ROMA TRE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

TESI DI DOTTORATO

Sviluppo di metodi integrati basati sulle tecniche di nanoindentazione e del fascio ionico focalizzato (FIB) per la caratterizzazione, risolta nello spazio, delle proprietà meccaniche dei materiali.

Due casi di studio.

DOTTORANDO

Dott. Ing. Federico Massimi

COORDINATORE

Prof. Edoardo Bemporad

TUTOR

Prof. Edoardo Bemporad

CICLO XXVI

1 Introduzione alla tesi

Nel recente passato le nanotecnologie hanno permesso una nuova comprensione e una più approfondita conoscenza delle proprietà della materia, spostando l'attenzione sulla scala nanometrica. Il potenziale che le nanotecnologie offrono nella creazione di materiali, sistemi e dispositivi attraverso il controllo della materia su scala nanometrica, è enorme. Le nanoscienze con tutti i nuovi approcci alla ricerca che studiano i fenomeni e la manipolazione di materiali su scala atomica e molecolare, dove le proprietà differiscono notevolmente da quelle osservate su scale maggiori, spingono verso il rivoluzionamento sia delle tecniche di ricerca che dei metodi di produzione industriale, con un impatto enorme su ogni aspetto della nostra vita quotidiana.

Nuovi limiti, nuove frontiere, nuovi concetti sono stati definiti grazie allo sviluppo tecnologico che ha permesso la realizzazione e l'implementazione di strumenti in grado di operare dove le dimensioni atomiche mostrano comportamenti diversi da quelli del mondo macroscopico.

Nel campo della caratterizzazione dei materiali, il nanoindentatore ed il microscopio elettronico a scansione, in particolare nella configurazione duale con il fascio ionico focalizzato, sono due strumenti che permettono di esplorare una scala dimensionale fino a pochi anni fa inarrivabile.

La nanoindentazione è una tecnica recentissima, il metodo è stato introdotto Warren C. Oliver e George M. Pharr in un articolo del 1992 intitolato *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.* Ad oggi la nanoindentazione è la tecnica riconosciuta dal mondo scientifico per la nano caratterizzazione delle proprietà meccaniche di modulo elastico e durezza dei materiali, ma è anche una tecnica le cui potenzialità di utilizzo sono in continua evoluzione (ne è un esempio il lavoro che di seguito viene presentato essendo una *application note* dal titolo *CSM and DCM-Express Nanoindentation Mapping on Lithium/Polymer Battery Composites* rilasciata a livello internazionale dalla Agilent technology (2013))

Il microscopio elettronico fu inventato dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931, ma i primi sistemi a fascio ionico focalizzato furono sviluppati solo verso la fine del secolo

scorso da Levi-Setti (1974) e da Orloff e Swanson (1975). Solo nei anni del XXI secolo, la configurazione duale FIB-SEM ha permesso di scavalcare ulteriori limiti nella microscopia elettronica, permettendo anche al settore della ricerca e sviluppo di sviluppare innovative tecniche (ne è un esempio il lavoro che di seguito viene presentato essendo l'implementazione del metodo *Focused ion beam ring drilling for residual stress evaluation* sviluppato da M.Sebastiani et al. nel 2009)

Ciò che accumuna la nanoindentazione e il fascio ionico focalizzato, oltre alla scala dimensionale che gli appartiene, è di essere tecniche recenti e conseguentemente con un notevole potenziale circa le modalità in cui il loro lavoro può essere sfruttato per creare nuovi protocolli di analisi.

In questo lavoro sono presentate due implementazioni nel modo di utilizzo del nanoindentatore e del FIB-dual beam che sono accumunati dal superamento del limite della risoluzione spaziale che le due tecniche mostrano nel loro convenzionale modo di caratterizzare le proprietà meccaniche dei materiali.

Vengono affrontate due tematiche, la prima è la caratterizzazione con la tecnica della nanoindentazione delle proprietà di modulo elastico e durezza di materiali estremamente eterogenei, la seconda è la caratterizzazione con il fascio ionico focalizzato (nella configurazione duale FIB-SEM) delle tensioni residue di un materiale non equi stressato.

Per entrambi i casi di studio è riportata una introduzione sullo strumento, sulla tecnica e sullo stato dell'arte, è affrontato il limite del metodo di analisi convenzionale, ed infine è presentata l'implementazione oggetto del lavoro di dottorato e delle pubblucazioni riportate in appendici B e D.

Indice

1 Introduzione alla tesi 1

2 Introduzione alla nanoindentazione statistica 5

3 La nanoindentazione 7

4 Il Metodo di Oliver-Pharr 13

5 Determinazione dinamica della rigidezza di contatto (Continous Stiffness Measurement, CSM) 19

6 Procedure non convenzionali di analisi dei dati 25

7 Misura del modulo elastico 32

8 Misura della durezza 36

9 Fattori influenzanti la pratica sperimentale 37

10 Limite della tecnica di nanoindentazione nello studio di materiali multifasici 45

11 La deconvoluzione statistica applicata alla nanoindentazione 46

12 La procedura operativa 55

13 Il caso di studio 57

14 Risultati 61

15 Indentation size effect 77

16 Le mappe delle proprietà meccaniche 81

17 Filtraggio dei test spuri 85

18 Risoluzione spaziale lungo l'asse z. Il caso di studio A2 89

19 Conclusioni 95

20 Appendice A - *La funzione Ipf.m* 97

21 Riferimenti bibliografici 98

22 Indice delle figure 99

23 Introduzione agli stress residui 102

24 Introduzione al SEM 104

25 Introduzione FIB 112

26 Calcolo monodirezionale degli stress residui (il metodo Hole Drilling) 125

27 Limite del metodo Hole Drilling 128

28 Calcolo multidirezionale degli stress residui 131

29 Il caso di studio B 138

30 Il calcolo delle tensioni residue 140

31 Risultati 142

32 Conclusioni sul metodo sviluppato 146

33 Le aberrazioni delle lenti elettromagnetiche e l'implementazione del metodo per la correzione del disallineamento dei fasci 147

34 Implementazione all'uso dei pattern 153

35 Bibliografia 155

36 Appendice C – Script 156

37 Indice delle figure 166

38 Appendice B - CSM and DCM-Express Nanoindentation Mapping on Lithium/Polymer Battery Composites 168

39 Appendice D - Articolo Metodo della Rosetta Micrometrica per la misura multidirezionale degli stress residui tramite tecnologia a fascio ionico focalizzato ... 173

2 Introduzione alla nanoindentazione statistica

La nanoindentazione che ha rivoluzionato la tecnica di caratterizzazione delle proprietà meccaniche dei materiali consentendone la misura con risoluzione nanometrica in termini di affondamento, risulta tuttavia avere dei limiti nell'applicazione di materiali multifasici. Il metodo di Oliver e Pharr, che è alla base della nanoindentazione, si basa sull'ipotesi che il materiale indentato sia omogeneo ed isotropo. Questa condizione esclude a priori la possibilità utilizzarla per misurare le caratteristiche meccaniche sui materiali compositi.

La deconvoluzione statistica dei dati di nanoindentazione è una tecnica sviluppata per la caratterizzazione di materiali multifasici. Nel 2006, in un lavoro intitolato *Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation,* G.Constantinides et al. riassumono il loro lavoro riguardante lo sviluppo di una procedura in grado adattare la tecnica di nanoindentazione anche all'estrapolazione delle proprietà meccaniche di materiali multifasici. La tecnica ripresa in altri articoli dallo stesso Constantinides, ma anche da molti altri tra cui F.J.Ulm, M.J.DeJong. e M.Vandamme è largamente usata soprattutto per la caratterizzazione di materiali cementizi [1, 2, 3, 4].

I materiali cementizi, come il tessuto osseo e le leghe metalliche che sono gli altri studiati dai suddetti autori, hanno la comune caratteristica di esser composti da più materiali semplici differenti, che tuttavia però non presentano tra le diverse fasi grandi scarti nei valori di modulo elastico o in quelli della durezza, e conseguentemente neanche i problemi ad essi legati.

Con il fine di generalizzare ancor più il campo di applicazione della tecnica della nanoindentazione, verrà affrontato un caso di caratterizzazione di un materiale, mai caratterizzato prima, estremamente eterogeneo, in cui le fasi costituenti il composto presentano caratteristiche meccaniche molto distanti tra loro, oltre ad una complessa morfologia.

Il materiale in esame è composto da particelle dure, di forma non regolari e dimensioni variabili, immerse in una matrice morbida. Vedremo che l'interazione tra i materiali, così diversi tra loro, sotto l'azione dell'indentatore porta alla comparsa di numerosi fattori che insieme rendono complessa l'applicazione della tecnica della deconvoluzione statistica dei dati.

L’obiettivo della caratterizzazione spaziale di un materiale estremamente eterogeneo, verrà raggiunta attraverso l’indicazione delle linee guida per una corretta interpretazione dei dati rumorosi processati con la deconvoluzione statistica, e la spiegazione dei fenomeni correlati alla indentazione di materiali ad elevata eterogeneità.

3 La nanoindentazione

Nel corso di una generica prova di indentazione [5], un indentatore (definito in generale come un corpo di geometria e proprietà meccaniche perfettamente note) è portato in contatto con la superficie del provino in esame.

La geometria 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.

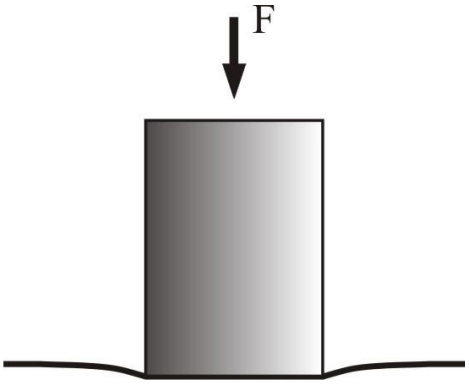


Figura 1: Contatto conforme, esempio cilindro su piano

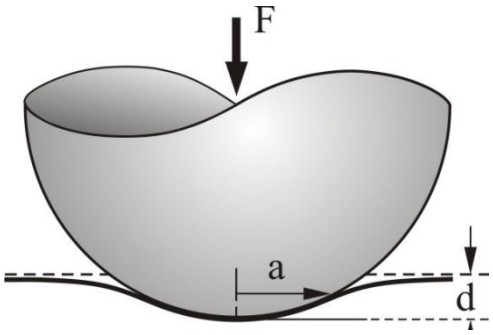


Figura 2: Contatto non conforme, esempio sfera su piano

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}.

Una prova di *indentazione standard* prevede l'applicazione del 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* [6, 7] (Instrumented indentation testing, IIT) prevede invece l'acquisizione ed il controllo continuo in controreazione durante la prova, 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*:

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

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.

A tale scopo, 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, secondo funzioni prevedibili della profondità di indentazione h o del carico applicato P, tutte e tre le condizioni.

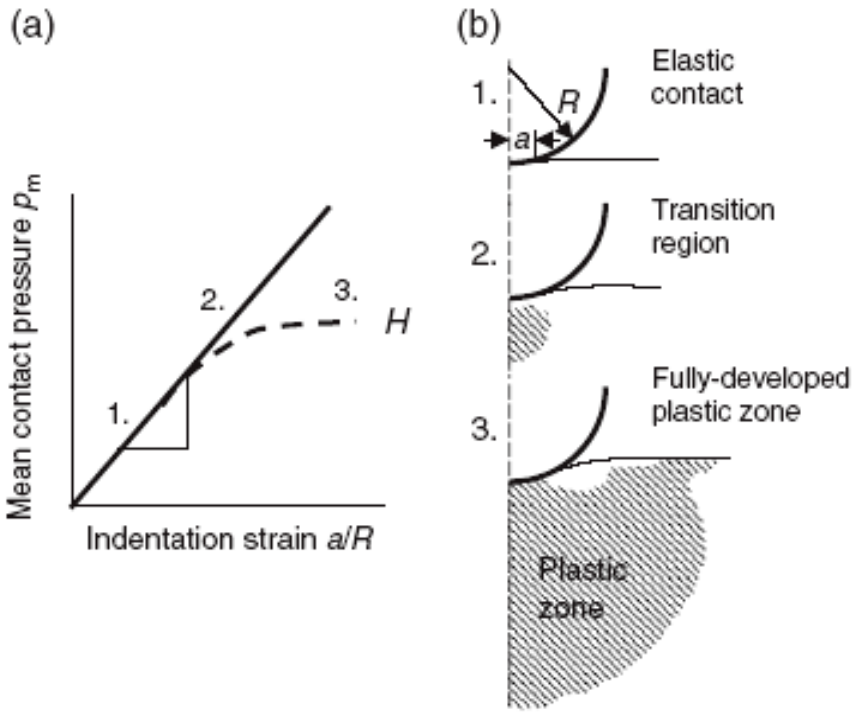


Figura 3 Stress di indentazione vs deformazione di indentazione nel caso di un indentatore sferico (a) ed evoluzione schematica della zona di deformazione plastic (b)

Nel caso del Nano Indenter Agilent G200 (Figura 4: Nano Indenter G200), la forza viene applicata tramite un avvolgimento magnetico facendo variare l'intensità della corrente circolante. La misura dello spostamento è invece fornita da un sensore capacitivo costituito da tre piastre: una collegata all'indentatore e le altre due fisse. Variando la capacità si misura lo spostamento, ottenendo una risoluzione nominale di 0.01nm. Il movimento unicamente verticale (un solo grado di libertà) dell'indentatore è garantito da un sistema di molle (Figura 5: Schema della testa XP) che garantiscono al sistema una elevatissima rigidezza trasversale (mantenendo una bassa rigidezza verticale).

Figura 4: Nano Indenter G200

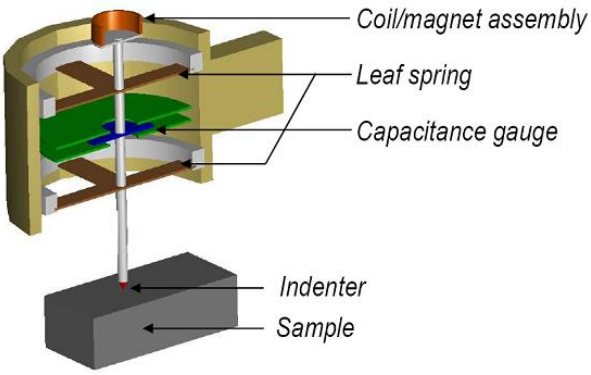


Figura 5: Schema della testa XP

Tale prova viene in genere realizzata utilizzando indentatori sferici o piramidali Berkovich (piramide a base triangolare) e Vickers (piramide a base quadrata), entrambi assimilabili ad indentatori conici, e caratterizzati da un angolo equivalente pari a 70,3°.

In Figura 6: Scansione AFM di un indentatore Vickers ed in Figura 7: Scansione AFM di un indentatore Berkovich sono riportate scansioni fatte con il microscopio a forza atomica delle due punte. Gli angoli caratteristici, tra l'asse della testa e le facce sono 68° per l'indentatore Vickers e 65,03° per l'indentatore Berkovich.

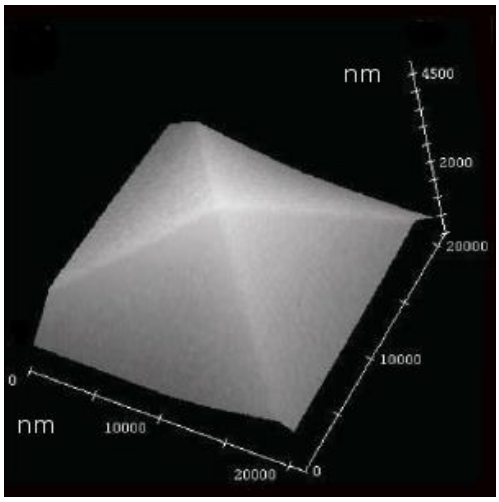


Figura 6: Scansione AFM di un indentatore Vickers

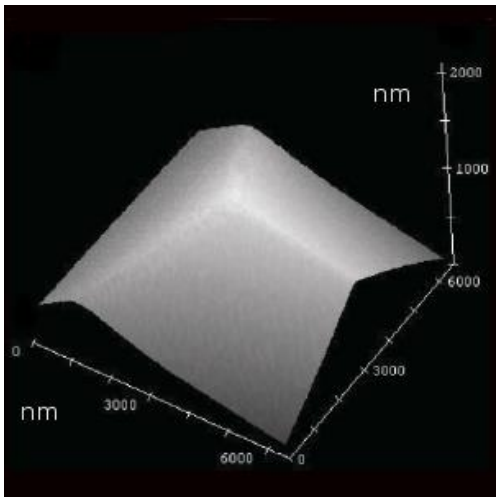


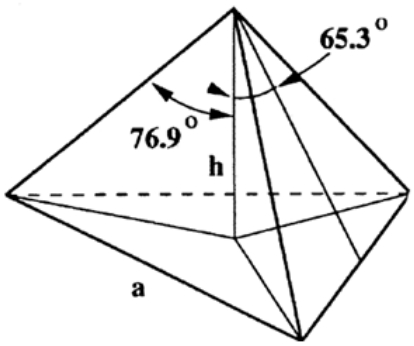
Figura 7: Scansione AFM di un indentatore Berkovich

Tuttavia è importante sottolineare come un indentatore reale sia sempre caratterizzato da una differenza significativa rispetto alla geometria ideale: ogni indentatore reale è infatti caratterizzato da un raggio di curvatura finito all'apice, pari a circa 300-500nm per un indentatore Vickers nuovo e circa 20nm per un indentatore Berkovich nuovo.

La geometria reale di un generico indentatore piramidale è quindi assimilabile a quella di un cono (equivalente) caratterizzato da una punta sferica (geometria sfero-conica). Dal punto di vista matematico tale geometria può essere descritta come un iperboloide di rivoluzione.

Ciò comporta che:

- per carichi applicati molto bassi il contatto sia sempre di tipo sfera piano e passi tramite le fasi elastico ed elasto-plastico (Figura 3 Stress di indentazione vs deformazione di indentazione nel caso di un indentatore sferico (a) ed evoluzione schematica della zona di deformazione plastic (b)) prima di avere una zona plastica perfettamente sviluppata: questo fenomeno è molto più gravoso nel caso di un indentatore Vickers (maggiore raggio di curvatura all'apice) e per questo motivo è in genere utilizzato un indentatore di tipo Berkovich per la realizzazione di prove di nanoindentazione;
- la ricostruzione della geometria reale dell'indentatore all'apice è comunque fondamentale per avere una descrizione accurata del comportamento a bassi carichi;
- considerando che all'aumentare del numero di prove realizzate con una singola punta aumenta progressivamente il suo raggio di curvatura all'apice, risulta chiaro come la conoscenza della geometria reale dell'indentatore sia sempre più rilevante al procedere dell'usura della stessa.



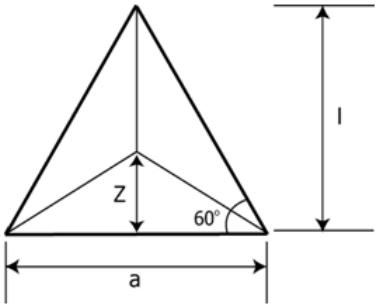
$$\tan 60^o = \frac{l}{a/2}$$

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$A_{proj} = \frac{al}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$$

$$\cos 65.27^o = \frac{h}{b}$$

Projected area



$$h = \frac{a\cos 65.3^o}{2\sqrt{3}\sin 65.3^o} = \frac{a}{2\sqrt{3}\tan 65.3^o}$$

$$a = 2\sqrt{3}h\tan 65.3^o$$

$$A_{proj} = 3\sqrt{3}h^2\tan^2 65.3^o = 24.56h^2$$

Figura 8 Geometria ideale di un indentatore Berkovich

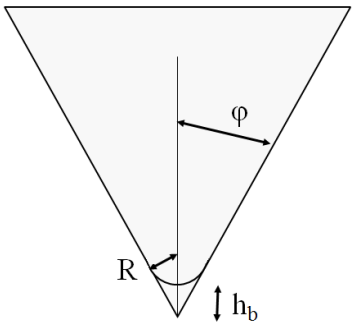


Figura 9 Geometria reale di un indentatore Berkovich

4 Il Metodo di Oliver-Pharr [8, 9]

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 10 Geometria del contatto sotto l'azione di un carico *P*: deformazione plastica all'interno dell'area di contatto e deflessione elastica (sink-in) ai bordi dell'area di contatto Figura 11 Figura 12 Geometria del contatto per un carico *P* e a seguito della rimozione dell'indentatore).

Tale curva è caratterizzata 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.

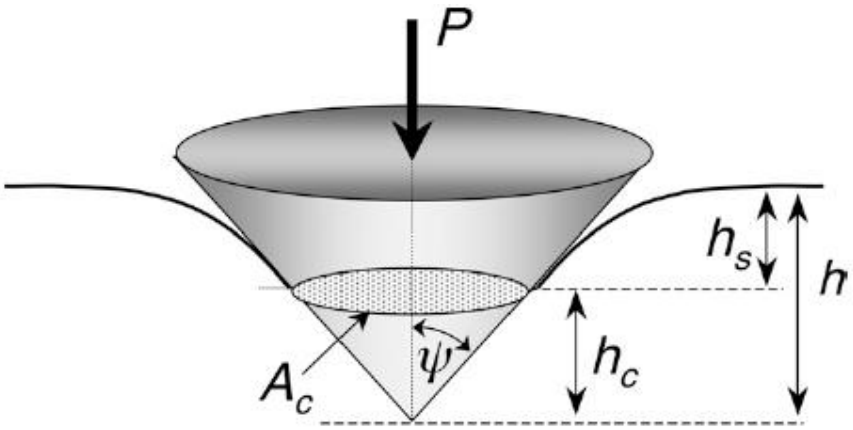


Figura 10 Geometria del contatto sotto l'azione di un carico *P*: deformazione plastica all'interno dell'area di contatto e deflessione elastica (sink-in) ai bordi dell'area di contatto

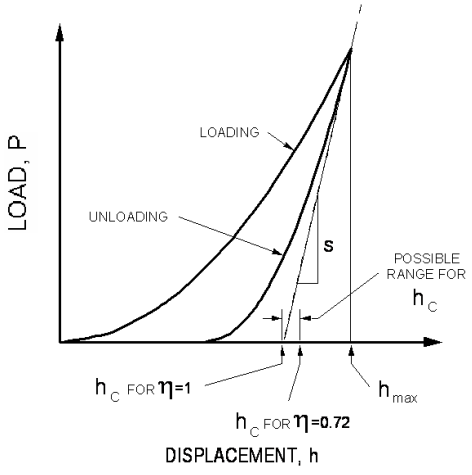


Figura 11 Affondamento h in funzione del Carico applicato P

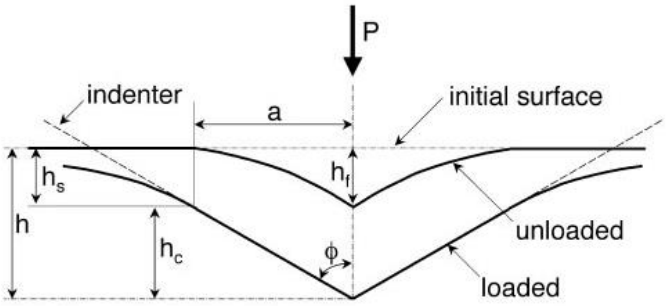


Figura 12 Geometria del contatto per un carico P e a seguito della rimozione dell'indentatore

Da notare che se non avvengono fenomeni di plasticità inversa, in questa ultima fase si ha *unicamente* deformazione di tipo elastico, e possono quindi essere usate le soluzioni analitiche della meccanica del contatto elastica, con opportuni accorgimenti, applicate al momento dell'inizio della fase di scarico.

Le due proprietà meccaniche più frequentemente misurate tramite nanoindentazione sono:

- la durezza (*H*);
- il modulo elastico (*E*).

Il metodo di Oliver-Pharr [8, 9] consiste essenzialmente in una procedura ben definita che permette di ricavare in modo univoco la durezza *H* ed il modulo elastico *E* di un materiale a partire dalla analisi di una generica curva *P-h* proveniente da una prova di indentazione strumentata (nessuna prescrizione sui parametri della prova).

Il metodo richiede quindi come dato di input un set di dati carico-affondamento (*P-h*) e prevede come dati di output il modulo elastico e la durezza calcolati in corrispondenza del carico massimo.

Tale metodo si basa innanzitutto su alcune ipotesi fondamentali:

a. Il materiale in esame è omogeneo ed isotropo;
b. Il comportamento meccanico del materiale è indipendente dalla velocità di deformazione (ovvero non si hanno fenomeni di creep);
c. La geometria del contatto è definita come in Figura 12 Geometria del contatto per un carico *P* e a seguito della rimozione dell'indentatore e comporta

essenzialmente deflessione elastica del materiale ai bordi esterni del contatto (sinking-in) e deformazione puramente plastica all'interno dell'area di contatto.

Qualora una di queste ipotesi dovesse venire a cadere, il metodo convenzionale di Oliver-Pharr comporterebbe degli errori che dovranno essere presi in considerazione e corretti (maggiori dettagli nei capitoli successivi).

La procedura convenzionale (Oliver-Pharr) per il calcolo del modulo elastico e della durezza della superficie in esame a seguito di una prova di nanoindentazione è di seguito descritta nei suoi passi fondamentali.

La prima operazione rilevante da eseguire sui dati *P-h* forniti dallo strumento è quella della identificazione della superficie del campione (ovvero lo "zero" della prova). La procedura convenzionale prevede di andare a identificare una variazione significativa di pendenza nella curva P-h che sia conseguenza dell'avvenuto contatto tra l'indentatore e il campione (Figura 13 Analisi dei dati grezzi P-h per la determinazione della superficie).

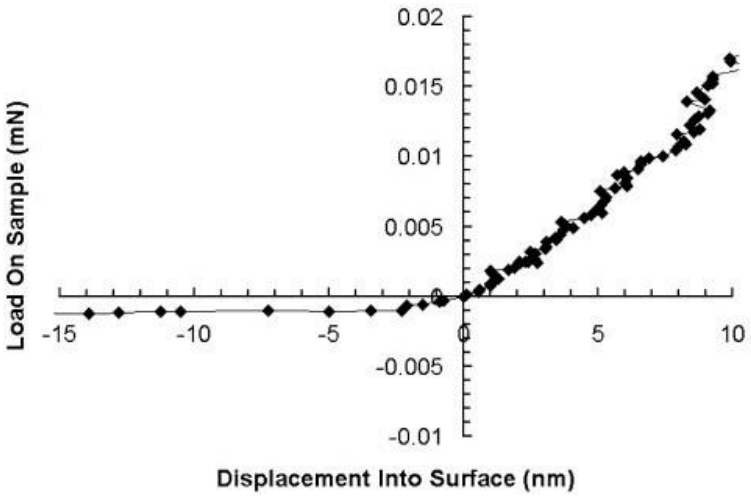


Figura 13 Analisi dei dati grezzi P-h per la determinazione della superficie

Non appena definito lo zero della prova, è possibile procedere alla analisi e al calcolo delle proprietà meccaniche di interesse.

In una analisi convenzionale le quantità rilevanti che vengono utilizzate per il calcolo di modulo e durezza sono il carico massimo (P_{max}), la profondità massima (h_{max}), la

profondità finale o residua dopo lo scarico (h_f) e la pendenza della parte iniziale della curva di scarico *(S=dP/dh).* Il parametro *S* ha la dimensione di una forza per unità di lunghezza ed è conosciuto come la rigidezza di contatto elastico o, più semplicemente, rigidezza di contatto. La durezza e il modulo elastico sono derivate univocamente da queste quantità.
Il modulo elastico ridotto (reduced modulus, che descrive il contatto elastico tra il campione e l'indentatore) è semplicemente ricavato dalla misura della rigidezza di contatto e dell'area di contatto, effettuate al momento dell'inizio della fase di scarico, tramite la seguente relazione derivante dalla soluzione di Sneddon per il contatto elastico tra un cono ed una superficie piana:

$$E_r = \frac{1}{\beta}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A_{proj}}} \tag{3}$$

La Eq. (3) deriva dalla teoria del contatto elastico (Sneddon, 1966) ed è valida per ogni tipo d'indentatore descrivibile come una funzione regolare di un solido di rivoluzione. Poiché tale equazione è derivata per un indentatore assialsimmetrico, essa formalmente si applica solo per contatti circolari. Il fattore correttivo β è quindi introdotto per tener conto della geometria non assialsimmetrica degli indentatori di uso comune (Vickers, Berkovich).
È stato infatti dimostrato come l'equazione (1) sia ugualmente valida nel caso geometria non assialsimmetrica, semplicemente variando il valore del coefficiente correttivo β. Per indentatori piramidali tipo Vickers β = 1.012; per sezioni triangolari tipo Berkovich β = 1.034.
La normativa ISO 14577-1 prevede comunque l'utilizzo di un coefficiente β = 1.

Nella pratica sperimentale (Oliver-Pharr), la rigidezza di contatto *S* viene calcolata tramite interpolazione di una porzione (in genere il 50%) della curva di scarico (unloading) con una equazione del tipo:

$$P = B \cdot A \cdot \left(h - h_f\right)^m \tag{4}$$

dove B e m sono i parametri di interpolazione (h_f è l'affondamento finale misurato). La rigidezza di contatto S è calcolata analiticamente differenziando l'Eq. (4) e calcolandone il valore per $h = h_{max}$ cioè:

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{\max}} = B \cdot m \cdot \left(h_{\max} - h_f\right)^{m-1} \tag{5}$$

Il passo successivo della procedura è determinare l'affondamento di contatto h_c, che, in accordo con le ipotesi alla base del metodo (Figura 10 Geometria del contatto sotto l'azione di un carico P: deformazione plastica all'interno dell'area di contatto e deflessione elastica (sink-in) ai bordi dell'area di contatto), è prevista essere sempre minore rispetto alla profondità totale di penetrazione h_{max}.
L'affondamento di contatto è calcolato come:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \tag{6}$$

dove ε è una costante che dipende dalla geometria dell'indentatore. Le soluzioni analitiche di meccanica del contatto elastico prevedono che per indentatori sferici $\varepsilon = 0{,}75$ e $h_c/h = 0{,}5$ e per indentatori conici $\varepsilon = 0{,}72$ e $h_c/h = 2/\pi$.
Analisi agli elementi finiti [6] hanno mostrato come l'eq. (6) funzioni in modo ottimale anche per un contatto di tipo elasto-plastico usando $\varepsilon = 0{,}75$.

L'area di contatto A_{proj} è calcolata (Eq. 2) in modo continuo come funzione della profondità di indentazione h_c (fig. 6b):

$$A_{proj} = \sum_{n=0}^{8} C_n \left(h_c\right)^{2-n} = C_0 h_c^{\ 2} + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + \ldots + C_8 h_c^{\frac{1}{128}} \tag{7}$$

In cui la funzione $f(h_c)$, nota come funzione d'area (eq. 2), rappresenta la sezione caratteristica dell'indentatore in funzione dell'affondamento di contatto; tale funzione viene calcolata tramite calibrazione su campione standard in Silice amorfa (SiO_2), ed essenzialmente descrive la geometria reale dell'indentatore.

Dove $C_0 \ldots C_8$ sono delle costanti determinate dalla procedura della curva di misura. Questo tipo di relazione permette di descrivere agevolmente un gran numero di geometrie rilevanti dal punto di vista pratico-sperimentale. La piramide perfetta o il cono sono rappresentate solo dal primo termine C_0, mentre il secondo termine descrive un paraboloide di rivoluzione, approssimabile ad una sfera per piccole profondità di penetrazione.

I primi due termini descrivono anche un iperboloide di rivoluzione, una forma a cui si può approssimare molto bene una punta arrotondata di cono o piramide che approcci un angolo fisso a grande distanza dalla punta.
Dalla misura del modulo ridotto (Eq. 3), e conoscendo il rapporto di Poisson e le proprietà dell'indentatore, si può ricavare il modulo elastico del materiale:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s}{E_s} + \frac{1-\nu_i}{E_i} \tag{8}$$

Dove con il pedice *s* si intendono le proprietà del campione e con il pedice *i* le proprietà dell'indentatore.
L'Eq. (8) tiene semplicemente conto del fatto che nel corso di una prova di indentazione il contatto preveda necessariamente anche la deformazione elastica dell'indentatore che deve essere tenuta in considerazione per il calcolo delle proprietà elastiche del materiale.
È da sottolineare quindi come la possibilità di estrapolare il modulo elastico richieda la conoscenza del rapporto di Poisson del materiale; è stato tuttavia dimostrato come una incertezza sul valore del rapporto di Poisson dell'ordine del 10% comporti un errore inferiore al 2% per il calcolo del modulo elastico.
La durezza del materiale è infine immediatamente calcolabile, una volta nota la funzione d'area:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{proj}\big|_{h\max}} \tag{9}$$

Nel caso di misure di nanoindentazione su materiali metallici, esiste una relazione semiempirica di correlazione tra la durezza misurata e il carico di snervamento:

$$\sigma_y \approx H/3 \tag{10}$$

L'intera procedura (metodo di Oliver-Pharr) per l'estrapolazione delle proprietà di base da una prova di nanoindentazione è riassunta in modo schematico nella seguente figura:

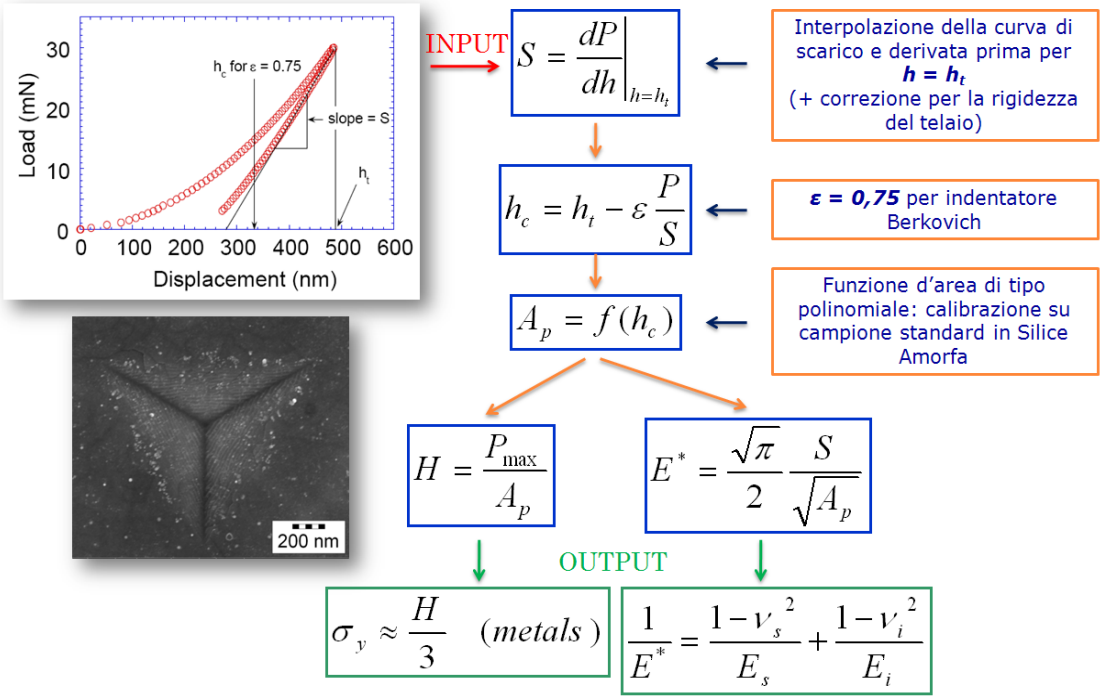


Figura 14 Riassunto schematico per la procedura seguita (metodo di Oliver-Pharr [8, 9]) per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova standard di nanoindentazione. Data in ingresso (INPUT) una generica curva Carico-Affondamento, si ha in uscita (OUTPUT) la durezza e il modulo elastico calcolati al carico massimo nel momento di inizio della fase di scarico.

5 Determinazione dinamica della rigidezza di contatto (Continous Stiffness Measurement, CSM)

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 per il calcolo modulo Elastico e dell'area proiettata di contatto (Eq. 3).

Pethica e Oliver [12] e successivamente Oliver e Pharr 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 [9] consiste nel sovrapporre una forzante sinusoidale (Principio alla base della tecnica CSM) 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.

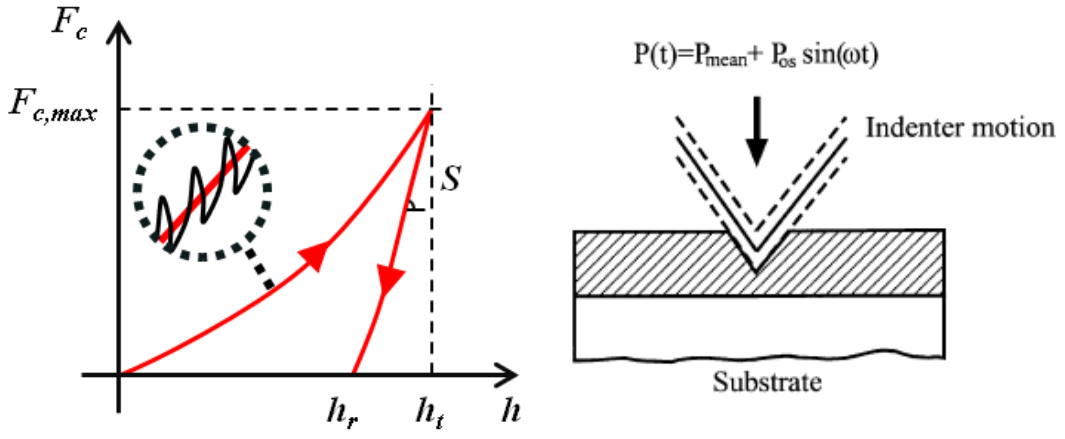


Figura 15 Principio alla base della tecnica CSM

Un generico schema costruttivo della struttura in esame è riportato in Figura 16, in cui è anche riportata la modellazione di ogni singolo componente

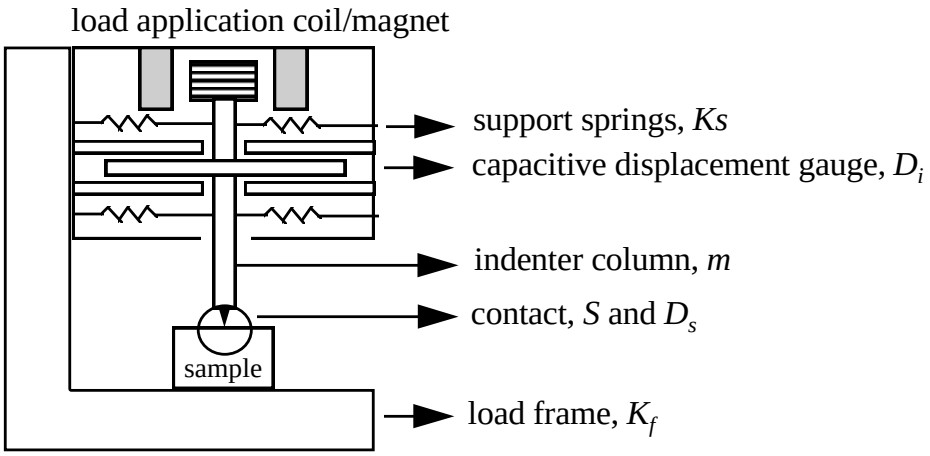


Figura 16 Rappresentazione schematica della testa di un nanoindentatore. Ciascun componente può essere rappresentato come un oscillatore armonico semplice

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):

$$m\ddot{z} + D\dot{z} + Kz = F(t) \tag{11}$$

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:

$$K = (S^{-1} + K_f^{-1}) + K_s\,. \tag{12}$$

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

$$D = D_i + D_s \tag{13}$$

L'intero sistema è rappresentato (con ovvio significato dei simboli) in Figura 17

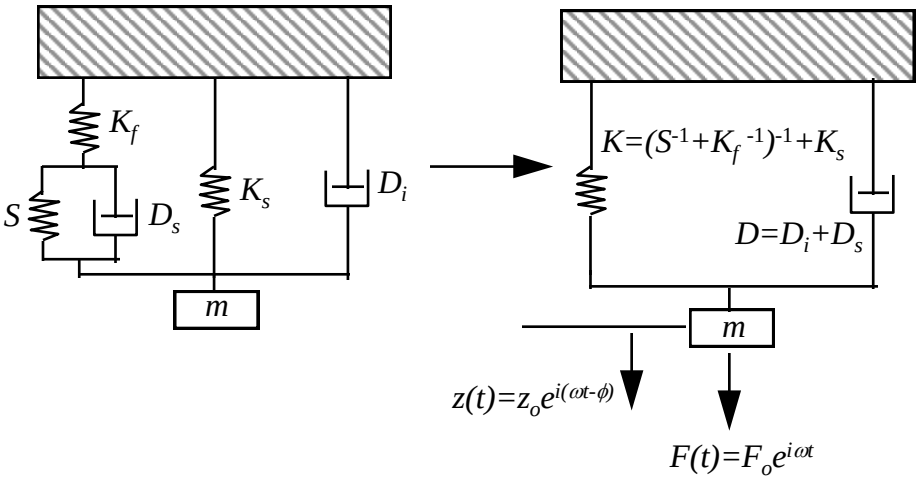


Figura 17 Oscillatori armonici semplici utilizzati per modellare la risposta dinamica della testa di misura di un nanoindentatore in contatto con la superficie del campione

La forzante sinusoidale imposta è del tipo:

$$F(t) = F_o e^{i\omega t} \tag{14}$$

Per cui si assume che una soluzione particolare per lo spostamento verticale z risultante sia:

$$z(t) = z_o e^{i(\omega t-\varphi)} . \tag{15}$$

In altre parole, lo spostamento oscilla alla stessa frequenza della forza imposta ($\boldsymbol{\omega}$), ma è sfasato di un angolo $\boldsymbol{\varphi}$.

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

$$\left|\frac{F_o}{z_o}\right| = \sqrt{\left(K - m\omega^2\right)^2 + \left(\omega D\right)^2}\text{, e} \tag{16}$$

$$\tan\phi = \frac{\omega D}{K - m\omega^2}. \tag{17}$$

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

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_o}{z_o}\cos\phi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f}\right]^{-1} \tag{18}$$

$$D_s\omega = \frac{F_o}{z_o}\sin\phi - D_i\omega \tag{19}$$

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. (18-19) si può calcolare S e $D_s\omega$, se si conoscono i parametri strumentali K_f, m, K_s, e D_i, che vengono determinati analizzando la risposta dinamica del sistema quando l'indentatore oscilla in aria.

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:

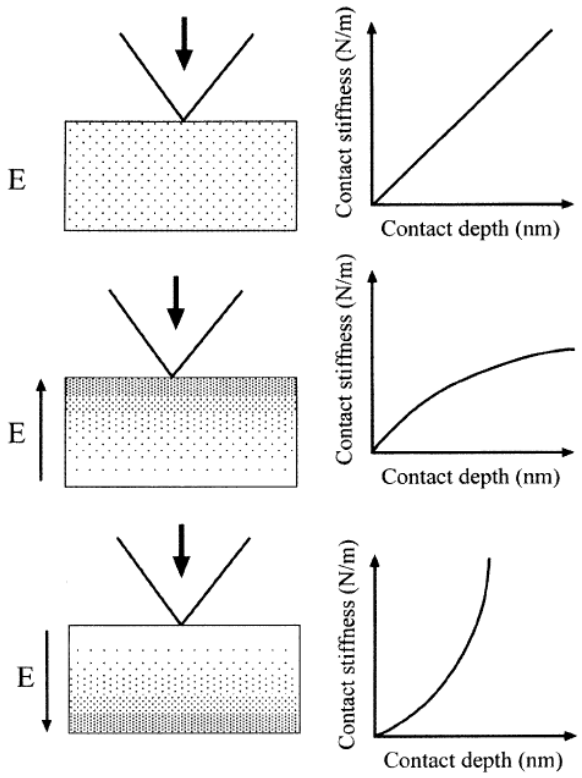


Figura 18 Indentazione di materiali non uniformi o a gradiente

Nella Figura 19 Riassunto schematico per la procedura seguita per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova di nanoindentazione in modalità CSM. A differenza delle prove convenzionali, in questo caso durezza e modulo elastico vengono calcolate come funzione continua dell'affondamento. (analoga della Figura 14 Riassunto schematico per la procedura seguita (metodo di Oliver-Pharr [8, 9]) per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova standard di nanoindentazione. Data in ingresso (INPUT) una generica curva Carico-Affondamento, si ha in uscita (OUTPUT) la durezza e il modulo elastico calcolati al carico massimo nel momento di inizio della fase di scarico.) è schematizzata in sintesi la procedura per la estrazione delle proprietà meccaniche tramite nanoindentazione in modalità CSM.

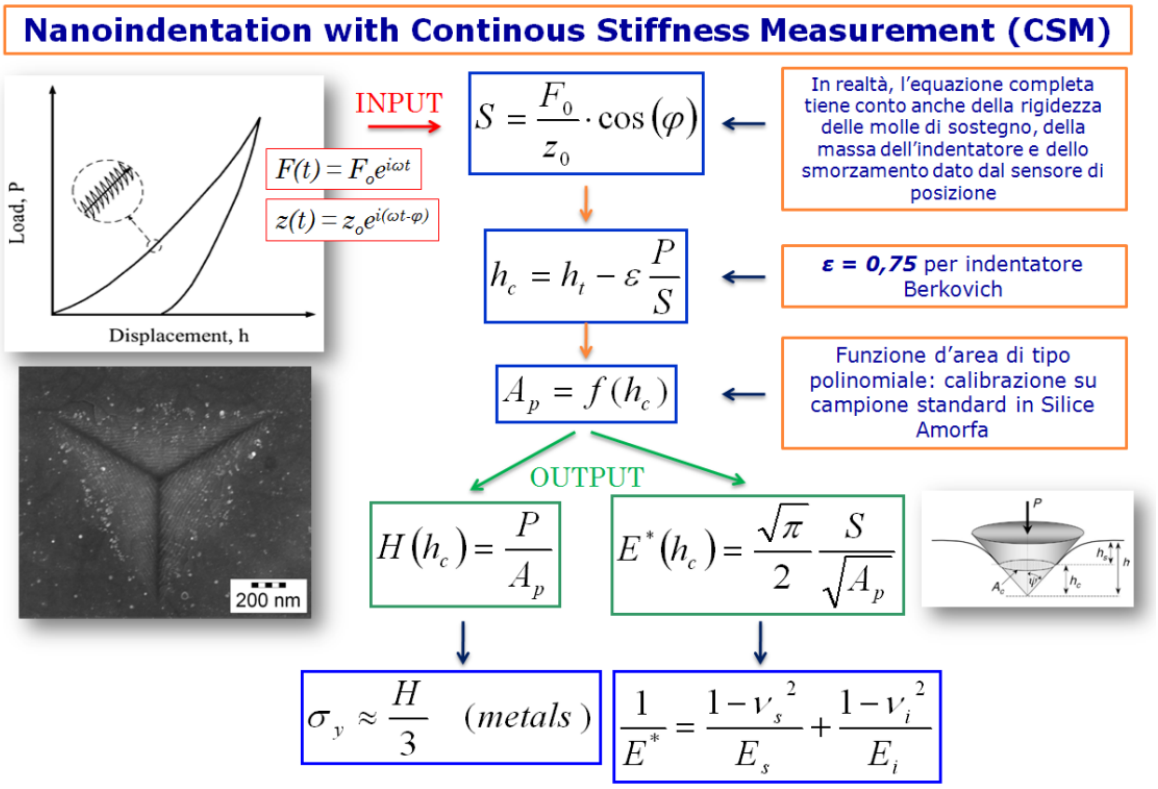


Figura 19 Riassunto schematico per la procedura seguita per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova di nanoindentazione in modalità CSM. A differenza delle prove convenzionali, in questo caso durezza e modulo elastico vengono calcolate come funzione continua dell'affondamento.

6 Procedure non convenzionali di analisi dei dati

Verranno di seguito analizzate nel dettaglio alcune delle situazioni principali in cui le ipotesi fondamentali alla base del metodo di Oliver-Pharr, descritte in precedenza, vengono meno:

1. Materiali che mostrano pile-up;
2. Materiali a comportamento viscoelastico;
3. Rivestimenti sottili;
4. Materiali fragili e misura della tenacità a frattura.

Vengono quindi presentati i modelli e le procedure per la corretta analisi dei dati ed estrapolazione dei risultati per ognuno di questi casi specifici.

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 (Figura 10 Geometria del contatto sotto l'azione di un carico *P*: deformazione plastica all'interno dell'area di contatto e deflessione elastica (sink-in) ai bordi dell'area di contatto).

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* (Figura 20).

Tuttavia, per alcune particolari classi di materiali si osserva un comportamento completamente diverso, in cui il materiale è spinto verso l'alto ai bordi dell'area di contatto durante la prova di indentazione. Tale fenomeno (Figura 20) è conosciuto come *piling-up*.

Nei casi in cui la penetrazione generi piling-up (Figura 20 Effetto del sinking-in e piling-up sull'area reale di contatto per lo stesso affondamento totale *ht*. Vista in sezione;) il metodo di Oliver-Pharr porta quindi ad una valutazione errata (sottostima) dell'area reale di contatto A_{proj}, e quindi ad una sovrastima del modulo elastico e la durezza del materiale in esame.

Considerando l'equazione (1) risulta quindi evidente come un errore sulla stima dell'area di contatto porti ad un errore del tutto identico nel calcolo della durezza.

Nel caso del modulo elastico (Eq. 3) l'errore è comunque presente, anche se di minore entità (dipendenza del modulo dalla radice quadrata dell'area di contatto, Eq. 3).

Appare quindi fondamentale avere la possibilità (i) di predire l'evenienza o meno di tale fenomeno in funzione delle proprietà del materiale in esame e (ii) di correggere i risultati ottenuti, o almeno di minimizzare gli errori conseguenti a tale fenomeno.

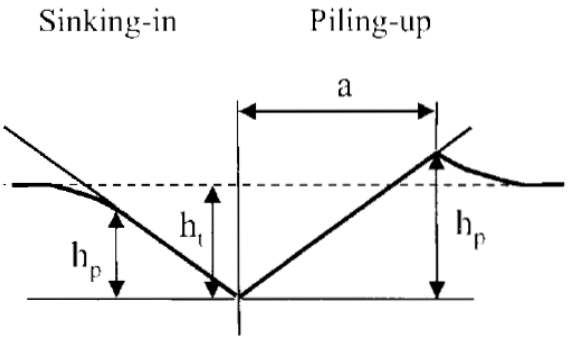


Figura 20 Effetto del sinking-in e piling-up sull'area reale di contatto per lo stesso affondamento totale h_t. Vista in sezione;

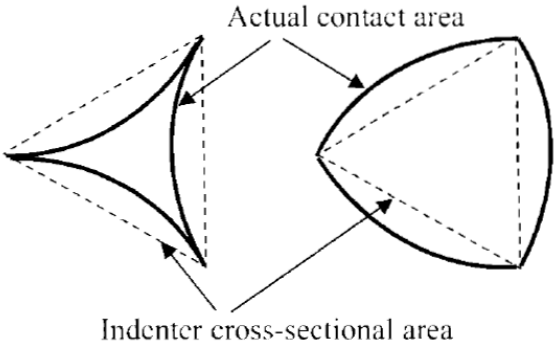


Figura 21 Vista delle impronte dall'alto

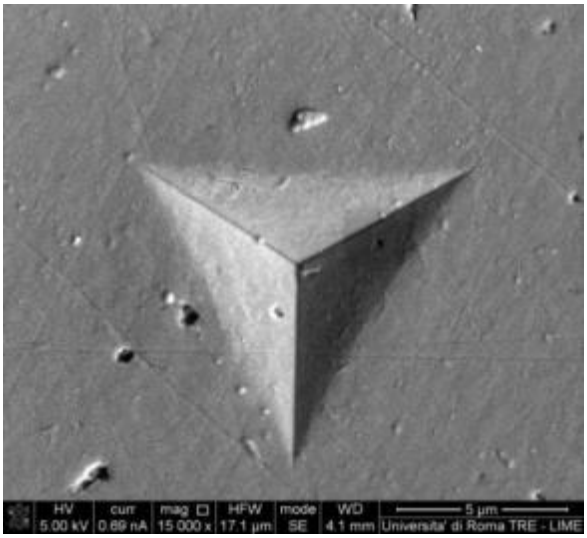


Figura 22 Indentazione Berkovich su materiale ceramico (Zirconia) con evidenza di sinking-in ai bordi dell'impronta

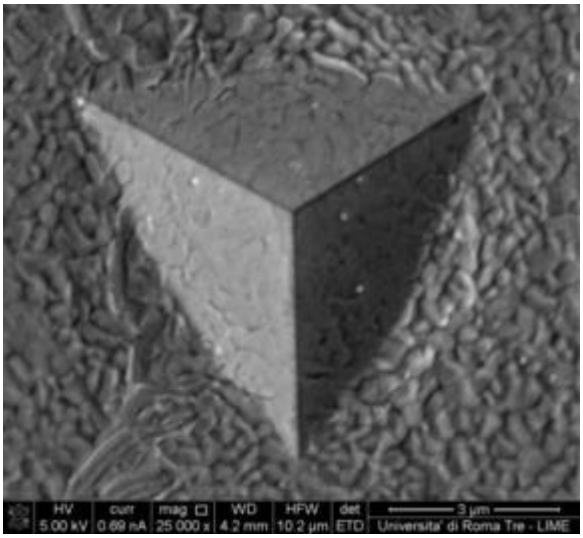


Figura 23 Indentazione Berkovich su materiale duttile (film in Niobio su quarzo) con evidenza di piling-up ai bordi dell'impronta

Lo studio del comportamento di tali materiali è stato spesso affrontato tramite campagne di simulazione agli elementi finiti [10], mirate ad una predizione maggiormente accurata dell'area di contatto nel corso della prova.

È stato verificato [10] come alcune proprietà fondamentali, quali il rapporto modulo elastico carico di snervamento (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 infatti come il fenomeno del piling-up sia

maggiormente probabile nel caso di materiali con un basso 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 seguenti Figura 24 Simulazione agli elementi finiti [10] del profilo di contatto nel caso di indentazione conica per (a) materiali che non mostrano incrudimento e Figura 25 materiali con incrudimento lineare con velocità di incrudimento $\eta = 10 \cdot \sigma y$.

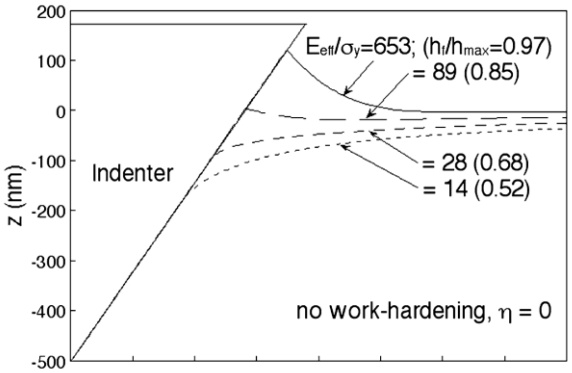


Figura 24 Simulazione agli elementi finiti [10] del profilo di contatto nel caso di indentazione conica per (a) materiali che non mostrano incrudimento

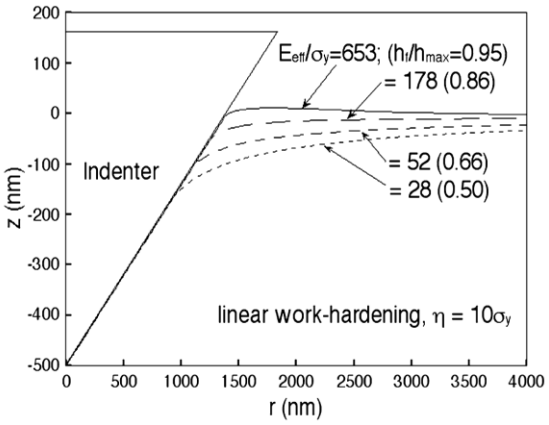


Figura 25 materiali con incrudimento lineare con velocità di incrudimento $\eta = 10 \cdot \sigma_y$

È stato inoltre osservato come esista una correlazione diretta (Figura 26 Rapporto *hf/hmax* in funzione del rapporto $Er/\sigma 10_{\%}$ ($\sigma 10_{\%}$ = tensione di snervamento in corrispondenza di una deformazione plastica del 10%) [10].) 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).

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 $h_f/h_{max}>0,7$ [10] 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, proprio per il fatto che la determinazione di tali proprietà è uno degli obiettivi principali delle misure stesse.

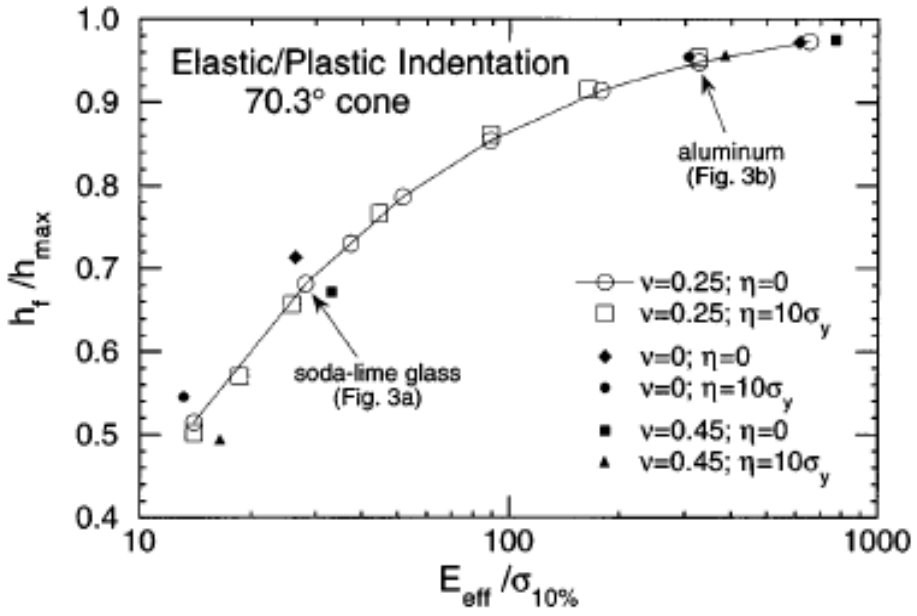


Figura 26 Rapporto h_f/h_{max} in funzione del rapporto $E_r/\sigma_{10\%}$ ($\sigma_{10\%}$ = tensione di snervamento in corrispondenza di una deformazione plastica del 10%) [10].

