall [2]	$K_{C} = 0,028 \cdot \left(H_{V} \cdot d^{\frac{1}{2}}\right) \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{c}{d}\right)^{-1,5}$	Radial- median o Half-Penny	Se: Durezza in MPa e lunghezze in m: K _c in MPa√m
Gong [3]	$K_{C} = 0,043 \cdot (EH_{V0})^{0.5} \left(\frac{d^{2}}{c^{\frac{3}{2}}}\right)$	Radial- median o Half-Penny	RICHIEDE LA DUREZZA HV_0 , ricavabile dal modello ISE di Thomas. <i>E</i> , <i>H</i> espressi in <i>MPa</i> , lunghezze in <i>m</i> : K_c in MPa\sqrt{m}
Nihiara- 1 [4]	$K_{C} = 0,0711 \cdot \left(H_{V} \cdot d^{\frac{1}{2}}\right) \cdot \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{c}{d}\right)^{\frac{3}{2}}$	Radial- median o Half-Penny	<i>E,H</i> espressi in <i>MPa</i> , lunghezze in <i>m</i> : K_c in MPa\sqrt{m}
Nihiara- 2 [4]	$K_{c} = 0,0193 \cdot (H_{v} \cdot d) \cdot \left(\frac{E}{H_{v}}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot (c)^{-\frac{1}{2}}$	Plamqvist	<i>E,H</i> espressi in <i>MPa</i> , lunghezze in <i>m</i> : K_c in MPa\sqrt{m}
Laugier [5]	$K_{C} = 0,015 \cdot \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(\frac{c}{d} - 1\right)^{-\frac{1}{2}}$	Plamqvist	Se: Carico in N, lunghezze in mm: K _c in MPa√mm
Lankford [6]	$K_{C} = 0,0782 \cdot H_{V} \cdot d^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}$	Nessuna ipotesi	<i>E,H</i> espressi in <i>MPa</i> , lunghezze in <i>m</i> : K_c in MPa\sqrt{m}
Liang [7]	$K_{C} = 0,0495 \cdot H_{V} \cdot d^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{H_{V}}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{c}{d}\right) \cdot \left(\frac{c}{18 \cdot d} - 1,51\right)$	Nessuna ipotesi	<i>E,H</i> espressi in <i>MPa</i> , lunghezze in <i>m</i> : K_c in MPa\sqrt{m}

1.5. Nanoindentazione

Un generico strumento per la realizzazione di una prova di indentazione strumentata (nanoindentazione se l'affondamento caratteristico è dell'ordine delle decine o centinaia di manometri) è riportato nella seguente figura:





Tale prova viene in genere realizzata utilizzando indentatori Berkovich o (meno frequente) Vickers, entrambi assimilabili ad indentatori conici, ed entrambi caratterizzati da un angolo equivalente parti a 70,3°.

Tuttavia vi è una discrepanza significativa rispetto alla geometria ideale: in ogni caso si ha un raggio di curvatura finito all'apice, pari a circa 100nm per un indentatore Vickers e circa 20 nm per un indentatore Berkovich.

Ciò comporta che:

- (i) per carichi applicati molto bassi il contatto è sempre di tipo sferapiano e passa tramite le fasi *elastico* ed *elasto-plastico* prima di avere una zona plastica perfettamente sviluppata.
- La ricostruzione della geometria reale dell'indentatore all'apice è fondamentale per avere una descrizione accurata del comportamento a bassi carichi;
- (iii) in contatto puntuale, ed è maggiormente raccomandabile per indentazioni a bassi carichi;

01-=1504U 62562 0351-01 U1218AH	200 µm		
Indentatore Berkovich	Indentatore Vickers		
5 µт	10 µm		
Impronta di durezza Berkovich	Impronta di durezza Vickers		
Figura 24 Geometrie dei più comuni indentatori			

Table IV	Summary	of	indenter	apomotrios
Table IV.	Summary	0I	indentei	geometries

Parameter	Vickers	Berkovich	Cube-corner	Cone	Sphere (R)
				(ψ)	
Centerline-to-face	68 ⁰	65.3 ⁰	35.2644 ⁰	N/A	N/A
angle, $arphi$					
Side length/height,	4.9502	7.5315	2.4491	N/A	N/A
s/h					
Area (projected),	24.504 h ²	24.56 h ²	2.5981 h ²	па ²	па ²
A(h)					
Volume-depth	8.1681 h ³	8.1873 h ³	0.8657 h ³		
relation, V(h)					
Volume-area	0.0673 A ^{3/2}	0.0673 A ^{3/2}	0.2068 A ^{3/2}		
relation, V(A)					
Projected area/	0.927	0.908	0.5774		
face area, A/A _f					
Equivalent cone	70.2996 ⁰	70.32 ⁰	42.28 ⁰	Ψ	N/A
angle, ψ					
Contact radius, a	N/A	N/A	N/A	h tan ψ	$(R^2 - (R - h)^2)^{1/2}$

Una prova di indentazione strumentata prevede la penetrazione lenta di un *indentatore di definita geometria* tramite l'applicazione controllata (e misura in controreazione) del carico normale P e la misura continua dell'affondamento h.

Il risultato tipico di una prova di indentazione è quindi rappresentato dalla curva **P/h**, di cui si riporta un esempio nel caso di indentatore piramidale:



Figura 25. Depht-sensing indentation: curva P-h

Tale curva è composta da

- 1. tratto di carico (loading), in cui si hanno deformazioni di tipo elasto-plastico, il cui ammontare relativo varia al variare del carico massimo applicato;
- 2. tratto di scarico (unloading), in cui si ha il recupero elastico del materiale a seguito della rimozione controllata dell'indentatore; da notare che se non avvengono fenomeni di plasticità inversa, in questa fase si ha unicamente deformazione di tipo elastico, e possono quindi essere usate le equazioni di Sneddon, con opportuni accorgimenti, applicata al momento dell'inizio della fase di scarico.

Durante la fase di scarico il modulo ridotto del materiale è quindi dato dalla soluzione di Sneddon, che riscriviamo in questa forma (cfr tabella I)

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{\text{proj}}}}$$
(84)

Il modulo ridotto è quindi semplicemente ricavato dalla misura della rigidezza di contatto e dell'area di contatto, effettuate al momento dell'inizio della fase di scarico.

L'equazione (84) è applicabile per qualsiasi indentatore assialsimmetrico, con differenze dell'ordine dello 1,3-3,4% (Oliver & Pharr, 1992, tramite simulazioni FEM). Tale discrepanza è considerata introducendo un fattore correttivo, tipico della geometria dell'indentatore:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{proj}}}$$
(85)

 $\beta = 1$ per ogni punta che generi un contatto circolare

 β = 1.012 nel caso di indentatore Vickers

 β = 1.034 nel caso di un indentatore Berkovich

Dalla misura del modulo ridotto, e conoscendo il rapporto di Poisson e le proprietà dell'indentatore, si può ricavare il modulo elastico del materiale

$$\frac{1}{E_r} = \frac{\left(1 - \nu_s^2\right)}{E_s} + \frac{\left(1 - \nu_i^2\right)}{E_i}$$
(86)

Si può dimostrare (propagazione degli errori sull'eq. (86)) che una incertezza del 30% sul rapporto di Poisson conduce ad una incertezza del 5% sul modulo elastico del materiale. Si ipotizzi per semplicità che $E_i >> E_r$, si avrebbe allora:

$$E = E_r \left(1 - \nu^2 \right) \tag{87}$$

E quindi:

~---

$$\delta E = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\nu} \,\delta\nu = 2E_r \,\nu \,\delta\nu \tag{88}$$

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{2\nu}{\left(1 - \nu^2\right)} \,\,\delta\nu\tag{89}$$

Così per una incertezza sul rapporto di Poisson di $v = 0.25 \pm 0.1$ so ha:

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{2(.25)}{\left(1 - .25^2\right)} \ (0.1) = 5.3\% \tag{90}$$

Da quanto espresso in questo capitolo è chiaro come la misura del modulo elastico richieda la conoscenza di due dati:

(i) La rigidezza elastica di contatto **S** all'atto dell'inizio della fase di scarico (ii) l'area proiettata di contatto A_{proj} all'atto dell'inizio della fase di scarico

1.5.1. Determinazione della rigidezza di contatto

Il metodo maggiormente adottato per il calcolo dell'area di contatto e della rigidezza è il cosiddetto metodo di Oliver-Pharr, che essenzialmente ha il suo punto di originalità nell'interpolare la curva di scarico con una legge di potenza del tipo:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{h} - \boldsymbol{h}_f)^m \tag{91}$$

La rigidezza elastica di contatto (fase di scarico) è quindi determinata come segue:

In cui i coefficienti B ed m sono determinati per interpolazione dei dati sperimentali, su una porzione prestabilita della curva di scarico.

Il coefficiente **m**, che dovrebbe essere pari a 2 nel caso di indentatore conico e pari ad 1 nel caso di cilindro piatto, oscilla nella pratica sperimentale nell'intervallo $1,2\div1,6$. Si noti che

m = 1,5 corrisponde al caso di indentatore dalla forma di parabola di rivoluzione.

1.5.2. Determinazione dell'affondamento di contatto

La profondità di contatto h_c è in genere differente (significativamente nel caso di un contatto puramente elastico, come visto in precedenza) dalla penetrazione totale (misurata) h, ed è stimata usando la seguente relazione:

$$h_c = h - \eta \frac{P}{S} \tag{93}$$

Ovvero in corrispondenza del carico massimo:

$$h_c = h_{\max} - \eta \frac{P_{\max}}{S}$$
(94)

essendo $\boldsymbol{\eta}$ una costante (ricavata analiticamente dalla soluzione di Sneddon) che dipende dalla geometria dell'indentatore (per coni $\boldsymbol{\eta} = 0,72$, per sfere $\boldsymbol{\eta} = 0,75$).

Si consideri infatti il caso di un indentatore conico, per il quale si ha ovviamente che l'affondamento totale sarà dato dalla somma dell'affondamento di contatto (h_c) e della deformazione (elastica) superficiale (h_s):

$$\boldsymbol{h}_c + \boldsymbol{h}_s = \boldsymbol{h} \tag{95}$$

L'espressione (61a) è vera sempre, ed è valida sia nel caso di contatto elastico che elastoplastico (h_s può avere anche valore negativo, come nel caso di piling-up).

D'altro canto, la grandezza (h_s) rappresenta la componente elastica dell'affondamento e può essere calcolata usando la soluzione elastica del problema (ciò è corretto poiché la superficie al di fuori dell'area di contatto si comporta comunque elasticamente anche se vi è deformazione plastica in corrispondenza dell'indentatore).

Possiamo quindi scrivere,

$$\boldsymbol{h}_{\boldsymbol{s}} = \boldsymbol{h} - \boldsymbol{h}_{\boldsymbol{c}} \tag{96}$$

Considerando la curva di scarico (elastico) si ha $h = h - h_{f_r}$ e quindi usando la soluzione di Sneddon (eq. 14-18):

(97)

$$h_s = (h - h_f) (\pi - 2) / \pi$$

(si ricordi che per un contatto elastico l'affondamento di contatto è **2/n** volte quello totale)

Il termine (h- h_f) può essere ottenuto dividendo l'eq (91) per l'eq (92) e quindi

$$h - hf = 2P/S$$
 (98)
 $hs = \eta P/S$ (99)

ns = 11P/3

dove

$$\eta = 2(\pi - 2)/\pi$$
 (100)

ovvero ~ 0.72. Nella pratica sperimentale, il valore che meglio fitta i dati sperimentali è 0,75, molto vicino a quello teorico. I motivi di questa leggera discrepanza verranno spiegati a breve.

1.5.3. Determinazione dell'area di contatto

L'area di contatto **A**_{proj} può essere calcolata in modo continuo a partire dalla profondità di indentazione hc.

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{h}_c) \tag{101}$$

In cui la funzione **f(h_c)**, nota come funzione d'area è correlata all'area in sezione caratteristica dell'indentatore.

Nel caso di un indentatore perfettamente piramidale (o conico) la funzione d'area si esprime semplicemente:

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a}_0 \cdot \boldsymbol{h}_c^2 \tag{102}$$

Si è tuttavia già accennato come la forma dell'indentatore in corrispondenza dell'apice possa essere alquanto complessa; in genere si adotta una espressione polinomiale del tipo:

$$A = a_0 h_c^2 + a_1 h_c + a_2 h_c^{1/4} + a_3 h_c^{1/8} + \dots$$
 (103)

Che viene valutata tramite calibrazione su provini standard (processo descritto in seguito).

La durezza del materiale è immediatamente calcolabile, una volta nota la funzione d'area:

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A_{\text{proj}}\Big|_{h \text{max}}}$$
(104)

Da notare ovviamente che il valore misurato di pressione di contatto, espresso dall'eq. (65) assume il significato fisico di durezza solo in caso di regime plastico perfettamente sviluppato.

1.5.4. Concetto di geometria efficace dell'indentatore (effective indenter shape)

A questo proposito è importante sottolineare alcuni punti di discussione sulla natura elastica della curva di scarico (ipotesi alla base di tutta la trattazione).

Da una dettagliata analisi agli elementi finiti condotta da Pharr e Bolshakov (J. Mater. Res., Vol. 17, No. 10, Oct 2002) è emerso come a seguito di una serie di cicli carico/scarico tramite indentatore conico ($a = 70,3^{\circ}$) i fenomeni di plasticità nel corso della fase di scarico esistano (fig. 26b), ma siano trascurabili e comunque limitati al primo ciclo di scarico; le curve di scarico misurate durante cinque cicli sono peraltro identiche (fig. 26c), a dimostrazione del fatto che la fase di scarico mostra essenzialmente fenomeni reversibili e non si ha alcuna influenza della deformazione plastica sulla curva carico-spostamento dopo il primo ciclo di carico-carico.

Tuttavia, è stato anche osservato nelle medesime simulazioni FEM che la geometria del profilo dell'impronta cambia continuamente nel corso di una indentazione (fig. 26a) e che il profilo finale abbia una forma significativamente diversa da quella conica, mostrando una certa curvatura (fig. 26a).

Infine è lecito assumere, vista la reversibilità del processo, che ciò che avviene nella fase di scarico avvenga in modo perfettamente opposto nella fase di carico; la fase di scarico darà pertanto caratterizzata da una continua diminuzione dell'area di contatto, a seguito del distacco continuo del materiale dall'indentatore (fig. 26a).



La geometria esatta della curva di scarico può essere utilmente descritta introducendo il concetto di *geometria efficace dell'indentatore* (*effective indenter shape*, fig. 27), che tiene in considerazione l'evidenza sperimentale che il processo di scarico non può essere modellato come il contatto tra una semi-spazio <u>piano</u> elastico e un cono rigido, ma

piuttosto da un semi-spazio la cui geometria sia stata localmente distorta dalla deformazione plastica durante la formazione dell'impronta.

L'idea fondamentale è quella di considerare la distorsione della superficie trasformando la geometria del contatto in una equivalente in cui si possa applicare la soluzione di Sneddon.

Come mostrato in fig. 27, ciò è realizzato ipotizzando una geometria diversa dell'indentatore, definita come quella geometria che in contatto con una superficie piana, dia gli stessi spostamenti normali che si sarebbero generati nel caso di un indentatore conico in contatto con una superficie deformata plasticamente dal processo di indentazione.

Il problema della indentazione di una superficie non-piana dalla geometria complessa da parte di un indentatore conico è quindi sostituito da quello della indentazione di una superficie piana da parte di un indentatore di geometria complessa, per il quale si può applicare senza dubbi la soluzione di Sneddon.



Da notare comunque che il concetto appena introdotto si basa sull'ipotesi che non avvengano i fenomeni di plasticità inversa nel corso della prova di indentazione.

La geometria dell'indentatore efficace è descritta dalla generica funzione (fig. 27a)

$$z = u(r)$$

(105)

Dove u(r) è la distanza verticale tra l'indentatore e la superficie, deformata plasticamente, dell'impronta.

Considerando che il punto di contatto finale durante la fase di scarico si ha esattamente in corrispondenza della punta dell'indentatore, la funzione **u(r)** può essere accuratamente determinata conoscendo, o per misura diretta o tramite simulazioni FEM, il profilo residuo dell'indentazione (come mostrato in fig. 26a-b).

Osservando i dati simulati per la lega di Alluminio 8009 riportati in fig. 26, è chiaro come:

- (i) in corrispondenza del bordo di contatto la separazione verticale sia di soli 12 nm a indice di quanto sia piccola la curvatura reale
- (ii) a differenza di un indentatore conico, l'indenter efficace non è acuto all'apice (anzi ha una curvatura abbastanza dolce all'apice); il porta alla significativa conclusione che la deformazione plastica dell'impronta elimina la singolarità di stress prevista dalla geometria conica

- (iii) i dati ottenuti possono essere interpolati con una funzione del tipo: $z = B \cdot r^n$ (106) con $n \sim 2,63$
- (iv) la geometria efficace è approssimativamente quella di una parabola di rivoluzione, con un esponente leggermente superiore (2,6 anziché 2,0), in perfetto accordo con i valori sperimentali per il coefficiente **m** nell'eq. (59), in cui si aveva $m = 1,2\div 1,6$.

In aggiunta, la soluzione analitica del problema di Sneddon utilizzando come funzione di separazione data dalla eq. (3) porta alla seguente soluzione: $2E_{\text{eff}}$ $\binom{n}{\Gamma(n/2 + 1/2)}^{1/n}$

$$P = \frac{2L_{\rm eff}}{(\sqrt{\pi}B)^{1/n}} \left(\frac{n}{n+1}\right) \left[\frac{\Gamma(n/2+1/2)}{\Gamma(n/2+1)}\right]^{n/n} h^{1+1/n}$$
(107)

che confrontata con l'eq. (17) porta alla seguente importante conclusione: $m = 1 + \frac{1}{-}$

Che lega il coefficiente che caratterizza la geometria efficace dell'indentatore con l'esponente di interpolazione dei dati <u>sperimentali</u> della curva di scarico.

Si noti che per n = 2,63, abbiamo m = 1,32, in ottimo accordo con i dati sperimentali ottenuti su lega di Alluminio 8009.

Ciò spiega in modo definitivo perché i dati sperimentali della curva di scarico di prove di nanoindentazione sono molto più simili a quelli analiticamente previsti per un indentatore dalla geometria di una parabola di rivoluzione (m = 1,5) che non per un indentatore conico (m = 2).

La trattazione riportata è stata estesa ad una serie di materiali, variando le proporuetà meccaniche in funzione del rapporto E/σ_y (ovvero in prima approssimazione del rapporto tra affondamento residuo e affondamento massimo h_f/h_{max}) ed è stata ottenuta una tabella di riferimento con i valori di indice m (ovvero n) attesi al variare delle proprietà meccaniche.

È chiaro (fig. 28c) come al diminuire del rapporto E/σ_y , ovvero per materiali molto duri, la configurazione reale tenda a quella ideale di cono rigido (m =2), mentre all'aumentare di tale indice (materiali soffici) si abbiano valori significativamente minori dell'indice m, e quindi una configurazione di contatto molto più simile al caso paraboloide-piano.



Si è quindi dato un fondamento fisico ai valori sperimentalmente ottenuti per il coefficiente m di interpolazione della curva di scarico.

Il concetto di geometria efficace dell'indentatore fornisce una spiegazione fisica anche ad alcune delle altre procedure determinate empiricamente nella interpretazione di dati di nanoindentazione.

In particolare, si consideri la relazione tipicamente usata per la determinazione dell'affondamento di contatto (metodo Oliver-Pharr):

$$h_c = h_{\max} - \eta \frac{P_{\max}}{S} \tag{108}$$

Il coefficiente $\boldsymbol{\eta}$ teorico è pari a 0,72, mentre nella pratica sperimentale è utilizzato un valore pari a 0,75, che è proprio il valore teorico previsto nel caso di una paraboloide di rivoluzione.

Quanto detto finora giustifica quindi la scelta di $\eta = 0,75$, comunemente adottata nella pratica sperimentale.

In figura 28b è riportato il valore esatto di η , calcolato utilizzando il concetto di effective indenter, al variare del coefficiente di interpolazione m (noto sperimentalmente).

È chiaro come, per il range tipico di **m** misurato (1,2÷1,6) si abbia una variazione di η nell'intervallo 0,79÷0,74.

In conclusione, è importante sottolineare come tale trattazione di fatto corregga gli artefatti sulla valutazione delle proprietà elastiche dovuti alla distorsione geometrica indotta dalla deformazione plastica del materiale e consenta di conseguenza una misura più accurata delle proprietà meccaniche di superficie, in particolare nel caso di metalli duttili.

1.5.5. Determinazione dinamica della rigidezza di contatto

Da quanto espresso nei capitoli precedenti, è evidente come la misura della rigidezza di contatto **S** rappresenti uno dei parametri fondamentali per la valutazione di modulo elastico e durezza nel corso di una prova di indentazione, in quanto parametro fondamentale oer il calcolo dell'area proiettata di contatto **A** (eq. 22-26-30).

Pethica e Oliver (1987) e successivamente Oliver e Pharr (1992) hanno sviluppato e messo a punto una procedura sperimentale per la misura continua della rigidezza di contatto nel corso della fase di carico di una prova di indentazione, e non solamente nel punto di inizio della fase di recupero elastico, come avviene nelle prove convenzionali.

Il metodo consiste nel sovrapporre una forzante sinusoidale (vedi fig.) al segnale primario del carico (che aumenta con una funzione nota, nel caso più semplice lineare)e analizzare il segnale risultante del sistema macchina-materiale tramite l'utilizzo di un amplificatore di frequenza.

Tramite la misura continua della rigidezza di contatto **S** è possibile ottenere la durezza ed il modulo elastico come funzione continua della profondità di indentazione in ogni singolo esperimento. Tale tecnica, definita come indentazione *dinamica* o CSM (Continous Stiffness Measurement), è particolarmente utile per l'analisi di materiali a comportamento viscoso (i.e. polimeri termoplastici per temperature superiori a quella di transizione vetrosa) e per la caratterizzazione meccanica di film sottili.

L'efficacia di tale tecnica è tuttavia intrinsecamente correlata alla capacità di modellare in modo accurato la risposta dinamica dello strumento (inteso come insieme di testa, telaio e componenti di supporto) in modo tale da poter isolare la risposta reale del materiale.



Una generica schema costruttivo della struttura in esame è riportato in fig., in cui è anche riportata la modellazione di ogni singolo componente: il movimento dell'intera struttura è vincolato alla traslazione verticale, in modo tale che possa essere schematizzata come un oscillatore armonico elementare, risolvibile secondo le ben note equazioni differenziali della teoria delle vibrazioni (Thomson, 1988):

$$m\ddot{z} + D\dot{z} + Kz = F(t) \tag{109}$$

Dove K è la rigidezza equivalente che include la rigidezza di contatto S, la rigidezza del telaio K_f e la rigidezza delle molle di supporto K_s :

$$K = (S^{-1} + K_f^{-1}) + K_s.$$
(110)

È considerato infine un coefficiente di smorzamento dovuto sia alla testa di misura che al campione:

$$D = D_i + D_s \tag{111}$$

L'intero sistema è rappresentato (con ovvio significato dei simboli) in figura 2-3



load application coil/magnet

Figure 29. Schematic of a NanoIndenter indentation head. Each component is represented in the simple hamonic oscillator models below.



Figure 30. Simple harmonic oscillators used to model dynamic response of a NanoIndenter indentation head in contact with a test sample.

La forzante sinusoidale imposta è del tipo:

$$F(t) = F_o e^{i\omega t} \tag{112}$$

Per cui si assume che una soluzione particolare dell'eq. (109) per lo spostamento verticale risultante sia:

$$z(t) = z_o e^{i(\omega t - \varphi)} .$$
⁽¹¹³⁾

In altre parole, lo spostamento oscilla alla stessa frequenza della forza imposta (ω), ma è sfasato di un angolo ϕ .

Sostituendo la soluzione particolare nell'equazione (109) si può ottenere la seguente relazione per il rapporto delle ampiezze e lo sfasamento:

$$\left|\frac{F_o}{z_o}\right| = \sqrt{\left(K - m\omega^2\right)^2 + \left(\omega D\right)^2} ,$$
 (114)

$$\tan\phi = \frac{\omega D}{K - m\omega^2}.$$
(115)

Queste due equazioni possono essere risolte simultaneamente per $K \in D$, e quindi ottenere la rigidezza e lo smorzamento di contatto:

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_o}{z_o}\cos\phi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f}\right]^{-1}$$
(116)

$$D_s \omega = \frac{F_o}{z_o} \sin \phi - D_i \omega \tag{117}$$

Nel corso di una prova di indentazione dinamica, la frequenza di eccitazione ω è un dato impostato dall'operatore, mentre l'ampiezza di oscillazione z_o , l'angolo di sfasamento φ e ampiezza della forza F_o sono misurate.

Usando quindi le eq. (116-117) si può calcolare **S** e $D_s \omega$, se si conoscono I parametri strumentali K_{fr} **m**, K_s , e D_i , che vengono determinati analizzando la risposta dinamica del sistema quando l'indentatore oscilla in aria.

Di seguito (fig.) è riportato un esempio dell'andamento delle grandezze di interesse nel corso di una prova di indentazione dinamica (CSM method), nel caso di Fused Silica, Teflon (PTFE) e gomma in stirene Butadiene (SBR).

In questo caso (materiali approssimabili ad omogenei ed isotropi) la rigidezza di contatto aumenta linearmente con la profondità di indentazione, mentre il modulo elastico e la durezza sono costanti nel caso di Fused Silica e PTFE, mentre non lo sono per lo SBR, materiale a comportamento viscoleastoplastico, in cui si nota un aumento del modulo misurato per basse profondità di indentazione.

Ciò suggerisce come il modello rigido-plastico non possa essere applicato alla caratterizzazione delle proprietà meccaniche di superficie per materiali a comportamento viscoso.





Nel caso di materiali rivestiti, alcuni esempi dell'andamento delle grandezze di interesse (rigidezza di contatto, modulo elastico, durezza) sono riportate nella seguente figura, in confronto con gli andamenti previsti per un materiale isotropo.



Fig. 32 risultati CSM su coatings

Nella seguente figura sono riportati gli andamenti attesi della rigidezza di contatto al variare della profondità di indentazione a seconda del comportamento meccanico del campione:


Fig. 5. Schematics of indentations made on uniform and graded materials [25].

Fig. 33 Indentazione di materiali non uniformi o a gradiente

1.5.6. Applicazioni particolari delle tecniche di indentazione strumentata

Materiali che mostrano pile-up

Nel caso di materiali dal comportamento elasto-plastico reale, la morfologia dell'impronta nel corso e a termine della prova di indentazione può scostarsi significativamente da quella teorica prevista dal modello di Oliver-Pharr.

Si ricorda che il metodo Oliver-Pharr ipotizza una deformazione perfettamente plastica (e quindi perfettamente conforme alla geometria dell'indentatore) cui si somma una componente elastica data dalla soluzione di Sneddon: la configurazione deformata prevede quindi la presenza sistematica di sinking-in (vedi figura sottostante).



Indenter cross-sectional area

Fig. 34 Effetto del sinking-in (sinistra) e piling-up (destra) sull'area reale di contatto per lo stesso affondamento totale h_t . (a) vista in sezione; (b) plan-view.

Nei casi in cui contatto generi piling-up (a destra nella figura precedente) il metodo di Oliver-Pharr non porta quindi ad una valutazione errata (sottostima) dell'area reale di contatto, e quindi ad una sovrastima del modulo elastico e la durezza del materiale in esame.

Lo studio del comportamento di tali materiali è stato spesso affrontato tramite campagne di simulazione agli elementi finiti, mirate ad una predizione maggiormente accurata dell'area di contatto nel corso della prova.

Tali studi hanno verificato come alcune proprietà fondamentali, quali il rapporto modulo elastico – carico di snervamento (\mathbf{E}/σ_y) ed il coefficiente di incrudimento del materiale, abbiano una influenza diretta sulla probabilità dei manifestarsi del pile-up e possano essere usate per predirne l'evenienza.

È stato osservato [ref] tramite simulazioni agli elementi finiti che il fenomeno del pilingup è maggiormente probabile nel caso di materiali con un baso rapporto (E/σ_y) e scarsa capacità di incrudimento: il caso di un metallo soffice allo stato completamente incrudito risulta il più gravoso da questo punto di vista, come osservabile dalla seguente figura.



Fig. 35 Simulazione agli elementi finiti del profilo di contatto nel caso di indentazione conica per (a) materiali che non mostrano incrudimento e (b) materiali con incrudimento lineare con velocità di incrudimento $\eta = 10 \cdot \sigma_y$

È stato inoltre osservato come esista una correlazione diretta tra il rapporto (E/σ_y) ed il rapporto tra affondamento residuo e affondamento massimo h_f/h_{max} misurato durante una prova di indentazione (il che è ragionevole se si pensa che tale rapporto è in sintesi una misura del rapporto tra deformazione elastica e plastica nel corso di una prova). Nelle figure seguenti sono mostrate le cure **P**-**h** nel caso di (a) vetro silicosodocalcico, (b) lega di alluminio,mentre in (c) è riportata la curva complessiva che mostra la correlazione tra i due indici.



Ciò che è stato osservato dalle simulazioni è che si abbia totale assenza di piling-up per $h_f/h_{max} < 0,7$, indipendentemente dalla presenza di incrudimento, che comunque tende a ridurre il fenomeno per il fatto che il materiale immediatamente adiacente all'indentatore aumenta la propria durezza all'aumentare della deformazione imposta; il materiale deformato tende quindi ad essere allontanato dalla zona di contatto.

Si può quindi concludere come tale fenomeno debba essere considerato (ed eventualmente corretto) solo se $h_f/h_{max} > 0,7$ e il materiale abbia una bassa propensione all'incrudimento.

Tale criterio viene incontro al fatto che nella pratica sperimentale non sempre (σ_y , E, n) sono perfettamente note (come nel caso delle simulazioni FEM appena descritte), proprio per il fatto che la determinazione di tali proprietà è uno degli obiettivi principali delle prove.

Il metodo fondamentale per la correzione degli errori sistematici che occorrono nel caso di pilng-up è l'analisi di immagine (tramite AFM, esempio mostrato nella figura seguente) della morfologia dell'impronta, e la correzione conseguente della funzione di area di contatto.



Fig. 38 Analisi dell'area reale di contatto tramite scansione AFM dell'impronta residua Di seguito viene riportato un diagramma di flusso che rappresenta la strategia da seguire nel caso di analisi di materiali per i quali si ipotizza piling-up durante l'indentazione.

Nanoindentazione di rivestimenti sottili

L'applicazione delle tecniche di indentazione strumentata, ed in particolare di nanoindentazione, alla caratterizzazione meccanica di rivestimenti sottili è allo stato dell'arte ampiamente consolidata.

L'utilizzo di tali tecniche permette di ottenere le proprietà intrinseche del film senza la necessità di rimozione dal substrato e di avere la distribuzione spaziale di tali proprietà, sia nel piano che nella profondità.

Le tecniche di nanoindentazione permettono una valutazione sia qualitativa che quantitativa del comportamento meccanico di un rivestimento sottile.

Ad esempio, le curve carico-affondamento di una struttura rivestita danno informazioni significative sulla variazione nel comportamento elastico e plastico del sistema in confronto con il substrato non rivestito. La presenza di discontinuità nella curva carico-affondamento è indice di criccature, delaminazione interfacciale o plasticità nel film.

La difficoltà principale correlata alla nanoindentazione di film sottili è la corretta interpretazione della influenza delle proprietà del substrato sui valori di durezza e modulo misurati.

Una regola comunemente adottata è considerare affidabili (i.e. non affetti da artefatti dovuti al substrato) dati ottenuti per profondità di indentazione minori di 1/10 dello spessore del rivestimento.

Tale regola, che peraltro non ha alcuna base fisica, è da considerarsi affidabile solo per i valori di durezza misurati nel corso della prova.

Poiché nel caso di indentatori piramidali (o conici) la profondità di indentazione **h** varia come il raggio di contatto **a**, i parametri solitamente usati come riferimento in una prova di indentazione sono il rapporto h/t o analogamente il rapporto a/t, essendo t lo spessore del rivestimento.

Considerando che il raggio di contatto è approssimativamente uguale all'estensione del core idrostatico all'interno del materiale, il rapporto a/t è particolarmente utile nel caso di rivestimenti duri su substrato tenero, mentre l'utilizzo del rapporto h/t è consigliabile nel caso di film soffici su substrato duro, in quanto è una misura del la penetrazione dell'indentatore all'interno del film.

Misura del modulo elastico

Il valore di modulo elastico misurato tramite nanoindentazione è <u>sempre</u> influenzato dalle proprietà del substrato.

Per capire ciò si può pensare, in modo estremamente semplificato, al sistema meccanico in esame come a due molle in serie:



Ragionando intorno alla rappresentazione semplificata riportata in fig. 39 si può dedurre come:

- (a) anche per carichi applicati infinitesimi ci sia sempre il contributo del substrato all'interno del valore di rigidezza misurato, pur non essendo unicamente bilanciato da tensioni di compressione in direzione verticale, ma anche da stress che agiscono lateralmente (come mostrato in fig. 39), per cui
- (b) il contributo reale del film al valore di modulo elastico misurato è sicuramente maggiore di quanto deducibile da questo modello semplificato;

Partendo da queste considerazioni, esistono varie metodologie per estrapolare il valore vero del modulo elastico del film.

Da studi sperimentali supportati da campagne di simulazione agli elementi finiti [ref] è stata ottenuta una espressione per il modulo per la descrizione del modulo ridotto composito:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - v_f^2)}{E_f} \left(1 - e^{-\frac{\alpha t}{\sqrt{a}}} \right) + \frac{(1 - v_s^2)}{E_s} \left(1 - e^{-\frac{\alpha t}{\sqrt{a}}} \right) + \frac{(1 - v_i^2)}{E_i}$$
(118)

Essendo **t** lo spessore del film, **a** una costante che si ottiene per interpolazione dei dati sperimentali, e mantenendo la nomenclatura adottata nei capitoli precedenti per i restanti simboli.

Note le proprietà del substrato e dell'indentatore, si può quindi ricavare il modulo elastico del rivestimento.

Ulteriori studi analitici [ref] hanno permesso di ottenere in forma chiusa una espressione per il modulo composito del sistema substrato rivestimento (basata sul principio della regola delle miscele):

$$E_r = E_s + \left(E_f - E_s\right) \cdot I_0 \tag{119}$$

Essendo Io una funzione del rapporto t/a espressa da

$$I_0 = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left[(1 - 2\nu) \frac{t}{a} \ln \left(\frac{1 + (t/a)^2}{(t/a)^2} \right) - \frac{t/a}{1 + (t/a)^2} \right] \left(\frac{1}{2\pi (1 - \nu)} \right)$$
(120)

L'eq. (120) è una funzione che stabilisce il peso all'interno del processo di media, e tende a zero per valori elevati dello spessore del film.

Questo modello conferma comunque che il modulo misurato è sempre una misura composita delle proprietà del substrato e del rivestimento.

Nonostante le difficoltà teoriche nella estrapolazione di funzioni fisicamente ben fondate per l'estrapolazione delle proprietà elastiche del film, risulta particolarmente agevole graficare i valori di modulo ottenuti a diverse profondità di indentazione (o una curva continua nel caso di indentazione dinamica) in funzione del rapporto $\mathbf{a/t}$. Il modulo del film può essere quindi estrapolato il limite per $\mathbf{a/t}$ **0** della funzione interpolante i dati sperimentali.

Il metodo di Oliver-Pharr presentato nei capitoli precedenti non sempre funziona in modo efficace per la misura delle proprietà elastiche di film sottili.

In particolare, nel caso di rivestimento soffice su substrato duro si ha una amplificazione significativa del fenomeno del piling-up, per il fatto che il substrato vincola il flusso plastico in profondità del rivestimento (come schematizzato in figura 40); in questo caso si ha una sottostima dell'area reale di contatto.



Fig. 40 Pileup indotto nel caso di substrato duro e rivestimento soffice.

D'altro canto, nel caso di rivestimento duro su substrato soffice ci può essere un eccessivo sinking-in dovuto al substrato che porta ad una sovrastima dell'area reale di contatto.

Nella seguente figura è riportato un esempio dello stesso rivestimento in Niobio (ottenuto tramite MS-PVD) su substrato soffice (Cu) e substrato duro (SiO₂):



Misura della durezza

Il valore di durezza misurato per un sistema substrato-rivestimento è difficile da esprimere analiticamente in funzione delle durezze intrinseche dei componenti, a causa della natura complessa della zona di deformazione plastica la cui geometria è data anche dalla interazione tra substrato e rivestimento.

Per tali motivi la ricerca è essenzialmente dedicata allo sviluppo di modelli semiempirici ed alla determinazione della massima profondità di indentazione alla quale non si ha influenza del substrato.

La maggior parte dei modelli proposti ipotizza che la durezza composita sia una media pesata della durezza intrinseca dei componenti il sistema:

$$H_c = H_s + \alpha (H_f - H_s) \tag{21}$$

La differenza tra i diversi modelli proposti, esposti nei capitoli successivi, consiste essenzialmente nel significato fisico dato alla costante di peso a.