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.

In particolare, è stato sviluppato (Kese et. Al., [11]) un metodo semi-empirico per la valutazione dell'area reale di contatto tramite analisi diretta di scansioni AFM.

Tale metodo ipotizza che l'area di contatto addizionale data dal pile-up abbia una geometria semi-ellittica e propone le procedure di calcolo (interamente basate su considerazioni geometriche) per il calcolo dell'area reale di contatto.

L'intera procedura è riportata in Figura 27 Metodo di Kese [11] per il calcolo dell'area reale di contatto tramite analisi AFM di nano indentazioni che presentino pile-up.

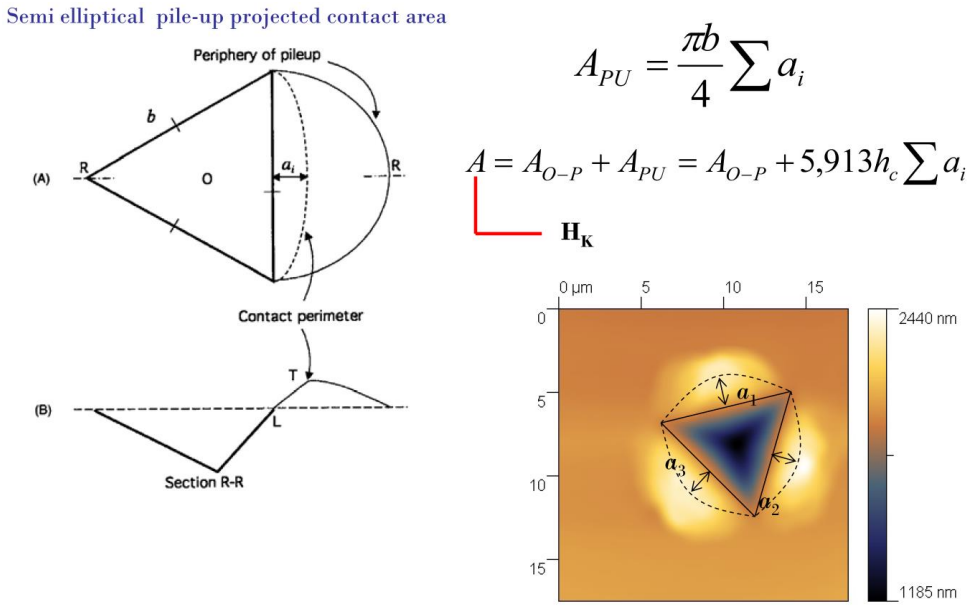


Figura 27 Metodo di Kese [11] per il calcolo dell'area reale di contatto tramite analisi AFM di nano indentazioni che presentino pile-up

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 [12].

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

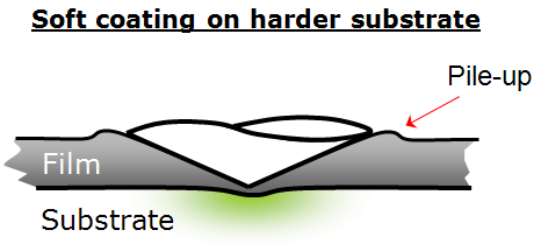


Figura 28 Deformazione nel caso di film soffice su substrato duro

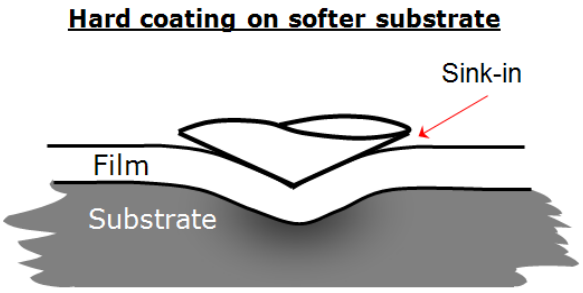


Figura 29 Deformaione nel caso di film duro su substrato soffice

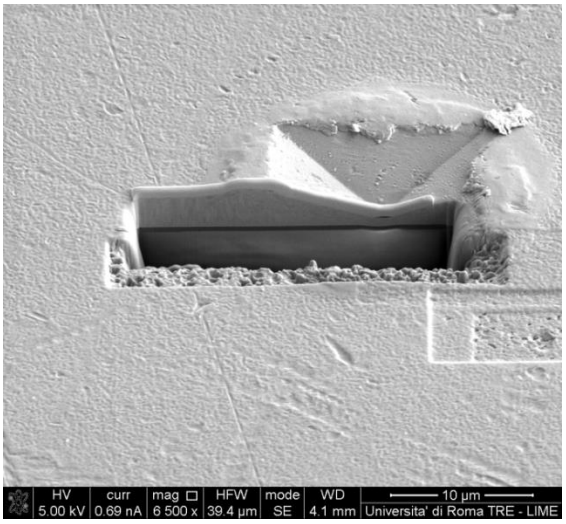


Figura 30 Esempio sperimentale di sistema soft-on-hard (Niobio su quarzo)

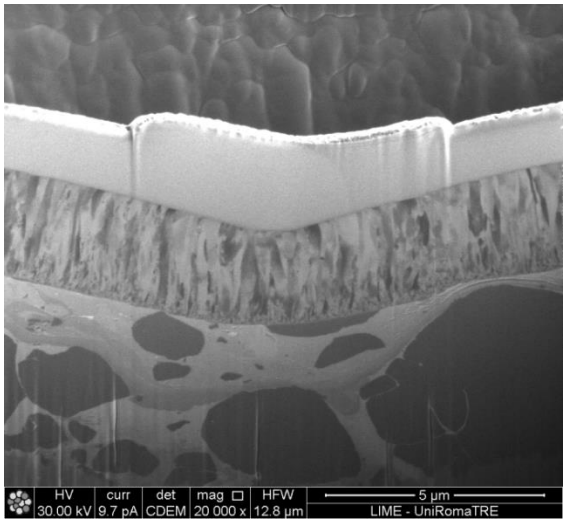


Figura 31 Esempio sperimentale di sistema hard-on-soft (TiN su WC-Co).

In particolare, 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.

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 della penetrazione dell'indentatore all'interno del film.

7 Misura del modulo elastico

Il valore di modulo elastico misurato tramite nanoindentazione è sempre 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 Figura 32 Sistema substrato rivestimento nella determinazione della rigidezza della struttura si può dedurre che 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, per cui il contributo reale del film al valore di modulo elastico misurato è sicuramente maggiore di quanto deducibile da questo modello semplificato.

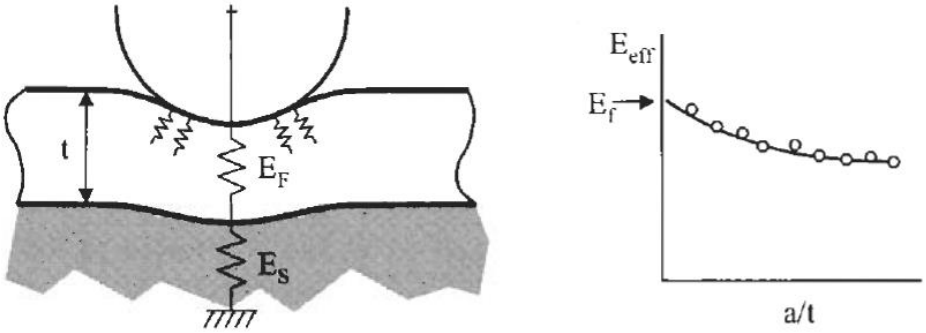


Figura 32 Sistema substrato rivestimento nella determinazione della rigidezza della struttura

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 è stata ottenuta una espressione per la descrizione del modulo ridotto composito [13]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{\left(1-\nu_f^2\right)}{E_f}\left(1-e^{-\frac{\alpha t}{\sqrt{a}}}\right) + \frac{\left(1-\nu_s^2\right)}{E_s}\left(1-e^{-\frac{\alpha t}{\sqrt{a}}}\right) + \frac{\left(1-\nu_i^2\right)}{E_i} \qquad (20)$$

Essendo t lo spessore del film, α 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 interpolando i dati sperimentali (ottenuti a vari livelli di affondamento) con l'equazione (20).

Ovviamente nel caso si abbiano a disposizione dati provenienti da misure CSM la bontà del processo di fitting del modello è significativamente superiore.

Ulteriori studi analitici [14] hanno permesso di ottenere in forma chiusa una espressione per il modulo composito del sistema substrato rivestimento (basata sul principio della regola delle miscele):

$$E_r = E_s + \left(E_f - E_s\right) \cdot I_0 \tag{21}$$

Essendo I_0 una funzione del rapporto *t/a* espressa da:

$$I_0 = \frac{2}{\pi} \tan^{-1}\left[\left(1-2\nu\right)\frac{t}{a}\ln\left(\frac{1+\left(t/a\right)^2}{\left(t/a\right)^2}\right) - \frac{t/a}{1+\left(t/a\right)^2}\right]\left(\frac{1}{2\pi\left(1-\nu\right)}\right) \tag{22}$$

L'Eq. (22) 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 (i.e. per ogni valore di carico o affondamento) 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 CSM) in funzione del rapporto a/t. Il modulo del film può essere quindi estrapolato al limite per *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 33 Pile-up indotto nel caso di substrato duro e rivestimento soffice); in questo caso si ha una sottostima dell'area reale di contatto.

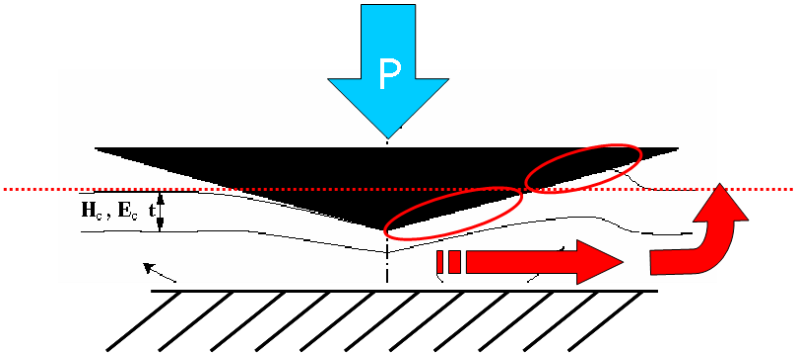


Figura 33 Pile-up indotto nel caso di substrato duro e rivestimento soffice

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 (SiO_2):

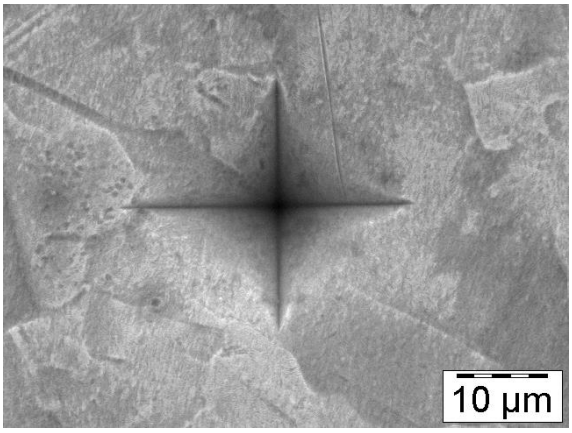


Figura 34 Niobio (soffice) su Rame (soffice) (SEM 2000x SE)

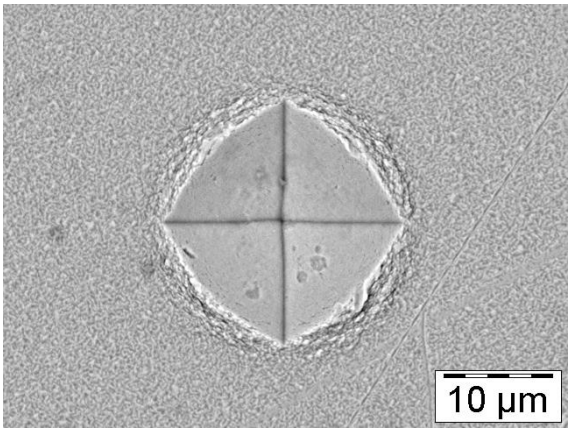


Figura 35 Niobio (soffice) su Ossido di Silicio (duro) (SEM 2400x SE)

8 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 [15-18] ipotizza che la durezza composita sia una media pesata della durezza intrinseca dei componenti il sistema:

$$H_c = H_s + \alpha\left(H_f - H_s\right) \tag{23}$$

La differenza tra i diversi modelli proposti [15-18], esposti nei capitoli successivi, consiste essenzialmente nel significato fisico dato alla costante di peso $\boldsymbol{\alpha}$.

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

In particolare, molti dei modelli mostrano dei problemi nella efficacia di interpolazione dei dati nel caso di sistemi soft-on-hard.

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.

9 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.

$\varepsilon = 0.2\cot\psi$ per indentatori conici e piramidali (24)

$\varepsilon = 0.2a/R$ per indentatori sferici (25)

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 elasto-plastico e di regime plastico perfettamente sviluppato; è possibile quindi studiare in dettaglio i fenomeni di snervamento e di incrudimento all'aumentare della deformazione applicata.

È 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_{Berko} *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):

$$VHN\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mm}^2}\right] = 94.59\left[\frac{\mathrm{s}^2}{\mathrm{m}}\right] \cdot H_{Berko}\left[\mathrm{GPa}\right] \tag{26}$$

$$H_{Berko}\left[\mathrm{GPa}\right] = 0.01057\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\right] \cdot VHN\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mm}^2}\right] \tag{27}$$

Considerando l'Eq. 42, risulta chiaro come indentatori particolarmente acuti impongano 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 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 100μm; 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:

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

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 dell'affondamento massimi.

È 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 $\pm 1^{o}C$.

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 l'area reale è data dalla sommatoria del contatto di asperità multiple.

Arrotondamento della punta. Il degrado della punta si manifesta spesso 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:

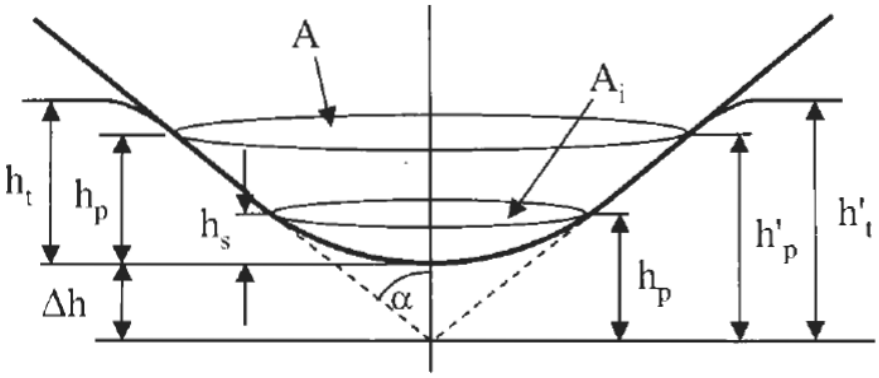


Figura 36 Indentazione con un indentatore sfero-conico. L'area di contatto calcolata a partire dalla misura dell'affondamento hp è minore dell'area di contatto reale A.

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 l'Eq. (21) 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 α, la profondità h_s alla quale la sfera che caratterizza la punta è tangente al cono ideale, è data da:

$$h_S = R(1 - \sin a) \tag{28}$$

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

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

Mentre sarà di tipo conico per:

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

Il raggio di curvatura all'apice *R*, vale in genere 20-100nm 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 di una zona della 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 solo in condizioni di regime perfettamente plastico).

Nell'intervallo di affondamento in cui non si ha un regime plastico perfettamente sviluppato si può quindi 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).

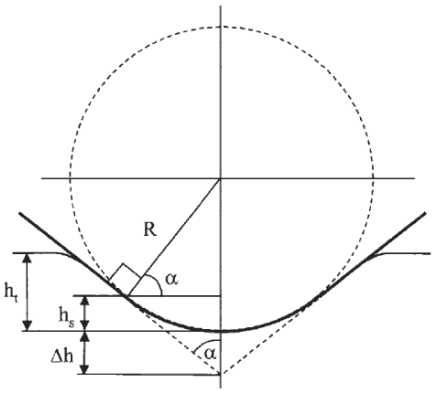


Figura 37 Geometria reale di un indentatore sfero-conico

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 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) $A = f(h_c)$, dove h_c è l'affondamento di contatto, determinato secondo le procedure già descritte.

La funzione d'area ideale per un indentatore Berkovich è $A = 24.5h_c^2$.

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, dove l'errore sarà tanto più gravoso quanto maggiore è il raggio di curvatura all'apice dell'indentatore (Figura 38).

La funzione empirica per la interpolazione dei dati sperimentali di funzione d'area è definita dal polinomio algebrico:

$$A(h_c) = a_0 h_c^{\ 2} + a_1 h_c \ + a_2 h_c^{\ 1/4} + a_3 h_c^{\ 1/8} + ... \qquad (29)$$

I valori per A e h_c sono calcolati per ogni valore discreto (misurato) di affondamento, carico e rigidezza.

Per la determinazione di A è anche necessaria la conoscenza del modulo ridotto E_r, che può essere assunto come noto (~72GPa nel caso di Silice amorfa) oppure calcolato tramite l'equazione (3):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A}} \tag{30}$$

Dove A è calcolata usando la funzione ideale, o funzioni a complessità crescente in un processo iterativo.

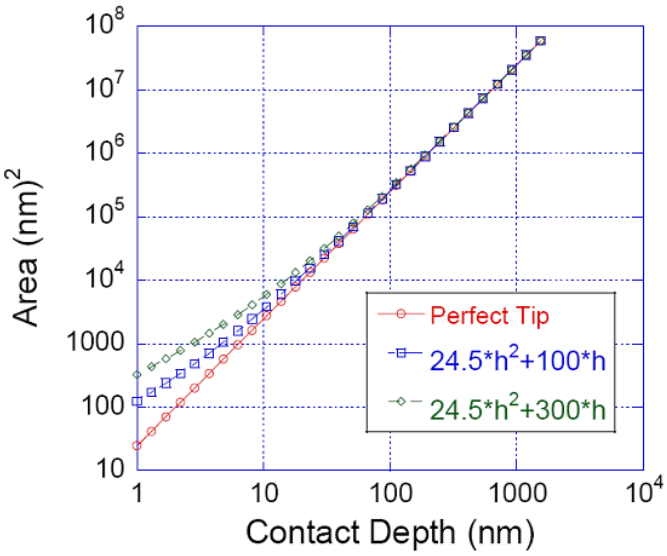


Figura 38 Esempio di funzione d'area nel caso di punta Berkovich perfetta (in rosso) e di due punte Berkovich con un leggero arrotondamento all'apice (in blu: raggio di curvatura all'apice, in verde raggio di curvatura all'apice)

10 Limite della tecnica di nanoindentazione nello studio di materiali multifasici

La Figura 39 mostra la classica risposta che si ottiene da un test composto da n nanoindentazioni eseguite per caratterizzale, in questo caso, la durezza di un materiale

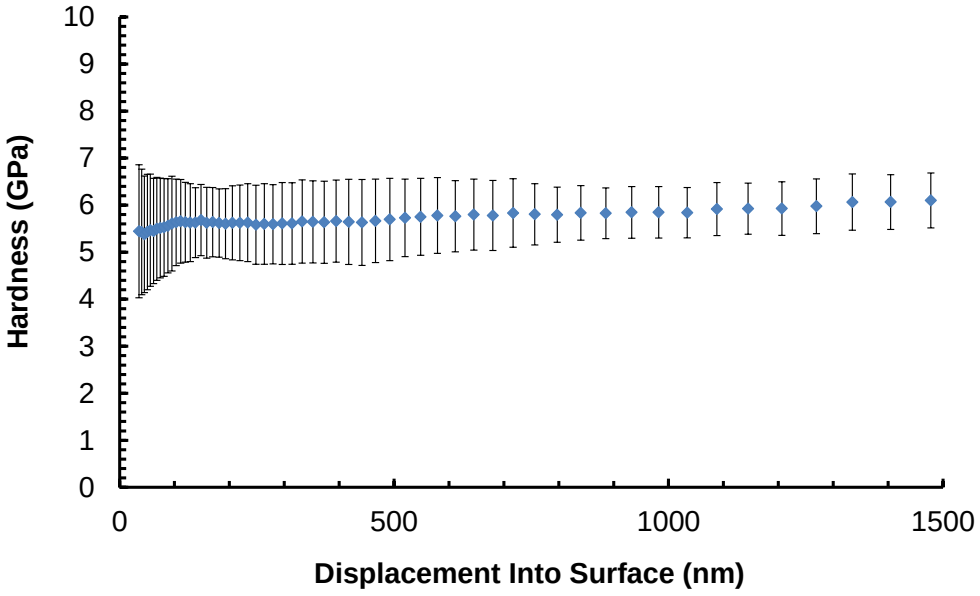


Figura 39 Durezza in funzione dell'affondamento (modalità CSM)

La modalità CSM consente di ottenere la misura della proprietà meccanica in funzione dell'affondamento del penetratore. La numerosità di n indentazioni consente di dare un valore statistico alla misura attraverso la deviazione standard.

Come appare evidente da questa campagna, effettuata su un campione di ceramica per utilizzo protesico, un test di nanoindentazione restituisce l'informazione della misura della proprietà meccanica mediata su tutta l'area interessata dalle n prove, con una elevata risoluzione in termini di affondamento. Tuttavia la medesima risoluzione nella valutazione della medesima proprietà meccanica non è raggiunta in termini spaziali. Spieghiamo questa ultima affermazione con un esempio. Supponiamo di voler valutare la durezza di un materiale non omogeneo. Supponiamo inoltre di non poter discriminare le diverse fasi per analizzarle separatamente. Quello che succede è che le la curva di *Hardness* ci darà come informazione per ogni valore di *Displacement* un

valore medio che non sarà rappresentativo di nessuna delle diverse fasi e una deviazione standard molto elevata.

I materiali compositi hanno generalmente una complessa distribuzione delle fasi, data la grande difficolta di discriminare ciascuna nanoindentazione in un fase piuttosto che in un'altra, estrapolare le caratteristiche meccaniche delle singole parti risulta un processo molto lungo e laborioso.

La tecnica di deconvoluzione statistica consente di utilizzare un insieme di dati grezzi eterogenei per discriminare in maniera molto precisa e veloce le caratteristiche meccaniche di ciascuna delle fasi presenti, con l'ulteriore grande vantaggio di permettere la realizzazione di una mappatura 2D delle stesse nell'area di interesse, consentendo una presentazione dei risultati più efficace, intuitiva, diretta.

La deconvoluzione statistica dei dati di nanoindentazione è una elaborazione post processing e non comporta alcuna modifica della normale procedura di acquisizione dei dati con tramite indentazione strumentata.

11 La deconvoluzione statistica applicata alla nanoindentazione

La tecnica si basa sul presupposto che la disposizione delle nanoindentazioni, organizzate in una matrice di n righe e m colonne, sia sufficiente fitta a garantire una buona risoluzione spaziale ma al tempo stesso sufficientemente larga da evitare che ciascuna misura sia influenzata dalla modifica generata dall'indentazione adiacente, così come mostrato dalla Figura 40. La penetrazione dell'indentatore all'interno del materiale deve essere sufficiente per la risoluzione in profondità desiderata ma al tempo stesso tale da non generare un impronta che coinvolga un area con più di una fase. Queste premesse ci consentono di assumere ciascuna indentazione come un evento statistico indipendente dall'altro, e un raster di indentazioni fornirà informazioni su tutte le fasi con una probabilità pari frazione in volume di ciascuna fase

Assumiamo [1, 3] quindi che per ogni j-esima fase la distribuzione delle proprietà meccaniche durezza (H) e modulo elastico (E), sia ben definita dalla funzione di distribuzione normale. La funzione gaussiana ha la forma:

$$p_J(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s_j^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu_J)^2}{2s_J^2} \right) \tag{31}$$

Con valore atteso e deviazione standard definite dalle:

$$\mu_J = \frac{1}{N_J} \sum_{k=1}^{N_J} x_k \tag{32}$$

$$s_J^2 = \frac{1}{N_J - 1} \sum_{k=1}^{N_J} (x_k - \mu_J)^2 \tag{33}$$

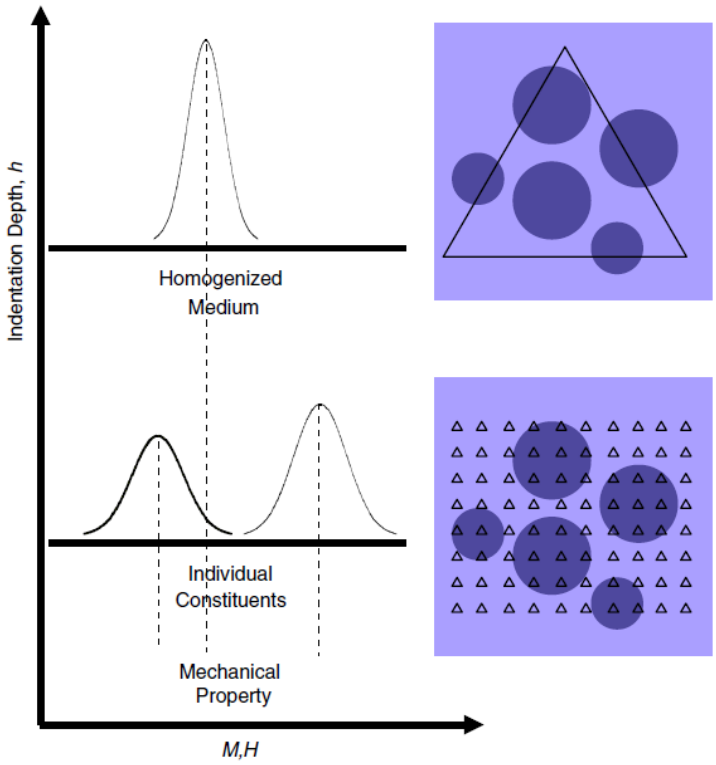


Figura 40 Proprietà meccaniche medie e proprietà meccaniche individuali

Nel caso di presenza di una sola fase, n=1 corrispondente al caso di un materiale omogeneo, il valore medio e la deviazione standard descrivono le proprietà del materiale in senso statistico. Nel caso di più fasi (J=1,…,n) e nel caso che tutte le fasi

seguano la distribuzione normale, ossia che non interagiscono meccanicamente tra loro, la distribuzione di frequenza complessiva della struttura meccanica obbedisce alla seguente funzione di densità di probabilità teorica:

$$P(x) = \sum_{J=1}^{n} f_J \, p_J(x) \tag{34}$$

dove $f_J = \frac{N_J}{N}$ è la frazione di superficie indentata occupata dalla J-esima fase e il problema consiste in 3n-1 incognite, tre per ogni fase μ_J, s_J, f_J meno la condizione $\sum_{J=1}^{n} f_J = 1$.

Se le densità di frequenza empirica è ottenuta in forma di valori di nanoindentazione discreti Pi si possono determinare le incognite μ_J, s_J, f_J minimizzando l'errore standard:

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{(P_i - P(x_i))^2}{m} \tag{35}$$

dove Pi è il valore osservato della densità di frequenza sperimentale, e $P(x_i) = \sum_{J=1}^{n} f_J \, p_J(x_i)$ è il valore della funzione di densità di probabilità teorica mostrato nell'eq. 34 nel punto xi, ed m è il numero di intervalli scelti per costruire l'istogramma di frequenza. Il numero di valori osservati Pi deve superare il numero di incognite, e deve necessariamente essere inferiore al numero totale di test N effettuata sulla superficie, $3n - 1 \leq m < N$.

L'obiettivo del *curve fitting* è quello di individuare i parametri di un modello matematico che descriva un insieme, solitamente rumoroso, di dati in modo da minimizzare la differenza tra il modello e dati. L'approccio più comune è il metodo *lineare dei minimi quadrati*, un procedimento matematico finalizzato a individuare i coefficienti dell'equazione polinomiale che è il *best fit* per una certa serie di dati discreti X^*, Y^*. Un'equazione polinomiale esprime la variabile dipendente Y come un polinomio nella variabile X indipendente ($Y = a + bX + cX^2 + dX^3 + \ldots$). Tali coefficienti (a, b, c, ecc) sono utilizzati per prevedere i valori di Y per ogni X. Con il termine "best fit" si intende semplicemente che le differenze tra i valori misurati Y^* effettivi ei valori Y previsti da questa equazione sono ridotti al minimo.

Il termine *lineare* si riferisce al fatto che Y^* è una funzione lineare dei parametri a, b, c, …, e non che lo sia la relazione tra di X^* e Y^*.

Il metodo dei minimi quadrati è semplice e veloce, ma è limitato alle situazioni in cui la variabile dipendente X^* può essere modellato come un polinomio con coefficienti lineari. Lo scopo di questa procedura è caratterizzare un certo numero di modelli la cui somma fornisce il miglior fit dei dati sperimentali. In particolare utilizzeremo come modelli la curva gaussiana in prima analisi e quella cumulativa successivamente, ma molte altre curve possono essere considerate come ad esempio la lorenziana. Essendo il numero dei picchi individuati pari al numero delle fasi cercate, un requisito fondamentale è il riuscir a discriminare le posizioni, altezze, larghezze e / o aree di tali picchi, anche quando sono rumorosi o sovrapposti tra loro. Ciò non può essere fatto lineari metodi minimi quadrati, perché tali segnali non possono essere modellati come polinomi con coefficienti lineari; le posizioni e ampiezze dei picchi non sono funzioni lineari.

Il modo più generale di operare è il metodo iterativo, un tipo di procedura *"a tentativi"*, in cui i parametri del modello vengono man mano regolati in modo sistematico, fino ad adattare nel miglior modo possibile i dati sperimentali. Questo suona come un approccio forzato, e in effetti lo è. Ma la grande generalità di applicazione dei metodi iterativi, insieme con i progressi nella velocità di elaborazione del computer, fanno si che questo sia un tipo di approccio sempre più preferito.

Il metodo seguente modo generale: (1) si sceglie il modello più adatto a rappresentare la distribuzione i dati; (2) si fanno delle congetture iniziali per tutti i parametri non lineari del modello; (3) il software calcola il modello e lo confronta con il set di dati discreti, calcolandone l’errore; (4) se l'errore è maggiore della risoluzione desiderata, il programma cambia sistematicamente uno o più parametri e ripete il calcolo del modello e dell’errore conseguente (punto 3). Questo ciclo si ripete finché l'errore di raccordo è inferiore all’ errore specificato. Una tecnica ampiamente validata per organizzare e ottimizzare i cambiamenti nei parametri è il metodo del *simplesso di Nelder-Mead*. Questo è essenzialmente un modo di organizzare e ottimizzare i cambiamenti dei parametri (step 4) per abbreviare il tempo necessario per adattare la funzione ad un accettabile grado di accuratezza. Grazie alle potenzialità degli elaboratori moderni, l'intero processo richiede in genere un tempo variabile da appena

qualche frazione di secondo a pochi secondi, a seconda della complessità del modello e del numero di parametri da regolare.

La difficoltà principale dei metodi iterativi è rappresentata dal fatto che a volte, in casi complessi, non riescono a convergere ad una soluzione ottimale. L'approccio standard per gestire questa situazione è di riavviare l'algoritmo con un'altra serie di congetture iniziali (modello diverso, diverso numero di picchi diverso posizionamento dei picchi) ripetere più e più volte la procedura, e prendere la soluzione con il più basso valore errore. Questo processo è automatizzato nella funzione *Matlab ipf.m* messa a punto dal professore Tom O'Haver del dipartimento di chimica e biochimica del College Park, università del Maryland.

Il curve fitting iterativo richiede tempi più lunghi rispetto a quelli necessari all'elaborazione con la regressione lineare, ma sono comunque intervalli estremamente brevi per le necessità del nostro utilizzo.

L'affidabilità del curve fitting, che sia effettuato con procedura iterativa, o con il metodo dei minimi quadrati, dipende fortemente dalla scelta del modello opportuno, dal rapporto segnale-rumore, e dal numero di punti in input.

Nella misurazione dei parametri dei picchi, la posizione, l'altezza e la larghezza, ci sono due principali fonti di errore, in particolare quando i picchi si sovrappongono in modo significativo.

1- La scelta del modello. La figura seguente riporta come il miglior fit auspicabile con un modello lorenziano lascia comunque un elevato errore residuo in una curva che invece viene molto ben rappresentata da un modello gaussiano.

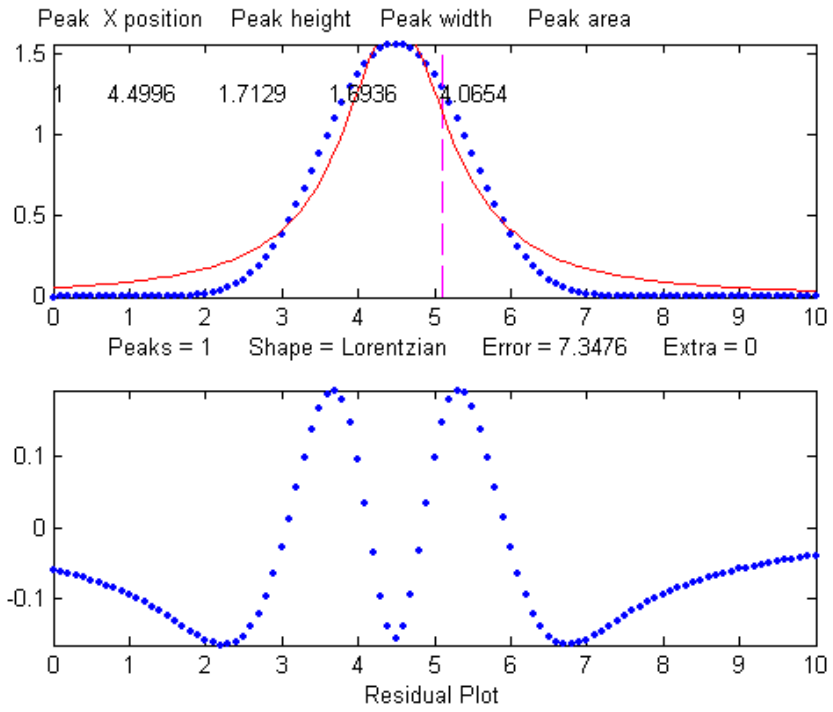


Figura 41 Fit con un modello lorenziano

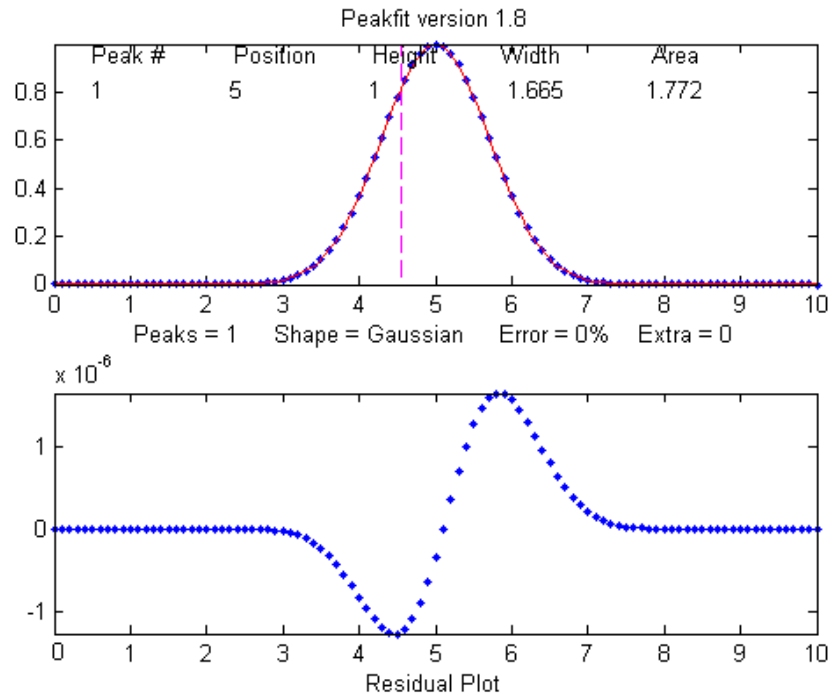


Figura 42 Fit con un modello gaussiano

Nel caso di studio che viene presentato, ossia la caratterizzazione nanomeccanica di un materiale multifasico, sono stati individuati due modelli che meglio di tutti gli

altri consentono di raggiungere il miglior fit possibile. Verrà inizialmente presentato il modello gaussiano che consente una più semplice operatività; l'organizzazione dei dati secondo una distribuzione di frequenza permette di stimare visivamente le congetture iniziali, numero e posizione dei picchi, e convergere rapidamente verso il miglior risultato. L'utilizzo di condizioni al contorno errate potrebbe far divergere la procedura iterativa verso errori sempre maggiori.

Il secondo modello che viene proposto è quello della sigmoide. La motivazione dell'utilizzo della distribuzione cumulativa è quella di svincolare la procedura dalla sensibilità dell'operatore che nel caso dell'utilizzo della distribuzione di frequenza è chiamato a scegliere il numero e la dimensione delle classi in cui suddividere i dati di imput. In questo caso è più complicato fare le congetture iniziali, e potrebbe essere necessario ripetere la procedura iterativa variando il numero di picchi cercati, ma infine si raggiunge un minor errore tra la curva ottenuta con la convoluzione e quella sperimentale fatta dai dati discreti. Qualora si abbia conoscenza del fenomeno che si sta studiando, e quindi il numero di fasi presenti, è preferibile l'utilizzo di questo modello.

2- Il numero di picchi. Un'altra fonte di errore la scelta errata del numero di picchi. Supponiamo conoscere il fenomeno che si vuole studiare e quindi di conoscere quale sia il miglior modello che rappresenta la distribuzione dei dati in ingresso, ad esempio il modello gaussiano. Al tempo stesso supponiamo di non aver sufficienti informazioni per stabilire a priori il numero di picchi che ci si aspetta di trovare. Questa è la situazione che si presenterebbe qualora si eseguisse una campagna di nanoindentazioni su un materiale multifasico, i cui dati sono ben organizzati da una distribuzione gaussiana, ma senza l'ausilio di un analisi morfologica, senza quindi aver una stima del numero di fasi presenti nell'area di interesse. Nell'esempio si tenta di montare con un solo picco un segnale che in realtà è composto da due picchi.

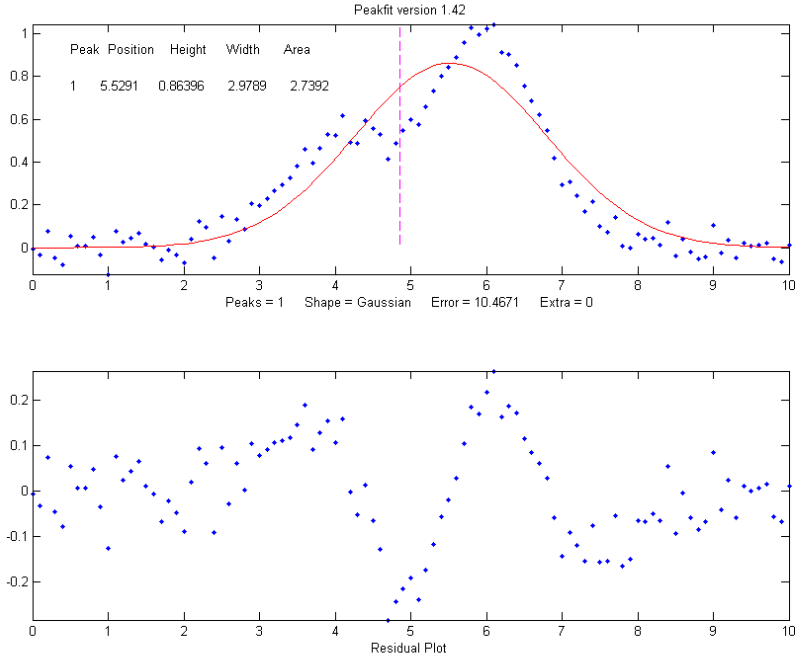


Figura 43 fit con un modello lorenziano e un picco

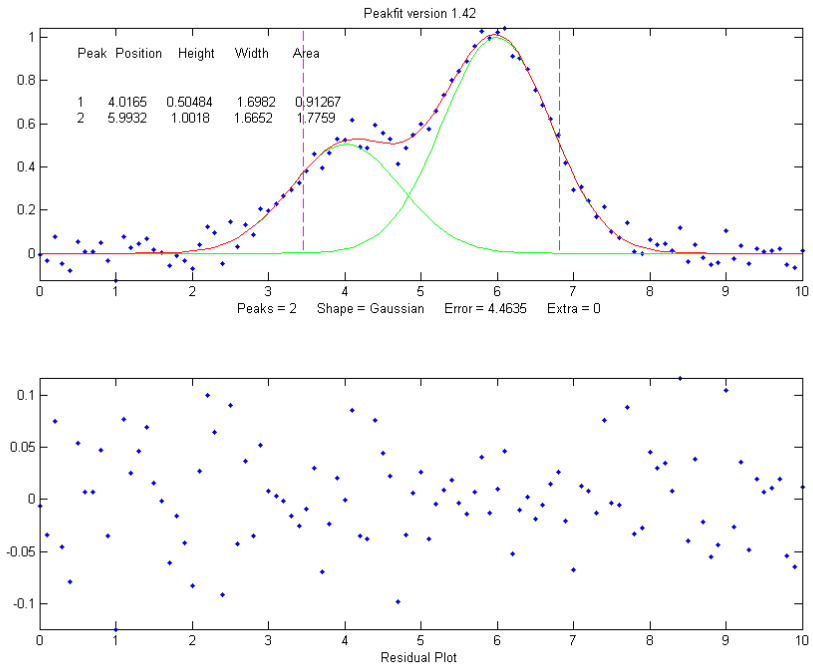


Figura 44 fit con un modello lorenziano e due picchi

L'indizio che ci induce ad aggiungere un secondo picco nella nostra analisi è rappresentato dalla distribuzione dei residui. La nube degli scarti tra la curva del fit e quella sperimentare deve avere un andamento lineare. Un andamento ondulatorio significa che la curva alternativamente si trova al di sotto e al di sopra dei valori sperimentali. L'incapacità di seguirne l'andamento, l'insufficiente numero di flessioni, è dovuto a un insufficiente numero di gaussiane convolute.

Aggiungendo un secondo punto la nube dei residui assume una forma costante, tipica del rumore di fondo e l'errore medio complessivo diminuisce sensibilmente.

A questo punto, avendo migliorato il fit passando da un picco a due, ci si dotrebbe chiedere se sia il caso di aggiungerne un terzo.

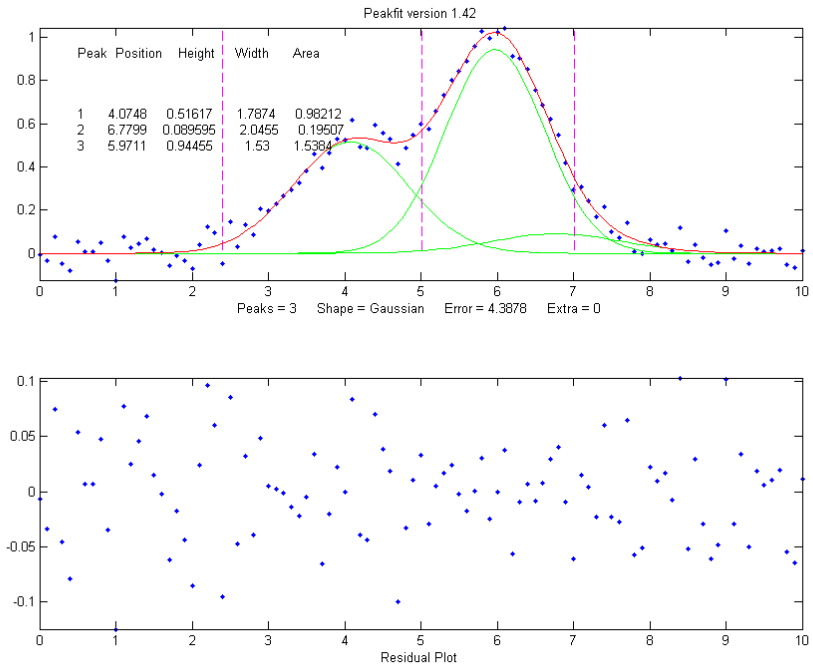


Figura 45 fit con un modello lorenziano e tre picchi

Aggiungendo un terzo picco notiamo che l'errore complessivo diminuisce di una piccolissima quantità e che la nube dei residui non cambia sostanzialmente ne nella forma ne nella deviazione standard. Ciò che è successo è che il terzo è un falso picco che enfatizza la presenza del rumore di fondo ed è deleterio per l'analisi

perché falsa l'area degli altri picchi. Nel caso di esempio l'effetto è quello di ridurre l'area del secondo picco e aumentare quella del primo.

Tornando alla considerazione fatta nel punto precedente, l'utilizzo del modello gaussiano consente di ridurre il tempo totale di elaborazione consentendo di stimare il numero di picchi necessari sufficienti dalle creste della curva sperimentale. Nel caso di utilizzo del modello sigmoide la stima può essere fatta valutando i flessi della curva cumulativa, ma questo risulta di difficile valutazione.

È importante a questo punto fare una considerazione circa il rumore che misureremo nel nostro caso di studio. Non noteremo un rumore di fondo, perché le indentazioni sono state eseguite con una strumentazione opportunamente calibrata prima di ogni test, secondo le procedure elencate in precedenza, e in ambiente privo di interferenze esterne. Il nostro fine è quello di misurare il modulo elastico e la durezza di particelle di litio, di struttura variabile da compatta a porosa, e della matrice polimerica che le ingloba. Il rumore che avremo nella nostra analisi sarà rappresentato dall'insieme delle indentazioni che cadranno in aree con presenza di difetti, al bordo delle particelle in prossimità dell'interfaccia con la matrice polimerica e su quelle particelle così piccole che indentate vengono spinte all'interno della matrice. Inoltre una considerazione da cui non si può prescindere è che il calcolo della durezza e, specialmente, del modulo elastico delle particelle di litio sono comunque influenzati dalla presenza del substrato polimerico, e che l'influenza che è funzione della dimensione della particella stessa.

12 La procedura operativa

In questo capitolo viene riportata una spiegazione dettagliata dei passaggi operativi che compongono la procedura di deconvoluzione statistica dei dati di nanoindentazione. Si fa inizialmente riferimento alla scelta di un modello con gaussiana, che per i motivi elencati precedentemente rappresenta la scelta più generica. Successivamente verrà presentata la procedura con l'utilizzo della distribuzione cumulativa essendo questa la miglior soluzione individuata per il caso di studio in esame.

Il primo step consiste nell'organizzazione dei dati provenienti dalla campagna di nanoindentazione. Si suddivide il range di valori della caratteristica misurata in un

numero opportuno di m classi e si genera un istogramma. Le misure vengono ordinate in modo crescente da valore m minimo al valore M massimo misurato. In base al valore di M e alla distribuzione dei valori nel range m-M si sceglie la numerosità delle classi. È importante valutare la distribuzione della totalità delle misure nel range m-M poiché qualora i risultati fossero concentrati in una ristretto porzione di questo intervallo allora è opportuno aumentare il numero delle classi per aumentare la risoluzione (risoluzione in X dell'istogramma). Se al contrario i valori sono distribuiti in tutto l'intervallo allora sarà opportuno non aumentare il eccessivamente il numero di classi perché si rischierebbe di avere un elevato numero di classi con pochi componenti, perdendo anche in questo caso in risoluzione (risoluzione in Y dell'istogramma). Per maggior chiarezza si riporta l'esempio del modulo elastico del caso di studio presentato dove si sono realizzate mappe di 20x20 indentazioni e si è scelto di organizzare la frequenza dei risultati, che variano da 2Gpa a 109Gpa, in n=22 classi ciascuna da 5 GPa. Verrà presentata anche la caratterizzazione di una singola particella in cui si è preferito utilizzare classi da 3 GPa. La scelta del numero di classi n è lasciata alla sensibilità dell'operatore che esegue la procedura e quindi rappresenta un limite nella ripetibilità dei risultati che tende a far preferire l'utilizzo dell'approccio con la distribuzione cumulativa.

Per la realizzazione dell'istogramma si è utilizzata la funzione *hist.m* di *Matlab*. L'analisi visiva dell'istogramma ci fornisce le informazioni per le congetture preliminari con cui impostare la prima analisi iterativa, il numero delle gaussiane, ossia il numero di fasi che ci si aspetta di trovare, e il loro posizionamento, ossia il valore medio di ciascuna curva.

Il risultato di questo primo passaggio è una matrice in 2 colonne e n righe, che rappresenta l'input della funzione *ipf.m* di *Matlab* per il calcolo curve fitting iterativo.

Le congetture iniziali che vengono impostate sono il modello, il numero k di picchi e la posizione dei picchi. Inoltre è possibile ristringere la zona di analisi ad una porzione dell'intervallo m-M nel caso questi siano dei punti di singolarità e il range di valori si concentri solo in un settore.

La generica k-esima curva gaussiana ha la forma:

$$f(x) = a\exp\left(-\frac{(x-b)^2}{c^2}\right) \tag{36}$$

La funzione di *ipf.m* è quella di modificare iterativamente i parametri non lineari a_1, $a_2,\ldots,a_k$ b_1, $b_2,\ldots,b_k$ e c_1, $c_2,\ldots,c_k$ in modo che la somma delle k gaussiane rappresentino nel miglior modo possibile la curva sperimentale.

L'iterazione eseguita da *ipf.m* modifica leggermente le congetture iniziali e restituisce per ogni gaussiana una nuova posizione e una nuova area e un nuovo errore residuo, che a loro volta diventano le condizioni iniziali per una nuova ricerca. Il processo viene ripetuto fintantoché l'errore continua a diminuire. Risulta dunque evidente sia l'importanza della scelta del numero e del posizionamento dei picchi, sia il vantaggio che l'istogramma di frequenza e il modello gaussiano offrono per fare queste congetture iniziali.

In appendice A viene riportato il codice della funzione come particolare ringraziamento al professor Tom O'Haver.

13 Il caso di studio

Le batterie al litio sono una soluzione di successo commerciale per rispondere alla crescente domanda di stoccaggio di energia. La loro alta densità di energia ne ha fatto il deposito principale per i dispositivi mobili. Diverse sono le chimiche, in particolare per l'elettrodo positivo, che possono esser utilizzate a seconda dell'impiego finale. In particolare il LiMn2O4 è il candidato ideale per la maggior parte delle applicazioni grazie al suo basso costo e la non tossicità. Il lato negativo nell'utilizzo di questa chimica è il fatto che si misura una notevole perdita di prestazioni ad ogni ciclo di carica scarica. L'elettrochimica ne è il principale sospettato responsabile, ed in particolare si accusa il rilascio di ioni di manganese nell'interazione con l'elettrolita a base di LiPF6, ma non si esclude che altri meccanismi di invecchiamento, di natura meccanica, ne siano parimenti complici [19, 20]. Con lo scopo di comprenderne appieno i processi di invecchiamento, è necessario determinare le proprietà meccaniche intrinseche del materiale attivo, il caso di studio vede la sua importanza per il fatto che mai in precedenza un tale materiale, parte del catodo di una batteria al litio, è stato

caratterizzato. A causa della difficoltà di produrre un campione massivo di tali materiali, inoltre poche sono le informazioni in letteratura riguardanti il $LiMn_2O_4$.

Il campione in esame è fortemente eterogeneo, si tratta di un catodo di una batteria, commerciale, a ioni di litio, composta da una miscela di particelle attive, nel nostro caso LiMn2O4 e carbon black annegate in una matrice di polivinilidenfluoruro (PVDF).

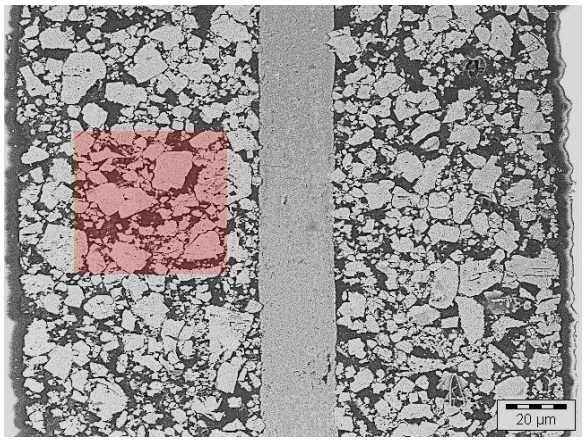


Figura 46 Catodo di una batteria LiMn2O4 e carbon black annegate in una matrice di polivinilidenfluoruro (PVDF)

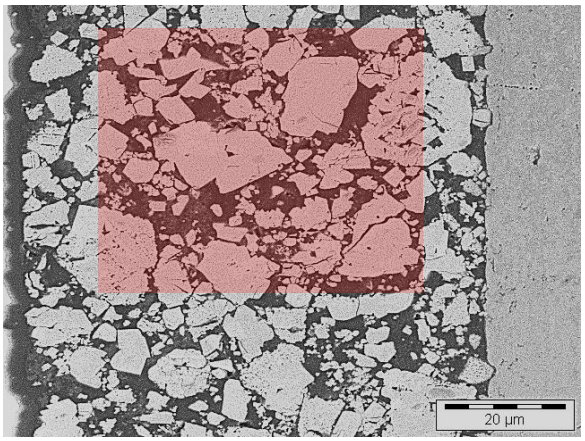


Figura 47 Area in cui viene eseguita la matrice di nanoindentazioni

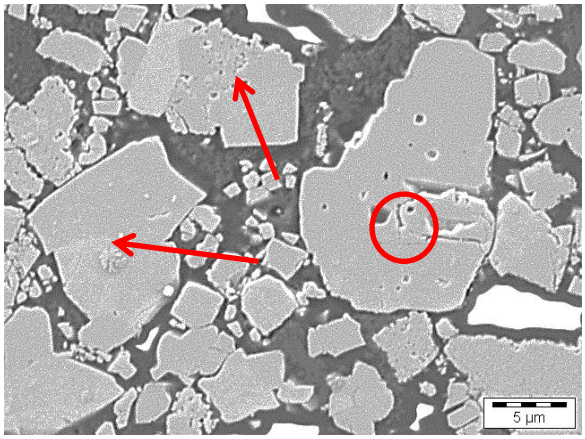


Figura 48 Particolare delle fasi e difetti delle particelle di LiMn2O4

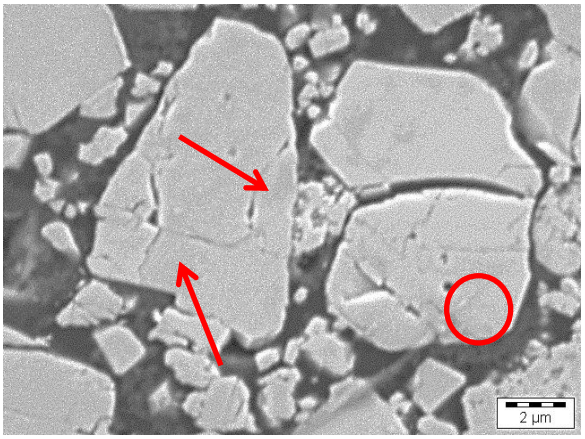


Figura 49 Difetti a bordo particella

Il catodo è realizzato da due lamine di questa miscela separate da un foglio di metallo, o un collettore di corrente, costituito in questo caso da Alluminio. Secondo gli standard

industriali e le specifiche del costruttore, il suo spessore è di circa 150 micron. L'ordine di grandezza tipico della particella di litio è di 10 micron di raggio, ma risulta una notevole deviazione standard da questa grandezza media. L'analisi SEM effettuata prima della nanoindentazione mostra una microstruttura non omogenea anche delle stesse particelle. In particolare, la presenza di numerose micro-cricche e microporosità sono state identificate nella maggior parte delle particelle.

Inoltre, si nota chiaramente una differenziazione tra le particelle. Alcune sono caratterizzate da una struttura compatta mentre altre da struttura porosa.

È opportuno fare una precisazione. Per conferire la sufficiente rigidità strutturale al campione, necessaria sia per eseguire la lucidatura che i test di nanoindentazione, il catodo è stato inglobato in una pasticca di resina epossidica. L'inglobamento, realizzato per sinterizzazione ad elevata pressione, ha causato infiltrazione di resina epossidica all'interno della matrice PVDF e questo ha comportato lo scostamento dei valori misurati di durezza e modulo elastico rispetto ai valori di letteratura.

Il processo di lappatura le resine non conduttive consentono l'utilizzo di fogli diamantati 3M che comportano la lavorazione del materiale senza il rilascio di particelle abrasive. Ad ogni step preparativo i campioni sono stati lavati in etanolo puro (minimo 99.9%). Dopo il passaggio con fogli 3M da 30 e 15 μm, gli step successivi sono stati eseguiti con soluzioni diamantate (6, 3, 1 μm) fino ad arrivare alla finitura superficiale misurata tramite profilometria.

Il limite che ci si propone di superare però non è quello di riuscire a realizzare un campione massivo di LiMn2O4, ma quello di riuscire a valutare le proprietà meccaniche del materiale commerciale, e per estensione le proprietà meccaniche di materiali compositi in generale, con la tecnica IIT.