Nonostante i numerosi modelli proposti, non esiste allo stato attuale un modello che descriva esaustivamente ogni tipo di rivestimento e ogni possibile combinazione rivestimento-substrato.

In assenza di una rappresentazione rigorosa, la regola convenzionale del 10% dello spessore appare sufficientemente affidabile nel caso della valutazione della durezza.

Analisi agli elementi finiti hanno invece indicato che tale regola può essere estesa al 30% circa nel caso di rivestimento soffice su substrato duro.

Misura della adesione

Le tecniche di nanoindentazione applicate a film sottili sono utilizzate non solo per la valutazione delle proprietà meccaniche intrinseche del rivestimento, ma anche per la valutazione della resistenza adesiva dell'interfaccia.

L'adesione substrato-rivestimento è una proprietà estrinseca funzione anche degli stress residui e dello stato di sollecitazione applicato.

I meccanismi di cedimento adesivo possono essere modellati in modo analogo al caso di cedimento fragile di materiali massivi, e sono quindi controllati dal rateo di energia di deformazione rilasciata, che in questo caso specifico è stato valutato come [Evans, MArshall, ref]:

$$G = \frac{h \cdot \sigma_I^2 \cdot (1 - \nu^2)}{2E_f} + (1 - \alpha) \cdot \frac{h \cdot \sigma_R^2 \cdot (1 - \nu)}{E_f} - (1 - \alpha) \cdot \frac{h \cdot (\sigma_I - \sigma_R)^2 \cdot (1 - \nu)}{E_f}$$
(122)

Dove σ_I è lo stress di indentazione, σ_R lo stress residuo, a è un parametro compreso tra 0 e 1 a seconda del livello di buckling del film osservato dopo la delaminazione. Se il film non delamina per instabilità elastica (buckling) allora si ha a = 1 e gli stress residui non contribuiscono alla determinazione di G.

Nel caso in cui la geometria del cedimento, sotto carico di indentazione, possa essere modellata come una piastra anulare, essendo il raggio interno dato dal raggio di contatto e quello esterno, *c*, dalla zona interessata da delaminazione il rateo di rilascio di energia può essere espresso come [ref]:

$$G = \frac{2 \cdot (1 - \nu^2) \cdot (Y - H)^2 t}{E_f} \cdot \left(1 + \nu + (1 - \nu) \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^2\right)^{-2}$$
(123)
$$\left[\int_{H_{53}} \frac{1}{E_{50}} \int_{U_{53}} \frac{1}{E_{50}} \int_{U_{$$

Dove t è lo spessore del rivestimento, $Y \in H$ sono rispettivamente il carico di snervamento e la durezza del rivestimento.

In un test di nanoindentazione, il carico è applicato in modalità controllata e il momento del cedimento adesivo può essere chiaramente individuato da un tratto orizzontale durante la curva di carico. La differenza di area tra la curva per un rivestimento non criccato ed un rivestimento criccato è proprio pari all'energia rilasciata durante la frattura e può essere quindi usata per il calcolo della tenacità a frattura, qualora sia anche possibile misurare la lunghezza della cricca. In genere, tuttavia, tale differenza di area è

molto piccola, per il fatto che l'energia di deformazione immagazzinata è molto maggiore di quella rilasciata in un eventuale cedimento fragile.

Ovviamente per avere una maggiore probabilità di cedimento è necessario imporre nel campione una elevata deformazione: per questo motivo l'utilizzo dell'indentatore Cubecorner (elevata deformazione caratteristica) è consigliato per tali applicazioni.



Materiali a comportamento viscoso

La dipendenza dalla velocità di deformazione del comportamento meccanico di un materiale può essere rappresentata dalla seguente relazione:

$$\mathcal{E}_{i}^{'} = BH^{''} \tag{124}$$

dove *B* una costante. Tale legge è comunemente usata per descrivere il comportamento al creep di metalli, ma può essere proficuamente utilizzata per altri materiali che esibiscono un comportamento viscoso, pur non avendo una precisa giustificazione microstrutturale.

La velocità di deformazione, ε_i' , è definita come la velocità alla quale l'indentatore penetra la superficie del campione diviso per l'affondamento totale, cioè h'/h. Tale definizione di velocità di deformazione per indentazione è appropriata per indentatori piramidali, conici e sferici.

Il coefficiente di creep , n, definisce a relazione tra stress e velocità d deformazione. Nel caso di fluidi Newtoniani, si ha n = 1, mentre nel caso di molti materiali metallici sono stati misurati valori di $n \approx 5$.

Le prove di indentazione strumentata rappresentano un utile strumento per la quantificazione dell'esponente *n*.

Ciò che viene effettuato in pratica è produrre una serie controllata di valori per ε_i' e misurare la variazione corrispondente di durezza (*H*).

Se il modello proposto descrive correttamente il comportamento del materiale, allora il plot logaritmico della durezza in funzione della velocità di deformazione può essere interpolato con una retta, i.e. tramite metodo dei minimi quadrati, la cui pendenza dà il coefficiente di creep *n*.

Il parametro ε_i' può essere variato nel corso di una singola prova di indentazione controllando opportunamente il carico applicato, oppure si possono realizzare diverse prove a velocità i deformazione costante per poi collezionare i risultati ed interpolare l'eq. (124).

Risultati sperimentali [Lucas and Oliver (1998)] hanno dimostrato come il primo dei due approcci causi una evoluzione continua della microstruttura nel corso della prova che può introdurre degli artefatti nella determinazione accurata del coefficiente *n* ad elevati valori di velocità di deformazione. L'approccio più efficace si è dimostrato quello di realizzare una serie di indentazioni a valore diverso (ma costante nella prova) di ε_i '. In tal modo sono stati ottenuti valori del coefficiente di creep [Lucas and Oliver (1998) su Indio] molto prossimi a quelli misurati per prove di creep uniassiale.

Dal punto di vista pratico, una informazione ulteriore può essere ottenuta riscrivendo l'eq (124) nella forma:

$$H = B\varepsilon_i^{1/n},\tag{125}$$

Dove *B* è una ulteriore costante. In sostanza, nel caso di un materiale che mostri comportamento viscose, la durezza misurata tramite indentazione dipende unicamente dalla velocità di deformazione. Se la velocità di deformazione non è mantenuta deliberatamente costante (e NON lo è nel caso di prove a velocità di carico e velocità di affondamento costanti) allora la durezza misurata non sarà costante. Un errore comune che si compie nel caso di prove di indentazione strumentata su materiali polimerici è quello di interpretare erroneamente variazioni d durezza che in realtà sono dovute alla sensibilità del materiale a variazioni nella velocità di deformazione.

Per questi motivi, se si sta testando un materiale dal comportamento al creep incognito, è suggeribile realizzare le prove a velocità di deformazione costante.

N.B. in genere una prova di indentazione a velocità di deformazione costante viete effettuata mantenendo costante nel corso della prova il rapporto P'/P anziché il rapporto h'/h, poiché esiste una correlazione tra le due grandezze data dalla definizione stessa di durezza:

$$H = P/A = P/Ch^2, \tag{126}$$

che può essere scritta come

$$CHh^2 = P. (127)$$

Che diventa, derivando entrambi i membri rispetto al tempo e dividendo ulteriormente per l'eq. (26):

$$\frac{h'}{h} = \frac{1}{2} \left(\frac{P'}{P} - \frac{H'}{H} \right). \tag{128}$$

Quindi, se il rateo di variazione della durezza è trascurabile (come è spesso, anche nel caso di film sottili) allora si ha

$$h'/h = 0.5(P'/P)$$
 (129)

Deve essere ulteriormente sottolineato come tutti i materiali sensibili alla velocità di deformazione (anche quelli che non rispettano la legge di potenza enunciata precedentemente) mostrano, in modo più o meno evidente, una curva di scarico moto simile a quella riportata nella seguente figura, evidentemente caratterizzata da un valore negativo di rigidezza in corrispondenza della fase iniziale di rimozione del carico massimo In questo caso, l'unico modo per determinare le proprietà del materiale è utilizzare le tecniche di indentazione dinamica (CSM) descritte in precedenza.



Figure 45. Load vs. displacement on a time-dependent material

Valutazione del modulo conservativo (Storage Modulus) e del modulo dissipativo (loss modulus) di materiali polimerici

Come accennato nelle sezioni precedenti, una prova di indentazione dinamica, ovvero in cui l'indentatore oscilla ad una specifica frequenza, permette la valutazione della rigidezza di contatto **S** e del coefficiente di smorzamento **D**_s (eq. 38-39).

Si ricorda che il modulo conservativo **E** (storage modulus) di un materiale è correlabile all'energia di deformazione immagazzinata elasticamente nel corso di un ciclo, mentre il modulo dissipativo (loss modulus) è correlabile all'energia dissipata per attrito viscoso durante il medesimo periodo.

Tenendo in mente tali definizioni, il modulo conservativo E può essere pertanto correlato alla rigidezza di contatto **S**, previa conoscenza dell'area di contatto, (eq. 22), mentre il modulo dissipativo **E**'' può essere correlato al coefficiente di smorzamento, **D**_s $\boldsymbol{\omega}$ in modo analogo:

$$E'' = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{D_s \omega}{\sqrt{A}} \tag{130}$$

In particolare, un recente studio sperimentale [Conte et al. (2002)] su Polidimetilsilossano (PDMS), ha posto in confronto i risultati ottenuti trami analisi dinamica tradizionale (molto diffusa per la caratterizzazione meccanica di polimeri massivi) e prove di indentazione dinamica, mostrando dei risultati sorprendenti. Osservando le fig. 46, si può notare come i risultati per modulo dissipativo ottenuti con entrambe le tecniche siano in buon accordo.

Si può inoltre notare come i due risultati divergano per frequenze elevate (> 40 Hz) a causa della non adeguata risposta in frequenza dello strumento per analisi dinamica tradizionale.

La strumentazione per prove di indentazione dinamica risulta quindi addirittura preferibile agli strumenti tradizionali in quanto permette l'analisi del comportamento meccanico in un intervallo maggiore di frequenze (1 – 300 Hz) rispetto alla strumentazione tradizionale.



Figure 46. Storage modulus vs. Frequency of polydimethylsiloxane (PDMS) as measured by a Nano Indenter DCM and commercial DMA. Fall off after 40 Hz is due to inadequate frequency response of DMA instrument.



Figure 47. Loss modulus vs. Frequency of polydimethylsiloxane (PDMS) as measured by a Nano Indenter DCM and commercial DMA. Fall off after 40 Hz is due to inadequate frequency response of DMA instrument.

Fattori influenzanti la pratica sperimentale

Nei paragrafi successivi verrà presa in considerazione una serie di accorgimenti tecnici mirati essenzialmente a correggere tutte le deviazioni dal modello ideale, finora descritto, riscontrate nella pratica sperimentale.

Scelta della geometria dell'indentatore

La scelta della geometria dell'indentatore rappresenta un passo non trascurabile nella fase di messa a punto dello strumento.

Una importante considerazione è la funzione di deformazione caratteristica imposta dall'indentatore nel campione al variare del carico applicato.

Come trattato in precedenza, la deformazione caratteristica è costante nel caso di indentatori conici e piramidali (*self-similarity*), mentre per indentatori sferici la deformazione cambia continuamente al variare del raggio di contatto.

$$\varepsilon = 0.2 \cot \psi$$
 indentatori conici e piramidali (131)

$$\varepsilon = 0.2a/R$$
 indentatori sferici (132)

Di conseguenza, un indentatore sferico dovrebbe essere utilizzato in quei casi in cui si voglia studiare il comportamento meccanico al variare della deformazione imposta in quanto il contatto è dapprima puramente elastico e all'aumentare del carico applicato vengono attraversate le fasi di incipiente deformazione plastica, di contatto elastoplastico e di regime plastico perfettamente sviluppato; è possibile quindi studiare in dettaglio i fenomeni di snervamento e di incrudimento all'aumentare della deformazione applicata.

In linea di principio è quindi possibile determinare, in un unico test di indentazione strumentata con indentatore sferico, il modulo elastico, il carico di snervamento ed il coefficiente di incrudimento.

È importante tuttavia ricordare che per avere una stima affidabile del carico di snervamento di un materiale tramite prove di indentazione il contatto deve essere in regime plastico completamente sviluppato (*full plastic regime*).

Nel caso di indentatori sferici, l'affondamento necessario per avere incipiente deformazione plastica è direttamente proporzionale al raggio di curvatura dell'indentatore [Hertz (1896)]; per questo motivo, minore sarà il raggio di curvatura e minore sarà l'affondamento minimo richiesto per cui il valore di durezza sia proporzionale al carico di snervamento del materiale.

Questo è il motivo principale per cui vengono utilizzati indentatori piramidali (Berkovich, Vickers) a basso raggio di curvatura all'apice (< 100 nm).

In aggiunta, sia l'indentatore Vickers che Berkovich impongono la stessa deformazione caratteristica costante (e pari all' 8%), e quindi i numeri di durezza corrispondenti ($H_B e$ VHN) possono essere confrontati, ponendo opportuni accorgimenti sulla definizione di area di contatto adottata nei due casi (il Vickers utilizza l'area reale, mentre il Berkovich l'area proiettata di contatto):

$$VHN\left[\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}\right] = 94.59\left[\frac{\text{s}^2}{\text{m}}\right] \cdot H_B[\text{GPa}]$$
(133)

$$H_B[\text{GPa}] = 0.01057 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right] \cdot VHN \left[\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}\right]$$
(134)

Considerando l'eq. 52, indentatori particolarmente acuti impongono elevate deformazioni nel campione: è questo il motivo fondamentale per cui l'indentatore Cube-Corner è generalmente utilizzato per l'analisi della tenacità a frattura tramite indentazione.

Un altro aspetto fondamentale è che tutti i modelli utilizzati nell'analisi di misure di indentazione strumentata ipotizzino un contatto privo di attrito.

Se la deformazione imposta è piccola, tale assunzione è da considerarsi valida, anche nel caso di elevato coefficiente d'attrito indentatore/campione, perché le tensioni tangenziali sulle facce dell'indentatore

La forza di attrito sulle pareti dell'indentatore sarà tanto più trascurabile bassa quanto più la deformazione imposta è piccola, essendo bassi gli stress di taglio sulle facce

dell'indentatore e quindi bassa la forza di attrito, e quanto migliore è la qualità della superficie dell'indentatore.

L'indentatore Berkovich si presta particolarmente a prove di nanoindentazione proprio per la elevata finitura superficiale che si riesce ad ottenere e al basso raggio di curvatura all'apice, ed è in genere preferibile agli indentatori Vickers (si pensi al fatto che una piramide a tre facce converge più facilmente in un punto nel corso delle operazioni di lavorazione meccanica per l'ottenimento dell'indentatore).



Gli indentatori Berkovich sono pertanto caratterizzati da funzioni d'area prossime a quella teorica (specialmente in prossimità della punta) e da elevata finitura superficiale delle facce.

Un problema fondamentale che spesso si ha per indentatori sferici è la estrema difficoltà di ottenerne in diamante per diametri inferiori a 100 μ m; ciò pone un limite oggettivo all'utilizzo delle prove di indentazione sferica su film sottile.

In aggiunta, gli indentatori piramidali sono facilmente assimilabili dal punto di vista computazionale ad indentatori conici assialsimmetrici.

Simulazioni tridimensionali agli elementi finiti hanno dimostrato come la differenza con la geometria conica assialsimmetrica sia minima e comunque gli errori sono usualmente corretti tramite l'introduzione di fattori moltiplicativi.

Considerando le considerazioni finora fatte, si può concludere che la scelta dell'indentatore Berkovich sia attualmente la migliore dal punto di vista della conformità ai modelli e della fattibilità e riproducibilità delle prove, per i seguenti motivi:

- 1) Si produce deformazione plastica a basse profondità di indentazione
- 2) Si ha una buona qualità e finitura del pezzo
- 3) Si minimizzano gli effetti dovuti all'attrito
- 4) Si impone una deformazione caratteristica costante e uguale a quella dell'indentatore Vickers, con la possibilità di conversione tra le due scale.

Table 1. Summary of indenter geometries

Parameter	Vickers	Berkovich	Cube-corner	Cone	Sphere (R)
				(ψ)	
Centerline-to-face	68 ⁰	65.3 ⁰	35.2644 ⁰	N/A	N/A
angle, β					
Side length/height,	4.9502	7.5315	2.4491	N/A	N/A
s/h					
Area (projected),	24.504 h ²	24.56 h ²	2.5981 h ²	па ²	па ²
A(h)					
Volume-depth	8.1681 h ³	8.1873 h ³	0.8657 h ³		
relation, V(h)					
Volume-area	0.0673 A ^{3/2}	0.0673 A ^{3/2}	0.2068 A ^{3/2}		
relation, V(A)					
Projected area/	0.927	0.908	0.5774		
face area, A/A _f					
Equivalent cone	70.2996 ⁰	70.32 ⁰	42.28 ⁰	Ψ	N/A
angle, ψ					
Contact radius, a	N/A	N/A	N/A	h tan ψ	(R ² -(R-
					$(h)^2)^{1/2}$

Controllo dell'ambiente esterno

Tutti gli indentatori commerciali sono posti su tavolo antivibrante e all'interno di un cabinet per il controllo del rumore termico. Il livello ammissibile del rumore termomeccanico (che viene misurato complessivamente in nanometri sull'indentatore) è ovviamente variabile in funzione del carico e affondamento massimi.

É comunque fortemente consigliato, per sfruttare al massimo la risoluzione di carico e spostamento garantita dai nanoindentatori commerciali, di posizionare lo strumento al piano terreno e che la temperatura dell'ambiente sia mantenuta costante con oscillazioni di \pm 1 °C.

Se il materiale non mostra comportamento viscoso, si può comunque correggere l'eventuale drift termico che insorge necessariamente nel corso della prova qualora la temperatura dell'indentatore sia diversa da quella del campione.

Preparazione della superficie

La rugosità superficiale riveste un ruolo fondamentale nella corretta analisi dei dati provenienti da una prova di indentazione strumentata, ed in particolare nanoindentazione, per il semplice fatto che l'area di contatto viene calcolata indirettamente dalla misura della profondità di indentazione.

Il livello massimo ammesso di rugosità superficiale è pertanto correlato alla profondità di indentazione massima raggiunta nel corso della prova e dalla incertezza corrispondente nel calcolo dell'area di contatto.

Quando la rugosità superficiale è dello stesso ordine della profondità di indentazione, si ha generalmente una sovrastima dell'area di contatto che ovviamente comporta una sottostima di durezza e modulo elastico.

Una elevata rugosità superficiale genera ulteriori problemi se si considera che il problema di Sneddon risolve il contatto tra un semipiano omogeneo ed isotropo ed un indentatore di definita geometria, mentre nella l'area reale è data dalla sommatoria del contatto di asperità multiple.

Impostazione e realizzazione della prova

Considerando la dimensione tipica del campo di deformazione plastica nel corso di una prova, è fortemente raccomandabile che le singole indentazioni siano separate ad una distanza pari a 20-30 volte la profondità massima di indentazione, nel caso si usi un indentatore Vickers o Berkovich. Per indentatori di geometria diversa la regola è 7-10 volte il raggio di contatto massimo.

La sequenza tipica di realizzazione della prova è la seguente:

- L'indentatore è portato in contatto con la superficie a velocità controllata (per indentatori dinamici (Continous Stiffness Measurement) la rilevazione della superficie è effettuata misurando una variazione della rigidezza di contatto)
- L'indentatore è portato gradualmente al carico o all'affondamento massimo prestabilito (seguendo una legge di velocità di carico/affondamento/deformazione costanti, a seconda della scelta dell'utente)
- 3) Il carico (affondamento) massimo è mantenuto per circa 10s
- 4) L'indentatore è rimosso parzialmente dalla superficie (ad un affondamento reimpostato, in genere caratterizzato da un basso carico)
- 5) L'indentatore è mantenuto in contatto a questo affondamento per circa 60s.
- 6) L'indentatore è rimosso completamente

Il punto 3) tiene in considerazione eventuali fenomeni di assestamento al carico massimo.ù, ed è ovviamente di maggior rilevanza per materiali a comportamento viscoelastico.

Il punto 5) compensa per eventuali variazioni di affondamento nel corso della prova dovute a deriva termica (thermal drift), come spiegato nei paragrafi successivi.

Infine, è procedura importante la frequente verifica dell'intergrità dello strumento tramite indentazioni su campione standard.

La Silice Amorfa (Fused Silica, SiO_2) è spesso scelta come materiale di riferimento per i seguenti motivi:

- Poco costosa e facile da ottenere come materiale massivo
- Rugosità superficiale minima e assenza di ossidazione
- amorfa
- comportamento isotropo
- nessun fenomeno di incrudimento
- proprietà meccaniche intermedie tra materiali ceramici e metallici
- Comportamento essenzialmente elastico (basso rapporto H/E)
- Nessuna dipendenza dalla velocità di deformazione

Il modulo elastico nominale della Silice Amorfa è 72 GPa.

Se le proprietà misurate sul campione di riferimento cambiano nel tempo e si scostano dai valori gabellati, si ha un chiaro sintomo di problemi nell'intergità dello strumento e dell'indentatore, o nella bontà nella procedura seguita.

Tip rounding

Ad esempio, il degrado della punta si manifesta in un aumento del raggio di curvatura all'apice: ciò si concretizza in un aumento dei valori di modulo elastico misurato per bassi valori di affondamento.

L'effetto principale dell'arrotondamento della punta è quello di una valutazione errata dell'affondamento reale, come mostrato nella seguente figura:



Una soluzione di primo tentativo è quella di calcolare nuovamente la funzione d'area tenendo in considerazione la mutata geometria dell'indentatore.

Tuttavia deve essere considerato come anche una calibrazione accurata della funzione d'area possa non risolvere il problema nel caso di raggio di curvatura finito all'apice dell'indentatore (i.e. indentatore non perfettamente piramidale).

Per profondità di indentazione piccole o comparabili rispetto al raggio di curvatura all'apice si avrà infatti un contatto di tipo sfera-piano e continuare ad usare le equazioni (84-85) per il calcolo del modulo elastico del materiale è analiticamente sbagliato, dovendosi usare le equazioni per il contatto di tipo sferico.

Considerando un indentatore sfero-conico (molto simile alla realtà) di raggio di curvatura all'apice **R** e semiangolo **a**, la profondità **h**_s alla quale sfera che caratterizza la punta è tangente al cono ideale è data da:

$h_s = R(1-\sin a)$

Quindi, nel caso di indentatore Berkovich ($a = 70, 3^{\circ}$) con un raggio di curvatura all'apice R l'indentazione sarà perfettamente sferica per:

$$\frac{h_t}{R} < 0,73$$
 contatto sfera-piano

Mentre sarà di tipo conico per:

 $\frac{h_t}{R} >> 0,73$ contatto cono-piano

Essendo R il raggio di curvatura all'apice, in genere 20-100 nm per un indentatore Berkovich.

Nella regione intermedia, la risposta del materiale sarà governata da entrambe le condizioni con un peso maggiore per la parte conica man mano che la profondità di indentazione aumenta.

Da queste considerazioni è chiara l'importanza di avere un raggio di curvatura all'apice dell'indentatore il più basso possibile e del suo continuo monitoraggio.

Nel caso della durezza, il problema è differente, ma ugualmente critico, per il fatto che un raggio di curvatura finito all'apice comporta la presenza profondità di indentazione in cui il contatto è di tipo elastico ed elastoplastico, in cui è concettualmente sbagliato definire un valore di durezza, che è definita quindi solo in condizioni di regime perfettamente plastico.

Nell'intervallo di affondamento in cui non si ha un regime plastico perfettamente sviluppato si può quindi solo definire solamente una pressione media di contatto che non ha il significato fisico di durezza (i.e. non esiste proporzionalità con il carico di snervamento del materiale).



Procedure di calibrazione

Le procedure di calibrazione di seguito illustrate, rappresentano lo standard per ogni utente e sono indipendenti dal tipo di nanoindentatore utilizzato.

In aggiunta, l'ordine di presentazione rispecchia la frequenza con cui la singola procedura viene effettuata (i.e. la correzione della deriva termica è la procedura più frequentemente adottata).

Le procedure proposte (drift termico, rigidezza della macchina e funzione d'area) sono essenzialmente le stesse proposte da Oliver-Pharr (1992).

Correzione della deriva termica

Questa procedura di calibrazione viene effettuata a valle di ogni prova di indentazione, e consiste essenzialmente nell'aggiustamento dei valori di affondamento misurati in modo da compensare l'espansione o la contrazione termica del campione e/o indentatore nel corso della prova.

Ciò che viene in genere fatto è mantenere l'indentatore ad un carico relativamente basso (in genere 10% del carico massimo) per 60s nel corso della fase di scarico e misurare in questo frangente gli spostamenti che sono attribuibili a deriva termica del sistema campione-indentatore.

Il valore di velocità (nm/s) di deriva misurato viene quindi assunto come fattore correttivo per i dati di affondamento acquisiti nel corso dell'intera prova (vedi fig. 50).

A titolo di esempio, se la velocità di deriva termica è misurata come 0,05 nm/s, allora una misura di spostamento acquisita in un tempo di 10 s viene corretta di -0,5nm.

L'assunzione fondamentale alla base di questa procedura è che il valore di deriva termica misurata in un determinato periodo di tempo sia la stessa durante l'intera durata della prova: è quindi di fondamentale importanza non solo che il drift rimanga basso, ma anche che rimanga costante nel corso della prova.

La presenza di deriva termiche ha una influenza significativa innanzitutto sulla determinazione dell'area di contatto, ed in seconda battuta sulla determinazione della rigidezza dalla misura della pendenza nella fase di scarico.

La fig. 51 mostra una curva carico-affondamento con e senza la correzione della deriva termica.

Se il materiale mostra una spiccata dipendenza dalla velocità di deformazione (come nel caso di polimeri termoplastici per temperature superiori alla transizione vetrosa) l'applicazione di tale procedura è assolutamente sconsigliata, in quanto è assolutamente impossibile distinguere gli spostamenti dovuti a deriva termica da quelli dovuti alla

92

natura viscosa del materiale, che si deforma continuamente anche sotto l'azione di un carico costante.

In questo caso, l'unica soluzione è mantenere basso il livello di drift, controllando la temperature dell'ambiente e portando il campione in equilibrio termico prima della prova (2-3 ore all'interno dello strumento è sufficiente).

È regola generale considerare applicabile questa procedura se i dati di spostamento acquisiti nel periodo di carico costante hanno un andamento lineare (fig 50)



Figure 50. Displacement vs. time acquired during a constant-load (hold) segment.



Figure 51. Load-displacement data corrected for thermal drift.

Accuratezza di posizionamento spaziale

La maggior parte degli strumenti commerciali permette di selezionare, tramite un microscopio ottico, la posizione di ogni singola indentazione.

L'accuratezza nel posizionamento dipende direttamente dalla accuratezza nella conoscenza della posizione relativa tra indentatore e microscopio ottico, che viene individuata tramite calibrazione.

La frequenza con cui deve essere effettuata tale calibrazione è direttamente proporzionale al livello di ingrandimento dell'obiettivo utilizzato.

Una regola generale è di effettuare una nuova calibrazione ad ogni sessione di indentazione.

L'accuratezza raggiungibile è in genere dell'ordine di 1 micron.

Calibrazione della rigidezza dello strumento

Sia la rigidezza dello strumento che la funzione d'area sono determinate usando dati sperimentali ottenuti su campione standard in Silice Amorfa. Entrambe le calibrazioni possono essere effettuate sullo stess set di dati.

La determinazione della rigidezza del telaio (K_f), o il suo reciproco la cedevolezza del telaio (C_f), permette di determinare e quantificare la quota parte dello spostamento misurato (h_t) che si verifica sullo strumento e non sul campione in analisi.

Se C_f è nota, allora la deflessione che si verifica sullo strumento ad ogni carico è PC_f e lo spostamento reale nel campione è:

$$h = h_t - PC_f \tag{134}$$

Per la determinazione di C_f lo strumento ed il contatto sono schematizzati come molle in serie, le cui cedevolezze sono quindi additive.

la cedevolezza complessiva è quindi:

$$C_t = C_s + C_f \tag{135}$$

dove C_s è la cedevolezza elasica del contatto indentatore-campione, che è stata già definite come (Sneddon):

$$C_s = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \,. \tag{136}$$

dove β è una costante geometrica e E_r è il modulo ridotto. L'equazione (136) diventa quindi

$$C_t = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} + C_f . \tag{137}$$

La durezza del materiale è definite come

$$H = P / A \tag{138}$$

Risolvendo e sostituendo si ottiene

$$C_t = \frac{\sqrt{\pi H}}{2\beta E_r} \frac{1}{\sqrt{P}} + C_f \tag{139}$$

In conclusione, se la durezza ed il modulo ridotto sono noti e costanti al variare della profondità di indentazione, un plot di C_t vs. $P^{-1/2}$ deve dare una linea retta, la cui intercetta fornisce la rigidezza dello strumento.

Si noti che non è necessario conoscere i valori di H o E_r , ma solo che essi siano costanti. Questa ultima affermazione è perfettamente compatibile per una prova di indentazione su Silice Amorfa con indentatore Berkovich e profondità di indentazione maggiore di 200 nm.

Avendo la conoscenza della cedevolezza C_f , tutti i valori di affondamento e rigidezza sono corretti e tengono in considerazione la rigidezza del telaio.

Allo stato attuale non è stato sviluppato uno studio rigoroso per la determinazione della funzione di propagazione dell'errore sui valori di modulo elastico E e durezza H per una data incertezza sulla rigidezza del telaio.

In modo del tutto qualitativo, si può affermare che una conoscenza accurata di K_f diventa sempre più importante quanto più è confrontabile con il valore della rigidezza di contatto *S*.

Ad esempio, le figure (52) e (53) rappresentano l'effetto della rigidezza K_f sui dati di carico-affondamento per Silice Amorfa.

Ciascuno grafico mostra (52-53) dati ottenuti considerando una rigidezza $K_f = \infty$ e una rigidezza pari a $K_f = 6.8e+6$ N/m.

Nel primo caso (fig.52) il carico massimo applicato è pari a 7 mN e la rigidezza di contatto è circa lo 1% della rigidezza del telaio. La rigidezza K_f ha in questo caso un effetto minimo sui dati carico-affondamento e non si hanno differenze significative se la si assume infinita.

Nel secondo caso (fig. 53) il carico massimo applicato è 600 mN e la rigidezza di contatto è circa il 10% della rigidezza del telaio, ed il valore assunto per K_f è rilevante nella corretta interpretazione dei dati sperimentali. Deve essere considerato che un errore sulla rigidezza del telaio comprta un errore sia sull'affondamento reale (e quindi sull'area di contatto) che sulla rigidezza di contatto: per questi motivi la corretta determinazione della rigidezza del telaio ha una influenza maggiormente determinante sulla valutazione del modulo elastico che non della durezza del campione.

Un chiaro sintomo assunzione errata della rigidezza del telaio è una variazione lineare con l'affondamento del valore di modulo elastico per indentazioni su Silice Amorfa.

Ad esempio, se si usa un valore troppo elevato per K_f , il valore di modulo calcolato sarà corretto per basse profondità di indentazione e andrà a diminuire linearmente per affondamenti maggiori.

Da notare infine che il valore di rigidezza del telaio può variare su differenti punti dello stage portacampioni, ed una calibrazione specifica per ogni sito è sicuramente necessaria.



Figure 52. Load-displacement data acquired on fused silica. At low loads, the load-frame stiffness has little effect on the load-displacement data.



Figure 53. Load-displacement data acquired on fused silica. At high loads, the load-frame stiffness can significantly affect stiffness and area.

Calibrazione della funzione d'area

La conoscenza dell'area proiettata di contatto A è necessaria sia per la valutazione del modulo elastico che della durezza del materiale. In una prova di indentazione strumentata, A è calcolato, a partire dalla misura dell'affondamento dell'indentatore nel campione, tramite la definizione di una funzione di correlazione (o funzione d'area) A = f(d).

La funzione d'area ideale per un indentatore Berkovich $A = 24.5d^2$.

Sebbene la funzione d'area ideale possa essere efficace ad elevate profondità di indentazione, le deviazioni dalla geometria ideale in corrispondenza della punta devono essere tenute in considerazione nel caso di indentazioni su scala nanometrica.

La funzione empirica per la interpolazione dei dati sperimentali di funzione d'area è definite da un polinomio del tipo:

$$A = a_0 h_c^2 + a_1 h_c + a_2 h_c^{1/4} + a_3 h_c^{1/8} + \dots$$
(140)

Dove h_c è l'affondamento di contatto.

I valori per A(E) e h_c sono calcolati per ogni valore discreto (misurato) di affondamento, carico e rigidezza. L'affondamento di contatto è determinato usando la relazione

$$h_c = h - 0.75 P / S \tag{141}$$

Per la determinazione di A(E) è infine necessaria ala conoscenza del modulo ridotto E_r , che può essere assunto come noto (69,9 GPa nel caso di Silice Amorfa) oppure calcolato tramite la relazione.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}},\tag{142}$$

Dove A è calcolata usando la funzione ideale, o funzioni a complessità crescente in un processo iterativo.

ATTIVITÀ SPERIMENTALE

Premessa

La sezione che segue riporta i risultati di tre applicazioni delle procedure di caratterizzazione sviluppate.

Nel primo caso, è presentata l'attività di progettazione, realizzazione e caratterizzazione di una procedura di rivestimento innovativa per componenti in lega di Titanio per applicazioni antiusura severa.

Nel secondo caso, si riportano i risultati di una approfondita campagna di caratterizzazione meccanica e microstrutturale su rivestimenti sottili in Niobio su substrato in Rame, per applicazioni nelle cavità risonanti per acceleratori di particelle.

Nel terzo caso è presentato un progetto di ricerca mirato alla caratterizzazione meccanica multiscala di materiali ceramici cellulari per applicazioni funzionali nell'ingegneria meccanica.

La scelta di queste tre applicazioni sperimentali è stata fatta principalmente porre l'attenzione su come le procedure integrate multiscala sviluppate abbiano una elevata versatilità e permettano di ottenere informazioni significative anche per applicazioni non prettamente meccaniche.

Le metodologie sviluppate si prestano totalmente al supporto della fase di progettazione e ottimizzazione del processo produttivo di molti materiali e rivestimenti nanostrutturati (o ad elevata complessità) proprio per il fatto che garantiscono una corretta interpretazione delle funzioni di correlazione processo/microstruttura/proprietà prestazioni.

2. Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di un rivestimento per applicazione antiusura severa su lega Ti6Al4V

2.1. Introduzione, gap of Knowledge e obiettivi

L'attività di ricerca [1-3] nasce dalla domanda diffusa e crescente di applicazione di componenti strutturali in lega di Titanio rivestiti nel settore automobilistico.

L'utilizzo d componenti in lega di Titanio mira essenzialmente a sfruttare le elevate proprietà specifiche di tale materiale al fine di una riduzione dei pesi e ottimizzazione della loro distribuzione, con conseguente riduzione delle masse in moto alternativo e quindi dei consumi e delle emissioni di CO_2 .

Le applicazioni potenziali nel settore automobilistico sono numerose, e vanno da componenti strutturali a componenti funzionali del motore, fino ad arrivare a componenti decorativi della carrozzeria e degli interni.

Nella figura seguente sono riportate le applicazioni potenziali del Titanio limitatamente a componenti strutturali all'interno di una automobile.



Figura 1 Applicazioni potenziali del Titanio nel settore automotive

Come accennato nei capitoli introduttivi del presente lavoro, la durezza superficiale (i.e. carico di snervamento) non è il solo parametro determinante per la resistenza all'usura ed in generale alla deformazione plastica. In particolare, la deformazione elastica allo snervamento (elastic strain to failure), espresso usualmente dal rapporto H/E, è un parametro rappresentativo della resistenza all'usura del materiale. In aggiunta, nel caso di componenti la cui funzione sia specificamente quella di resistenza alla deformazione plastica indotta da carichi di contatto, l'indice di prestazione maggiormente efficace è rappresentato dal rapporto H^3/E^2 , che può essere correlato alla pressione critica di contatto per il contatto di una superficie piana con un indentatore sferico di raggio R:

$$P_{y} = 0.78 \cdot R^{2} \cdot \frac{H^{3}}{E^{2}}$$
(1)

Componenti in Titanio, a fronte delle elevate proprietà specifiche sono generalmente particolarmente deficitarii per applicazioni antiusura che comportino elevate sollecitazioni di contatto (usura severa), a causa della insufficiente resistenza alla deformazione di contatto e ad elevati e poco controllabili valori del coefficiente d'attrito (Galling).

Per questi motivi, un processo di rivestimento superficiale è necessario in molte applicazioni strutturali.

L'idea più semplice è quella di sfruttare le prestazioni attualmente fornite dai rivestimenti sottili PVD a base nitruro (elevata durezza e rigidezza superficiali) per incrementare le proprietà di superficie di componenti in lega di Titanio e di conseguenza le sue prestazioni antiusura.

Tuttavia, la bassa durezza del substrato, rende impraticabile l'applicazione diretta di un rivestimento sottile duro su substrato in lega di Ti, a causa della elevata differenza di durezza e di modulo elastico che genererebbe un probabile cedimento fragile e delaminazione del rivestimento.