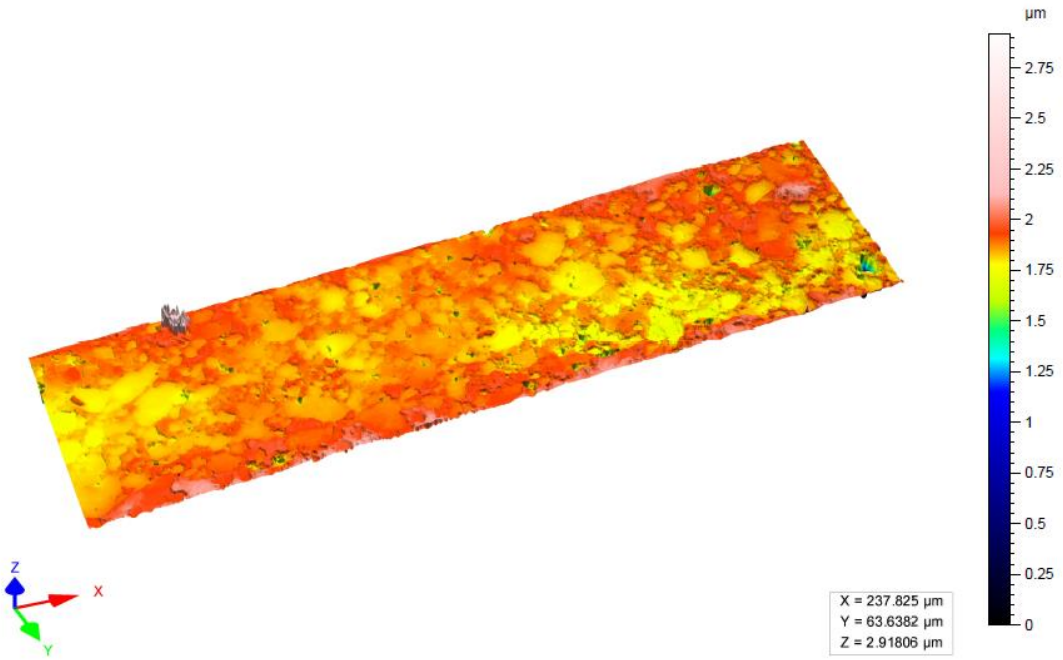


Figura 50 Profilometria 3D

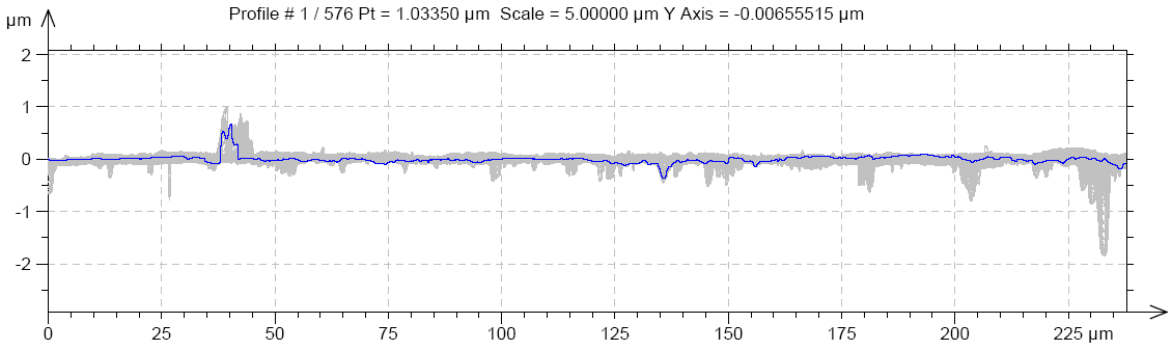


Figura 51 Sezioni della profilometria

ISO 25178		
Height Parameters		
Sq	0.0762963	µm
Ssk	-3.36497	
Sku	84.9509	
Sp	1.04149	µm
Sv	1.87657	µm
Sz	2.91806	µm
Sa	0.0490448	µm

Figura 52 Parametri di rugosità superficiale

ISO 4287					
		Mean	**Std dev**	**Min**	**Max**
Amplitude parameters - Roughness profile					
Rp	µm	0.128032	0.148386	0.0489628	0.810278
Rv	µm	0.111820	0.0774015	0.0297767	0.388164
Rz	µm	0.239852	0.161181	0.0894933	0.915840
Rc	µm	0.102158	0.0372203	0.0543315	0.284668
Rt	µm	0.331762	0.185032	0.119722	0.941244
Ra	µm	0.0275348	0.00824298	0.017907	0.0556591
Rq	µm	0.0387406	0.0190153	0.0217213	0.112200
Rsk		0.256077	1.72603	-4.45472	5.82872
Rku		7.01546	7.91219	1.75393	47.5675
Material Ratio parameters - Roughness profile					
Rmr	%	100.000	0.00000	100.000	100.000
Rdc	µm	0.0622143	0.0120172	0.0430134	0.110276

Figura 53 Parametri di rugosità superficiale dopo l'estrazione del singolo profile medio

14 Risultati

In questo capitolo vengono precessati sono i dati grezzi relativi, in modo incognito, alle diverse fasi, estrapolati dalle prove di nanoindentazione con il fine di discriminarli per fase di appartenenza.

I dati sono relativi ad una matrice di 20x20 nanoindentazioni distanti tra loro 2 µm e realizzate con affomdamento massimo pari a 200 nm.

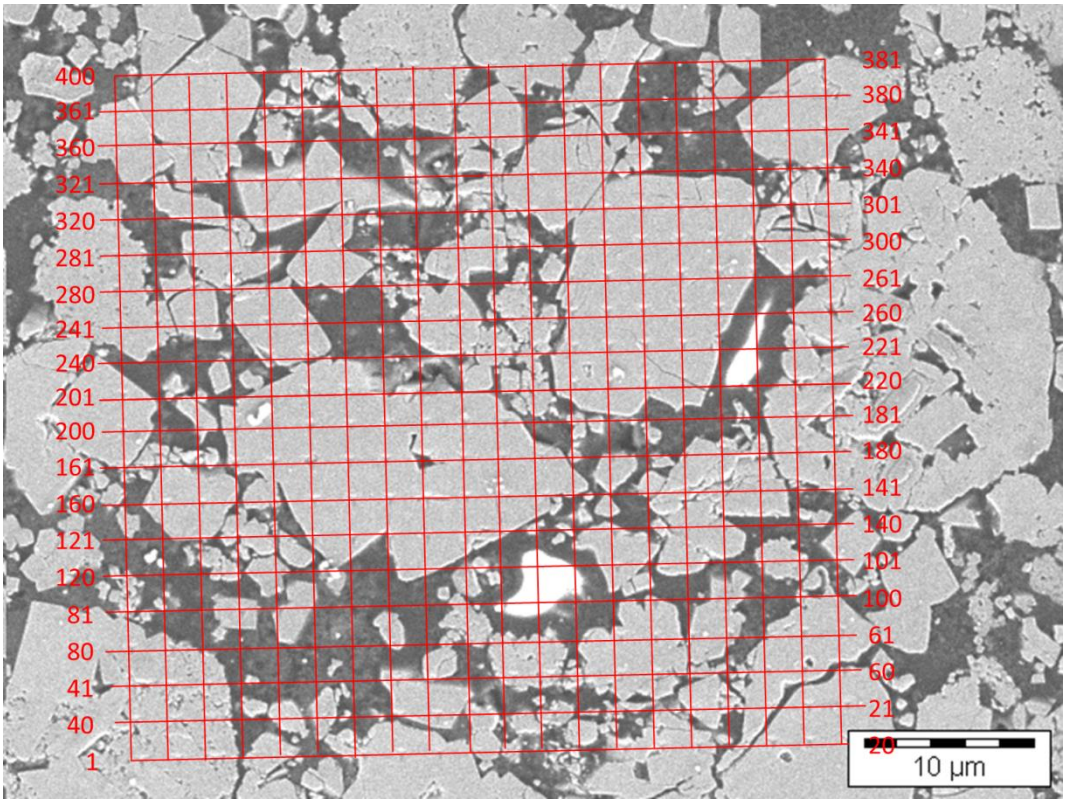


Figura 54 Matrice di 20x20 indentazioni. Sequenza raster dal basso.

Come spiegato nei capitoli precedenti la deconvoluzione statica è un processo iterativo di ottimizzazione. In ogni iterazione l'input è rappresentato dai dati sperimentali, organizzati secondo una distribuzione di frequenza, e dalle congetture assunte dall'operatore, la dimensione delle classi dell'istogramma di frequenza, il numero n di picchi pari al numero

presunto delle fasi, ed il posizionamento dei picchi pari al valor medio presunto della grandezza da investigare. Nell'intorno di ciascun valor medio presunto, il software cercherà le dimensioni n curve gaussiane il cui fit approssima la curva sperimentale e restituirà come output il miglior risultato tra dieci processi iterativi. I valori medi delle curve che rappresentato l'output sono parte dell'input della successiva iterazione.

Dal fatto che ciascun batch è limitato nel numero di iterazioni e che ciascuna iterazione ha in input una diversa congettura iniziale, è evidente che il metodo di elaborazione non converge verso un unico miglior risultato.

Questo capitolo si pone come obiettivo aggiuntivo quello di fornire le linee guida per l'impostazione e l'interpretazione del processo di iterazione, e quindi oltre alla soluzione scelta verranno mostrate anche alcune soluzioni scartate.

Il primo passo è quello dell'organizzazione dei dati estrapolati dalla matrice di nanoindentazioni secondo una distribuzione di frequenza e quindi la prima assunzione che siamo chiamati a definire è la scelta della dimensione delle classi. Il criterio è ovviamente quello di scegliere una dimensione abbastanza grande affinché le classi siano composte da un numero significativo di componenti, ed al tempo stesso sufficientemente piccole per garantire la risoluzione della divisione.

Le figure successive (Figura 56, 57, 58) rappresentano gli istogrammi di frequenza realizzati suddividendo i 400 valori di modulo elastico ottenuti dalla matrice di 20x20 nanoindentazioni.

A causa del basso numero di dati disponibili, e soprattutto del fatto che questi sono equidistribuiti lungo tutto il range 2-102GPa, otteniamo che sia la suddivisione in classi da 2 GPa, Figura 55, che la suddivisione in classi da 8 GPa, Figura 56, non permettono di individuare un andamento della curva sperimentale significativo per la deconvoluzione. Il primo caso suggerirebbe la ricerca di un numero elevatissimo di picchi, mentre il secondo la congettura di 3 picchi caratterizzati da una grande deviazione standard.

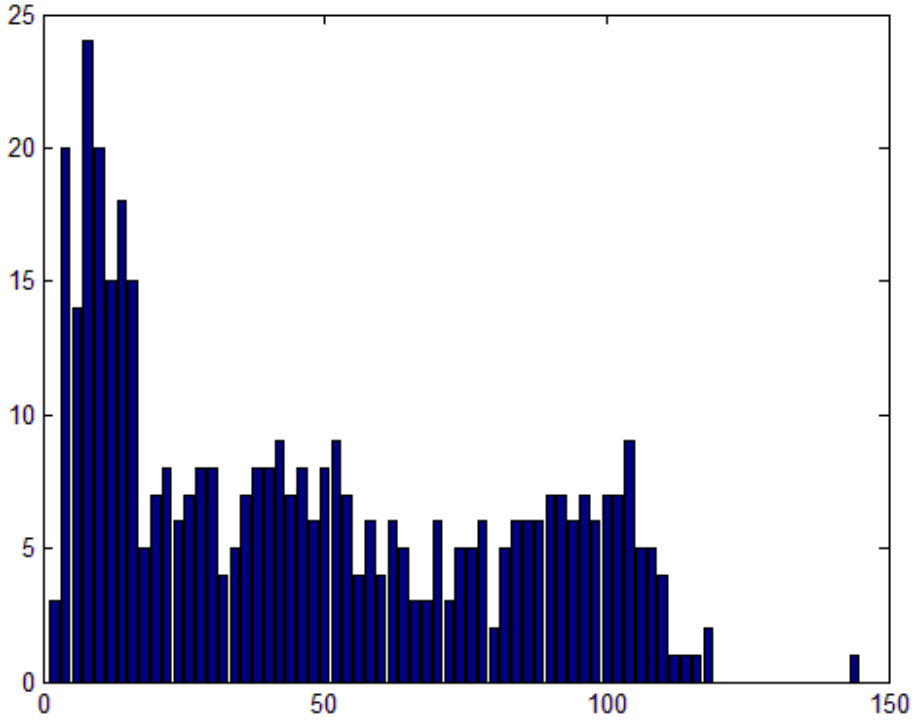


Figura 55 Istogramma di frequenza con classi da E = 2 GPa

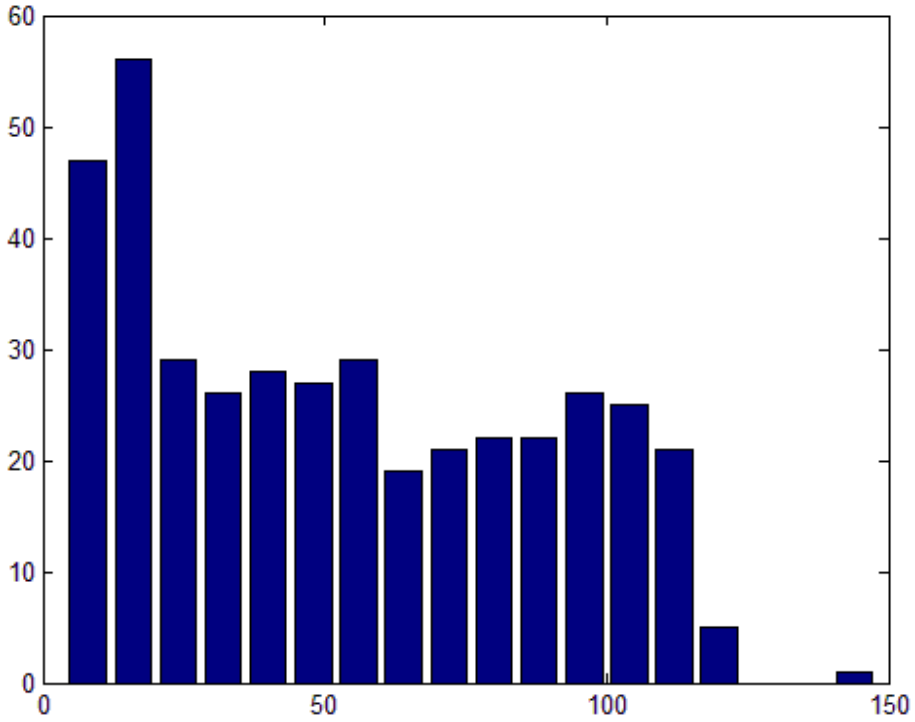


Figura 56 Istogramma di frequenza con classi da E = 8 GPa

L'utilizzo di classi da 5 GPa risulta essere il miglior compromesso.

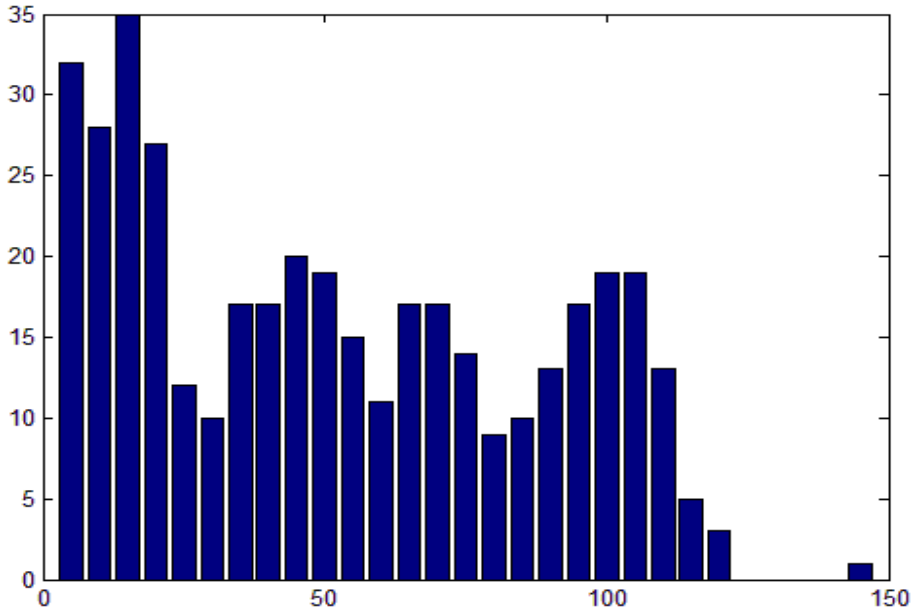


Figura 57 Istogramma di frequenza con classi da E = 5 GPa

La curva sperimentale suggerisce la deconvoluzione in cinque picchi. Le congetture iniziali si concludono con il posizionamento delle quattro gaussiane (linee color magenta in Figura 59). La funzione ipf.m, effettuando dei piccoli spostamenti da questa condizione iniziale, cercherà, iterativamente, le forme delle quattro gaussiane la cui convoluzione meglio approssima la curva sperimentale. Le posizioni dei valori medi delle cinque gaussiane individuate rappresentano le congetture iniziali per una eventuale nuova iterazione. Le impostazioni per la ipf.m sono fissate in modo che ogni batch restituisca il miglior fit tra dieci iterazioni.

La Figura 58 mostra il miglior risultato dopo le prime dieci iterazioni.

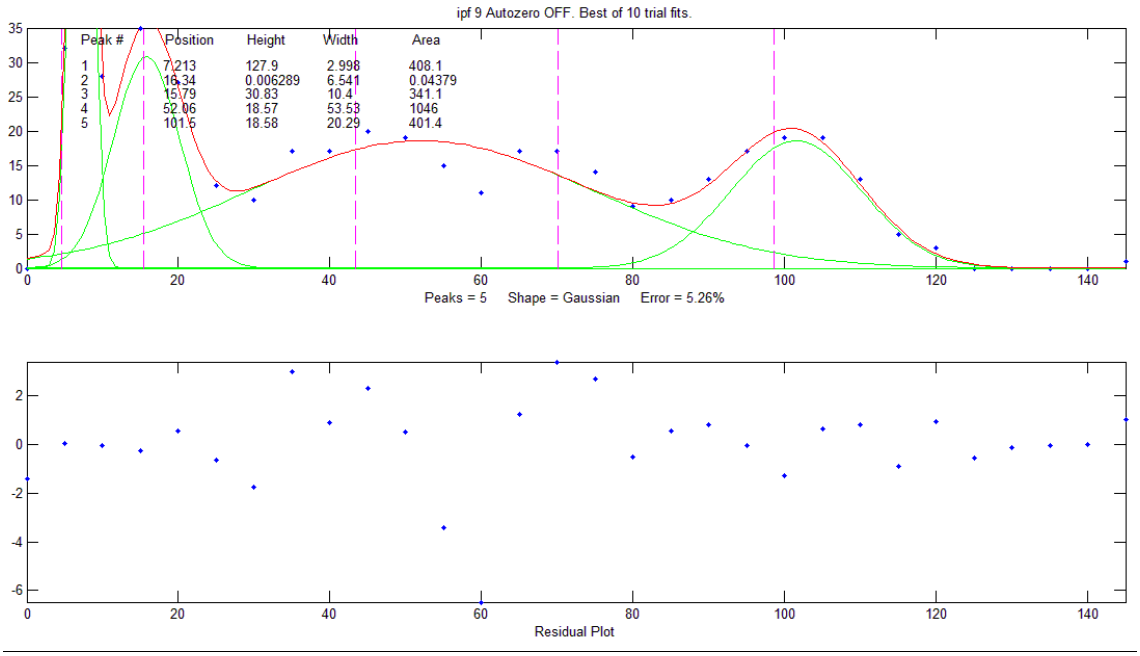


Figura 58 Migliore soluzione tra le prime 10 elaborazioni

Nonostante l'errore quadratico medio abbia un basso valore percentuale, 5,25%, la deconvoluzione non è accettabile per le dimensioni non significative del primo del secondo e del quarto picco. Si sceglie di eseguire un ulteriore set di 10 iterazioni.

La Figura 59 mostra il miglior risultato delle successive 10 iterazioni. Come detto in precedenza, il processamento non converge verso la miglior soluzione assoluta, ma solo verso la migliore delle iterazioni del batch corrente. La soluzione proposta è caratterizzata da un errore quadratico medio più che doppio rispetto al caso precedente. Le dimensioni delle gaussiane sono in linea con il risultato cercato ma il primo e il secondo picco risultano sovrapposti.

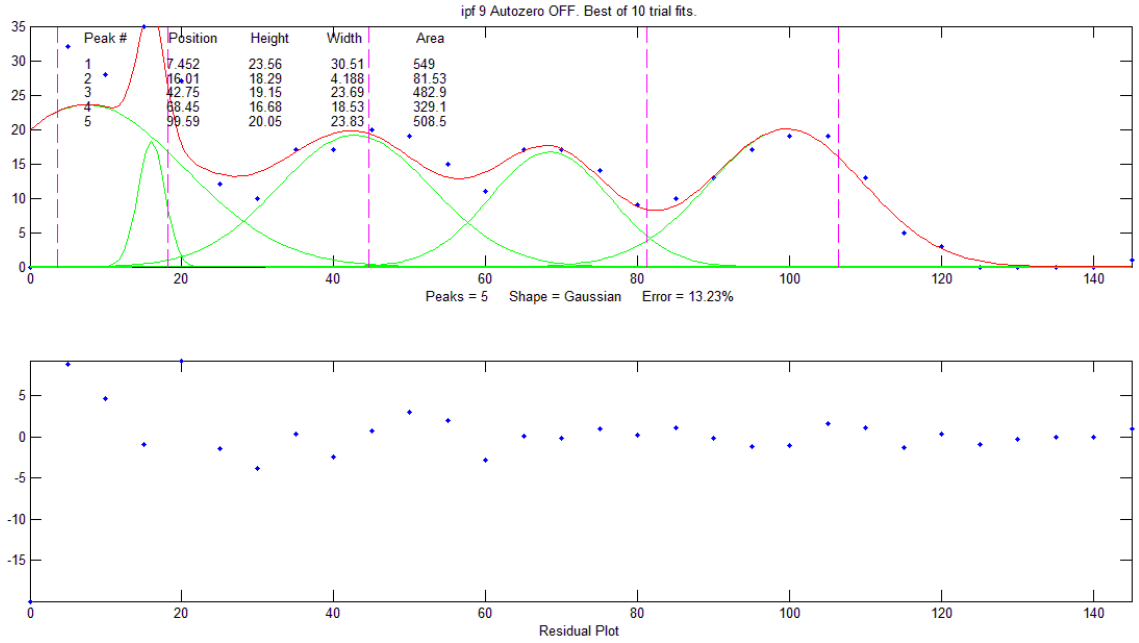


Figura 59 Migliore soluzione tra la 11-esima e la 20-esima elaborazione

La miglior soluzione, ottenuta dopo ulteriori batch di iterazione scartati, è quella di Figura 60. I picchi hanno dimensioni significative e, dato il basso valore di scarto, il loro fit approssima soddisfacentemente i dati sperimentali.

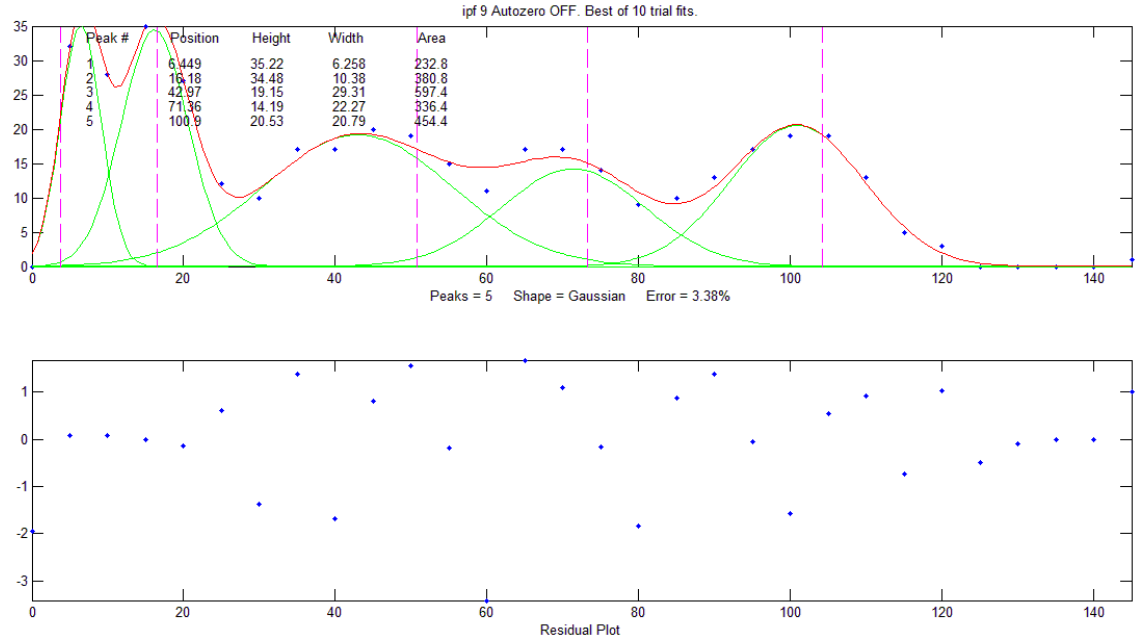


Figura 60 Migliore soluzione tra la 21-esima e la 30-esima elaborazione

Dopo ulteriori iterazioni non si ottengono risultati, ne esteticamente ne numericamente, migliori. La Figura 61 mostra la soluzione al decimo batch, ossia alla centesima iterazione eseguita dalla funzione ipf.m.

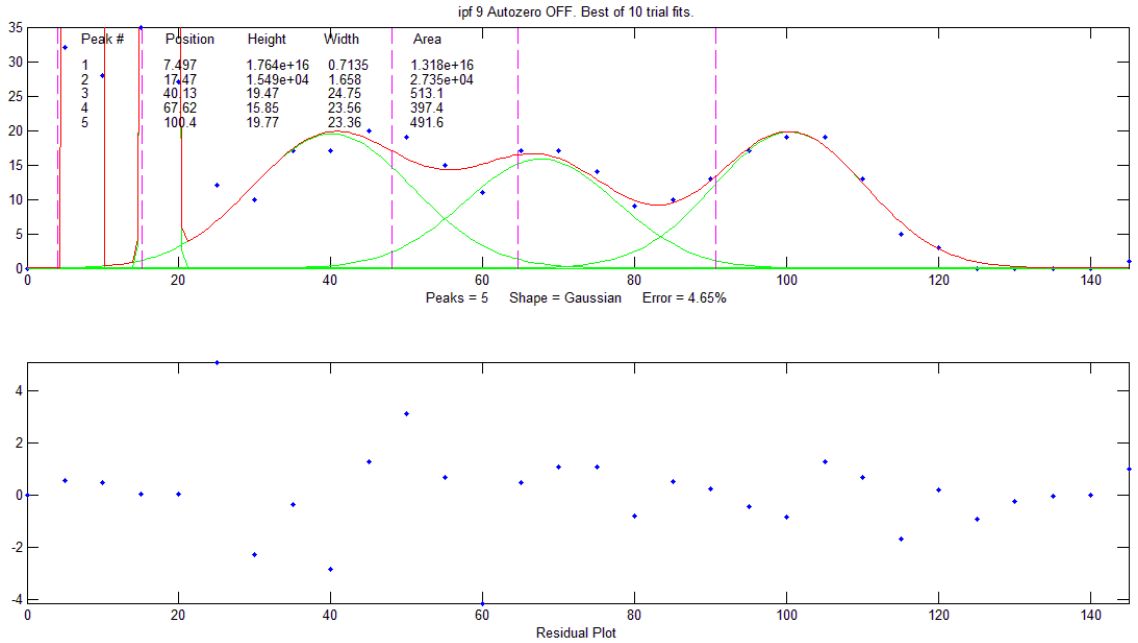


Figura 61 Migliore soluzione tra la 31-esima e la 40-esima elaborazione

Assunta la soluzione di Figura 60, ci si interroga se la congettura fatta inizialmente sulla presenza di 5 picchi sia corretta o se una configurazione a 6, o a 4, picchi possa garantire una soluzione migliore.

L'aggiunta di un picco non porta ad un miglioramento del fit ma solo a una enfatizzazione del rumore da parte di falsi picchi.

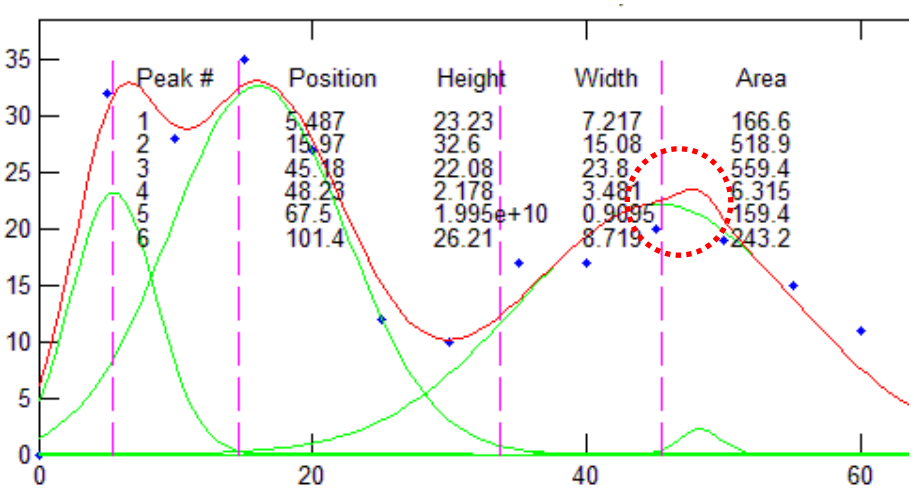


Figura 62 Sovrastima dei picchi ricercati

Il passaggio a 4 picchi invece comporta la necessità di dover confondere in un solo picco i dati iniziali

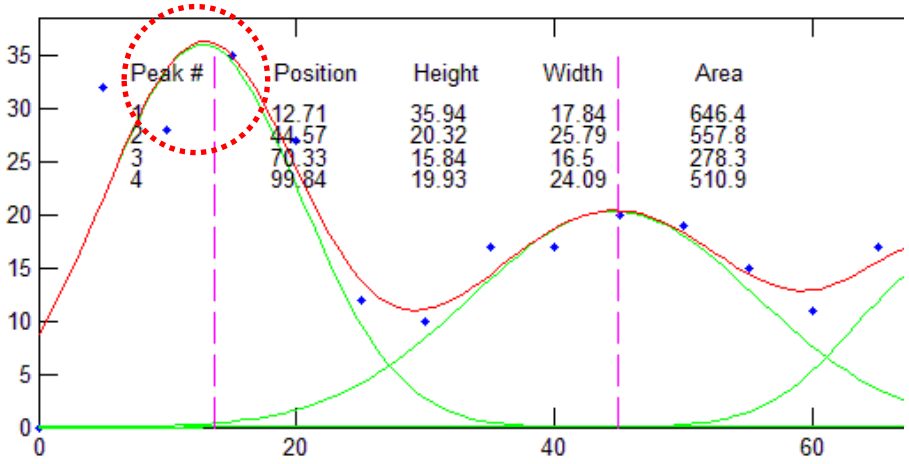


Figura 63 Sottostima dei picchi ricercati

Considerazioni analoghe a quelle fatte per il calcolo del modulo elastico definiscono accompagnano lo studio dei dati di durezza. La dimensione delle classi dell'istogramma della distribuzione di frequenza è in questo caso di 0,3 GPa (Figura 64)

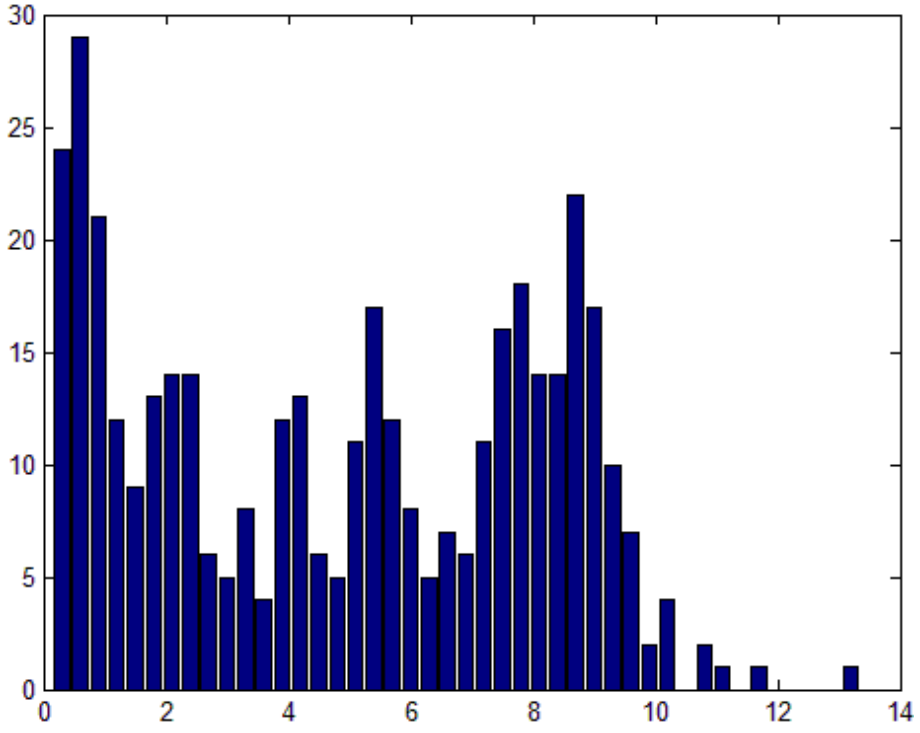


Figura 64 Istogramma di frequenza con classi da H = 3 GPa

La soluzione scelta è riportata in figura Figura 65

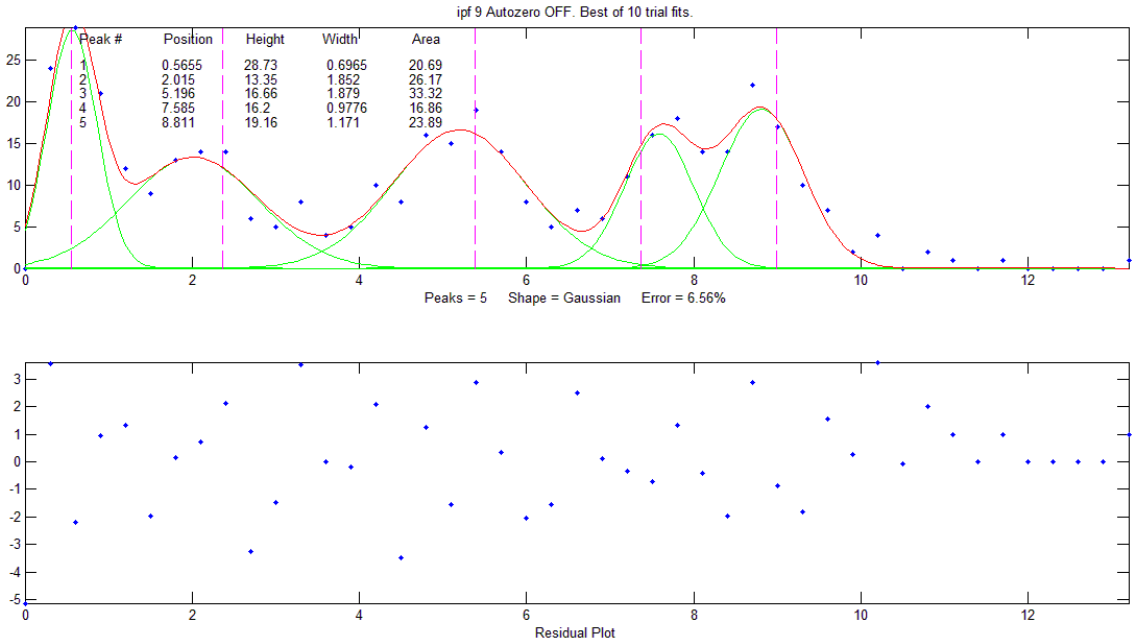


Figura 65 Migliore soluzione della deconvoluzione dei dati di durezza

In definitiva il miglior risultato raggiunto vede la presenza di cinque picchi con valor medio e deviazione riportati nelle Tabella 1 e Tabella 2

Modulo Elastico	Valor medio [GPa]	Area
Picco 1	6,449	232,8
Picco 2	16,18	380,8
Picco 3	42,97	597,4
Picco 5	71,36	336,4
Picco 5	100,9	454,5

Tabella 1

Durezza	Valor medio [GPa]	Area
Picco 1	0,566	20,69
Picco 2	2,015	26,17
Picco 3	5,196	33,32
Picco 5	7,585	16,86
Picco 5	8,811	23,89

Tabella 2

In cui il valore adimensionale dell'area è rappresentativo della porzione di superficie occupata dalla relativa fase all'interno dell'area scansionata dalla matrice di indentazioni.

Dall'analisi morfologica eseguita con il microscopio elettronico a scansione risulta palese che il materiale non sia composto da cinque diverse fasi. Due sole sono i componenti presenti, $LiMn_2O_4$ e la matrice polimerica. Tre picchi sono quindi relativi a false fasi che

sono dovute alla estrema complessità morfologica del campione e all'elevato gradiente tra i moduli elastici, e delle durezze, dei due materiali.

La Figura 66 mostra la correlazione tra l'analisi morfologica effettuata con microscopio elettronico a scansione (Philips XL30, elettroni secondari, 10KV) ed i risultati discriminati con la deconvoluzione statistica.

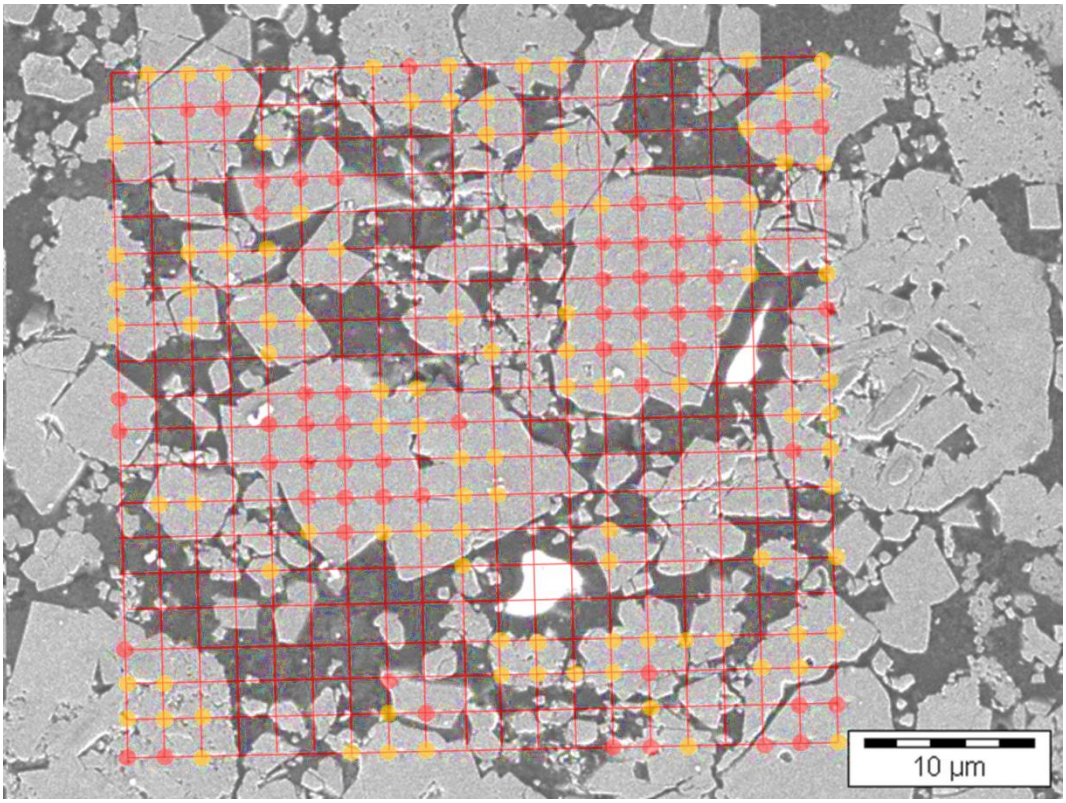


Figura 66 Correlazione tra l'analisi morfologica effettuata con microscopio elettronico a scansione (Philips XL30, elettroni secondari, 10KV) ed i risultati discriminati con la deconvoluzione statistica

In rosso le nanoindentazioni relative al quinto picco, che corrispondono a misure effettuate su particelle compatte (C Figura 67), mentre in giallo le nanoindentazioni relative al quarto picco, che corrispondono a misure effettuate su particelle porose (B Figura 67), al bordo della particella ed in corrispondenza di difetti (A e D Figura 67).

Alcune posizioni mostrano dei valori di durezza e modulo non coerenti con ciò che ci aspetterebbe per la zona in cui sono state effettuate. Questo è dovuto alle micro cricche e alle microporosità che sono già state evidenziate in precedenza.

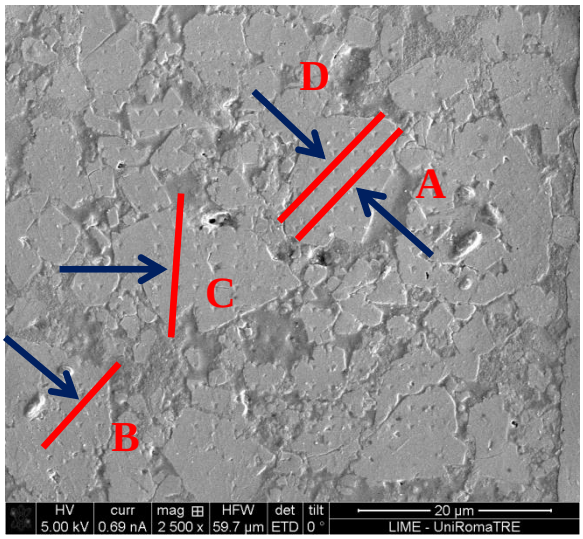


Figura 67 Zone in cui sono riscontrate anomalie

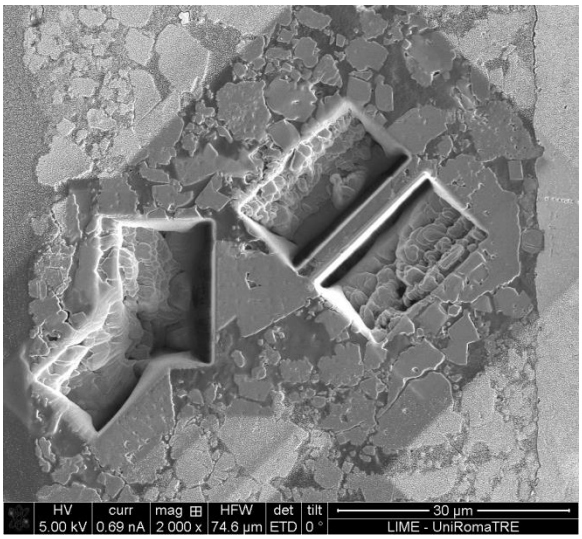


Figura 68 Cross section

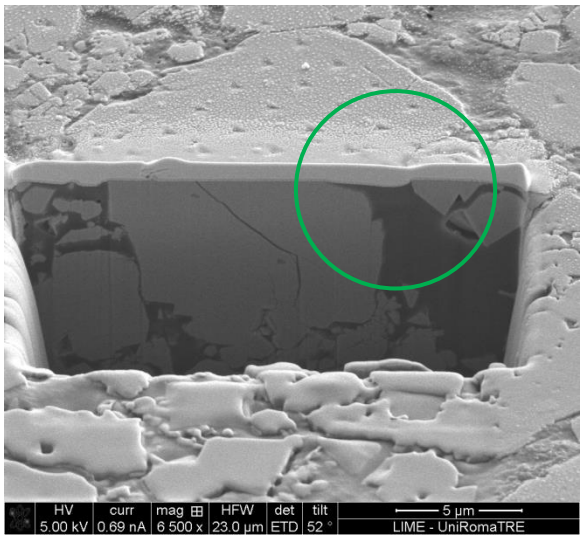


Figura 69 Cross section A

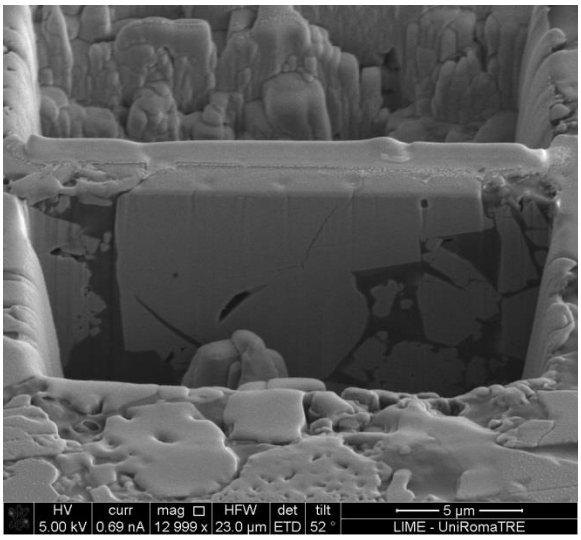


Figura 70 Cross section D

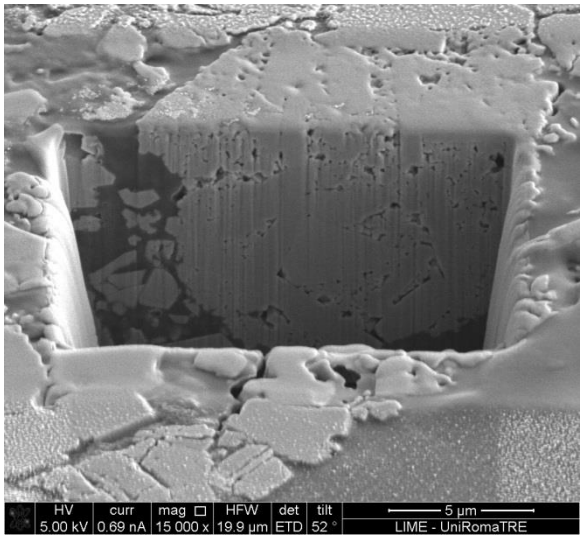


Figura 71 Cross-section B

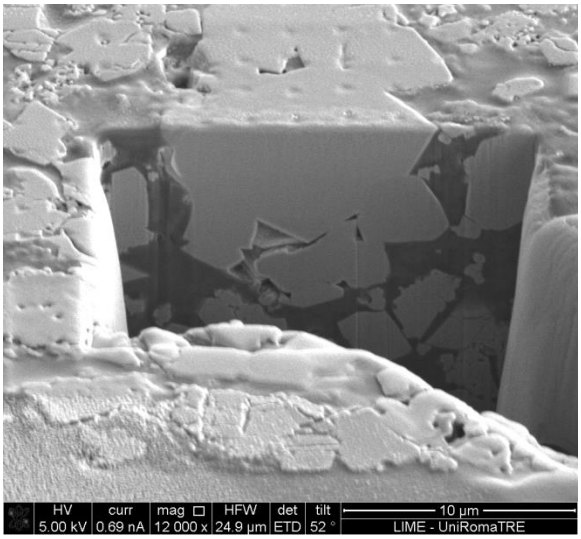


Figura 72 Cross-section C

Per quanto concerne gli effetti di bordo, la Figura 74e la Figura 75 mostrano il gradiente dei valori medi della durezza e del modulo elastico in funzione della distanza dal bordo della particella. Data la già scarsa quantità di misure, per questa analisi consideriamo valori relativi ad un affondamento di 150 nm, così da limitare l'influenza della rugosità superficiale su indentazioni a basso affondamento.

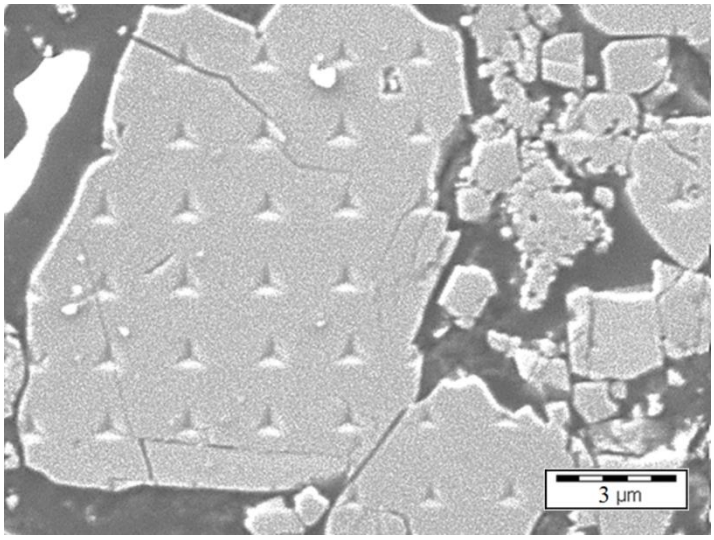


Figura 73 Analisi delle proprietà meccaniche in funzione della distanza dal bordo particella

I valori di modulo elastico mostrano un aumento continuo, di forma quasi logaritmico, man mano che ci si allontana dal bordo della particella. La stabilizzazione di valori di modulo si osserva per distanze superiori a 2 µm dal bordo. Questo risultato è coerente con criteri riportati in letteratura.

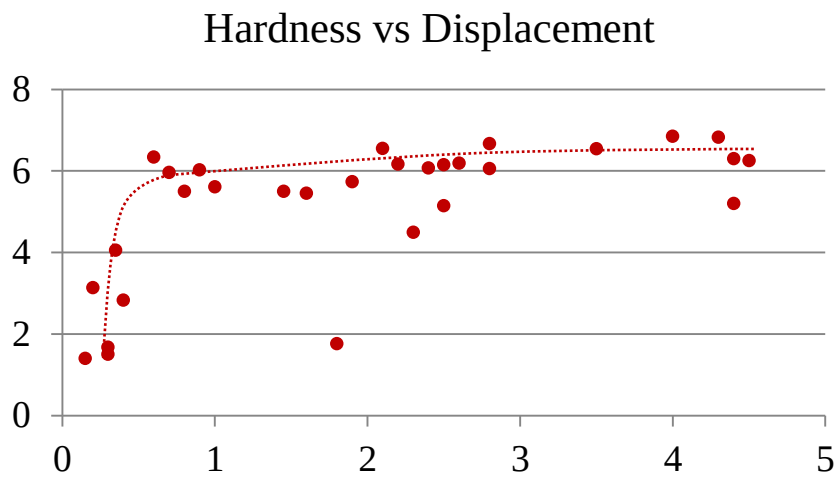


Figura 74 Analisi delle proprietà meccaniche in funzione della distanza dal bordo particella. Durezza.

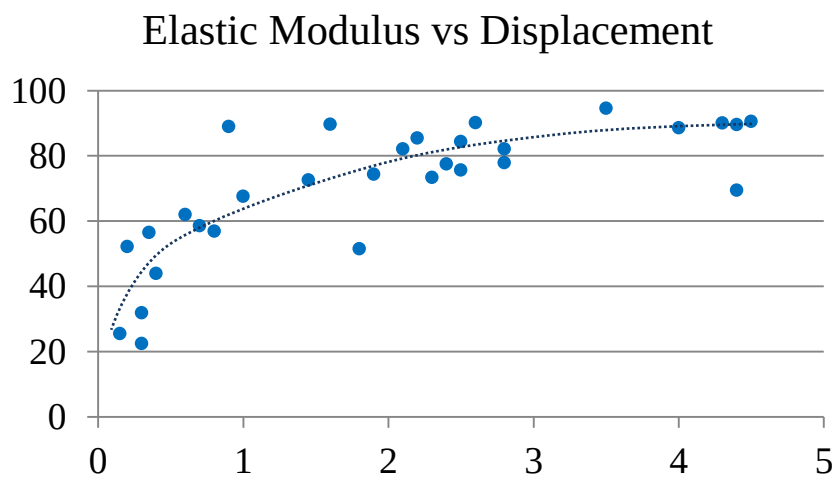


Figura 75 Analisi delle proprietà meccaniche in funzione della distanza dal bordo particella. Modulo elastico.

Per contro, gli effetti di bordo sembrano essere meno marcati nel caso di durezza, in cui i valori osservati sembrano essere relativamente stabile, a parte alcune misure che corrispondono però ad indentazioni effettuate in prossimità di micro-difetti, già per distanze superiori ad 0,6 μm.

L'andamento dei valori di durezza possono essere meglio compresi considerando l'estensione della zona plastica sotto la zona di indentazione, che può essere stimata dalla seguente equazione:

$$R = k_2 \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cot^{1/3} \psi \tag{37}$$

dove k_2 è una costante geometrica specifica del penetratore (pari a 3,64 nel caso di una punta Berkovich), ψ è l'angolo effettivo di penetratore (70,3 ° per un penetratore Berkovich), e δ è la relativa profondità dell'indentazione. Per una profondità di della CSM di 150 nm si ottiene un raggio della zona plastica di circa Rp ~ 500 nm.

Questo spiega chiaramente perché gli effetti di bordo si riducono notevolmente per una distanza dal bordo superiore a 0,5 μm. [21]

Uno studio analogo non è stato eseguito sulla matrice epossidica ma considerando i risultati di letteratura per cui gli effetti di bordo sono misuratii come progressivamente più rilevante al diminuire del rapporto H / E, ne consegue che per quanto riguarda il polimero, caratterizzato da un valore di H / E di circa 0,03, dovremmo aspettarci una più ampia distribuzione dei valori di durezza e modulo elastico per indentazioni eseguite nella matrice in prossimità dell'interfaccia.

Rispetto ai materiali cementizi, su cui il metodo della deconvoluzione statistica di dati di nanoindentazione è stato validato, il catodo di una batteria al litio, composto da particelle dure immerse in matrice morbida costringe ad affrontare i problemi legati alla grande differenza dell'ordine di grandezza delle caratteristiche meccaniche delle fasi presenti. La correlazione della discriminazione dei dati tramite la deconvoluzione statista con le micrografie SEM chiarisce che:

- Gli effetti di bordo relativi ad indentazioni eseguite nella matrice in prossimità dell'interfaccia con le particelle dure sono responsabili della comparsa del secondo picco;
- Gli effetti di bordo relativi a indentazioni eseguite al bordo delle particelle dure sono responsabili della comparsa del quarto picco;
- Il fenomeno del sink-in relativo ad indentazioni eseguite su particelle non sufficientemente in grado offrire resistenza all'affondamento nella matrice, ed il fenomeno di pile-up in indentazioni eseguite in aree caratterizzate dalla presenza di particelle ricoperte da un sottile strato di matrice polimerica sono responsabili della comparsa del terzo picco.

Mentre il sinking-in delle particelle non sufficientemente in grado offrire resistenza all'affondamento nella matrice, e il pile-up relativo alle indentazioni eseguite in aree caratterizzate dalla presenza di particelle ricoperte da un sottile strato di matrice polimerica, hanno come unico effetto l'aggiunta di picchi da ricercare, gli effetti di bordo hanno anche un effetto negativo dal punto di vista quantitativo nella caratterizzazione. Infatti le indentazioni eseguite in prossimità dell'interfaccia creano dei picchi che sono molto vicini a quelli propri delle particelle e della matrice, e che quindi influenzano ne subiscono l'influenza. Indentazioni nella matrice in prossimità dell'interfaccia interagiscono con la parte destra della gaussiana della matrice causando una sovrastima del modulo elastico della matrice (misurato 6,5 GPa contro il valore atteso di 4 GPa). Indentazioni realizzate sulle particelle in prossimità dell'interfaccia interagiscono con la parte sinistra della gaussiana relativa alle indentazioni sulle particelle causando una sottostima del valore del modulo elastico del $LiMn_2O_4$ (misurato 100,9 GPa contro il valore atteso di 105GPa)

Nel capitolo 17 viene presentato un metodo di filtro delle indentazioni, che si prefigge lo scopo di eliminare tutti i dati spuri, ossia di selezionare solo le indentazioni eseguite al cuore delle particelle e della matrice e misurarne, senza influenze, i valori bulk di modulo elastico e durezza.

I dati ottenuti permettono di ottenere la distribuzione spaziale del modulo elastico, ed analogamente della durezza, delle fasi componenti l'area scansionata dalla matrice di nanoindentazioni. L'analisi precedente fa riferimento ad una profondità di affondamento di

50nm. Le nanoindentazioni sono state eseguite in modalità CSM ed è quindi possibile ripetere la misura a qualsiasi affondamento raggiunto dall'indentatore. Prima di presentare le mappature delle caratteristiche meccaniche E ed H è importante fare una digressione sull'indentation size effect per poter poi tornare alla presentazione dei risultati a diversi affondamenti.

15 Indentation size effect

L'indentation size effect è un fenomeno di scala che può riassumersi nella frase *"più piccolo è, più forte è"*. L' effetto si manifesta come un aumento durezza al diminuire la profondità di penetrazione e diventa particolarmente importante a profondità minori di 1 micron circa. Per penetratori sferici, il diametro della sfera è il più importante scala di lunghezza; sfere con diametri inferiore a circa 100 micron producono durezze superiori misurabile. Storicamente, l'ISE è stato studiato dapprima con test di microdurezza Vickers, in cui la durezza è determinato dall'analisi micrografica dell'impronta residua dalla penetrazione di una punta piramidale a base quadrata con un angolo di 136°. Le prime spiegazioni per la spiegazione del fenomeno ISE attribuirono la motivazione dell'incremento di durezza a due colpevoli: alla fase di preparativa, ed in particolare al processo di lucidatura e conseguente incrudimento superficiale e all'usura del penetratore, che provoca una transizione verso una geometria sferica della punta e a conseguente contato sfera/piano a piccole profondità di contatto. Tuttavia, man mano che l'attenzione di è incentrata su questo fenomeno, studi più approfonditi hanno portato a suggerire che la spiegazione della curva ISE sia ben più complessa, e il sempre crescendo implemento delle tecnologie, che ha permesso di raggiungere una scala dimensionale inferiore, ha indirizzato l'attenzione verso la presenza di dislocazioni associate alla deformazione di piccoli volumi.