A titolo esemplificativo, è riportata nella figura seguente la modellazione analitica della distribuzione degli stress di contatto (tensione principale σ_1 , teoria di Hertz generalizzata) nel caso di un rivestimento in TiN 3 µm (E = 500 GPa, H = 25 GPa) su substrato in Ti6Al4V (E = 110 GPa, H = 0,8 GPa); si può notare come la differenza di modulo elastico tra i due materiali generi dei picchi di stress all'interfaccia e al bordo dell'area di contatto, che in questa simulazione puramente elastica raggiungono valori ampiamente al di sopra della adesione attesa del film, e che porterebbero ad una immediata delaminazione del rivestimento, come osservato nella pratica sperimentale.



Figura 2 Modellazione analitica della tensione principale di contatto (indentatore sferico, 50 μ m, P = 1N) per un rivestimento 3 μ m TiN su substrato Ti6Al4V

Allo stato attuale [4-9], uno dei processi più diffusi consiste nella applicazione combinata (duplex) di nitrurazione e PVD: lo strato nitrurato fornisce il gradiente di durezza

necessario ad una transizione graduale dal substrato soffice al rivestimento superficiale duro. Tuttavia, un trattamento di nitrurazione comporta solo un aumento di durezza e non di rigidezza della superficie, cosicché un successivo strato duro e rigido in PVD su substrato deformabile non comporta una struttura ottimizzata in termini di **load bearing capacity**.



Figura 3 Stato dell'arte delle prestazioni di rivestimenti su lega di Titanio in funzione delle sollecitazioni tribologiche (pressione di contatto e percentuale di strisciamento) tipiche di componenti strutturali nel settore automotive

In aggiunta a queste considerazioni, deve essere anche considerato che la presenza di un riporto ceramico su substrato duttile comporta in molti casi una forte differenza in termini di coefficiente di espansione termica (CTE) e quindi l'insorgere di tensioni residue durante la fase di crescita del rivestimento e raffreddamento finale dalla temperatura di deposizione. Nella maggior parte dei casi si instaura uno stato di compressione nel rivestimento ceramico (a minore CTE) che può generare delaminazione spontanea del film sia durante la deposizione che in esercizio.

Risulta quindi chiaro come un rivestimento per lega di Titanio che sia meccanicamente efficiente in condizioni di elevati carichi di contatto e di usura severa non è attualmente ancora stato sviluppato.

L'idea alla base del presente lavoro [1-3] è quella di adottare uno strato intermedio spesso in materiale composito a matrice metallica e rinforzo ceramico WC-Co, ottenuto tramite spruzzatura termica (HVOF), che garantisca un gradiente ottimale di durezza e rigidezza tra il substrato in Ti6Al4V ed il top-layer in CAE-PVD (TiN o CrN).

L'obiettivo finale, fissato sin dall'inizio dell'attività, è stato quello di applicare il rivestimento sviluppato su perni di biella per il settore delle autovetture da competizione, e quindi a componenti soggetti a elevate tensioni di contatto.



La **prima ipotesi progettuale** [1] è pertanto schematizzata nella seguente figura:



Nel corso della prima fase della attività di ricerca sono stati perseguiti alcuni obiettivi fondamentali, mirati alla valutazione della fattibilità del processo:

- Modellazione analitica della distribuzione degli stress di contatto in condizione di indentazione sferica, e valutazione della pressione critica di contatto;
- Ottimizzazione della procedura di assottigliamento e lucidatura dello strato HVOF tramite lo sviluppo di procedure di lappatura non convenzionali;
- Realizzazione di campioni a diverso spessore dello strato HVOF WC-Co commerciale;
- Deposizione tramite CAE-PVD di due tipologie di rivestimenti TiN commerciali, spessore standard 3 μ m;
- Caratterizzazione morfologica, microstrutturale e meccanica (durezza e modulo elastico e correlazione con la microstruttura) dello strato WC-Co HVOF e degli strati PVD;
- Misura della adesione dello strato PVD al substrato HVOF tramite Rockwell C adhesion test e scratch testing;

A seguito della prima campagna di sperimentazione, i cui risultati sono riportati nei capitoli successivi, alcuni nodi progettuali intrinsecamente correlati alla possibile industrializzazione del processo, sono rimasti irrisolti dalla configurazione preliminarmente ipotizzata:

- Adesione dello strato PVD
 - a) Stress residui conseguenti ai processi di deposizione;
 - b) Onerosità della fase di lappatura dello strato WC-Co HVOF;
 - c) Meccanismi di crescita degli strati PVD su substrati eterogenei (WC, Co)
- Costi
 - d) Preparazione di componenti a geometria cilindrica, ipotesi di scale-up e individuazione della massima rugosità ammissibile dello strato HVOF;

Al fine di incrementare l'adesione dello strato superficiale, la **seconda ipotesi progettuale** [2-3] ha essenzialmente introdotto la presenza di uno strato intermedio di

Titanio (**buffer layer** [10]), all'interno di due strati TiN, ottenuti tramite deposizione CAE-PVD, mantenendo ovviamente il sottile strato di ancorante (bond layer) in corrispondenza dell'interfaccia PVD-HVOF.



Figura 5 Seconda ipotesi progettuale

Il concetto ripercorre quanto già ampiamente sviluppato in letteratura, che vede nella realizzazione di sistemi multistrato metallo/ceramico (i.e. Ti/TiN, Cr/CrN [11]) una via efficace per l'incremento di adesione, tenacità e resistenza all'impatto del rivestimento.

Una delle soluzioni proposte consiste nell'introduzione di uno strato di metallo duttile (1-1,5 μ m) ad introdurre una discontinuità microstrutturale e nei meccanismi di crescita dei due strati ad elevata durezza e rigidezza e contemporaneamente fornire deformabilità plastica al sistema e garantire un rilassamento delle tensioni residue conseguenti al processo di deposizione.

Tuttavia a fronte dei benefici riscontrati, la presenza di uno strato duttile comporta generalmente una significativa diminuzione di durezza e resistenza all'usura del sistema, nonché una distribuzione non ottimale degli stress di contatto [10].

Risulta pertanto chiaro come una ottimizzazione di tale sistema rivestito sia ulteriormente necessaria: in particolare la geometria ottimale del sistema (i.e. la posizione e lo spessore dello strato duttile e lo spessore totale del film PVD) che garantisca il minimo stress residuo e il massimo dell'adesione mantenendo il massimo valore possibile di durezza superficiale, non è ancora stata determinata in modo rigoroso.

L'attività di modellazione e sperimentazione della seconda fase del lavoro ha quindi interamente mirato l'attenzione sulla ottimizzazione dello rivestimento multistrato PVD e sul ruolo dell'introduzione del buffer layer di Titanio sulla adesione e proprietà meccaniche e sui meccanismi di cedimento sotto l'azione di sollecitazioni tribologiche.

In particolare, ci si è concentrati sul sistema Ti-TiN, mantenendo gli spessori e le procedure di preparativa per lo strato HVOF WC-Co.

L'attività è stata suddivisa nei seguenti punti:

- Progettazione ed ottimizzazione dello strato superficiale PVD Ti/TiN, basata su simulazione agli elementi finiti degli stati tensionali residui conseguenti ai processi di deposizione: individuazione della posizione e spessore ottimali per due valori di spessore complessivo del riporto (3-6 μm);
- Modellazione analitica della variazione di distribuzione delle tensioni di contatto in condizione di indentazione sferica a seguito dell'introduzione del buffer layer di Titanio;
- Caratterizzazione morfologica e microstrutturale dello strato PVD; analisi FIB-TEM dei meccanismi di crescita degli strati PVD su substrati eterogenei
- > Caratterizzazione meccanica e tribologica dei rivestimenti PVD ottenuti;
- Misura della adesione dello strato PVD al substrato HVOF tramite Rockwell C adhesion test e scratch testing;
- Analisi della influenza della rugosità superficiale dello strato HVOF sulla adesione dello strato superficiale PVD su componenti a geometria cilindrica, e ottimizzazione del rapporto costi/prestazioni.

Nei paragrafi che seguiranno è descritta nel dettaglio l'attività sperimentale ed i risultati conseguiti, ponendo infine l'attenzione sui punti di discussione scientificamente significativi e sugli esiti della ricerca rilevanti dal punto di vista industriale e della commercializzazione del prodotto.

Nonostante la campagna di sperimentazione sia stata articolata in due distinte iterazioni progettuali, molte delle attività (in particolare quelle di caratterizzazione) sono comuni a entrambe le fasi del lavoro; in aggiunta, i rivestimenti realizzati nel corso della prima fase (mostrato PVD su HVOF e substrato Ti6Al4V) sono stati utilizzati come riferimento per il seguito della sperimentazione.

Per questi motivi i risultati ottenuti nelle due fasi sono riportati in parallelo, rendendo possibile un confronto continuo tra le diverse architetture multistrato e le diverse geometrie del substrato (planare o cilindrica) realizzate.

2.2. Attività di modellazione

2.2.1. Modellazione analitica della efficienza meccanica del sistema

Al fine di ottenere una stima semiquantitativa della resistenza alla deformazione plastica e alla applicazione di carichi di contatto del sistema rivestimento in esame è stata effettuata una campagna di simulazioni analitiche della distribuzione delle deformazioni elastiche di contatto sotto l'azione di indentatori sferici a diversa geometria.

Il codice utilizzato (Elastica 3.0, Asmec) utilizza una teoria di Hertz generalizzata (i.e. estesa a termini di ordine superiore per la descrizione delle geometrie e delle deformate) per la soluzione del contatto elastico tra un indentatore sferico ed un semispazio piano, che può essere omogeneo o multistrato (fino a 10 strati).



Figura 6 Schematizzazione concettuale e sistema di coordinate utilizzati nel Software Elastica3.0 Il software fornisce in uscita il raggio di contatto, la distribuzione delle pressioni e degli spostamenti relativi e la distribuzione degli stress sia all'interno del materiale che dell'indentatore, qualora venga ipotizzato deformabile. In ingresso vengono fornite le proprietà elastiche dei vari strati, il raggio di curvatura dell'indentatore e il carico applicato. Fornendo anche il carico di snervamento ed il carico di rottura degli strati è possibile anche calcolare il carico critico di contatto e la pressione critica di contatto che generano incipiente deformazione plastica all'interno della struttura in funzione del raggio di contatto. Si ricorda che la pressione è correlata alla forza di contatto tramite l'area proiettata di contatto, che dipende anche (Hertz) dalle proprietà dei due materiali.

Di fatto tale metodo fornisce una valutazione esatta della resistenza alla deformazione plastica, data dall'eq. (1) nel caso di sistemi omogenei ed isotropi, nel caso complesso di sistemi multistrato, fornendo uno strumento analitico per il confronto delle prestazioni tra le varie configurazioni geometriche del rivestimento ed un indice di progetto molto potente. Il software fornisce anche alcuni moduli per l'ottimizzazione e la progettazione di strutture rivestite; in particolare permette di valutare lo spessore del film minimo per evitare

deformazione plastica del substrato, al variare del raggio di curvatura dell'indentatore.

2.2.2. Modellazione agli elementi finiti

La delaminazione spontanea di rivestimenti sottili PVD è generalmente causata da un elevato campo di stress residui interfacciali risultanti dal processo di deposizione.

Gli stress residui in rivestimenti ottenuti tramite la tecnica di deposizione fisica da fase vapore per arco catodico (CAE-PVD) nascono dal contributo e dalla interazione di due fattori principali: (A) stress termici e (B) stress intrinseci (o di crescita) [12-15].

(A) Gli stress termici si originano dalla differenza di coefficiente di espansione termica (CTE) tra substrato e rivestimento: durante il raffreddamento dalla temperatura di deposizione (T_D) alla temperatura ambiente (T_r) si genera una deformazione differenziata ε che porta ad uno stato di tensione residua dato dalla seguente equazione:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f}\right) \cdot \varepsilon_{th} = \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f}\right) \cdot \int_{T_D}^{T_r} (\alpha_s - \alpha_f) dT \approx \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f}\right) \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_r - T_D)$$
(2)

Dove E_f e v_f rappresentano il modulo di Young ed il rapporto di Poisson del rivestimento;; a_s e a_f sono rispettivamente i coefficienti di espansione termica del substrato e del rivestimento. Da notare come l'approssimazione introdotta nell'eq. (2), coefficienti di espansione termica costanti al variare della temperatura, è generalmente non valida a causa di loro significative variazioni con la temperatura. In aggiunta, l'equazione (2) non prevede alcun gradiente di tensione all'interno del materiale, che invece possono esistere nel caso di rivestimenti spessi, e può quindi considerarsi una stima approssimata dello strato reale di stress nel rivestimento.

I rivestimenti ceramici PVD (i.e. Nitruro di Titanio) sono in genere caratterizzati da stress residui nel piano di compressione a causa del basso coefficiente di dilatazione termica, che aumentano all'aumentare della temperatura di deposizione.

(B) Gli stress residui di crescita si generano a causa della orientazione di crescita cristallografica del rivestimento nel corso della deposizione: la maggior parte dei modelli disponibili in letteratura descrive gli stress di crescita come funzione del flusso di atomi e ioni che impattano il substrato durante la deposizione, e della distribuzione di energia delle specie ioniche che investono il substrato [12].

Usualmente, il campo di stress risultante è approssimativamente calcolato come la somma delle due sorgenti appena descritte:

$$\sigma_{tot} = \sigma_i + \sigma_{th} \tag{3}$$

I rivestimenti CAE-PVD usualmente mostrano uno stato di stress di crescita di forte compressione, che necessariamente comporta elevate tensioni di taglio interfacciali e tensioni normali di trazione in corrispondenza del bordo esterno o di criccature interne.






Figura 9 Componente normale e di taglio dello stress al bordo esterno del campione



Figura 8 Effetto di criccature interfacciali sullo stato di stress residuo (a) prima dell'apertura della cricca (b) dopo l'apertura della cricca: stress normale di trazione indotto, σ_N



Figura 10 Componenti aggiuntive di taglio e normali indotte dalla rugosità dell'interfaccia

L'utilizzo di strati intermedi di Titanio all'interno di sistemi multistrato Ti/TiN può essere efficace per il rilassamento degli stress residui e quindi incrementare l'adesione substratorivestimento; tuttavia la presenza di uno strato deformabile porta anche ad una diminuzione delle proprietà meccaniche di superficie, quali durezza, rigidezza e in alcuni casi resistenza all'usura abrasiva ed adesiva: un processo di ottimizzazione è quindi strettamente necessario.

Anche nel caso di rivestimenti HVOF, o in generale ottenuti per spruzzatura termica, le tensioni residue si generano a partire da due sorgenti fondamentali: (A) stress di tempra (quenching stress), dovuti all'istantanea solidificazione e delle particelle fuse impattanti la superficie, e (B) stress termici dovuti a contrazione termica differenziata [16-18].

(A) gli stress di tempra possono essere valutati, a temperatura ambiente (T_r) tramite la seguente equazione:

$$\sigma_q = E_c^* (T_r) \int_{T_s}^{\beta T_m} \alpha_C (T) dT$$
(4)

 T_m è la temperature di fusione del materiale spruzzato, T_s la temperature di deposizione $E_c^*(T_r)$ è il modulo elastico del rivestimento a temperatura ambiente, determinato

sperimentalmente, e β un fattore di riduzione (approssimativamente 0,6) introdotto per tenere in considerazione fenomeni di rilassamento degli stress quali deformazione plastica o creep. Nel caso di rivestimenti ceramici è stata osservata una significativa discrepanza tra i valori di stress di tempra misurati e quelli calcolati tramite l'eq. (4), essendo I valori sperimentali molto più bassi, probabilmente a causa di fenomeni di criccatura diffusa delle single lamelle dopo l'impatto della gocce con la superficie. Ad esempio, è stato valutato (tramite misure di curvatura in-situ) un valore pari a 10MPa per gli stress di tempra di rivestimenti in allumina ottenuti per termospruzzatura al plasma, a fronte di un valore teorico pari ad alcuni GPa ottenibile tramite l'eq. (4), che può quindi essere considerata valida solo per materiali metallici.

Considerando il sistema duplex HVOF e PVD in esame, è molto probabile che si venga a generare una interazione complessa tra le varie sorgenti di stress residuo analizzate; un modello predittivo per la valutazione qualitativa degli stress e l'ottimizzazione del sistema meccanico in esame può tuttavia essere sviluppato adottando alcune ipotesi semplificative.

L'obiettivo delle simulazioni numeriche di seguito descritte è stato quello di determinare l'influenza della posizione e dello spessore del buffer layer di Titanio sul campo di stress residuo interfacciale che si genera a seguito dei processi di deposizione.

È stato pertanto sviluppato un modello FEM termo-strutturale che a partire dalle temperature di deposizione dei due processi simula il campo di stress residui risultante.

Nel corso delle attività preliminari di modellazione, particolare attenzione è stata dedicata alla scelta del tipo di elemento ed alla modellazione delle interfacce, sviluppando una analisi comparativa tra diversi software commerciali impostando problemi a soluzione nota e studiando la convergenza della soluzione al variare dei parametri di integrazione e di meshatura.

In particolare, è stato osservato come una simulazione termo-strutturale quale quella in esame comporti necessariamente delle deformazioni flessionali a seguito del raffreddamento differenziato dei vari strati: l'utilizzo di elementi rettangolari a funzione di forma lineare è stato pertanto scartato in quanto tali elementi non posseggono gradi di libertà flessionale e portano ad una significativa sovrastima della rigidezza della struttura.





Figura 11(a) Descrizione di uno stato di flessione uniforme per elementi lineari quadratici.

Figura 11(b) Modellazione di un gradiente di stress da parte di elementi di ordine crescente.

In aggiunta, l'utilizzo di funzioni di interpolazione dei risultati di ordine superiore al primo risulta particolarmente utile nella modellazione di forti gradienti di stress, o addirittura discontinuità di stress, prevedibili in corrispondenza delle interfacce tra i vari strati.

Un ulteriore problema di modellazione nasce dalla profonda differenza di spessore tra i vari strati: il problema in esame prevede la presenza di alcuni strati a dimensione submicrometrica in accoppiamento diretto con uno strato spesso (HVOF; 400 μ m) a sua volta su un substrato dalle dimensioni idealmente infinite. Risulta evidente come la capacità di infittimento localizzato della mesh (in accordo con le irregolarità geometriche, di materiale e di stress atteso) sia un parametro fondamentale in questo specifico problema, e che l'utilizzo di elementi lineari a quattro nodi sia insufficiente a questo scopo.

Al termine delle attività preliminari, il software commerciale selezionato è stato Abaqus6.5, a causa delle elevate prestazioni nella modellazione di non-linearità geometriche e di materiale, e della presenza di procedure specifiche per la modellazione di interfacce e superfici.

Il modello realizzato è di tipo assialsimmetrico (figura sottostante) e realizza esattamente la geometria dei campioni reali. Sono state attuate le seguenti modalità di calcolo:

- > Elementi tipo "coupled thermal-structural"
- > Interfacce assunte come perfette
- > Analisi di tipo statico termo-strutturale;
- > Integrazione completa, metodo di Newton-Raphson



Figura 12(a) Modello assialsimmetrica agli elementi finiti realizzato per la simulazione degli stress residui





Figura 12(b) Dettaglio delle interfacce tra gli strati Ti e gli strati TiN. Due elementi quadratici presenti anche all'interno del bond layer.

Figura 12(c) Geometria reale dei campioni

Il processo di meshatura è stato interamente mirato alla corretta modellazione delle interfacce tra materiali, delle discontinuità geometriche e dei gradienti attesi di stress:

- Utilizzo di elementi a otto nodi parabolici (funzioni di forma del secondo ordine) a otto nodi;
- Infittimento della mesh all'interno dello strato HVOF in corrispondenza dell'interfaccia con lo strato PVD;
- > Densità di elementi lungo lo spessore di ogni strato TiN: 6 elementi/µm
- > Due elementi (6 nodi) lungo lo spessore del buffer layer e del bond layer in Titanio;
- Mantenimento rigoroso delle impostazioni di meshatura per ogni modello realizzato (in quanto è dimostrato che due meshature incongruenti, pur se entrambe corrette, possono portare a risultati non confrontabili).

Basandosi su queste impostazioni comuni, e assumendo come riferimento la superficie libero del campione, la posizione del buffer layer (spessore variato tra 100 e 300 nm) è stata variata tra 0,5 e 5,5 μ m, mentre lo spessore dello strato HVOF e quello complessivo del multistrato PVD sono stati fissati a e 6 μ m rispettivamente (nelle figure sottostanti sono riportati alcuni esempi). Per confronto è stato ovviamente prodotto anche un modello di un monostrato TiN dello stesso spessore 6 μ m. Simulazioni del tutto analoghe sono state effettuate assumendo lo spessore totale del film 3 μ m, mantenendo lo spessore dello strato HVOF a 400 μ m. Da notare comunque che il modello realizzato non considera effetti della microstruttura, e quindi le soluzioni nei due casi sono del tutto analoghe.

Considerando che la natura degli stress residui che insorgono in strutture rivestite è particolarmente complessa, essendo dovuta sia a differenze di coefficiente di dilatazione termica tra i cari strati che ad aspetti di natura microstrutturale (stress di crescita, nel caso dei PVD e stress di tempra (quenching stress) nel caso dello HVOF) l'algoritmo risolutivo per la determinazione degli stress non ha potuto evitare alcune ipotesi semplificative:

- Sia lo strato composito WC-Co HVOF che gli strati PVD sono stati considerati meccanicamente omogenei e dal comportamento ortotropo, utilizzando le proprietà meccaniche misurate sperimentalmente nelle varie direzioni tramite prove di microe nano-indentazione.
- > Interfacce assunte come perfette (nessun gradiente di concentrazione);
- > Adesione tra gli strati assunta come perfetta (nessuno scorrimento interfacciale);

Per quanto riguarda il comportamento meccanico degli strati, tutti i modelli hanno avuto i seguenti dati di input (valori riportati in tabella):

- Proprietà dei materiali (in particolare modulo elastico e CTE) considerate anche in funzione della temperatura
- Substrato in Ti6Al4V: comportamento omogeneo ed isotropo crudimento, introducendo per punti la curva di trazione di letteratura.
- Strato WC-Co: comportamento elasto-plastico ideale (no incrudimento), inserendo il valore di modulo elastico misurato sperimentalmente ed un valore per il carico di snervamento stimato a partire dalla durezza misurata;

- Strati TiN: comportamento elastico ideale, inserendo il valore di modulo elastico misurato sperimentalmente;
- Strati in Titanio: comportamento elasto-plastico ideale, inserendo il modulo elastico ed il carico di snervamento del Titanio puro;



Figura 13 (a) Posizione del buffer layer variata tra 0,5 e 5,5 µm, assumendo come zero la superficie libera del campione





Table I.	Proprietà d	ei materiali (Т=	293K)	adottate per	la	modellazione FEM
				,			

		Yield Strength	$CTE [10^{-6} C^{-1}]$	Mechanical
	E [GPA] - V	[MPa]		Behaviour
TiN	545* - 0,25	-	9,4	Perfectly Elastic
WC-17%Co	260/320** - 0.2	1500	5 4 5	Elastic – perfect
WC 17 /000	200/520 0,2	1500	5,45	plastic
Ti6Al4V [26]	114 - 0,35	880	8,6	Plastic Hardening

*Measured by nano-indentation test (Oliver & Pharr method)

**Measured by Knoop microindentation (Marshall model)

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, il vincolo meccanico imposto consiste in un incastro in corrispondenza del bordo inferiore destro del modello, equivalente ad un incastro del bordo inferiore dell'itero disco, viste le condizioni di assialsimmetrica degli elementi. Tale condizione riproduce in modo fedele le condizioni reali di serraggio dei campioni in camera. In aggiunta, essendo il vincolo molto lontano dalla zona di interesse della soluzione si suppone che non abbia particolare influenza sui risultati numerici.

L'algoritmo risolutivo, schematizzato in fig. 14, consiste essenzialmente nella imposizione sequenziale della temperatura di deposizione dei due processi, assumendo gli stress di tempra (nel caso HVOF) e gli stress intrinseci (nel caso PVD) come condizioni iniziali.

La strategia seguita ha mirato alla determinazione accurata degli stress di tipo termico (i.e. conseguenti a dilatazioni termiche differenziate tra gli strati), assumendo come condizioni iniziali i valori di letteratura (misurati sperimentalmente) per gli stress di tempra per la deposizione HVOF e gli stress di crescita per quella PVD.

L'algoritmo seguito è quindi così schematizzato:



Figura 14 Algoritmo seguito per la modellazione FEM degli stress residui

Anche nell'ambito della fase di post-processamento è stata adottata una procedura comune per la presentazione dei risultati in termini della distribuzione delle componenti (a) in piano, (b) normale alla superficie e (c) di taglio delle tensioni residue.

Al fine di mettere in evidenza gli eventuali gradienti di stress lungo lo spessore degli strati, i risultati sono presentati come segue:

- Componente di stress nel piano parallelo alla superficie libera: plot della soluzione in funzione della distanza dalla superficie libera lungo un path di nodi in corrispondenza dell'asse del campione;
- Componente di stress di taglio: plot della soluzione in funzione della distanza dalla superficie libera lungo un path di nodi in corrispondenza dell'asse del campione;
- Componente di stress normale alla superficie: plot della soluzione in funzione della distanza dalla superficie libera lungo un path di nodi in corrispondenza del bordo esterno del campione;

2.3. Risultati dell'attività di modellazione

2.3.1. Modellazione analitica degli stress di contatto

Nella figura 15 sono mostrate le distribuzioni della tensione principale di contatto nel caso di (a) rivestimento monostrato in nitruro di titanio (TiN) su lega Ti6Al4V e (b) rivestimento duplex TiN su strato spesso WC-Co su lega Ti6Al4V.

È molto chiaro come la eccessiva differenza di deformabilità elastica tra substrato in Titanio e rivestimento TiN induca una deformazione flessionale all'interno dello strato PVD ed un conseguente picco di stress all'interfaccia substrato rivestimento; l'inserimento dello strato WC-Co HVOF, a rigidezza intermedia, comporta una significativa riduzione (>50%) del picco di tensione interfacciale.

L'andamento della forza critica di contatto (fig. 15c) mostra come per elevati raggi di contatto la struttura monostrato TiN su Ti6Al4V sia addirittura peggiore della lega di titanio non rivestita; anche in questo caso l'insorgere di tensioni interfacciali rende tale struttura meccanicamente inefficiente.

La resistenza alla deformazione plastica della struttura duplex è invece significativamente superiore per ogni valore di raggio di contatto, e la differenza aumenta all'aumentare dello stesso.





Fig. 15(a) Monostrato 3 μ m PVD TiN su Ti6Al4V (R = 200 μ m – P = 0,1 N)





Fig. 15 (c) Load carrying capacity (carico critico di contatto) dei rivestimenti in esame confrontati con le prestazioni di Ti6Al4V non rivestito

Nella figura 16 è riportato il minimo spessore del film per evitare deformazione plastica nel substrato in funzione del raggio dell'indentatore: è chiaro come nel caso del sistema duplex uno spessore di 5 µm sia sempre sufficiente a garantire l'integrità meccanica del substrato. Da notare che i valori riportati in figura 15 (d) si riferiscono ad un carico applicato di 0,1N; per carichi superiori la differenza di comportamento tra i due sistemi sarebbe ancora superiore.



Fig. 16 Minimo spessore del film per evitare deformazione plastica nel substrato nel caso dei due sistemi in esame

Verificata la maggiore efficienza meccanica per carichi di contatto della struttura duplex in esame, è ora utile analizzare l'influenza della presenza del buffer layer di Titanio sulla distribuzione degli stress di contatto.

A tal fine, sono state modellate una serie di configurazioni variando la posizione del buffer layer di Titanio tra 0,5 e 5,5 μ m rispetto alla superficie libera, mentre lo spessore dello strato HVOF e quello complessivo del multistrato PVD sono stati fissati a 400 μ m e 6 μ m rispettivamente.

Come mostrato nelle figure 17(a-f) la presenza del buffer layer di titanio ha effetti contrastanti sulla modifica dello stato di stress; si ha infatti che:

- viene sistematicamente introdotto un picco di stress aggiuntivo, probabilmente per il fatto che lo strato duttile di titanio funge da *cuscino* aumentando la deformazione flessionale dello strato esterno in Nitruro;
- (ii) il valore di stress massimo all'interfaccia cala leggermente rispetto al monostrato TiN (fig. 17a) solo se lo strato è posto nella parte inferiore dello strato TiN, mentre sale notevolmente se posto sulla parte superiore e vicino alla superficie libera (fig. 17g).
- (iii) Come evidenziato in fig. 17g, un aumento dello spessore dello strato TiN ha sempre un effetto negativo sulla distribuzione degli stress di contatto, a causa della amplificazione dell'effetto *cuscino* precedentemente descritto.



Fig. 17(a) Monostrato TiN su WC-Co HVOF $R = 200 \ \mu m - P = 0.1 \ N$



Fig. 17(c) Posizione buffer layer 4 μ m dalla superficie R = 200 μ m – P = 0,1 N



Fig. 17(e) Posizione buffer layer 2 μ m dalla superficie R = 200 μ m – P = 0,1 N 800 \pm



Fig. 17(b) Posizione buffer layer 5 μm dalla superficie R = 200 μm – P = 0,1 N



Fig. 17(d) Posizione buffer layer 3 μm dalla superficie R = 200 μm – P = 0,1 N



Fig. 17(f) Posizione buffer layer 1 μ m dalla superficie R = 200 μ m – P = 0,1 N



Fig. 18 Influenza della posizione del buffer layer sul valore di picco degli stress di contatto (1st principal)



Fig. 19 Influenza dello spessore del buffer layer sul valore di picco degli stress di contatto (1st principal)

A termine della attività di modellazione analitica sono state quindi ottenute le seguenti informazioni di progetto:

- La struttura composta da un monostrato di TiN su substrato Ti6Al4V risulta meccanicamente inefficiente nel caso di carichi puntuali di contatto; in particolare, si ha la presenza di un picco di stress interfacciale dovuto alla eccessiva differenza di rigidezza tra rivestimento e substrato.
- L'interposizione dello strato WC-Co HVOF a maggiore durezza e rigidezza comporta un significativo miglioramento della distribuzione degli stress di contatto, con una riduzione del picco di stress interfacciale;
- La posizione di un eventuale strato buffer di Titanio ha effetti positivi sul campo di stress di contatto solo se posto nella parte inferiore dello strato PVD;
- Lo spessore dello strato PVD ha sempre effetti negativi e deve essere quindi il minimo possibile;

2.3.2. Modellazione agli elementi finiti degli stress residui e ottimizzazione della struttura multistrato

Nella figura 20 sono riportati i risultati delle modellazioni FEM, in termini delle tre componenti significative di stress residuo: in-piano, normale alla superficie, e di taglio.

Nella colonna di sinistra, sono riportati i risultati nel caso del monostrato TiN, mentre in quella di destra i risultati per una delle configurazioni multistrato Ti/TiN (ovviamente quella che poi è risultata ottimale).

È chiaro come il modello preveda in ogni caso un forte stato di compressione nel piano del rivestimento, in accordo con quanto misurato sperimentalmente tramite XRD (metodo $\sin^2\psi$); la componente di taglio e normale alla superficie prevedono invece un picco in trazione in corrispondenza della interfaccia substrato/rivestimento. Da notare come tale picco di stress sia posizionato all'interno dello strato PVD, e non esattamente all'interfaccia. Inizialmente è stato ipotizzato che ciò fosse dovuto ad un inadeguato infittimento della mesh all'interfaccia, ma dopo alcuni run di verifica è stato appurato come la griglia adottata fosse sufficiente a garantire una soluzione indipendente da ulteriori infittimenti.

Una rapida verifica della bontà del modello può essere fatta osservando che il valore di stress normale in corrispondenza della superficie libera è zero; il valore di stress normale sale fino ad arrivare ad un massimo all'interno dello strato interno TiN in corrispondenza dell'interfaccia; tale Massimo è significativamente ridotto dalla presenza del buffer layer di Titanio: dal punto di vista fisico ciò può essere spiegato in termini di deformazione plastica dello strato duttili e conseguente riarrangiamento del campo di tensioni residue.



Fig. 20 (a) Monostrato TiN 6 µm Stress residuo in piano (path di nodi sull'asse del disco)







Nella figure successive sono invece riportati il valore del picco di stress normale e di taglio al variare della posizione del buffer layer di Titanio (per uno spessore di 200 nm, fig. 21) e del suo spessore (per tre posizioni diverse dello strato medesimo).

È evidente come il valore del massimo stress interfacciale sia funzione significativa della posizione dello strato buffer di Titanio, mostrando un minimo se posizionato a 4,5 µm dalla superficie libera (essendo lo spessore totale 6 µm). Tale risultato può essere interpretato considerando la natura del gradiente di stress all'interno dello strato PVD: se le tensioni residue crescono in prossimità dell'interfaccia HVOF-PVD è chiaro come l'efficacia di uno strato duttile sarà molto maggiore qualora esso sia posizionato nella zona inferiore dello spessore del rivestimento. Tuttavia, è anche evidente come uno strato duttile posto troppo in prossimità dell'interfaccia comporti un aumento del picco di stress all'interno del TiN, probabilmente a causa di eccessiva deformazione plastica dei due strati Ti.

Si può quindi concludere come esista una posizione di ottimo dello strato intermedio di Titanio, che comporta il minimo sia della tensione normale al bordo del campione che della tensione di taglio (le due componenti che spesso sono causa di delaminazione spontanea del rivestimento).

Osservando l'andamento in fig. 61, si può osservare come lo spessore dello strato buffer di Titanio contribuisca in ogni caso alla riduzione del picco di stress interfacciale, anche se la sua efficacia è significativamente maggiore quando posizionato nella parte inferiore del rivestimento (ovvero nella posizione di ottimo): come uno strato di 400 μ m in posizione non ottimizzata è molto meno efficace di 100 μ m in posizione ottimale.

L'efficacia del buffer layer è quindi influenzata innanzitutto dalla sua posizione e secondariamente dallo spessore;



Fig. 21 Picco di stress interfacciale al variare della posizione del buffer layer di Titanio



Fig. 22 Influenza dello spessore e della posizione del buffer layer sul massimo stress normale all'interfaccia

Da notare anche che risultati del tutto analoghi sono stati ottenuti nel caso di spessore totale del rivestimento pari a $3\mu m$ (non riportati per brevità) e $6\mu m$; ciò è probabilmente dovuto al fatto che il modello realizzato non tiene conto di aspetti microstrutturali.

2.3.3. Breve discussione e conclusioni della attività di modellazione e pianificazione delle attività di deposizione

Le attività di modellazione analitica e agli elementi finiti hanno fornito informazioni particolarmente utili ai fini della corretta progettazione della struttura rivestita in esame, mostrando aspetti contrastanti ed evidenziato la necessità di un processo di ottimizzazione. In particolare è utili ricordare i punti significativi:

- Dalla modellazione analitica è emerso come il ruolo dello strato WC-Co HVOF sia fondamentale per l'incremento della rigidezza e della resistenza alla deformazione plastica del sistema;
- D'altro canto, è stato osservato come la presenza di uno strato intermedio di Titanio non porti ad una distribuzione ottimale degli stress di contatto, e come un aumento eccessivo di spessore di tale strato comporti l'insorgere di picchi si stress di contatto sicuramente nocivi alla efficienza meccanica del sistema;
- Le simulazioni agli elementi finiti delle tensioni residue all'interno dello strato PVD hanno mostrato come la presenza di uno strato buffer di titanio comporti una diminuzione dei picchi di stress interfacciali, ma anche che tale diminuzione sia fortemente funzione della posizione dello strato medesimo;
- È stato quindi possibile individuare la posizione ottimale dello strato buffer di Titanio sia per uno spessore di 3 μm che 6 μm dello strato PVD.

A seguito di queste considerazioni si è pertanto deciso di ridurre al minimo lo spessore del buffer layer (anche per non incorrere in una eccessiva diminuzione di durezza superficiale), e di adottare la geometria ottimizzata suggerita dalle simulazioni FEM.

Sono stati pertanto realizzate le seguenti classi differenti di campioni:

- Un campione multistrato Ti/TiN, spessore totale 3 μm, dalla configurazione ottimale prevista dalle simulazioni FEM su strato HVOF 400 μm e su substrato Ti6Al4V planare.
- Un campione multistrato Ti/TiN, spessore totale 6 μm, dalla configurazione ottimale prevista dalle simulazioni FEM su strato HVOF 400 μm e su substrato Ti6Al4V planare.
- Un campione multistrato Ti/TiN, spessore totale 6 µm, dalla configurazione ottimale prevista dalle simulazioni FEM su strato HVOF 400 µm e su substrato Ti6Al4V planare, geometria del substrato sia planare che cilindrica;
- Un campione monostrato TiN (4 μm, per analisi comparative) su strato HVOF 400 μm e su substrato Ti6Al4V (per avere informazioni comparative), geometria del substrato planare.