Il classico esempio del fenomeno ISE, frequentemente citato in articoli scientifici, è la curva mostrata in Figura 76, [22] realizzata su un campione preparato con estrema cura, di Cu (111) monoscristallino con una punta Berkovich , che ha la stesso rapporto area-affondamento del piramide a quattro lati Vickers, ma che può essere realizzata, senza

danno e mantenendo la simmetricità, con un minor angolo alla punta e quindi è preferito nei test nanoindentazione che coinvolgono minori profondità.

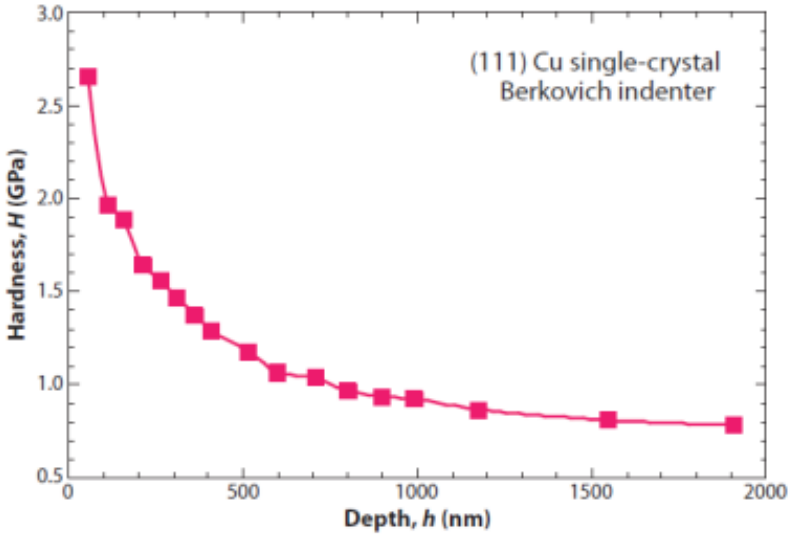


Figura 76 Indentation size effect

I dati illustrati nella Figura 76 mostrano il classico comportamento ISE, ossia un significativo aumento della durezza a profondità inferiori a pochi micrometri. Aumenti simili sono state osservati in numerosissimi successivi studi, con la lunghezza caratteristica in cui la durezza inizia ad aumentare tipicamente dell'ordine di 1 micron.

Sebbene siano stati proposti numerosi modelli meccanicistici per il fenomeno ISE, il più utilizzato per spiegare le osservazioni sperimentali è quello schematizzato in Figura 77 [22], il modello si basa sul concetto di dislocazioni geometricamente necessarie (GND), cioè dislocazioni che devono essere presenti vicino all'impronta per accogliere il volume del materiale che in superficie è stato spostato dal penetratore.

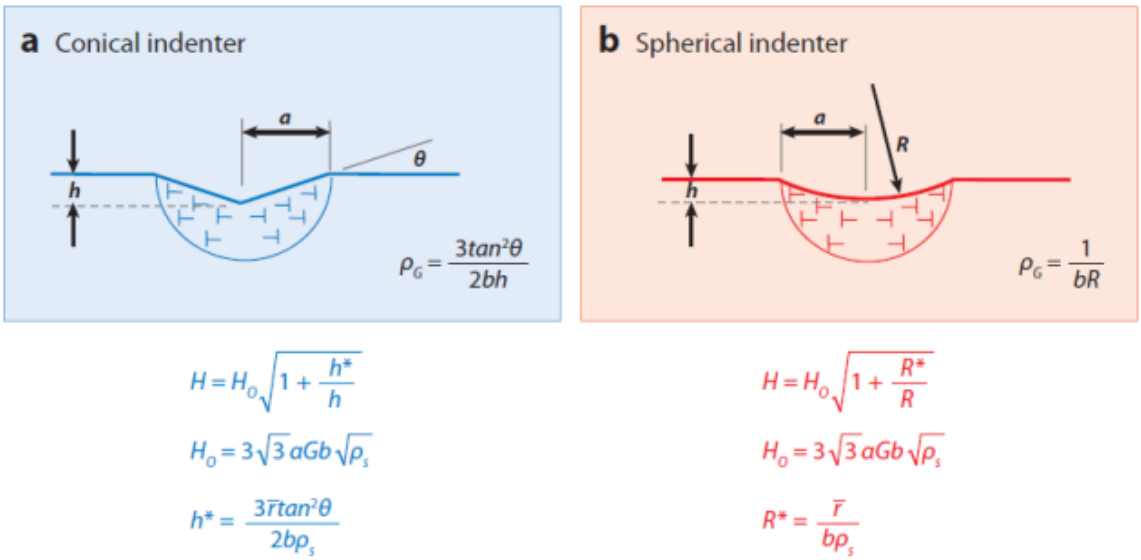


Figura 77 Modello delle dislocazioni geometricamente necessarie (GND)

Il penetratore si presume essere un cono la cui geometria assialsimmetrica è definita dall'angolo, θ, tra la penetratore e la superficie deformata. Il principio di base del modello è oltre alle generiche dislocazioni statisticamente presenti nel materiale (SSD) l'indentazione genera le GND, che danno origine ad una componente di indurimento in più, più che diventa più grande al diminuire delle dimensioni dell'area interessata dall'indentazione, ipotizzata pari ad una semisfera di raggio a. Matematicamente, questo è implementato ipotizzando che lo stress, σ, è legato alla densità totale delle dislocazione, ρ_T, attraverso la relazione Taylor,

$$\sigma = \sqrt{3}\alpha Gb\sqrt{\rho_T} \tag{38}$$

dove α è il fattore di Taylor, G è il modulo di taglio, e b è il vettore di Burger. La relazione di Tabor correla la durezza con la densità totale delle dislocazioni attraverso la:

$$H = 3\sigma \tag{39}$$

Due sono le ipotesi principali; la prima è che la densità totale dislocazione è la semplice somma matematica della componente geometricamente necessaria, ρ_G, e della componente che rappresenta la distribuzione statisticamente indisturbata, ρ_S, cioè,

$\rho_T = \rho_G + \rho_S$. La seconda è che GND è vincolata a risiedere all'interno del volume emisferico, il cui il raggio del volume è uguale al raggio della proiezione dell'impronta del penetratore. Da semplici considerazioni geometriche otteniamo

$$\rho_G = \frac{3\tan^2 \vartheta}{2bh} \tag{40}$$

Questa è una relazione molto importante, in quanto contiene la fisica di base dell'ISE; la durezza aumenta man mano che si considerano profondità minori di affondamento dell'indentazione, perché la componente geometricamente necessaria della densità di dislocazioni è inversamente proporzionale alla h. Combinando le relazioni di cui sopra otteniamo

$$H = H_0\sqrt{1+\frac{h^*}{h}} \tag{41}$$

$$H_0 = 3\sqrt{3}\alpha G b\sqrt{\rho_S} \tag{42}$$

rappresenta la durezza macroscopica, ossia la durezza relativa al caso in cui la misura non è affetta dall'aumento per incrudimento indotto; $h = \frac{3\tan^2 \vartheta}{2b\rho_S}$ è la profondità caratteristica di sotto del quale l'indurimento diventa un fenomeno concreto e la ρ_G assume un ruolo importante. Si fa notare che la profondità caratteristica dipende sia parametri del materiale (b e ρ_S) e parametri geometrici (θ) e quindi non è solo legato alle caratteristiche del materiale.

16 Le mappe delle proprietà meccaniche

In questo capitolo vengono presentate le mappe di caratterizzazione con risoluzione spaziale, ottenute per valori di modulo elastico e durezza misurati a 50, 100 e 150 nm di affondamento.

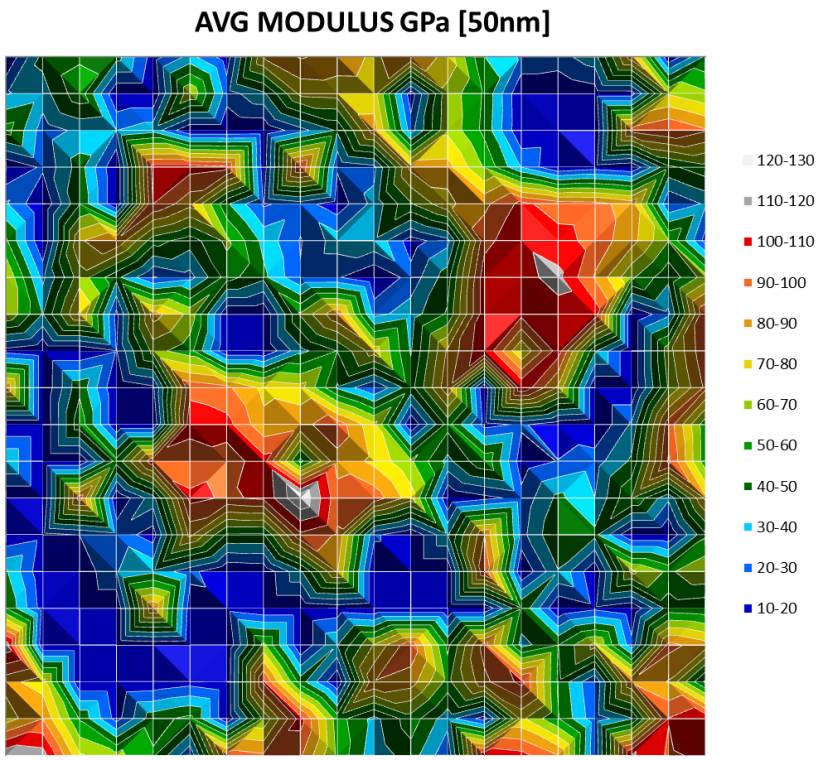


Figura 78 Mappa del modulo elastico ad affondamento 50 nm

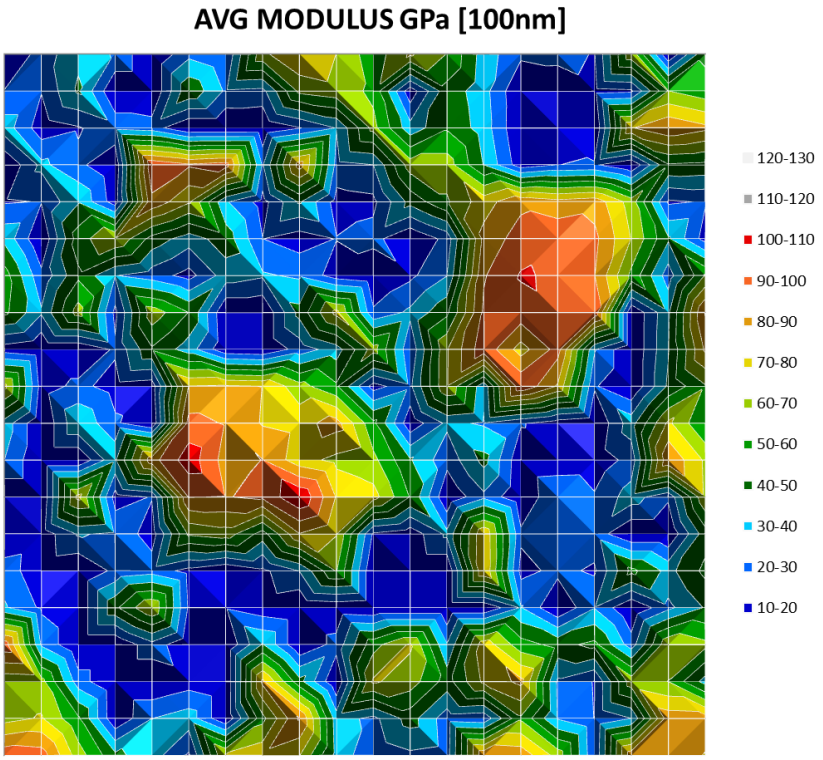


Figura 79 Mappa del modulo elastico ad affondamento 100 nm

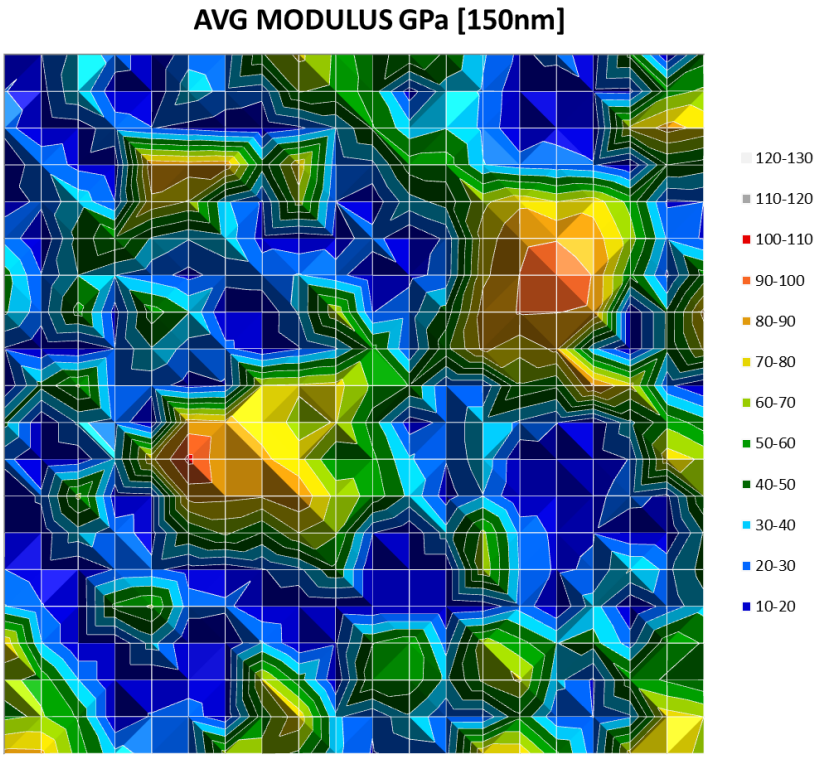


Figura 80 Mappa del modulo elastico ad affondamento 150 nm

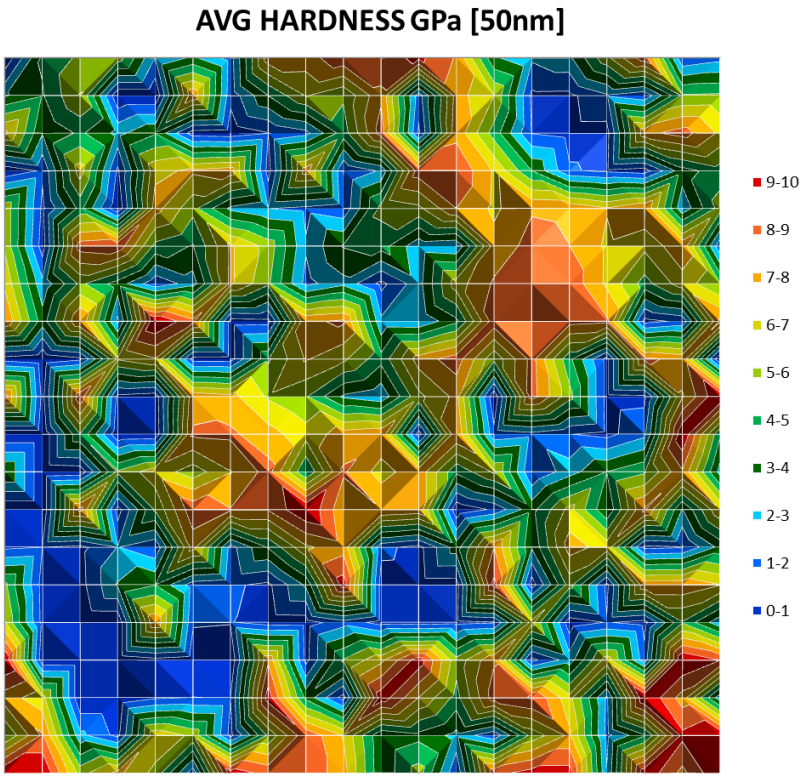


Figura 81 Mappa della durezza ad affondamento 50 nm

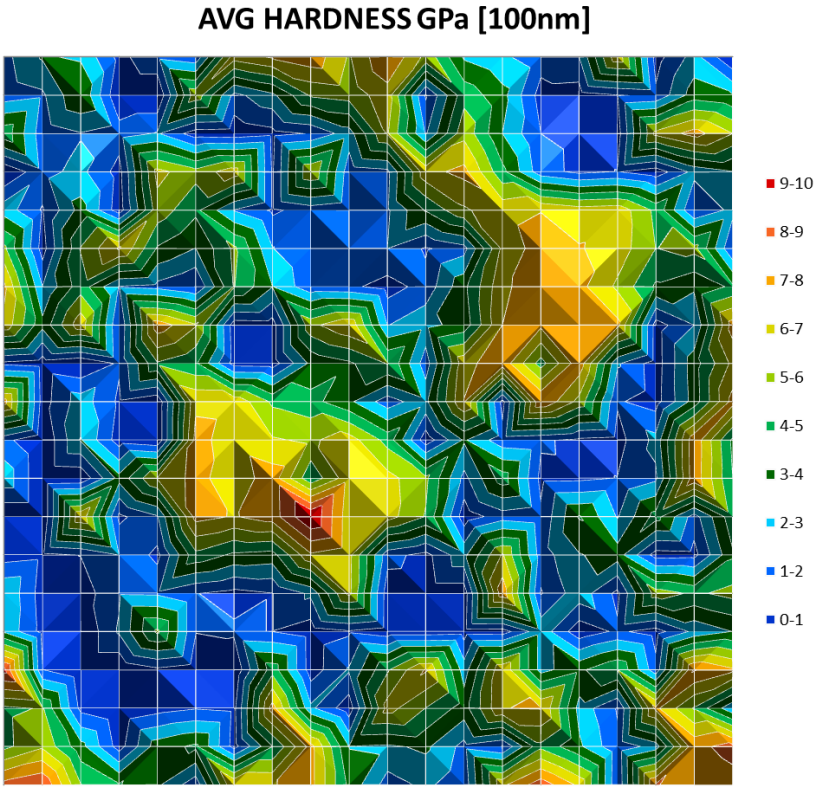


Figura 82 Mappa della durezza ad affondamento 100 nm

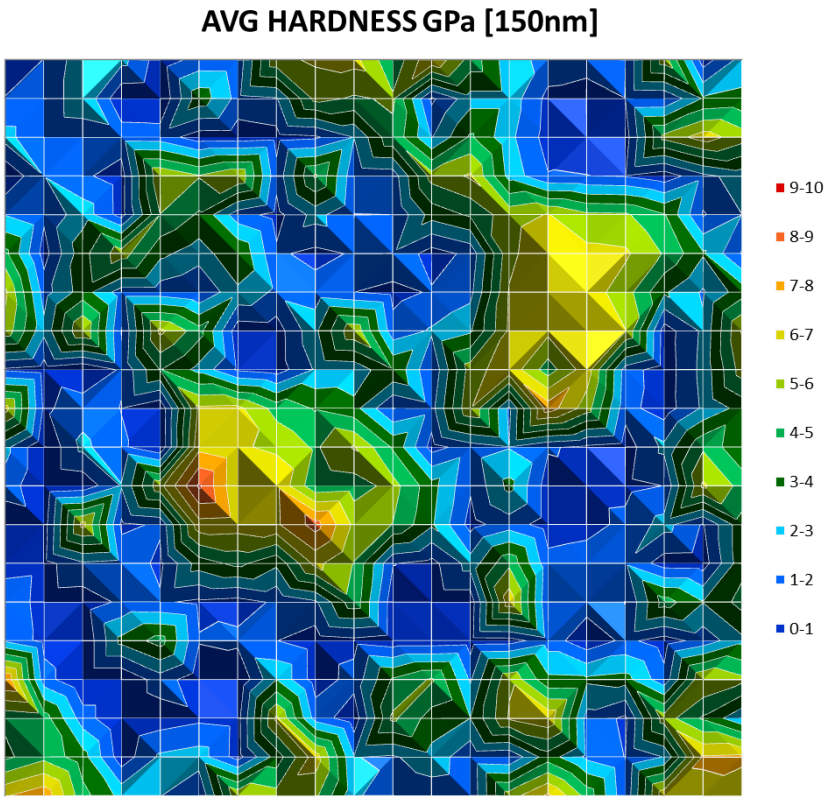


Figura 83 Mappa della durezza ad affondamento 150 nm

Le mappe meccaniche alle tre diverse profondità sono in accordo qualitativamente, ma presentano differenze sono chiaramente visibili. I valori di modulo elastico e durezza aumentano, in media, al diminuire profondità di penetrazione. Tale osservazione può essere spiegato in diversi modi:

- La presenza di uno strato incrudito, a causa del processo di lucidatura, che coinvolge i primi nm della superficie, e quindi maggiormente influente nelle mappe a 50 nm di affondamento in cui la distinzione delle fasi è meno marcata;
- L'influenza della rugosità superficiale. La presenza di asperità provoca una sovrastima delle proprietà meccaniche del materiale;
- Anche le indentazioni eseguite in prossimità dei bordi delle particelle possono contribuire all'aumento di discrepanze, a diverse profondità, tra le proprietà meccaniche (H, E). Gli effetti di bordi aumentano con l'aumentare della profondità di indentazione;
- La causa maggiore sono comunque gli effetti di plasticità locali (ISE).

17 Filtraggio dei test spuri [23]

Questo capitolo ha lo scopo di giustificare la leggera discrepanza tra i dati ottenuti e i dati di letteratura. Se ci troviamo ad affrontare un caso di studio rappresentato da un materiale fortemente eterogeneo, otteniamo dalla campagna di nanoindentazione una grande quantità di dati spuri relativi ad indentazioni eseguite in corrispondenza di difetti, in prossimità dell'interfaccia tra un materiale duro e uno morbido o in aree in cui l'influenza del substrato falsa la misura della superficie indentata, che sia il caso di una particella dura spinta in profondità nella matrice morbida o al contrario il caso di un sottile strato di matrice morbida il cui substrato è una particella dura. Questo spiega perché i risultati ottenuti si discostino leggermente dai dati presenti in letteratura per i materiali in forma massiva. In particolare abbiamo misurato una marcata sovrastima dei valori relativi alla matrice polimerica ed una marcata sottostima dei valori relativi alle particelle di $LiMn_2O_4$ rispetto ai valori attesi da letteratura. In questo capitolo viene applicato un metodo per il filtraggio dei dati spuri, che seppur utili per la realizzazione della mappatura delle caratteristiche meccaniche, tendono a incidere sulla misura del valor medio del modulo elastico e della durezza.

Per l'applicazione della procedura di filtraggio dei dati spuri sono state realizzate 3 matrici di indentazioni, di dimensioni 10x10 16x20 e 20x20 per un totale di 820 nanoindentazioni. La spaziatura tra le indentazioni della griglia è mantenuta ancora pari a 2 µm. L'affondamento finale di ciascuna impronta è stata fissato a 250 nm. In Figura 84 è riportato l'istogramma di frequenza della totalità dei dati.

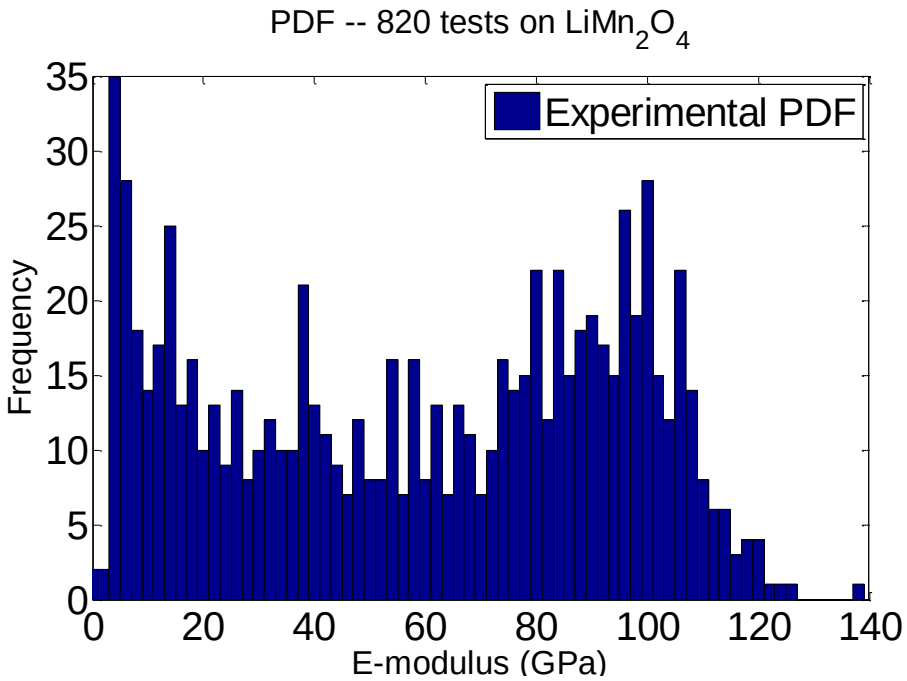


Figura 84 Distribuzione di frequenza dei dati pre filtraggio

La procedura si compone di due filtri. La realizzazione del primo filtro nasce dalla considerazione che per una prova di nanoindentazione in cui non avviene alcun evento di disturbo ci si aspetta una curva carico affondamento (*load on sample vs displacement into surface*) che segua un andamento quadratico [8, 9]. Se questa regola non ha seguito, allora le intrinseche ipotesi del metodo di Oliver e Pharr, in particolare l'isotropia del campione indentato, non sono rispettate ed è opportuno eliminare il test dal batch. Questo filtro elimina tutte le indentazioni eseguite in corrispondenza di difetti.

La Figura 85 è un micrografia SEM ad alta risoluzione che mostra indentazioni in prossimità del bordo della particella, che producono delle significative rotture.

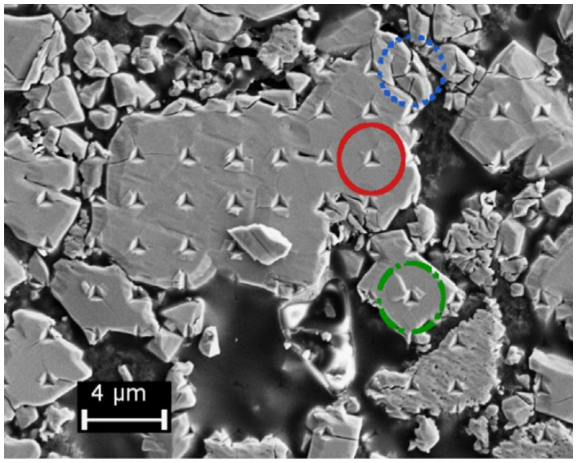


Figura 85

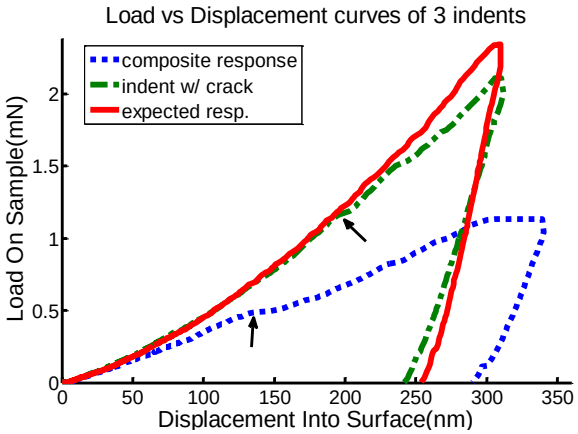


Figura 86

Molte indentazioni infatti interessano particelle così piccole da essere influenzate dalla deformazione elastica del substrato e forniscono una misura contaminata, seppur la curva carico affondamento si presenti un l'andamento conforme.

Se si effettua una nanoindentazione su di una particella di LiMn2O4 non sufficientemente grande da avere una sufficiente rigidezza, o su un sottile strato di matrice polimerica, il substrato composto da una diversa fase manifesta la sua presenza andando ad alterare la compliance della zona indentata, e nasce la necessità di considerare una compliance strutturale Cs. Il contributo di quest'ultima ha un doppio impatto. Innanzitutto avremo o il manifestarsi del fenomeno del sink-in della particella nella matrice, che si traduce in una sovrastima dell'area di contatto, oppure al contrario il manifestarsi del fenomeno del pile-up, con una sottostima dell'area di contatto. Il secondo filtro elimina tutte quelle indentazioni in cui non è minimo il contributo del substrato.

Applicati i due filtri l'istogramma assume la forma di Figura 87. Risulta evidente che a seguito della rimozione del rumore si ottiene un set di dati privo della maggior parte di quei dati spuri che rendevano inaffidabile dal punto di vista quantitativo la deconvoluzione statistica in precedenza.

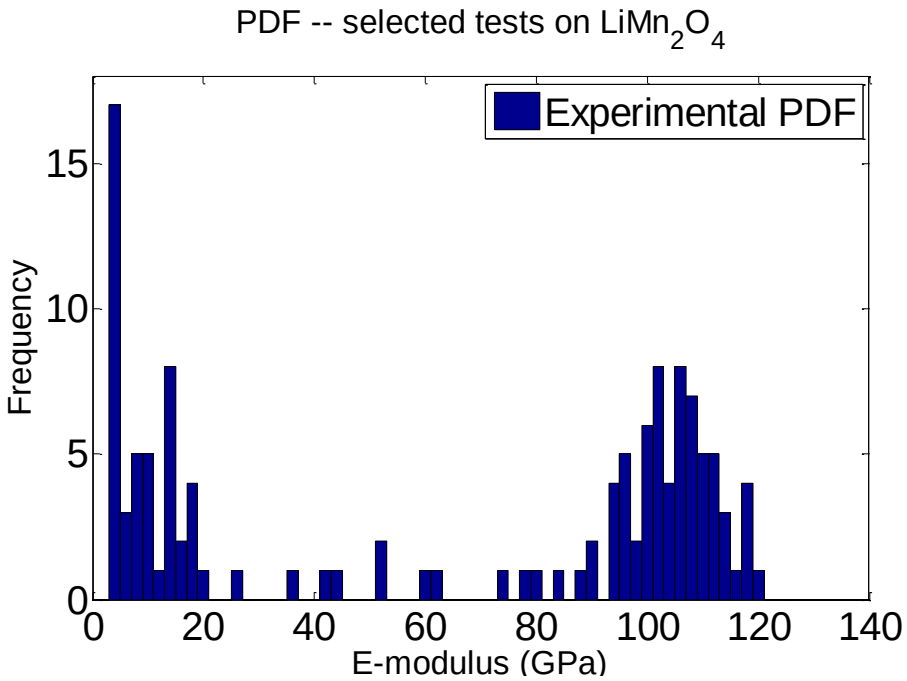


Figura 87 Distribuzione di frequenza dei dati post filtraggio

Eseguendo la deconvoluzione otteniamo i risultati di Tabella 3

i	K	m (GPa)	σ (GPa)
E-modulus battery sample			
1	0.13	4.59	0.22
2	0.24	12.04	4.73
3	0.13	65.92	26.88
4	0.50	105.06	7.45

Tabella 3 Valori di modulo elastico delle fasi $LiMn_2O_4$ e carbon black

Correlando i dati delle indentazioni con le posizioni nella griglia, grazie all'analisi morfologica eseguita con il microscopio elettronico a scansione si può concludere che le particelle di $LiMn_2O_4$, relative al quarto picco, sono caratterizzate da un modulo elastico di circa 105GPa; la matrice polimerica, relativa al primo picco, è caratterizzata da un modulo elastico di circa 4,5GPa. I dati rispecchiano i valori di letteratura misurati per il $LiMn_2O_4$ e per il carbon black

18 Risoluzione spaziale lungo l'asse z. Il caso di studio A2

Come già anticipato dalle micrografie relative alla matrice di nanoindentazioni analizzate nei capitoli precedenti, la deconvoluzione statistica dei dati ci fornisce informazioni che vanno oltre il, già importante, risultato della caratterizzazione spaziale della distribuzione dei componenti di un materiale multifasico. Infatti confrontare le diverse impronte che compongono una array è un utilissimo modo per studiare ciò che avviene in profondità. Abbiamo visto come l'analisi in cross section abbia portato alla luce difettosità che già dalle prove di nanoindentazione erano state individuate, e in questo esempio viene mostrato come questo metodo possa essere usato per scoprire, in modo non distruttivo a differenza dell'utilizzo del fascio ionico focalizzato, ciò che accade al di sotto della superficie.

Nel capitolo introduttivo sulla nanoindentazione è stato affrontato lo studio con questa tecnica dei rivestimenti sottili. Si è affermato che il modulo elastico è una proprietà del sistema, ossia che a qualsiasi affondamento del penetratore nel rivestimento la misura risente, più o meno ma sempre e comunque, della presenza del substrato. Al contrario la durezza è una grandezza locale e la porzione di volume che influisce sulla sua misura è funzione dell'affondamento nella superficie. Il penetratore affondando all'interno del materiale subisce la reazione che del volume di materiale che si deforma elasticamente e plasticamente. Una grossolana stima, che mette d'accordo gli studi effettuati sui film sottili, è che il calcolo della durezza non risente dell'influenza del substrato fintanto che la nanoindentazione non supera il 10% dello spessore del rivestimento, nel caso di rivestimento duro su substrato soffice, e 30% nel caso opposto.

Da queste premesse si è pensato di applicare il metodo della mappatura delle caratteristiche meccaniche per la caratterizzazione spaziale del materiale non solo per discriminare nel piano XY la distribuzione delle fasi ma anche nella terza direzione Z per interpretare cosa accade al di sotto della superficie.

Con questo fine, una matrice di nanoindentazioni 8x18 di affondamento massimo … e spaziatura … è stata eseguita su di una sola fase del materiale composto.

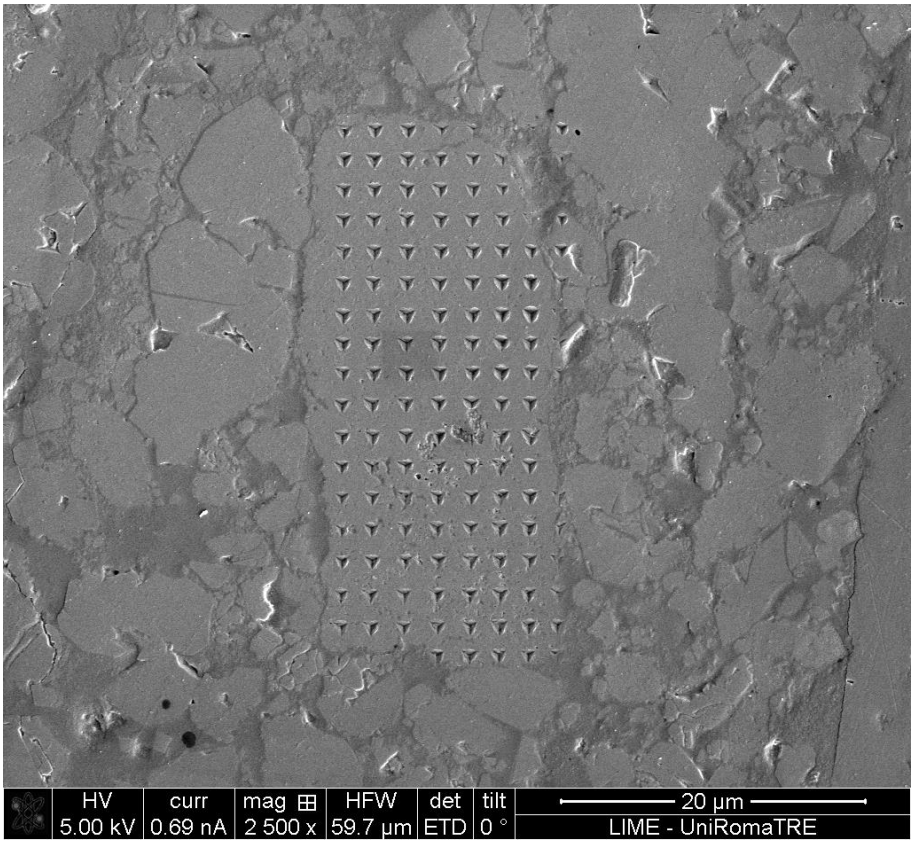


Figura 88 Matrice di nanoindentazioni eseguite su un unica particella di $LiMn_2O_4$

Di seguito sono riportate le mappe di modulo elastico e durezza relativi a 50, 100 e 150 nm di affondamento

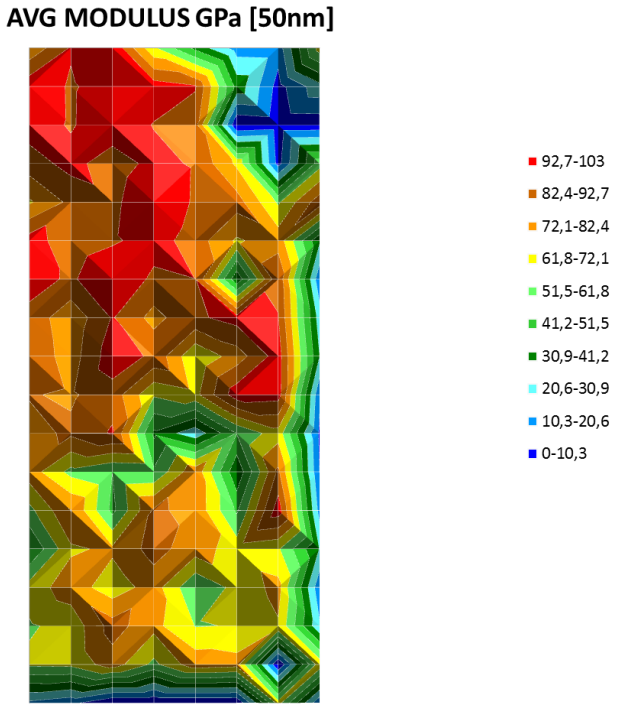


Figura 89 Mappa del modulo elastico ad affondamento 50 nm

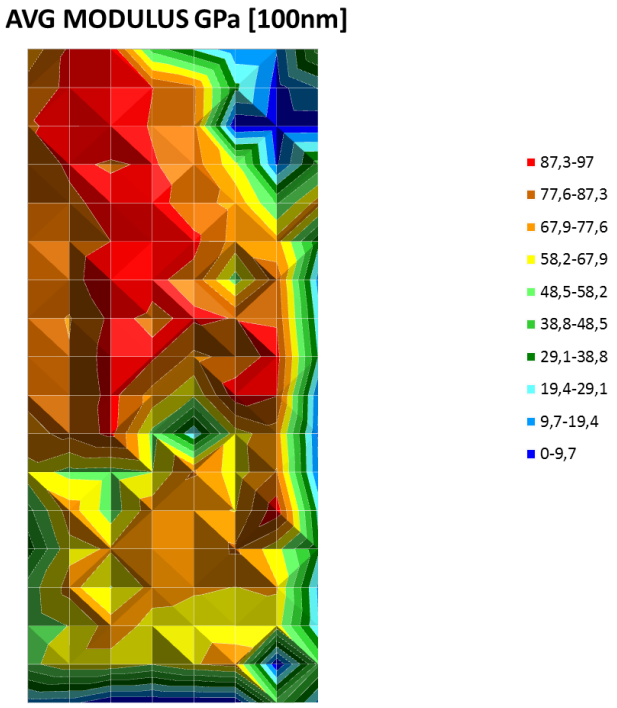


Figura 90 Mappa del modulo elastico ad affondamento 100 nm

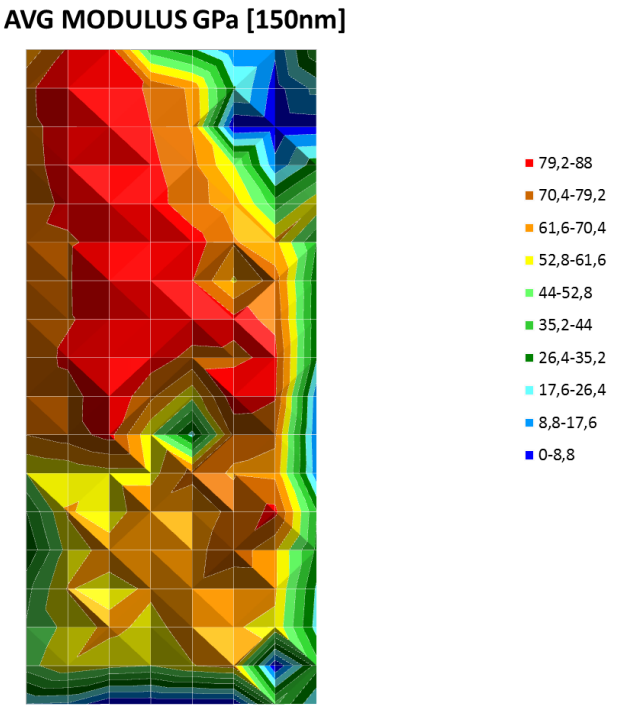


Figura 91 Mappa del modulo elastico ad affondamento 150 nm

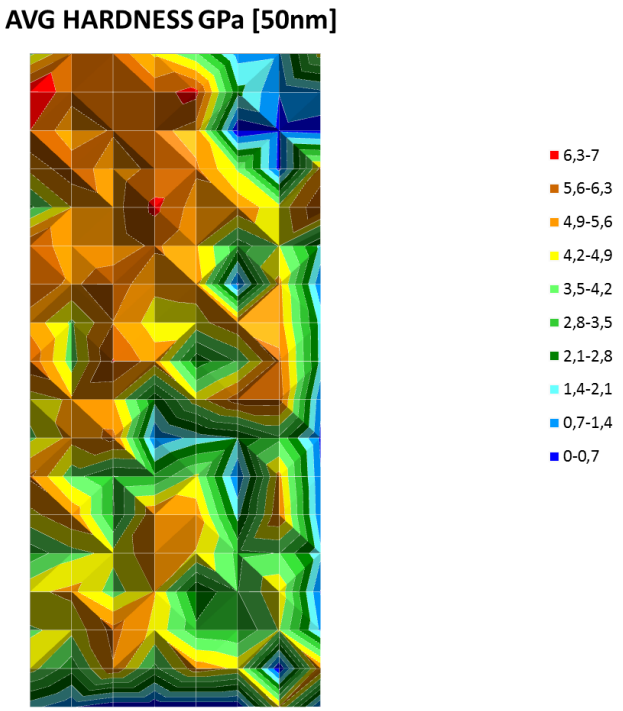


Figura 92 Mappa della durezza ad affondamento 50 nm

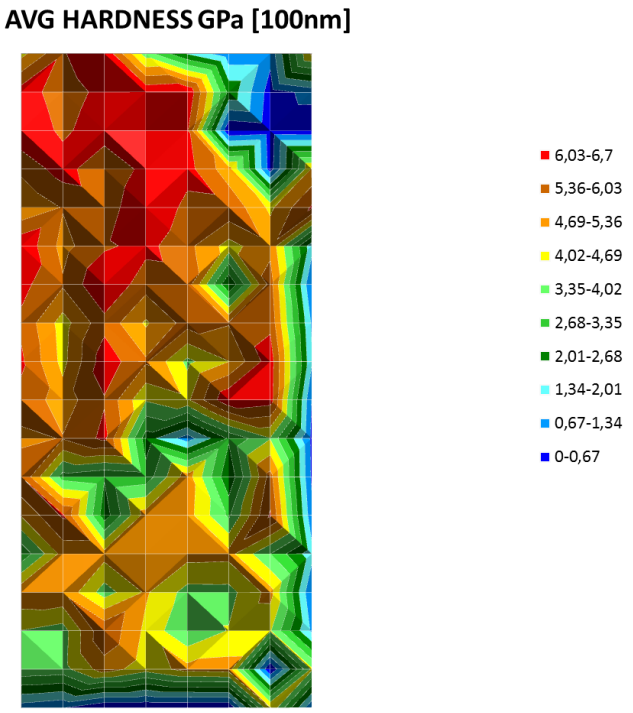


Figura 93 Mappa della durezza ad affondamento 100 nm

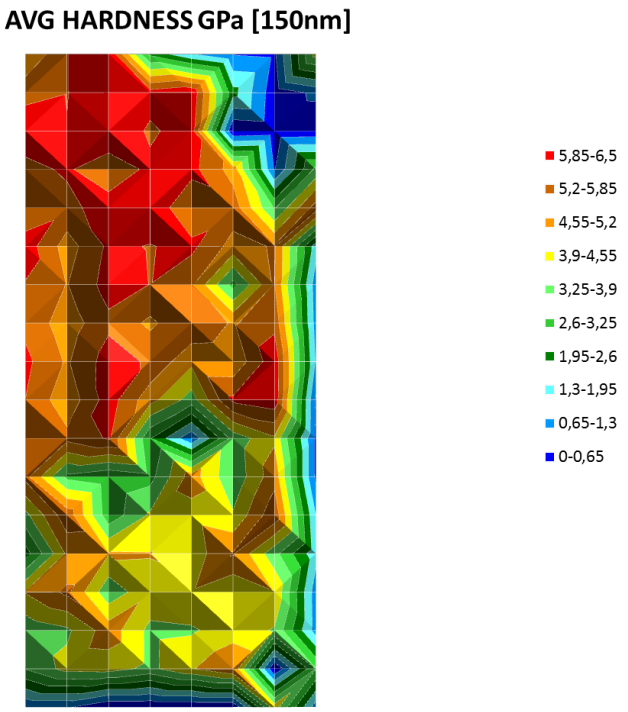


Figura 94 Mappa della durezza ad affondamento 150 nm

Risulta evidente come già dai primi nm di affondamento la particella si differenzia in due aree. Date le dimensioni della particella e le dimensioni dell'affondamento delle nanoindentazioni la differenza tra le zone in termini di durezza misurata è da attribuirsi ad una diversa struttura caratterizzante la particella. Infatti la penetrazione di 50, 100, 150 nm è sufficientemente piccola per poter stimare con cognizione di causa che ci troviamo a misurare la proprietà della particella e non del substrato

Senza ombra di dubbio i risultati ottenuti nella mappatura della durezza sono da attribuirsi alla presenza di una zona porosa e di una zona compatta, che, memori dei picchi individuati con la deconvoluzione statistica effettuata in precedenza, possiamo collocare in questo modo: la parte inferiore, le prime 8 righe circa, a struttura porosa e la parte superiore a struttura compatta.

Per quanto riguarda la seconda caratteristica meccanica notiamo che, con l'aumentare della profondità di affondamento dell'indentatore, il valore del modulo elastico diminuisce a causa della sempre maggiore influenza che la matrice soffice ha nel sistema particella substrato. Risultato interessante è anche che la diminuzione di modulo elastico è più marcata nella metà inferiore della particella. Ragionando al ritroso, un gradiente maggiore di diminuzione di modulo elastico significa una maggiore influenza del substrato soffice e quindi un minore spessore del rivestimento della particella.

La conferma la otteniamo eseguendo una cross section della particella con fascio ionico focalizzato.

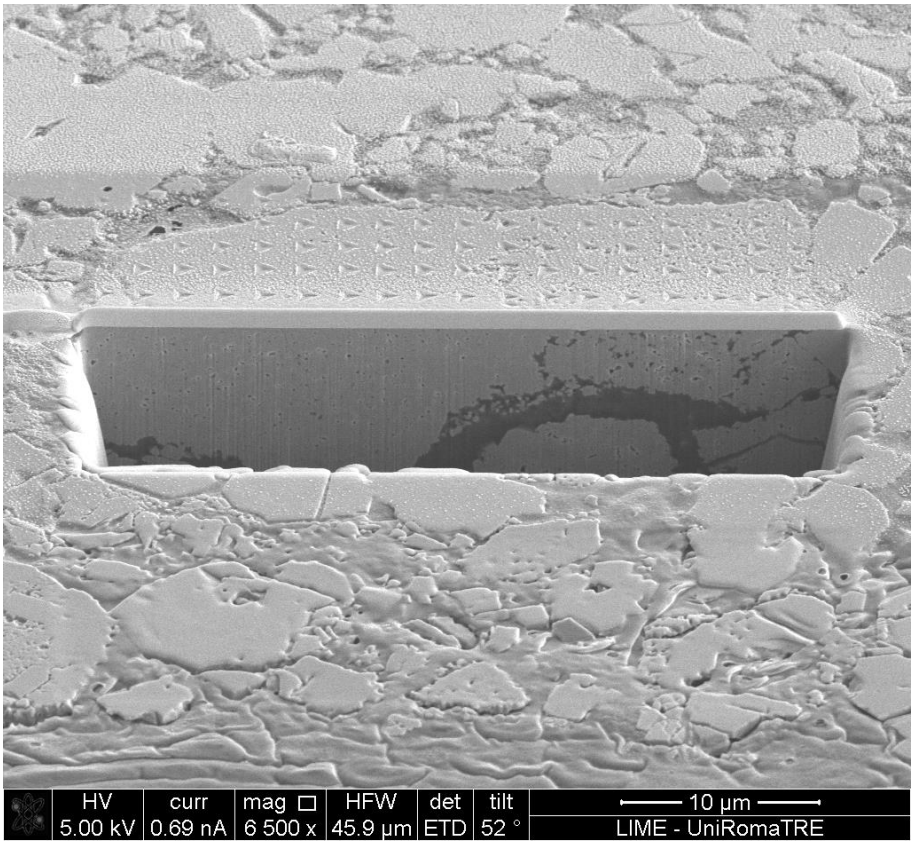


Figura 95 Cross section della particella di $LiMn_2O_4$

È importante notare che grazie alla mappatura delle durezza della particella è stato possibile arrivare alla conclusione che la particella è caratterizzata da uno spessore minore nella parte inferiore senza la necessità di dover eseguire una cross section e conseguentemente distruggere la particella stessa.

19 Conclusioni

In questa prima parte della mia tesi di dottorato in scienza e tecnologia dei materiali, che è stata incentrata sullo sviluppo di metodi integrati basati sulla tecnica della nanoindentazione per la caratterizzazione di materiali con risoluzione spaziale, è stato presentato il modus operandi per affrontare la deconvoluzione statistica di materiali

estremamente eterogenei. L'applicazione sperimentale ha permesso lo studio di un materiale mai caratterizzato in precedenza, a causa delle difficoltà di adattamento della tecnica di nanoindentazione a materiali composti da fasi con proprietà meccaniche appartenenti a diversi ordini di grandezza. Considerazioni su fenomeni fisici quali effetto di bordo, indentation size effect, sinking-in e pile-up, hanno spiegato la nascita di false fasi che contraddistinguono la deconvoluzione statistica di tali materiali. Infine è stata mostrata la possibilità di sfruttare la tecnica della mappatura delle caratteristiche meccaniche per effettuare valutazioni anche lungo la terza dimensione.

20 Appendice A - *La funzione Ipf.m*

```
1 function err = fitgauss(lambda,t,y)
2 %  Fitting functions for a Gaussian band spectrum.
3 %  T. C. O'Haver, 2006   Updated to Matlab 6, March 2006
4 global a
5 A = zeros(length(t),round(length(lambda)/2));
6 for j = 1:length(lambda)/2,
7     A(:,j) = gaussian(t,lambda(2*j-1),lambda(2*j))';
8 end
9 a = A\y';
10 z = A*a;
11 err = norm(z-y');
```

Se si ricercano n picchi allora la numerosità di lambda è 2n, un ingresso per ogni variabile iterata. Il ciclo “for”, linee 5-7, costruisce una matrice A di lunghezza × (t) contenente il modello utilizzato per ogni picco (in questo caso gaussian.m), e calcola le n altezze dei picchi lenght con la regressione ai minimi quadrati (linea 9, “\”). Le altezze dei picchi risultanti vengono usati per calcolare z, la somma di tutti gli n picchi, linea 10, e quindi "err", la radice dell'errore quadratico medio (l’rmse) tra il modello z ed i dati y, viene calcolato alla linea 11 dalla funzione Matlab “norm” e restituito alla funzione "fminsearch", che ripete il processo più e più volte, provando differenti valori posizioni di picco b e larghezze di picco c finché il valore di "err" è sufficientemente basso.

21 Riferimenti bibliografici

[1] G. Constantinides, F-J. Ulm, J. of the Mec. and Ph. 55 (2007) 64–90

[2] M-J. DeJong, F-J. Ulm Cement and Concrete Research 37 (2007) 1–12

[3] G. Constantinides, K.S. Chandran, F.-J. Ulm, K.J. Van Vliet Mat Sc and Eng A 430 (2006) 189–202

[4] M. Vandamme, F-J Ulm, P. Fonollosa Cement and Concrete Research 40 (2010) 14–26

[5] D. Tabor, Hardness of Metals (Clarendon Press, Oxford, 1951).

[6] K- L- Johnson, Contact Mechanics (Cambridge University Press, 1986)

[7] A. C. Fisher Cripps, Nanoindentation (Springer Editor, 2004)

[8] Hay JL, Pharr GM, In: ASM Handbook Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation, 10 ed., 2000, p. 232-243.Materials Park, OH.

[9] W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, June 1992

[10] W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 1, Jan 2004

[11] G.M. Pharr, A. Bolshakov, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 10, Oct 2002

[12] J.B. Pethica, R. Hutchings., and W.C. Oliver, Philos. Mag. A 48,593 (1983).

[13] X. Li, B. Bhushan, Materials Characterization 48 (2002) 11 – 36

[14] A. Bolshakov, G. M. Pharr, J. Mater. Res., Vol. 13, No. 4, Apr 1998

[15] K. Kese, Z.C. Li, Scripta Materialia 55 (2006) 699–702

[16] S. J. Bull, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R393–R413

[17] M.F. Doerner, W.D. Nix, J. Mater. Res. 1, 601 (1986)

[18] H. Gao, C-H. Chiu, J. Lee, Int. J. Solids Struct. 29,2471 (1992).

[19] H.S Moon, W. Lee. J Power Sources, 119-121:710 712, 2003.