I campioni realizzati sono riassunti nella seguente tabella:

Codice	Geometria del substrato	Spessore HVOF [µm]	Rugosità superficiale <u>nominale</u> HVOF [µm]	Spessore nominale complessivo PVD [µm]	Spessore bond layer (Ti) [nm]	Spessore buffer layer [nm] e sua posizione dall'interfaccia [µm]
PB4Ra1	Piano	400	0,02	4	50	monostrato TiN
PM3Ra1	Piano	400	0,02	3,1	50	100 ; 0,8
PM6Ra1	Piano	400	0,02	6,2	50	200 ; 1,5
CM6Ra1	Cilindrico	400	0,02	6,2	50	200 ; 1,5
CM6Ra2	Cilindrico	400	0,05	6,2	50	200 ; 1,5
CM6Ra3	Cilindrico	400	0,1	6,2	50	200 ; 1,5

I codici adottati per ogni campione prodotto individuano univocamente le caratteristiche dello stesso: la prima lettera definisce la geometria(**P**: planare, **C**: cilindrica); la seconda lettera l'architettura dello strato PVD (**B**: Bulk, **M**: multistrato ottimizzato); la cifra successiva indica lo spessore complessivo dello strato PVD; gli ultimi simboli individuano i tre livelli di rugosità (**Ra1, Ra2, Ra3**).

Nel proseguo di questo documento ci si riferirà sempre a tale codificazione.

In aggiunta ai campioni sopra elencati sono stati realizzati due ulteriori campioni di controllo:

- Un campione multistrato Ti/TiN, dalla configurazione ottimale prevista dalle simulazioni FEM, direttamente su substrato Ti6Al4V planare (per avere informazioni comparative): Codice **Rif-1**
- Un campione caratterizzato dal solo strato HVOF 400 µm (per avere informazioni comparative): Codice **Rif-2**

La rugosità prevista dello strato HVOF è stata deliberatamente variata per i campioni a geometria cilindrica da una massimo di 0,1 μ m (tipico di un processo industriale di rettifica) ad un minimo di 0,02 (tipico di un processo di lucidatura), al fine di valutare l'influenza del grado di finitura del substrato sulla adesione dei rivestimenti PVD.

Da notare che la fase di lappatura dello strato HVOF rappresenta il passo a costo maggiore dell'intero processo, ed una sua ottimizzazione è fondamentale per una eventuale industrializzazione del prodotto.

A questo punto è necessario qualche breve commento sulla consistenza del modello agli elementi finiti proposto.

È chiaro come ai fini di una completa validazione sperimentale del modello sviluppato sia necessario l'utilizzo di una tecnica sperimentale per la misura di gradienti di stress residui all'interno di spessori molto sottili.

Allo stato attuale esistono alcune tecniche in fase di sperimentazione, tutte basate sul principio della diffrazione ai raggi x (metodo del $sin^2\psi$) [19-21].

Genzel [19] ha analizzato gradienti di stress all'interno di strati PVD in Nitruro di Titanio, utilizzando una strumentazione XRD implementata e sviluppando un metodo innovativo, denominato Scattering vector method, in cui il profilo in sezione delle distanze tra i piani reticolari è misurato ruotando gradatamente il campione su un piano ortogonale al vettore di scattering della radiazione x incidente: dalla misura della spaziatura dei piani si ricava il valore di stress residuo alle varie profondità: i risultati ottenuti da Genzel su un rivestimento TiN prevedono uno stress residuo pari a (-5 \pm 0,15 GPa), decrescente verso l'interfaccia, in buo accordo con quanto previsto dalle presenti simulazioni.

In aggiunta, Pantleon et Al. [20] hanno usato tecniche GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) per la rimozione controllata di strati superficiali e la successiva misura di stress tramite XRD- $sin^2\psi$, ed hanno ricavato il profilo di stress nel piano per rivestimenti TiN CVD: i risultati ottenuti sono fortemente in accordo con quanto ottenuto dalle presenti simulazioni, come mostrato dalle seguenti figure:



In ogni modo, le simulazioni presentate rimangono una stima qualitativa dello stress residuo all'interno di strutture multistrato, e sono state effettuate con il solo obiettivo di ottenere informazioni comparative tra diverse configurazioni (i.e. distribuzione degli strati) della struttura in esame.

2.4. Attività sperimentale

2.4.1. Preparazione dei campioni e deposizione dei rivestimenti

Basandosi sui risultati delle simulazioni, i rivestimenti duplex in esame sono stati prodotti tramite deposizione successiva di uno strato termospruzzato WC-17%Co HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) seguito dalla deposizione PVD per arco catodico (CAE-PVD) del rivestimento multistrato Ti/TiN (geometria dei substrati dischi piani d = 10 mm, cilindri ϕ = 20 mm).

La deposizione dello strato HVOF è stata realizzata utilizzando una torcia commerciale JP-5000 Hobart-Tafa a combustibile liquido, impiegando una polvere commerciale WC-17%wt Co ed i parametri di processo riportati nella seguente tabella , che sono comuni a tutti i rivestimenti realizzati. Lo spessore del rivestimento è determinato in termini di numero di passate della torcia a seguito di calibrazione su campioni di riferimento e verifica tramite misura al microscopio ottico su sezione lucidata. Lo spessore nominale del rivestimento ottenuto è 500 μ m, poi portati in modo controllato a 400 μ m nel corso della fase di rettifica e lucidatura descritta di seguito.

Working	Oxygen	Kerosene	Work
distance		ratio	temperature
380 mm	16∙10 ⁻² m³/s	7,57∙10 ⁻⁶ m³/s	400°c

	Tabella II	parametri	di	deposizione	HVOF
--	------------	-----------	----	-------------	------

La microstruttura dei rivestimenti prodotti è stata analizzata tramite osservazione al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM)., mentre la porosità residua del rivestimento è stata valutata tramite tecniche di analisi di immagine sulle micrografie ottenute.



La fase di lucidatura dello strato HVOF rappresenta il passo critico dell'intero processo, sia dal punto di vista dell'ottimizzazione della adesione dello strato PVD, che dal punto di vista dei costi del processo, della sua fattibilità e possibilità di commercializzazione a livello industriale.

A questo proposito, è stata messa a punto una procedura su scala di laboratorio, unicamente mirata alla qualità di finitura ed al controllo della rugosità finale e dello spessore del rivestimento; l'obiettivo finale è stato l'ottenimento di una rugosità massima $R_a = 0,02 \ \mu m$ senza danneggiamento visibile della superficie.

Il problema principale consiste nella natura lamellare dello strato termospuzzato e nella sua porosità residua (dell'ordine dello 1-2% per rivestimenti HVOF); la presenza di difetti interlamellari e di pori rende molto probabile un danneggiamento eccessivo del rivestimento qualora si utilizzassero carte abrasive tradizionali (sia a base SiC che diamante) caratterizzate da particelle abrasive libere. A conferma di ciò è stata effettuata una campagna preliminare di lucidatura con carte e panni tradizionali, in cui è stato evidente come le particelle di abrasivo strappassero violentemente grosse porzioni di materiale, senza riuscire a ridurre e/o controllare la rugosità della superficie.

La soluzione doveva quindi essere cercata in un sistema che non rilasciasse particelle abrasive nel corso del processo di lappatura, ed è stata individuata nell'utilizzo di film polimerici diamantati (3M, figura 25(a)) che sono essenzialmente caratterizzati da particelle di diamante immerse e ancorate all'interno di una matrice polimerica, che funge da supporto e vincolo alle particelle stesse. Nel corso di un generico processo di lucidatura, la pellicola diamantata non rilascia particelle abrasive, mentre eventuali detriti di lucidatura non rimangono attaccati alla superficie e possono essere rapidamente rimossi tramite lavaggio in acqua. In aggiunta, la necessità di controllo sul carico applicato e sullo spessore del rivestimento finale (400 μ m di progetto) è stato adottato un manual-grinder (usualmente utilizzato per l'assottigliamento controllato di campioni TEM) modificato appositamente per l'utilizzo sui film polimerici 3M tramite l'utilizzo di piedini in teflon che minimizzassero il degrado dello stesso nel corso della lucidatura, fig 25(c-d).



Fig. 25(a) film polimerici diamantati utilizzati per il processo di lucidatura dello strato HVOF



Fig. 25(c) Manual grinder adottato per il controllo del carico applicato e dello spessore rettificato



Fig. 25(b) Lucidatura manuale di componenti cilindrici



Fig. 25(d) Configurazione modificata del manual grinder adottato per il suo utilizzo su film polimerici diamantati

La sequenza di grane utilizzate ed i tempi per ogni grana sono riportate nella tabella III. È significativo come tale procedura abbia consentito di minimizzare i tempi di permanenza ad ogni livello, riducendo ulteriormente il grado di danneggiamento della superficie.

	-	-				
Lapping film size	30µm	15µm	3µm	1µm	0,5µm	0,1µm
Time	120s	60s	30s	30s	20s	20s
Load applied	20N	20N	10N	10N	5	5

Tabella III Sequenza adottata per la procedura di lucidatura dello strato HVOF

La sequenza sviluppata è stata applicata a anche a campioni a geometria cilindrica rivestiti, utilizzato un tornio commerciale per il montaggio del pezzo e applicando manualmente i panni sulla superficie nel corso della rotazione. Parallelamente è stata pianificata una procedura di lucidatura su scala industriale, realizzata in officina meccanica, in modo da avere informazioni comparative rispetto al processo di laboratorio. Tramite l'utilizzo di strumenti da rettifica industriali sono stati realizzati vari campioni a rugosità crescente.

La rugosità risultante dei rivestimenti HVOF è stata misurata tramite profilometria a contatto, area 3x3 mm², ovviamente seguita da un processo di analisi dei profili, consistente in (i) sottrazione della geometria cilindrica della superficie, (ii) analisi statistica di tutti i profili ed estrazione del profilo significativo, (iii) filtrazione dell'ondulosità, (iv) calcolo dei parametri di rugosità.

In particolare è stato preventivato di realizzare campioni alla rugosità minima di progetto (i.e. $R_a = 0,02 \ \mu m$), ma anche campioni a rugosità crescenti ($R_a = 0,05 \ \mu m$ e $R_a = 0,1 \ \mu m$), onde valutare l'efficacia (i.e. adesione) dello strato PVD su superfici non lucidate a specchio, ma dalla finitura tipica di un processo di rettifica industriale, comunque necessario. Le informazioni ottenute sono anche state particolarmente utili per una analisi dei costi e della fattibilità del processo.

	Pressure [Pa]	Deposition Temperature [°C]	Bias [V]	Current [A]
TiN layers	1,5	450	135	50
Ti buffer- and bond-layer	0,8	450	135	50

Tabella IV. Parametri di processo per la deposizione degli strati PVD

I campioni così ottenuti sono stati sottoposti ai processi industriali standard di pulizia superficiale e quindi inseriti nella camera di deposizione CAE-PVD.

La deposizione degli strati PVD è stata effettuata utilizzando dei parametri standard per tutti i rivestimenti prodotti, riportati nella tabella IV. Le varie configurazioni di progetto, descritte in precedenza sono state ottenute variando i tempi di permanenza in camera, dopo attenta calibrazione della stessa. Ovviamente la deposizione di Titanio metallico o TiN è data dalla presenza in camera di gas inerte (argon) o Azoto. Anche in questo caso gli spessori dei singoli strati (verificati ampiamente a posteriori) sono determinati conoscendo le curve di calibrazione dell'impianto di deposizione.

2.4.2. Morfologia e microstruttura dei rivestimenti

La caratterizzazione morfologica del rivestimento duplex prodotto (spessori degli strati, difettosità superficiale e in sezione, microstruttura e dimensione dei grani, analisi delle interfacce) è stata effettuata utilizzando tecnologie di microscopia ottica, di microscopia elettronica a scansione (SEM, FEI XL-30) e di microscopia a doppio fascio (FIB-SEM, FEI Helios NanoLab).

Tecniche di microscopia a fascio ionico (FIB) sono state anche utilizzate per la preparazione di lamelle trasparenti agli elettroni; la caratterizzazione microstrutturale è stata pertanto completata da osservazioni in situ-STEM della morfologia delle interfacce e del ruolo del buffer layer di Titanio nella interruzione della crescita degli strati TiN, e una analisi TEM (FEI CM 120) dei meccanismi di crescita degli strati PVD sul substrato composito HVOF: sono state analizzate le microstrutture del bond layer di Titanio cresciuto su grani di carburo (WC) e su grani di metallo (Co), con l'obiettivo di evidenziare eventuali differenze nei meccanismi di crescita degli strati. L'analisi TEM è stata accompagnata da misurae di diffrazione elettronica (SAED) mirate alla analisi della struttura (i.e. grado di cristallinità, reticolo cristallino e presenza di tessiture) nei vari strati componenti il rivestimento PVD.

Tutti i microscopi utilizzati sono disponibili presso il laboratorio LIME dell'università di Roma Tre.

2.4.3. Proprietà meccaniche dei rivestimenti

L'adesione dello strato PVD è stata valutata quantitativamente tramite misure di scratch test (ISO EN 1071-3), che permette di valutare i carichi critici di primo cedimento coesivo (L_{C1}) , primo cedimento adesivo a bordo traccia (L_{C2}) e delaminazione finale a centro traccia (L_{C3}) del rivestimento.

Le prove sono state effettuate utilizzando uno strumento commerciale (CSM Revetest) di ultima generazione, disponibile presso il laboratorio LIME dell'università di Roma Tre, adottando i seguenti parametri (in accordo con la normativa europea UNI EN 1071-03): configurazione PLST (Progressive Loading Scratch Testing),indentatore Rockwell C, velocità della tavola 10 mm/min, velocità di carico 100 N/min.

L'individuazione dei carichi critici è stata effettuata tramite i sensori di forza di attrito ed emissione acustica disponibili sullo strumento, e tramite osservazioni al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM).

L'adesione e la resistenza alla deformazione plastica degli strati PVD è stata anche valutata in modo semiquantitativo tramite Rockwell C adhesion test (in accordo con la normativa UNI EN 1071-08): tale tecnica è basata su analisi di immagine di impronte di macrodurezza HRC (indentatore *sfero-conico*, R = 200 μ m, carico 1471 N) e studio del comportamento a frattura del rivestimento in riferimento a delle classi di adesione standard (quattro nella normativa citata).

La durezza intrinseca e il modulo elastico del rivestimento PVD è stata valutata tramite nanoindentazione (MTS G200 Nano Indenter, conforme alle norme ISO 14577-1;4, disponibile presso il laboratorio LIME), adottando i seguenti parametri di prova: indentatore Berkovich, modalità CSM (Continous Stiffness Measurement), constant strain rate 0,05 s⁻¹, massima profondità di indentazione 500nm, massimo drift termico ammesso 0,05 nm/s, rapporto di Poisson 0,25 (da letteratura per il Nitruro di Titanio). La calibrazione della funzione d'area e della rigidezza dello strumento è stata effettuata prima di ogni serie di test tramite indentazioni su campione standard in Fused Silica.

Da notare come l'analisi delle proprietà meccaniche superficiali tramite nanoindentazione permette di ottenere, nel caso di rivestimenti sottili, dati privi di artefatti dovuti alla presenza del substrato (profondità di indentazione \leq 10 volte lo spessore del film).

Deve essere infine considerato che il raggio di curvatura reale dell'apice dell'indentatore (in genere 30-50 nm) induce un errore, che e' in genere ben corretto dalle procedure di calibrazione su Silica, ma che comunque lascia una certa incertezza nei primi 10-20 nm della prova di indentazione, in cui non si ha un regime plastico perfettamente sviluppato: in questo tratto della prova si dovrebbe modellare il problema come un contatto elastoplastico tra una sfera (di raggio 20-30 nm) e un semipiano. Per tutti questi motivi, i dati presentati sono da considerarsi affidabili per un profondità di indentazione \geq 30 nm.

Per questo motivo i risultati sono presentati sia come funzione della profondità di indentazione, in cui è possibile discernere l'entità dell'influenza del substrato, sia come media nell'intervallo 50-200 nm, in cui si è ragionevolmente certi che almeno i valori di durezza non siano influenzati dalle proprietà del substrato.

La durezza composita del rivestimento duplex (PVD + HVOF) è stata misurata tramite prove di microindentazione Vickers standard (ASTM E384, microdurometro Mitutoyo HM-124, disponibile presso il laboratorio LIME), carichi applicati 0,05-2 N. Le impronte realizzate a basso carico (<0,1 N) sono state analizzate tramite tecniche di microscopia a forza atomica (AFM).

La durezza intrinseca del rivestimento è stata infine valutata a partire dai valori di microdurezza composita misurati, tramite l'applicazione dei modelli di Jonsson-Hogmark [22] e di Chicot-Lesage [23] ; considerando che lo spessore dello strato HVOF (400 μ m) è significativamente superiore alla profondità di indentazione tipica a questi carichi (in genere < 20 μ m), si è trascurato l'effetto del substrato in Ti-6Al-4V sui valori di durezza composita.

Il modulo elastico del rivestimento HVOF è stato calcolato tramite l'applicazione del modello di Marshall [24-25] su prove di indentazione Knoop (carico applicato 500 gf, in modo da

127

evitare effetti di scala dovuti alla microstruttura) realizzate in direzione parallela e ortogonale alla superficie libera del campione: l'obiettivo di tali misure è stato anche quello di valutare l'anisotropia meccanica del rivestimento (possibile per strati termospruzzati).

La durezza e la curva di indentation size effect [27] del rivestimento HVOF è stata invece valutata tramite prove di microindentazione Vickers (carichi applicati 0,1-10 N).

La resistenza all'usura del rivestimento Duplex è stata infine valutata tramite pin-on-disk test (ASTM G99-05) in aria, adottando i seguenti parametri: Il calcolo del volume abraso è stato effettuato tramite profilometria a contatto e la velocità di usura è stata calcolata utilizzando la relazione classica di Archard.

2.5. Risultati e discussione

2.5.1. Deposizione dei rivestimenti e procedure di preparativa

La seguente tabella riassume i rivestimenti prodotti e riporta gli spessori di singoli strati misurati (SEM) e le rugosità dello strato HVOF misurate tramite profilometria a contatto.

Sono stati prodotte due classi di campioni a geometria planare (monostrato TiN e multistrato ottimizzato Ti/TiN) e tre classi di campioni a geometria cilindrica (multistrato Ti/TiN su substrati HVOF a valori crescenti di rugosità superficiale). I codici di riferimento assegnati ai vari campioni verranno adottati anche nel seguito del presente documento.

Sample Substrate		HVOE	HVOF	PVD	Ti bond-	Ti buffer-layer
	thickness	surface	coating	layer	thickness [nm]	
code	geometry	[um]	roughness	thickness	thickness	and
		[μπ]	[µm]	[µm]	[nm]	position [µm]
PBRa1	Planar	400	0,013	4	50	Bulk TiN
PMRa1	Planar	400	0,013	6	50	200;1,5
CMRa1	Cylindrical	400	0,016	6	50	200;1,5
CMRa2	Cylindrical	400	0,052	6	50	200;1,5
CMRa3	Cylindrical	400	0,068	6	50	200; 1,5

Tabella V Riassunto dei rivestimenti prodotti

La morfologia dello strato WC-Co, analizzata tramite microscopia ottica in riflessione, ha mostrato un livello di porosità dell'ordine dello 1,5-2%, spessori conformi con i valori nominali e una discreta omogeneità dell'interfaccia con il substrato Ti6Al4V, come mostrato nelle figure 26-27, in cui vi è già un buon contrasto delle fasi presenti (particelle scure: Carburo di Tungsteno; matrice chiara: Cobalto).

Nelle figure 28-29 sono mostrati alcuni dettagli della caratterizzazione meccanica effettuata sullo strato HVOF WC-Co. Nel caso di una materiale fortemente eterogeneo come il composito WC-Co in esame, la scelta opportuna del volume di interazione tra la sonda nel nostro caso l'indentatore) e la struttura (nel nostro caso il rivestimento composito) è fortemente significativo nella corretta determinazione delle proprietà composite.

Nel caso delle misure di durezza Vickers e Knoop, è stato selezionato un carico applicato di 3 N e 5 N rispettivamente, in modo da avere una profondità di indentazione simile in ogni caso e quindi un volume di interazione confrontabile.

Si ricorda che i dati ottenuti sono stati utilizzati in feedback all'interno delle simulazioni numeriche ed analitiche; risulta quindi corretto puntare l'attenzione sulle proprietà composite macroscopiche, in quanto in nessuno dei passi della simulazione sono stati presi in considerazione aspetti microstrutturali.

È notevole come sia stata riscontrata una decisa anisotropia meccanica del film HVOF, che nasce probabilmente dalla forte anisotropia geometrica del processo di spruzzatura del rivestimento e dalla risultante natura lamellare; tale aspetto è stato preso in considerazione anche all'interno delle simulazioni agli elementi finiti. Le proprietà meccaniche dello strato HVOF sono riassunte nella tabella V.



Tabella V proprietà morfologiche e meccaniche dello strato HVOF

	Units	HVOF WC-17%Co
Mean thickness (OM measurement)	[µm]	400 ± 20
Mean porosity (OM and Image Analysis)	%	1,7
Hardness Vickers 300gf	[GPa]	$11,09 \pm 0,74$
Hardness Knoop 500 gf	[GPa]	$11,20 \pm 0,31$
Parallel to surface Young's modulus measured	[GPa]	322,00 ± 15,20
by Knoop Indentation (Marshall model)		
Normal to surface Young's modulus measured	[GPa]	258 80 + 49 19
by Knoop indentation (Marshall model)		230,00 = 49,19

La procedura di lappatura sviluppata per lo strato HVOF (R_a riportate in tabella III) si è rilevata particolarmente efficace, soprattutto a fronte dei risultati iniziali ottenuti con procedure tradizionali; le micrografie SEM riportate in fig. 30-31 mostrano chiaramente come la superficie dello strato HVOF sia assolutamente priva di punti di cedimento (di notano unicamente i pori) e anche agli alti ingrandimenti si noti una estrema uniformità dei solchi di lappatura, che provengono unicamente dall'ultimo film polimerico utilizzato (0,05 µm). Tale risultato è fondamentale per la successiva deposizione PVD, ed è dovuto essenzialmente all'utilizzo dei film polimerici diamantati, che permettono una usura controllata del materiale senza la possibilità di interazione tra particelle libere di diamante e la porosità del materiale; da notare inoltre che il processo dura meno di cinque minuti e garantisce risultati riproducibili, ed è pertanto alquanto efficiente.



È ovvio che i limiti risiedono nel fatto che si tratta di una procedura di laboratorio e difficilmente scalabile a livello industriale; la sperimentazione ha anche mostrato come l'efficacia della procedura manuale sia significativamente minore su campioni cilindrici.

L'utilizzo di una procedura industriale si è quindi mostrato necessario per una valutazione della fattibilità del processo.

Nelle figure seguenti sono mostrati i campioni cilindrici lucidati a vari livelli di rugosità finale tramite tecniche di rettifica industriale, ed i risultati delle profilometro sui campioni stessi

Le rugosità misurate (riportate in tabella V) sono perfettamente in accordo con quelle di progetto e la qualità superficiale dei campioni è paragonabile con quella dei campioni preparati in laboratorio.

Tuttavia, è possibile notare come (i) la rugosità minima ottenibile dal processo industriale sia leggermente inferiore rispetto a quella ottenuta in laboratorio, (ii) i cilindri rettificati in officina mostrino una tessitura superficiale (che non può essere un artefatto di scansione, che è avvenuta in direzione ad essa ortogonale) dovuta probabilmente al processo di sgrossatura che ha preceduto la lucidatura vera e propria, e che rende anisotropa la superficie.



I rivestimenti duplex prodotti a seguito della deposizione PVD sono mostrati nella figura 36. Nelle micrografie successive sono mostrati i rivestimenti PVD ottenuti: la struttura multistrato Ti/TiN (fig. 37-38) e quella monostrato TiN sono visibili e gli spessori confermano con precisione i valori di progetto.

Nel caso di sezioni ottenute per frattura in azoto liquido, la presenza e l'estensione di cricche all'interfaccia è una stima qualitativa della adesione del rivestimento.

In questo caso è molto chiaro come il rivestimento multistrato Ti/TiN prodotto non mostri alcun cedimento interfacciale, mentre alcuni isolati cedimenti sono visibili nel caso di monostrato TiN.



Fig. 36 Campioni finali realizzati



Fig. 37 (c) PB4Ra1Fig. 37 (d) PB4Ra1Figura 37 Fratture in azoto liquido, campioni PM6Ra1 (a-b) e PM6Ra1 (c-d) . Osservazioni SEM (SE, 20kV)

La microstruttura dei rivestimenti, la cui natura colonnare è già visibile dalle fratture in azoto liquido, emerge chiaramente dalle osservazioni di sezioni FIB, riportate di seguito.

Il rivestimento monostrato TiN è caratterizzato da una microstruttura fortemente colonnare (a indice di forte orientazione preferenziale) e grossolana, essendo le dimensioni massime dei cristalliti dell'ordine dei 400 nm. In figura 38(b) è anche mostrato un chiaro esempio dell'efficacia del processo di lappatura dello strato HVOF: è visibile un difetto sub-superficiale che è stato coperto dalla deformazione plastica del cobalto nel corso della lappatura, mantenendo pressoché perfetta la superficie; altri lavori disponibili in letteratura [28] in cui

erano state seguite procedure tradizionali hanno dato risultati molto meno soddisfacenti in termini di integrità superficiale del WC-Co.

Il rivestimento multistrato Ti/TiN è invece caratterizzato da una microstruttura più fine, ed è molto chiaro che esista una soluzione di continuità in corrispondenza del buffer layer, che favorisce la rinucleazione dei grani in TiN, ed una conseguente microstruttura molto più fine rispetto al monostrato.

Tale aspetto non è stato previsto dalle simulazioni e aggiunge un punto significativo di discussione sulla funzione dello strato buffer di titanio, che contribuisce anche a modulare la microstruttura limitando l'accrescimento eccessivo dei grani: è possibile che tale aspetto abbia una influenza diretta sulla adesione del film al substrato.

Da considerare inoltre come la presenza di una ulteriore interfaccia meccanica e microstrutturale possa avere una influenza significativa sui meccanismi di delaminazione e cedimento del film PVD sotto l'azione di sollecitazioni tribologiche.



Fig. 38 (a) campione PB4Ra1



Fig. 38 (c) PMRa1



Fig. 38 (b) Campione *PB4Ra1* – integrità della superficie anche in presenza di difetti sub-superficiali



Fig. 38 (d) Campione *Rif-1* Multistrato Ti/TiN su lega Ti6Al4V

Seguendo un percorso a complessità crescente, sono state ottenute delle lamelle trasparenti agli elettroni al fine di ottenere informazioni ad alta risoluzione sui meccanismi di crescita in corrispondenza delle interfacce con gli strati di titanio ed il substrato WC-Co, tramite tecniche STEM in situ e TEM-SAED.

L'osservazione ad elevati ingrandimenti dello strato buffer di titanio (fig. 39(c)) si nota chiaramente la soluzione di continuità in corrispondenza dell'interfaccia, e una nucleazione indipendente dei nuovi grani TiN.

L'analisi del bond-layer mostra invece una morfologia ed uno spessore diverso su grani di Carburo o su grani di Cobalto. L'ipotesi fatta a questo stadio è stata quella di meccanismi di crescita e composizione chimica differenziata dovuti alla diversa interazione fisico-chimica tra TiN e i grani di WC o Co; è stata anche ipotizzata la formazione di un composto Ti÷C in corrrispondenza dei grani di Carburo, con possibili influenze sulla adesione degli strati.

Per risolvere questi dubbi è stata quindi necessaria una analisi TEM assistita da diffrazione elettronica (SAED), sulle lamelle realizzate.



Fig. 39 (a) Preparazione tramite assottigliamento FIB ed estrazione di una lamella per osservazioni STEM e TEM.



Fig. 39 (c) sample *CM6Ra1* detail of the Ti-buffer layer (in-situ STEM, after FIB thinning, 30 kV; 250,000 X)



ig. 39 (b) Campione *CM6Ra1* microstruttura del rivestimento PVD (FIB CDEM; 30kV; 24,000X)



Fig. 39 (d) sample *CM6Ra1* detail of the PVD/HVOF interface (STEM: 30 kV; 700,000 X)

I risultati delle analisi TEM, riassunti nella figura 40, confermano parzialmente quanto qualitativamente ottenuto dalle analisi preliminari.

La morfologia di crescita del bond layer in Titanio risulta effettivamente diversa su grani di Carburo piuttosto che di Cobalto; tuttavia la diffrazione elettronica (SAED) non ha rilevato tracce di Carbonio all'interno di tale strato, che è risultato Titanio puro in modo omogeneo. È stato in aggiunta riscontrato come il bond layer sia nanocristallino sia su Co che WC, con crescita più orientata sui grani di WC (maggiore tessitura).

L'analisi SAED dello strato buffer di Titanio ha invece mostrato una forte doppia orientazione: è quindi evidente come esista una influenza della natura del substrato sulle modalità di crescita degli strati in Titanio; in particolare nel caso del buffer layer la crescita sullo strato TiN a forte tessitura comporta una crescita orientata (e probabilmente coerente) anche dello strato in Titanio: ciò vuol dire che piccoli spessori del buffer layer di Titanio potrebbero non essere sufficienti a garantire la rinucleazione incoerente del nuovo strato TiN, punto chiave per evitare l'accrescimento eccessivo dei grani cristallini. Lo spessore di 200 nm adottato è sufficiente a garantire una soluzione di continuità microstrutturale tra i vari strati PVD.



2.5.2. Proprietà meccaniche dei rivestimenti

I risultati per la caratterizzazione meccanica di superficie degli strati PVD sono riassunti nella tabella VII, per quanto riguarda durezza e rigidezza, e nella tabella VIII per quanto riguarda l'adesione dello strato PVD.

	PB4Ra1 Duplex TiN monostrato su WC- Co	PM3Ra1 Duplex Ti/TiN 3 μm multistrato on WC-CO	PM6Ra1 Duplex Ti/TiN 6 μm multistrato on WC-CO
code	PB4Ra1	PM3Ra1	PM6Ra1
Durezza Composita* [GPa]	20,6	19,2	20,5
Durezza intrinseca modello C&L** [GPa]	32,9	32,3	26,0
Durezza intrinseca Modello J&H** [GPa]	33,5	33,0	26,9
Durezza intrinseca (nanoindentazione) * * *	31,5 ± 2,9	30,3 ± 3,1	28,8 ± 4,7
Modulo elastico (nanoindentazione)***	548,6 ± 38,9	500,2 ± 51,6	542,87 ± 94,7

Tabella VII sommario dei risultati della caratterizzazione meccanica dei rivestimenti PVD

*Carico applicato 100 gf.

**Calcolata come il valore per una profondità di indentazione h = t/10, essendo t lo spessore del film

**Calcolata come la media nell'intervallo di profondità di indentazione 50-200 nm

	Duplex TiN monostrato su WC-Co Piano	Duplex Ti/TiN 3 µm multistrato on WC-CO Piano	Duplex Ti/TiN 6 µm multistrato on WC-CO Piano	Campioni cilindrici a diverse rugosità		diverse
code	PB4Ra1	PM3Ra1	PM6Ra1	СМ6 Rа1	СМ6 Ra2	СМ6 RаЗ
Carico critico Lc3* Scratch test [N]	18,2	26,8	35,5	36,0	33,8	24,0
HRC adhesion test Class #	1	1	1	1	1	2

Tabella VIII sommario dei risultati di adesione meccanica dei rivestimenti PVD

*Delaminazione al centro della traccia durante la prova di scratch

Dall'osservazione sinottica dei dati emergono alcune importanti evidenze sperimentali:

- I dati di nanoindentazione e di microdurezza statica (+ applicazione dei modelli) sono consistenti;
- La durezza intrinseca del film PVD-TiN è molto elevata (>30 GPa) e leggermente superiore alla media riportata in letteratura;
- Tale durezza diminuisce di un fattore 15% a seguito dell'introduzione del buffer layer di Titanio;
- La durezza composita (PVD+HVOF) dell'intero sistema è particolarmente elevata: ciò è notevole per il fatto che tale valore è indice delle reali prestazioni in esercizio del componente (i.e. resistenza alla deformazione plastica);

- L'adesione del multistrato ottimizzato Ti/TiN è molto superiore a quella del monostrato TiN: in particolare si ha un aumento del 45% nel caso del campione PM3Ra1 e del 60% nel caso del campione PM3Ra1;
- I'adesione dei provini cilindrici è ottimale per due delle tre rugosità considerate (CM6Ra1 e CM6Ra2); si nota una diminuzione del carico critico L_{c3} per il campione CM6Ra3, la cui adesione è comunque superiore al campione monostrato PB4Ra1.

Di seguito vengono descritti nel dettaglio i risultati ottenuti, ponendo l'attenzione su alcuni punti di discussione significativi.

Innanzitutto la durezza e la resistenza alla deformabilità plastica del sistema.

Nei grafici seguenti sono riportate le curve di microdurezza Vickers composita misurata e le curve di durezza calcolata tramite i modelli di Jonsson-Hogmark e Chicot-Lesage. La durezza del rivestimento multistrato è leggermente minore rispetto al monostrato TiN, a chiaro indice del ruolo del Titanio duttile nell'incrementare la deformabilità plastica del sistema. È ovvio come la quantità minima di Titanio adottata (100-200 nm) permette che tale diminuzione di durezza sia di fatto trascurabile ai fini dell'efficienza meccanica del sistema, a differenza di atri studi sperimentali [10] in cui l'utilizzo di uno strato di Ti molto più spesso (500 nm) ha comportato un significativo aumento di durezza.

Una informazione interessante viene dal coefficiente di incrudimento calcolato per il film PVD, che è molto prossimo a 2,0, a indice del comportamento ceramico del film. La maggior parte dell'incrudimento sotto l'azione dell'indentatore è quindi dovuta al substrato composito WC-Co.



Le seguenti micrografie mostrano la morfologia nel piano ed in sezione (FIB) di una impronta Vickers (2N) sul rivestimento duplex in esame (campione PM3Ra1). È innanzitutto evidente come il rivestimento subisca numerose criccature nel corso dell'indentazione effettuata ad un carico relativamente elevato, come del resto ipotizzato dal modello di Jonsson-Hogmark, che risulta particolarmente adatto per questo tipo di rivestimento. Tali criccature non sono tuttavia passanti, come prevedibile per un monostrato, ma vengono deviate trasversalmente in corrispondenza dello strato intermedio di Titanio.

Un altro punto notevole è l'evidente flusso plastico del substrato, che è interamente sviluppato all'interno della matrice di Cobalto. I siti interfacciali in cui è localizzato un grano di carburo, sono invece spesso siti di innesco cricche.



Le misure di nanoindentazione hanno confermato i valori di durezza ottenuti tramite microindentazione Vickers; anche i valori di modulo elastico sono leggermente superiori nel caso di rivestimento monostrato TiN, a conferma del ruolo del Titanio nella riduzione di rigidezza del sistema.

È stato inoltre possibile verificare la discreta omogeneità delle proprietà sulla superficie (buona riproducibilità dei dati), nonostante la diffusa presenza di difetti (microgocce) superficiali, a conseguenza della particolare cura nella scelta dei siti di indentazione e nella calibrazione del sistema ottico di posizionamento del nanoindentatore.

Osservando i dati di durezza e modulo, su può chiaramente discernere l'affondamento di contatto per il quale si comincia ad avere influenza del substrato sulle proprietà misurate, ~ 250 nm.





I valori di adesione ottenuti rappresentano probabilmente il risultato migliore dell'intera campagna di sperimentazione.

L'adesione dello strato PVD è aumentata, a seguito dell'interposizione del buffer layer di Titanio in confronto al monostrato TiN, di una quantità tra il 45% ed il 60% per i due spessori analizzati.

Un tale incremento di adesione è probabilmente l'effetto combinato di una serie di fattori, tutti riconducibili alla presenza dello strato intermedio di Titanio, e già individuati dalla caratterizzazione microstrutturale: (i) rinucleazione della fase TiN e affinamento della dimensione dei cristallini, (ii) introduzione di una soluzione di continuità meccanica e microstrutturale che aumenta l'efficacia di propagazione di difetti all'interno del materiale, (iii) riduzione del campo di stress residui interfacciali, (iv) aumento della deformabilità plastica e della tenacità del sistema per l'inserimento della fase duttile Ti.

L'osservazione al microscopio Ottico ed al SEM dei meccanismi di cedimento fornisce ulteriori informazioni sulla tenacità delle interfacce dei sistemi rivestiti in esame.

Osservando le micrografie ottiche (fig. 44) e le micrografie FEG-SEM (fig. 45) di seguito riportate, è chiaro come i meccanismi di cedimento per i due rivestimenti siano profondamente diversi: nel caso di monostrato TiN si ha una delaminazione generalizzata lungo l'intera ampiezza della traccia, mentre per il rivestimento Ti/TiN si ha che il cedimento (chipping) è maggiormente localizzato all'interno dello strato TiN, con esiguo interessamento del substrato. Ciò è probabilmente dovuto al rilassamento di tensioni residue all'interfaccia conseguente alla presenza dello strato duttile in TiN.




L'aspetto più interessante dal punto di vista applicativo è lo studio dell'influenza della rugosità del campione sulla adesione sui componenti a geometria cilindrica.