[20] J. Vetter, P. Novak, M.R Wagner, C. Veit, K.-C. M□uller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, J Power Sources, 147:269-281, 2005

[21] S. Bull, Journal of Physics 38 (2005) R393–R413

[22] Y. Huang, F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr, G. Feng J. of the Mech. and Ph. of Solids 54 (2006) 1668–1686

[23] H-Y Amanieua, D. Rosato, M. Sebastianic, F. Massimi, D. Lupascub, Mat. Sc. and Eng. Volume 593, 21 January 2014, Pages 92–102

22 Indice delle figure

Figura 1: Contatto conforme, esempio cilindro su piano 7
Figura 2: Contatto non conforme, esempio sfera su piano 7
Figura 3 Stress di indentazione vs deformazione di indentazione nel caso di un indentatore sferico (a) ed evoluzione schematica della zona di deformazione plastic (b) 9
Figura 4: Nano Indenter G200 10
Figura 5: Schema della testa XP 10
Figura 6: Scansione AFM di un indentatore Vickers 10
Figura 7: Scansione AFM di un indentatore Berkovich 10
Figura 8 Geometria ideale di un indentatore Berkovich 12
Figura 9 Geometria reale di un indentatore Berkovich 12
Figura 10 Geometria del contatto sotto l'azione di un carico *P*: deformazione plastica all'interno dell'area di contatto e deflessione elastica (sink-in) ai bordi dell'area di contatto 13
Figura 11 Affondamento h in funzione del Carico applicato P 14
Figura 12 Geometria del contatto per un carico P e a seguito della rimozione dell'indentatore 14
Figura 13 Analisi dei dati grezzi P-h per la determinazione della superficie 15
Figura 14 Riassunto schematico per la procedura seguita (metodo di Oliver-Pharr [8, 9]) per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova standard di nanoindentazione. Data in ingresso (INPUT) una generica curva Carico-Affondamento, si ha in uscita (OUTPUT) la durezza e il modulo elastico calcolati al carico massimo nel momento di inizio della fase di scarico. 19
Figura 15 Principio alla base della tecnica CSM 20
Figura 16 Rappresentazione schematica della testa di un nanoindentatore. Ciascun componente può essere rappresentato come un oscillatore armonico semplice 21
Figura 17 Oscillatori armonici semplici utilizzati per modellare la risposta dinamica della testa di misura di un nanoindentatore in contatto con la superficie del campione 22
Figura 18 Indentazione di materiali non uniformi o a gradiente 24
Figura 19 Riassunto schematico per la procedura seguita per il calcolo di durezza e modulo elastico a partire una prova di nanoindentazione in modalità CSM. A differenza delle prove convenzionali, in questo caso durezza e modulo elastico vengono calcolate come funzione continua dell'affondamento. 25
Figura 20 Effetto del sinking-in e piling-up sull'area reale di contatto per lo stesso affondamento totale h_t. Vista in sezione; 27
Figura 21 Vista delle impronte dall'alto 27
Figura 22 Indentazione Berkovich su materiale ceramico (Zirconia) con evidenza di sinking-in ai bordi dell'impronta 27
Figura 23 Indentazione Berkovich su materiale duttile (film in Niobio su quarzo) con evidenza di piling-up ai bordi dell'impronta 27
Figura 24 Simulazione agli elementi finiti [10] del profilo di contatto nel caso di indentazione conica per (a) materiali che non mostrano incrudimento 28
Figura 25 materiali con incrudimento lineare con velocità di incrudimento $\eta = 10 \cdot \sigma_y$ 28
Figura 26 Rapporto h_f/h_{max} in funzione del rapporto $E_r/\sigma_{10\%}$ ($\sigma_{10\%}$ = tensione di snervamento in corrispondenza di una deformazione plastica del 10%) [10]. 29
Figura 27 Metodo di Kese [11] per il calcolo dell'area reale di contatto tramite analisi AFM di nano indentazioni che presentino pile-up 30
Figura 28 Deformazione nel caso di film soffice su substrato duro 31

Figura 29 Deformaione nel caso di film duro su substrato soffice 31
Figura 30 Esempio sperimentale di sistema soft-on-hard (Niobio su quarzo) 31
Figura 31 Esempio sperimentale di sistema hard-on-soft (TiN su WC-Co)..... 31
Figura 32 Sistema substrato rivestimento nella determinazione della rigidezza della struttura 33
Figura 33 Pile-up indotto nel caso di substrato duro e rivestimento soffice..... 35
Figura 34 Niobio (soffice) su Rame (soffice) (SEM 2000x SE) 35
Figura 35 Niobio (soffice) su Ossido di Silicio (duro) (SEM 2400x SE)..... 35
Figura 36 Indentazione con un indentatore sfero-conico. L'area di contatto calcolata a partire dalla misura dell'affondamento hp è minore dell'area di contatto reale A. 41
Figura 37 Geometria reale di un indentatore sfero-conico 42
Figura 38 Esempio di funzione d'area nel caso di punta Berkovich perfetta (in rosso) e di due punte Berkovich con un leggero arrotondamento all'apice (in blu: raggio di curvatura all'apice, in verde raggio di curvatura all'apice) 44
Figura 39 Durezza in funzione dell'affondamento (modalità CSM)..... 45
Figura 40 Proprietà meccaniche medie e proprietà meccaniche individuali 47
Figura 41 Fit con un modello lorenziano..... 51
Figura 42 Fit con un modello gaussiano..... 51
Figura 43 fit con un modello lorenziano e un picco 53
Figura 44 fit con un modello lorenziano e due picchi 53
Figura 45 fit con un modello lorenziano e tre picchi..... 54
Figura 46 Catodo di una batteria LiMn2O4 e carbon black annegate in una matrice di polivinilidenfluoruro (PVDF)..... 58
Figura 47 Area in cui viene eseguita la matrice di nanoindentazioni..... 58
Figura 48 Particolare delle fasi e difetti delle particelle di LiMn2O4 58
Figura 49 Difetti a bordo particella..... 58
Figura 50 Profilometria 3D..... 60
Figura 51 Sezioni della profilometria 60
Figura 52 Parametri di rugosità superficiale..... 60
Figura 53 Parametri di rugosità superficiale dopo l'estrazione del singolo profile medio.. 60
Figura 54 Matrice di 20x20 indentazioni. Sequenza raster dal basso..... 61
Figura 55 Istogramma di frequenza con classi da E = 2 GPa 63
Figura 56 Istogramma di frequenza con classi da E = 8 GPa 63
Figura 57 Istogramma di frequenza con classi da E = 5 GPa 64
Figura 58 Migliore soluzione tra le prime 10 elaborazioni 65
Figura 59 Migliore soluzione tra la 11-esima e la 20-esima elaborazione 66
Figura 60 Migliore soluzione tra la 21-esima e la 30-esima elaborazione 66
Figura 61 Migliore soluzione tra la 31-esima e la 40-esima elaborazione 67
Figura 62 Sovrastima dei picchi ricercati 68
Figura 63 Sottostima dei picchi ricercati 68
Figura 64 Istogramma di frequenza con classi da H = 3 GPa..... 69
Figura 65 Migliore soluzione della deconvoluzione dei dati di durezza 69
Figura 66 Correlazione tra l'analisi morfologica effettuata con microscopio elettronico a scansione (Philips XL30, elettroni secondari, 10KV) ed i risultati discriminati con la deconvoluzione statistica 71
Figura 67 Zone in cui sono riscontrate anomalie..... 72
Figura 68 Cross section..... 72
Figura 69 Cross section A..... 72
Figura 70 Cross section D..... 72

Figura 71 Cross-section B....73
Figura 72 Cross-section C....73
Figura 73 Analisi delle proprietà meccaniche in funzione della distanza dal bordo particella 73
Figura 74 Analisi delle proprietà meccaniche in funzione della distanza dal bordo particella. Durezza. 74
Figura 75 Analisi delle proprietà meccaniche in funzione della distanza dal bordo particella. Modulo elastico....74
Figura 76 Indentation size effect 78
Figura 77 Modello delle dislocazioni geometricamente necessarie (GND) 79
Figura 78 Mappa del modulo elastico ad affondamento 50 nm 81
Figura 79 Mappa del modulo elastico ad affondamento 100 nm 82
Figura 80 Mappa del modulo elastico ad affondamento 150 nm 82
Figura 81 Mappa della durezza ad affondamento 50 nm....83
Figura 82 Mappa della durezza ad affondamento 100 nm....83
Figura 83 Mappa della durezza ad affondamento 150 nm....84
Figura 84 Distribuzione di frequenza dei dati pre filtraggio 86
Figura 85....87
Figura 86....87
Figura 87 Distribuzione di frequenza dei dati post filtraggio....88
Figura 88 Matrice di nanoindentazioni eseguite su un unica particella di $LiMn_2O_4$....90
Figura 89 Mappa del modulo elastico ad affondamento 50 nm 91
Figura 90 Mappa del modulo elastico ad affondamento 100 nm 91
Figura 91 Mappa del modulo elastico ad affondamento 150 nm 92
Figura 92 Mappa della durezza ad affondamento 50 nm....92
Figura 93 Mappa della durezza ad affondamento 100 nm....93
Figura 94 Mappa della durezza ad affondamento 150 nm....93
Figura 95 Cross section della particella di $LiMn_2O_4$....95

23 Introduzione agli stress residui

In questa seconda parte di tesi, viene presentata l'implementazione di un metodo per la determinazione delle tensioni residue su scala microscopica. Questa tecnica, sviluppata e validata da M. Sebastiani et al [24, 25] si basa sull'uso combinato del fascio ionico focalizzato per la rimozione di un determinato volume di materiale, del microscopio elettronico a scansione per l'acquisizione di una serie di immagini il cui confronto, attraverso la correlazione digitale di immagini (DIC), fornisce la misura della deformazione dell'area di interesse.

La vita di un componente strutturale è determinata dalle condizioni ambientali di esercizio e dagli sforzi a cui è sottoposto, i quali a loro volta sono la combinazione di sollecitazioni provenienti dall'esterno e di tensioni interne al componente stesso. Queste ultime si generano nel materiale durante i processi di fabbricazione e di lavorazione, e, restando insiti nel componente, prendono il nome di stress residui [27]. Le tensioni residue possono avere origine meccanica, origine termica, o essere originate da trasformazioni di fase [28]. Qualunque ne sia la causa, gli stati tensionali residui, al pari degli sforzi da carico, comportano variazioni nella stabilità del sistema, modificandone congiuntamente dimensione, resistenza alla fatica ed alla frattura. Risulta quindi evidente che sia necessario, fin dalla fase di progettazione, conoscere lo stato tensionale residuo di un componente.

Generalmente l'effetto che gli stress residui hanno sui materiali è quello di abbassarne il limite elastico, esponendoli maggiormente al pericolo di deformazione plastica. La trazione della superficie riduce le prestazioni meccaniche del materiale e la sua resistenza a corrosione da stress, favorendo la suscettibilità a fatica e l'insorgere sia di fratture fragili che di fenomeni di usura [29, 30]. Al contrario, tuttavia, gli sforzi a compressione di superficie possono avere un effetto benefico ritardando l'innesco e la propagazione delle cricche, tanto che in alcuni casi questi sono volutamente aggiunti nei componenti meccanici, ad esempio con un trattamento di pallinatura, per meglio sopportare i carichi di esercizio. Quale che sia la natura dello stato tensionale residuo, è comunque di fondamentale importanza la rilevazione qualitativa e quantitativa di tali forze, per permettere di determinare quali siano i processi di lavorazione e i trattamenti più idonei,

quale sia la quantità ottimale di materiale da utilizzare e quale sia la forma migliore da conferire al componente, al fine evitarne la rottura o il fallimento in esercizio.

Mentre i carichi esterni applicati sono, in genere, facilmente quantificabili in fase di progettazione, gli stress residui sono una complicata correlazione tra il tipo di materiale, le lavorazioni meccaniche ed i trattamenti termici a cui viene sottoposto il componente [31]. Gli stress residui possono inoltre modificarsi durante l'esercizio. È quindi molto complicato valutarne l'entità e l'influenza che avranno sulla vita in opera del pezzo. Le tensioni residue sono presenti a diverse scale, dal macro al nano, e la loro valutazione deve necessariamente essere eseguita con metodi che utilizzano sonde di dimensioni appropriate.

Ad oggi le metodologie maggiormente consolidate per la valutazione delle tensioni residue sono la diffrattometria a raggi x e la tecnica dell'Hole drilling. [32, 33, 34]. La diffrattometria a raggi X (XRD) [35] ha il grande vantaggio di essere una misura che non comporta alcun danneggiamento per il materiale. La risoluzione spaziale della sonda dell'XRD, il cui spot ha dimensione di qualche frazione di millimetro, è il limite di questa tecnica. Il metodo consiste nella valutazione dello stato tensionale confrontando la struttura del reticolo cristallino del materiale stressato, con il reticolo cristallino dello stesso allo stato scarico. Altro limite della tecnica XRD è quindi quella di non esser applicabile a materiali amorfi, o di cui non si ha nozione a priori della struttura cristallina tipo.

La tecnica Hole Drilling (HD) [36] consiste nel valutare lo stato tensionale di un materiale praticando un foro, generalmente di diametro 2 mm, e misurando il rilassamento della struttura lungo tre direzioni, di fissa angolazione relativa, con un estensimetro a rosetta. Il metodo risulta essere molto invasivo, tanto da esser classificato come semi distruttivo, e, data la dimensione del foro, non può esser applicato su componentistica minuta. Qualora il test venga eseguito su pezzi in esercizio, il foro deve esser eliminato tramite una ulteriore lavorazione, per non rappresentare un innesco di rottura da sollecitazione a fatica. Altro punto a sfavore di questa tecnica è la risoluzione. Il metodo HD non è affidabile per la valutazione dello stato di tensione ad una profondità inferiore a 100 μm. Speculare alla tecnica dell'Hole Drilling vi è il metodo Ring Core Milling [37] il quale applica il medesimo modus operandi, ma in questo caso lo scasso è di forma anulare e il rilassamento misurato è dell'isola centrale.

In questo lavoro viene presentato un innovativo metodo di misura degli stress residui, denominato Multidirectional Ring Core Milling (MDRC), che si fonda sugli stessi principi delle macroscopiche tecniche della rosetta forata (hole drilling) e della cava anulare (ring-core milling).

Con il MDRC, in cui la rimozione controllata di materiale è effettuata tramite microscopia a fascio ionico focalizzato (FIB) e la misura delle deformazioni di rilassamento è effettuata tramite l'acquisizione di immagini SEM ad alta risoluzione e con la successiva applicazione di tecniche di correlazione digitale di immagine (DIC), la risoluzione della misura degli stress residui viene portata ad una scala dimensionale inferiore. Il MDRC combina i vantaggi delle tecniche elencate, essendo di fatto non distruttivo, in quanto lo scasso realizzato ha dimensioni di pochi micrometri, e potendo esser eseguito su qualsiasi materiale, sia cristallino che amorfo.

24 Introduzione al SEM

Il microscopio elettronico a scansione SEM è il più versatile strumento disponibile per esaminare e analizzare le caratteristiche microstrutturali di un oggetto solido. La prima ragione dell'utilizzo del SEM è l'alta risoluzione raggiunta, che è nella maggior parte degli strumenti pari a 2-5 nm (20-50 Å) fino ad arrivare a <1 nm per i più prestanti. Questo è permesso grazie all'utilizzo di sorgenti elettroniche ad emissione di campo (FEG) che generando un fascio di elettroni di diametro molto ristretto, ancor più del precedente metodo di generazione del fascio LaB6 con filamento in Tungsteno, permettono una elevata risoluzione, oltre che maggior nitidezza e contrasto rispetto alle precedenti. Inoltre la sorgente FEG consente l'utilizzo di una vasta gamma di correnti elettroniche per le varie applicazioni quali EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) EBS (Electron

BackScattering) ed EBL (Electron Beam Lithography). Ad oggi si riescono a raggiungere ingrandimenti pari a quelli che caratterizzano il microscopio a trasmissione. Il SEM ha una grande profondità di campo che permette ad una vasta parte del campione di essere a fuoco contemporaneamente.

Il cannone elettronico produce una fonte di elettroni e li accelera con una energia che può variare tra 0,2 ÷ 40 keV. La dimensione del fascio di elettroni prodotto dalla sorgente è troppo grande per generare una immagine definita ad alto ingrandimento. La colonna del SEM consiste in un cannone elettronico e due o più lenti che hanno lo scopo di focalizzare il pennello elettronico sul campione.

Il sistema ottico dello strumento è costituito da due lenti magnetiche: lenti condensatore e lenti obiettivo. Le prime (costituite da una o più lenti) servono per il controllo del fascio elettronico che raggiunge l'obiettivo; le seconde determinano il fascio di elettroni incidente sulla superficie del campione.

Le lenti elettromagnetiche disposte lungo la colonna del SEM servono per 3 scopi principali:

- Ridurre la dimensione del pennello elettronico
- Muovere il pennello elettronico sulla superficie del campione (compiere la scansione dalla quale deriva il nome della tecnica)
- Correggere le aberrazioni, in particolare l'astigmatismo

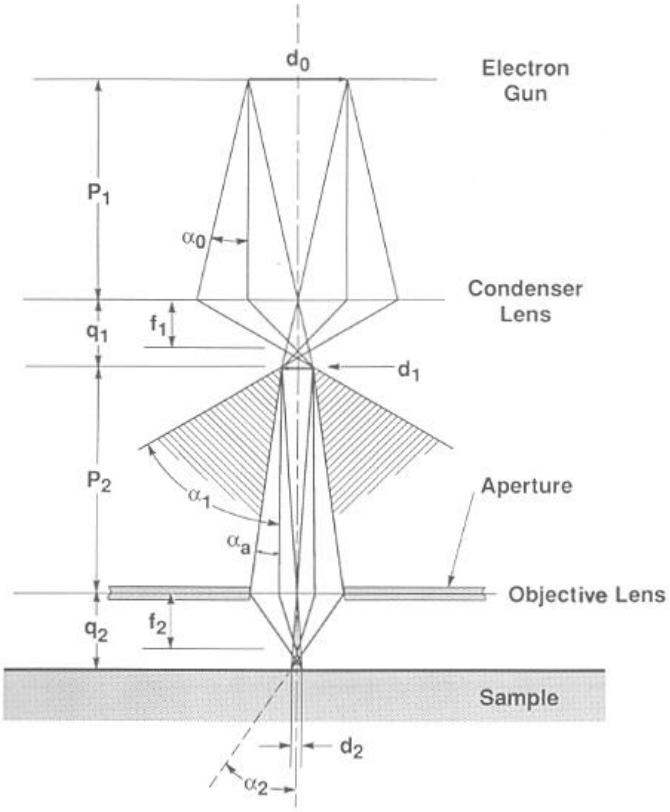


Figura 96 Convergenza del fascio elettronico

La focalizzazione del fascio avviene quindi per mezzo di bobine attraversate da correnti che generano campi magnetici. All'uscita del cannone elettronico la dimensione del fascio di elettroni e di circa 10÷50 μm. Attraverso l'uso delle ottiche elettromagnetiche si riescono ad ottenere dimensioni del fascio dell'ordine del nm (1÷5 nm ma si possono raggiungere i 0,4 nm) sul campione. La necessità di avere uno spot piccolo sul campione è ovvia: non si possono risolvere dettagli più piccoli del pennello elettronico. Di contro riducendo lo spot anche il segnale viene ridotto e conseguentemente l'acquisizione delle immagini risulta più rumorosa.

La lente elettromagnetica può essere paragonata ad una lente sottile nel campo dell'ottica, e quindi possiamo scrivere:

$$\frac{1}{P_1}+\frac{1}{q_1}=\frac{1}{f_1} \tag{43}$$

$$M=\frac{P_1}{q_1} \tag{44}$$

Ma le lenti elettromagnetiche hanno la caratteristica di poter facilmente variare la distanza focale e il fattore di riduzione M. Modificando la corrente che passa nelle bobine, è come se si variasse l'indice di rifrazione di una normale lente (continuando l'analogia).

Nel caso di due lenti elettromagnetiche, così come è configurato il SEM otteniamo:

$$M = M_1 \cdot M_2 = \frac{P_1}{q_1} \cdot \frac{P_2}{q_2} \tag{45}$$

$$d = \frac{d_0}{M} \tag{46}$$

Cambiando il valore della corrente che attraversa le bobine è possibile cambiare i valori di d e di α. d è il diametro finale del fascio e diminuisce al crescere della corrente, ma allo stesso tempo aumenta l'apertura α che è importante per la profondità focale.

Si definisce working distance la distanza fra l'ultima lente elettromagnetica ed il campione. Il suo valore viene regolato per mezzo della corrente che attraversa l'ultima lente elettromagnetica. La working distance è un parametro molto importante per la determinazione della profondità di campo dell'immagine. Più il fascio è focalizzato maggiore è la profondità di fuoco ottenibile. La profondità di fuoco è l'intervallo sull'asse ottico nel quale è ancora possibile mettere a fuoco l'immagine. Esso dipende fortemente dall'apertura α propria del fascio. Ovviamente minore è l'apertura, maggiore è la profondità focale.

La distanza focale della prima lente congiuntamente alla dimensione dell'apertura sulla seconda lente determina l'ammontare della corrente di elettroni che giunge sul campione. La diminuzione della dimensione del fascio va a discapito della corrente di elettroni disponibile.

Nei SEM equipaggiati con una seconda lente condensatrice, l'azione di entrambe viene regolata, contestualmente, con una sola manopola. Questa viene generalmente indicata con il nome di *condensatore*, *C1*, *spot size* o *risoluzione*. La lente finale, una lente obiettivo, serve per mettere a fuoco l'immagine attraverso il controllo del movimento del cross over della sonda lungo l'asse ottico (asse Z) della colonna. La manopola che regola la corrente che scorre in questa lente viene indicata con il nome di *obiettivo* o *fuoco*.

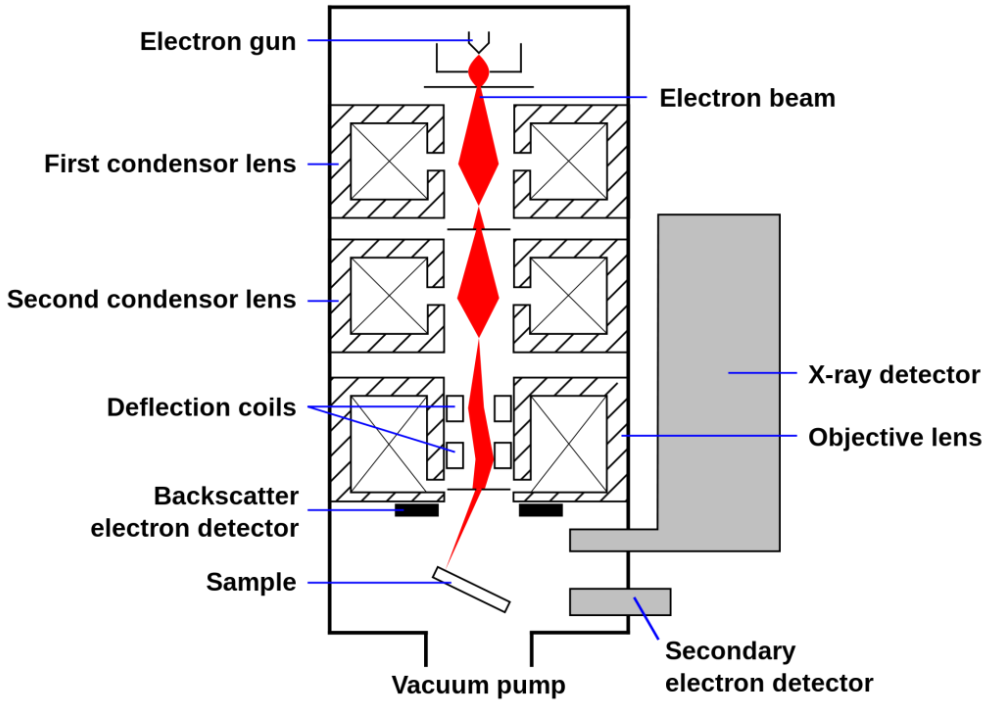


Figura 97 Rappresentazione schematica del microscopio elettronico a scansione

Due spire (Deflection coils) che generano campi elettrostatici in direzioni opposte, sono in grado di deviare il flusso di elettroni cosicché il pennello elettronico possa scandagliare la superficie del campione secondo un andamento raster. La scansione è eseguita per mezzo delle coppie di bobine elettromagnetiche poste internamente alle lenti dell'obiettivo, queste muovono il pennello elettronico sulle coordinate cartesiane X e Y della superficie del campione tramite il segnale elettrico inviatogli. Tali segnali possono essere sia analogici che digitali; questi ultimi hanno il vantaggio di consentire un migliore movimento ed un eccellente posizionamento del fascio elettronico.

Ogni pixel dello schermo su cui è prodotta l'immagine è sincronizzato con la posizione del fascio sul provino, e l'immagine risultante è quindi una mappa della distribuzione di intensità del segnale emesso dalla superficie scansionata del campione.

Il numero di pixel nello schermo e la dimensione dell'area scansionata definiscono la dimensione dell'area del campione corrispondente a ogni pixel, cioè la risoluzione. La risoluzione ha un limite inferiore nella dimensione del fascio, non si possono cioè apprezzare ciò che è di dimensione inferiore al fascio come mostrato in figura. Se

l'ingrandimento porta il pixel a una dimensione minore rispetto a quella del fascio allora si usa il termine *ingrandimento a vuoto*.

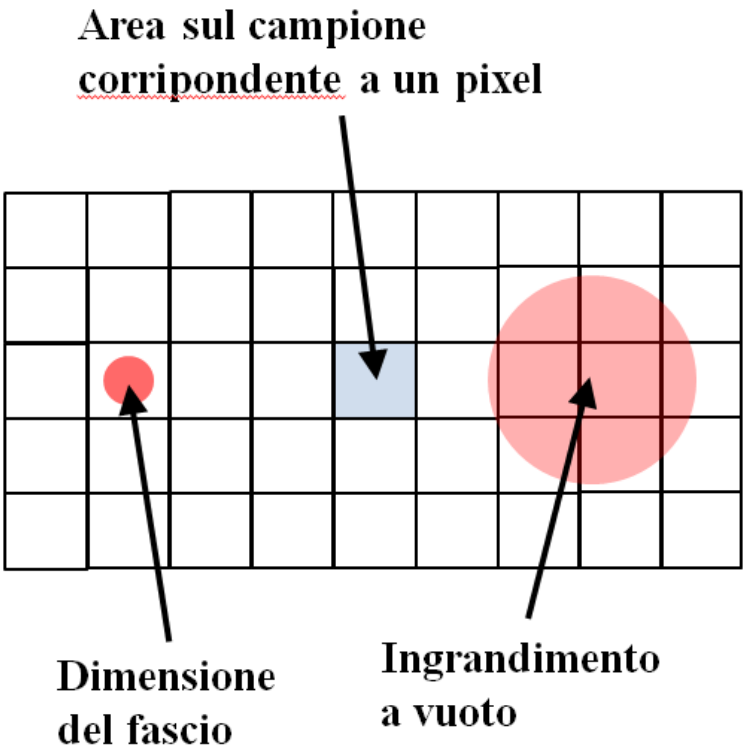


Figura 98 Relazione tra fascio elettronico e pixel dello schermo su cui viene presentata la micrografia

Il SEM è in grado di produrre immagini ad altissima risoluzione della superficie del campione, rilevando dettagli minori di 1 nm. Grazie al fascio elettronico molto stretto, le micrografie SEM hanno una grande profondità di campo, producendo un caratteristico aspetto tridimensionale utile per la comprensione della morfologia di un campione.

Quando il fascio penetra all'interno della superficie gli elettroni perdono energia nell'interazione con un volume a forma di goccia, che si estende da meno di 100 nm a circa 5 micron di profondità. La dimensione del volume interazione dipende dall'energia dell'elettrone, dal numero atomico del materiale del campione e dalla sua densità.

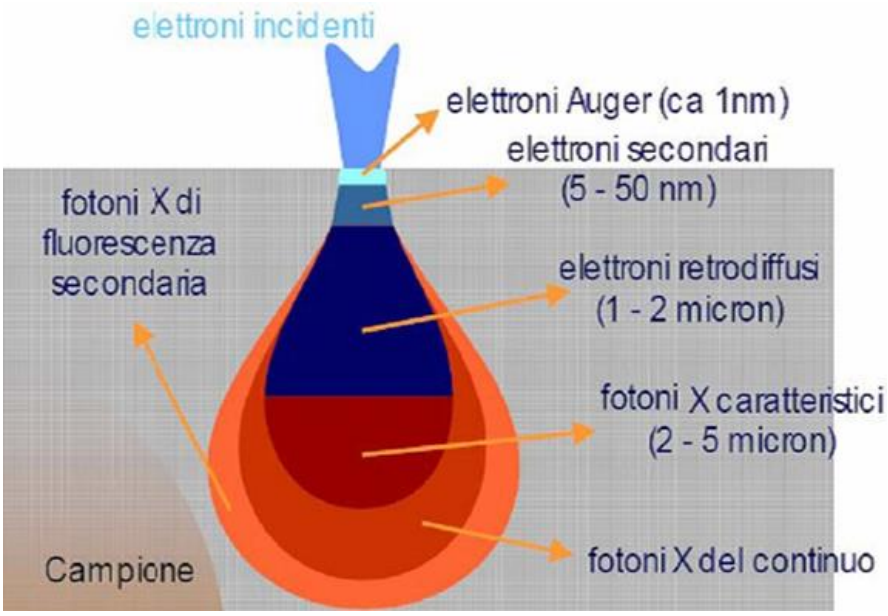


Figura 99 Interazione tra il fascio elettronico ed il campione. Generazione dei diversi segnali

L'interazione tra il fascio e il campione genera diversi segnali a seconda che la diffusione sia di natura elastica o anelastica. Nella maggior parte dei casi i segnali che vengono utilizzati per le analisi con il microscopio elettronico a scansione sono gli elettroni secondari (secondary electron SE), generati da diffusione anelastica, e gli elettroni retrodiffusi (backscattered electron BSE) prodotti da diffusione elastica.

Gli elettroni secondari sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV . Queste energie sono troppo piccole per la rivelazione degli elettroni (non riescono ad eccitare uno scintillatore), per questo motivo è necessario accelerare gli elettroni secondari fino ad una energia di qualche keV . Il rivelatore è pertanto costituito da un materiale scintillante che viene portato ad un certo potenziale positivo (10 kV) rispetto al campione che si trova a terra. Gli elettroni vengono così accelerati verso lo scintillatore, lo irraggiano e ne provocano l'emissione di luce. Misurando l'emissione di luce indotta dagli elettroni si risale al numero di elettroni secondari. Gli elettroni secondari provengono da una profondità di pochi nm e forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici. Per rilevarli si fa uso di uno scintillatore/fototubo preceduto da uno

stadio acceleratore. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore. L'immagine è formata dagli elettroni secondari estratti dal campione in seguito all'interazione con il fascio degli elettroni primari. Variando l'energia del fascio è possibile vedere i dettagli della reale superficie del campione (fascio a bassa energia) o rendere la superficie "trasparente" (fascio ad alta energia).

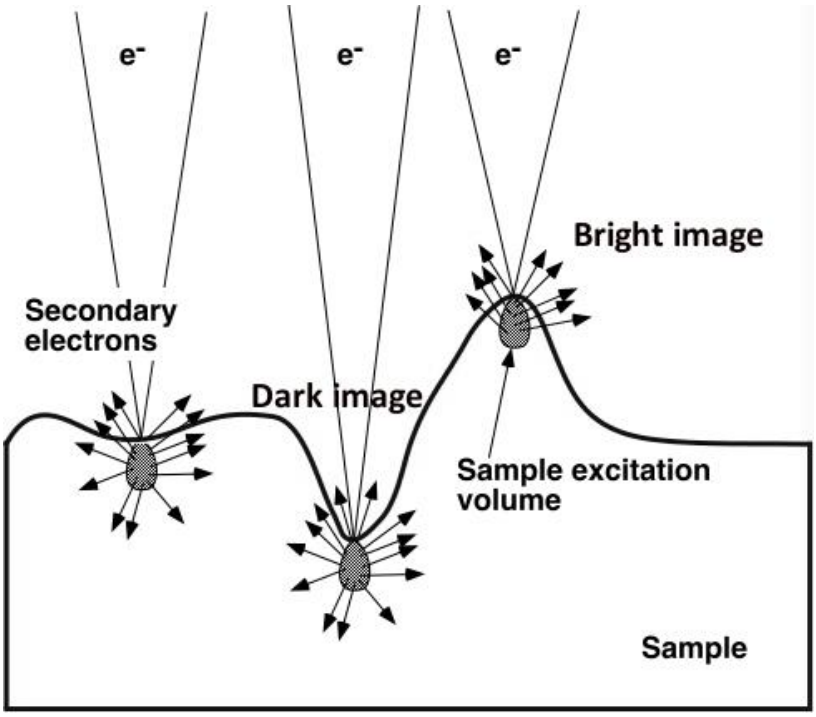


Figura 101 Influenza della morfologia nella produzione degli elettroni secondari

Gli elettroni retrodiffusi (backscattered BSE) sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli elettroni BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche μm), alla topografia ed alla struttura cristallina del campione. Nell'immagine il contrasto è funzione delle differenze di numero atomico degli elementi presenti sulla superficie del campione. Questo risulta in diversi toni

di grigio, tali che elementi più pesanti appaiono in toni di grigio più chiaro. La risoluzione del segnale degli elettroni retrodiffusi è inferiore a quella raggiunta con gli elettroni secondari.

Un ulteriore segnale che generalmente viene utilizzato sono i raggi X. Se l'elettrone del fascio interagisce anelasticamente con il campo coulombiano del nucleo atomico, la perdita di energia avviene sotto forma di radiazione X. Ogni materiale ha una emissione spettrale caratteristica e quindi è possibile effettuare un'analisi non distruttiva qualitativa e quantitativa del campione, che possa pertanto riconoscere e quantificare gli elementi chimici presenti nella zona indagata (EDS, spettrometria per dispersione di energia). Quando infatti un fascio di elettroni con energia sufficiente incide su un atomo e provoca una vacanza elettronica negli orbitali interni, la conseguente diseccitazione dell'atomo - che avviene in seguito alla transizione elettronica di un elettrone di livello superiore (ad energia maggiore) che decade, colmando la vacanza dell'orbitale inferiore si ha l'emissione di un fotone X di energia pari alla differenza energetica tra i due livelli. La lacuna lasciata da questo secondo elettrone sarà colmata da un elettrone proveniente da un livello energetico ancora superiore con un'ulteriore transizione elettronica, generando così un altro fotone X di energia pari a questo nuovo salto quantico. Le lunghezze d'onda dei raggi X caratteristici di una certa specie chimica sono pertanto legate ad un livello di energia discreto e l'insieme dei salti quantici che hanno interessato l'atomo determinano dunque uno spettro caratteristico dell'elemento in analisi.

25 Introduzione FIB

Il microscopio a fascio ionico focalizzato (FIB) ha guadagnato largo uso nello studio dei materiali e in applicazioni tecnologiche nel corso degli ultimi anni in quanto permette sia la produzione di immagini ad alta risoluzione che la realizzazione di micro lavorazioni in una singola piattaforma. Il FIB è simile ad un microscopio elettronico a scansione (SEM), tranne che il fascio incidente sul campione è formato da ioni piuttosto che da elettroni.

Similmente, per ottenere immagini ad alta risoluzione spaziale si sfruttano gli elettroni secondari generati dall'interazione del fascio ionico con la superficie del campione. Nella maggior parte dei sistemi disponibili in commercio, sono utilizzati ioni Ga^+, visto che per caratteristiche fisiche abbinano anche eccellenti qualità per la lavorazione meccanica dei campioni. Nel corso degli ultimi 25 anni, il FIB è diventato una tecnologia importante per una vasta gamma di applicazioni nella scienza dei materiali.

La strumentazione base del FIB consiste in un sistema e una camera da vuoto, una sorgente di ioni di metallo liquido, una colonna ionica, uno stage portacampioni, un detector, un iniettore di gas, ed un computer per il controllo dello strumento. La maggior parte dei moderni sistemi FIB completano la struttura con una colonna aggiuntiva SEM, in modo che lo strumento diventi una versatile piattaforma "dual-beam" (FIB-SEM, vedi Figura 101) per l'acquisizione di immagini, la rimozione del materiale, e la deposizione, su scale che spaziano da pochi nanometri fino a centinaia di micron. Lo strumento FIB diventa un potente strumento anche per la nano manipolazione e la nano fabbricazione attraverso l'integrazione con micromanipolatori e iniettori di gas per la deposizione chimica di vapore (CVD). Nella configurazione stand-alone, la colonna FIB è montata verticalmente, mentre nella configurazione dual beam è il fascio elettronico ad essere verticale e quello ionico inclinato di 52° come in figura.

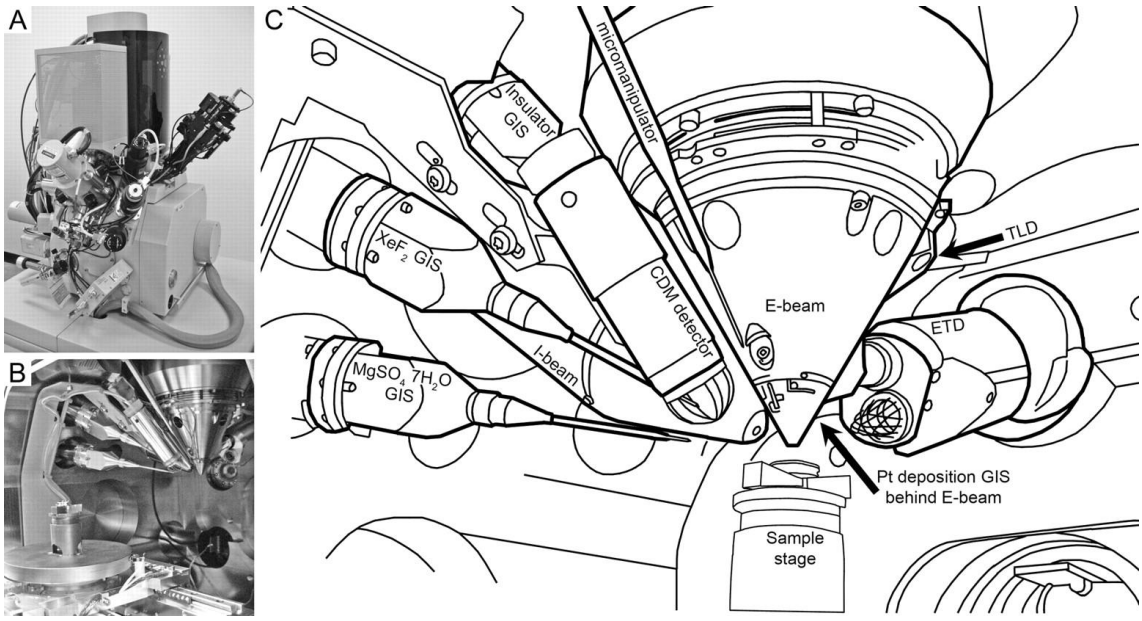


Figura 100Configurazione duale FIB SEM [31]

Le funzioni di base del FIB, ovvero l'imaging e lo sputtering, richiedono un fascio altamente concentrato. Per un qualsiasi fascio focalizzato vale il principio per cui minore è la dimensione effettiva della fonte, maggiore è la corrente che può essere concentrata in un punto. A differenza dei larghi fasci generati da sorgenti di plasma, i fasci ionici per l'alta risoluzione sono generati dalla ionizzazione di una piccola sorgente, un cristallo la cui dimensione effettiva in punta è dell'ordine di 5 nm, permettendo quindi una efficiente focalizzazione del fascio. Il tipo di sorgente utilizzato in tutti i sistemi commerciali è il liquid metal ion source (LMIS). Tra tutti i tipi di sorgenti di ioni esistenti, il LMIS, abbinato con le opportune ottiche, fornisce il più luminoso e più concentrato fascio. Esistono differenti tipi di fonti LMIS, il più utilizzato quello rappresentato da un ago smussato in Ga. Il Gallio è l'elemento chimico che combina il maggior numero di vantaggi, rispetto ad altri metalli LMIS come In, Bi, Sn, e Au, per le sue caratteristiche di bassa temperatura di fusione (29,8°C), bassa volatilità e bassa pressione di vapore. La bassa temperatura di fusione, che rende la fonte facile da progettare e da utilizzare, il fatto che il Gallio non reagisce con il materiale che costituisce l'ago (tipicamente il W) e la sua trascurabile evaporazione, rende gli LMIS a base di Ga più stabili rispetto a quelli che impiegano gli altri metalli. Durante l'utilizzo come sorgente, il Gallio liquido scorre da un serbatoio alla punta dell'ago (con un raggio finale di circa 10 mm), dove viene estratta mediante emissione di campo. Un grande potenziale negativo tra l'ago e un elettrodo di estrazione genera un campo elettrico di grandezza 10^{10} V/m sulla punta dell'ago stesso. L'equilibrio fra le forze elettrostatiche e la tensione superficiale del Gallio che bagna la parete conica del W produce il cosiddetto cono di Taylor, un getto di particelle cariche viene emanato al di sopra di una tensione di soglia. Per correnti di emissione tipiche utilizzate nei microscopi FIB (~ 2 mA), si forma una cuspide sulla punta del cono Taylor con un raggio della punta di circa 5 nm.

Una volta che gli ioni di Ga^+ sono estratti dalla sorgente vengono accelerati attraverso un potenziale lungo la colonna ionica.

Le colonne a fascio ionico più diffuse sono costituite da due lenti (un condensatore e una lente obiettivo) per definire il fascio e quindi concentrarlo sul campione, aperture per selezionare il diametro del fascio, piastre di deflessione per il raster del fascio sulla superficie del campione, poli stigmatori per garantire un profilo sferico del fascio, e un beam-blanker per deviare il fascio rapidamente fuori dal campione verso un punto di

arresto, come ad esempio una tazza Faraday, per evitare erosioni non volute. Poiché la capacità di messa a fuoco di una lente elettromagnetica è direttamente proporzionale al rapporto carica/massa di una particella, non è pratico costruire lenti elettromagnetici per gli ioni, che hanno una elevata energia; la messa a fuoco e la deflessione dei fasci ionici sono eseguiti utilizzando componenti elettrostatici, piuttosto che i componenti elettromagnetici che vengono invece impiegati per gli elettroni. La dimensione e la forma dello spot del fascio incidente sul campione determina la risoluzione delle immagini e la precisione della microlavorazione. Generalmente, più piccolo è il diametro del fascio, migliore è sia la risoluzione delle immagini che la precisione della lavorazione meccanica, anche se i requisiti per le due applicazioni non sono esattamente le stesse. Relativamente alle energie, alle correnti e agli angoli utilizzati nei tipici sistemi FIB, la dimensione dello spot del fascio è limitata principalmente dall'aberrazione cromatica, che dipende primo dalla diffusione dell'energia del fascio per effetto della carica spaziale alla fonte degli ioni, e secondo dalla aberrazione sferica delle lenti. Inoltre, la risoluzione è sfavorita dallo sputtering nell'interazione tra gli ioni e il materiale. La risoluzione è quindi dipendente sia dallo strumento che dal campione stesso. Nei moderni sistemi FIB, la risoluzione di acquisizione immagine è generalmente di circa 10 nm. Nei sistemi dual-beam il campione è montato su una torretta con 5 gradi di libertà, in grado di muoversi lungo tre assi, ruotare e tiltare per poter posizionare la superficie del campione sia perpendicolarmente al cannone elettronico che a quello ionico (52°).

Il porta campioni è progettato per avere un punto di eucentrico (punto in cui viene mantenuta la messa a fuoco sul campione anche inclinando la torretta) nel punto in cui i due fasci si incrociano, così da permettere la visione duale dello stesso punto del campione. Lo stage deve avere ottime caratteristiche di conducibilità termica ed elettrica per ridurre al minimo il drift dei fasci. La corrente totale sul campione (somma degli ioni, o elettroni, incidenti e di tutte le particelle cariche emesse) è misurata alla torretta. A seconda dell'applicazione, le emissioni sono rilevate con appropriati detector posizionati opportunamente nella camera da vuoto. I detector tradizionali, come quelli presenti nei semplici SEM, sono utilizzati per rilevare elettroni secondari e retrodiffusi o i raggi X creati dalla interazione del fascio di ioni con il campione. Sono rilevati inoltre gli ioni atomizzati (sputtered ions) dal campione, ed è possibile eseguire la selezione di massa delle particelle (secondary ion mass spectrometry). Due sono i tipi di detector che generalmente possono essere impiegati per catturare gli elettroni secondari con lo scopo di

produrre immagini, il multi-channel plate o l'electron multiplier. Generalmente il multi-channel è situato sopra il campione mentre il multiplier è posizionato con un angolazione di 45° rispetto al fascio incidente. Il multiplier è in grado di raccogliere informazioni sia da elettroni secondari che da ioni secondari emessi dal campione. Gli elettroni secondari consentono la produzione di immagini con una buona profondità di campo. Gli ioni secondari producono un differente tipo di contrasto rispetto agli elettroni secondari. La penetrazione di ioni Ga^+ accelerati da 30 keV è limitata a poche decine di nanomentri e quindi le capacità di imaging degli elettroni secondari sono direttamente correlate agli effetti di superficie generati dalla collisione. Ad esempio, dato che lo ione perde la sua energia cinetica negli urti, ad una determinata profondità si ferma e resta impiantato nel campione, caricandone la superficie positivamente. Questo attrae gli elettroni secondari scalzati di nuovo sulla superficie e riducendo quindi il numero di elettroni rilevati dal detector, definendo una zona buia nella micrografia. Generalmente rendere il campione conduttivo, attraverso una semplice pista di grafite, o l'utilizzo di un neutralizzatore di carica riduce questo inconveniente. Per acquisire immagini di campioni non conduttivi possono essere utilizzati anche gli ioni secondari. La polarizzazione della superficie del campione crea difficoltà non solo nell'imaging ma anche durante il processo di milling deviando il flusso incidente di ioni carichi positivamente.

Una importante funzionalità accessoria è l'iniezione di gas per aumentare l'etching rate o per realizzare la deposizione chimica di elementi. Elettroni secondari generati dal fascio ionico o elettronico incidente sono usati per rompere i precursori degli idrocarburi, e portare alla deposizione locale di materiali, sia conduttori (W, Pt, o C) che isolanti (SiO_2). La deposizione locale del materiale la possibilità di tagliare con fascio ionico, la possibilità di guardare in tempo reale ciò che avviene, consente anche sofisticate lavorazioni all'interno della camera da vuoto, rese possibili attraverso accessori di micromanipolazione con altissima risoluzione spaziale ed in modo controllato attraverso un programma software.

La capacità di scavare, acquisire immagini e depositare materiale con il FIB dipende dalla natura dell'interazione tra il fascio ionico e il solido. Il milling è il risultato dello sputtering, che si verifica quando lo ione incidente è soggetto a una serie di collisioni elastiche nelle quali il momento viene trasferito dallo ione incidente agli atomi del campione bersaglio in quella che viene chiamata regione delle collisioni a cascata. Atomi

superficiali che ricevono una energia cinetica uguale o superiore all'energia di legame (SBE surface binging energy). Le collisioni possono anche essere di natura anelastica o anelastica. La dispersione anelastica di energia provoca la produzione di fotoni, plasmoni (nel metallo), ed emissione di elettroni secondari (SE). Statisticamente si genera un elettrone secondario per ogni ione incidente mentre molti meno sono gli ioni secondari (SI) scalzati.

Quando uno ione raggiunge la superficie solida, perde la sua energia cinetica nell'incidenza con gli atomi del campione. Avviene un trasferimento di energia dallo ione alla superficie con la conseguente generazione di diversi fenomeni:

- la riflessione dello ione e la retrodiffusione
- l'emissione di elettroni
- l'emissione di radiazioni elettromagnetiche
- lo sputtering atomico ed emissione di ioni
- il danneggiamento del campione
- il riscaldamento del campione

Ad eccezione della generazione di radiazione elettromagnetica, tutti questi processi sono importanti per applicazioni FIB e FIB-SEM e sono descritti nelle sezioni successive.

Il modello Collision cascade. L'energia cinetica e la quantità di moto delle particelle del fascio ionico sono trasferiti al solido attraverso interazioni sia elastiche che anelastiche. Il concetto più ampiamente accettato per le interazioni ione-solido è il modello di cascata di collisione (Figura 102).

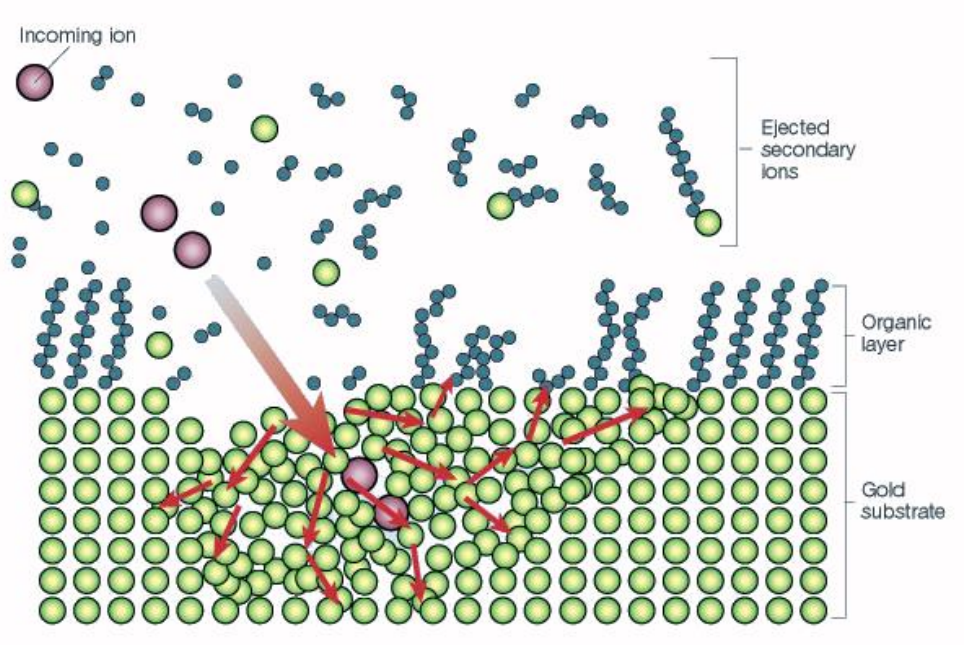


Figura 101 Interazione tra il fascio ionico e il campione. Il modello di collisioni a cascata

Nel caso di ioni Ga^+ accelerati nel range 5-30 keV e incidenti su un solido, la collisione a cascata comporta una serie di collisioni binarie indipendenti (regime di cascata lineare di collisioni). Se nella collisione l'energia traslazionale trasferita ad un atomo bersaglio supera un valore critico, chiamato l'energia di spostamento, l'atomo sarà sbalzato dal suo sito originale, creando, ad esempio, una vacanza interstiziale in un reticolo cristallino. L'atomo spostato dal rimbalzo primario può avere energia sufficiente per spostare altri atomi del campione (rimbalzi secondari), generando un volume in cui un gran numero di atomi hanno energia cinetica in eccesso. Se si verificano collisioni di spostamento in prossimità della superficie, gli atomi scalzati dalla loro posizione originale possono essere scalzati dal solido (sputtering). L'energia necessaria allo spostamento (tipicamente dell'ordine di 20 eV) è molto più grande della energia di legame per gli atomi (dell'ordine di 1 eV), e quindi le collisioni sono non adiabatiche, a causa della breve scala temporale. Dopo circa 10^{-11} secondi, lo ione Ga^+ (5-30 keV) si troverà a riposare nel solido, e le energie di tutte le particelle che hanno partecipano alla cascata torneranno sotto dell'energia di spostamento. A questo punto, la cascata di collisione è terminata, e ciò che ne rimane come risultato sono le particelle e le radiazioni emesse, i difetti reticolari provocati, ed il calore generato.

Ion Beam Imaging. Nello stesso modo in cui le immagini vengono acquisite con un microscopio elettronico a scansione, anche il fascio ionico focalizzato può scansionare la superficie del campione, e gli elettroni emessi, le particelle (atomi e ioni), e la radiazione elettromagnetica possono essere rilevati per generare immagini della superficie. Il segnale più utilizzato per di immagini SEM sono gli elettroni secondari (SE). Ad oggi, la maggior parte delle immagini in un FIB si basa sulla rilevazione degli elettroni a bassa energia, spesso definiti come elettroni secondari indotti da ioni (ISE). In genere, uno ione di Ga^+ accelerato tra i 5-30KeV genera nell'impatto da uno a dieci elettroni con energie inferiori a 10eV. Questi elettroni sono espulsi, sia cineticamente che potenzialmente, dagli strati più superficiali del campione, dove gli impatti degli ioni primari generano particelle retrodiffuse (backscattered) ed atomizzate (sputtered). La produzione di elettroni a bassa energia dipende fortemente dallo strato di ossidazione superficiale del campione e dalla contaminazione provocata dagli stessi ioni incidenti, e quindi cambierà in base alle condizioni di pulizia della superficie ed alla quantità di Ga^+ intrappolati. I fasci di ioni non vengono concentrati finemente così come i fasci di elettroni e questo è uno dei motivi per cui in genere consentono una risoluzione più bassa. Tuttavia, i meccanismi di contrasto nella generazione ISE sono diversi da quelli nella generazione SE e quindi offrono informazioni complementari per la caratterizzazione del campione.

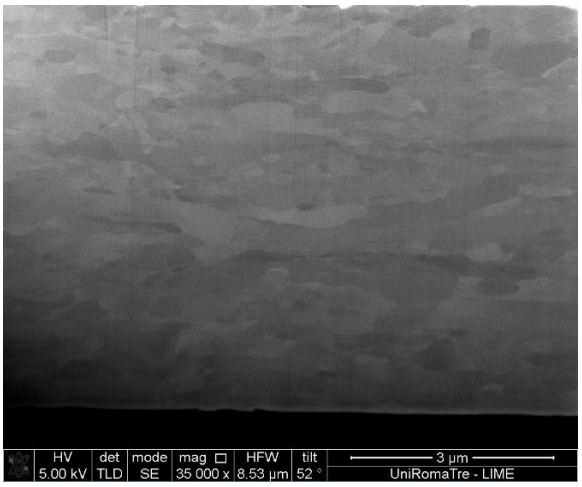


Figura 102 Micrografia acquisita con fascio elettronico SE

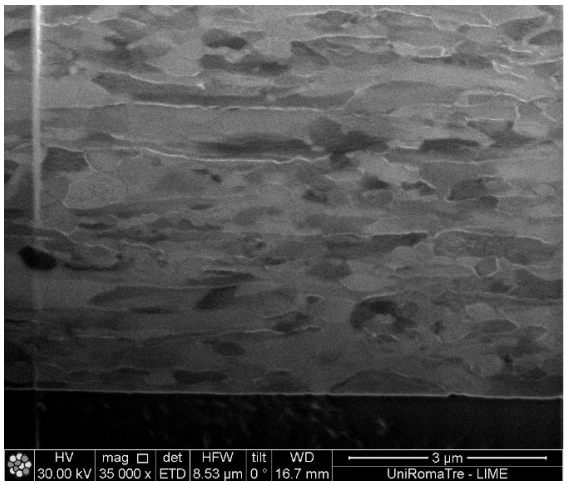


Figura 103 Micrografia acquisita con fascio ionico ISE

Gli elettroni secondari consentono una maggiore risoluzione mentre gli ioni secondari offrono un contrasto maggiore. Immagini SE e ISE dello stesso campione sono mostrati in Figura 103 e 104. I diversi meccanismi di contrasto sono illustrati nella Figura 105. Le figure 4a e 4b mostrano che quando il cristallo è orientato in modo che i "canali" ionici sono favorevoli alla penetrazione da parte dello ione ci sono meno interazioni con gli atomi vicini alla superficie e quindi vengono emessi meno elettroni.

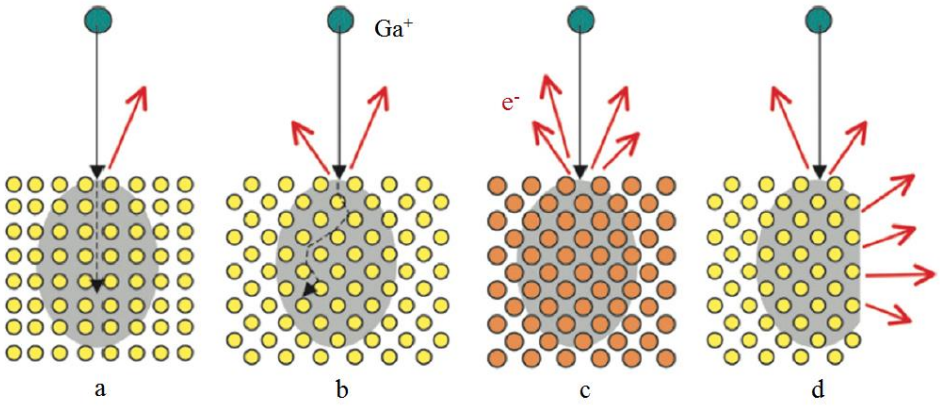


Figura 104 Influenza dei canali atomici nella generazione di segnali

Nella produzione dell'immagine, maggiore è il numero di elettroni individuati dal detector e più l'immagine risulta chiara. La figura 4c illustra che i campioni più pesanti in genere provocano più ISE (e SE) rispetto alla figura 4b. Infine la figura 4d mostra come la topografia della superficie può portare ad un aumento del numero di ISE (e SE), a causa dell'aumento del numero di interazioni ione-solido vicino alla superficie del campione. Data la differenza di rendimento tra gli elettroni secondari e quelli a bassa energia, e dato il fatto che l'impianto di ioni Ga^+ crea un sottile strato conduttivo sulla superficie del campione, il fascio ionico del FIB spesso è usato per acquisire immagine di campioni non rivestiti, che sono difficili trattare con il SEM anche a basse energie. Tuttavia, è importante ricordare che l'imaging con il fascio ionico comporta sempre impiantazione di Ga e sputtering della superficie del campione.

Ion Beam Sputtering. Grazie allo sputtering prodotto dall’incidenza del fascio di ioni, il FIB può essere usato per rimuovere localmente il materiale.

La Figura 106 mostra una cross section effettuato nello studio di un rivestimento sottile, mentre la Figura 107 mostra la sezione di una microsfera polimerica effettuata per misurarne lo spessore.

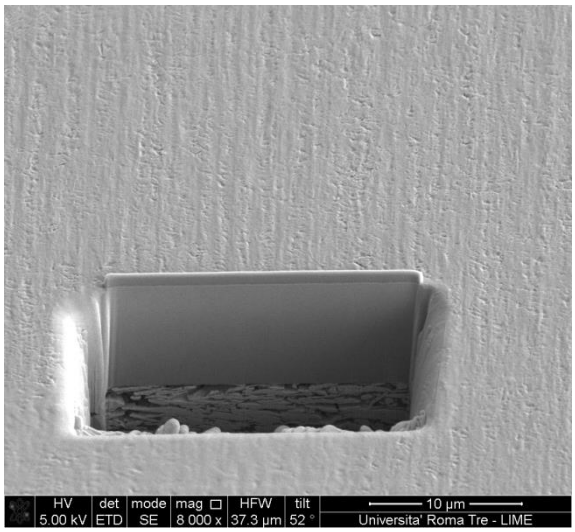


Figura 105 Ion milling. Cross section per la misura delle spessore di un rivestimento

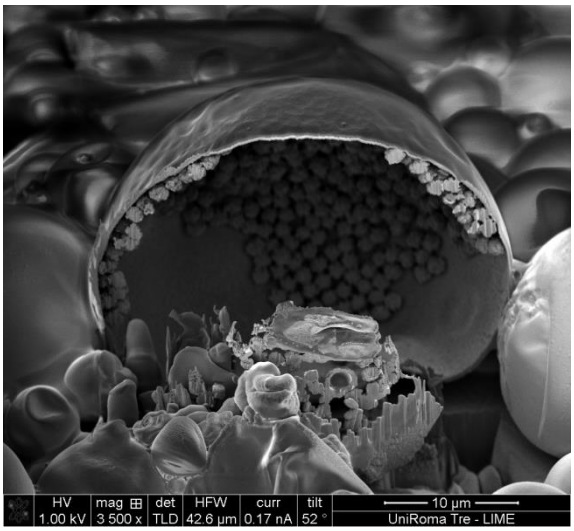


Figura 107 Ion milling. Sezione di una microsfera polimerica

L’efficienza dello sputtering, oltre che dall’accelerazione con cui vengono caricati gli ioni, dipende dal materiale, dall'orientamento dei cristalli, dall'angolo di incidenza del fascio, e dalla quantità di materiale che si rideposita.