Come noto in letteratura, l'adesione di rivestimenti PVD è intrinsecamente correlata al livello di finitura del substrato, essendo i meccanismi e la direzione di crescita dei grani colonnari strettamente correlati con la micro-rugosità della superficie e conseguentemente alla sua distribuzione di energia superficiale.

Nel caso dei rivestimenti in esame, non è stata misurata alcuna diminuzione di adesione (i.e. nei carichi critici, cfr tabella VIII) fino ad una rugosità del substrato di 0,06, mentre per il campione *CM6Ra3* (Ra = 0,068 μ m) è stata osservata una certa diminuzione della adesione, che comunque è risultata maggiore rispetto al monostrato TiN.

Una conclusione molto importante è quindi che la rugosità dello strato HVOF minima ammessa per una adesione ottimale (max rapporto prestazioni/costi) del rivestimento PVD sia $R_a = 0,05 \ \mu m$.

Ciò comporta una sensibile riduzione dei costi del processo, in quanto tale valore di finitura è ottenibile in modo agevole, e per costi che sono ordini di grandezza inferiori rispetto ad una lucidatura a specchio (Ra < 0,02 μ m), ed apre la strada ad una possibile industrializzazione del processo.



Fig.46. Toughness and Load Bearing capacity evaluation by HRC (1471 N) adhesion test: (a,b) sample PBRa1, (c,d) sample PMRa1.

Le misure di adesione tramite indentazione Rockwell C confermano quanto osservato dalle prove di scratch; tutti i rivestimenti duplex analizzati sono risultati in classe 1 secondo la normativa EN 1071-8, con delle leggere differenze nella morfologia delle cricche nel caso dei rivestimenti multistrato Ti/TiN.

In questo ultimo caso, le cricche si propagano dal bordo dell'indentazione e non dal centro, e sono sensibilmente meno lunghe e ramificate rispetto al rivestimento monostrato: ciò è probabilmente dovuto ad un meccanismo più efficace di propagazione sub-superficiale del difetto nel caso della struttura in esame, ancora da determinare a questo stadio del lavoro.

Nelle figure 46e-f sono anche riportati dei dettagli per le prove HRC sul rivestimento Ti/TiN direttamente su lega Ti6Al4V (*Rif-01*, senza la presenza dello strato HVOF): si osserva uma ampia delaminazione del film una insufficiente resistenza alla deformazione plastica. In questo caso la eccessiva differenza di durezza e rigidezza tra i due materiali rende totalmente inefficace la struttura.

2.5.3. Prestazioni tribologiche e analisi dei cedimenti dei rivestimenti duplex

La prestazioni in esercizio richieste al rivestimento sviluppato consistono essenzialmente in (i) resistenza all'usura adesiva (ii) resistenza alla deformazione plastica (load bearing capacity) in condizioni di carico di contatto puntuale.

Gli indici di prestazione relativi alle funzioni descritte possono essere quantitativamente valutati a partire dalle attività di caratterizzazione effettuate, in particolare:

- La resistenza all'usura dello strato PVD è stata misurata tramite pin-on-disk test, e mostra un significativo incremento di prestazioni rispetto al substrato Ti6Al4V;
- La resistenza all'usura può essere anche stimata dal rapporto H/E, ovvero la deformazione elastica allo snervamento (elastic strain to failure);
- > La resistenza alla deformazione plastica è stimata dal rapporto H^3/E^2 ;
- Il gradiente di tali proprietà lungo gli strati che compongono il rivestimento è invece indice del livello di sollecitazione delle interfacce: una transizione graduale delle proprietà elasto-plastiche degli strati è essenziale per evitare elevate deformazioni flessionali all'interfaccia e la delaminazione degli strati..

I valori per il rapporto H/E e H^3/E^2 mostrano chiaramente quanto sarebbe stato inefficace un rivestimento in TiN direttamente sul substrato Ti6Al4V, che è caratterizzato da un rapporto H/E <u>2</u> volte inferiore e un rapporto H^3/E^2 <u>36</u> volte inferiore rispetto al Nitruro di Titanio: una differenza eccessiva che causerebbe sicuramente il cedimento fragile del rivestimento sotto carichi di contatto.

È chiaro quindi che soprattutto dal punto di vista della resistenza a carichi puntuali, il sistema TiN/Ti6Al4V sia fortemente svantaggiato rispetto al rivestimento duplex TiN/WC-Co/Ti6Al4V.

	Substrate Ti6Al4V	Interlayer HVOF WC-Co	Top Layer CAE-PVD Monolayer TiN	Top Layer CAE-PVD multilayer Ti/TiN
<i>H/E</i> ratio	0.031	0,040	0,060	0,060
<i>H³/E</i> ² ratio	0.003	0.018	0,11	0,11
Wear rate (mm ³ /(m·N))	6,50·10 ⁻⁶	N/A	N/A	3,86·10 ⁻⁶

A questo punto della sperimentazione, ottenuti alcuni risultati significativi riguardo alle proprietà meccaniche e tribologiche del rivestimento e avendo analizzato la correlazione tra le proprietà e la microstruttura dei rivestimenti, il passo decisivo per la valutazione delle possibili prestazioni in esercizio di componenti rivestiti è andare ad analizzare i modi di cedimento degli strati sotto l'azione di sollecitazioni tribomeccaniche.

Sfruttando le potenzialità delle tecniche di microscopia a doppio fascio (FIB-SEM) sono state realizzate delle osservazioni in sezione dei modi di cedimento e di propagazione della cricca dello strato PVD, sotto l'azione di sollecitazioni di varia natura:

- Indentazione Rockwell C (carico puntuale elevato, sollecitazioni flessionali all'interfaccia);
- Scratch testing (sollecitazione complessa, compressione sul fronte di avanzamento, trazione-taglio sul retro dell'indentatore, flessione al centro della traccia)
- Pin-on-disk test (strisciamento a basso carico, sollecitazioni di taglio e compressione)

Come mostrato dalle micrografie riportate di seguito, l'analisi FIB effettuata in corrispondenza di punti notevoli di cedimento meccanico del rivestimento PVD ha mostrato chiaramente come la struttura multistrato Ti/TiN abbia un ruolo significativo nei meccanismi di cedimento del rivestimento.

In particolare, si può osservare come la presenza del buffer-layer di Titanio comporti una sistematica deviazione del percorso di propagazione instabile di difetti, sia nel caso di contatto puntuale a carichi elevati (HRC test) che nel caso di contatto di strisciamento a basso carico (pin-on-disk test).

La figura 47 (a-b) mostra l'osservazione in sezione di una cricca che si è aperta a bordo traccia a causa delle elevate tensioni di contatto, nel corso di una prova di indentazione HRC; è molto interessante come la cricca si generi all'interno dello strato PVD, propaghi lungo i grani colonnari del PVD, subisca una deviazione in corrispondenza (un po' prima) dell'interfaccia, ed infine propaghi intergranularmente all'interno della matrice di Cobalto; è anche chiaro come non ci sia delaminazione del film che rimane ancorato al substrato anche dopo il cedimento dello stesso.

Nel caso della prova di scratch, la sezione realizzata in corrispondenza del carico critico di delaminazione mostra chiaramente alcuni aspetti fondamentali:

- Il salto del rivestimento avviene con minimo interessamento del substrato, che è visibile solo in una piccola zona al centro della traccia (fig. 47c);
- Nel corso del chipping NON si ha deformazione plastica del substrato, a indice del salto dell'indentatore nel momento della delaminazione: questo aspetto è moltio interessante e non era stato osservato in precedenza, ed implica che nel corso del cedimento il comportamento del materiale sia essenzialmente elastico;

> Dalla figura 47(d) si evince che il cedimento avvenga all'interno del primo strato TiN Osservando la morfologia della traccia pin-on-disk, si nota come l'usura del rivestimento Ti/TiN sia omogenea, anche se sono visibili alcuni punti di cedimento a centro traccia, in cui si osserva un particolare meccanismo di cedimento suddiviso in tre fasi:

- usura uniforme dello strato esterno, che si mostra consumato quasi per intero dal processo di usura;
- Chipping in corrispondenza del bond layer e deviazione della cricca (dissipazione di energia);
- Frattura all'interno dello strato interno TiN, senza delaminazione e usura della rimanente parte del primo strato TiN



I meccanismi di cedimento osservati nel corso di questa trattazione sembrano avere due punti in comune:

- Elevata tenacità dell'interfaccia: il cedimento coesivo è spesso preferito alla delaminazione del rivestimento: elevata adesione;
- Il cedimento e la propagazione di cricche avviene sempre all'interno del primo strato TiN (il più interno).

Andando ad analizzare la distribuzione delle tensioni residue prevista dalle simulazioni FEM (fig. 20), si nota come sia il massimo stress di taglio che la massima tensione normale alla superficie siano previsti proprio all'interno del primo strato TiN, ed esattamente dove si verificano la maggior parte dei cedimenti.

Si noti, ad esempio ulteriore, la cricca innescatasi nel corso della estrazione di una lamella FIB (figura seguente). L'innesco della cricca è avvenuto in corrispondenza di un poro del substrato HVOF; il difetto ha attraversato l'interfaccia, e solo all'interno dello strato TiN ha deviato la propria traiettoria, seguendo evidentemente il gradiente di stress residuo presente nel materiale, che prevede il picco di stress proprio all'interno del primo strato TiN (e non all'interfaccia a causa del rilassamento dato dal bond layer Ti).



2.6. Conclusioni del lavoro

Il presente lavoro sperimentale è stato essenzialmente mirato a verificare la fattibilità di un rivestimento antiusura severa per componenti in lega di Titanio.

Partendo da due principali ipotesi progettuali, utilizzo di uno strato intermedio in WC-Co HVOF e di uno strato superficiale sottile Ti/TiN PVD, è stata svolta una dettagliata attività di modellazione analitica e agli elementi finiti che ha permesso di ottenere la architettura ottimale del rivestimento, in termini di resistenza alla deformazione plastica, resistenza all'usura e adesione.

A seguito della sperimentazione, è stato constatato come la configurazione multistrato Ti/TiN + HVOF su substrato in Ti6Al4V centri pienamente gli obiettivi progettuali che erano stati preposti, risultando meccanicamente efficiente (rapporto H/E, H^3/E^2 e loro gradienti) sotto l'azione di sollecitazioni tribo-meccaniche severe.

In particolare, è stato osservato un significativo aumento di adesione del multistrato PVD Ti/TiN (> 60%, se confrontato con l'analogo monostrato TiN), mantenendo i valori di durezza e rigidezza superficiali.

A seguito di analisi microstrutturali eseguite tramite tecnologie FIB-TEM, è stato appurato come la presenza di uno strato intermedio (buffer) di Titanio, all'interno del rivestimento TiN, garantisca la rinucleazione dei grani TiN, con una dimensione finale dei grani minore e più omogenea; sono stati oùinoltre osservati meccanismi di crescita differenti dei vari strati TiN su grani di WC, Co oppure Ti.

A seguito di analisi in sezione FIB-SEM, è stato inoltre osservato come tale strato in Ti abbia un ruolo importante nei meccanismi di cedimento del rivestimento sotto l'azione di carichi di contatto e/o di strisciamento; è stato in particolare sistematicamente osservato un meccanismo di deviazione delle cricche a cavallo del buffer layer Ti e all'interno dello strato interno in TiN, in cui le simulazioni prevedono il massimo valore di stress residuo.

Dalle attività di caratterizzazione morfologica e microstrutturale, emerge quindi come la struttura multistrato adottata comporti una significativa diminuzione del campo di stress residui interfacciali, unita ad un maggiore controllo della microstruttura, con un conseguente aumento dell'adesione.

Dal punto di vista operativo, sono state messe a punto procedure per la lucidatura del substrato HVOF, sia su scala di laboratorio che industriale.

È stata identificata la rugosità critica dello strato HVOF (0,05 µm) che permette un livello ottimale di adesione al minimo dei costi, aprendo la strada ad una possibile industrializzazione del processo per la realizzazione di perni di biella nel settore delle autovetture da competizione.

Considerando che il costo complessivo del processo è in ogni caso superiore a quello di soluzioni tradizionali (i.e. acciai cementati e nitrurati), il processo sviluppato può quindi trovare applicazioni in settori di nicchia, in cui la riduzione di peso e l'aumento di prestazioni siano una priorità rispetto ai costi.

2.7. Riferimenti bibliografici

- E. Bemporad, M. Sebastiani, D. De Felicis, F. Carassiti, R. Valle, F. Casadei, "Production and characterisation of duplex coatings (HVOF end PVD) on Ti-6AI-4V substrate", Thin Solid Films, 515, 186-194 (2006).
- [2]. E. Bemporad, M. Sebastiani, F. Carassiti, R. Valle, F. Casadei, Development of a duplex coating procedure (HVOF and PVD) on TI-6AL-4V substrate for automotive applications, proceedings of The 31st International Cocoa Beach Conference on advanced ceramics and composites, January 21-26, 2007 Daytona Beach Florida (USA) ISBN 978-0-470-24679-5 Third prize of conference Best Paper Awards.
- [3]. E. Bemporad, M. Sebastiani and F. Carassiti, Modelling, Production and Characterization of Duplex Coatings (HVOF and PVD) on Ti-6AI-4V substrate for specific mechanical applications, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7652–7662
- [4]. T. Bell, H. Dong and Y. Sun, "Realising the potential of duplex coatings", Tribology International, 31, 127-37 (1998)
- [5]. G.W. Critchlow, D.M. Brewis, "Review of surface pretreatments for titanium alloys", Int.J. Adhesion and Adhesives, 15 161-72 (1996)
- [6]. J. Komotori, B.J. Lee, H. Dong, P.A. Dearnley, "Corrosion response of engineered titanium alloys damaged by prior abrasion", Wear, 251, 1239–49 (2001)
- [7]. C. Liu , Q. Bi, A. Matthews, "Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti-6AI-4V artificial hip joints", Surf. Coat. Technol., 163 – 164 597–604 (2003)
- [8]. H. Holleck and H. Schulz, "Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB2, TiN/TiB2 and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries", Surf. Coat. Technol., 36, 707-14 (1988)
- [9]. Leyland, A. Matthews, "Hybrid techniques in surface engineering", Surf. Coat. Technol. 71, 88-92 (1995)
- [10]. G.S Kim; S.Y Lee, J.H. Hahn, B.Y. Lee, J.G. Han, J.H. Lee, S.Y. Lee, "Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings", Surf. Coat. Technol., 171, 83–90 (2003).
- [11]. E. Bemporad., M. Sebastiani, C. Pecchio, S. De Rossi, High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2155–2165, IF 1.646
- [12]. Y. Pauleau, "Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films", Vacuum, 61, 175-81 (2001).
- [13]. V. Teixeira, "Mechanical integrity in PVD coatings due to the presence of residual stresses", Thin Solid Films 392, 276-81 (2001).
- [14]. F.R. Lamastra , F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, "X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates", Surf. Coat. Technol. 200, 6172–6175 (2006).
- [15]. M. Gelfi, G.M. La Vecchia, N. Lecis, S. Troglio, "Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites", Surf. Coat. Technol. 192,263–268 (2005).

- [16]. J. Stokes, L. Looney, Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits, Surf. Coat. Technol., 177 –178, 18 (2004).
- [17]. S. Kuroda, T.W. Clyne, "The quenching stress in thermally sprayed coatings", Thin Solid Films, 200 (1), 49-66 (1991).
- [18]. T.W. Clyne, S.C.Gill, "Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work", Journal of Thermal Spray Technology, 5 (4) 401-18 (1996).
- [19]. C. Genzel, W. Reimers, Surf. Coat. Tech., 116-119 (1999) 404-409
- [20]. K. Pantleon, O. Kessler, F. Hoffman, Surface & Coatings Technology 120–121 (1999) 495–501
- [21]. G. Chen, D. Singh, O. Eryilmaz, J. Routbort, B. C. Larson, W. Liu, applied physics letters 89 (2006) 172104.
- [22]. Jönsson, S. Hogmark, Hardness measurements of thin films", Thin Solid Films 114, 257–69 (1984).
- [23]. Chicot, J. Lesage, "Absolute hardness of films and coatings", Thin Solid Films, 245, 123-30 (1995).
- [24]. D. B. Marshall, T.Noma, A. G. Evans, "A simple method for determining elasticmodulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements", J. Am. Cer. Soc., Vol. 65 (10) C175-C176 (1982).
- [25]. S-H. Leigh, C-K. Lin, C.C. Berndt, "Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests", J. Am. Cer. Soc., Vol. 80 (8) 2093-192 (1997)
- [26]. CES. The Cambridge Engineering Selector, http://www.grantadesign.com
- [27]. Tabor, Hardness of Metals (Clarendon Press, Oxford, 1951).
- [28]. B. Casas, M. Anglada, V. K. Sarin, TiN coating on an electrical discharge machined WC-Co hardmetal: surface integrity effects on indentation adhesion response, J Mater Sci, 41 5213-19 (2006)

3. Caratterizzazione meccanica di rivestimenti per applicazioni in acceleratori di particelle: correlazione con le proprietà microstrutturali e le prestazioni funzionali.

3.1. Introduzione, gap of Knowledge e obiettivi

L'attività di ricerca si realizza nell'ambito della presente tesi di dottorato con l'obiettivo fondamentale di applicare le metodologie sviluppate per la caratterizzazione meccanica anche su rivestimenti di tipo funzionale, e soprattutto di dimostrare come tecniche di caratterizzazione basate su metodi di indentazione possano essere un potente strumento di controllo qualità anche in ambiti non prettamente di tipo meccanico.

Il progetto nasce dalla collaborazione con i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell' INFN, ed il particolare con il gruppo di ricerca del prof. Enzo Palmieri, ed è dedicata allo studio delle proprietà morfologiche, microstrutturali e meccaniche di rivestimenti in Nb per applicazioni in cavità superconduttive risonanti a radiofrequenza [1-3], ed alla correlazione tra le proprietà investigate ed i parametri di processo e le prestazioni funzionali.

Una cavità risonante è una regione di spazio racchiusa da una superficie di materiale conduttivo in grado di immagazzinare al suo interno una certa quantità di energia sotto forma di onde elettromagnetiche oscillanti stazionarie, il cui campo elettrico fornisce alle particelle l'accelerazione voluta.

La geometria di una cavità risonante per acceleratori di particelle (figura1, in cui è riportato l'elemento base) e la scelta della frequenza caratteristica sono progettate in modo che la sovrapposizione di onde riflesse dalle pareti generi uno stato stazionario. L'energia associata alle onde riflesse è conservata infinitamente se le pareti sono perfettamente conduttive (ovvero superconduttive).

L'utilizzo di film superconduttori in Niobio, ottenuti tramite PVD per sputtering, su substrato in Rame è iniziato nei primi anni '80 presso i laboratori del CERN [1-3], con l'obiettivo principale di ottimizzare i costi di produzione, e migliorare l'efficienza di cavità risonanti.

In confronto alle cavità tradizionali realizzate in Niobio massivo, le cavità sviluppate al CERN, ed in fase di ottimizzazione presso i laboratori INFN-LNL [4], sono realizzate in Rame-OFHC (Oxygen Free High Conductivity Copper), rivestite internamente tramite film sottile in Niobio (~2 μ m). Il vantaggio di tale configurazione consiste in una incrementata stabilità termica della struttura in Rame e nella possibilità di utilizzare materiali a temperatura critica maggiore.

Il flusso delle particelle all'interno delle cavità è vincolato da un campo magnetico in radiofrequenza generato da una corrente alternata che scorre lungo le pareti della cavità stessa. La resistenza delle pareti deve essere minima (idealmente nulla, il che spiega l'utilizzo di materiali superconduttori) e ovviamente ha una influenza diretta sulla energia dissipata nel corso del funzionamento.

È utile definire un indice di prestazione che sia correlato alla dissipazione di potenza sulle pareti della cavità.

Esso è frequentemente scritto come

$$Q = \frac{G}{R_s}$$

dove R_s rappresenta essenzialmente la resistenza residua delle pareti delle cavità alla temperatura di esercizio G è un fattore dipendente dalla geometria della cavità.

(1)

 R_s è correlabile anche alla temperatura critica T_c (transizione al comportamento superconduttivo) ed al Rapporto di Resistività Residua (RRR) β definito come il rapporto tra la resistività a 300K e la resistività prima della temperatura di transizione.

Ovviamente, l'indice di qualità **Q** deve essere il più piccolo possibile e stabile in funzione del campo di eccitazione applicato; la temperatura di esercizio della cavità è in genere selezionata come quella temperatura per cui \mathbf{R}_{s} è al di sotto di un valore prefissato da un processo di ottimizzazione costi/prestazioni.



Il particolare apparato di deposizione (sviluppato presso i laboratori INFN-LNL) è caratterizzato da un magnetron cilindrico libero di scorrere lungo l'asse della cavità lungo cui è posto il catodo in Niobio; da notare la presenza di una griglia alla quale si può applicare una differenza di potenziale di Bias (maggiore rispetto a quello del catodo) che garantisca una ulteriore accelerazione delle particelle evaporate verso i substrati, che nella configurazione reale sono costituiti dalla cavità stessa, nella fase di sviluppo del processo sono posti a vari angoli rispetto all'asse lungo la parete della camera.

Nel caso di cavità in Rame rivestite in Niobio, è stato osservato come la resistenza residua sia affetta da una serie di fattori dissipativi intrinsecamente correlati alle proprietà superficiali del rivestimento.

In particolare, è stata rilevata [6] una significativa diminuzione delle prestazioni (fattore di merito Q) all'aumentare dell'intensità del campo accelerante applicato:



Fig. 2 diminuzione del fattore di qualità all'aumentare del campo applicato nel caso Cu/Nb

Questo effetto sembra essere influenzato da una serie di fattori morfologici e microstrutturali, quali rugosità del substrato e del rivestimento [7], interfaccia substrato/rivestimento [8], spessore del rivestimento [9], densità del rivestimento [7], microstruttura e direzione di crescita dei cristalli [10-11], spessore e composizione dello strato superficiale di ossido [12-13].

In aggiunta, è stato osservato [8] come l'interfaccia Cu/Nb possa essere considerata come una resistenza termica aggiuntiva, che contribuisce ad una diminuzione del fattore di qualità; altri studi [10] hanno posto l'attenzione sulla direzione di crescita del rivestimento, facendo notare come la particolare curvatura della cavità comporti una variazione significativa dell'angolo di impatto degli ioni Nb, con una variabilità della orientazione dei grani, la rugosità e la densità del film.

Molti di questi aspetti microstrutturali sono fortemente influenzati dai parametri di deposizione, quali il potenziale di bias applicato, la temperatura del substrato, la pressione in camera.

Risulta quindi ovvio come una analisi approfondita delle proprietà chimiche, strutturali, microstutturali e morfologiche sia fondamentale per stabile le corrette funzioni di correlazione tra i parametri di processo e le prestazioni funzionali.

In particolare, uno studio approfondito della influenza della tensione di bias applicato sulle proprietà microstrutturali e morfologiche del rivestimento non è ancora riportato in letteratura.

L'obiettivo del presente lavoro sperimentale è stato quello di analizzare l'influenza del potenziale di bias sulla microstruttura e morfologia di rivestimenti in Niobio per cavità superconduttive, in confronto con i rivestimenti attualmente realizzati presso i laboratori CERN, che non prevedono tale soluzione.

Come noto da letteratura [19], l'applicazione di un potenziale di Bias permette un incremento della densità risultante del film, un aumento degli stress residui e dell'adesione, una modifica delle direzioni di crescita e della tessitura; d'altro canto sono anche attesi un aumento della rugosità superficiale con conseguente disomogeneità in spessore dello strato di ossido superficiale.

L'obiettivo del lavoro è stato quindi di verificare quanto e in che modalità l'adozione di un potenziale di bias comportasse un incremento delle proprietà funzionali del rivestimento.

L'idea alla base ha previsto anche di utilizzare metodologie di caratterizzazione meccanica quali micro- e nano-indentazione e definire la correlazione tra le proprietà elasto-plastiche e la microstruttura dei rivestimenti. Lo sviluppo di tale metodologia, assolutamente assente nel campo della fisica dei superconduttori, può fornire degli strumenti semplici, molto rapidi e relativamente economici per il controllo qualità dei campioni prodotti, che rappresenta allo stato attuale uno degli anelli deboli della catena di produzione.

La procedura maggiormente eseguita per il controllo della qualità dei rivestimenti prevede la realizzazione di film su substrato in Quarzo anziché Rame (a causa della eccessiva conducibilità elettrica di quest'ultimo), e l'esecuzione di misure di resistenza alle varie temperature, tramite l'applicazione di una corrente continua (anziché alternata, come nella realtà).

I risultati ottenuti vengono assunti come valori di controllo e/o di soglia per l'ottimizzazione dei parametri di processo, anche se non è stato ancora determinato pienamente quanto le misure effettuate su campioni depositati su Quarzo possano essere valide per determinare le prestazioni funzionali di rivestimenti ottenuti su Rame.

L'obiettivo ulteriore della ricerca è stato quindi quello di analizzare le differenze microstrutturali tra campioni ottenuti nella stessa sessione di deposizione su substrati diversi (Rame o Quarzo), ed eventualmente proporre soluzioni correttive alle procedure attualmente utilizzate per il

controllo qualità, ovvero procedure alternative basate su tecniche di caratterizzazione meccanica della superficie.

Sono stati realizzati una serie di campioni su diversi substrati e adottando parametri di processo che prevedessero o meno l'applicazione di un potenziale di bias (+100V) tra substrato e catodo.

È stata quindi sviluppata una procedura multiscala per la caratterizzazione morfologica, microstrutturale e meccanica dei rivestimenti prodotti, basata su tecniche di microscopia SEM, FIB, TEM, AFM, di microindentazione standard e nanoindentazione.

Sulla base dei risultati ottenuti è stata proposta una correlazione tra i parametri di processo, le proprietà microstrutturali e meccaniche e le prestazioni funzionali dei rivestimenti.

3.2. Attività sperimentale

3.2.1. Deposizione dei rivestimenti

I rivestimenti in esame sono stati ottenuti tramite in impianto PVD per sputtering a Magnetron Cilindrico, sviluppato e realizzato presso il laboratorio di superconduttività dell'INFN di Padova. L'apparato è caratterizzato da una camera di deposizione in acciaio inossidabile della stessa geometria delle cavità (fig. 3), montata su di un sistema ad alto vuoto e dotata di un catodo posizionato lungo l'asse.

I campioni (in Quarzo e Rame-OFHC) vengono montati in posizione equatoriale rispetto alla geometria della cavità (fig. 4).



Le deposizioni sono state effettuate in corrente continua (7 A, corrispondente ad un voltaggio di 250 V), ad una pressione di Argon (il gas che genera il Plasma) di $2-3\times10^{-3}$ mbar.

Sono stati effettuati due distinte deposizioni con una differenza di potenziale di Bias applicata, utilizzando sia campioni in Quarzo che campioni in Rame:

	(a) Rivestimenti MS-PVD Nb	(b) Rivestimenti Biased MS-PVD Nb
Cathode Current (A)	7	7
Cathode Power (kW)	1.550	1.790
Bias Voltage (V)	0	100
Pressure (mbar)	2x10-3	3x10-3
Time (min)	15-20	20

Taballa Tuanamatui di danasisiana adattati nan'i dua ast di samuiani

I substrati in Rame sono stati preliminarmente puliti tramite Electropolishing in soluzione di Acido Fosforico e Butanolo, e quindi attaccati in una soluzione di Acido Sulfamminico, Citrato si Ammonio, Butanolo e Perossido di Idrogeno (SUBU), seguendo la procedura già sviluppata in letteratura [6].

3.2.2. Morfologia superficiale e microstruttura dei rivestimenti

La caratterizzazione morfologica della superficie dei rivestimenti prodotti ha seguito un approccio multiscala, mirando a identificare le armoniche significative della rugosità è della morfologia superficiale: (i) replica (o meno) della rugosità del substrato e difettosità indotte dal processo di preparativa dello stesso, (ii) difetti microscopici indotti dalla deposizione PVD (ii) micro- e nano-rugosità determinata dalla microstruttura del rivestimento.

Sono state utilizzate a questo scopo tecniche di Microscopia Elettronica Scansione (SEM) e di Microscopia a Forza Atomica, modalità in contatto (CM-AFM).

I parametri di rugosità caratteristici (Rugosità media, R_a, Rugosità quadratica media, RMS, picco-picco) sono stati calcolati a partire dalla serie di profili forniti da scansioni AFM su un'area di 750 μ m².

L'analisi in sezione della microstruttura dei rivestimenti (spessore, dimensione e orientazione dei cristallini, analisi della superficie e delle interfacce) è stata effettuata utilizzando tecnologie di microscopia a doppio fascio (FIB-SEM).

Da notare come l'utilizzo di tecniche FIB sia allo stato attuale raramente utilizzato a livello mondiale per l'analisi della microstruttura di rivestimenti per applicazioni nella fisica dei semiconduttori; tale lavoro rappresenta quindi una delle prime applicazioni di tale tecnologia in questo campo.

Sono state effettuate delle osservazioni SEM dopo sezione FIB, oppure osservazioni in trasmissione (sia STEM che TEM) dopo assottigliamento FIB di lamelle trasparenti agli elettroni.

3.2.3. Misura della durezza intrinseca e delle proprietà elastiche dei rivestimenti.

Anche nel caso della caratterizzazione meccanica dei rivestimenti è stato seguito un percorso multiscala mirato alla analisi della influenza di diversi aspetti morfologici e microstrutturali sulle proprietà meccaniche del sistema:

- (i) microdurezza ad alti carichi (preparativa del substrato e rugosità del substrato)
- (ii) microdurezza a bassi carichi e applicazione di modelli e nanoindentazione (densità e omogeneità del film)
- (iii) deviazione sperimentale dei dati di microdurezza e nanoindentazione (rugosità e omogeneità della superficie);

(iv)nanoindentazione dinamica (Presenza e spessore dello strato di ossido superficiale)

Seguendo questi obiettivi, è stata sviluppata una metodologia per la analisi delle proprietà meccaniche dei rivestimenti alle varie scale dimensionali, basata su prove di microindentazione Vickers e su nanoindentazione dinamica.

La durezza Vickers composita è stata misurata su ogni campione tramite prove di microindentazione standard (Microdurometro Mitutoyo HM124) con carichi applicati nell'intervallo 0,005-1 N (0,5-100 gf), realizzando un minimo di sei misure per ogni carico.

La misura della durezza di materiali soffici (quale il Nb in esame) comporta una serie di accorgimenti tecnologici e scientifici che devono essere presi in considerazione per una corretta interpretazione dei risultati: in particolare è noto, ed è stato ampiamente descritto nei capitoli introduttivi di questo lavoro, come materiali a basso rapporto σ_y/E e a basso coefficiente di incrudimento siano sensibili al fenomeno del pile-up, con errori consistenti nel calcolo dell'area reale di contatto e modifiche sostanziali dei meccanismi di scorrimento plastico.

Nel caso di rivestimenti soffici su substrato duro (Nb su Quarzo in questo caso) il problema risulta ulteriormente amplificato dal fatto che il substrato duro funge da vincolo allo scorrimento plastico del materiale, che necessariamente si deforma maggiormente in direzione laterale e verticale (figura 5): l'errore indotto dal pile-up può essere quindi ancora maggiore.



Nel caso di prove di microindentazione statica, in cui si misura la diagonale dell'impronta, l'errore dovuto al pile-up è di minore entità, in quanto è stato osservato che la variazione di diagonale sia minima a seguito della simmetria dell'indentatore che comporta solo distorsioni di forma delle pareti e non variazioni della lunghezza della diagonale. Tuttavia, la maggior

parte dei modelli per il calcolo della durezza intrinseca dei film a partire da misure di durezza composita, si basano su ipotesi geometriche che non tengono in considerazione il fenomeno del pile-up, e la loro applicazione comporta errori significativi [22] o in alcuni casi è addirittura impossibile interpolare i dati sperimentali.

Si pensi ad esempio ai modelli di Jonsson-Hogmark (J-H, [24]) e Chicot-Lesage (C-L, [25]), descritti in precedenza, in cui si fanno essenzialmente delle ipotesi geometriche per la determinazione della frazione di deformazione plastica subita dal rivestimento e dal substrato: è ovvio che la presenza di pile-up comporta una modifica sostanziale della distribuzione del carico applicato e del campo di deformazione plastica tra substrato e rivestimento, con conseguente inapplicabilità dei modelli.

Il modello di Korsunsky (K, [23]) basa la valutazione della durezza del film esclusivamente sulla energia dissipata nel corso della prova i indentazione (nel substrato, nel rivestimento, tramite deformazione plastica o tramite fratture), indipendentemente dalla geometria assunta dal sistema:

$$H_c = H_s + \frac{H_F - H_s}{1 + k\beta^n} \tag{2}$$

Tale modello viene incontro alle problematiche inerenti lo studio di film soffici su substrati duri, per il fatto che i parametri interpolanti (**k**, **n**) non fa alcuna ipotesi sulla natura della energia dissipata nel corso dell'indentazione, né sulla geometria assunta dal sistema, ed è quindi particolarmente adatto allo studio delle proprietà meccaniche di film duttili su substrato duro.

Analogamente, il modello recentemente proposto da Puchi-Cabrera (P-C, [ref]) non prevede ipotesi restrittive sulla geometria sul campo di deformazione plastica, e valuta la durezza intrinseca dalla interpolazione dei dati sperimentali con la seguente funzione:

$$H_{c} = H_{s} + (H_{F} - H_{s})\exp(-k\beta_{R}^{n})$$
(3)

Deve essere notato che i due ultimi modelli, per le ipotesi alquanto generali alla base e per la loro formulazione essenzialmente matematica, non sono predittivi dei valori di durezza, nel senso che è impossibile calcolare la durezza intrinseca del film a partire da un singolo valore di durezza composita, ma è necessario un set il più ampio possibile di dati sperimentali per una corretta interpolazione.

L'incrudimento del materiale è stato preso in considerazione in tutti i modelli per la microdurezza considerati, adottando il modello di Meyer [26] che descrive il rapporto tra carico P e dimensione dell'impronta **d**:

$$P = k \cdot d^n \tag{3}$$

Dove \boldsymbol{k} ed \boldsymbol{n} sono costanti di interpolazione dei dati sperimentali.

L'eq. (1) può essere riscritta in funzione della durezza Vickers HV:

$$HV = HV_0 \cdot d^{n-2} \tag{4}$$

Il coefficiente n è noto come indice di Meyer (o di incrudimento) ed è generalmente minore di 2,0 per indentatori piramidali (e per carichi < 10N) [24].

L'utilizzo dei modelli di Korsunsky e Puchi-Cabrera richiede quindi l'acquisizione di un numero maggiore di dati di durezza, ed in particolare di dati ottenuti a bassi carichi; per questo motivo è stata sviluppata una procedura basata su tecniche AFM per la valutazione della geometria e delle dimensioni di impronte di durezza a carichi < 10gf.

A seguito della acquisizione dell'impronta e delle analisi preliminari sull'immagine (i.e. sottrazione della pendenza del campione, eventuali filtri di correzione degli artefatti e operazioni di media sui profili) la procedura sviluppata consiste nella estrazione dei due profili corrispondenti alle due diagonali dell'impronta. La misura delle diagonali e della profondità di indentazione è correlata alla definizione dello zero di superficie, eseguita dal software di analisi di immagine, che definisce un valore di altezza portante (bearing height) basandosi sull'istogramma di distribuzione delle altezze e impostando il valore zero alla quota caratterizzata dal maggior numero di conteggi (fig. 6).

A questo punto si possono misurare in modo univoco le due diagonali, la profondità di indentazione (con e senza pile-up) ed i volumi.

La misura del volume residuo di indentazione è stata effettuata tramite il software commerciale per analisi di immagine SPIP (Scanning Probe Image Processor), dotato del modulo NanoMC dedicato alla analisi di indentazioni; tale modulo permette la stima diretta di volume dell'indentazione, pile-up, diagonali, area di contatto (fig. 7).

La possibilità di valutare il volume residuo dell'impronta permette anche di stimare il modulo elastico del materiale tramite l'applicazione di modelli [ref]; in aggiunta le potenzialità software disponibili permetto di valutare non solo il recupero elastico complessivo, ma anche la funzione di recupero al variare della profondità di indentazione che da informazioni preziose (in modo analogo al concetto di "effective indenter shape" adottato nel campo della nanoindentazione) sulle modalità con cui il recupero elastico avviene.

È stato quindi calcolato il volume residuo a varie quote a partire dal basso fino alla superficie libera, mettendo a punto una procedura basata su un filtro che taglia ed esclude dal calcolo del volume il range di altezza desiderato (fig. 5).

In questo modo è possibile ottenere una curva che esprime il recupero elastico in volume alle varie quote; in modo tale da poter estrapolare il valore esatto del volume dell'impronta in corrispondenza della quota z = 0 (posta in corrispondenza della superficie libera del campione, definita via software come il livello medio della rugosità).

Tale metodo elimina gli errori dovuti alla rugosità stessa, che rendono difficile una individuazione manuale (sufficientemente precisa) della superficie libera del campione.

La procedura sviluppata è stata preliminarmente testata su materiali massivi omogenei ed isotropi a modulo elastico noto e successivamente sui rivestimenti in esame.



Le proprietà meccaniche di superficie su scala sub-micrometrica (durezza intrinseca, modulo elastico, proprietà dello strato di ossido superficiale) sono state infine valutate tramite nanoindentazione (MTS G200 Nano Indenter, conforme alle norme ISO 14577-1;4, disponibile presso il laboratorio LIME), adottando i seguenti parametri di prova: indentatore Berkovich, modalità CSM (Continous Stiffness Measurement), constant strain rate 0,05 s⁻¹, massima profondità di indentazione 100nm, massimo drift termico ammesso 0,05 nm/s, rapporto di

Poisson 0,35 (da letteratura per il Niobio). La calibrazione della funzione d'area e della rigidezza dello strumento è stata effettuata prima di ogni serie di test tramite indentazioni su campione standard in Fused Silica.

A questo punto deve essere sottolineato come le proprietà elastiche misurate di rivestimenti sottili siano fortemente dipendenti dalla microstruttura [28], essendo la risposta elastica correlata alla dimensione dei grani colonnari ed alla loro orientazione, alle forze coesive tra i grani, alla densità, la presenza di pori e cricche, agli stress residui. Per questi motivi, i valori calcolati devono essere considerati come proprietà elastiche *apparenti* dei rivestimenti.

Deve essere peraltro considerato che nel caso dei rivestimenti in esame, la misura delle proprietà elastiche sia stata proprio mirata a individuare una correlazione tra la risposta elastica del materiale e alcuni aspetti microstrutturali, quali densità e omogeneità del film.

3.2.4. Caratterizzazione funzionale dei rivestimenti

La misura delle proprietà superconduttive dei film è stata svolta presso i laboratori INFN-LNL di Legnaro e costituisce parte di un'altra tesi di dottorato. In questa sede è comunque importante dare un accenno alle metodologie seguite ed ai risultati ottenuti, che sono ovviamente importanti per una corretta interpretazione dei dati provenienti dalla caratterizzazione microstrutturale e meccanica.

Le misure delle proprietà superconduttive in condizioni di campo magnetico in radiofrequenza sono estremamente complesse e richiedono una strumentazione RF accuratamente calibrata e un apparato criogenico.

Ciò che viene usualmente fatto è misurare in corrente continua il rapporto di resistenza residua $\boldsymbol{\beta}$ e la temperatura di Transizione $\boldsymbol{T_c}$. Tale misura può tuttavia essere effettuata solo su campioni in Quarzo, a causa della eccessiva conducibilità dei substrati in Rame che oscurerebbero il contributo proveniente dal rivestimento.

Gli indici ottenuti sono una stima della qualità del film (rugosità superficiale, densità omogeneità).

Deve essere comunque considerato come tali misure siano effettuate su substrati diversi rispetto a quelli di esercizio; uno degli obiettivi delle attività di caratterizzazione morfologica e microstrutturale è proprio quello di evidenziare eventuali differenze tra film simili cresciuti su substrato a diverse proprietà e finitura superficiale.

3.3. Risultati e discussione

3.3.1. Deposizione dei rivestimenti

La seguente tabella riassume i rivestimenti prodotti presso i laboratori INFN-LNL; i campioni realizzati sono suddivisi in base alla applicazione o meno del potenziale di Bias ed in base al tipo di substrato. Sono riportati anche gli spessori misurati tramite profilometria a contatto e i parametri di rugosità superficiale, valutati tramite AFM.

	ID	Substrato	Spessore mesio	Rugosità R_a, RMS, picco-picco
deposition mode	#		[µm]	[nm]
Biased MS-PVD	796	Copper	2,2±0,2	7,21 - 7,75 - 52,57
Nb film	797	Quartz	2,5±0,2	7,98 -6,41- 48,77
Unbiased	803	Copper	1,1±0,3	4,37 – 3,47 – 29,38
MS-PVD Nb film	804	Quartz	1,81±0,08	4,68 – 3,78 – 33,59

Tabella II Campioni realizzati, spessore e rugosità superficiale (AFM)

Per ogni set di parametri di deposizione sono stati realizzati due Run, in modo da avere un numero sufficiente di campioni per la corretta analisi statistica dei risultati.

Ovviamente si tralasciano i dettagli tecnici della fase di sviluppo dell'impianto e di ottimizzazione dei parametri di processo, che sono state svolte presso i laboratori INFN-LNL e non riguardano il presente lavoro.

I codici ID riportati in tabella II saranno di qui in seguito utilizzati per definire i vari campioni.

3.3.2. Morfologia superficiale e microstruttura dei rivestimenti

La presentazione dei risultati della caratterizzazione morfologica e microstrutturale segue un percorso multiscala, partendo dalla analisi macroscopica della morfologia superficiale del campione, passando per la caratterizzazione SEM e AFM ad elevati ingrandimenti, fino ad arrivare alla caratterizzazione TEM della microstruttura e delle interfacce.

Su scala macroscopica è chiaro come ci sia una spiccata tendenza del rivestimento a replicare la morfologia del substrato in Rame (campioni 796-803, fig. 9(a;c)). Ciò pone l'attenzione sul processo di preparativa del substrato, che risulta evidentemente determinante per la morfologia risultante del rivestimento. La procedura adottata nel presente lavoro (elettropulitura + attacco chimico) ha dato risultati soddisfacenti in termini di finitura superficiale del substrato; rimane tuttavia permanente l'effetto di replica del film PVD rispetto alla microstruttura a grani grossolani del substrato in Rame.

Sono stati anche effettuate delle prove su substrati unicamente trattati per eletropulitura, ma con risultati non soddisfacenti; come è possibile osservare dalla figura 9(e-f), tale procedura di preparativa del substrato comporta una diffusa presenza di difetti superficiali che vengono replicati anche dalla morfologia del film; da una sezione FIB di uno dei difetti, si nota non solo l'effetto replica nella crescita del film, che riproduce la morfologia del difetto presente sulla superficie del rame, ma anche una delaminazione completa del film in corrispondenza dello stesso, non visibile da osservazioni superficiali. Tale aspetto è estremamente dannoso per le

prestazioni funzionali del film, e conferma l'importanza del processo di attacco acido (SUBU) nella determinazione della qualità della superficie del substrato.

I rivestimenti realizzati su Quarzo (fig. 9(b;d)), risultano invece caratterizzati da una elevata omogeneità su scala macro, ovviamente dovuta alla finitura superficiale di partenza del substrato.





Su scala microscopica, si evince innanzitutto (tabella II) come il livello di micro-rugosità (R_{a_r} RMS; picco-picco) sia nettamente superiore nel caso dei campioni 796-797 (Bias applicato 100V) rispetto ai campioni ottenuti con parametri di processo tradizionale (803-804)

Ciò è confermato dalle osservazioni SEM e dalla ricostruzione 3D AFM (figura 10), in cui è chiaramente visibile come i campioni *Bias* siano caratterizzati da una maggiore rugosità e irregolarità superficiale.

L'aspetto fondamentale che emerge dalle caratterizzazioni SEM-AFM su scala microscopica e che ci siano differenze significative nella microstruttura superficiale tra i rivestimenti prodotti, ed in particolare tra i rivestimenti *Bias* ottenuti su diversi substrati (figura 10(a-d)).

In particolare, è evidente come il campione 797 (Bias su Quarzo) sia caratterizzato da grani decisamente più grossolani (~400 nm) e dall'aspetto tondeggiante rispetto a tutti gli altri campioni, a grana più fine (~300 nm) e dall'aspetto aciculare.

È notevole come il campione 797 sia stato ottenuto nella stessa sessione di deposizione del campione 796, e che quindi la differenza sostanziale di microstruttura osservata sia unicamente dovuta alla diversa natura dei substrati.

La spiegazione più plausibile per tale differenza di microstruttura è un effetto di re-sputtering (i.e. bombardamento ionico supplementare della superficie, [29]) dovuto alla scarsa conducibilità del substrato in Quarzo, che modifica la distribuzione del plasma e quindi il rendimento di sputtering, in prossimità del substrato.

Le analisi FEG-SEM sulle sezioni FIB, riportate in figura 11 confermano come i rivestimenti Bias su Rame (796) siano caratterizzati da una struttura a grani colonnare significativamente pù fine rispetto ai rivestimenti Unbiased su Rame (803), a indice di una maggiore densità e omogeneità del film.

Tale effetto di densificazione è probabilmente dovuto all'aumento di densità di ioni impattanti il substrato a seguito dell'applicazione del potenziale di Bias.

Gli aspetti microstrutturali evidenziati dalle caratterizzazioni SEM-FIB sono confermati dalle analisi TEM realizzate, mostrate in figura 12: la microstruttura fortemente orientata del rivestimento Biased su Rame (796) è confermata sia dalle osservazioni in Bright-field che dalla diffrazione elettronica (SAED) che mostra una certa tessitura del rivestimento.

L'analisi della interfaccia substrato-rivestimento mostra come la micro-rugosità del substrato possa generare difetti interfacciali, con una probabile influenza sulle proprietà funzionali del rivestimento.

Infine, è stata osservata chiaramente, per la prima volta in letteratura, la presenza di uno strato di ossido superficiale, dello spessore di 10-12 nm, leggermente superiore rispetto a quanto misurato tramite XPS in precedenti lavori sperimentali [12-13].

Da notare come solo tecnologie di preparativa FIB permettano di ottenere campioni TEM privi di artefatti e di osservare dettagli microstrutturali che sarebbero altrimenti stati distrutti da procedure tradizionali di assottigliamento.



Figure 10: SEM-AFM Surface morphological analysis on Nb thin films:



Figure 11: Focussed Ion Beam (FIB) based analysis of surfaces and interfaces of Nb thin films: (a) Nb on Cu BIAS type (FEG-SEM SE 3 kV 80000x, after FIB sectioning) (b) Nb on Cu CERN type (FEG-SEM SE 3 kV 80000x, after FIB sectioning)





L'aspetto notevole dell'intera campagna di caratterizzazione microstrutturale è quindi che siano state rilevate caratteristiche profondamente diverse tra rivestimenti BIASED cresciuti su Rame o Quarzo (796-797), probabilmente a causa di una ridistribuzione del Plasma sulla superficie del substrato a seguito della bassa conducibilità del substrato in Quarzo.

Considerando che la caratterizzazione funzionale ed il controllo qualità (misure di RRR) dei rivestimenti viene usualmente fatta su rivestimenti depositati su Quarzo, la presente attività di caratterizzazione porta a concludere che particolare attenzione debba essere posta nel dedurre conclusioni definitive sulle prestazioni funzionali di un rivestimento, poiché i dati sperimentali (*RRR* e *T_c*) potrebbero non descrivere correttamente il reale comportamento del film depositato su Rame.

Le misure **RRR** e T_c rimangono ovviamente dei test fondamentali per l'ottimizzazione del processo di deposizione e la valutazione delle qualità fondamentali del film (omogeneità , livello di impurezze,...)

3.3.3. Misura della durezza intrinseca e delle proprietà elastiche dei rivestimenti.

I risultati della campagna di caratterizzazione meccanica sono riassunti nella seguente tabella, in cui si riportano i valori di durezza e modulo elastico calcolati tramite nanoindentazione (ad una profondità di indentazione di 100 nm) e i valori di durezza intrinseca calcolati tramite microindentazione statica e applicazione dei modelli di Korsunsky [ref] e Puchi-Cabrera [ref].

ID Campione	Descrizione	Nanoin	dentazione	Microindenta	azione statica
		H (GPa)	E (GPa)	H (GPa) Korsunsky	H (GPa) Puchi- Cabrera
796	Nb su Rame BIAS type	$3,10 \pm 0,58$	101,5 ± 23,61	2,51 ± 0,15	3,27 ± 1,2
797	Nb su Quarzo BIAS type	$1,63 \pm 0,30$	76,22 ± 48,99	1,75 ± 0,12	1,59 ± 0,23
803	Nb su Rame CERN type	$2,59 \pm 0,35$	108,68 ± 11,65	$2,38 \pm 0,15$	2,93 ± 1,6
804	Nb su Quarzo CERN type	2,19 ± 0,31	95,95 ± 26,31	2,01 ± 0.10	1,83 ± 0,18

|--|

Da notare inizialmente come i valori di durezza ottenuti tramite micro- e nanoindentazione siano in buon accordo e tipici per i materiale soffice in esame: ciò è conseguenza del fatto che i modelli estrapolano il valore della durezza intrinseca per una profondità di indentazione che tende a zero, mentre la nanoindentazione in questo caso misura il valore di durezza per un affondamento di 100 nm: i valori ottenuti nei due casi sono quindi confrontabili perché rappresentativi della durezza per valori molto bassi della profondità di indentazione.

Per quanto riguarda l'applicabilità dei modelli per il calcolo della durezza intrinseca a partire da prove di microdurezza Vickers, sono stati riscontrati problemi significativi nella applicazione dei modelli di Chicot-Lesage e di Jonsson-Hogmark; come chiaro dalla seguente figura, i due modelli non sono in grado in alcun modo di interpolare i dati sperimentali:



Figura 13 Campione 797 – Interpolazione fallita dei modelli di (a) Jonsson-Hogmark e (b) Chicot-Lesage

la spiegazione di questo comportamento può essere ricercata sovrapponendo ai punti sperimentali di durezza le micrografie delle impronte ai vari carichi, come mostrato nella figura #. Si nota chiaramente come i dati seguano una distribuzione bimodale, avendosi un deciso pile-up per le impronte a carichi elevati (> 25 gf) che scompare per carichi bassi.

Si tratta evidentemente di un pile-up indotto dal substrato (più duro e in prima approssimazione indeformabile rispetto al film) che non dipende dalle proprietà plastiche del film e varia al variare del carico applicato; è quindi ovvio che modelli basati su considerazioni geometriche come C-L e J-H non riescano a gestire tale situazione in cui si ha una distorsione della geometria e modifica dei flussi plastici dovuti non a proprietà intrinseche del film, ma alla indeformabilità del substrato.



Figura 14. Applicabilità del modello di Chicot-Lesage al caso di un rivestimento soffice su substrato duro e pile-up indotto dal substrato

Nel caso di rivestimenti sul substrato in Rame è stato osservato un comportamento esattamente opposto: si nota un deciso Sink-in per indentazioni ad alto carico, dovuto alla basso modulo elastico e durezza del substrato in Rame. Tale effetto non crea problemi alla applicazione dei modelli, in quanto il flusso plastico all'interno del rivestimento non è vincolato dal comportamento del substrato.

Per bassi carichi (< 5gf) l'influenza del substrato sulle modalità di deformazione svanisce e si osserva la medesima morfologia dell'impronta su entrambi i substrati.





(a) Provino 796 L = 1gf (b) Provino 796 L = 50gf Figura 15 morfologia delle impronte nel caso di rivestimento du substrato in Rame

Dall'analisi dei dati sperimentali riportati in tabella II si possono dedurre alcune conclusioni particolarmente importanti.

Il dato maggiormente sorprendente è rappresentato dai valori di durezza e di modulo dei campioni 796-797 (configurazione Biased): il campione depositato su Rame mostra la durezza maggiore del lotto, mentre lo stesso rivestimento su quarzo mostra la durezza minore dell'intero lotto.

Anche nel caso delle proprietà meccaniche si nota quindi una profonda differenza di comportamento tra il campione Bias su rame (796) e su Quarzo (797).

Considerando che i modelli adottati escludono artefatti provenienti dal substrato, tali discrepanze nella durezza non possono che essere imputate a differenze microstrutturali, peraltro ampiamente verificate dalla attività di caratterizzazione svolta.

Le funzioni di correlazione tra proprietà meccaniche e microstruttura per rivestimenti PVD è stata ampiamente analizzata in letteratura: a titolo di esempio, Matthews [ref] ha mostrato per una serie di film ottenuti per sputtering come esista una correlazione lineare tra durezza, modulo elastico e densità, come osservato nella presente attività, che comunque rappresenta uno dei primi lavori di questo tipo nel settore del film superconduttori.

Le misure tradizionali di durezza Vickers danno quindi informazioni sostanziali anche per rivestimenti per applicazioni funzionali: questo risultato implica come il controllo di qualità possa essere supportato da misure di durezza standard, che permettono di ottenere informazioni qualitative sul livello di densità e rugosità del film a costi molto bassi e in tempi molto rapidi.

Il presente lavoro di ricerca ha avuto come importante supporto tecniche SEM e AFM nella corretta determinazione della dimensione reale delle impronte, del volume residuo e della presenza di pile-up al bordo.





Figura # Analisi SEM e AFM della geometria delle impronte



Le prove di nanoindentazione, oltre a confermare pienamente quanto osservato con le prove di microdurezza standard, mostrano aspetti ulteriori del comportamento meccanico del sistema. Innanzitutto entrambi i campioni BIASED (796-797) sono caratterizzati da una maggiore deviazione dei dati sperimentali (tab. III, fig. 17), a indice di maggiore irregolarità della superficie.

Considerando i risultati di modulo elastico, è chiaro come i campioni 796-803-804 siano caratterizzati da un valore di modulo prossimo a quello del Niobio massivo. Nel caso del

campione 797 si ha invece un valore significativamente minore, ed una incertezza ed una variabilità nello spessore maggiore rispetto agli altri campioni.

I risultati sul modulo confermano che la differenza di valori è probabilmente dovuta ad una differenza di densità tra i due rivestimenti, poiché semplici variazioni di dimensione dei grani non danno in genere variazioni significative sul modulo elastico. Ciò è chiaramente visibile dalla curva modulo/affondamento per il campione 797 (fig. 17(a)) in cui si notano oscillazioni nel valore di modulo nei primi 40 nm di prova, chiaro indice di una forte irregolarità superficiale. La variabilità dei valori per il campione 797 indica inoltre una maggiore rugosità e irregolarità superficiale, anche in questo caso precedentemente osservata tramite scansioni AFM.

D'altro canto, i campioni 796-803-804 mostrano risultati maggiormente riproducibili, a indice di una maggiore omogeneità del rivestimento.





Andando ad analizzare le curve carico-affondamento di nanoindentazione (figura 17(C-d)), si nota una sistematica presenza di un tratto orizzontale nei primi 10-20 nm di indentazione, corrispondente ad un brusco cedimento verticale dell'indentatore, tipico di una frattura fragile. Tale tratto corrisponde molto probabilmente al cedimento fragile dello stato superficiale di ossido. Ed è stato osservato in modo sistematico in tutte le prove realizzate.

Tramite misure di nanoindentazione è quindi possibile avere una stima qualitativa (che in questo caso ha rivelato una buona precisione anche quantitativa) dello spessore dello strato di ossido, in modo molto più semplice e rapido rispetto alle tecniche FIB-TEM.



Ancora una volta, le prove di caratterizzazione meccanica forniscono un sistema efficace per ottenere informazioni su aspetti microstrutturali, in questo caso addirittura su scala nanometrica.

La procedura sviluppata (micro-Vickers – AFM – Nanoindentazione) può fornire un valido supporto alle procedure di controllo qualità di film sottili in Niobio per applicazioni nella fisica dei superconduttori.

3.3.4. Caratterizzazione funzionale dei rivestimenti

Le proprietà superconduttive sono state analizzate solo sui rivestimenti depositati su Quarzo. Nella figura seguente sono riportati i risultati di due run in configurazione Biased e due in configurazione Unbiased (i.e. senza applicazione della differenza di potenziale di Bias). Tutti i run sono caratterizzati dallo stesso tempo di Sputtering (20 min), eccezion fatta per il run 30, caratterizzato da un tempo di sputtering di 15 minuti, che viene riportato solo per completezza.



Si riportano i valori di resistenza residua e temperatura critica dei rivestimenti.

Figura 18 Rapporto di Resistenza Residua per i campioni analizzati



Fig. 19 temperatura critica per i campioni analizzati

Andando a confrontare i valori di RRR per i tre run dallo stesso tempo di sputtering (Run 20, 21, 31 in figura 18), si nota che i rivestimenti Unbiased (CERN) mostrano una resistenza residua maggiore (e quindi peggiore) rispetto ai rivestimenti Biased (INFN), e come la RRR di campioni posti in posizione equatoriale superiore sia sistematicamente superiore rispetto a

campioni in posizione equatoriale inferiore (cfr figura 4), a indice della anisotropia delle prestazioni del film a conseguenza della geometria curva della cavità, che comporta una variazione dello spessore del film a seconda della posizione rispetto al diametro massimo.

Da notare tuttavia che il valore massimo di RRR non coincide con il rivestimento a spessore massimo (cfr tab #), il che suggerisce come siano aspetti microstrutturali (quali dimensione e orientazione dei grani, rugosità superficiale, difetti e impurezze) a determinare una variazione nell'indice RRR.

In particolare, è probabile che un contributo fondamentale all'aumento delle impurezze in camera sia dato dalla presenza di componenti aggiuntivi in camera necessari all'applicazione del potenziale di Bias.

Tutti i film mostrano una temperatura critica superiore rispetto al Niobio massivo (figura 19).

175

3.4. Conclusioni del lavoro

L'attività sperimentale è stata mirata a individuare le funzioni di correlazione tra parametri di processo, proprietà microstrutturali, proprietà meccaniche e prestazioni funzionali di Rivestimenti in Niobio su diversi substrati per applicazioni in cavità superconduttive risonanti a radiofrequenza.

In particolare, l'attenzione è stata incentrata sulla influenza della tensione di Bias applicata. I risultati della caratterizzazione hanno mostrato una forte correlazione tra parametri microstrutturali (dimensione e orientazione dei grani, rugosità e difettosità superficiale, densità e omogeneità) e le proprietà meccaniche, misurate sia tramite tecniche di microindentazione standard che di nanoindentazione.

A tale proposito, è stata sviluppata una metodologia dedicata multiscala per la caratterizzazione multiscala dei rivestimenti in esame, che spesso hanno rivelato una certa complessità nella analisi e interpretazione dei dati.

È stato possibile valutare, a partire da dati di indentazione, la qualità del film, la sua omogeneità superficiale, fino ad arrivare alla individuazione e misura dello spessore del film superficiale di ossido tramite nanoindentazione.

Le procedure di analisi sviluppate hanno anche permesso di fornire maggiori punti di discussione sulle tecniche tradizionali di misura delle proprietà superconduttive dei film.

In particolare, avendo osservato profonde differenze microstrutturali tra gli stessi campioni depositati si Rame o su Quarzo, sono stati forniti elementi importanti per la corretta valutazione per le misure di **RRR** e T_{c_i} che usualmente vengono effettuate su campioni depositati su Quarzo.

Le metodologie di caratterizzazione meccanica sviluppate forniscono inoltre degli strumenti ulteriori (semplici ed economici) per il controllo qualità e l'ottimizzazione dei rivestimenti.

È risultato quindi chiaro come l'efficacia e l'efficienza del processo produttivo dei rivestimenti siano quindi particolarmente incrementati tramite il supporto di una procedura di caratterizzazione multiscala microstrutturale e meccanica, quale quella sviluppata.

3.5. Riferimenti bibliografici

- H. Padamsee, J. Knobloch, T. Hays, RF Superconductivity for Accelerators, Wiley New York, 1998.
- [2]. H. Padamsee, Supercond. Sci. Tech., 14, R28-R51, 2001
- [3]. C. Benvenuti, S. Calatroni, P. Darriulat, M.A. Peck, A-M Valente, C.A. Van't Hoff, Physica C 351 (2001) 421-428
- [4]. V.Palmieri, V.L.Ruzinov, S.Yu.Stark, O.B.Malishev, L.Badan, R.Preciso, A.M.Porcellato, IEEE Trans. on Appl. Sup. 3, 1 (1993) 193
- [5]. V. Palmieri, Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity (SRF 2001), Tsukuba (JP), September 6-11, 2001, p.162-169
- [6]. C. Benvenuti, S. Calatroni, I.E. Campisi, P. Darriulat, M.A. Peck, R. Russo, A.-M. Valente, Physica C 316 (1999) 153–188.
- [7]. H. Ji, G. S. Was, J. W. Jones, N. R. Moody, J. Appl. Phys. 81 (10), 15 May 1997.
- [8]. J. Halbritter, J. Appl. Phys 97, 083904 (2005).
- [9]. G. Wu, A.-M. Valente, H.L. Phillips, H. Wang, A.T. Wu, T.J. Renb, P. Provencio, Thin Solid Films 489 (2005) 56– 62.
- [10]. G. Lanza, J. Bermudez, A. Frigo, H. Padams, V. Palmieri, D. Tonini, Physica C 441 (2006) 102–107.
- [11]. S. Cattarin, M. Musiani, V. Palmieri, D. Tonini, Electrochim. Acta 51 (8-9), pp. 1745-175.
- [12]. A. Dacca`, G. Gemme, L. Mattera, R. Parodi, Appl. Surf. Sci. 126 (1998) 219-230.
- [13]. A.T. Wu, Physica C 441 (2006) 79–82.
- [14]. P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, Surface and Coatings Technology 125 (2000) 335–340
- [15]. C. Benvenuti, S. Calatroni, P. Darriulat, M.A. Peck and A.-M. Valente, CERN Internal Report EST/2000-005 (SM)
- [16]. V. Palmieri, Proceedings of the 11th Workshop on RF Superconductivity, (SRF 2003), Travemünde/Lübeck, Germany, September 8-12, 2003, WeT02
- [17]. A. Andreone, A. Cassinese, M. Iavarone, R. Vaglio, I. I. Kulik, V. Palmieri, Phys. Rev. B, 52 (1995), 4473-4476,
- [18]. W. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331–344 (1968).
- [19]. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, 1996.
- [20]. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A 21(5), Sep-Oct 2003.
- [21]. Lucille A. Giannuzzi, Fred A. Stenie, Introduction to Focused Ion Beams -Instrumentation, Theory, Techniques and Practice, Springer editor.
- [22]. D. Beegan, M.T. Laugier, Surface & Coatings Technology 199 (2005) 32 37
- [23]. A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, Surface & Coatings Technology 99 (1998) 171-183

- [24]. Vingsbo, S. Hogmark, B. Jönsson, and A. Ingemarson, Materials Science and Engineering, ASTM STP 889, (1986) 257.
- [25]. D. Chicot, J. Lesage, Thin Solid Films, 245, (1995) 123.
- [26]. D. Tabor, The Hardness of Metals (Clarendon Press, Oxford, U.K., 1951).
- [27]. W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 1, Jan 2004
- [28]. C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews, C. Charitidis, S. Logothetidis, D. Schneider, Thin Solid Films 514 (2006) 81–86
- [29]. S. Berg, I. V. Katardjiev, J. Vac. Sci. Technol. A 17, 4..., Jul/Aug 1999

3.6. Ringraziamenti

Si ringraziano sentitamente i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell' INFN, nelle persone della dr. Giulia Lanza e del prof. Palmieri per la utilissima attività comune di ricerca, che ha contribuito significativamente a dare un valore aggiunto a questo lavoro di tesi.
4. Caratterizzazione meccanica di materiali ceramici cellulari ottenuti tramite tecnologie di gel-casting

4.1. Introduzione, gap of Knowledge e obiettivi

Il crescente interesse nei materiali porosi nel settore dell'ingegneria meccanica è fortemente correlato alle ottime proprietà specifiche raggiungibili da strutture di tipo cellulare: elevata superficie specifica, elevata permeabilità, basa densità, bassi calore specifico e conducibilità termica.

Tali proprietà rendono questi materiali particolarmente adatti per applicazioni tecnologiche quali supporti catalitici, filtri per metalli fusi e gas ad alta temperatura, rivestimenti refrattari, strutture porose per il settore biomedico.

A seconda della funzione specifica, vengono realizzate diverse architetture all'interno della struttura porosa: nel settore dell'isolamento termico si usano in genere strutture cellulari chiuse (fig. 1(a)), mentre strutture aperte interconnesse vengono adottate in quei settori in cui ci sia l'interazione con un fluido (catalizzatori, filtri). Molto spesso geometria e distribuzione dei pori sono progettati specificamente per una applicazione multifunzionale (fig. 2(b)).

Risulta chiaro come, in aggiunta alla caratterizzazione meccanica macroscopica del corpo poroso, risulti di particolare importanza la conoscenza della distribuzione dimensionale dei pori alle varie scale dimensionali, nonché l'analisi della correlazione tra nano- micro- e macro porosità (e loro distribuzione) sul comportamento meccanico e funzionale della struttura.





Un approccio multiscala alla caratterizzazione morfologica, meccanica e funzionale di strutture porose è quindi assolutamente necessario per una corretta comprensione dei meccanismi alla base delle prestazioni funzionali osservate; d'altro canto, esistono pochi esempi in letteratura di metodologie integrate multiscala per la caratterizzazione di materiali cellulari.

L'attività di ricerca si colloca quindi naturalmente all'interno della presente tesi di dottorato e si sviluppa all'interno di un progetto di ricerca in scienza dei materiali (PRISMA), sviluppato congiuntamente dalle Università di Roma "La Sapienza", "Roma Tre" ed il politecnico di Torino, riguardante lo sviluppo di nuovi materiali ceramici cellulari attraverso tecnologia gel-casting.

La tecnologia consiste essenzialmente nella creazione di uno slurry composto da una polvere ceramica in soluzione con un monomero organico (agente gelificante), colata in uno stampo, essiccazione e cottura (sinterizzazione) finale.

Questo processo è stato sviluppato per la preparazione di ceramici densi ed è, successivamente, stato adattato alla preparazione di corpi porosi mediante l'incorporazione di un agente porogeno (in genere sfere in materiale polimerico termoplastico a dimensione controllata) che si decompone in temperatura generando una porosità residua.

Nell'ottica di sviluppare una tecnologia dai costi contenuti e di basso impatto ambientale si sono scelti materiali che non rilasciassero sostanze nocive durante l'utilizzo o durante la decomposizione termica: la Zirconia come componente ceramico, il polietilene come agente porogeno e la gelatina di origine naturale oppure Agar (05040, Fluka) come precursore della gelificazione.

L'intero progetto si è articolato nei seguenti punti:

- 1. Individuazione e caratterizzazione di polveri di Zirconia a diversa taglia di grano; studio del loro comportamento in sinterizzazione,
- 2. Selezione di diverse gelatine e messa a punto del processo di gelificazione in assenza di Zirconia,
- 3. Messa a punto del "gelcasting" in presenza della Zirconia identificata precedentemente,
- 4. Individuazione della taglia dei granuli di polietilene adatta e messa a punto del processo "gel casting "
- 5. Caratterizzazione microstrutturale dei campioni porosi,

- 6. Caratterizzazione meccanica e modellizzazione del comportamento meccanico dei campioni porosi,
- 7. Prove preliminari per lo sviluppo di materiali a gradiente di porosità.

Le attività di ricerca svolte presso il laboratorio LIME dell'università di Roma Tre, inserite all'interno della presente tesi di dottorato, sono essenzialmente consistite nello sviluppo di una metodologia innovativa integrata multiscala, per la caratterizzazione delle proprietà morfologiche, microstrutturali e meccaniche delle schiume ceramiche prodotte.

Allo stato dell'arte, la caratterizzazione morfologica di materiali cellulari consiste in procedure di Analisi di Immagine su micrografie ottiche e SEM, mirate a determinare la distribuzione dei pori e il grado di interconnessione. Ai fini di ottenere informazioni su scala micro- e nanometrica si ricorre spesso a tecnologie di microscopia a forza atomica (AFM) per la analisi della porosità superficiale e della nano-rugosità delle pareti, che può essere importante in alcune applicazioni specifiche (i.e. catalisi e filtraggio).

Tuttavia, a fronte di una vasta gamma di tecnologie di indagine ed analisi disponibili, le procedure di preparativa delle sezioni (in particolare nel caso di ceramici) risultano ancora fortemente affette da artefatti (i.e. criccature, deformazione plastica delle pareti).

A questo proposito, tecniche di microscopia a fascio ionico (FIB) rappresentano la soluzione maggiormente efficace, e poco esplorata allo stato attuale, per una caratterizzazione morfologica e microstrutturale priva di artefatti di preparativa di ceramici cellulari.

In aggiunta, la caratterizzazione meccanica di una struttura cellulare ceramica non può prescindere da una analisi multiscala delle proprietà: l'analisi di tecniche di indentazione permette di ottenere informazioni su durezza, modulo elastico e tenacità del materiale in funzione del volume caratteristico di indentazione e quindi ottenere informazioni sulle proprietà intrinseche delle pareti delle celle (nanoindentazione), l'influenza della micro-porosità su durezza e rigidezza della struttura (micro- e nano-indentazione), interazione tra micro e macro-porosità per la determinazione delle proprietà macroscopiche del materiale (microindentazione, prove di compressione macroscopiche). Le proprietà intrinseche delle pareti delle celle proprietà elle coore coore di un codice OOF (Object Oriented Finite Element Modelling) per la previsione delle proprietà meccaniche macroscopiche al variare della distribuzione e dimensione dei pori.

L'obiettivo principale delle attività di ricerca è stato quindi quello di sviluppare e implementare procedure di caratterizzazione morfologica, microstrutturale e meccanica per schiume ceramiche ottenute tramite tecnologia gel-casting.

È stata parallelamente svolta una attività di caratterizzazione di supporto allo sviluppo della tecnica di produzione, con particolare attenzione alla selezione delle polveri di partenza e l'ottimizzazione del processo di essiccamento dello slurry.

4.2. Attività sperimentale

4.2.1. Caratterizzazione delle polveri di partenza, caratterizzazione dei verdi e ottimizzazione del processo di essiccamento

Il processo produttivo dei ceramici porosi in esame (sviluppato nell'ambito del progetto di ricerca presso il Politecnico di Torino, e riportato in questa sede per completezza) consiste nelle seguenti fasi fondamentali:

- 1. Preparazione di una sospensione ceramica, contenente il 55% in peso di acqua deionizzata, lo $0,3\div0,5\%$ di agente gelificante (Agar, la cui selezione rispetto alla gelatina naturale ha fatto parte della fase preliminare del progetto), $1\div1,5\%$ (rispetto alla polvere) di agente disperdente e la polvere **ZrO**₂ a complemento; la soluzione è sottoposta ad agitazione magnetica e sonizzazione per 20 min (10 + 10);
- 2. Nel caso di campioni porosi viene aggiunta una quantità di sfere di Polietilene in quantità opportuna in base alla porosità desiderata;
- 3. Colata negli stampi del gel ottenuto;
- 4. Essiccamento (tre settimane in umidità controllata);
- Sinterizzazione dei campioni, consistente in un ciclo termico a bassa temperatura per l'eliminazione dei leganti organici ed un ciclo ad alta temperatura per la sinterizzazione vera e propria a 1550°C (fig. 3);



Figura 3 Ciclo termico per la sinterizzazione dei campioni porosi preparati con Agar (05040, Fluka) Le polveri di Zirconia (ZrO_2) utilizzate per la realizzazione delle schiume (TZ-3YS, fornite dalla Tosoh Corporation) contengono entrambe il 3% molare di Ittria (Y_2O_3) per stabilizzare la fase tetragonale. Le due polveri differiscono unicamente per la superficie specifica dichiarata, il che comporta unicamente una differente temperatura nominale di densificazione.

La caratterizzatone dimensionale e composizionale della polvere è stata effettuata tramite osservazione al microscopio elettronico in trasmissione (TEM, brght field e diffrazione elettronica). Il campione è stato preparato per l'osservazione tramite dispersione in alcool della polvere di partenza, agitazione in bagno ad ultrasuoni e successiva immersione della retina TEM (su supporto in carbon-coat).

A seguito della acquisizione di micrografie (ad ingradimenti significativi della dimensione osservata della polvere), la distribuzione dimensionale è stata valutata tramite analisi di immagine (l'ottenimento dei parametri statistici è stato effettuato su un numero complessivo di 50 particelle). L'obiettivo di questa attività preliminare è stato unicamente quello di verificare la conformità della polvere alle specifiche del fornitore.

Nell'ambito di questa fase preliminare del progetto rientra anche la caratterizzazione meccanica dei verdi (i.e. i campioni dopo gel-casting ed essiccamento, ma prima della cottura), nata a conseguenza di una serie di problemi (criccature, ritiro differenziale, rotture complete dei campioni) riscontrati in fase di produzione, probabilmente dovuti ad un erroneo controllo dell'ambiente, ed in particolare dell'umidità, durante la fase di ritiro (affinché non si abbiano ritiri differenziali la velocità di evaporazione dell'acqua deve essere simile alla velocità di trasporto del liquido dal cuore del pezzo alla superficie)

Considerando che un essiccamento non controllato comporta dei gradienti di densità tra la superficie ed il cuore, che a loro volta generano le criccature, l'idea per la caratterizzazione dei verdi è stata realizzare delle linee di microindentazioni Knoop in sezione, dalla superficie fino al cuore, e correlare eventuali variazioni di durezza a variazioni di densità e omogeneità del campione.



La sezione trasversale per la realizzazione della linea di durezza è stata realizzata tramite l'utilizzo di una troncatrice metallografia di precisione, effettuando un taglio a secco ed adottando una velocità di rotazione pari a 200rpm ed una velocità di avanzamento di 1,2 mm/min. Tali parametri hanno permesso di ottenere una sezione piana e priva di artefatti di taglio anche su un campione molto fragile quale quello in esame, e sono stati utilizzati anche per la successiva analisi metallografia di provini densi.