Se l'angolo di incidenza del fascio di ioni viene aumentato, aumenta l’area di intersezione tra il fascio incidente e la superficie del campione, e conseguentemente il numero di atomi sputterati (un effetto simile a quanto mostrato in Figura 4d). Allo stesso tempo, tuttavia, aumenta la frazione di ioni Ga^+ ioni riflessi o retrodiffusi. La combinazione di questi due effetti conduce ad un massimo del rendimento sputtering con un angolo di incidenza di circa 75-80°. Un angolo di incidenza di 90°, corrispondente a una configurazione del portacampioni tiltato a 52° è invece necessaria per realizzare scassi verticali rispetto alla superficie del campione. L’efficienza della rimozione di materiale di complica se si passa dal considerare un materiale amorfo a un materiale cristallino. Nei materiali amorfi lo

sputtering è funzione del numero atomico (la massa) e dell'energia dello ione incidente, della massa del campione bersaglio, e del fattore SBE della superficie. Nel caso di materiali cristallini si deve considerare anche il fenomeno che prende il nome di *ion channeling.* Questo è un fenomeno per cui gli ioni, incontrando nel loro percorso una distribuzione favorevole degli atomi del reticolo cristallino, possono penetrare per lunghe distanze all'interno della superficie. L'effetto channeling influenza, oltre al contrasto nell'acquisizione delle immagini, anche la lavorazione meccanica effettuata con il fascio ionico. Se si considera un grano il cui reticolo cristallino ha un indice di Miller [100] (ossia un piano ortogonale alla direzione del fascio) allora il fascio ionico produrrà una lavorazione molto più definita nel profilo, con le pareti dello scasso verticali, rispetto a quella che si ottiene con le stesse condizioni ma in un grano con diversa orientazione.

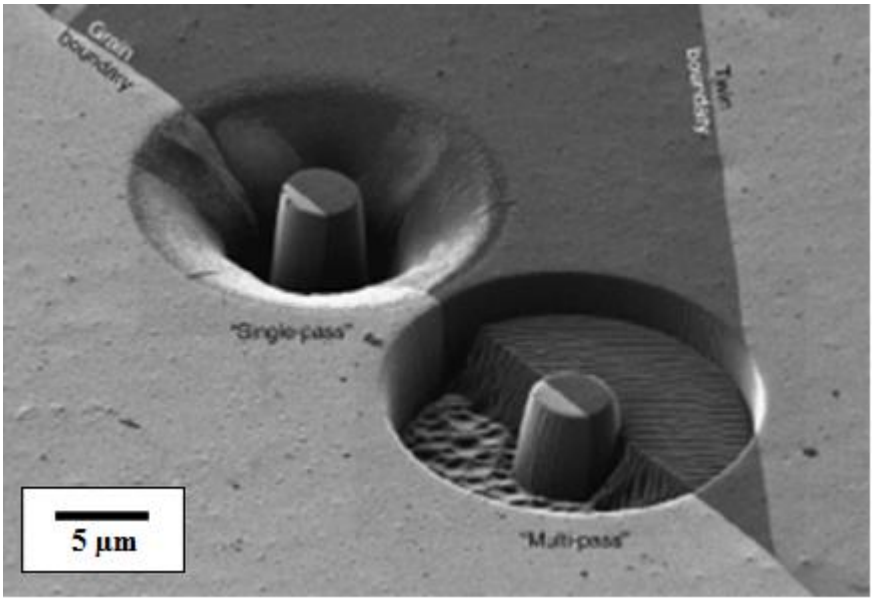


Figura 106 Ion channeling

L'orientazione del piano cristallino del grano che nell'immagine è più scuro è conseguenza della minore efficienza di atomizzazione. La figura mostra come la rimozione di materiale dipenda anche dalla modalità di rasterizzazione del fascio. Sono messi a confronto due volumi toroidali scavati con un solo passaggio lento (elevato dwell time) e una scansione

ripetitiva composta da passaggi molto rapidi (dwell time molto piccolo). Nonostante la dose di ioni totale (ioni per unità di superficie) sia identica per entrambi gli anelli, il flusso concentrato di ioni della scansione lenta a singolo passaggio produce uno scasso più profondo, ma con una notevole rideposizione. La scansione è eseguito dall'esterno verso l'interno per evitare che la rideposizione si accumuli in prossimità del cilindro centrale, assunto, ad esempio, come volume di interesse. Una azione aggressiva del fascio ionico, basso dwell time e/o alta corrente, produce un aumento della nube di materiale eroso e retrodiffuso, ed aumenta la probabilità che questo si ridepositi sulla superficie del campione. La rideposizione è funzione di:

- dell'energia cinetica della particelle che lasciano la superficie
- della propensione all'adesione del materiale
- della geometria dello scasso eseguito
- dallo sputter rate del materiale del campione

L'effetto può essere ridotto attraverso l'iniezione di gas, quali Cl_2 I_2 WeF_2, che reagendo con la nube la volatilizzano e ne favoriscono la dispersione nel vuoto della camera. I gas però potrebbero a loro volta reagire con il materiale del campione.

Ion Beam Damage. Un grave inconveniente del produrre immagini, ed dell'effettuare lavorazioni, con il fascio ionico è il danno collaterale provocato dal fascio di ioni stesso sul campione. All'aumentare della dose di ioni, lo strato superficiale viene danneggiato, ed il danno può risultare nell'amorfizzazione della superficie del campione, la creazione di punto di difetto, una dislocazione, la formazione di fase, la modifica grani o altri effetti indesiderati. L'amorfizzazione è il risultato di ioni che si impiantano all'interno del campione. Il grado di ioni che restano intrappolati all'interno del campione dipende dall'energia dello ione, dall'angolo di incidenza (è massimo se il fascio è ortogonale alla superficie solida), io tipo di ione, dal materiale del campione bersaglio. La cascata di collisioni è generata da atomi che sono scalzati dalla loro posizione di equilibrio a seguito di un urto. Lo sputtering superficiale si verifica se gli atomi che si trovano all'esterno del campione acquistano dall'urto energia sufficiente per vincere l'energia di legame. Quando questo non avviene non si liberano posti nel reticolo cristallino e l'ammassarsi di particelle, che producendo disordine, trasforma la struttura dello strato superficiale da cristallina ad amorfa. Più è complessa la struttura cristallina del campione più è grande lo strato che

subisce l’amorfizzazione, più ci si avvicina ad una struttura a cella unitaria e più sarà complesso il verificarsi dell’amorfizzazione.

Ion Beam Heating. Durante l'impiantazione ionica, quasi tutta l'energia cinetica dello ione è convertita in calore, con solo una piccola frazione che si traduce nella generazione di difetti o in emessione di particelle energetiche e radiazioni. La temperatura raggiunta in un campione dipende potenza del fascio *P*, dalla conducibilità termica del campione *k* e dalla geometria del campione. Quando il fascio di ioni è incidente su una superficie piana, il trasferimento di calore dal punto di incidenza è così efficace che si registra un aumento di temperatura pari a:

$$T = P / \left(\pi a k \right) \tag{47}$$

dove *a* è il profilo circolare del fascio di ioni sulla superficie del campione. I valori di P/a, dei FIB attuali, variano tra 1 W/m e 1000 W/m, e l'aumento di temperatura previsto dalla equazione 47 può variare dall’esser del tutto trascurabile per campioni con buona conducibilità termica, ad essere di enorme impatto per materiali cattivi conduttori. Ad esempio, per il Si (k = 148 W/mK) l'aumento della temperatura è < 2°C anche per le condizioni più estreme riguardanti il fascio. Al contrario, per i materiali polimerici o biologici (k ~ 0,1 W/mK), pericolosi aumenti di temperatura sono raggiunti anche con con P/a valori <2 W/m, che è il minimo rapporto che caratterizza FIB attualmente commercializzati. L’aumento di temperatura è limitato all’area delle collisioni a cascata e in molti materiali può considerarsi trascurabile se si ha l’accortezza di utilizzare un dwell time sufficientemente piccolo.

26 Calcolo monodirezionale degli stress residui (il metodo Hole Drilling) [24, 25, 26]

I metodi tradizionali di valutazione delle tensioni residue sono limitati nella loro risoluzione spaziale a frazioni del millimetro, e questo li rende poco adatti allo studio, ad esempio, di sollecitazioni intragranulari in sistemi policristallini con granulometria di pochi micrometri. Il rapido sviluppo di nano-scienze e nano-tecnologie negli ultimi decenni consente lo sviluppo di adeguati strumenti di analisi per la valutazione delle tensioni residue a livello nano (o almeno sub-micron) [27-31]. Ad oggi le metodologie maggiormente consolidate per la valutazione delle tensioni residue sono la diffrattometria a raggi x (XRD) e la tecnica della rosetta forata (Hole drilling, HD) [33-35]. La diffrattometria a raggi X [36] ha il grande vantaggio di essere una misura che non comporta alcun danneggiamento per il materiale. Il limite di questa tecnica è la risoluzione spaziale della sonda dell'XRD, il cui spot ha dimensione di qualche frazione di millimetro. Il metodo consiste nella valutazione dello stato tensionale confrontando la struttura del reticolo cristallino del materiale stressato, con il reticolo cristallino dello stesso allo stato scarico. Altro limite della tecnica XRD è quindi quella di non esser applicabile a materiali amorfi, o di cui non si ha nozione a priori della struttura cristallina tipo. La tecnica Hole Drilling [37] consiste nel valutare lo stato tensionale di un materiale praticando un foro, generalmente di diametro 2 mm, e misurando il rilassamento della struttura lungo tre direzioni, di fissa angolazione relativa, con un estensimetro a rosetta. Il metodo risulta essere molto invasivo, tanto da esser classificato come semi distruttivo, e, data la dimensione del foro, non può esser applicato su componentistica minuta. Qualora il test venga eseguito su pezzi in esercizio, il foro deve esser eliminato tramite una ulteriore lavorazione, per non rappresentare un innesco di rottura da sollecitazione a fatica. risoluzione è un altro punto a sfavore di questa tecnica. Il metodo HD non è affidabile per la valutazione dello stato di tensione ad una profondità inferiore a 100 μm. Il metodo proposto da M. Sebastiani et all [24, 25, 26] è speculare alla tecnica della rosetta forata e prende il nome metodo della cava anulare (Ring Core Milling) dalla forma del materiale che viene rimosso con il fascio ionico, uno scasso di forma anulare che permette, il rilassamento dell'isola centrale. Rispetto al metodo dell'hole drilling si nota che l'isola centrale è, a meno della base, completamente libera da qualsiasi vincolo e quindi la superficie è libera di rilassarsi senza alcun residuo di stress.

Nel contesto della scala microscopica, il FIB rappresenta la scelta naturale dello strumento di lavorazione. Allo stesso modo, il SEM offre un'eccellente risoluzione delle immagini. Sulla base di questo ragionamento, il sistema FIB-SEM dual beam è stato scelto come strumento per lo sviluppo del metodo.

La rimozione controllata di materiale è effettuata tramite fascio ionico focalizzato e la misura delle deformazioni di rilassamento è effettuata con la correlazione digitale di immagini ad alta risoluzione acquisite con microscopio elettronico a scansione, la risoluzione della misura degli stress residui viene portata ad una scala dimensionale inferiore. Il metodo combina i vantaggi delle tecniche XRD e HD, essendo di fatto non distruttivo, in quanto lo scasso realizzato ha dimensioni di pochi micrometri, e potendo esser eseguito su qualsiasi materiale, sia cristallino che amorfo.

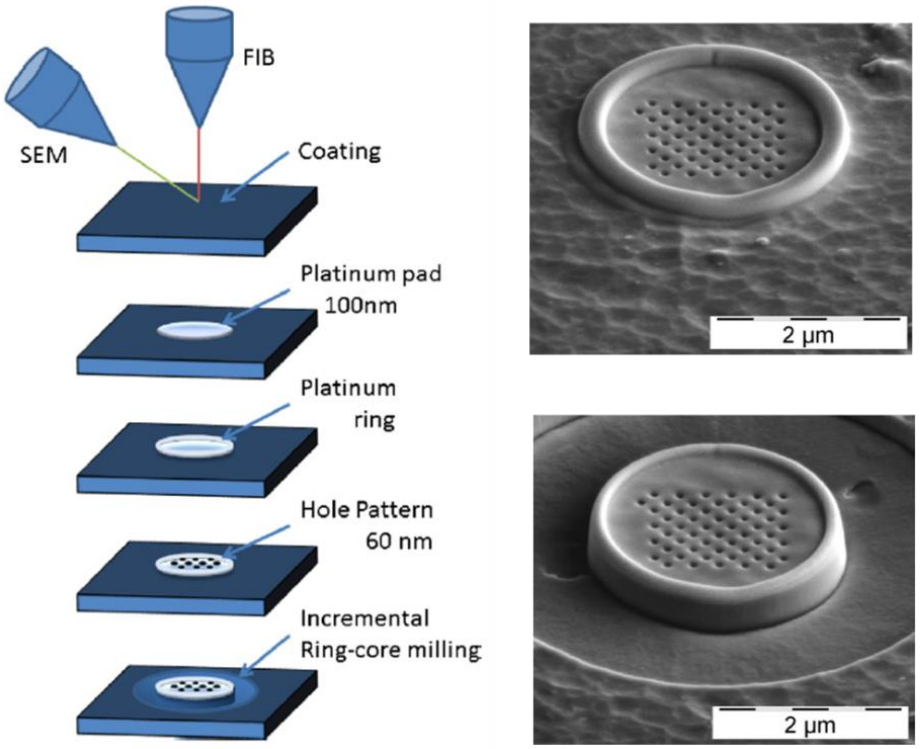


Figura 107 Rappresentazione schematica del metodo Hole Drilling. Rimozione del materiale con fascio ionico ed acquisizione di micrografie con fascio elettronico

Il processo di rimozione controllata di materiale comporta il rilassamento delle tensioni residue del volume centrale, quantificabile tramite la misura delle deformazioni di

rilassamento che è effettuata tramite correlazione digitale di immagine. Il fascio elettronico viene utilizzato per l'acquisizione di micrografie ad alta definizione di un pattern di riferimento, depositato sull'area di interesse tramite deposizione di platino assistita da fascio elettronico (tecnica EBID). Le immagini vengono successivamente messe a confronto tramite analisi DIC, consentendo così la valutazione quantitativa del rilassamento del materiale in esame. Nel campo elastico, dominio di esistenza delle tensioni residue, alla deformazione relativa secondo la legge di Hooke è associato uno sforzo, che è uguale in modulo e contrario in segno alla tensione a cui il materiale era inizialmente soggetto.

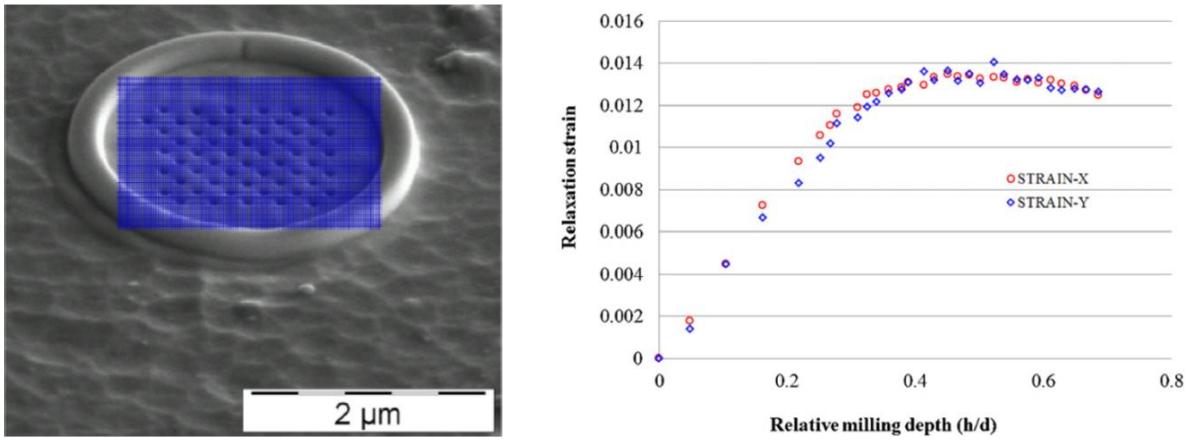


Figura 108 Rappresentazione schematica del metodo Hole Drilling. Valutazione del rilassamento tramite correlazione digitale di immagini e correlazione con l'affondamento

L'interpretazione fisica di ciò che accade quando viene rimosso il materiale che costringe il volume di interesse è la seguente. In relazione alla Figura 109 si associano gli assi cartesiani x_1 e x_2 al piano della superficie del campione, e l'asse x_3 con l'altezza del cilindro prodotto. lo Lo stress σ3 associato alla normale uscente dalla superficie del campione è nullo. Nel caso di un campione omogeneo e isotropo sottoposto a stato di tensioni residue equibiassiali il valore delle tensioni residue è calcolabile a partire dalla deformazione di rilassamento misurata tramite la seguente relazione:

$$-\Delta\varepsilon = \frac{1}{E}\left(\sigma_1 - \nu\sigma_2 - \nu\sigma_3\right) = \frac{\sigma\left(1-\nu\right)}{E} \tag{48}$$

con E modulo elastico, ν rapporto di Poisson e σ = σ 1= σ 2 direzioni principali di tensione.

La precedente però non è immediatamente applicabile nel metodo proposto in quanto non si ha, nella maggior parte dei casi, un rilassamento completo degli stress sulla superficie di misura. Il rilassamento è, infatti, misurato sulla testa di un pillar che è realizzato scavando una corona circolare nel materiale, e che è quindi libero di rilassarsi in superficie ma resta vincolato alla base. Nel calcolo del valore medio di stress residuo se ne tiene conto introducendo un fattore correttivo A:

$$\bar{\sigma} = -\frac{E}{(1-\nu)} \cdot \varepsilon(h) \cdot \frac{1}{A(h)} \tag{49}$$

Il valore di A è ricavato da analisi agli elementi finiti, simulando la rimozione progressiva di un volume toroidale da una struttura, a cui è applicato uno stress noto. Per una trattazione più approfondita del fattore A si rimanda alla trattazione fornita nei precedenti articoli degli stessi autori, in cui si ottiene che la condizione di completo rilassamento della struttura, condizione per cui si può assumere A costante e unitario, è raggiunta per un valore di affondamento, normalizzato rispetto al diametro del pillar, h/d = 0,25 Considerando il valore del rilassamento in corrispondenza di questo specifico affondamento

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon\big|_{0,25} \tag{50}$$

la tensione media si riduce di nuovo alla:

$$\tilde{\sigma} = -\frac{E}{(1-\nu)} \cdot \tilde{\varepsilon} \tag{51}$$

27 Limite del metodo Hole Drilling

Come si vede dal risultato ottenuto nel capitolo precedente, Figura 109, il metodo per il calcolo degli stress residui sviluppato da M. Sebastiani et al consente la misura dello stress residuo esclusivamente lungo due direzioni. L'analisi DIC è in grado di analizzare gli spostamenti relativi dei riferimenti posti sulla superficie di interesse solamente lungo la

direzione X che corrisponde alla direzione di scansione del pennello elettronico del SEM. L'implementazione della DIC non risolverebbe comunque il problema perché le micrografie ad alta risoluzione sono acquisite sul campione tiltato di 52° rispetto al cannone elettonico e quindi solamente la direzione X risulta prestarsi in modo ottimale alla misura. L'elaborazione DIC eseguita con la funzione *cpcorr.m* consente la rotazione della direzione in cui viene effettuata la correlazione e quindi teoricamente anche la direzione Y può essere analizzata. Tuttavia l'analisi lungo questa direzione per la motivazione precedentemente esposta non risulta affidabile, sia per la minor superficie a disposizione (infatti la superficie di analisi non è un cerchio ma un ovale) sia per la variazione della profondità di campo, sia per il fatto che il fascio elettronico durante il raster è soggetto a un leggero drift. Per questa motivazione si tende ad assumere affidabile l'analisi eseguita lungo la direzione X, e considerare l'analisi lungo la direzione Y solo come conferma del risultato.

Questa limitazione non rappresenta un problema se il materiale che si deve analizzare può essere considerato omogeneo ed isotropo, perché la struttura cilindrica libera da qualsiasi costrizione e può rilassarsi in maniera uniforme. Qualsiasi direzione quindi è accettabile per rappresentare lo stato tensionale del materiale.

Se invece il materiale non presenta una distribuzione di stress uniforme allora il metodo precedente non consente di il campo delle tensioni residue ma solamente quella lungo una sola direzione. Esempi di stress non uniforme sono aree in prossimità di difetti o di singolarità, in prossimità del bordo del campione, in prossimità di una interfaccia o materiali stressati non uniformemente da lavorazioni meccaniche come ad esempio la laminazione, caso di studio che di seguito sarà affrontato. Nel caso in cui il materiale non può assumersi uniformemente stressato, il valore che viene ricavato dal metodo *ring core milling* è ovviamente rappresentativo della sola direzione coincidente con l'asse X e per caratterizzare l'intero campo tensionale è necessario ripetere la misura numerose volte (n x m con n numero di direzioni che si vuole analizzare e m il numero di ripetizioni necessarie per dare un valore statistico alla misura) con un notevole aumento del tempo totale di lavoro. Inoltre non sempre si ha a disposizione sufficiente spazio per ripetere la prova. Un esempio ne sono le microporosità presenti all'interfaccia tra Zirconia e ceramica di una protesi dentale. L'interfaccia presenta uno stato tensionale dovuto al diverso coefficiente di espansione termica dei componenti l'accoppiamento che genera uno stato tensionale a

seguito della cottura dei materiali. La presenza di microporosità scarica parzialmente lo stress lungo la direzione ortogonale all'interfaccia creando uno campo tensionale complesso.

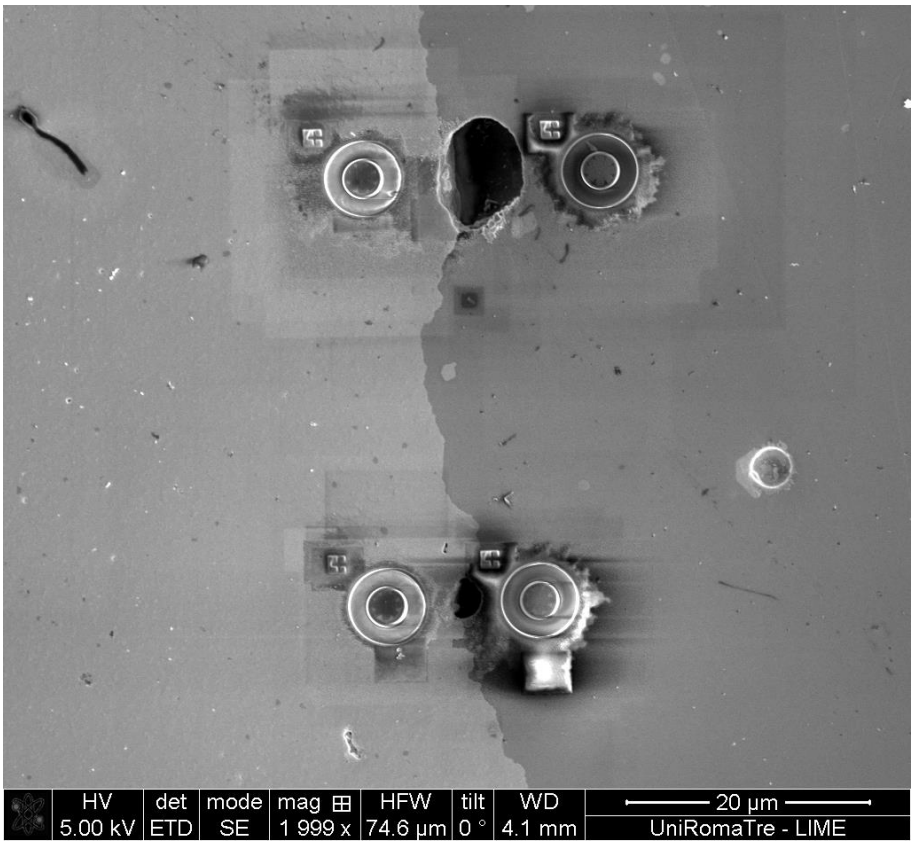


Figura 109 Applicazione del metodo per il calcolo degli stress residui in prossimità di difetti all'interfaccia tra Zirconia e ceramica di una protesi dentale

28 Calcolo multidirezionale degli stress residui

Il metodo per il calcolo degli stress residui che viene presentato in questo lavoro con lo scopo di superare il limite del metodo ring core milling da cui prende origine. Anche in questo caso infatti si sfrutta l'utilizzo combinato delle tecniche del fascio ionico focalizzato (FIB), dello microscopio elettronico a scansione (SEM) e della correlazione digitale di immagini (DIC). Il fascio ionico è utilizzato per rimuovere un volume toroidale di materiale attorno alla zona di interesse. Il processo di rimozione controllata di materiale comporta il rilassamento delle tensioni residue del volume centrale, quantificabile tramite la misura delle deformazioni di rilassamento effettuata tramite correlazione digitale di immagine. Il fascio elettronico viene utilizzato per l'acquisizione di micrografie ad alta definizione di un pattern di riferimento, depositato sull'area di interesse tramite deposizione di platino assistita da fascio elettronico (tecnica EBID). Le immagini vengono successivamente messe a confronto tramite analisi DIC, consentendo così la valutazione quantitativa del rilassamento del materiale in esame. Nel campo elastico, dominio di esistenza delle tensioni residue, alla deformazione relativa secondo la legge di Hooke è associato uno sforzo, che è uguale in modulo e contrario in segno alla tensione a cui il materiale era inizialmente soggetto. La procedura è realizzata con una ripetizione ciclica di rimozione del materiale e valutazione del rilassamento, consentendo la realizzazione di un profilo di stress residuo in funzione dell'affondamento. Il numero di cicli realizzati è unicamente un compromesso tra la risoluzione richiesta in affondamento, e la durata totale della prova. L'implementazione della tecnica consiste nella possibilità di effettuare una analisi multipla del rilassamento del materiale lungo qualsivoglia direzione nel piano della superficie, e qualora la misura venga eseguita lungo tre direzioni generiche ma di opportuna angolazione relativa, nella possibilità di caratterizzare, con un solo singolo test, il completo stato tensionale del materiale, utilizzando le formule per l'analisi degli stati di sollecitazione biassiale con direzioni delle deformazioni principali ignote.

La configurazione del doppio fascio FIB/SEM prevede un angolo di inclinazione di 52 gradi tra il cannone ionico, utilizzato per la fase di asportazione di materiale e il cannone elettronico, utilizzato per la fase di acquisizione delle immagini. Questo non comporta alcun problema se, come nella precedente versione del metodo, il fine è quello di analizzare una sola direzione di rilassamento. Durante la fase di rimozione del materiale il

campione deve essere posizionato affacciato (perpendicolare) al fascio ionico e quindi lo stage deve esser tiltato a 52 gradi.

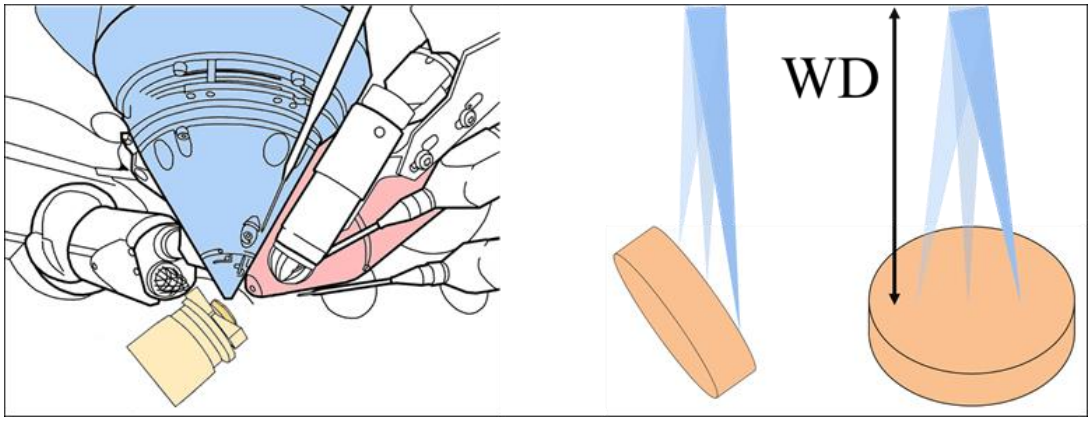


Figura 110 Schematizzazione della camera interna del FIB. In azzurro il cannone elettronico e in rosso quello ionico. La figura mostra l'aberrazione da cui è affetta l'acquisizione delle immagini a causa donfigurazione dello stage ruotato a 52°

Come mostra la Figura 110 l'acquisizione dell'immagine risulta affetta da aberrazione dovuta all'inclinazione se si considera una direzione diversa rispetto a quella lungo la quale la distanza di lavoro (working distance WD) si mantiene costante, ossia lungo la direzione di scansione. Ne consegue la possibilità di valutare lo stato tensionale lungo una sola direzione. Il problema viene risolto con la combinazione di due rotazioni. La prima è dello stage, in modo da posizionare il campione perpendicolarmente al fascio elettronico, e la seconda è del fascio elettronico stesso. La rotazione che porta lo stage a 0 gradi consente di mantenere una distanza di lavoro costante durante la scansione del fascio elettronico in qualsiasi direzione si scelga di ruotare il fascio elettronico per effettuare la misura (Figura 111).

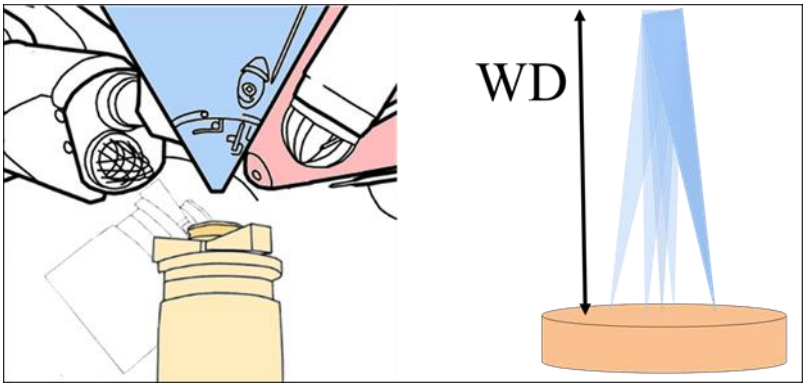


Figura 111 La figura mostra come la configurazione dello stage ruotato a 0° consenta di acquisire immagini con una, minima e trascurabile, variazione della working distance

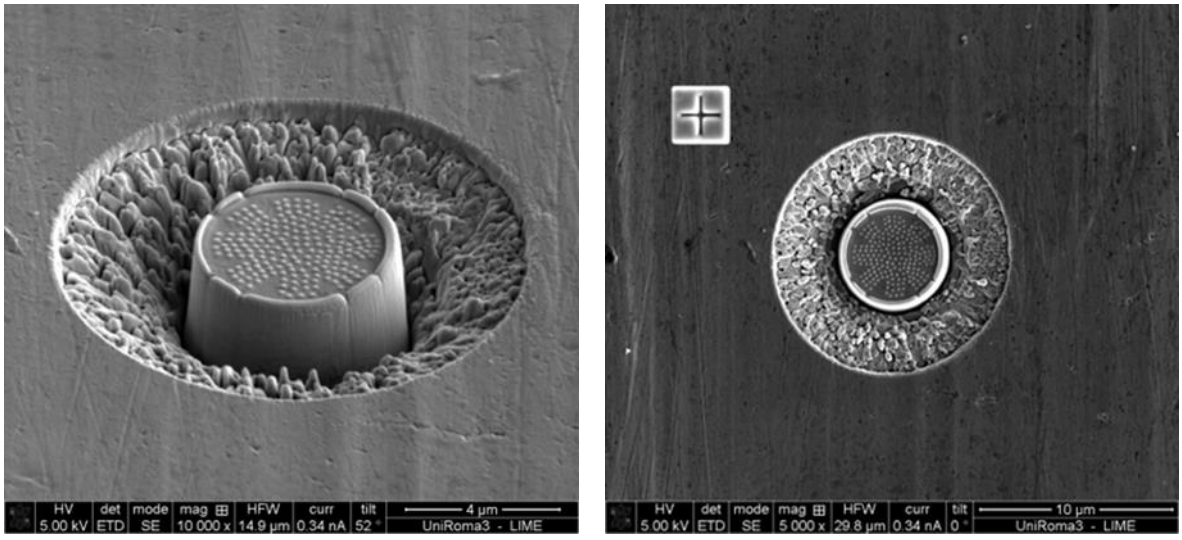


Figura 112 Confronto tra micrografie SEM acquisite a 52° e 0°. Nella prima immagine la WD varia con la quota mentre nella seconda immagine è costante.

In Figura 112 vengono confrontate due micrografie acquisite rispettivamente nella configurazione a 52 gradi e a 0 gradi. In condizioni di lavoro ideali, sarebbe sufficiente acquisire un'unica micrografia. Tuttavia il fascio elettronico è soggetto a deriva, a causa di fattori, inevitabili, quali la polarizzazione del campione e l'instabilità delle lenti elettromagnetiche. È quindi opportuno acquisire immagini ruotando la scansione del fascio lungo ciascuna direzione scelta. Sulla superficie del campione sono depositati, con fascio

elettronico (5.0 kV, 0.17 nA), tre strutture di platino. Il primo è composto da una serie di marker il cui movimento è analizzato dall'analisi DIC per valutare il rilassamento del materiale. La condizione necessaria è che i marker contrastino sufficientemente con la superficie del campione, e nel caso in esame il platino risulta contrastare in modo adeguato con la superficie del campione. In questo lavoro, volendo evidenziare il confronto con il metodo hole drilling che impiega l'uso di estensimetri, i marker sono stati disposti similmente alla configurazione delle rosette estensimetriche, ed allo stesso tempo in modo non ordinato, per evitare il rischio di errori sistematici da cui potrebbe esser affetta la correlazione DIC.

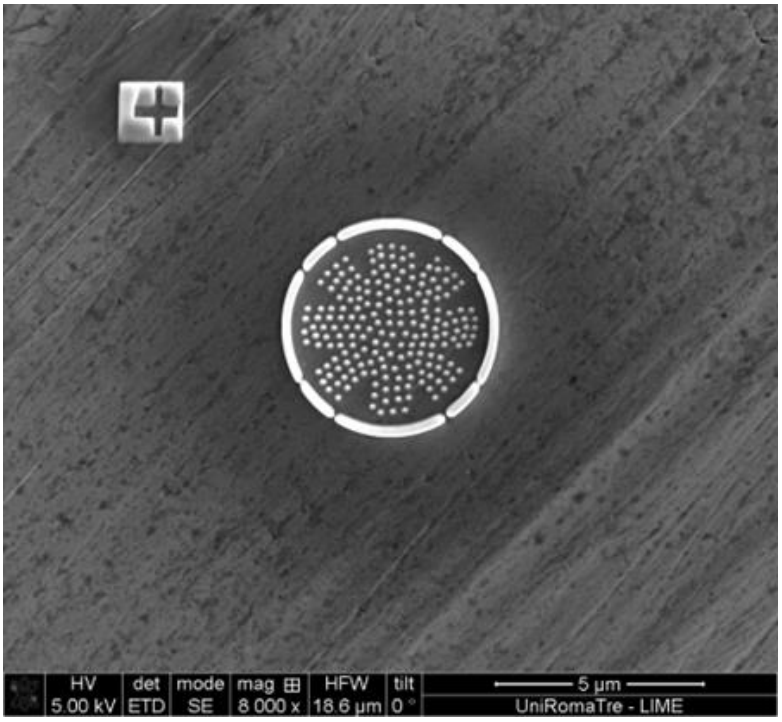


Figura 113 Modelli di platino depositati con fascio elettronico depositati all'inizio della procedura. Il rilassamento dell'area di interesse è realizzata tramite asportazione del volume toroidale attorno all'anello di protezione ed è valutata grazie al movimento relative dei marker dell'area centrale.

Il secondo modello è rappresentato da un anello che racchiude l'area dei marker, e il suo compito è di protezione da fenomeni di rideposizione durante il processo di

microlavorazione FIB. La corona di protezione impedisce inoltre al fascio ionico di danneggiare la parte superiore della struttura, facendogli mantenere per tutta la durata del test la forma cilindrica, condizione necessaria per una corretta analisi agli elementi finiti (FEA). Al contrario del metodo precursore la corona circolare ha una forma spezzata per offrire il minor ostacolo possibile al libero rilassamento della struttura. Il terzo modello di platino è rappresentato da un immagine di riferimento che serve per la calibrazione dello strumento. La posizione del riferimento viene memorizzata su un file immagine per entrambe i fasci ionico ed elettronico. Prima di effettuare ogni operazione, i fasci sono calibrati in modo tale che il riferimento si trovi nella stessa esatta posizione. Questa procedura corregge il disallineamento del fascio ionico, permettendo ripetibilità della lavorazione ad ogni ciclo, ed il disallineamento del fascio elettronico, consentendo di acquisire immagini che possano esser confrontate solo per il movimento relativo dei marker. Nella configurazione a 0°, prima e dopo ogni ciclo lavorazione, e dopo la calibrazione del fascio con la correzione del disallineamento, vengono acquisite immagini SEM ad alta risoluzione, ruotando la direzione di scansione del fascio elettronico lungo ogni direzione per cui si desidera valutare lo stress residuo. In questo lavoro sono analizzate la direzione parallela alla direzione di laminazione, la direzione perpendicolare alla stessa e la direzione intermedia tra le due. Sono quindi acquisite immagini effettuando due rotazioni positive di 45°. Una rotazione negativa di 90° è effettuata al termine del ciclo per riportare il fascio nella posizione iniziale per l'inizio del ciclo successivo. Dopo la rotazione che riporta lo stage a 52° e dopo la correzione del disallineamento del fascio ionico, viene effettuata l'asportazione controllata di materiale secondo un modello di forma toroidale, di dimensioni 8 micron per il diametro esterno e 3 micron per quello interno. Si è scelto di realizzare test con una media di dieci cicli di lavorazione, ognuno dei quali caratterizzato da un asportazione di alcune decine di nm di materiale (corrente ionica 30kV e 48pA).

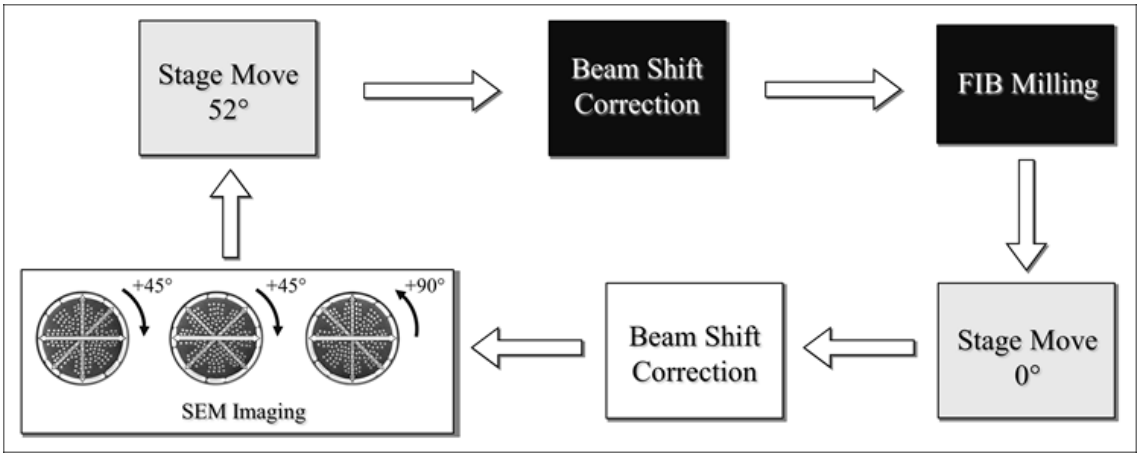


Figura 114 Diagramma della fase ciclica del metodo Rosetta Micrometrica. Viene messo in evidenza il blocco relative all'acquisizione delle micrografie SEM alternate alla rotazione del fascio elettronico, per studiare il rilassamento del materiale lungo tre diverse direzione, 0°, 45° e 90°.

Il diagramma di flusso in Figura 114 schematizza la ripetizione ciclica del metodo. Il risultato della prima parte del test, composta da cicli di rimozione di volume con fascio ionico e di acquisizione di immagini con fascio elettronico, è una sequenza di micrografie ad alta risoluzione della testa del struttura cilindrica che si è progressivamente formata. Tramite la correlazione digitale d'immagini è messa a confronto la struttura ad ogni relativa rimozione del vincolo che la costringeva. Per l'analisi DIC, la superficie in esame è divisa in subdomini il cui centro è indicato da un marker nella Figura 116. La scelta del numero, della dimensione e della disposizione spaziale dei sub-domini è a discrezione dell'operatore, in funzione della risoluzione e del tempo totale di lavoro. La correlazione permette di studiare il movimento relativo di marker posti al centro di ogni sub-dominio e quindi di valutare il rilassamento della struttura partendo dalla realizzazione di una mappa bidimensionale degli spostamenti.

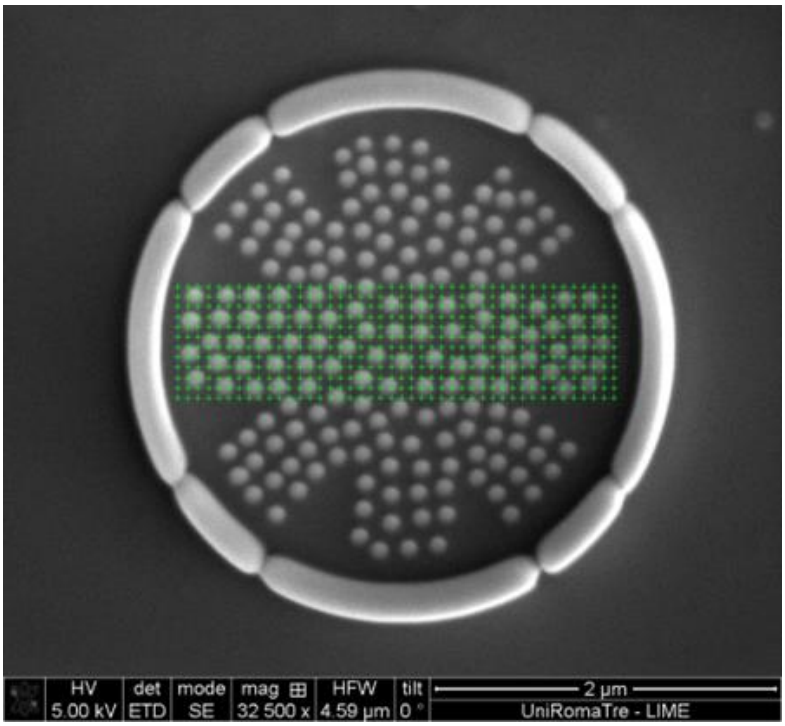


Figura 115 Disposizione dei marker che individuano il centro dei subdomini in cui è divisa l'area di interesse per l'analisi DIC. La correlazione digitale consente di seguire il movimento dei marker, dando informazione del rilassamento del materiale.

La correlazione digitale di micrografie ad alta risoluzione è effettuata con il programma Matlab®, tramite l'utilizzo della funzione di libreria *cpcorr*. L'aver acquisito un set di immagini per ogni direzione per cui si vuole studiare il rilassamento consente di porre l'attenzione solo al movimento dei marker lungo l'asse x, ed è quindi sufficiente analizzare solo la fascia centrale. Le proiezioni degli spostamenti sull'asse x di marker lontani dall'asse sarebbero quantitativamente poco significative a fronte di elevati tempi di lavoro complessivi. Data la dimensione del pillar, di diametro 3 micron, la ma trice di sub-domini utilizzata è di 12 x 44. Ogni sub-dominio ha un area di 15 x 15 pixel2. La tecnica consente una risoluzione dell'ordine di 1/1000 pixel. Come mostrato in Figura 117 sono stati eseguiti inizialmente quattro test posizionando l'asse β parallelamente alla direzione di laminazione. Per verifica del metodo, sono poi stati eseguiti altri quattro test ruotando la configurazione di 90°. In seguito alla rotazione è l'asse α a trovarsi disposto parallelamente alla direzione di laminazione.

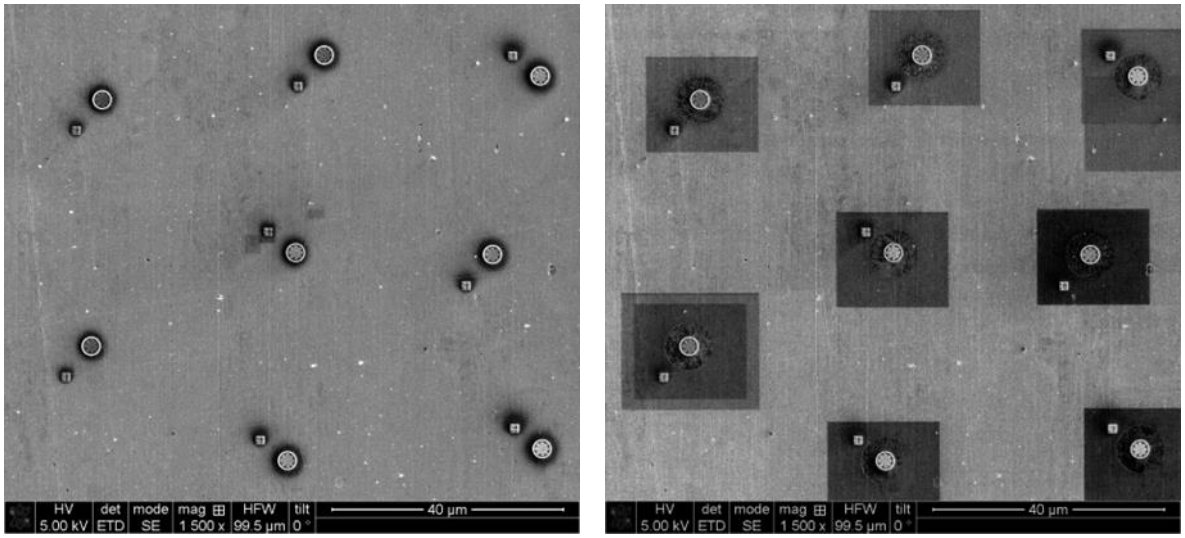


Figura 116 Numerosità dei test eseguiti. Quattro prove sono disposte lungo la direzione di laminazione e quattro lungo la direzione perpendicolare. Per ciascuna prova la tensione residua è analizzata lungo tre direzioni.

29 Il caso di studio B

Il materiale in esame è un lamierino magnetico impiegato come costituente dei pacchi statorici e rotorici delle macchine elettriche come generatori, motori, trasformatori. Il lamierino, di spessore 0.4 mm, è costituito da acciaio al silicio con grani orientati (GOS) e sono prodotti tramite tecnologie che riguardano l'impiego di inibitori di crescita del grano quali MnS e AlN. Si tratta di acciai ipoeutettoidici al silicio (3%) con percentuali minori di altri alliganti (2%Mn, 0.5%Cu, 0.3%Cr,…). Dopo la fusione, le bramme vengono laminate a caldo per 30-40 volte e a freddo per 50-70 volte. La laminazione a caldo viene effettuata in modo continuo da due postazioni che comprimono la lamiera e da altre sette che la rifiniscono. Lo spessore si riduce quindi dai 250mm iniziali a circa 2.5mm. Le lamine dopo ogni passaggio vengono nebulizzate con acqua in modo da abbassare la loro temperatura da quella ≥ 970°C (di laminazione a caldo) a circa ≤ 600°C dove vengono avvolte in bobine. Successivamente i lamierini subiscono una laminazione a freddo intermedia per

ridurre lo spessore fino a 0.75-0.80mm per poi essere sottoposti a ricottura. Tale trattamento viene effettuato a temperature di 800-820°C in modo continuo in un forno a torre. Una miscela di idrogeno e azoto è impiegata per ridurre l'ossidazione superficiale dei pezzi durante il processo assicurando nello stesso tempo una decarburazione ad un livello finale inferiore dello 0.003% in peso. Durante la decarburazione anche il Si presente nella lega ed il ferro tendono a diffondere e quando reagiscono con l'ossigeno presente in superficie formano ossidi di Si e Fe come la Fayalite (Fe2SiO4) che bloccano il processo. Con la laminazione a freddo finale si raggiunge infine, in un solo passaggio, lo spessore definitivo che può variare tra 0.27 e 0.50 mm a seconda delle specifiche richieste. Dopo la pulizia e la rifinitura delle bobine di lamiera (trimming), viene applicato un rivestimento di MgO, trattato successivamente in forno elettrico. Qui l'ossido di magnesio depositato reagisce con lo SiO2 presente sulla superficie formando un glass film isolante di forsterite (2Mg·SiO2) di spessore circa 0.05-2µm che, oltre ad una funzione di primo isolamento serve come "bondcoat" per il rivestimento successivo che consiste in un film di fosfati di alluminio e magnesio (Al2H2PO4). In fase di preparativa del campione, lo strato di ossido è stato asportato dal provino mediante lappatura manuale eseguita con soluzione diamantata di dimensione 1µm.

Le caratteristiche meccaniche del materiale in esame sono state misurate tramite nanoindentazione (Nano Indenter G200 – Agilent technologies) secondo il metodo proposto da Oliver and Pharr method [8, 9] in accorordo con la norma ISO standard 14577-1-2. La misurazione è stata effettuata con la modalità CSM (continuous stiffness measurement) utilizzando un penetratore Berkovich la cui funzione d'area è stata calibrata precedentemente su di un campione certificato di silice fusa. Il valore del modulo elastico, mediato in un intervallo di affondamento 300÷500nm, è 229,2 ± 7,9.

30 Il calcolo delle tensioni residue

Nel caso di un campione omogeneo e isotropo sottoposto a stato di tensioni residue equibiassiali il valore delle tensioni residue è calcolabile a partire dalla deformazione di rilassamento misurata tramite la seguente relazione:

$$s = -\frac{E}{(1-u)} \cdot De \tag{52}$$

con E modulo elastico, ν coefficiente di poisson e $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ direzioni principali di tensione.

La precedente però non è immediatamente applicabile nel metodo proposto in quanto non si ha, nella maggior parte dei casi, un rilassamento completo degli stress sulla superficie di misura. Il rilassamento è, infatti, misurato sulla testa di un pillar che è realizzato scavando una corona circolare nel materiale, e che è quindi libero di rilassarsi in superficie ma resta vincolato alla base. Nel calcolo del valore medio di stress residuo se ne tiene conto introducendo un fattore correttivo *A:*

$$\bar{\sigma} = -\frac{E}{(1-\upsilon)} \cdot \varepsilon(h) \cdot \frac{1}{A(h)} \tag{53}$$

Il valore di *A* è ricavato da analisi agli elementi finiti, simulando la rimozione progressiva di un volume toroidale da una struttura, a cui è applicato uno stress noto.

Per una trattazione più approfondita del fattore *A* si rimanda alla trattazione fornita nei precedenti articoli degli stessi autori, in cui si ottiene che la condizione di completo rilassamento della struttura, condizione per cui si può assumere *A* costante e unitario, è raggiunta per un valore di affondamento, normalizzato rispetto al diametro del pillar, $h/d = 0{,}25$.

Considerando il valore del rilassamento in corrispondenza di questo specifico affondamento

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon\Big|_{0,25} \tag{54}$$

la tensione media si riduce di nuovo alla:

$$\tilde{\sigma} = -\frac{E}{(1-\upsilon)} \cdot \tilde{\varepsilon} \tag{55}$$

Assumendo ancora *A* unitario, se si applicasse il metodo ad un materiale caratterizzato da tensioni residue non equibiassiali e le cui direzioni delle tensioni principali non siano note a priori è possibile definirne completamente lo stato tensionale, modulo e direzione delle σ_1 σ_2, utilizzando le:

$$\sigma_1 = \frac{E}{2} \cdot \left[\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta}{1-\upsilon} + \frac{1}{1+\upsilon} \sqrt{2(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\gamma)^2 + 2(\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\beta)^2} \right] \tag{56}$$

$$\sigma_2 = \frac{E}{2} \cdot \left[\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta}{1-\upsilon} - \frac{1}{1+\upsilon} \sqrt{2(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\gamma)^2 + 2(\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\beta)^2} \right]$$

Dove α, β e γ sono le tre direzioni, sfasate di 45° tra loro, secondo cui esegue la misura, e φ è l'angolo che le direzioni della tensione principale σ_1 e σ_2 formano rispettivamente con le direzioni α e β.

E' necessario fare una precisazione sull'angolo φ. Poiché $tg\delta = tg(\delta + \pi)$ l'angolo non risulta univocamente determinato. Per capire in quale quadrante cadono le σ, occorre considerare la tangente dell'angolo ausiliario ψ:

$$tg\psi = \frac{2\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta} \tag{57}$$

L'angolo φ è determinato dal segno del numeratore *N* e del denominatore *D* dell'espressione precedente:

$$\left.\begin{matrix} N > 0 \\ D > 0 \end{matrix}\right\} \varphi = \frac{1}{2}\left(0° + |\psi|\right) \tag{58}$$

$$\left.\begin{matrix} N > 0 \\ D < 0 \end{matrix}\right\} \varphi = \frac{1}{2}\left(180° - |\psi|\right)$$

$$\left.\begin{matrix} N < 0 \\ D < 0 \end{matrix}\right\} \varphi = \frac{1}{2}\left(180° + |\psi|\right)$$

$$\left.\begin{matrix} N<0 \\ D>0 \end{matrix}\right\} \varphi = \frac{1}{2}\left(360° - |\psi|\right)$$

31 Risultati

Sono realizzate inizialmente quattro prove posizionando il campione in modo che l'asse β sia parallelo alla direzione di laminazione e l'asse α sia perpendicolare alla stessa.

Le immagini ottenute dalla sessione FIB-SEM vengo elaborate con il software *Matlab*, ed in particolare con la funzione di libreria *cpcorr*. L'analisi DIC viene realizzata su di una griglia di 12 x 44 sub-domini, ciascuno di dimensione 15 x 15 pixel^2.

I rilassamenti relativi ε_α e ε_β, in funzione del rapporto h/d, sono riportati in Figura 118.

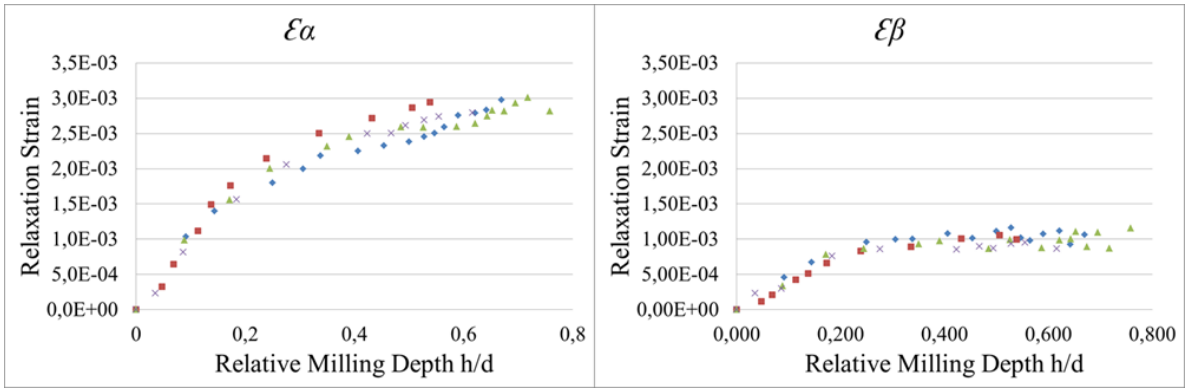


Figura 117 Deformazione Ɛ in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione β sia coincidente con la direzione di laminazione.

Con lo scopo di validare il metodo il campione viene ruotato di 90° ed i test vengono ripetuto. Ora è l'asse α ad essere parallelo alla direzione di laminazione, mentre l'asse β è perpendicolare alla stessa.

I rilassamenti relativi ε_{α}^{*} e ε_{β}^{*}, in funzione del rapporto h/d, sono riportati in Figura 119.

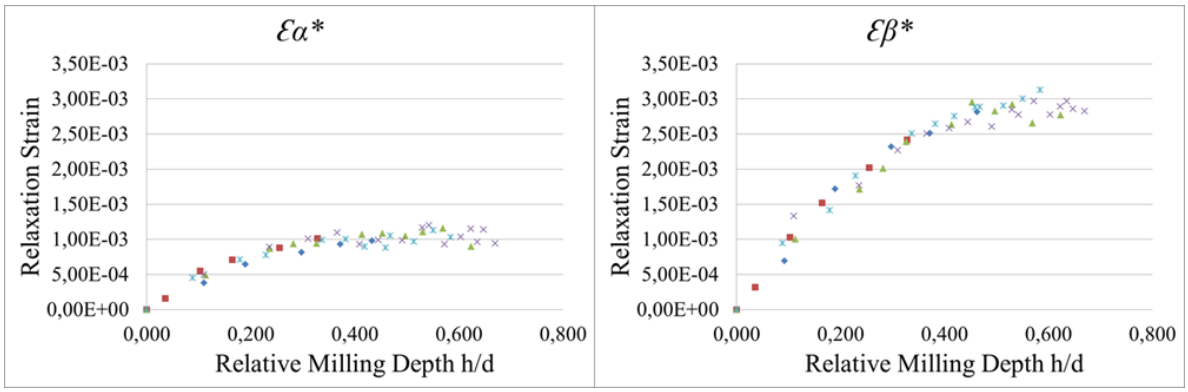


Figura 118 Deformazione Ɛ in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione α* sia coincidente con la direzione di laminazione

La rimozione del vincolo che costringe la struttura, genera una deformazione relativa lungo l'asse di laminazione pari a circa un terzo rispetto alla direzione perpendicolare.

Per valutare modulo e direzione delle tensioni principali è analizzata anche la direzione γ inclinata di 45° rispetto alla direzione α.

Il rilassamenti relativi ε_{γ}, in funzione del rapporto h/d, sono riportati in Figura 120.