La scelta del carico applicato è risultata particolarmente critica per l'ottenimento di una descrizione affidabile del livello di densificazione del campione: l'utilizzo di carichi troppo bassi ha comportato notevoli errori di rilevazione e misura delle dimensioni dell'impronta, essendo peraltro poco rappresentativo del comportamento macroscopico del materiale visto il basso volume di materiale deformato; d'altro canto l'utilizzo di carichi troppo elevati comporta la frattura e lo sgretolamento della polvere, con una perdita conseguente del grado di compattazione della stessa.

Per questi motivi, dopo una serie preliminare di indentazioni, è stato selezionato il carico di 25 gf (0,25 N) per l'esecuzione della linea di durezza.

La scelta dell'indentatore Knoop deriva dalle sue caratteristiche di forte asimmetria e minore profondità di indentazione, che hanno permesso una analisi molto più puntuale della variazione nello spessore della durezza.

La durezza del verde così misurata deve ovviamente essere considerata come una durezza apparente che è funzione del grado di compattazione, ma dipende anche da altri parametri quali il comportamento visco-plastico del sistema polvere/legante; essa è funzione anche di molti parametri estrinseci quali il carico e la sua velocità di applicazione.

Tuttavia, essendo il grado di compattazione dei singoli grani direttamente correlabile alla pressione specifica in ogni punto che si realizza nel corso della essiccazione, un gradiente di durezza misurato è correlabile ad un gradiente di pressione nella medesima direzione nel corso dell'essiccamento.

Per questo motivo la realizzazione di linee di microdurezza Knoop può essere utile non solo alla comprensione dell'effetto pelle nel corso della compattazione, ma anche della presenza di gradienti di pressione in qualsiasi altra direzione.

La caratterizzazione è stata effettuata sia su verdi essiccati in aria, che su verdi essiccati sotto condizioni di umidità controllata.

4.2.2. Caratterizzazione microstrutturale e morfologica dei campioni densi e porosi

La preparativa dei campioni per la caratterizzazione morfologica e microstrutturale rappresenta la fase più delicata nel caso di solidi ceramici cellulari: la bassa tenacità e la porosità del materiale non permettono l'utilizzo di procedure tradizionali di lappatura, che comportano un danneggiamento sistematico della superficie.

Al fine di ottenere risultati privi di artefatti è stata sviluppata una procedura specifica di lappatura basata sull'utilizzo di film polimerici diamantati (diamond lapping film; sequenza: 15 μ m, 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m; tempo 1 min per ogni grana, per un tempo totale di 4 min), che non rilasciano particelle abrasive in grado di danneggiare il materiale nel corso della lappatura.

Le sezioni di osservazione (spessore ~ 1mm) sono state ottenute tramite troncatrice metallografica, di seguito inglobate a freddo in resina e lucidate a specchio.

La validazione della procedura di lappatura, ovvero la verifica della assenza di artefatti, è stata effettuata tramite sezioni FIB su alcuni campioni rappresentativi: dal confronto tra le sezioni FIB e le sezioni lucidate è possibile verificare quali dettagli morfologici e microstrutturali provengano dal processo di preparativa.

Per quanto riguarda l'analisi della morfologia di superficie, è stata adottata una procedura standard per la misura e classificazione della porosità, basata su binarizzazione dell'immagine (eventualmente preceduta da altre operazioni di aumento della qualità e filtraggio), ottenuta allo stesso ingrandimento (20x) e con gli stessi parametri di esposizione per tutti i campioni, definizione di una serie di 20 classi di dimensione crescente (che varia di campione in campione in base al minimo ed al massimo difetto rilevati), misura della dimensione media e rapporto d'aspetto di ogni poro, valutazione statistica dei risultati. Il risultato complessivo

deriva dalla analisi di 5 micrografie acquisite in diversi punti del campione allo stesso ingrandimento, per una superficie complessiva analizzata di 7 mm².

L'osservazione della microstruttura di superficie e è stata effettuata tramite FEG-SEM dopo attacco termico (18 min 1500°C, rampa di salita 5 °C/min). È stata inoltre realizzata una sezione trasversale tramite Focussed Ion Beam (FIB) seguita da osservazione tramite sonda a ioni e rilevazione degli elettroni secondari emessi, che garantiscono un contrasto di tipo cristallografico per effetto channeling degli ioni medesimi.

La caratterizzazione è stata effettuata su tre diverse tipologie di campioni:

- 1. Campione di Zirconia densa ($\rho_{th} > 95\%$)
- 2. Campione di Zirconia cellulare a porosità controllata
- 3. Campione di Zirconia cellulare a porosità controllata, precedentemente sottoposto a prova di flessione a caldo a 1500 °C.

Quest'ultimo caso è nato a seguito dell'osservazione di un elevato scorrimento plastico nel corso delle prove di flessione a caldo, che ha fatto ipotizzare la presenza di fasi bassofondenti a bordo grano che hanno innescato lo scorrimento viscoso nel corso della prova, da verificare tramite osservazione SEM.





Deformazione plastica osservata a seguito della prova di flessione a caldo (1500 °C)

Vista la natura della sollecitazione meccanica imposta a caldo (flessione a quattro punti), la caratterizzazione della microstruttura è stata effettuata sia nella zona delle fibre tese che nella zona delle fibre compresse, con l'obiettivo di individuare differenze microstrutturali dovute alla diversa sollecitazione applicata (trazione/compressione).

Sono state anche realizzate delle osservazioni in cross-section (dopo sezionamento FIB) della microstruttura dei campioni.

Prima del sezionamento è stato depositato uno strato (2 µm) di Platino per proteggere la superficie e ridurre gli artefatti di taglio. La sezione è stata effettuata e infine rifinita riducendo gradualmente la corrente di ioni, e successivamente osservata (Elettroni Secondari, SE) sia utilizzando la sonda elettronica che la sonda ionica (Ga+), che permette un maggiore contrasto sulla struttura a grani del materiale.

Da sottolineare infine che l'ottenimento di micrografie ad elevata risoluzione a vari ingrandimenti è stato effettuato anche al fine di fornire le immagini di partenza per la modellazione OOF (Object Oriented FEM), attualmente in fase di svolgimento nell'ambito del progetto da parte di un'altra unità di ricerca.

4.2.3. Caratterizzazione meccanica dei campioni densi e porosi

Le proprietà meccaniche di materiali porosi ceramici (stessi campioni utilizzati per la caratterizzazione morfologica e microstrutturale) sono intrinsecamente correlate al volume caratteristico di interazione tra la sonda di misura ed il campione stesso.

Per questo motivo è stata adottata una procedura multiscala, basata su prove di indentazionea carichi e geometrie diverse, mirata a determinare il modulo elastico, la durezza e la tenacità alle varie scale dimensionali:

- Microdurezza Vickers (carichi 0,05-10N): valutazione della durezza e della curva ISE dei densi e dei porosi
- Microdurezza Vickers ad alti carichi (20N) e applicazione di modelli per il calcolo della tenacità a frattura dei densi;
- Microdurezza Knoop (300gf) arichi e applicazione del modello di Marshall per il calcolo del modulo elastico dei densi e dei porosi su scala meso-scopica (i.e. per un volme di interazione che comprenda solo la micro-porosità); in questo caso la selezione del carico è stata fatta in base al livello di porosità dei campioni, in modo tale che all'interno del volume di indentazione fossero non fossero presenti dei macro-pori;
- Nanoindentazione dinamica per affondamenti nell'intervallo 20-2000 nm: valutazione delle proprietà meccaniche delle pareti delle celle, valutazione dell'effetto della porosità sub-superficiale sui valori calcolati all'aumentare della profondità di indentazione.

Nel caso della nanoindentazione, molta attenzione deve essere prestata alla corretta calibrazione dello strumento (cenni in appendice), ed una conseguente valutazione dettagliata della funzione di area di contatto campione/indentatore. La calibrazione è stata effettuata prima di ogni serie di test tramite indentazioni su campione standard in Fused Silica.

Le sessioni di indentazione (effettuate in notturna) hanno consistito in un numero minimo di 12 prove, effettuate in zone non affette da porosità superficiale, utilizzando i seguenti parametri:

 indentatore Berkovich (Nano Indenter MTS G200), modalità CSM (Continous Stiffness Measurement), constant strain rate 0,05 s-1; carico massimo 650 mN; massimo drift termico ammesso 0,05 nm/s

Per quanto riguarda la scelta del coefficiente di Poisson del materiale, necessaria per la valutazione del modulo elastico, è stata tuttavia riscontrata una ampia variabilità (0,22-0,31) nei dati di letteratura, a seconda del tipo di Zirconia.

Per questo motivo, oltre ai risultati del modulo elastico convenzionale (riportati per $\mathbf{v} = 0,3$), sono anche riportati i risultati per il modulo ridotto, definito come:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v_i^2}{E_i} + \frac{1 - v_s^2}{E_s}$$
 (*i*: indentatore; *s*: campione) (1)

che non dipende dalla scelta del rapporto di Poisson del campione.

Per ogni campione sono riportati i dati elaborati statisticamente (intervallo di confidenza al 95% sui dati grezzi) di Modulo Elastico, Modulo Ridotto e Durezza al variare della profondità di indentazione. È riportato anche il valore di modulo elastico e durezza mediato nell'intervallo 400-1500nm.

4.3. Risultati e discussione

Il numero di campioni prodotti e caratterizzati e superiore a quello riportato nella presente trattazione, in cui si è preferito selezionare quei campioni ritenuti significativi per una corretta analisi dell'efficacia del processo produttivo e delle proprietà morfologiche, microstrutturali dei materiali.

Nella sezione seguente vengono pertanto riportati i risultati della campagna di caratterizzazione sui seguenti campioni:

#	Codice LIME	Codice PoliTo	Note:
1	775	TZ3YS	polvere ZrO ₂ TZ3YS
2	776	tz3y gel cast	polvere ZrO ₂ , Tosoh tz3y, verde dopo gel casting, essiccamento <u>in aria</u>
3	790	-	polvere ZrO ₂ , Tosoh tz3y, verde dopo gel casting, essiccamento <u>controllato</u>
4	899	F15	Cilindro <i>ZrO</i> ² denso, $\rho_{th} = 97,0\%$
5	897	P50 C6	Cilindro ZrO ₂ poroso, $\rho_{th} = 59,5\%$
6	898	-	Cilindro ZrO ₂ poroso, sottoposto a prova di flessione a 1500 °C

	Fablella I:	campioni	prodotti	e caratterizzati
--	-------------	----------	----------	------------------

Questi campioni rappresentano pienamente il percorso seguito nell'arco del progetto, partito dalla analisi delle polveri, passato per l'ottimizzazione del processo di gel-casting, e arrivato alla caratterizzazione morfologica e meccanica dei materiali densi e porosi prodotti.

In aggiunta, è stato analizzato un campione precedentemente testato per flessione e a 1500 °C, con l'obiettivo di valutare l'effetto dello scorrimento plastico ad alta temperatura sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche.

4.3.1. Caratterizzazione delle polveri di partenza, caratterizzazione dei verdi e ottimizzazione del processo di essiccamento

La morfologia della polvere di partenza è mostrata nelle seguenti micrografie TEM.

Risulta chiaro come La polvere si presenti in agglomerati della dimensione dell'ordine dei 1000nm, denotando quindi una certa tendenza a clusterizzare. Le particelle risultano essenzialmente di forma sferica, mentre dalla analisi di immagine delle micrografie per la caratterizzazione morfologica, riportata in tabella II, emerge una distribuzione bimodale delle dimensioni delle particelle



Figura 5 Analisi TEM (Bright Field e diffrazione elettronico) delle polveri di partenza



I parametri ottenuti sono conformi alle specifiche del fornitore, mentre la tendenza alla clusterizzazione osservata ha confermato la necessità della adozione di un agente disperdente nella soluzione di partenza.

La caratterizzazione meccanica dei due verdi ottenuti a differenti condizioni di essiccamento tramite cucitura di indentazioni Knoop è riportata in figura 7.

In entrambi i campioni è presente uno strato di pelle a durezza (e quindi densità) maggiori; tuttavia nel caso del campione essiccato in aria si nota come tale strato sia significativamente più spesso (> 0,5 mm), a indice di forti gradienti di pressione all'interno del pezzo, con conseguente ritiro differenziale e rischio di criccature e/o frattura del provino, come del resto è avvenuto nel caso specifico del campione #776 (fig. 4(a)).





Nel caso del campione #790 (essiccamento in atmosfera controllata) si osserva come (i) lo strato di pelle sia significativamente meno spesso ($\sim 250 \ \mu m$), (ii) il gradiente di durezza sia molto minore, (iii) la durezza media del cuore sia significativamente maggiore, a indice di maggiori omogeneità e densità del provino.

è importante osservare come il gradiente di durezza misurato nasca da un gradiente di pressione (ovvero di forza motrice che spinge l'acqua in superficie e quindi ad evaporare); è quindi lecito ipotizzare che tale gradiente sia approssimativamente proporzionale al gradiente di pressione, che può quindi essere stimato in modo rapido ed economico tramite cuciture di microindentazione Knoop sui provini dopo colata ed essiccamento (verdi).

4.3.2. Caratterizzazione microstrutturale e morfologica dei campioni densi e porosi

I risultati della caratterizzazione morfologica dei campioni porosi (897 as received, 898 testato a flessione a1550 °C) sono mostrati in tabella II e nelle figure 8-11.

ID	Superficie Analizzata (mm²)	Superficie Difettata (%)	Densità prevista (%)
897-A	8,93	40,12%	59,88%
898-A	6,69	7,25%	92,75%

La porosità residua del campione 897 risulta in accordo con le misure di densità effettuate presso le altre unità di ricerca.

L'aspetto notevole, comune a tutti i campioni porosi prodotti, è che si abbia una distribuzione bimodale della porosità stessa, caratterizzata da una macro- e da una micro-componente di porosità.

Le dimensioni dei micropori sono in alcuni casi al limite della risoluzione del microscopio ottico all'ingrandimento a cui sono state effettuate le micrografie (50x); realizzare immagini a ingrandimenti superiori non è peraltro utile perché si perderebbero le informazioni sulla macrocomponente della distribuzione dei pori.

Da notare inoltre la efficacia del processo di preparativa adottato, caratterizzato dall'utilizzo di film diamantati e da un tempo complessivo di lappatura inferiore ai 4 min, che garantisce una superficie con un contenuto minimo di artefatti in modo da poter distinguere anche la micro-porosità presente.





È importante, a questo stadio, notare come il rapporto di forma (o rapporto d'aspetto, fig.9(c)) dei pori sia essenzialmente unitario (i.e. pori sferici) nell'intervallo della microporosità, mentre tenda a diminuire (forma acuminata) per pori di dimensione maggiore.

Ciò porterebbe alla conclusione che i pori di dimensione maggiore, per la loro particolare geometria, possano essere più dannosi dal punto di vista del comportamento a frattura della struttura. È anche abbastanza chiaro come i pori di dimensione maggiore derivino dalla aggregazione di più pori sferici.

Nel caso del campione 898, poroso sottoposto a prova di flessione a caldo (1500 °C), è notevole come la porosità sia notevolmente minore rispetto a quella nominale misurata prima della prova meccanica (simile al campione 897), a indice di una coalescenza della macro-porosità nel corso della prova, e di una sua sostanziale riduzione.

Il livello di microporosià, anche in questo caso previsto di forma essenzialmente sferica, risulta invece abbastanza simile a quella osservata nei campioni non testati ad alta temperatura.









L'attività di caratterizzazione microstrutturale, effettuata tramite microscopia FIB-SEM dopo attacco termico, mostra in tutti i casi una microstruttura a grani sferoidali/esagonali della dimensione media di 50-100 nm.

L'ipotesi effettuata inizialmente, ovvero della presenza di una fase secondaria bassofondente a bordo grano, non è confermata da questa osservazione della microstruttura superficiale.

È invece molto chiaro come la microstruttura replichi molto fedelmente la morfologia della polvere di partenza, e siano visibili i meccanismi di densificazione e flusso di materia tipici dei processi di sinterizzazione, che in questo caso (elevata superficie specifica della polvere, e quindi elevata driving-force) portano ad una microstruttura particolarmente fine.



Figura 12 Campione 899 (denso ZrO₂) microstruttura a vari ingrandimenti

Un risultato particolarmente importante viene dalla analisi della microstruttura del poroso #797: è chiaro come non esistano differenze significative rispetto alla microstruttura del denso, a indice che il processo termico aggiuntivo (fig. 3) e la presenza delle sfere polimeriche per la generazione della struttura porosa non hanno influenza significativa sulla microstruttura risultante.

L'analisi della morfologia superficiale mostra anche come la porosità aperta sia una parte minoritaria rispetto alla porosità globale, a conferma di quanto misurato dalle altre unità di ricerca tramite prove di intrusione di mercurio.



Figura 13 Campione 897 (poroso ZrO2) microstruttura a vari ingrandimenti

Al contrario, la analisi del campione #898 ha mostrato degli aspetti microstrtutturali significativamente differenti.

La morfologia della superficie è stata osservata sia in corrispondenza della zona delle fibre tese che in corrispondenza di quelle compresse nel corso della prova di flessione a caldo.

Da una analisi preliminare (fig. 13(a-b)), appare innanzitutto una maggiore densità di porosità aperta in superficie, in confronto con gli altri campioni analizzati.

Andando ad analizzare la morfologia ad alti ingrandimenti si nota la presenza (diffusa in modo sistematico lungo tutto il campione nella medesima zona) di bande di scorrimento all'interno dei grani, a indice che probabilmente lo scorrimento plastico è avvenuto non a causa di una fase bassofondente a bordo grano (come ipotizzato inizialmente), ma di scorrimenti plastici all'interno dei grani stessi.

Nella zona delle fibre compresse (fig. 15) la presenza delle bande di scorrimento è decisamente minore e meno diffusa, come prevedibile vista la diversa natura della sollecitazione applicata.

Da notare a questo punto come la presenza di bande di scorrimento all'interno dei grani, non esclude assolutamente che la deformazione plastica a caldo sia avvenuta anche tramite scorrimenti a bordo grano (molto frequente per materiali ceramici), ma mostra semplicemente

che i meccanismi alla base della elevata deformazione plastica osservata siano particolarmente complessi e non possano essere spiegati dalla presenza di una fase bassofondente a bordo grano.

In aggiunta, il processo di attacco termico (necessario per mettere in evidenza la microstruttura) comporta in genere una parziale ricristallizzazione che di sicuro altera una microstruttura deformata plasticamente; le bande di scorrimento osservate potrebbero quindi essere solo l'effetto evidenziato dall'attacco termico di una microstruttura fortemente deformata e con un elevato contenuto di energia libera.



Figura 14 Campione 898 (poroso ZrO₂) microstruttura a vari ingrandimenti in corrispondenza delle fibre <u>tese</u> durante la prova di flessione.



Figura 15 Campione 898 (poroso ZrO₂) microstruttura a vari ingrandimenti in corrispondenza delle fibre compresse durante la prova di flessione.

Le particolarità microstrutturali osservate per il campione deformato plasticamente a caldo (#898) hanno suggerito la possibilità di realizzare una osservazione in sezione tramite tecnologie a fascio ionico (FIB), al fine di valutare la microstruttura sub-superficiale dei campioni.

La possibilità di rilevare il segnale di elettroni secondari a seguito della interazione con la sonda ionica (fig. 16(c-d)) permette di ottenere un elevato contrasto della struttura a grani non raggiungibile con altre tecniche di indagine, e dovuto alla forte dipendenza del rendimento di riemissione di elettroni, a seguito della interazione con la sorgente ionica, dalla orientazione cristallografica dei grani.

La microstruttura in sezione del campione #898 è mostrata nelle figure 16(c-d), e conferma la dimensione e la distribuzione dei grani precedentemente osservata in superficie.

L'aspetto molto rilevante è invece rappresentato dalla geometria dei pori immediatamente al di sotto della superficie.

La caratterizzazione morfologica effettuata tramite osservazione al microscopio ottico aveva mostrato come la micro-porosità dei campioni fosse essenzialmente caratterizzata da geometria sferica.

Dalle micrografie riportate in figura 16(c-d) si nota invece chiaramente come la morfologia dei pori abbia ancora memoria della coalescenza delle singole particelle nel corso della sinterizzazione e mostri degli spigoli vivi interni dal raggio di curvatura di poche decine di nanometri.

Tale osservazione modifica completamente l'interpretazione del ruolo della micro-porosità sul comportamento meccanico macroscopico delle strutture, essendo probabilmente molto più importante di quanto prevedibile dalle osservazioni tramite microscopia ottica.

Una analisi della influenza della microporosità sulle proprietà di durezza e modulo elastico è stata effettuata tramite nanoindentazione, ed è riportata nei paragrafi successivi.



Figura 16 Campione 898 (poroso ZrO₂, zona delle fibre tese) osservazione della microstruttura in sezione tramite tecniche FIB di micro-lavorazione meccanica.

4.3.3. Caratterizzazione meccanica dei campioni prodotti

4.3.3.1. Microindentazione standard

La campagna di caratterizzazione di microdurezza ha permesso di valutare il comportamento meccanico delle schiume su scala micro- e mesoscopica, fungendo da anello di congiunzione tra la caratterizzazione meccanica macroscopica (risultati solo accennati i questa sede) e i risultati della campagna di nanoindentazione.

Dalla campagna di indentazione Vickers standard emergono valori di durezza in accordo con quelli riportati in letteratura per Zirconia sinterizzata con tecniche di formatura tradizionali, risultato comunque significativo per una valutazione dell'efficacia di questa tecnica innovativa.

Nella seguente tabella sono mostrate le curve di Indentation Size Effect, interpolate secondo i due modelli maggiormente diffusi (Meyer, Thomas), di cui si riporta anche l'equazione fondamentale.



Da notare che i termini H_0 nei due modelli hanno significati fisici diversi: in Meyer ha il significato della durezza per dimensione unitaria (in µm) dell'impronta, in Thomas della durezza per elevati carichi applicati (e quindi della macro-durezza).

Il coefficiente **n** è correlato alla tendenza del materiale a mostrare fenomeni di incrudimento (se n = 2: non si hanno fenomeni di incrudimento): in questo caos si ha quindi un leggero effetto di incrudimento per il campione denso (# 897), che però potrebbe anche essere dovuto all'influenza della porosità residua, che comporta una leggera diminuzione della durezza misurata per alti carichi di indentazione.

Risultati molto significativi vengono dalla applicazione di procedure non convenzionali di microdurezza, per l'analisi della tenacità a frattura e del modulo elastico da prove di indentazione Vickers standard.

Esistono molti modelli per la valutazione della tenacità a frattura dalla misura delle cricche generatesi all'apice di indentazioni Vickers: ovviamente tutti i modelli (descritti nella parte di metodologie del presente lavoro di tesi) si basano sull'equilibrio tra l'energia dissipata nella creazione e propagazione di una cricca (i.e. generazione di due nuove superfici) e l'energia elastica immagazzinata nell'intorno della zona di indentazione.



È chiaro come ci sia una ampia variabilità nei valori di K_{IC} previsti dai vari modelli, che oscillano tra 3,2 e 17,0 MPa·m^{-1/2}; si può tuttavia osservare come i valori ottenuti si possano

raggruppare in due gruppi principali, correlati alle ipotesi fatte dal modello sulla geometria della cricca generata a seguito dell'indentazione (Radial-Median oppure Plamqvist, come mostrato nella figura sottostante).



Esiste una regola empirica per discriminare tra l'utilizzo dei modelli basati sull'ipotesi radial-median o Plamqvist:

$$\frac{c}{d} \le 2,5 \qquad Plamqvist$$
$$\frac{c}{d} \ge 2,5 \qquad Half - Penny$$

Il caso in esame rientra ampiamente nel campo della geometria Plamqvist della cricca; i modelli che si basano sulla geometria radial-median sono quindi da scartare, perché ipotizzano una geometria non reale (in questo specifico caso) della cricca. Da notare anche che il valore previsto dal modello di Lankford, che non fa alcuna ipotesi sulla geometria della cricca, è in discreto accordo con quanto previsto dai modelli che ipotizzano geometria Plamqvist.

Il valore di K_{IC} previsto da questo modello (~ 10 MPa·m^{-1/2}) è in ottimo accordo con i valori di letteratura per la ZrO₂-Y₂O₃, misurati tramite tecniche convenzionali (distruttive).

A completare l'attività di caratterizzazione di microdurezza dei densi, si riportano di seguito i risultati per la valutazione del modulo elastico tramite indentazione Knoop (1000 gf) e applicazione del modello di Marshall.

Il modello correla la deviazione del rapporto tra le due diagonali rispetto al valore teorico al recupero elastico del materiale, che è proporzionale al rapporto H/E:



Figura 20 Modello di Marshall adottato per la valutazione del modulo elastico

Il modello si presta particolarmente ad essere applicato su materiali ceramici, che sono caratterizzati da un elevato rapporto H/E, e quindi da un recupero elastico apprezzabile tramite tecniche convenzionali di microscopia ottica.

I risultati ottenuti per il provino denso in esame (# 897), sono molto soddisfacenti sia in termini del valore assoluto, comparabile con quanto disponibile in letteratura, ma anche per la elevata affabilità mostrata dal modello, quantificata dalla bassa varianza dei dati sperimentali.

Da notare anche che il valore di durezza Knoop (HK) misurato, sia inferiore rispetto a quello stimato tramite indentazione Vickers.

Ciò è dovuto al fatto che i due numeri di durezza sono definiti da normativa in modo diverso; in particolare, la durezza HK adotta l'area proiettata di contatto come sezione di riferimento, mentre la HV utilizza l'area reale di contatto. Una discrepanza tra i due valori di durezza è quindi analiticamente prevista.

Nelle seguenti tabelle si riportano i risultati sia per il campione denso (899) che qper quello poroso (897).



Fig 21 Provino 897 – indentazione Knoop (1000 gf)

Campione 899 (Denso)	Valore medio	Varianza
HK 300 gf (GPa)	9,91	0,39
H/E	0,046	0,001
E (GPa)	214,86	14,67

Campione 897 (Poroso)	Valore medio	Varianza
HK 300 gf (GPa)	10,16	0,80
H/E	0,059	0,002
E (GPa)	172,16	15,04

Da notarsi come il modulo dei porosi sia significativamente minore rispetto al modulo dei densi, mentre la durezza è essenzialmente uguale; ciò è essenzialmente dovuto alla microporosità che può sicuramente influenzare il recupero elastico del materiale a questi carihi applicati, che prevedono una dimensione dell'impronta dell'ordine dei 70 µm, e quindi almeno un ordine di grandezza superiore alla dimensione caratteristica dei micro-pori.

A conclusione di questa sezione è importante sottolineare l'estrema versatilità e potenza della procedura sviluppata, che si basa unicamente sulla realizzazione di indagine semi-distruttive (di fatto non distruttive) e permette la valutazione simultanea, molto rapida e a basso costo delle proprietà elastiche, plastiche e a frattura dei materiali ceramici in esame.

In aggiunta, la procedura non è sostitutiva delle procedure tradizionali macroscopiche distruttive (prove di trazione, misure di K_{IC} ,...), ma complementare a causa della significativa differenza nel volume di interazione sonda-campione nei due casi.

Nel caso dei materiali porosi in esame, l'aspetto multiscala delle attività di caratterizzazione risulta ancora più importante per la determinazione della influenza di macro- e micro-porosità sulle proprietà meccaniche.

4.3.3.2. Nanoindentazione

Le misure di nanoindentazione sono state effettuate in ogni caso in zone della superficie completamente prive di pori, e risultano quindi una misura delle proprietà intrinseche del materiale costituente la struttura cellulare, rappresentando quindi il limite delle proprietà analizzate per un volume di interazione che tende a zero.

I risultati, mediati nell'intervallo 200-1500 nm di profondità di indentazione, sono riportati nella seguente tabella, in cui si nota che sia il valore di durezza come il valore di modulo elastico siano confrontabili, a indice di una convergenza delle proprietà intrinseche tra i vari campioni (densi e porosi).

È anche giustificabile che sia i valori di durezza che di modulo elastico siano leggermente superiori a quanto misurato tramite prove di microindentazione Vickers/Knoop, in cui il volume interessato da deformazione plastica ed elastica è sicuramente maggiore e si ha quindi una maggiore influenza dei pori sulle proprietà.

	Average Hardness (GPa)	Average Modulus (GPa)	Depth Range Considered for Averaging (nm)
899-A	14,32 ± 1,02	226,11 ± 8,39	400 - 1500
897-A	15,26 ± 1,19	235,94 ± 11,65	400 - 1500
898-B	14,64 ± 1,46	224,80 ± 5,73	400 - 1500

Osservando l'andamento delle proprietà al variare della profondità di indentazione, le conclusioni cui si arriva sono leggermente diverse.

Nel caso del campione 899 (denso, fig. 22) si ha effettivamente una totale indipendenza dei valori di durezza e modulo elastico dalla profondità di indentazione; nel caso dei campioni porosi (897-898) ciò è vero solo per i valori di durezza, mentre si osserva una diminuzione continua del modulo elastico con la profondità di indentazione.

Ciò è chiaramente indice del fatto che si abbia anche in questo caso una influenza della porosità sub-superficiale (come osservato tramite sezione FIB, fig. 16) sulle proprietà elastiche misurate, considerando che la zona di deformazione elastica nel corso di una prova di indentazione si propaga ben al di sotto dell'indentazione. Nel caso della deformazione plastica, è invece ben noto che la zona interessata può essere considerata come una sfera di raggio pari al diametro dell'impronta (~ 5 µm) e quindi meno influenzabile porosità sub-superficiali.

Una conclusione importante è quindi che anche a queste scale dimensionali ci sia una certa influenza della porosità sulle proprietà elastiche misurate. Il modulo elastico intrinseco del materiale può essere quindi calcolato come estrapolazione dei dati sperimentali per una profondità di penetrazione che tende a zero.

A questo punto della sperimentazione, avendo analizzato le proprietà meccaniche dei campioni a varie scale dimensionali ed essendo arrivati ad una stima delle proprietà intrinseche delle pareti delle celle, è molto interessante confrontare i risultati con quelli ottenuti (presso altre unità di ricerca) sugli stessi campioni tramite prove meccaniche macroscopiche convenzionali.

Risultati delle prove di flessione a 4 punti eseguite su campioni di ZrO2-Y2O3 <u>densi</u> a temperatura ambiente		
Campione	Carico di rottura (MPa)	Modulo Elastico (GPa)
ZGC 1 (B21)	265.2	180
ZGC 3 (A21)	214.2	170
ZGC 4 (D21)	322.5	176
Media	267.3	175.3

Il valore di modulo elastico è ancora minore di quanto ottenuto sia tramite prove di nanoindentazione che microindentazione, a prova ulteriore dell'importanza della scala dimensionale nella determinazione delle proprietà meccaniche, e del ruolo fondamentale svolto sia dalle micro- che dalle macro-porosità nella determinazione del comportamento della struttura.



Modulo Elastico Zirconia densa 97% - provino 899







4.4. Conclusioni del lavoro

L'attività di ricerca ha avuto come obiettivo lo sviluppo di una metodologia integrata multiscala di caratterizzazione meccanica di strutture cellulari ceramiche, basata su prove di indentazione.

Le procedure sviluppate hanno supportato sia la fase di messa a punto del processo di produzione, tramite una analisi della densità e omogeneità dei verdi, realizzata tramite cuciture di indentazioni Knoop, sia la fase di caratterizzazione dei campioni densi e porosi prodotti.

La campagna di caratterizzazione di microindentazioni Vickers/Knoop ha permesso la valutazione non solo della durezza e dell'effetto ISE apparente del materiale, ma anche della tenacità a frattura del denso e del modulo elastico (indentazioni Knoop): tali grandezze sono determinate dal sistema meccanico materiale + microporosità, e hanno permesso di valutare l'effetto di tale aspetto morfologico, spesso ignorato nelle simulazioni OOF; sul comportamento meccanico.

Le misure di nanoindentazione hanno mostrato come l'effetto della struttura porosa sulle proprietà elastiche sia evidente anche per piccole profondità di indentazione, mentre il valore di durezza a questa scala sia essenzialmente indipendente dalla dimensione dell'impronta ; in ogni caso è stato possibile estrapolare le proprietà delle pareti delle celle confrontare i risultati con quanto ottenuto tramite prove di microindentazione.

Il confronto ulteriore con i risultati provenienti da prove di flessione macroscopica ha permesso di evidenziare (a parte gli errori di misura derivanti dall'utilizzo di tecniche diverse, comunque controllabili) quale sia il contributo alla determinazione delle proprietà meccaniche di macro e micro-porosità, e quali siano i dati più corretti da inserire all'interno delle simulazioni microstrutturali.

La caratterizzazione morfologica e microstrutturale, effettuata tramite tecniche di microscopia a doppio fascio FIB-SEM ha mostrato come la forma caratteristica delle microporosità sia spesso caratterizzata da spigoli vivi e raggi di curvatura molto piccoli, conseguenti al processo di coalescenza delle particelle nel corso della sinterizzazione. Tale aspetto non può essere osservato tramite tecniche convenzionali di microscopia ottica su sezioni lucidate, sia a causa della limitata risoluzione della tecniche di osservazione, ma anche dagli artefatti provenienti dal processo di preparativa che, se pur ridotti al minimo da una procedura appositamente sviluppata, non permettono di osservare la reale morfologia dei micro-pori.

Questa evidenza sperimentale conferma quanto osservato dalla campagna di caratterizzazione meccanica, ovvero come tutte le componenti caratteristiche della porosità (micro e macro) contribuiscano in modo significativo a determinare la risposta macroscopica del materiale sotto l'azione di una sollecitazione meccanica.

210

4.5. Riferimenti bibliografici

- [1]. L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular Solids, Structure and Properties, Pergamon, Oxford, 1988.
- [2]. K. Li et al., International Journal of Solids and Structures 42 (2005) 1777–1795
 M. Saadatfar et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 263 (2004) 284–289
- [3]. Paolo Colombo, Enrico Bernardo, Composites Science and Technology 63 (2003) 2353– 2359
- [4]. J. Zeschky et al., Composites Science and Technology 63 (2003) 2361–2370
- [5]. H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, Ceramics International 26 (2000) 887±895
- [6]. M.A. Fortes et al., Wear 230 1999 1–10
- [7]. P. Sepulveda, J. G. P. Binner, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 2059±2066
- [8]. Lorna J. Gibson, Journal of Biomechanics 38 (2005) 377–399
- [9]. Joachim L. Grenestedt et. Al. Scripta Materialia, Vol. 40, No. 1, pp. 71-77, 1999
- [10]. S. Torquato et al., Int. J. Mech. Sci., vol. 40, No.1, pp. 71-82, 1998
- [11]. B. Chavaux et al., Magnetic resonance Imaging, vol.14, nos. 7/8, pp 937-939, 1996
- [12]. J. Yu et Al., Journal of Sol-Gel Science and Technology 24, 229–240, 2002
- [13]. M. Hayes et Al., Mechanics of Materials 36 (2004) 691–713
- [14]. J. W. KLETT et al. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 3659 3676

14.1. Ringraziamenti

Si ringraziano sentitamente i Laboratori di Scienza dei Materiali del Politecnico di Torino e dell'Università di Roma "La Sapienza", nelle persone della dei proff. Jean-Marc Tulliani e Cecilia Bartuli, per la utilissima attività comune di ricerca, che ha contribuito significativamente a dare un valore aggiunto a questo lavoro di tesi.

5. Conclusioni del lavoro

Le attività di ricerca svolte nell'ambito della presente tesi di dottorato sono state interamente dedicate allo sviluppo ed alla applicazione di procedure ad alta risoluzione di caratterizzazione meccanica di superfici ingegnerizzate o materiali a strutturazione complessa, basate su un approccio multiscala e multitecnica.

Le metodologie di caratterizzazione sono state applicate su alcune problematiche progettuali nell'ambito della Ingegneria Meccanica e della scienza dei Materiali:

- 1. Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di un rivestimento per applicazione antiusura severa su lega Ti6Al4V
- 2. Caratterizzazione meccanica di rivestimenti per applicazioni in acceleratori di particelle: correlazione con le proprietà microstrutturali e le prestazioni funzionali;
- 3. Caratterizzazione meccanica di materiali ceramici cellulari ottenuti tramite tecnologie di gel-casting

I risultati specifici di ogni singola attività, scientificamente significativi e riportati nelle rispettive sezioni, sono stati pubblicati sulle riviste internazionali di riferimento nel settore della Ingegneria delle Superfici o su atti di congresso internazionale.

Tuttavia, l'aspetto comune che lega le attività svolte, e che fornisce il vero punto di originalità del lavoro e che sia stato sempre riscontrato che solo ed unicamente tramite l'uso <u>combinato</u> e <u>sinergico</u> di tecniche di macro- micro- e nano-indentazione, di tecniche di microscopia ad alta risoluzione (SEM-TEM-FIB-AFM) e di metodologie di modellazione analitica e agli elementi finiti, si possa arrivare ad una comprensione completa dei meccanismi che regolano il comportamento meccanico di Materiali o rivestimenti nanostrutturati, e ad una valutazione corretta delle proprietà meccaniche e degli indici di prestazione che definiscono il comportamento in esercizio.

Attività ulteriori di ricerca sono attualmente in pieno sviluppo nel settore della modellazione delle proprietà meccaniche. In particolare l'attenzione è stata puntata sulle tecniche di Object Oriented Finite Element Modelling (OOF), che permettono di considerare in modo completo gli effetti della microstruttura (i.e. dimensione dei grani, morfologia delle interfacce, difetti e porosità) sul reale comportamento (i.e. misurato sperimentalmente) di tali strutture, con particolare riferimento all'analisi ed alla interpretazione di dati provenienti da prove di nanoindentazione.



6. Appendice: Principali tecniche di rivestimento superficiale e cenni agli aspetti microstrutturali e di crescita

Nella presente appendice sono presentate, in modo estremamente sintetico, alcune delle tecniche principalmente adottate nell'ambito industriale per la realizzazione di rivestimenti superficiali.

Il documento ha il solo obiettivo di definire alcune delle tecniche adottate per la realizzazione di rivestimenti nel corso delle attività sperimentali della tesi.

6.1. Tipologie di rivestimento

L'applicazione odierna dei rivestimenti viene incontro alla esigenza di ottenere un materiale con caratteristiche diverse tra bulk e superficie, tale proprietà è alla base della componentistica impiegata nelle applicazioni di ingegneria, ma non solo.

In tabella (Tab.1) sono riportati alcuni esempi di come, nell'ambito industriale, siano diverse le esigenze per determinati prodotti.

Componente	Proprietà del Bulk	Proprietà della
		superficie
Maniglie, rubinetti,	Lavorabilità	Estetiche (lucide)
ecc.		
Lenti per occhiali	Elevate qualità ottiche	Basso potere riflessivo
Materiali da	Flessibilità	Resistenza all'acqua
imballaggio		
Nastri magnetici	Flessibilità	Proprietà magnetiche
Utensili da taglio	Tenacità	Durezza
Tab. 1 Proprietà diverse richieste tra bulk e superficie		

l'applicazione di un rivestimento rappresenta la soluzione alle problematiche introdotte:

- Mono e multilayer metallici per la conduzione elettrica.
- Film ottici per la trasmissione e la riflessione della luce.
- Film con caratteristiche strutturali (es. anti-usura) o semplicemente decorativi.
- Barriere impermeabilizzanti per gas e umidità.
- Film chimicamente inerti per aumentare la resistenza alla corrosione.
- Film elettricamente isolanti.
- Lubrificanti a secco.
- Rivestimenti anti-fatica ed erosione per gli utensili.
- Film magnetici per immagazzinare dati.

I costi dell'industria legati all'usura ed alla corrosione dell'impianto hanno quindi spinto negli ultimi anni ad un'avanzata ricerca e sviluppo nel campo dell'ingegneria delle superfici al fine di abbattere le spese dovute alla manutenzione, provvedendo a rendere accettabile la vita di esercizio dei pezzi e riducendo di conseguenza i costi legati al fermo macchina.

I campi di applicazione ricoprono la maggior parte delle attività industriali di produzione:

- Ottico: ottiche laser, vetri e specchi architettonici, rivestimenti assorbenti e riflettenti, vetri selettivi, etc.
- Elettronico: conduttori, contatti, isolatori, celle solari, etc.
- Meccanico: film lubrificanti, rivestimenti anti-usura, anti-erosione e anti-frizione, barriere di diffusione, rivestimenti duri per utensili, barriere termiche.
- Chimico: rivestimenti anti-corrosione e catalitici, componenti batterie, componenti per uso marino,etc.
- Decorativo: orologi, occhiali, bigiotteria, rubinetteria, edilizia, attrezzi cucina, etc.
- Biomateriali: rivestimenti biocompatibili o bioneutrali per protesi (es.protesi dentali), strumenti chirurgici.

Poiché esistono in commercio tanti rivestimenti e tante tecniche di deposizione, restringendo il campo di analisi all'ingegneria meccanica diremo che rivestimenti più utilizzati sono i ceramici e gli intermetallici ed i metalli puri.

Soprattutto i ceramici vengono impiegati per rivestimenti su acciai da utensileria, ingranaggi, componenti ad alte prestazioni per veicoli, laddove ci siano le condizioni peggiori di impiego come elevate sollecitazioni statiche e di fatica in ambienti ad elevata temperatura ed atmosfera aggressiva.

Proprietà	Rivestimento	
Riduzione usura e attrito	AI ₂ O3, B ₄ C, TiN, Cr ₂ O ₃ , TiC, WC, DLC, Mo ₂ C,	
	CrSi ₂ ,TiB ₂ , CrN, Ti ₂ N, ZrN, HfN, MoN, VN, WC,	
	TiCN, TiAIN, TiHfN, TiNbN, TiZrN, CrAIN,	
	TiCrN, TiN+TiAIN, TiN+TiCN, TiN+Ti ₂ N,	
	TiCN+TiN+Ti ₂ N, TiN+HfN, CrN+TiN,	
	TiN+TiZrN+ZrN, Ti+TiN, Ni, Cr	
Riduzione corrosione	Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CrN, CrAIN, Zn, Cd,	
	Sn, Ni, Cr, CrN+TiN, Pd, Au, Pb-Sn, Ni-Sn	
Barriera termica	WCCo, ZrB ₂ , Mg, Ca, Ca ₂ Si ₄ , MgAl ₂ O ₂ , MgO,	
	ZrO ₂	
Conduttività elettrica	In ₂ O ₃ +SnO ₂ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , Cu, Fe	
Semiconduttori	GaAs, Si	
Isolamento elettrico	SiO ₂	
Riflettività selettiva	BaF ₂ +ZnS, CeO ₂ , CdS, CuO+Cu ₂ O, Ge+ZnS,	
	SnO ₂ , Au, Ag, Rh	
Processi optoelettronici	GaAs, InSb	
Sensori	SiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂	
Tab. 2 Principali rivestimenti per applicazioni ingegneristiche.		

In tabella 2 sono riportate le proprietà sfruttate per i vari rivestimenti:

L'evoluzione delle tecniche di funzionalizzazione ha permesso con applicazioni di routine di ottenere depositi di metalli e soprattutto ossidi, nitruri e carburi dei suddetti.
Ulteriori specializzazioni hanno permesso lo sviluppo di materiali detti "nano-strutturati" che godono di particolari proprietà tra le quali una maggiore densità atomica in superficie che conferisce loro particolari proprietà innovative; in particolare i rivestimenti micro e nano-strutturati multistrato sono funzionalizzati al loro interno, con strati diversi spessi decine di nanometri ognuno adibito ad uno scopo, per esempio resistenza all'usura, all'abrasione, alla corrosione basso coefficiente d'attrito, elevata durezza, rilassamento delle tensioni, barriere termiche etc.

I rivestimenti multistrato sono fonte di anisotropie termiche e meccaniche per quanto riguarda la redistribuzione degli stress interni e la dilatazione termica che in alcune applicazioni possono risultare dannose [4].

Per ovviare a questi inconvenienti sono in fase di sviluppo rivestimenti multistrato chiamati super-reticoli, nei quali lo spessore dei diversi strati alternati è dell'ordine dei nanometri, conferendo alla struttura finale oltre ai vantaggi sopra citati, anche l'omogeneità di una struttura mono-strato.

Tecniche di deposizione

Classificazione

La scelta della tipologia di rivestimento da adottare nella casistica delle applicazioni dipende da diversi fattori come:

- Tipo di materiale da depositare
- Tempi di produzione
- Spessore del deposito
- Grado di ricopertura
- Limitazioni legate al substrato quali temperature tollerate ed interazioni chimiche.
- Affinità tra film e substrato
- Costi
- Considerazioni ecologiche.

Ognuno di questi punti deve essere valutato attentamente dal progettista al fine di conseguire la migliore alternativa qualità/prezzo con una particolare attenzione all'impatto ambientale comprendente l'eventuale possibilità di riciclaggio e le tecniche di smaltimento di rifiuti regolate da normative precise e severe.

Il rivestimento può venire considerato come l'alterazione delle proprietà superficiali di un materiale.

Questa alterazione avviene principalmente in due modi: per modifica delle proprietà superficiali attraverso variazione della microstruttura del materiale substrato o per apporto di materiale e conseguente deposito di un rivestimento diverso dal substrato. Si chiamano tecniche di diffusione atomica (diffusion coating) quelle in cui vi è completa interdiffusione tra il substrato (il materiale da rivestire) e il materiale di rivestimento caratterizzata da un gradiente di concentrazione dalla superficie verso l'interno (es. diffusione dell'alluminio nelle leghe a base nichel per formare diversi alluminuri).

Appartengono a questo tipo di tecniche la cementazione, in cui si aumenta la carburazione della superficie favorendo la formazione di cementite, la nitrurazione ionica, nella quale si fa diffondere Azoto che precipita in soluzione solida formando nitruri con il metallo del componente, la tempra superficiale che altera la microstruttura in superficie formando la martensite e l'impiantazione ionica (ion implantation) nella quale degli ioni ad elevata energia colpiscono il substrato penetrandovi ed alterando la composizione chimica superficiale .

Le tecniche deposizione (overlay coating) sono quelle in cui il rivestimento solidifica sulla superficie del substrato (es. TiC su utensili da taglio) senza che vi sia obbligatoriamente un layer di interdiffusione tra i materiali (dipende dai parametri di processo, Fig. 2).



Il rivestimento è quindi uno strato aggiuntivo sulla superficie del componente. Le principali tecniche sono la deposizione fisica da fase vapore (PVD), deposizione chimica da fase vapore (CVD), elettrodeposizione, thermal spraying, verniciatura e saldatura.

Tra le diverse tecniche di overlay coating si può raffinare la classificazione in base alle dimensioni della specie che giungono sul substrato, definendo tre categorie a seconda che si tratti di:

- atomi, atomistic deposition
- polveri, particulate deposition
- solidi, bulk coating

Nella deposizione atomica (*atomistic deposition*) gli atomi costruiscono il film condensando sul substrato e migrando in quelle zone ove la nucleazione e l'accrescimento sono favorite (impurità, difetti superficiali, porosità, ecc.). Nella deposizione di polveri (*particulate deposition*) sono coinvolte particelle solide e fuse, e la microstruttura del film risultante dipende dal processo di solidificazione e sinterizzazione. Nel *bulk coating* si impiega un'ingente quantità di materiale che viene depositato in un'unica fase (es. verniciatura, saldatura).

Nel seguente schema sono riassunte e classificate le tecniche di rivestimento per le applicazioni in esame [5] :

Overlay coatings

- Atomistic deposition
 - deposizione fisica da fase vapore (PVD)
 - o deposizione chimica da fase vapore (CVD)
- Particulate deposition
 - Thermal spraying
- Bulk coatings
 - o Saldatura (Welding)
 - o Verniciatura
 - o Cladding

Diffusion coatings

- Trattamenti termici superficiali
- Nitrurazione
- Cementazione
- Ion implantation

Verranno analizzate, le principali tecniche di deposizione di un rivestimento, omettendo la trattazione delle tecniche di verniciatura e saldatura aventi campo di applicazione, diverso da quello di interesse, e delle tecniche di nitrurazione ionica, cementazione e tempra superficiale perché caratterizzate dalla sola diffusione superficiale o alterazione della microstruttura.

Deposizione elettrochimica

L'elettrodeposizione (Fig.3) è una tecnica estremamente versatile in quanto risulta relativamente economica (considerando i costi diretti) e in confronto alle altre tecniche di deposizione, permette il rivestimento di componenti con geometrie complesse e un maggiore controllo sulle proprietà e lo spessore del film. Il componente da rivestire viene immerso in una cella elettrolitica (contenente i sali del metallo da depositare a temperatura controllata) e polarizzato negativamente (catodo). In una struttura di questo tipo l'anodo è costituito di titanio rivestito, usualmente, da platino per via delle sue migliori proprietà elettriche. Il catodo risulta il pezzo da ricoprire.

I fattori determinanti sono l'elettrolita ed il bagno galvanico, infatti dalla loro composizione (Ph del bagno) e temperatura di processo dipendono in ultima istanza le possibili reazioni e di conseguenza i prodotti ottenuti.

Affinché da una tensione applicata agli elettrodi possa scaturire della corrente, il bagno galvanico deve essere conduttivo. Il trasporto della corrente nell'elettrolita avviene attraverso ioni.



Tutti gli elettroliti galvanici utilizzati sono soluzioni acquose composte da diversi sali che, contengono il metallo da depositare in forma complessa legata. Applicando una corrente a basso voltaggio, gli ioni metallici caricati positivamente vengono attratti dal catodo sul quale si scaricheranno rivestendo il componente.

I trattamenti superficiali elettrochimici sono praticati per ottenere rivestimenti metallici mono o poli strato, o per modificare superficialmente il metallo base. Da un punto di vista metallurgico si puo' affermare che nei rivestimenti ottenuti per via chimica ed elettrochimica sono assenti fasi intermedie, per cui essi risultano duttili ed aderenti per modesti spessori, al contrario, per spessori medio alti, si ha tendenza al distacco del rivestimento.

I depositi elettrolitici piu' utilizzati sono quelli dei metalli puri: Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Pb, Ag, Au, o di leghe Cu-Zn, Cu-Sn, Sn-Ni, Sn-Zn. Essi vengono applicati su acciai, leghe di rame e leghe di zinco.

I rivestimenti ottenuti con questa tecnica permettono di conseguire:

- protezione dalla corrosione con effetto decorativo cromatura, nichelatura, ottonatura, ramatura, argentatura, doratura e ricoprimento con leghe diverse
- protezione dalla corrosione senza effetto decorativo
- Iubrificazione di superfici soggette ad attrito
- indurimento superficiale
- apporto di materiale

Esistono due modalità di deposizione per i bagni galvanici:

- Basso e medio spessore (da un minimo di 3 μm, a un massimo, di circa 20-30 μm) compatibilmente con le forme geometriche del metallo di base;
- Alto spessore (superiore a 20-30 µm).

Per motivi galvanici il riporto, oltre un certo spessore, tende ad non essere più omogeneo, per cui necessita di rettifica. Da ciò si deduce che gli alti spessori si potranno avere solo laddove sarà poi possibile procedere a rettifica.

L'elettrodeposizione è una tecnica datata e sviluppata senza tener conto delle spese indirette per la tutela ambientale e dei lavoratori, di conseguenza il suo adeguamento alle recenti normative ha fatto levitare i costi di produzione.

Thermal spraying

Il *Thermal spraying* comprende un gruppo di processi nei quali il rivestimento viene ottenuto iniettando in un plasma ad alta velocità e temperatura (10.000°C÷20.000°C, con forti gradienti sia assiali che radiali), polveri ceramiche con dimensioni medie da 5 a 60µm che in pochi millisecondi vengono fuse e proiettate verso il substrato ove solidificano con elevate velocità di raffreddamento (Fig.4 e 5).



seconda della sorgente termica, delle variabili geometriche e delle variabili di deposizione si individuano le seguenti tecniche:

- Plasma spray
 - o in aria (APS)
 - o sotto vuoto (VPS)
 - o in atmosfera e temperatura controllata (ATC)
- HVOF (High velocity oxigen fuel)
- Spruzzatura ipersonica (D-gun)

Il vantaggio dell'uso di tali tecniche risiede nella possibilità di rivestire ampie superfici in tempi brevi con spessore costante e di caratteristiche uniformi, senza peraltro influenzare la natura del substrato; in più le minime tolleranze dimensionali danno la di lavorare su componenti finiti

Ulteriori vantaggi sono:

- ampia varietà di materiali depositabili
- l'esiguo riscaldamento del substrato durante il processo
- la possibilità di rivestire nuovamente superfici usurate senza alterarne proprietà e tolleranze dimensionali
- possibilità di variazione della composizione del rivestimento durante il processo ottenendo coperture a gradiente.



Lo svantaggio è la natura "*line of sight*" della traiettoria delle particelle verso il substrato (Fig. 6 e 7), ovvero il percorso lineare del flusso gassoso che non permette il rivestimento di forme complicate, a meno che queste non vengano adeguatamente movimentate. Le applicazioni sono notevoli soprattutto nel campo anti-usura, anticorrosione e delle barriere termiche:

- Protezione dall'usura (leghe autolubrificanti a base Fe, Ni elementi pompe e valvole in WC-Co, riporti ceramici per l'industria della stampa e della carta come i cilindri in acciaio rivestiti in ossido di cromo di alta purezza (Cr₂O₃)
- Barriere termiche (applicazioni motoristiche sia in campo aeronautico che in quello dei motori diesel) come Ni-Cr-Al-Y, Zirconia stabilizzata per palette di turbina e combustori [6]
- Isolanti elettrici (riporti di NiAl, Al₂O₃, Al₂O₃ + TiO₂, CrC₂ + NiC su substrati in acciaio inox, riporti ceramici su cuscinetti a sfere che devono venire isolati elettricamente per interrompere la circolazione di correnti indotte)



Deposizione chimica da fase vapore (CVD)

Nei processi CVD standard una miscela di gas è portata a pressioni e temperature tali da produrre la reazione di condensazione di strati metallici o ceramici sul pezzo da ricoprire. Il meccanismo di deposizione (Fig. 8 e 9) è generalmente la riduzione di un alogenuro o la pirolisi di un composto attraverso la reazione chimica, catalizzata dal substrato, che avviene partendo dall'atmosfera reattiva in una regione molto vicina al substrato o sul substrato stesso. I componenti della reazione CVD devono essere tutti allo stato gassoso o facilmente evaporabili.

L'idrogeno è l'agente riduttore più comunemente impiegato.

Il materiale base, o substrato, viene riscaldato a una temperatura prossima alla temperatura di reazione dei gas presenti, in modo da produrre la reazione di condensazione degli strati metallici o ceramici sul pezzo da ricoprire.



I pezzi da ricoprire dovranno sopportare le temperature di reazione senza deformarsi,

reagire, o formare composti non volatili con gli alogeni prodotti nella reazione di scambio.



L'applicazione dei processi CVD per la formazione di film antiusura è attualmente indirizzata al rivestimento di attrezzature e utensili da taglio, in particolare per inserti in metallo duro da asportazione di truciolo (il 60-70% circa degli inserti utilizzati vengono attualmente ricoperti con tecniche CVD).

Le alte temperature di processo (in alcuni casi si arriva tra gli 850 ed i 1000° C) rappresentano un difetto della tecnica di deposizione CVD, costringendo il componente rivestito ad un successivo trattamento termico di rinvenimento.

La soluzione al problema è rappresentata da una innovativa tecnologia di deposizione CVD, il Plasma Assisted CVD, dove, mediante l'utilizzo di un plasma si riescono ad ottenere temperature di deposizione nell'ordine dei 400 C - 650 °C.

La temperatura più bassa rispetto alla tecnica tradizionale non provoca reazioni tra il substrato e il materiale di rivestimento, non altera le proprietà del substrato e nel caso specifico degli utensili in carburo non porta ad eventuali fenomeni di infragilimento all'interfaccia substrato-rivestimento.

I vantaggi della tecnica CVD stanno nella economia dei costi diretti di processo e nella capacità di rivestire qualsiasi materiale, tuttavia bisogna tenere conto delle spese di smaltimento dei componenti tossici impiegati nelle reazioni di deposizione.

Deposizione fisica da fase vapore (PVD)

I processi di deposizione fisica da fase vapore (PVD) rientrano nella categoria (*Atomistic deposition*) in cui il materiale sorgente



viene vaporizzato all'interno di una camera ad atmosfera controllata (inerte o reattiva) e successivamente proiettato sulla superficie del substrato dove condensa (Fig.10). Si possono ottenere film singoli e multilayer, da pochi nanometri fino al micron di spessore, con velocità di deposizione variabili da 1 a 10nm/s. A differenza della tecnica CVD la deposizione fisica da fase vapore avviene a temperature di processo minori (circa 400 °C), inoltre esaminando le tre fasi comuni ad entrambe le tecniche:

- Creazione della fase vapore
- Trasporto del materiale dalla sorgente al substrato
- Crescita del film sul substrato

si nota come, nel caso della PVD sia possibile controllare i parametri che regolano il primo ed il terzo step, aumentando così la versatilità della tecnica stessa; ad esempio aumentando la pressione in camera si realizza il fenomeno dello "scattering" per cui le traiettorie delle particelle ricoprenti non saranno più lineari, ma verranno deviate dal gas presente con conseguente aumento del potere ricoprente. Viceversa una diminuzione della pressione in camera aumenterà il potere penetrante degli atomi di rivestimento, che giungeranno sul substrato con energia maggiore.



I rivestimenti PVD possono essere applicati prevalentemente su materiali metallici, con attenzione rivolta alla stabilità termica di questi ultimi alle temperature di processo, il substrato quindi, non deve subire trasformazioni strutturali durante la deposizione. In aggiunta a questo aspetto bisogna tenere conto che la durezza del bulk non può risultare inferiore a quella del rivestimento, per evitare che, in caso di sollecitazioni gravose sia proprio il substrato a cedere.

L'impiego dei rivestimenti PVD si estende in campi molto diversificati fra loro al fine di migliorare le caratteristiche superficiali antiusura, anticorrosione o decorative di componenti costruiti soprattutto in acciaio e in carburo.

Il ruolo principale che tali rivestimenti occupano nel campo dell'ingegneria dei materiali è quello di aumentare la qualità superficiale e la vita operativa dei prodotti finali (utensili e stampi, componenti meccanici) intervenendo principalmente su:

- Resistenza alla corrosione
- Riduzione del coefficiente di attrito
- Aumento della proprietà meccaniche (elasticità e durezza).

Formazione e crescita del film di rivestimento

Introduzione

Dal momento che le proprietà macroscopiche di un qualsivoglia materiale dipendono fortemente dalla sua microstruttura, risulta di essenziale importanza, allo scopo di prevedere il comportamento in condizioni operative, l'analisi della crescita strutturale degli strati di un campione rivestito.

Utilizzando lo spessore come parametro di confronto si dividerà l'universo dei rivestimenti in due insiemi:

- Rivestimenti sottili $\rightarrow s \leq 1.0[mm]$
- Rivestimenti spessi $\rightarrow s > 1.0[mm]$

le tecniche di deposizione analizzate in precedenza consentono range di spessori ottenibili molto vari, come riportato in Tab. 3.

Tecnologia	Range spessori (µm)
PVD	1 -10 ¹
CVD	1 - 10 ³
Elettrodeposizione	1 - 10 ²
Thermal spray	80 - 2000
Welding	10 ³
Tab. 3 Gli spessori dei rivestimenti per diverse tecniche di deposizione	

In ogni tecnica poi, la deposizione avviene in condizioni molto distanti da quelle di equilibrio termodinamico e questo implica un alto contenuto di difetti (bordi di grano, dislocazioni e vacanze reticolari); senza contare che i film di rivestimento crescono nella direzione cristallografica caratterizzata dalla minore energia libera, che tradotto in termini macroscopici vuol dire marcate proprietà anisotrope.

Altri fattori che condizionano l'evoluzione del film durante la deposizione sono legati alla condizione della superficie del substrato, per questo motivo il componente da rivestire deve essere adeguatamente pulito e trattato, vanno innanzitutto eliminati dalla superficie tutti gli agenti contaminanti che potrebbero interferire sul processo di formazione, in secondo luogo il substrato va sottoposto a particolari trattamenti superficiali atti a migliorarne l'adesione del film.

Oltre alle condizioni chimiche del bulk si deve tenere conto della sua morfologia superficiale, le figure 12 e 13 illustrano le conseguenze dei classici difetti superficiali, sulla deposizione.





L'analisi della dinamica di crescita dei film di rivestimento può essere suddivisa in quattro fasi distinte [7]:

- Condensazione e nucleazione degli atomi (adatoms)
- Accrescimento dei nuclei
- Formazione di un'interfaccia
- Crescita del film e reazione con il materiale appena depositato

Condensazione e Nucleazione

Il comportamento degli atomi di rivestimento che investono il substrato è differente in relazione alla energia posseduta al momento dell'impatto, si definisce coefficiente di adesione (sticking coeff.) "a_t" il parametro che ne caratterizza il comportamento.

- $a_t = 1$ Quando l'energia posseduta dall'atomo viene totalmente assorbita dal substrato ed esso rimane confinato sulla superficie.
- a_t = 0 Individua la condizione meccanica di urto perfettamente elastico, di conseguenza l'atomo di rivestimento non aderirà al bulk, ma rimbalzerà dalla superficie.

L'energia di impatto non è l'unico fattore che influisce sul processo di condensazione, può accadere che gli atomi aderenti alla superficie non vi interagiscano immediatamente, bensì siano soggetti a fenomeni diffusivi legati alla energia posseduta dagli atomi, alla interazione chimica degli stessi con il substrato ed alla temperatura del bulk (leggi di Fick).

Si deve inoltre tenere conto di come la mobilità atomica sia incrementata da bassi valori della energia libera superficiale legata alle orientazioni cristallografiche dei piani della superficie; ad esempio alcuni metalli che presentano struttura CFC (cubica a facce centrate), sono caratterizzati da un'energia libera lungo la direzione (1,1,1) inferiore rispetto alle altre, il che comporta una maggiore diffusione sui piani cristallini aventi questa direzione cristallografica.

Accrescimento dei nuclei

Affinché un nucleo diventi stabile ed inizi la sua crescita deve raggiungere una dimensione critica oltre la quale l'entalpia libera di formazione diminuisca ed il processo diventi spontaneo.

Successivamente il nucleo tenderà ad accrescersi secondo tre differenti tipologie in relazione alla interazione degli atomi del film con quelli del substrato. Più l'interazione è forte, minore risulterà la mobilità superficiale, ed ogni atomo della

superficie potrebbe divenire un punto preferenziale di nucleazione [7] [8]. Gli atomi si raccolgono in piccoli ed isolati cluster che cominciano a nucleare determinando una crescita ad *isole* (3D) del film (Fig.14). Tale tipologia è tipica per i film metallici o isolanti e in presenza di un substrato contaminato.



Fig. 13 Crescita a isole del film dovuto alla bassa mobilità degli atomi adsorbiti.[10] Se l'energia di legame tra gli atomi del film e quella tra film e substrato è simile, si avrà un accrescimento *layer by layer* (2D) dovuto alla elevata mobilità superficiale e caratterizzato da un elevato ordinamento cristallino del rivestimento (Fig.15). Risulta tipico nelle crescite omoepitassiali su substrati puliti, metallo-metallo (Cd su W) e sistemi semiconduttore-semiconduttore.



Nella terza tipologia detta a crescita *mista* l'accrescimento è in prima fase, layer by layer e successivamente a crescita 3D a isole (Fig.16). Il fenomeno non è del tutto chiaro ma

può essere derivato dal rilascio di energia immagazzinata nel mismatch reticolare tra film e substrato. Avviene frequentemente nei sistemi metallo-metallo e metallosemiconduttore o alle basse temperature ove la mobilità degli elettroni si riduce.



Successivamente alla formazione dei primi nuclei, questi tenderanno a svilupparsi inglobando gli atomi che si muovono sulla superficie sia in direzione perpendicolare al substrato che parallelamente e a coalescere tra loro fino a formare un primo layer continuo che riveste completamente la superficie del substrato. La microstruttura continua poi ad evolvere per diverse centinaia di nanometri di spessore fino a raggiungere la configurazione di steady state.

Prima della coalescenza i nuclei, a temperature sufficientemente elevate, possono avere una fase liquida che permette loro di ruotare ed allinearsi secondo direzioni cristallografiche favorite conferendo un orientazione epitassiale al film. Il mismatch reticolare che si forma tra il rivestimento ed il substrato comporta una deformazione della struttura cristallina nella zona dell'interfaccia o può dare origine ad una foresta ad alta densità di dislocazioni. [8] [5]

Formazione di un'interfaccia

Il materiale del rivestimento può reagire con il substrato e formare una zona di interfaccia che cambia le caratteristiche meccaniche e di adesione del film. La tipologia e la grandezza dell'interfaccia sono variabili con il processo di deposizione o con eventuali trattamenti termici successivi [10].

Si analizzeranno le diverse tipologie di interfacce concentrando l'attenzione sulle cause della generazione, gli effetti sul rivestimento ed eventuali accorgimenti tecnici adottati.

Interfaccia indipendente (abrupt)

Individua un completo cambiamento della struttura dal substrato al film per uno spessore nell'ordine della distanza interatomica (0.2 – 0.5nm) e di conseguenza una netta modifica delle proprietà meccaniche[8] [5] [10].

<u>Cause:</u>

- assenza di diffusione atomica nel substrato (quindi basse temperature)
- basse energie di legame tra gli atomi adsorbiti ed il substrato

- superfici contaminate
- mancanza di solubilità tra i materiali impiegati.

<u>Effetti:</u>

- Bassa densità di nucleazione
- Film non omogeneo se non per spessori apprezzabili.
- Presenza di microcavità lungo l'interfaccia che pregiudicano il grado di adesione del sistema.
- Se il componente risulta sollecitato le microcavità possono divenire sedi di innesto per la frattura.

Accorgimenti tecnici:

 Pre-trattamento della superficie al fine di renderla scabra, di modo che gli atomi adsorbiti, colmando le cavità, aumentino l'aderenza e la trasformino in meccanicochimica.

Interfaccia di diffusione

E' caratterizzata da una graduale variazione della composizione senza la formazione di composti.

Cause:

- Mutua solubilità solida dei materiali del film e dell'interfaccia
- Tempo in cui la zona interfacciale rimane al di sopra della temperatura che promuove la diffusione atomica.

<u>Effetti:</u>

- Formazione di porosità nella zona interfacciale "porosità di Kirkendall" con differenti velocità di diffusione del film e del substrato.
- Indebolimento delle proprietà meccaniche e del grado di adesione del rivestimento.
- Diffusione di un costituente del substrato verso il rivestimento (a temperature elevate)
- indebolimento della struttura dell'interfaccia dovuta alla formazione di fasi dalle scarse proprietà meccaniche.
- Rafforzamento dell'adesione.

Interfaccia composita

E' caratterizzata da una graduale variazione della composizione con la formazione di composti all'interfaccia.

<u>Cause:</u>

• Processi ove il film che viene depositato contiene ossigeno reattivo su un substrato di ossido o nei sistemi metallo-metallo tipo Au-Al

Effetti:

- Formazione di fasi fragili all'interfaccia.
- Generazione di microcricche minanti la struttura.

• Buona adesione per zone interfacciali non troppo spesse.

Interfaccia di pseudo-diffusione

E' costituita da una zona interfacciale a composizione graduale di diversi elementi. <u>Cause:</u>

• Deposizione consecutiva o alternata di strati di elementi differenti.

Effetti:

- Possibilità di impiego di materiali insolubili tra loro.
- Possibilità di impiego di temperature più basse dove la diffusione diventa più difficoltosa.
- Soluzione del problema della scarsa adesione legato all'ossidazione di uno degli elementi prima della deposizione del secondo.

Accorgimenti tecnici:

• ottenibile anche graduando la quantità di gas reattivo nella camera di deposizione.

Nei rivestimenti di TiN, ad esempio, variando la quantità di azoto in camera, si realizza una interfaccia di pseudo-diffusione a composizione progressiva dal Ti fino al TiN_x con lo scopo di incrementare l'adesione film-substrato [8] [5] [10].

Crescita del film

Come per la nucleazione, esistono differenti tipologie di accrescimento del rivestimento depositato.

La morfologia superficiale è direttamente proporzionale al tipo di crescita, infatti la rugosità di un campione rivestito viene amplificata con la crescita del film a causa delle differenti velocità di accrescimento di alcuni piani cristallografici rispetto ad altri. Nelle fasi iniziali la crescita è fortemente influenzata dalle caratteristiche superficiali del substrato, ma superato un certo spessore (diverso da materiale a materiale) l'influenza cessa ed il rivestimento evolve secondo diverse modalità. Una modellizzazione, possibile solo dopo che la crescita abbia raggiunto un andamento stabile, permette di prevedere morfologia e microstruttura del film in funzione della mobilità degli atomi e dei parametri di processo per il tramite di modelli strutturali "SZM" (Structure Zone Model). Per la previsione della crescita di un rivestimento, indipendentemente dal tipo di materiale, ci si basa sul rapporto T_s/T_M dove:

- T_S = Temperatura del substrato
- $T_M =$ Temperatura di fusione del rivestimento

in base al valore assunto dal parametro si riscontrano tre zone Fig. 17.



Zona 1 ($T_s/T_M < 0.3$)

Mostra i grani sottili di circa 10nm di diametro e accresciuti in direzione parallela al flusso di atomi, disposti prevalentemente in maniera fibrosa la struttura costituita risulta ricca di difetti reticolari e porosità a bordo grano.

La crescita colonnare si instaura quasi contemporaneamente all'avvio della deposizione diventando predominante dopo circa 100nm di spessore. L'angolo di incidenza del flusso di elettroni con la superficie da rivestire risulta determinante, infatti tanto più esso risulta deviato rispetto alla normale alla superficie, tanto la crescita colonnare appare deformata, con la costituzione di zone a bassa densità cristallina.

Zona 2 ($0.3 < T_s/T_M < 0.5$)

Presenta una crescita colonnare uniforme. La superficie dei grani appare tanto più arrotondata e levigata, quanto più grande è il rapporto T_S/T_M ; con l'incremento del parametro, inoltre si denota una maggiore densità dei bordi di grano intercolonnari. La maggiore temperatura riscontrata favorisce il processo di diffusione superficiale degli atomi.

La zona 3 ($T_s/T_M > 0.5$)

La dinamica di crescita è di tipo colonnare, ma a differenza del caso precedente, i grani tendono a svilupparsi in maniera equiassiale (globulare). L'elevato grado di diffusione favorisce la crescita dei grani e la loro ricristallizzazione dovuta all'abbassamento dell'energia del bordo di grano con un conseguente incremento della densità. Tale struttura è dovuta all'alta temperatura del substrato ed alla presenza di impurità che inibiscono e modificano le modalità di crescita. Thornton e Messier ampliarono la modellistica di crescita del rivestimento teste introdotta con l'ausilio di due parametri aggiuntivi, rispettivamente la pressione del gas impiegato nel processo e il potenziale di polarizzazione.

Thornton notò che esisteva una ulteriore zona, compresa tra la prima e la seconda, che battezzo "zona T"; Questa zona di transizione è caratterizzata da una densa struttura granulare fibrosa, ma disordinata e priva delle microcavità a bordo grano caratteristiche della zona adiacente (zona 1).

La "zona T" (Fig. 18) inoltre, presenta una morfologia superficiale molto più levigata rispetto alle due zone confinanti, infatti la formazione di questa zona è dovuta al bombardamento da parte di atomi molto energetici (quindi basse pressioni del gas) che per il tramite degli urti elastici corrodono i picchi dei bordi di grano e ne riempiono gli avvallamenti.



Messier prese in considerazione l'effetto del potenziale di polarizzazione sulla crescita del rivestimento, introducendo un modello SZM che mostrasse come il passaggio dalla "zona 1" alla "zona T" non fosse lineare, ma dipendesse dall'energia.

Infatti, come si può vedere (Fig. 19) all'aumentare del potenziale di polarizzazione la "zona T" si espande a scapito della "zona 1".



Un'altra importante considerazione fatta da Messier fu la scoperta della dipendenza della morfologia del film dallo spessore del rivestimento, infatti già dai primi 1-3 nm di spessore egli notò una auto-organizzazione della struttura con aggregazione dei grani confinanti tendente ad una formazione conica.

La crescita conica dei grani rappresenta un vincolo per la realizzazione di elevati spessori di rivestimento, infatti il livello di tensione tra un grano e l'altro (proporzionale, appunto allo spessore del rivestimento) potrebbe pregiudicare l'adesione del film al substrato [8] [5] [10].

Modifiche alla microstruttura

Si è analizzato come dalla microstruttura del rivestimento dipendano le sue proprietà meccaniche e tribologiche, la tabella riportata in seguito (Tab. 4) illustra l'influenza del cambiamento di alcuni parametri, durante il processo di deposizione, sulle caratteristiche finali del rivestimento.

Parametro di deposizione	Proprietà del rivestimento
Riscaldamento del substrato	Agendo sulla mobilità degli atomi adsorbiti, influenza la crescita del film e la dimensione dei grani (modello di Thornton).
Deposizione contemporanea di alliganti	Influenza la diffusività superficiale e di conseguenza la morfologia del film, soprattutto se si utilizzano elementi che abbassano la temperatura di fusione.
Introduzione periodica di gas reattivi differenti	Altera la chimica superficiale del film condensato cambiandone la morfologia.
Variazione dell'angolo di incidenza del flusso di atomi	Determina l'orientamento della crescita colonnare.
Variazione della velocità di deposizione	Influisce (in modo inversamente proporzionale) sulla dimensione dei grani cristallini.
Variazione della pressione del gas	Influisce sulla microstruttura variando l'energia degli atomi per l'urto con le molecole di gas.
Bombardamento tramite particelle altamente energetiche	Il rilascio di energia per collisione fisica con la superficie del film causa una variazione della morfologia colonnare introducendo difetti reticolari che diventano sedi di nucleazione degli atomi condensanti.
Tab.4 Influenza dei parametri di deposizione sul rivestimento	