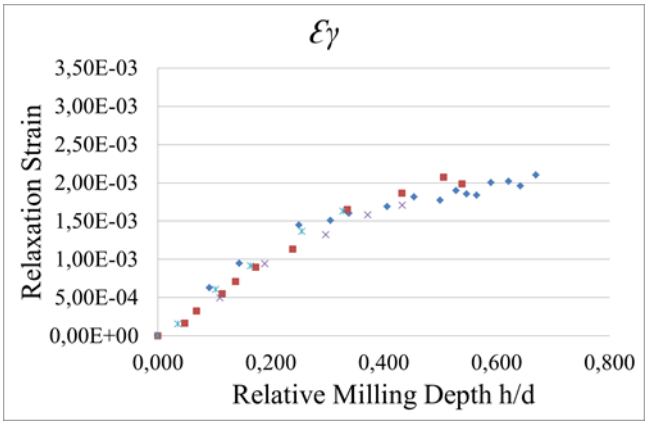


Figura 119 Deformazione Ɛ in funzione dell'affondamento relativo h/d misurata lungo la direzione g. I diversi colori riferiscono a diversi test. Per tutti i test risulta che la direzione g è inclinata di 45° rispetto alla direzione di laminazione

Dall'interpolazione dei valori si ricava che le Ɛ relative all'affondamento relativo h/d=0,25 valgono:

	ε_α (0°)	ε_β (90°)	ε_γ (45°)
$\varepsilon\big\|_{0,25}$	$1{,}975\cdot10^{-3}$	$0{,}852\cdot10^{-3}$	$1{,}291\cdot10^{-3}$

Tabella 4 Deformazione Ɛ in corrispondenza dell'affondamento relativo 0,25, quota in cui si ha il completo rilassamento

Applicando le (5) si ottengono i valori in modulo dello stato tensionale del materiale, dalle (6) e (7) si ricavano le direzioni principali di tensione. Nella tabella 2 sono riportati i valori di σ_1 e σ_2 e dell'angolo φ. Nelle tabelle 3 e 4 gli stessi valori relativi alle misure eseguite dopo la rotazione.

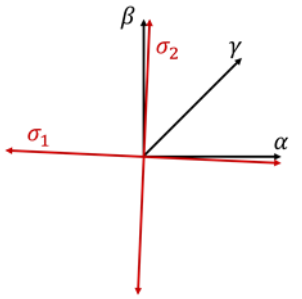
σ1	-537,322 MPa	
σ2	-326,475 MPa	
ψ	-6°	
$\varphi = \frac{1}{2}\left(360° - \lvert\psi\rvert\right)$	177°	

Tabella 5 Modulo e direzione della tensione residua principale. Con uno scarto di 6°, dovuto al non perfetto allineamento iniziale della prova, la prima e la seconda direzione principale coincidono rispettivamente con la perpendicolare e la parallela alla direzione di laminazione.

	ε_α^* (90°)	ε_β^* (180°)	ε_γ^* (135°)
$\varepsilon^*\big\vert_{0,25}$	$0{,}861 \cdot 10^{-3}$	$1{,}997 \cdot 10^{-3}$	$1{,}269 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6 Deformazione Ɛ in corrispondenza dell'affondamento relativo della campagna di test ruotati rispetto ai precedenti.

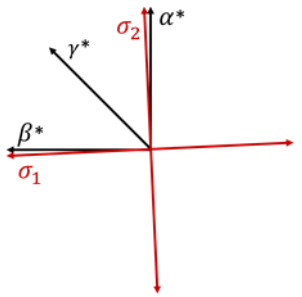
σ1*	-544,878 MPa	
σ2*	-328,470 MPa	
ψ	8°	
$\varphi^* = \frac{1}{2}\left(180° + \lvert\psi\rvert\right)$	94°	

Tabella 7 Modulo e direzione della tensione residua principale. Test ruotato. Con uno scarto di 8°, dovuto al non perfetto allineamento iniziale della prova, la prima e la seconda direzione principale coincidono rispettivamente con la perpendicolare e la parallela alla direzione di laminazione

Per utilizzare le formule semplificate, con il fattore *A* unitario, è necessario raggiungere il completo rilassamento della struttura scavata. La condizione è soddisfatta per un affondamento tale che il rapporto h/d sia maggiore o uguale a 1. Dalle simulazioni agli elementi finiti si è ottenuto che la stessa assunzione può essere fatta per un affondamento pari a 0,25. È sufficiente quindi raggiungere un affondamento *h* minore rispetto ai 3

micron, dimensione del diametro *d* del pillar. Si è scelto quindi di raggiungere, con i dieci step di milling di cui è composto ogni test, un affondamento tale che h/d < 1, guadagnando in termini di risoluzione nella costruzione delle curve di ε ed in tempo complessivo di lavoro.

Si nota un aumento della deviazione standard dei valori di Ɛ verso rapporti di h/d > 0,5. Questo è dovuto ad effetti di rideposizione del materiale eroso e disperso nel vuoto della camera del FIB, che inevitabilmente coinvolge anche la zona analizzata per l'analisi DIC. Il fenomeno è arginato, per gli step iniziali e limitato per gli step finali, dall'utilizzo della corona di protezione. La corona circolare ha la forma spezzata in modo da non offrire resistenza al libero rilassamento della struttura.

In accordo con i risultati ottenuti in letteratura, lo stato tensionale misurato sulla superficie del laminato è di compressione. Il valore di stress misurato è in accordo con simili misure effettuate con il metodo dell'hole drilling presenti in letteratura [39]. È tuttavia evidente come il metodo proposto consenta, nella realizzazione del profilo dei valori misurati, una risoluzione, anche in termini di affondamento, notevolmente superiore. Mentre nel caso dell'hole drilling la risoluzione in affondamento è del mm, il metodo MRCM permette di affondare di poche decine di nanometri per ogni ciclo di misura.

La scelta delle direzioni da analizzare è solamente un compromesso con i tempi totali di lavoro. È quindi dimostrato come con un singolo test sia possibile analizzare completamente lo stato tensionale del sistema individuando il modulo e le direzioni delle tensioni principali.

32 Conclusioni sul metodo sviluppato

Lo scopo principale di questo lavoro è stato quello di validare la tecnica innovativa del multidirectional ring core milling (MDRCM).

Con l'utilizzo della tecnica MDRC si è potuto discriminare diversi valori di stress residuo lungo diverse direzioni, riuscendo a caratterizzare a pieno il campo tensionale del materiale

con un solo singolo test. La procedura, che può raggiungere la durata di diverse ore, è completamente autogestita dallo strumento, FIB-dual beam, grazie alla realizzazione di uno script, realizzato ad hoc dagli stessi autori di questo lavoro. Il punto di forza dell'automazione è rappresentato dalla realizzazione di una procedura di correzione dello disallineamento progressivo dei fasci. La correzione sistematica sia del drift ionico che di quello elettronico permette una precisione sub-nanometrica sia nella lavorazione meccanica di asportazione del volume toroidale di costrizione, sia nell'acquisizione delle micrografie SEM e rispettivamente consente una sensibilità sub-nanometrica sia nella quantità di materiale asportato, sia nella valutazione del rilassamento della struttura.

La facoltà di poter variare dimensione del pillar, numero di cicli eseguiti, l'affondamento relativo di ogni ciclo, il numero e l'orientazione delle direzioni da analizzare, consente si adattare al meglio la misura alle peculiarità del materiale che deve essere analizzato (monofase, multifase, rivestimenti sottili, presenza di difetti, presenza di interfacce, ecc). Una ulteriore implementazione del metodo proposto in questo lavoro è la possibilità di realizzare più test in serie ed in modo completamente automatico, riuscendo così ad analizzare diverse zone del materiale. Lo svolgimento del multi test permette ad esempio di realizzare un profilo di n misure e valutare il gradiente di stress residuo attraverso l'interfaccia di un accoppiamento, o realiazzare una rosa di misure intorno ad una singolarità, come un difetto, o studiare con un solo test lo stato tensionale di un materiale multifasico.

33 Le aberrazioni delle lenti elettromagnetiche e l'implementazione del metodo per la correzione del disallineamento dei fasci

In linea di principio un microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico qualora si usasse luce con lunghezza d'onda bassissima. Poiché però i normali dispositivi ottici non deviano gli elettroni, si ricorre a lenti elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione. Notoriamente questo tipo di lenti sono molto meno performanti delle lenti in vetro che si usano per deviare i fasci di luce in un microscopio ottico, e se in questi le aberrazioni sono facilmente

corrette, non altrettanto accade per le lenti elettrostatiche e magnetiche. Viene di seguito riportata una trattazione delle aberrazioni che affliggono le lenti del microscopio a scansione con lo scopo di metter in luce la difficoltà sia della messa a fuoco che, soprattutto, il mantenimento delle condizioni ottimali di lavoro nel tempo.

In riferimento alla Figura 120 gli elettroni con traiettorie adiacenti all'asse ottico ($\alpha \cong 0$) rappresentano l'oggetto come una immagine con corretta posizione, forma e dimensione. Gli elettroni le cui traiettorie invece si discostano dall'asse ottico ($\alpha > 0$) non portano al fuoco alla corretta posizione, a causa di una sfocatura che prende il nome di *aberrazione*. Visto però che la quantità di corrente nella sonda aumenta con α, è evidente che la questione porta alla necessità di trovare un equilibrio accettabile, considerando anche, come detto in precedenza, che le aberrazioni proprie di queste lenti non possono essere corrette come accade per le lenti ottiche.

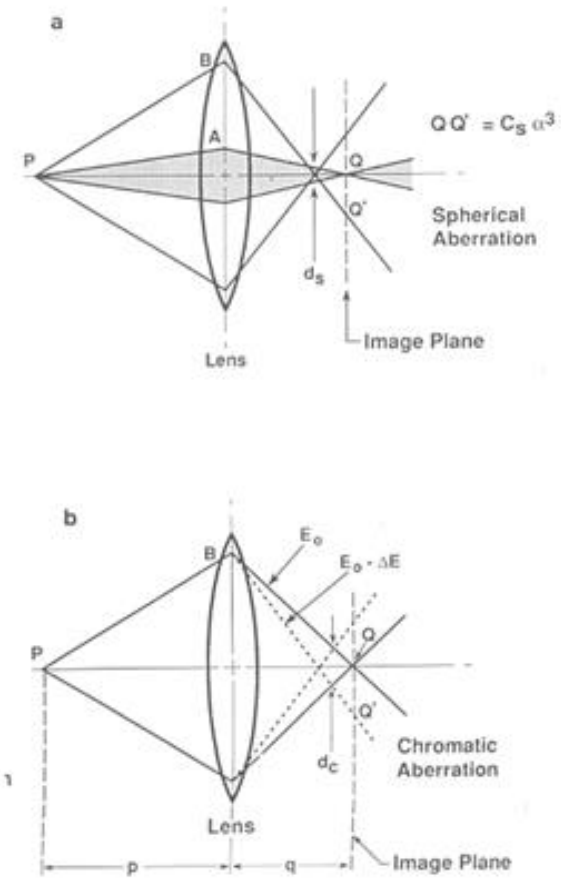


Figura 120 Aberrazione sferica (a), aberrazione cromatica (b)

Aberrazione sferica. L'aberrazione sferica si manifesta perché gli elettroni che si distanziano dall'asse ottico subiscono una curvatura della traiettoria molto più marcata rispetto a quelli che se ne sono discostati meno. Nella Figura 120 (a) l'asse z della colonna del SEM è posto orizzontalmente. Gli elettroni emergono dal piano oggetto, punto P, e, incontrando la lente nel punto A, vengono focalizzate nel punto Q, piano dell'immagine. Le traiettorie degli elettroni che si discostano dall'asse, e che incontrano la lente nel punto B, sono deviati con un angolo maggiore, convergono in un punto precedente al punto Q e di nuovo divergono fino ad incontrare il piano dell'immagine nel punto Q'. Questo accade perché il campo magnetico tra le espansioni polari non è uniforme (Figura 122) e le traiettorie esterno sono deviate più energicamente.

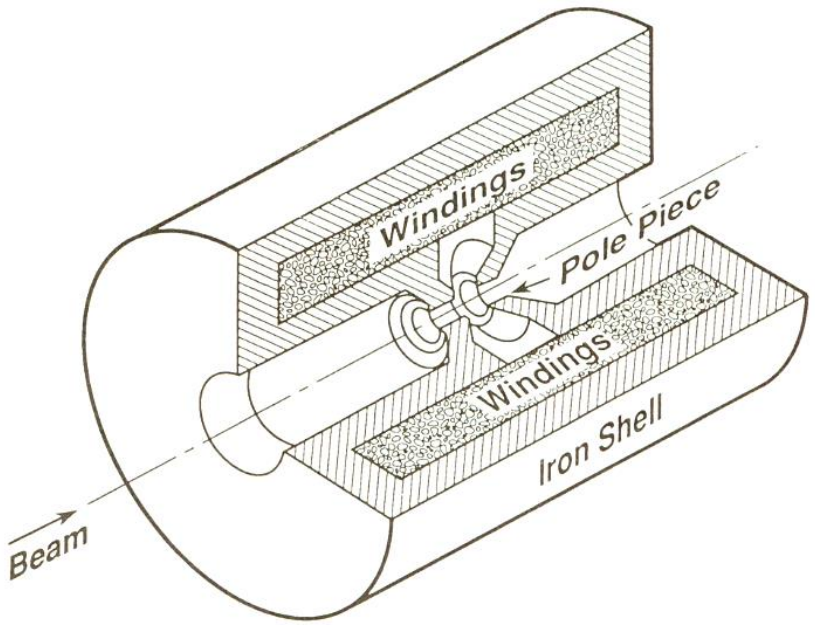


Figura 121 Una lente rotazionalmente simmetrica in cui le spire sono all'interno del mantello di ferro e il campo è prodotto tra l'intervallo tra le espansioni polari

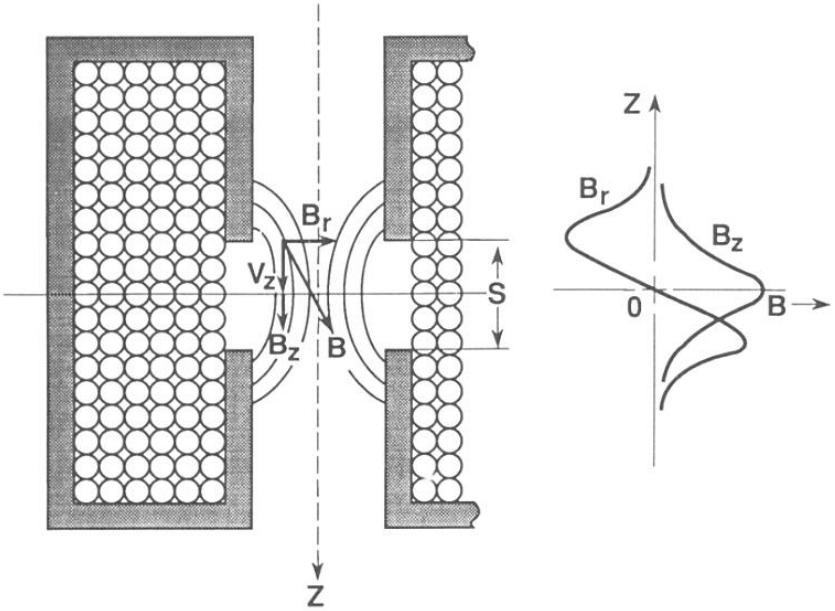


Figura 122 Rappresentazione del flusso magnetico B nella lente

Ciò causa un allargamento della dimensione 2QQ' dell'immagine del punto P. L'immagine più piccola del punto P si verifica invece più in avanti del piano QQ' ad una altezza chiamata *cerchio di minima confusione.* L'aberrazione è misurata in termini di diametro del cerchio d_S

$$d_S = \frac{1}{2} C_S \alpha^3 \tag{59}$$

dove C_S è il coefficiente di aberrazione sferica, un parametro proprio della lente, e α è l'angolo di convergenza formato da BQ e l'asse ottico. C_S misura generalmente 2cm, pochi millimetri nel caso di lenti per la modalità di acquisizione immagini in immersione. Le lenti nella colonna SEM sono sempre convergenti e quindi l'aberrazione sferica non può essere compensata con una combinazione di lenti convergenti divergenti come per i sistemi ottici. L'unico modo per ridurre d_S è ridurre α con una apertura, ma questo deve essere fatto con la consapevolezza che ciò comporta una riduzione di corrente della sonda.

Aberrazione cromatica. Anche una variazione nell'energia E_0 del fascio di elettroni provoca una variazione nella deviazione della traiettoria degli elettroni con conseguente focalizzazione in punti diversi del punto P. In Figura 120 (b) è mostrato come un ΔE negativo porta a una immagine del punto P ingrandita a 2QQ' nel piano dell'immagine

Il diametro d_C del disco di minima confusione che si forma davanti al piano QQ' è

$$d_C = C_C \alpha \frac{\Delta E}{E_0} \tag{60}$$

Dove Cc è il coefficiente di aberrazione cromatica, α è l'angolo di convergenza e $\frac{\Delta E}{E_0}$ è il rapporto della variazione nell'energia del fascio elettronico. Generalmente il valore di C_C è simile al valore di C_S, anche se è variabile con le condizioni di esercizio. All'aberrazione cromatica contribuiscono sia variazioni della tensione di accelerazione che della corrente di alimentazione delle lenti.

Astigmatismo. Le lenti reali non hanno una perfetta simmetria rotazionale. Errori della lavorazione meccanica, inomogeneità nel metallo, asimmetria negli avvolgimenti, aperture sporche, discostano la lente dalla forma ideale. Se una lente ha una simmetria ellittica piuttosto che circolare il punto oggetto non verrà focalizzato, anche considerando assenza delle aberrazioni cromatica e sferica (Figura 123), in un punto ma piuttosto in due segmenti. Le traiettorie degli elettroni emergenti dal punto oggetto appartenenti ai due piani ortogonali vengono deviate in modo differente e non convergono in un punto sul piano dell'immagine ma individuano due segmenti. L'effetto percepito è quello di un allungamento dell'immagine in due direzioni ortogonali quando si passa dal sotto fuoco al sopra fuoco.

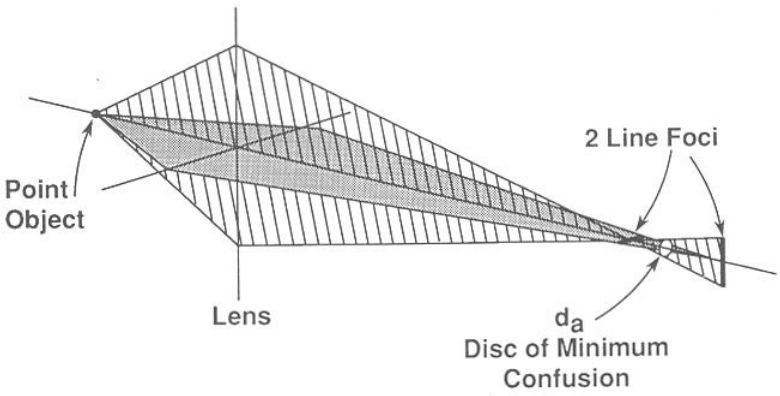


Figura 123 Rappresentazione dell'origine dell'astigmatismo

L'astigmatismo può essere corretto con lo Stigmatore, che è generalmente un ottupolo di piccole spire elettromagnetiche, che genera un ulteriore campo magnetico.

Da quanto esposto risulta evidente che non è sufficiente operare una sola volta sulla messa a fuoco del SEM, ma che caratteristiche le lenti, del fascio elettronico e la presenza di interferenze esterne quali campi magnetici, fluttuazioni della tensione di alimentazione e variazione di temperatura, provochino un fisiologico disallineamento nel tempo, che deve essere costantemente compensato. Inoltre spostamenti del cross over sono legati alla condizione di esercizio della sorgente, all'emissione che necessita di un certo tempo per stabilizzarsi. Nell'utilizzo con operatore del SEM il riallineamento del fascio elettronico è lasciato alla sensibilità dell'utilizzatore. Nel funzionamento automatico invece lo strumento deve essere in grado di compensare autonomamente. La necessità di un perfetto allineamento durante tutta la procedura, che può arrivare a durare alcune ore, è assolutamente essenziale per eseguire l'elaborazione DIC. Per rendere questo possibile il programma scritto da D. De Felicis prevede che il riallineamento sia eseguito con l'ausilio di una immagine di riferimento, la cui posizione, sia nell'inquadratura elettronica che ionica, è memorizzata e richiamata ad ogni ciclo. Il riportare l'immagine di riferimento nella stessa posizione sullo schermo, comporta l'aver corretto la deviazione dei fasci. Nella medesima procedura anche la deviazione dell'astigmatismo, rispetto al valore iniziale, viene resettato.

La procedura di allineamento sviluppata da D. De Felicis, è stata resa più efficiente apportando delle modifiche e di seguito viene riportata una sequenza semplificata dei comandi per la correzione del drift ionico.

Nella versione implementata, il primo passaggio è il *match* dell'immagine di riferimento, che restituendone come output le coordinate x y. A questo punto viene corretto il disallineamento con il comando

setbeamshift (shiftX + referencepositionX - X), (shiftY + referencepositionY - Y)

che devia il fascio ionico (elettronico) dalla attuale posizione di una quantità pari alla differenza tra le coordinate in cui si vuole sia posizionata l'immagine di riferimento [*shiftX + referencepositionX; shifty + referencepositionY*] e le coordinate in cui questa è stata individuata dal *match*.

L'implementazione rispetto al precedente metodo, adottato nella procedura di D. De Felicis, che è quello proposto dal produttore del software per il controllo del FIB dual beam, è rappresentato dal fatto che la posizione del fascio al termine di ogni allineamento viene memorizzato, con il comando *getbeamshift,* aggiornando le variabili ausiliarie [*shiftX*; *shiftY*] per essere utilizzate nella procedura di allineamento del ciclo successivo.

Sperimentalmente l'allineamento eseguito con queste coordinate permette una eccellente stabilità nel tempo evitando il sistematico disallineamento del fascio che affligge la proceduraoriginaria, suggerita dal produttore dello strumento, che non essendo pensato per una ripetizione *n*-ciclica suggerisce l'utilizzo del comando *getbeamshift* all'inizio di ogni ciclo, non tenendo conto del disallineamento che accade nell'intervallo tra due cicli.

34 Implementazione all'uso dei pattern

L'aver utilizzato lo script del precedente metodo solo come, grande, fonte di ispirazione, e l'aver scritto una nuova sequenza di comandi oltre ad aumentare i gradi di libertà della procedura del calcolo degli stress residui con la possibilità di analizzare qualsiasi direzione, ha permesso anche l'implementazione di sequenze applicabili anche allo script precursore, rendendolo più robusto (come per la correzione del beamshift) e più performante. Un altro sviluppo ha riguardato il metodo di realizzazione delle strutture in

platino. Nel precedente metodo un anello continuo veniva depositato a protezione di un disco pochi nanometri di platino su cui erano eseguiti dei fori. Sia la deposizione che, ovviamente, la realizzazione dei fori erano eseguiti con fascio ionico.

Le limitazioni nel procedere in questo modo sono due:

- la deposizione e, soprattutto, la realizzazione dei fori con fascio ionico è una azione aggressiva che influisce sulle condizioni della superficie che si vuole analizzare
- il disco e, soprattutto, l'anello protettivo rappresentano una costrizione al libero rilassamento della struttura

Questi problemi sono stati superati cmodificando la deposizione di platino in modo da:

- costruire una struttura di protezione spezzata e realizzare una superficie contrastata attraverso la deposizione di gocce di platino, per offrire una minima costrizione al libero rilassamento
- utilizzare il, meno invasivo, fascio elettronico per la deposizione del platino, non essendo più necessario combinare la realizzazione dei fori.

La forma spezzata della corona di protezione non risulta vulnerabile alla nube di rideposizione in quanto lo spessore è stato studiato tale che il vortice che in esso si crea impedisce il passaggio di materiale volatile.

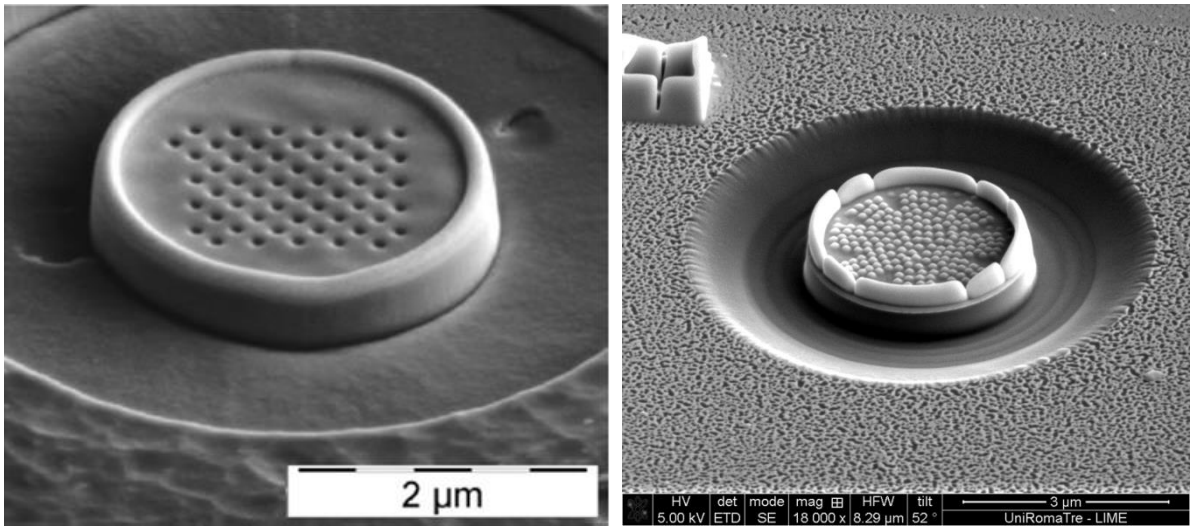


Figura 124 Confronto tra le due strutture di platino. Precedente metodo a sinistra, nuovo metodo adestra

35 Bibliografia

[24] A. Korsunsky, M. Sebastiani, E. Bemporad, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2393–2403

[25] M. Sebastiani, C. Eberl, E. Bemporad, G. M. Pharr, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 7901– 7908

[26] A.M. Korsunsky, M. Sebastiani, E. Bemporad. Materials Letters 63 (2009) 1961–1963

[27] Residual stress Part 2 – Nature and origins. P.J. Withers and H.K.D.H. Bhadeshia Materials Science and Technology April 2001 Vol. 17 pag 366-375

[28] H.K.D.H. Bhadeshia, ASM International. Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel

[29] C.M. Sonsino, International Journal of Fatigue Volume 31, Issue 1, January 2009, Pages 88-101

[30] L. Fratini, S. Pasta, A.P. Reynolds International Journal of Fatigue Volume 31, Issue 3, March 2009, Pages 495-500

[31] Schiffbauer JD, Xiao S., Palaios. 2009;24(9):616-26

[32] M. Boniardi, C. Tagliabue R. Venturini. La Metallurgia Italiana. Novembre Dicembre 2006 pag 53-60

[33] F.A. Kandil, J.D. Lord, A.T. Fry, P.V. Grant. NPL, February 2001

[34] P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia. Materials science and technology April 2001

[35] J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia. Science and Technology April 2001 Vol. 17 pag 355-365

[36] ASTM E2860 - 12 Standard Test Method for Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction for Bearing Steels

[37] ASTM Standard E 837 - Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method

[38] K.Masláková, F.Trebuňa, P.Frankovský, M.Binda. Procedia Engineering, Volume 48, 2012, Pages 396-401

[39] F. Trebuna, F. Simcak, M. Bursak, J. Bocko, P. Sarga, M. Pastor, P. Trebuna. ISSN 0543-5846 METABK 46 (1) 41-46 (2007)

36 Appendice C – Script

```
#Parametri da impostare
#####################################
Diam_Pillar=3
Num_Images=10
Num_Cicli=15
Z =0.01
#####################################
D=Diam_pillar
                                # 3 se 28pA
                                # 4 se 28pA
                                # 5 se 48pA
                                # 6 se 93pA
                                # 8 se 0.46nA
                                # 9 se 0.92nA
setaperture 3
sleep 500
visualmatch=0
setbeamrot 0
clear
sleep 500
setprimbeam 1
setactiveview 1
setctrlbeam 1
setmag 30000 / D
a=-3
esetspot a
stagemove t, 0
sleep 1000
ehfw=(4096/dacppm) *D/3
dialog 0,"", "Set e-voltage 5KV (performed for most applications)
#Eucentric must be at 15000x at least."
setmag 30000 / D
a=-3
esetspot a
getbeamshift
shiftXstart = xbeam
shiftYstart  = ybeam
sleep 500
```

```
insert 3
sleep 3000
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 1000, 0
dialog 0,"","focus the image DON'T CHANGE MAG, Check Pt dept warm, Choose the
position of the pillar and focus the e-image"
patternfile C:\Program Files\FEI\AutoFIB\data\scripts\daniele\PatternCerchio-3.ptf
mill
clear
patternfile C:\Program Files\FEI\AutoFIB\data\scripts\daniele\PatternPuntini-3.ptf
mill
clear
patternfile C:\Program Files\FEI\AutoFIB\data\scripts\daniele\PatternCroce-3.ptf
mill
clear
retract 3
sleep 1000
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
setmag mag*hfwratio
getmag
emag = mag
setmag mag*3.25
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 1000, 0
Dialog 0,"", "Center the pillar by moving the stage (don't shift image). Adjust
brightness and contrast for image acquisition, then press OK"
getdetbrightness tiltzerobright
getdetcontrast tiltzerocontrast
egetwd ebeamwd
tiltzerowd = ebeamwd
getstig
tiltzerostigx = xstig
tiltzerostigy = ystig
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
```

```
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
setmag mag*hfwratio
getmag
emag = mag
setmag mag*1.0
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 1000, 0
dialog 0,"", "Locate a window exactly on the reference. Then press Ok"
getscan
if (res=0) alfa=256
if (res=1) alfa=512
if (res=2) alfa=1024
pixelsize=hfw/alfa
MisuratiltX =(Xsize - Xstart)*pixelsize
MisuratiltY =(Ysize - Ystart)*pixelsize
Xt = xstart * pixelsize
Yt = ystart * pixelsize
Xt=-(hfw / 2)+ Xt
Yt= (vfw / 2) - Yt
tfiducialpositionX = Xt + (misuratiltX/2)
tfiducialpositionY = Yt - (misuratiltY/2)
vbsubimage = 500
vbleftx = Xt
vbtopy =  Yt
vbsizex = MisuratiltX
vbsizey = MisuratiltY
vbmonitor = 1
run monitorwait.sps
grabframe 0, 0, 512, 442, 2, 1000, 0
threshold=0.5
match subimage500.bmp
getbeamshift
setbeamshift  (xbeam + tfiducialpositionx - x), (ybeam + tfiducialpositiony - y)
grabframe 0, 0, 512, 442, 2, 1000, 0
match subimage500.bmp
getbeamshift
setbeamshift  (xbeam + tfiducialpositionx - x), (ybeam + tfiducialpositiony - y)
grabframe 0, 0, 512, 442, 2, 1000, 0
```

```
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
setmag mag*hfwratio
getmag
emag = mag
setmag mag*3.25
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
egetwd tiltzerowd
setdetbrightness tiltzerobright
setdetcontrast tiltzerocontrast
A=1
K=1
Images360:
grabnframes 32, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (360000+A)
A=A+1
K=K+1
if (K < (Num_Images+1)) goto Images360
setbeamrot 45
B=1
K=1
Images45:
grabnframes 32, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (45000+B)
B=B+1
K=K+1
if (K < (Num_Images+1)) goto Images45
setbeamrot 90
C=1
K=1
Images90:
grabnframes 32, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (90000+C)
C=C+1
K=K+1
if (K < (Num_Images+1)) goto Images90
```

```
setbeamrot 0
sleep 500
stagemove t, 52
sleep 1000
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 1000, 0
dialog 0,"", "if the pillar is not centered the eucentric is not enought."
egetwd ebeamwd
tiltwd = ebeamwd
getstig
tiltstigx = xstig
tiltstigy = ystig
setactiveview 2
setprimbeam 0
clear
#settaggio ion magnification =10.000x
setmag mag*1.0
bitmap C:\Program Files\FEI\AutoFIB\data\scripts\daniele\cross.bmp,-6.3,5.8,-4.7,4.2
bitmap1key = patkey
grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
Dialog 0,"", " shift the reference cross in the yellow overlay, adjust brightness
and contrast for ion image acquisition, then press OK"
grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
getbeamshift
ionshiftx = xbeam
ionshifty = ybeam
getpatternrect x1,y1,x2,y2,bitmap1key
ifiducialpositionX = (x1+x2)/2
ifiducialpositionY = (y1+y2)/2
ifiducialwidth = (x2-x1)
ifiducialheight = (y1-y2)
vbsubimage = 601
vbleftx = x1
vbtopy =y1
vbsizex = ifiducialwidth
vbsizey = ifiducialheight
vbmonitor = 1
run monitorwait.sps
clear
#ion drift correction
setactiveview 2
```

```
setctrlbeam 0
setprimbeam 0
threshold=0.5
grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
match subimage601.bmp 0.5,0.5
#getbeamshift (NO)
#dialog 0,"fiducial X e Y, X e Ybeam, X e Y", ifiducialpositionX,ifiducialpositionY,xbeam ,ybeam,x,y
setbeamshift  (ionshiftx + ifiducialpositionX - x), (ionshifty + ifiducialpositionY - y)
#threshold=0.5
#grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
#match subimage601.bmp 0.5,0.5
#getbeamshift
#dialog 0,"fiducial X e Y, X e Ybeam, X e Y", ifiducialpositionX,ifiducialpositionY,xbeam ,ybeam,x,y
#setbeamshift  (xbeam + ifiducialpositionX - x), (ybeam + ifiducialpositionY - y)
if (result=0) dialog 0,"Drift correction failure", "The procedure will be terminated"
if (result=0) goto end:
getbeamshift
ionshiftx = xbeam
ionshifty = ybeam
setactiveview 2
setprimbeam 0
setprimbeam 0
patternfile C:\Program Files\FEI\AutoFIB\data\scripts\daniele\CoronaCircolare.ptf
sleep 1000
grabframe 0, 0, 1024, 884,2,2000,0
Dialog 0,"", "Center pattern with the ring, CHECK DWELL TIME. if you refocus the i-beam,
be aware that you could lose the e-focus. Then press OK"
mill
sleep 200
W=0
Ciclo=1
PositionC:
setactiveview 1
setprimbeam 1
setctrlbeam 1
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
```

```
setmag mag*hfwratio
getmag
emag = mag
setmag mag*1.5
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
ebeamwd = tiltwd
esetwd ebeamwd
xstig = tiltstigx
ystig = tiltstigy
setstig xstig, ystig
W=W+1
grabnframes 64, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (W)
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
setmag mag*hfwratio
getmag
emag = mag
setmag mag*1.0
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
stagemove t, 0
sleep 500
ebeamwd = tiltzerowd
esetwd ebeamwd
xstig = tiltzerostigx
ystig = tiltzerostigy
setstig xstig, ystig
sleep 1000
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 2000, 0
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
setmag mag*hfwratio
```

```
getmag
emag = mag
setmag mag*1.0
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
sleep 200
setdetbrightness tiltzerobright
setdetcontrast tiltzerocontrast
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 2000, 0
threshold=0.5
match subimage500.bmp
if (result=0) dialog 0,"Drift correction failure", "The procedure will be terminated"
if (result=0) goto end:
getbeamshift
setbeamshift  (xbeam + tfiducialpositionx - x), (ybeam + tfiducialpositiony - y)
setmag emag*1.0
setdetbrightness tiltzerobright
setdetcontrast tiltzerocontrast
grabframe 0, 0, 1024, 884, 2, 2000, 0
threshold=0.5
match subimage500.bmp
getbeamshift
setbeamshift  (xbeam + tfiducialpositionx - x), (ybeam + tfiducialpositiony - y)
sleep 100
setHFW=D * 4.97333
getmag
setmag mag
hfw=4096/dacppm
hfwratio=hfw/setHFW
setmag mag*hfwratio
getmag
emag = mag
setmag mag*3.25
hfw = 4096/dacppm
vfw= 3536/dacppm
sleep 200
setdetbrightness tiltzerobright
setdetcontrast tiltzerocontrast
K=1
Images360tris:
```

```
grabnframes 32, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (360000+A)
A=A+1
K=K+1
if (K < (Num_Images+1)) goto Images360tris
setbeamrot 45
K=1
Images45tris:
grabnframes 32, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (45000+B)
B=B+1
K=K+1
if (K < (Num_Images+1)) goto Images45tris
setbeamrot 90
K=1
Images90tris:
grabnframes 32, 0, 0, 1024, 884, 2, 100, 0
saveimage (90000+C)
C=C+1
K=K+1
if (K < (Num_Images+1)) goto Images90tris
setbeamrot 0
if (Ciclo = Num_Cicli) goto PositionD
Ciclo = Ciclo+1
sleep 500
stagemove t, 52
sleep 1000
# ion drift correction
setactiveview 2
setctrlbeam 0
setprimbeam 0
#settaggio ion magnification =10.000x
setmag mag*1.0
threshold=0.5
grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
match subimage601.bmp 0.5,0.5
#getbeamshift (NO)
#dialog 0,"fiducial X e Y, X e Ybeam, X e Y", ifiducialpositionX,ifiducialpositionY,xbeam ,ybeam,x,y
setbeamshift  (ionshiftx + ifiducialpositionX - x), (ionshifty + ifiducialpositionY - y)
#threshold=0.5
```

```
#grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
#match subimage601.bmp 0.5,0.5
#getbeamshift (tolto solo questo xbeam e ybeam NO)
#dialog 0,"fiducial X e Y, X e Ybeam, X e Y", ifiducialpositionX,ifiducialpositionY,xbeam ,ybeam,x,y
#setbeamshift  (xbeam + ifiducialpositionX - x), (ybeam + ifiducialpositionY - y)
if (result=0) dialog 0,"Drift correction failure", "The procedure will be terminated"
if (result=0) goto end:
getbeamshift
ionshiftx = xbeam
ionshifty = ybeam
grabframe 0,0,280,240,2,2500,0
mill
sleep 3000
goto PositionC
PositionD:
clear
dialog 0,"Message", "End of work"
end:
```

37 Indice delle figure

Figura 96 Convergenza del fascio elettronico 106
Figura 97 Rappresentazione schematica del microscopio elettronico a scansione..... 108
Figura 98 Relazione tra fascio elettronico e pixel dello schermo su cui viene presentata la micrografia 109
Figura 99 Interazione tra il fascio elettronico ed il campione. Generazione dei diversi segnali 110
Figura 100Configurazione duale FIB SEM [31] 113
Figura 101 Interazione tra il fascio ionico e il campione. Il modello di collisioni a cascata 118
Figura 102 Micrografia acquisita con fascio elettronico SE..... 119
Figura 103 Micrografia acquisita con fascio ionico ISE 119
Figura 104 Influenza dei canali atomici nella generazione di segnali 120
Figura 105 Ion milling. Cross section per la misura delle spessore di un rivestimento 121
Figura 106 Ion channeling 122
Figura 107 Rappresentazione schematica del metodo Hole Drilling. Rimozione del materiale con fascio ionico ed acquisizione di micrografie con fascio elettronico 126
Figura 108 Rappresentazione schematica del metodo Hole Drilling. Valutazione del rilassamento tramite correlazione digitale di immagini e correlazione con l'affondamento 127
Figura 109 Applicazione del metodo per il calcolo degli stress residui in prossimità di difetti all'interfaccia tra Zirconia e ceramica di una protesi dentale 130
Figura 110 Schematizzazione della camera interna del FIB. In azzurro il cannone elettronico e in rosso quello ionico. La figura mostra l'aberrazione da cui è affetta l'acquisizione delle immagini a causa donfigurazione dello stage ruotato a 52° 132
Figura 111 La figura mostra come la configurazione dello stage ruotato a 0° consenta di acquisire immagini con una, minima e trascurabile, variazione della working distance... 133
Figura 112 Confronto tra micrografie SEM acquisite a 52° e 0°. Nella prima immagine la WD varia con la quota mentre nella seconda immagine è costante..... 133
Figura 113 Modelli di platino depositati con fascio elettronico depositati all'inizio della procedura. Il rilassamento dell'area di interesse è realizzata tramite asportazione del volume toroidale attorno all'anello di protezione ed è valutata grazie al movimento relative dei marker dell'area centrale..... 134
Figura 114 Diagramma della fase ciclica del metodo Rosetta Micrometrica. Viene messo in evidenza il blocco relative all'acquisizione delle micrografie SEM alternate alla rotazione del fascio elettronico, per studiare il rilassamento del materiale lungo tre diverse direzione, 0°, 45° e 90°. 136
Figura 115 Disposizione dei marker che individuano il centro dei subdomini in cui è divisa l'area di interesse per l'analisi DIC. La correlazione digitale consente di seguire il movimento dei marker, dando informazione del rilassamento del materiale. 137
Figura 116 Numerosità dei test eseguiti. Quattro prove sono disposte lungo la direzione di laminazione e quattro lungo la direzione perpendicolare. Per ciascuna prova la tensione residua è analizzata lungo tre direzioni..... 138
Figura 117 Deformazione Ɛ in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione β sia coincidente con la direzione di laminazione. 142

Figura 118 Deformazione Ɛ in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione α* sia coincidente con la direzione di laminazione 143
Figura 119 Deformazione Ɛ in funzione dell'affondamento relativo h/d misurata lungo la direzione g. I diversi colori riferiscono a diversi test. Per tutti i test risulta che la direzione g è inclinata di 45° rispetto alla direzione di laminazione 144
Figura 120 Aberrazione sferica (a), aberrazione cromatica (b) 148
Figura 121 Una lente rotazionalmente simmetrica in cui le spire sono all'interno del mantello di ferro e il campo è prodotto tra l'intervallo tra le espansioni polari 149
Figura 122 Rappresentazione del flusso magnetico B nella lente 150
Figura 123 Rappresentazione dell'origine dell'astigmatismo 152
Figura 124 Confronto tra le due strutture di platino. Precedente metodo a sinistra, nuovo metodo adestra 154

38 Appendice B - CSM and DCM-Express Nanoindentation Mapping on Lithium/Polymer Battery Composites

(Agilent Technologies, Inc. 2013 Published in USA, November 5, 2013 5991-3519EN)

CSM and DCM-Express Nanoindentation Mapping on Lithium/Polymer Battery Composites

Application Note

M. Sebastiani[1], F. Massimi[1], R. Moscatelli[1], Edoardo Bemporad[1]
D. Rosato[2], H.-Y. Amanieu[2,3]

Introduction

The main purpose of this work is to investigate the mechanical properties of a lithium rechargeable battery cathode [1–3] by using both the classic XP CSM and the new DCM Express Test method. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis is used as a support to understand the obtained results and gain information on the differences between the two adopted nanoindentation methods.

In particular, the attention is focused on the analysis of the mechanical and elastic properties of new generation lithium/polymer electrodes, with the final aim of correlating the life cycle and the number of charge and discharge cycles with the mechanical properties of the electrodes.

Using the an improved grid nanoindentation method [4–6], it was possible to perform a statistical deconvolution of the mechanical properties and to understand which and how many heterogeneous material phases are there and how they interact between themselves. A last aspect of interest, related to the lithium/polymer batteries, is to investigate the mutual mechanical interaction among the different components, in order to gain information on the correlation between chemical and mechanical properties.
A lithium/polymer battery [1–3] is made of lithium-polymer conductive composite materials, obtained by embedding lithium salt solutions in opportune polymeric matrix. The polymeric cells have a flexible sheet structure, so external pressure is not needed since the electrode sheets and the separator (dielectric) are laminated one on top of the other. This kind of batteries has the significant advantage to be realized in any form or dimension and, since the lack of usefulness of any metal container, they could be lighter and shaped to fill the space reserved to it. An example of a cathode's microstructure is reported in Figure 1a.

However, the main critical issue related to the functional behavior of such devices is intrinsically related to the strong difference, in terms of mechanical properties, between the two main components of the composite material.

In view of this, evaluating the mechanical properties of such materials, by using proper nano-mechanical testing, is extremely important.

In this work, mechanical properties have been investigated by the use of an improved statistical nanoindentation method, which is described in the next chapter. The developed procedures allows for the accurate determination of the elastic and plastic properties of each single phase, together with a careful analysis of the gradients of the same properties within single particles, an aspect which becomes more important when analysing the mechanical property loss after several charge/discharge cycles.

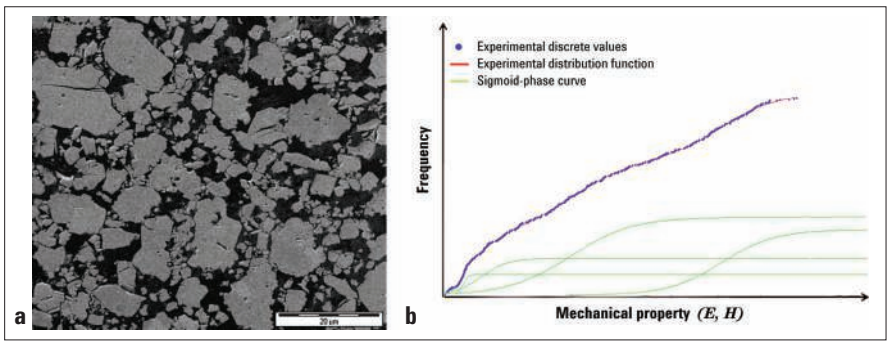


Figure 1. (a) Example of a microstructure of a lithium/polymer battery cathode. (b) Principle of property deconvolution using the Cumulative Distribution Function (CDF).

[1] University of Rome "Roma TRE", Engineering Department, Italy
[2] Robert Bosch GmbH
[3] Duisburg Essen University

Agilent Technologies

Statistical Nanoindentation Method

The statistical (or grid) nanoindentation method was originally proposed for cement-based materials [4]. The method consists of the realization of grids of hundreds of indentation tests, coupled with a statistical analysis (deconvolution) of either the elastic modulus or hardness data for the identification of the different mechanical phases and their distribution over the sampled area.

The deconvolution process is applied to the Cumulative Distribution Function (CDF) of obtained data, and used to get the weighted sum of hoarded curves that best fit the empirical cumulative probability distribution.

A generic cumulative distribution function (CDF) is given by:

$$F(x) = \sum_{J=1}^{n} f_J D_J(x); \qquad \text{j=1,n}$$

where $D_j(x)$ is the hoarded probability distribution of the j phase :

$$D_j(X) = \frac{i}{N} - \frac{1}{2N} \quad \text{with i Є [1,N]}$$

being: $\sum_{J=1}^{n} f_J = 1$

There are 3n-1 unknowns which are calculated imposing that the theoretical function has a minimal square deviation compared with the empirical cumulative probability curve showed from the indentation tests :

$$(\mu_J, s_J, f_J) \text{ from min } \sum_{i=1}^{m} \frac{(F_i - F(x_i))^2}{m}; \quad \text{i=1,m}$$

where F_i are the empirical values of the cumulative probability corresponding to the i-class.

The principle of the method is reported in Figure 1b.

Using the cumulative function is extremely useful when the number of phases in the material under investigation is mostly unknown; in fact, when the cumulative experimental function is built, it is possible to find the polynomial that best fits the cumulative curve (see Fig.1). The number of the phases can be correlated to the polynomial order of the CDF function which best fit the experimental cumulative curve. In particular, if ***n*** is the polynomial order of the CDF, the number of real phases will be equal to ***n-2*** (i.e. the number of flexes).

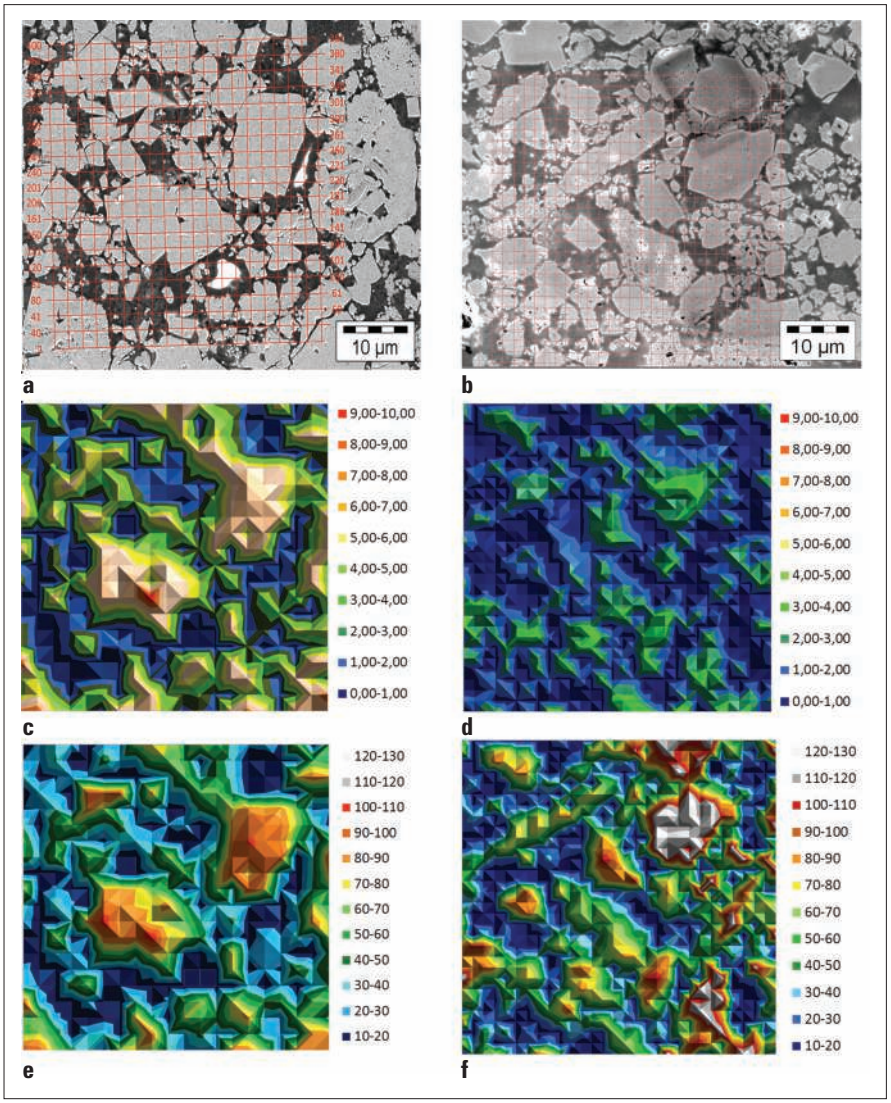


Figure 2. (a) XP-CSM Nanoindentation Grid. (b) DCM Express Nanoindentation Grid. (c) XP CSM Standard – Hardness [GPa], calculated at depth 100 nm. (d) DCM Express – Hardness [GPa]. (e) XP CSM Standard – Modulus [GPa], calculated at depth 100 nm. (f) DCM Express – Modulus [GPa].

Experimental Details

A Lithium-ion battery cathode, composed by a mixture of active particles ($LiMn_2O_4$) and carbon black in a polymeric matrix of Polyvinylidene fluoride (PVDF), was embedded in epoxy and mirror polished before mechanical testing. The cathode thickness is about 150 µm. Lithium particles, exhibit significant variance in their size and internal porosity, as shown in Fig.2; this leads to a different response in terms of mechanical properties.

The methodology that was developed in this work is mostly based on the combined and synergic application of several experimental techniques, i.e.:

- Scanning Electron Microscopy (SEM) morphological analysis before and after nanoindentation testing
- Nanoindentation tests with standard XP CSM mode and DCM Express Test mode
- Improved Statistical analysis, consisting of:
  - 2D mapping of mechanical properties (Elastic Modulus E, Hardness H)

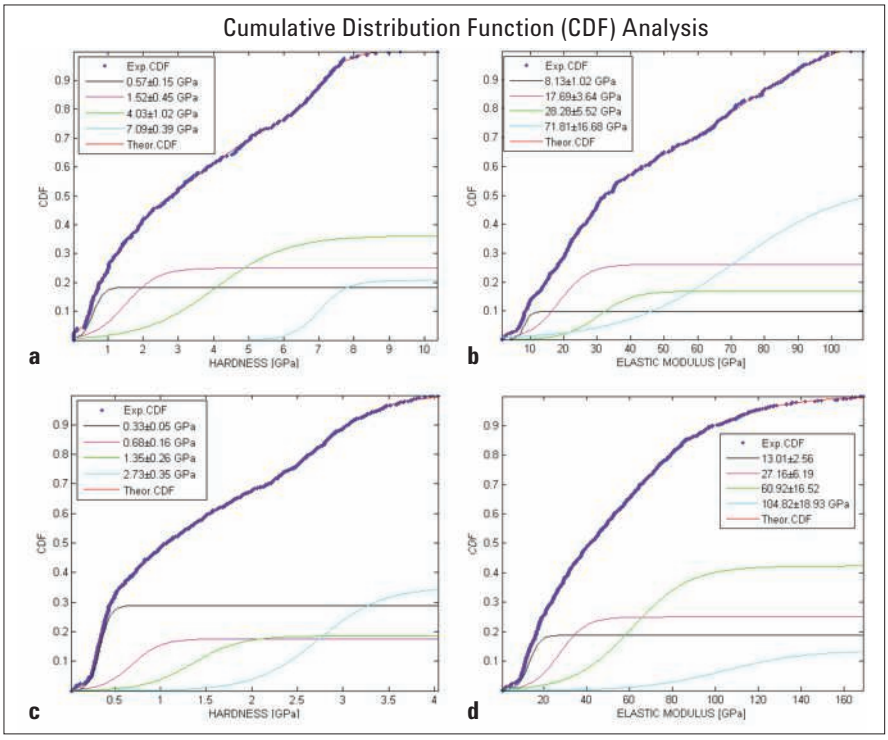


Figure 3. (a) CDF analysis (for the hardness) on 400 indents obtained by the conventional CSM method at 100 nm depth. (b) CDF analysis (for the elastic modulus) on 400 indents obtained by the conventional CSM method at 100 nm depth. (c) CDF analysis (for the hardness) on 900 indents obtained by the DCM Express method at 80 nm depth. (d) CDF analysis (for the elastic modulus) on 900 indents obtained by the DCM Express method at 80 nm depth.

– Deconvolution of the cumulative distribution functions (CDF) for the analysis of single-phase mechanical properties

The deconvolution process is performed using a Matlab-based routine.

XP CSM tests were performed using a Berkovich tip, with a frequency of 45 Hz, amplitude of oscillation 2 nm, constant strain rate of 0.05 s-1, maximum penetration depth 150 nm (which roughly corresponds to 1.0 µm of lateral dimension of indents). In this way, the results allows for the statistical analysis of obtained data at different penetration depths.

A grid of 20 x 20 indentations was realized, being the spacing between indents is fixed at 10 µm. In this way, any mutual interaction among contiguous indentation marks can be assumed to be negligible. Shallower indentations would be required in case of a finer mesh. A full week-end session was required to complete one single matrix (400 indents).

DCM ultrafast tests were performed by using the Agilent Express Test method and a Berkovich tip, by fixing a maximum depth of 80 nm and a spacing of 1.5 µm and an area of analysis of 50 x 50 µm^2. Six different matrices were performed in a single session (roughly two hours to realize more than 5000 indents).

The instrument was completely re-calibrated (area function and frame stiffness) before and after testing, by performing a series of indentations on a certified amorphous fused silica reference sample.

Detailed microstructural and compositional observation of the same areas of the tests were finally performed by SEM analysis.

Results and Discussions

The obtained mechanical maps (Fig.2c–f) show a good representation of the actual microstructure and phase distribution, in comparison with the SEM images (Fig. 2a–b). After a careful analysis of both the load-displacement curves and the SEM images, all the out-of-range tests were clearly correlated to the presence of micro-cracks or porosity in correspondence of the indentations.

The CSM approach mode used in the tests with the XP head is useful to highlight that the mechanical maps at the three different depths (50, 100, 150 nm) show, with qualitative agreement, different values of hardness and elastic modulus. This is due to the effects of the surrounding compliant matrix on the stiffer particles

Modulus and hardness values increase (in average) with decreasing indentation depth when looking at the CSM data.

The gradients of hardness and modulus over a single particle are reduced with decreasing penetration depth. This is a direct consequence of the relevance of the edge effects, which obviously are reduced as the penetration depth is reduced.

Using the XP CSM method it is possible to choose, for the calculation of the average value of Hardness and Elastic Modulus, the range of displacement into the surface. In this work the ranges selected are 45–55, 95–105 and 145–155. This method permit to discriminate the artifacts of the roughness effects, that affect the lower displacement, or the substrate influence, that affect the higher displacement. This second effect is particularly significant in the evaluation of the Elastic Modulus that is a massive property.

However, using the CSM data resulted to be not sufficient in order to get reliable deconvolution of the actual mechanical properties, due to the limited number of valid tests that can be obtained in a reasonable time.

The use of the Express Test method was then required in order to gain more reliable information on the single-phase hardness and modulus.

With this in mind, the optimization of the CDF results in the identification of 4 most representative phases (see Figure 3):

- A phase representing the lithium particles (the higher values of hardness and the lower values of elastic modulus)

- A phase representing the matrix (the lower values of hardness and the higher values of elastic modulus)

These first two peaks are characterized by a relatively small standard deviation, as a direct suggestion that they really represent the properties of the two main constituents

- Two phases representing the matrix influence for the smaller particles, the edge effect, the defects in the particles (the intermediate values) and roughness effects.

These last two peaks are characterized by a relatively higher standard deviation, as a direct suggestion that they represent the properties of various artefacts.
It is interesting to note how the Elastic modulus value achieved with the DCM Express Test is higher than the values obtained with the XP CSM, due to the higher strain rate applied during indentation and the viscoelastic properties of the polymer matrix.

Conclusion

The use of Express Test nanoindentation testing is extremely useful to identify the single-phase mechanical properties and their spatial distribution in lithium/polymer battery composites.

Careful mapping of elastic modulus and hardness, together with robust statistical analysis allows for a reliable analysis of the microstructural/mechanical features of such materials.

The effects of applied strain rate and the selection of the optimal penetration depth for lithium/polymer heterogeneous materials is possible by the comparison between XP CSM and DCM Express nanoindentation mapping results.

References

[1] P. Kurzwell, K. Brandt, Secondary batteries – Lithium rechargeable systems, (2007).

[2] J. Zhu and K. Zeng, Electrochimica Acta, 15:52–59, 2012.

[3] J. Vetter, P. Novak, M.R Wagner, C. Veit, K.-C. Muller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche – Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. J Power Sources, 147:269–281, 2005.

[4] G. Constantinides, F.J. Ulm, J. Mech. Phys Solids 55 (2007) 64–90.

[5] M. Vandamme, F.J. Ulm, P. Fonollosa, Cement Concr. Res. 40 (2010) 14–26.

[6] M. Vandamme, F.J. Ulm, Cement and Concrete Research 52 (2013) 38–52.

Nanomeasurement Systems from Agilent Technologies

Agilent Technologies, the premier measurement company, offers high-precision, modular nanomeasurement solutions for research, industry, and education. Exceptional worldwide support is provided by experienced application scientists and technical service personnel. Agilent's leading-edge R&D laboratories ensure the continued, timely introduction and optimization of innovative, easy-to-use nanomeasure system technologies.

www.agilent.com/find/nano

Americas

Canada	(877) 894 4414
Latin America	305 269 7500
United States	(800) 829 4444

Asia Pacific

Australia	1 800 629 485
China	800 810 0189
Hong Kong	800 938 693
India	1 800 112 929
Japan	0120 (421) 345
Korea	080 769 0800
Malaysia	1 800 888 848
Singapore	1 800 375 8100
Taiwan	0800 047 866
Thailand	1 800 226 008

Europe & Middle East

Austria	43 (0) 1 360 277 1571
Belgium	32 (0) 2 404 93 40
Denmark	45 70 13 15 15
Finland	358 (0) 10 855 2100
France	0825 010 700*
	*0.125 € / minute
Germany	49 (0) 7031 464 6333
Ireland	1890 924 204
Israel	972-3-9288-504/544
Italy	39 02 92 60 8484
Netherlands	31 (0) 20 547 2111
Spain	34 (91) 631 3300
Sweden	0200-88 22 55
Switzerland	0800 80 53 53
United Kingdom	44 (0) 118 9276201

Other European Countries:
www.agilent.com/find/contactus

Product specifications and descriptions in this document subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Published in USA, November 5, 2013
5991-3519EN

Agilent Technologies

39 Appendice D - Articolo Metodo della Rosetta Micrometrica per la misura multidirezionale degli stress residui tramite tecnologia a fascio ionico focalizzato

(AIM La Metallurgia Italiana n. 11-12/2014)

Metodo della Rosetta Micrometrica per la misura multidirezionale degli stress residui tramite tecnologia a fascio ionico focalizzato.

F. Massimi, M. Sebastiani, D. De Felicis, E. Bemporad

In questo lavoro è presentato un metodo innovativo per il calcolo dello stato tensionale residuo di un materiale. Il metodo, denominato Rosetta Micrometrica (Micrometric Rosette, MR), applica i cui principi validati in precedenti pubblicazioni degli stessi autori [12,13,14], e consiste nell'utilizzo combinato del fascio ionico focalizzato (FIB), del microscopio elettronico a scansione (SEM) e della correlazione digitale di immagini (DIC). La tecnica consente la valutazione dello stress residuo di un materiale misurando il rilassamento dello stesso a seguito della rimozione del volume circostante che lo costringe e lo mantiene in tensione. L'implementazione del metodo, presentata in questo lavoro, consiste nella capacità di analizzare il rilassamento del materiale lungo qualsivoglia direzione nel piano della superficie del campione, e la capacità di individuarne le direzioni principali di tensione, consentendo così la valutazione completa dello stato tensionale residuo con un solo unico test di misura. La procedura è realizzata con una ripetizione ciclica di rimozione del materiale consentendo la valutazione del profilo dello stress residuo in funzione dell'affondamento. La risoluzione del gradiente è dell'ordine di 100 nm. La procedura sviluppata è semi automatizzata, grazie alla realizzazione, da parte degli stessi autori, di uno script per il continuo controllo e riallineamento degli strumenti coinvolti. Lo script permette di variare le dimensioni dell'area di materiale analizzato, il numero di cicli eseguiti, l'affondamento relativo di ogni ciclo, la numerosità e l'orientazione delle direzioni da analizzare, consentendo di adattare perfettamente la misura alle peculiarità del provino che deve essere studiato.
Il metodo viene eseguito su un materiale caratterizzato da uno stato tensionale non equibiassiale, un laminato.

Keywords: Tensioni residue - Microscopio a fascio ionico - FIB - Correlazione digitale di immagini - DIC - Misura multidirezionale - Stress non equibiassiale

INTRODUZIONE

La vita di un componente strutturale è determinata dalle condizioni ambientali di esercizio e dagli sforzi a cui è sottoposto, i quali a loro volta sono la combinazione di sollecitazioni provenienti dall'esterno e di tensioni interne al componente stesso. Queste ultime si generano nel materiale durante i processi di fabbricazione e di lavorazione, e, restando insiti nel componente, prendono il nome di stress residui [1]. Le tensioni residue possono avere origine meccanica, origine termica, o essere originate da trasformazioni di fase [2]. Qualunque ne sia la causa, gli stati tensionali residui, al pari degli sforzi da carico, comportano variazioni nella stabilità del sistema, modificandone congiuntamente dimensione, resistenza alla fatica ed alla frattura. Risulta quindi evidente che sia necessario, fin dalla fase di progettazione, conoscere lo stato tensionale residuo di un componente.

F. Massimi, M. Sebastiani, D. De Felicis, E. Bemporad
Università degli Studi di Roma "Roma Tre",
Dipartimento di Ingegneria,
V≠ia Vasca Navale 79, 00146 Roma, Italia

Generalmente l'effetto che gli stress residui hanno sui materiali è quello di abbassarne il limite elastico, esponendoli maggiormente al pericolo di deformazione plastica. La trazione della superficie riduce le prestazioni meccaniche del materiale e la sua resistenza a corrosione da stress, favorendo la suscettibilità a fatica e l'insorgere sia di fratture fragili che di fenomeni di usura [3, 4]. Al contrario, tuttavia, gli sforzi a compressione di superficie possono avere un effetto benefico ritardando l'innesco e la propagazione delle cricche, tanto che in alcuni casi questi sono volutamente aggiunti nei componenti meccanici, ad esempio con un trattamento di pallinatura, per meglio sopportare i carichi di esercizio. Quale che sia la natura dello stato tensionale residuo, è comunque di fondamentale importanza la rilevazione qualitativa e quantitativa di tali forze, per permettere di determinare quali siano i processi di lavora-

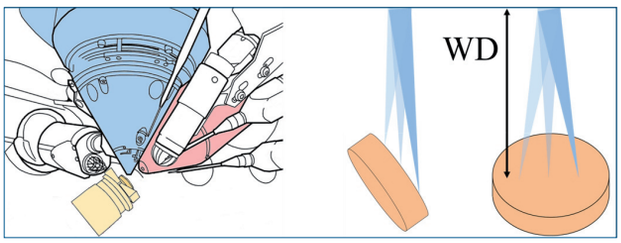


Fig. 1 - Schematizzazione della camera interna del FIB. In azzurro il cannone elettronico e in rosso quello ionico. La figura mostra l'aberrazione da cui è affetta l'acquisizione delle immagini a causa donfigurazione dello stage ruotato a 52°.

Fig. 1 - Schematizzazione della camera interna del FIB. In azzurro il cannone elettronico e in rosso quello ionico. La figura mostra l'aberrazione da cui è affetta l'acquisizione delle immagini a causa donfigurazione dello stage ruotato a 52°.

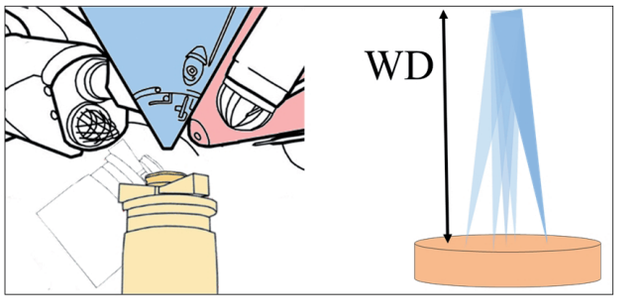


Fig.2 - La figura mostra come la configurazione dello stage ruotato a 0° consenta di acquisire immagini con una, minima e trascurabile, variazione della working distance.

Fig.2 - La figura mostra come la configurazione dello stage ruotato a 0° consenta di acquisire immagini con una, minima e trascurabile, variazione della working distance.

zione e i trattamenti più idonei, quale sia la quantità ottimale di materiale da utilizzare e quale sia la forma migliore da conferire al componente, al fine evitarne la rottura o il fallimento in esercizio.
Mentre i carichi esterni applicati sono, in genere, facilmente quantificabili in fase di progettazione, gli stress residui sono una complicata correlazione tra il tipo di materiale, le lavorazioni meccaniche ed i trattamenti termici a cui viene sottoposto il componente [5]. Gli stress residui possono inoltre modificarsi durante l'esercizio. È quindi molto complicato valutarne l'entità e l'influenza che avranno sulla vita in opera del pezzo.
Ad oggi le metodologie maggiormente consolidate per la valutazione delle tensioni residue sono la diffrattometria a raggi x (XRD) e la tecnica della rosetta forata (Hole drilling, HD) [6,7,8].
La diffrattometria a raggi X [9] ha il grande vantaggio di essere una misura che non comporta alcun danneggiamento per il materiale. Il limite di questa tecnica è la risoluzione spaziale della sonda dell'XRD, il cui spot ha dimensione di qualche frazione di millimetro. Il metodo consiste nella valutazione dello stato tensionale confrontando la struttura del reticolo cristallino del materiale stressato, con il reticolo cristallino dello stesso allo stato scarico. Altro limite della tecnica XRD è quindi quella di non esser applicabile a materiali amorfi, o di cui non si ha nozione a priori della struttura cristallina tipo.
La tecnica della rosetta forata [10] consiste nel valutare lo stato tensionale di un materiale praticando un foro, generalmente di diametro 2 mm, e misurando il rilassamento della struttura lungo tre direzioni, di fissa angolazione relativa, con un estensimetro a rosetta. Il metodo risulta essere molto invasivo, tanto da esser classificato come semi distruttivo, e, data la dimensione del foro, non può esser applicato su componentistica minuta. Qualora il test venga eseguito su pezzi in esercizio, il foro deve esser eliminato tramite una ulteriore lavorazione, per non rappresentare un innesco di rottura da sollecitazione a fatica. La risoluzione è un altro punto a sfavore di questa tecnica. Il metodo HD non è affidabile per la valutazione dello stato di tensione ad una profondità inferiore a 100 μm. Speculare alla tecnica della rosetta forata vi è il metodo della cava anulare (Ring Core Milling) [11] il quale applica il medesimo modus operandi, ma in questo caso viene realizzato uno scasso di forma anulare e si misura il rilassamento dell'isola centrale.
In questo lavoro viene presentato un innovativo metodo di misura degli stress residui che si fonda sugli stessi principi delle macroscopiche tecniche della rosetta forata (hole drilling) e della cava anulare (ring-core milling).
Con il metodo della rosetta micrometrica, in cui la rimozione controllata di materiale è effettuata tramite fascio ionico focalizzato e la misura delle deformazioni di rilassamento è effettuata con la correlazione digitale di immagini ad alta risoluzione acquisite con microscopio elettronico a scansione, la risoluzione della misura degli stress residui viene portata ad una scala dimensionale inferiore. Il metodo MR combina i vantaggi delle tecniche XRD e HD, essendo di fatto non distruttivo, in quanto lo scasso realizzato ha dimensioni di pochi micrometri, e potendo esser eseguito su qualsiasi materiale, sia cristallino che amorfo.

DESCRIZIONE DEL METODO SPERIMENTALE SVILUPPATO

Il metodo per il calcolo degli stress residui che viene presentato in questo lavoro prevede l'utilizzo combinato delle tecniche del fascio ionico focalizzato (FIB), dello microscopio elettronico a scansione (SEM) e della correlazione digitale di immagini (DIC). Il fascio ionico è utilizzato per rimuovere un volume toroidale di materiale attorno alla zona di interesse. Il processo di rimozione controllata di materiale comporta il rilassamento delle tensioni residue del volume centrale, quantificabile tramite la misura delle deformazioni di rilassamento effettuata tramite correlazio-

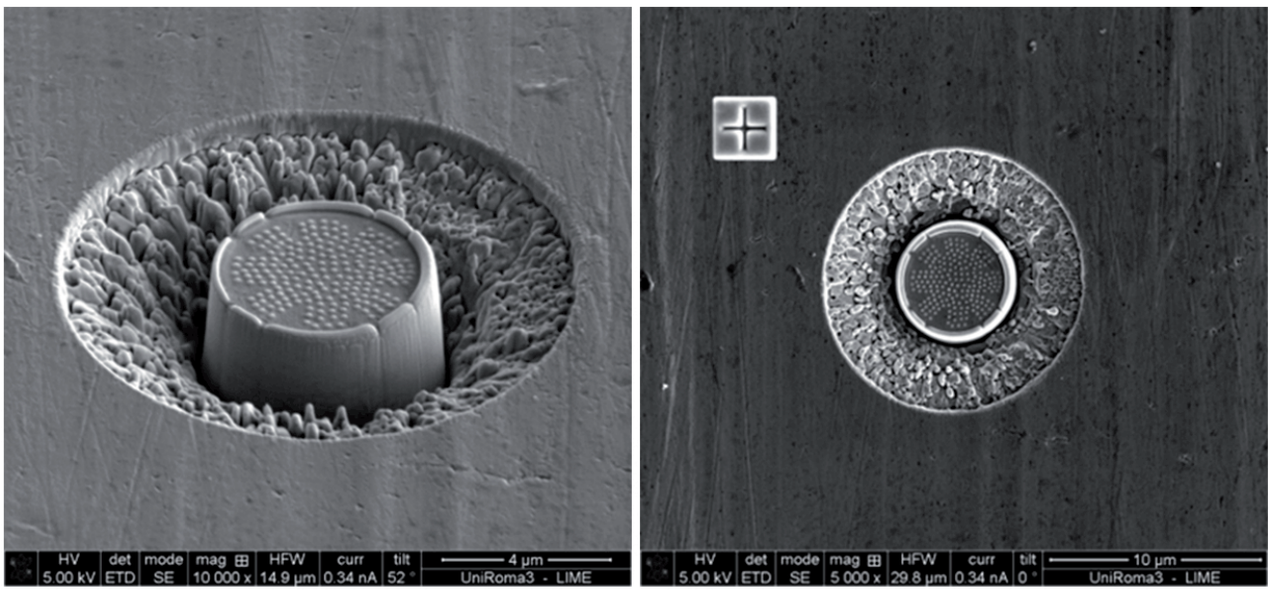


Fig.3 - Confronto tra micrografie SEM acquisite a 52° e 0°. Nella prima immagine la WD varia con la quota mentre nella seconda immagine è costante.

Fig.3 - Confronto tra micrografie SEM acquisite a 52° e 0°. Nella prima immagine la WD varia con la quota mentre nella seconda immagine è costante.

ne digitale di immagine.
Il fascio elettronico viene utilizzato per l'acquisizione di micrografie ad alta definizione di un pattern di riferimento, depositato sull'area di interesse tramite deposizione di platino assistita da fascio elettronico (tecnica EBID). Le immagini vengono successivamente messe a confronto tramite analisi DIC, consentendo così la valutazione quantitativa del rilassamento del materiale in esame. Nel campo elastico, dominio di esistenza delle tensioni residue, alla deformazione relativa secondo la legge di Hooke è associato uno sforzo, che è uguale in modulo e contrario in segno alla tensione a cui il materiale era inizialmente soggetto. La procedura è realizzata con una ripetizione ciclica di rimozione del materiale e valutazione del rilassamento, consentendo la realizzazione di un profilo di stress residuo in funzione dell'affondamento. Il numero di cicli realizzati è unicamente un compromesso tra la risoluzione richiesta in affondamento, e la durata totale della prova.
La rosetta micrometrica è uno sviluppo del metodo già validato dagli autori in precedenti lavori [12, 13, 14]. L'implementazione consiste nella possibilità di effettuare una analisi multipla del rilassamento del materiale lungo qualsivoglia direzione nel piano della superficie, e qualora la misura venga eseguita lungo tre direzioni generiche ma di opportuna angolazione relativa, nella possibilità di caratterizzare, con un solo singolo test, il completo stato tensionale del materiale, utilizzando le formule per l'analisi degli stati di sollecitazione biassiale con direzioni delle deformazioni principali ignote
La configurazione del doppio fascio FIB/SEM prevede un

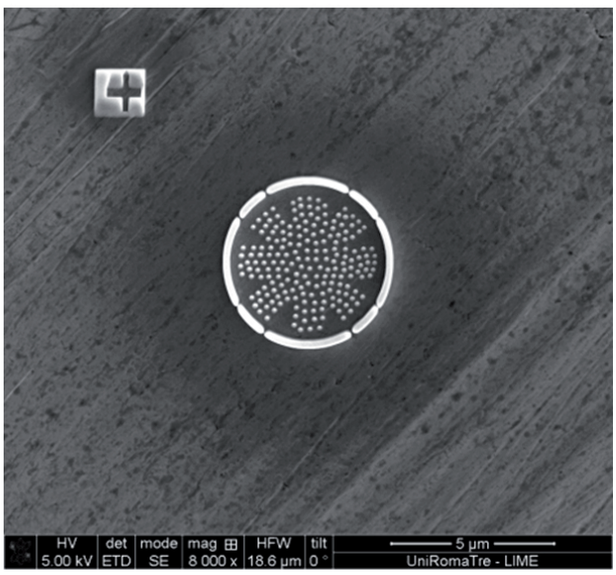


Fig.4 - Modelli di platino depositati con fascio elettronico depositati all'inizio della procedura. Il rilassamento dell'area di interesse è realizzata tramite asportazione del volume toroidale attorno all'anello di protezione ed è valutata grazie al movimento relativo dei marker dell'area centrale.

Fig.4 - Modelli di platino depositati con fascio elettronico depositati all'inizio della procedura. Il rilassamento dell'area di interesse è realizzata tramite asportazione del volume toroidale attorno all'anello di protezione ed è valutata grazie al movimento relativo dei marker dell'area centrale.

angolo di inclinazione di 52 gradi tra il cannone ionico, utilizzato per la fase di asportazione di materiale e il cannone elettronico, utilizzato per la fase di acquisizione delle immagini. Questo non comporta alcun problema se, come nella precedente versione del metodo, il fine è quello di analizzare una sola direzione di rilassamento.
Durante la fase di rimozione del materiale il campione deve

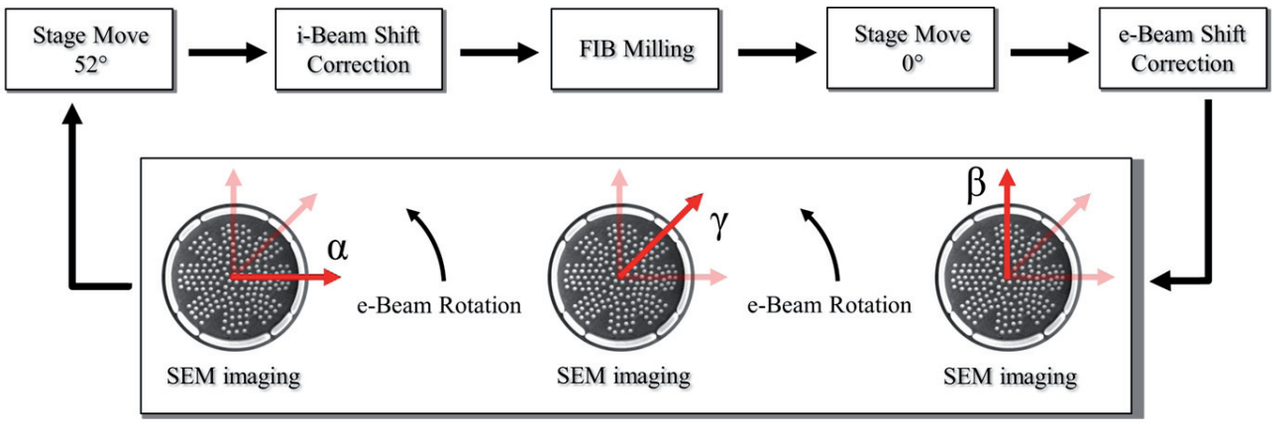


Fig.5 - Diagramma della fase ciclica del metodo Rosetta Micrometrica. Viene messo in evidenza il blocco relativo all'acquisizione delle micrografie SEM alternate alla rotazione del fascio elettronico, per studiare il rilassamento del materiale lungo tre diverse direzione, 0°, 45° e 90°.

Fig.5 - Diagramma della fase ciclica del metodo Rosetta Micrometrica. Viene messo in evidenza il blocco relativo all'acquisizione delle micrografie SEM alternate alla rotazione del fascio elettronico, per studiare il rilassamento del materiale lungo tre diverse direzione, 0°, 45° e 90°.

essere posizionato affacciato (perpendicolare) al fascio ionico e quindi lo stage deve esser tiltato a 52 gradi. Come mostra la fig.1 l'acquisizione dell'immagine risulta affetta da aberrazione dovuta all'inclinazione se si considera una direzione diversa rispetto a quella lungo la quale la distanza di lavoro (working distance WD) si mantiene costante, ossia lungo la direzione di scansione.
Ne consegue la possibilità di valutare lo stato tensionale lungo una sola direzione. Il problema viene risolto con la combinazione di due rotazioni. La prima è dello stage, in modo da posizionare il campione perpendicolarmente al fascio elettronico, e la seconda è del fascio elettronico stesso. La rotazione che porta lo stage a 0 gradi consente di mantenere una distanza di lavoro costante durante la scansione del fascio elettronico in qualsiasi direzione si scelga di ruotare il fascio elettronico per effettuare la misura (fig.2).
In fig.3 vengono confrontate due micrografie acquisite rispettivamente nella configurazione a 52 gradi e a 0 gradi.
In condizioni di lavoro ideali, sarebbe sufficiente acquisire un'unica micrografia. Tuttavia il fascio elettronico è soggetto a deriva, a causa di fattori, inevitabili, quali la polarizzazione del campione e l'instabilità delle lenti elettromagnetiche. È quindi opportuno acquisire immagini ruotando la scansione del fascio lungo ciascuna direzione scelta.
Sulla superficie del campione sono depositati, con fascio elettronico (5.0 kV, 0.17 nA), tre strutture di platino. Il primo è composto da una serie di marker il cui movimento è analizzato dall'analisi DIC per valutare il rilassamento del materiale. La condizione necessaria è che i marker contrastino sufficientemente con la superficie del campione, e nel caso in esame il platino risulta contrastare in modo adeguato con la superficie del campione. In questo lavoro, volendo evidenziare il confronto con il metodo HD, i marker sono stati disposti similmente alla configurazione delle rosette estensimetriche, ed allo stesso tempo in modo non

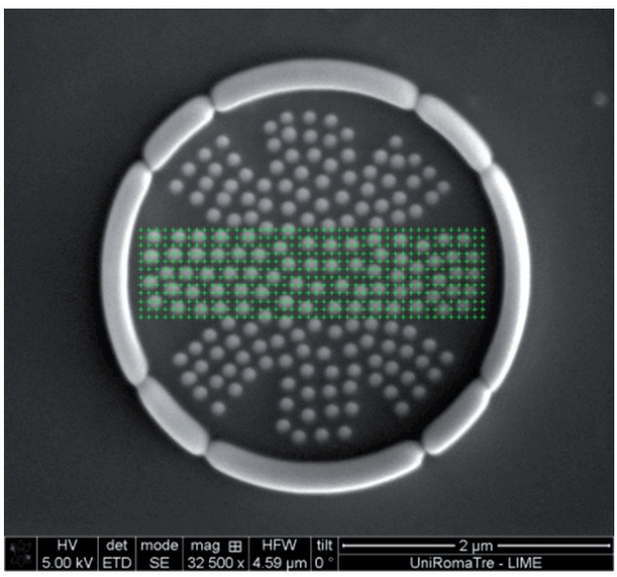


Fig.6 - Disposizione dei marker che individuano il centro dei subdomini in cui è divisa l'area di interesse per l'analisi DIC. La correlazione digitale consente di seguire il movimento dei marker, dando informazione del rilassamento del materiale.

Fig.6 - Disposizione dei marker che individuano il centro dei subdomini in cui è divisa l'area di interesse per l'analisi DIC. La correlazione digitale consente di seguire il movimento dei marker, dando informazione del rilassamento del materiale.

ordinato, per evitare il rischio di errori sistematici da cui potrebbe esser affetta la correlazione DIC.
Il secondo modello è rappresentato da un anello che racchiude l'area dei marker, e il suo compito è di protezione da fenomeni di rideposizione durante il processo di microlavorazione FIB. La corona di protezione impedisce inol-

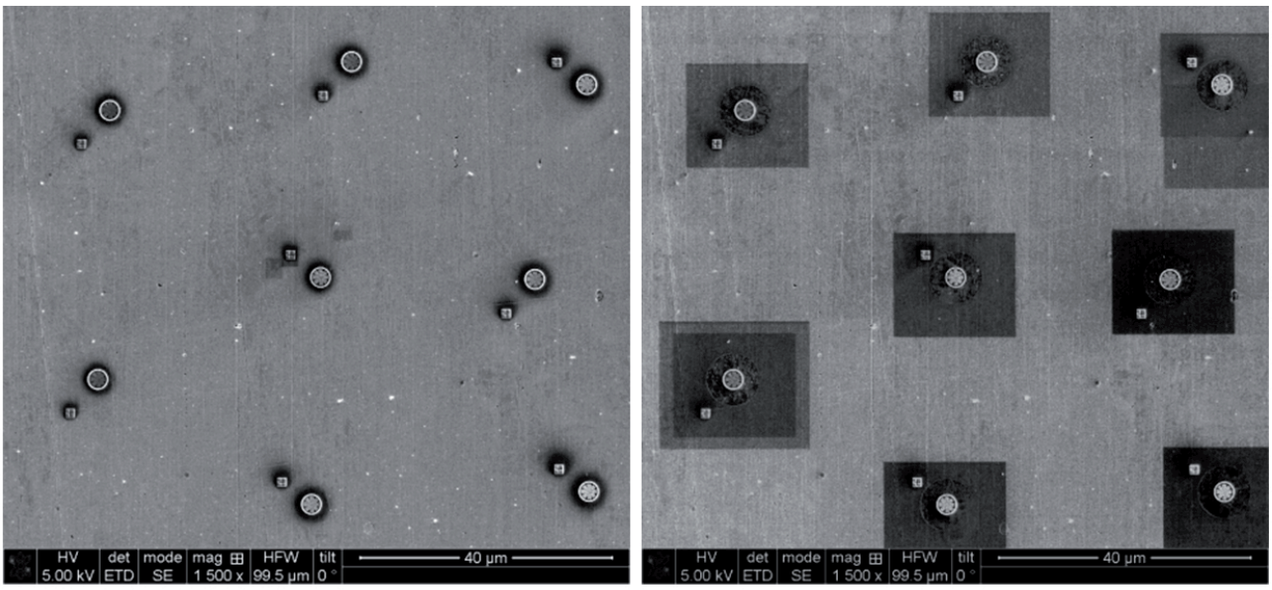


Fig.7 - Numerosità dei test eseguiti. Quattro prove sono disposte lungo la direzione di laminazione e quattro lungo la direzione perpendicolare. Per ciascuna prova la tensione residua è analizzata lungo tre direzioni.

Fig.7 - Numerosità dei test eseguiti. Quattro prove sono disposte lungo la direzione di laminazione e quattro lungo la direzione perpendicolare. Per ciascuna prova la tensione residua è analizzata lungo tre direzioni.

tre al fascio ionico di danneggiare la parte superiore della struttura, facendogli mantenere per tutta la durata del test la forma cilindrica, condizione necessaria per una corretta analisi agli elementi finiti (FEA). Il ruolo del FEA sarà chiarito nei successivi paragrafi.

Il terzo modello di platino è rappresentato da un immagine di riferimento che serve per la calibrazione dello strumento. La posizione del riferimento viene memorizzata su un file immagine per entrambe i fasci ionico ed elettronico. Prima di effettuare ogni operazione, i fasci sono calibrati in modo tale che il riferimento si trovi nella stessa esatta posizione. Questa procedura corregge il disallineamento del fascio ionico, permettendo ripetibilità della lavorazione ad ogni ciclo, ed il disallineamento del fascio elettronico, consentendo di acquisire immagini che possano esser confrontate solo per il movimento relativo dei marker.

Nella configurazione a 0°, prima e dopo ogni ciclo lavorazione, e dopo la calibrazione del fascio con la correzione del disallineamento, vengono acquisite immagini SEM ad alta risoluzione, ruotando la direzione di scansione del fascio elettronico lungo ogni direzione per cui si desidera valutare lo stress residuo. In questo lavoro sono analizzate la direzione parallela alla direzione di laminazione, la direzione perpendicolare alla stessa e la direzione intermedia tra le due. Sono quindi acquisite immagini effettuando due rotazioni positive di 45°. Una rotazione negativa di 90° è effettuata al termine del ciclo per riportare il fascio nella posizione iniziale per l'inizio del ciclo successivo.

Dopo la rotazione che riporta lo stage a 52° e dopo la correzione del disallineamento del fascio ionico, viene effettuata l'asportazione controllata di materiale secondo un modello di forma toroidale, di dimensioni 8 micron per il diametro esterno e 3 micron per quello interno. Si è scelto di realizzare test con una media di dieci cicli di lavorazione, ognuno dei quali caratterizzato da un asportazione di alcune decine di nm di materiale (corrente ionica 30kV e 48pA).

Il diagramma di flusso in fig.5 schematizza la ripetizione ciclica del metodo.

Il risultato della prima parte del test, composta da cicli di rimozione di volume con fascio ionico e di acquisizione di immagini con fascio elettronico, è una sequenza di micrografie ad alta risoluzione della testa del struttura cilindrica che si è progressivamente formata. Tramite la correlazione digitale d'immagini è messa a confronto la struttura ad ogni relativa rimozione del vincolo che la costringeva.

Per l'analisi DIC, la superficie in esame è divisa in sub-domini il cui centro è indicato da un marker nella fig.6. La scelta del numero, della dimensione e della disposizione spaziale dei sub-domini è a discrezione dell'operatore, in funzione della risoluzione e del tempo totale di lavoro. La correlazione permette di studiare il movimento relativo di marker posti al centro di ogni sub-dominio e quindi di valutare il rilassamento della struttura partendo dalla realizzazione di una mappa bidimensionale degli spostamenti.

La correlazione digitale di micrografie ad alta risoluzione è effettuata con il programma Matlab®, tramite l'utilizzo della funzione di libreria *cpcorr*. L'aver acquisito un set di immagini per ogni direzione per cui si vuole studiare il rilassamento consente di porre l'attenzione solo al movimento dei marker lungo l'asse x, ed è quindi sufficiente analizzare solo la fascia centrale. Le proiezioni degli spostamenti sull'asse x di marker lontani dall'asse sarebbero quantitativamente poco significative a fronte di elevati tempi di lavoro complessivi.

Data la dimensione del pillar, di diametro 3 micron, la ma-

trice di sub-domini utilizzata è di 12 x 44. Ogni sub-dominio ha un area di 15 x 15 pixel^2. La tecnica consente una risoluzione dell'ordine di 1/1000 pixel.
Come mostrato in fig.7 sono stati eseguiti inizialmente quattro test posizionando l'asse β parallelamente alla direzione di laminazione.
Per verifica del metodo, sono poi stati eseguiti altri quattro test ruotando la configurazione di 90°. In seguito alla rotazione è l'asse α a trovarsi disposto parallelamente alla direzione di laminazione.

DESCRIZIONE DEL MATERIALE ANALIZZATO

Il materiale in esame è un lamierino magnetico impiegato come costituente dei pacchi statorici e rotorici delle macchine elettriche come generatori, motori, trasformatori. Il lamierino, di spessore 0.4 mm, è costituito da acciaio al silicio con grani orientati (GOS) e sono prodotti tramite tecnologie che riguardano l'impiego di inibitori di crescita del grano quali MnS e AlN. Si tratta di acciai ipoeutettoidici al silicio (3%) con percentuali minori di altri alliganti (2%Mn, 0.5%Cu, 0.3%Cr,...). Dopo la fusione, le bramme vengono laminate a caldo per 30-40 volte e a freddo per 50-70 volte. La laminazione a caldo viene effettuata in modo continuo da due postazioni che comprimono la lamiera e da altre sette che la rifiniscono. Lo spessore si riduce quindi dai 250mm iniziali a circa 2.5mm. Le lamine dopo ogni passaggio vengono nebulizzate con acqua in modo da abbassare la loro temperatura da quella ≥ 970°C (di laminazione a caldo) a circa ≤ 600°C dove vengono avvolte in bobine. Successivamente i lamierini subiscono una laminazione a freddo intermedia per ridurre lo spessore fino a 0.75-0.80mm per poi essere sottoposti a ricottura. Tale trattamento viene effettuato a temperature di 800-820°C in modo continuo in un forno a torre. Una miscela di idrogeno e azoto è impiegata per ridurre l'ossidazione superficiale dei pezzi durante il processo assicurando nello stesso tempo una decarburazione ad un livello finale inferiore dello 0.003% in peso. Durante la decarburazione anche il Si presente nella lega ed il ferro tendono a diffondere e quando reagiscono con l'ossigeno presente in superficie formano ossidi di Si e Fe come la Fayalite (Fe2SiO4) che bloccano il processo. Con la laminazione a freddo finale si raggiunge infine, in un solo passaggio, lo spessore definitivo che può variare tra 0.27 e 0.50 mm a seconda delle specifiche richieste. Dopo la pulizia e la rifinitura delle bobine di lamiera (trimming), viene applicato un rivestimento di MgO, trattato successivamente in forno elettrico. Qui l'ossido di magnesio depositato reagisce con lo SiO2 presente sulla superficie formando un glass film isolante di forsterite (2Mg·SiO2) di spessore circa 0.05-2μm che, oltre ad una funzione di primo isolamento serve come "bondcoat" per il rivestimento successivo che consiste in un film di fosfati di alluminio e magnesio (Al2H2PO4). In fase di preparativa del campione, lo strato di ossido è stato asportato dal provino mediante lappatura manuale eseguita con soluzione diamantata di dimensione 1μm.

Le caratteristiche meccaniche del materiale in esame sono state misurate tramite nanoindentazione (Nano Indenter G200 – Agilent technologies) secondo il metodo proposto da Oliver and Pharr method [15,16] in accorordo con la norma ISO standard 14577-1-2. La misurazione è stata effettuata con la modalità CSM (continuous stiffness measurement) utilizzando un penetratore Berkovich la cui funzione d'area è stata calibrata precedentemente su di un campione certificato di silice fusa. Il valore del modulo elastico, mediato in un intervallo di affondamento 300÷500nm, è 229,2 ± 7,9.

Calcolo delle tensioni residue

Nel caso di un campione omogeneo e isotropo sottoposto a stato di tensioni residue equibiassiali il valore delle tensioni residue è calcolabile a partire dalla deformazione di rilassamento misurata tramite la seguente relazione:

$$\sigma = -\frac{E}{(1-\upsilon)} \cdot \Delta\varepsilon \qquad (1)$$

con E modulo elastico, ν rapporto di Poisson e $\sigma=\sigma_1=\sigma_2$ direzioni principali di tensione.
La precedente però non è immediatamente applicabile nel metodo proposto in quanto non si ha, nella maggior parte dei casi, un rilassamento completo degli stress sulla superficie di misura. Il rilassamento è, infatti, misurato sulla testa di un pillar che è realizzato scavando una corona circolare nel materiale, e che è quindi libero di rilassarsi in superficie ma resta vincolato alla base. Nel calcolo del valore medio di stress residuo se ne tiene conto introducendo un fattore correttivo *A:*

$$\bar{\sigma} = -\frac{E}{(1-\upsilon)} \cdot \varepsilon(h) \cdot \frac{1}{A(h)} \qquad (2)$$

Il valore di *A* è ricavato da analisi agli elementi finiti, simulando la rimozione progressiva di un volume toroidale da una struttura, a cui è applicato uno stress noto.
Per una trattazione più approfondita del fattore *A* si rimanda alla trattazione fornita nei precedenti articoli degli stessi autori, in cui si ottiene che la condizione di completo rilassamento della struttura, condizione per cui si può assumere *A* costante e unitario, è raggiunta per un valore di affondamento, normalizzato rispetto al diametro del pillar, h/d = 0,25
Considerando il valore del rilassamento in corrispondenza di questo specifico affondamento

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon\Big|_{0,25} \qquad (3)$$

la tensione media si riduce di nuovo alla:

$$\tilde{\sigma} = -\frac{E}{(1-\upsilon)} \cdot \tilde{\varepsilon} \qquad (4)$$

Assumendo ancora *A* unitario, se si applicasse il metodo ad un materiale caratterizzato da tensioni residue non

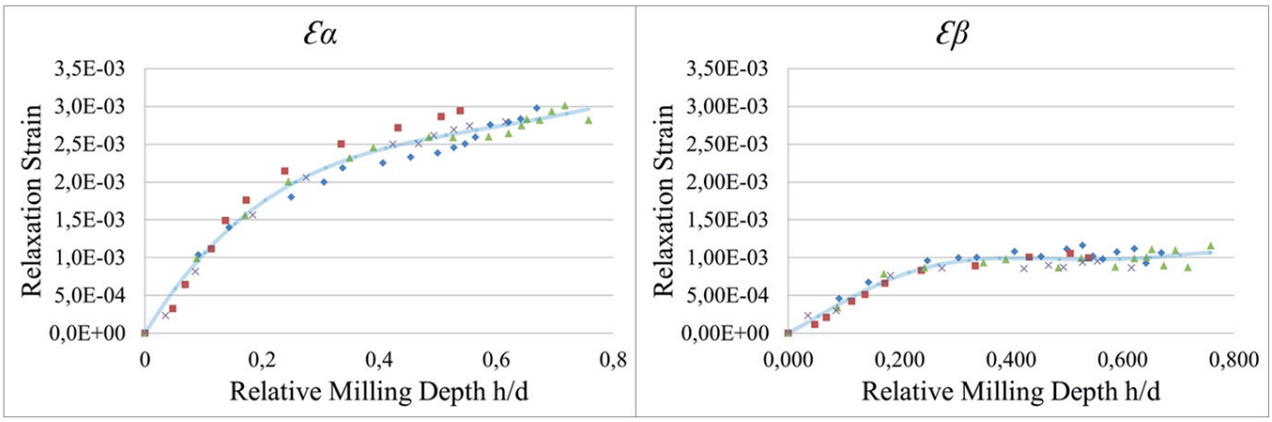


Fig.8 Deformazione ε in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione β sia coincidente con la direzione di laminazione.

Fig.8 Deformazione e in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione b sia coincidente con la direzione di laminazione.

equibiassiali e le cui direzioni delle tensioni principali non siano note a priori è possibile definirne completamente lo stato tensionale, modulo e direzione delle σ_1 σ_2, utilizzando le:

$$\sigma_1 = \frac{E}{2}\cdot\left[\frac{\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta}{1-\upsilon}+\frac{1}{1+\upsilon}\sqrt{2(\varepsilon_\alpha-\varepsilon_\gamma)^2+2(\varepsilon_\gamma-\varepsilon_\beta)^2}\right]$$

$$\sigma_2 = \frac{E}{2}\cdot\left[\frac{\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta}{1-\upsilon}-\frac{1}{1+\upsilon}\sqrt{2(\varepsilon_\alpha-\varepsilon_\gamma)^2+2(\varepsilon_\gamma-\varepsilon_\beta)^2}\right] \quad (5)$$

Dove α, β, e γ sono le tre direzioni, sfasate di 45° tra loro, secondo cui esegue la misura, e ϕ è l'angolo che le direzioni della tensione principale σ_1 e σ_2 formano rispettivamente con le direzioni α e β.

È necessario fare una precisazione sull'angolo ϕ. Poiché $tg\delta = tg(\delta+\pi)$ l'angolo non risulta univocamente determinato. Per capire in quale quadrante cadono le σ, occorre considerare la tangente dell'angolo ausiliario ψ:

$$tg\psi = \frac{2\varepsilon_\gamma-\varepsilon_\alpha-\varepsilon_\beta}{\varepsilon_\alpha-\varepsilon_\beta} \quad (6)$$

L'angolo ϕ è determinato dal segno del numeratore *N* e del denominatore *D* dell'espressione precedente:

$$\left.\begin{matrix}N>0\\D>0\end{matrix}\right\}\varphi=\frac{1}{2}\left(0°+|\psi|\right)$$

$$\left.\begin{matrix}N>0\\D<0\end{matrix}\right\}\varphi=\frac{1}{2}\left(180°-|\psi|\right)$$

$$\left.\begin{matrix}N<0\\D<0\end{matrix}\right\}\varphi=\frac{1}{2}\left(180°+|\psi|\right) \quad (7)$$

$$\left.\begin{matrix}N<0\\D>0\end{matrix}\right\}\varphi=\frac{1}{2}\left(360°-|\psi|\right)$$

RISULTATI

Sono realizzate inizialmente quattro prove posizionando il campione in modo che l'asse β sia parallelo alla direzione di laminazione e l'asse α sia perpendicolare alla stessa.

Le immagini ottenute dalla sessione FIB-SEM vengo elaborate con il software *Matlab*, ed in particolare con la funzione di libreria *cpcorr*. L'analisi DIC viene realizzata su di una griglia di 12 x 44 sub-domini, ciascuno di dimensione 15 x 15 pixel^2.

I rilassamenti relativi ε_α e ε_β, in funzione del rapporto h/d, sono riportati in figura 8.

Con lo scopo di validare il metodo il campione viene ruotato di 90° ed i test vengono ripetuti. Ora è l'asse α ad essere parallelo alla direzione di laminazione, mentre l'asse β è perpendicolare alla stessa.

I rilassamenti relativi ε_α^* e ε_β^*, in funzione del rapporto h/d, sono riportati in figura 9.

La rimozione del vincolo che costringe la struttura, genera una deformazione relativa lungo l'asse di laminazione pari a circa un terzo rispetto alla direzione perpendicolare.

Per valutare modulo e direzione delle tensioni principali è analizzata anche la direzione γ inclinata di 45° rispetto alla direzione α.

Il rilassamenti relativi ε_γ in funzione del rapporto h/d, sono riportati in figura 10.

Dall'interpolazione dei valori si ricava che le ε relative all'affondamento relativo h/d=0,25 valgono:

	ε_α (0°)	ε_β (90°)	ε_γ (45°)
$\varepsilon\|_{0,25}$	$1{,}975\cdot10^{-3}$	$8{,}52\cdot10^{-4}$	$1{,}291\cdot10^{-3}$

Tab.1 - Deformazione ε in corrispondenza dell'affondamento relativo 0,25, quota in cui si ha il completo rilassamento.

Tab.1 - Deformazione ε in corrispondenza dell'affondamento relativo 0,25, quota in cui si ha il completo rilassamento.

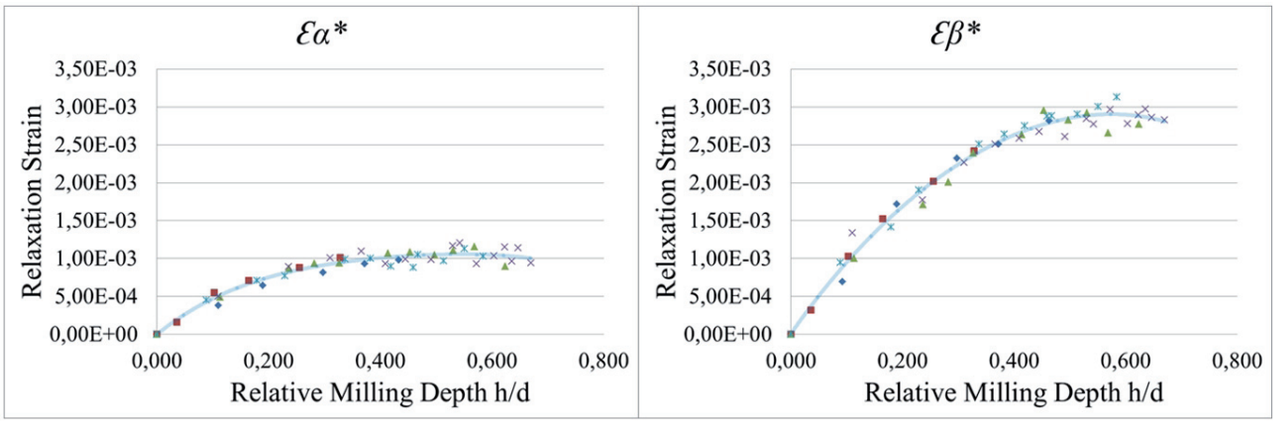
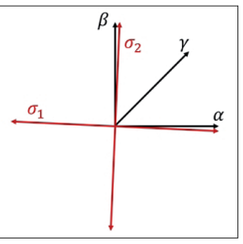


Fig.9 Deformazione e in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione a* sia coincidente con la direzione di laminazione.

Fig.9 Deformazione e in funzione dell'affondamento relativo h/d. I diversi colori riferiscono a diversi test. I test sono disposti in modo che la direzione a sia coincidente con la direzione di laminazione.*

Applicando le (5) si ottengono i valori in modulo dello stato tensionale del materiale, dalle (6) e (7) si ricavano le direzioni principali di tensione. Nella tabella 2 sono riportati i valori di σ_1 e σ_2 e dell'angolo ϕ. Nelle tabelle 3 e 4 gli stessi valori relativi alle misure eseguite dopo la rotazione.

σ1	-537,3 MPa	
σ2	-326,5 MPa	
ψ	-6°	
$\varphi = \frac{1}{2}(360° - \lvert\psi\rvert)$	177°	

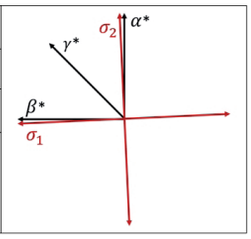
Tab.2 - Modulo e direzione della tensione residua principale. Con uno scarto di 6°, dovuto al non perfetto allineamento iniziale della prova, la prima e la seconda direzione principale coincidono rispettivamente con la perpendicolare e la parallela alla direzione di laminazione.

Tab.2 - Modulo e direzione della tensione residua principale. Con uno scarto di 6°, dovuto al non perfetto allineamento iniziale della prova, la prima e la seconda direzione principale coincidono rispettivamente con la perpendicolare e la parallela alla direzione di laminazione.

	ε^*_α (90°)	ε^*_β (180°)	ε^*_γ (135°)
$\varepsilon^*\big\vert_{0,25}$	$8,61 \cdot 10^{-4}$	$1,997 \cdot 10^{-3}$	$1,269 \cdot 10^{-3}$

Tab.3 - Deformazione ε in corrispondenza dell'affondamento relativo della campagna di test ruotati rispetto ai precedenti.

Tab.3 - Deformazione ε in corrispondenza dell'affondamento relativo della campagna di test ruotati rispetto ai precedenti.

σ1*	-544,9 MPa	
σ2*	-328,5 MPa	
ψ	8°	
$\varphi^* = \frac{1}{2}(180° + \lvert\psi\rvert)$	94°	

Tab.4 -Modulo e direzione della tensione residua principale. Test ruotato. Con uno scarto di 8°, dovuto al non perfetto allineamento iniziale della prova, la prima e la seconda direzione principale coincidono rispettivamente con la perpendicolare e la parallela alla direzione di laminazione.

Tab.4 -Modulo e direzione della tensione residua principale. Test ruotato. Con uno scarto di 8°, dovuto al non perfetto allineamento iniziale della prova, la prima e la seconda direzione principale coincidono rispettivamente con la perpendicolare e la parallela alla direzione di laminazione.

DISCUSSIONE

Per utilizzare le formule semplificate, con il fattore *A* unitario, è necessario raggiungere il completo rilassamento della struttura scavata. La condizione è soddisfatta per un affondamento tale che il rapporto h/d sia maggiore o uguale a 1. Dalle simulazioni agli elementi finiti si è ottenuto che la stessa assunzione può essere fatta per un affondamento pari a 0,25. È sufficiente quindi raggiungere un affondamento *h* minore rispetto ai 3 micron, dimensione del diametro *d* del cilindro. Si è scelto quindi di raggiungere, con i dieci cicli di rimozione di materiale di cui è composto ogni test, un affondamento tale che h/d < 1, guadagnando in termini di risoluzione nella costruzione delle curve di ε ed in tempo complessivo di lavoro.
Si nota un aumento della deviazione standard dei valori di

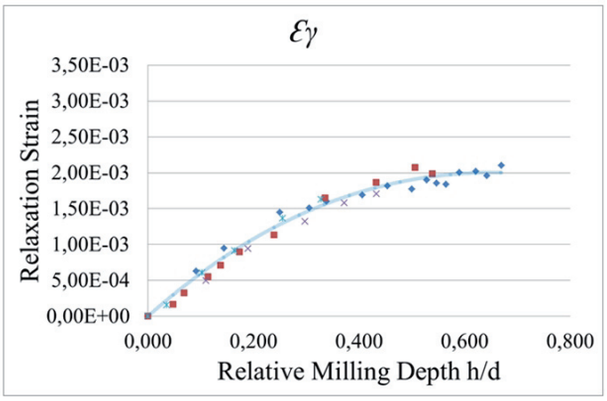


Fig.10 Deformazione ε in funzione dell'affondamento relativo h/d misurata lungo la direzione γ. I diversi colori riferiscono a diversi test. Per tutti i test risulta che la direzione γ è inclinata di 45° rispetto alla direzione di laminazione.

Fig.10 Deformazione ε in funzione dell'affondamento relativo h/d misurata lungo la direzione γ. I diversi colori riferiscono a diversi test. Per tutti i test risulta che la direzione γ è inclinata di 45° rispetto alla direzione di laminazione.

ε verso rapporti di h/d > 0,5. Questo è dovuto ad effetti di rideposizione del materiale eroso e disperso nel vuoto della camera del FIB, che inevitabilmente coinvolge anche la zona analizzata per l'analisi DIC. Il fenomeno è arginato, nei primi cicli e limitato negli ultimi, dall'utilizzo della corona di protezione. La corona circolare ha la forma spezzata in modo da non offrire resistenza al libero rilassamento della struttura.
In accordo con i risultati ottenuti in letteratura, lo stato tensionale misurato sulla superficie del laminato è di compressione. Il valore di stress misurato è in accordo con simili misure effettuate con il metodo della rosetta forata presenti in letteratura [17]. È tuttavia evidente come il metodo proposto consenta, nella realizzazione del profilo dei valori misurati, una risoluzione, anche in termini di affondamento, notevolmente superiore. Mentre nel caso del metodo HD la risoluzione in affondamento è del mm, il metodo MR permette di affondare di poche decine di nanometri per ogni ciclo di misura.
La scelta delle direzioni da analizzare è solamente un compromesso con i tempi totali di lavoro. È quindi dimostrato come con un singolo test sia possibile analizzare completamente lo stato tensionale del sistema individuando il modulo e le direzioni delle tensioni principali.

CONCLUSIONI

Lo scopo principale di questo lavoro è stato quello di validare la tecnica innovativa della rosetta micrometrica
Con l'utilizzo della tecnica MR si è potuto discriminare diversi valori di stress residuo lungo diverse direzioni, riuscendo a caratterizzare a pieno il campo tensionale del materiale con un solo singolo test. La procedura, che può raggiungere la durata di diverse ore, è completamente autogestita dal microscopio a doppio fascio FIB/SEM, grazie alla realizzazione di un algoritmo, realizzato ad hoc dagli stessi autori di questo lavoro. Il punto di forza dell'automazione è rappresentato dalla realizzazione di una procedura di correzione dello disallineamento progressivo dei fasci. La correzione sistematica sia del fascio ionico che di quello elettronico permette una precisione sub-nanometrica sia nella lavorazione meccanica di asportazione del volume toroidale di costrizione, sia nell'acquisizione delle micrografie SEM e rispettivamente consente una sensibilità sub-nanometrica sia nella quantità di materiale asportato, sia nella valutazione del rilassamento della struttura.
La facoltà di poter variare la dimensione dell'area analizzata, il numero di cicli eseguiti, l'affondamento relativo di ogni ciclo, il numero e l'orientazione delle direzioni da analizzare, consente si adattare al meglio la misura alle peculiarità del caso (materiale monofase, multifase, rivestimenti sottili, presenza di difetti, presenza di interfacce, ecc). Una ulteriore implementazione del metodo proposto in questo lavoro è la possibilità di realizzare più test in serie ed in modo completamente automatico, riuscendo così ad analizzare diverse zone del materiale. Lo svolgimento del multi test permette ad esempio di realizzare un profilo di n misure e valutare il gradiente di stress residuo attraverso l'interfaccia di un accoppiamento, o realiazzare una rosa di misure intorno ad una singolarità, consentendo ad esempio di valutare l'influenza della presenza di un difetto, o studiare con un solo test lo stato tensionale di un materiale multifasico.

Bibliografia

[1] Residual stress Part 2 – Nature and origins. P.J. Withers and H.K.D.H. Bhadeshia Materials Science and Technology April 2001 Vol. 17 pag 366-375
[2] Material Factors. H.K.D.H. Bhadeshia, University of Cambridge © 2002 ASM International. Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel
[3] Effect of residual stresses on the fatigue behaviour of welded joints depending on loading conditions and weld geometry. C.M. Sonsino, International Journal of Fatigue Volume 31, Issue 1, January 2009, Pages 88-101
[4] Fatigue crack growth in 2024-T351 friction stir welded joints: Longitudinal residual stress and microstructural effects. L. Fratini, S. Pasta, A.P. Reynolds International Journal of Fatigue Volume 31, Issue 3, March 2009, Pages 495-500
[5] Origine delle tensioni residue: deformazioni plastiche e lavorazioni meccaniche. M. Boniardi, C. Tagliabue, R. Venturini. La Metallurgia Italiana. Novembre Dicembre 2006 pag 53-60
[6] A review of residual stress measurement methods, a guide to technique selection. F.A. Kandil, J.D. Lord, A.T. Fry, P.V. Grant. NPL, February 2001

[7] Residual stress, measurement tchniques. P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia. Materials science and technology, April 2001.
[8] Residual stress Part 1 – Measurement techniques P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia. Science and Technology April 2001 Vol. 17 pag 355-365
[9] ASTM E2860 - 12 Standard Test Method for Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction for Bearing Steels
[10] ASTM Standard E 837 - Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method
[11] Applications of the Strain Gauge for Determination of Residual Stresses using Ring-core Method. K.Masláková, F.Trebu a, P.Frankovský, M.Binda. Procedia Engineering, Volume 48, 2012, Pages 396-401
[12] Focused ion beam ring drilling for residual stress evaluation. A.M. Korsunsky, M. Sebastiani, E. Bemporad. Materials Letters 63 (2009) 1961–1963
[13] Residual stress evaluation at the micrometer scale: Analysis of thin coatings by FIB
milling and digital image correlation. A.M. Korsunsky, M. Sebastiani, E. Bemporad. Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2393–2403
[14] Depth-resolved residual stress analysis of thin coatings by a new FIB–DIC method. M. Sebastiani, C. Eberl, E. Bemporad, G.M. Pharr. Materials Science and Engineering A 528 (2011) 7901– 7908
[15] An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. W. C. Oliver, G. M. Pharr, Journal of Materials Research, Vol. 7, No. 6, (1992).
[16] Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. W. C. Oliver, G. M. Pharr, Journal of Materials Research, Vol. 19, No. 1, pp. 3-20 (2004).
[17] Quantification of residual stresses in hot rolled steel sheets by the hole drilling method. F. Trebuna, F. Simcak, M. Bursak, J. Bocko, P. Sarga, M. Pastor, P. Trebuna. ISSN 0543-5846 METABK 46 (1) 41-46 (2007)

The Micrometric Rosetta method for the multidirectional measuring of the residual stress by focused ion beam Ring Core tecnique.

Keywords: Residual stresses - Focus ion beam - FIB - Digital image correlation - DIC - Non equi biaxial stress state - Multidirectional analysis.

A new method for the calculation of the residual stress state of materials is presented in this work.
The method, named Micrometric Rosette (MR), applies the principles validated in previous publications by the same authors [12,13,14], and consists of the combined use of focused ion beam (FIB), the scanning electron microscope (SEM) and the digital correlation of images (DIC). The technique allows the evaluation of the residual stress of a material by measuring the relaxation of the same after the removal of the volume surrounding that forces him and keeps it in tension. The implementation of the method, presented in this work, consists in the ability of analyzing the relaxation of the material along any direction in the plane of the surface of the material, and the ability to identify the main directions of tension, thereby enabling the complete evaluation of the residual stress state with one and only test measurement.
The measure is carried out with a cyclic repetition of removal of the material, as shown in fig 5, allowing the realization of a profile of residual stress as a function of the sinking. The resolution of the gradient is of the order of 100 nm.
The developed procedure is semi-automated thanks to the implementation, by the same authors, of a script for the continuous control and realignment of the instruments. The script allows to vary the size of the area being analyzed, the number of cycles performed, the relative sinking of each cycle, the numerosity and the orientation of the directions to be analyzed, allowing to perfectly adapt the test to the peculiarities of the specimen which is to be studied.
In this work the method was executed on a material characterized by a non equi biaxial stress state, a rolled sheet.