

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**



FACOLTA' DI INGEGNERIA MECCANICA

**Dottorato di ricerca in
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

CICLO XXI

**"HF-CVD DI FILM DI DIAMANTE POLICRISTALLINO SU
SUBSTRATI IN METALLO DURO: ADESIONE
SUPERFICIALE, RESISTENZA ALL'USURA, SFORZI IN
LAVORAZIONE."**

Gianluca Rubino

Docente Guida/Tutor: Prof. Vincenzo Tagliaferri

Coordinatore: Prof. Roberto Montanari

A.A. 2008/2009

INDICE

INTRODUZIONE	pag. I
Obiettivi	pag. III
 Cap. 1 USURA	pag. 1
1.1 Durata Utensile	pag. 3
1.2 Condizioni di usura per i rivestimenti in diamante	pag. 6
1.3 Metodi di studio della durata dell'utensile	pag. 6
1.4 Qualità del materiale da lavorare	pag. 9
1.5 Qualità del materiale dell'utensile	pag. 10
1.6 Condizioni di refrigerazione e lubrificazione	pag. 11
 Cap. 2 STATO DELL'ARTE	pag. 12
2.1 Acciai rapidi e superapidi	pag. 12
2.2 Carburi sinterizzati	pag. 14
2.3 Materiali ceramici	pag. 20
2.4 Rivestimenti	pag. 21
2.4 Rivestimenti PCD sinterizzati	pag. 22
2.4 Rivestimenti in diamante CVD	pag. 25

Cap. 3 STUMENTI UTILIZZATI	pag. 30
3.1 Letto fluido	pag. 31
3.1.1 Modelli presenti in letteratura	pag. 31
3.1.2 Regime di fluidizzazione	pag. 39
3.2 La tecnica CVD	pag. 41
3.2.1 CDV del diamante	pag. 49
3.3 Microscopio elettronico a scansione	pag. 54
3.4 Diffrattometro	pag. 62
3.4.1 Test Diffrattometrici	pag. 65
3.5 Rugosimetro	pag. 67
3.6 Macchina per Test Tribologico	pag. 73
3.6.1 Apparato sperimentale	pag. 74
3.7 La tecnica PVD	pag. 75
 Cap. 4 SPERIMENTAZIONE SUL WC-Co	
Motivazione e obiettivi	pag. 81
4.1 I problemi del Wc-Co nella deposizione del diamante	pag. 85
4.1.1 I prettrattamenti	pag. 83
4.1.2. Etching con reattivo murakami	pag. 83
4.1.3 La scelta del prettamento meccanico	pag. 84
4.2 Materiali e metodi	pag. 86
4.2.1 piano sperimentale	pag. 88
4.3 Test di caratterizzazione e risultati	pag. 91

4.3.1 Analisi morfologica dei campioni non rivestiti	pag. 92
4.3.2 Analisi morfologica dei campioni trattati e rivestiti	pag. 97
4.3.3 Analisi XRD dei film di diamante	pag. 102
4.3.4 Spettroscopia Raman dei film di diamante	pag. 103
4.3.5 Test di indentazione Rockwell c	pag. 104
CONCLUSIONI	pag. 109
 Cap. 5 SPERIMENTAZIONE SU INTERLAYER	
Motivazioni e obiettivi	pag. 110
5.1 Utilizzo dell'interlayer	pag. 111
5.1.1 Gli interlayer	pag. 111
5.2 La procedura sperimentale	pag. 112
5.2.1 La deposizione di interlayer	pag. 114
5.3 Il trattamento al letto fluido	pag. 118
5.4 La deposizione del film di diamante	pag. 119
5.5 Caratterizzazioni superficiali	pag. 121
5.5.1 analisi morfologica dei provini	pag. 123
5.6 Analisi dei film di diamante	pag. 130
5.7 Test tribologici	pag. 133
5.8 Analisi Diffrattometriche	pag. 136
CONCLUSIONI	pag. 139

Cap. 6 SPERIMENTAZIONE SU INTERLAYER A SPESSORE VARIABILE

Motivazioni e obiettivi	pag. 141
6.1 La procedura sperimentale	pag. 143
6.1.1 Materiali	pag. 145
6.1.2 Il Seeding	pag. 146
6.1.3 Il reattore HF-CVD	pag. 147
6.2 Caratterizzazioni dei campioni	pag. 150
6.2.1 Verifica dei film barriera - SEM	pag. 151
6.2.1 Analisi morfologica profilometria	pag. 152
6.2.3 Analisi morfologica SEM	pag. 155
6.2.4 Analisi quantitativa della superficie interferometria	pag. 157
6.2.5 Analisi computazionali della fase XRD	pag. 158
6.3 Analisi tribologia Pin on disc	pag. 174
CONCLUSIONI	pag. 178

Cap. 7 CONCLUSIONI	pag. 180
---------------------------	----------

BIBLIOGRAFIA	pag. 183
---------------------	----------

INTRODUZIONE

L'evoluzione del mondo della lavorazione meccanica non conosce soste, procedendo a ritmi spediti sotto lo stimolo del mercato, che da un lato si mostra sempre meno propenso alle programmazioni di medio-lungo termine, dall'altro richiede tempi di risposta sempre più rapidi e tende a dover comprimere i costi di produzione. La necessità di offrire una sempre più elevata produttività, coniugata con la ricerca di un costante abbassamento dei costi di produzione, implica la riduzione dei costi legati all'usura degli utensili impiegati nelle diverse lavorazioni. Per conseguire tale scopo si è avuta la necessità di dover operare su materiali con gradi di resistenza e di durezza sempre più elevati, mentre la necessità di accrescere la velocità di produzione ha reso necessari studi per ridurre la resistenza allo scorrimento del truciolo sull' utensile. L'evoluzione dei materiali per utensili ha portato allo sviluppo di leghe di acciai sempre più prestazionali, fino al passaggio a materiali ceramici in forma di placchette inserto da utilizzare su appositi supporti.

Ad oggi gli inserti più utilizzati sono sicuramente i sinterizzati in Carburo di Tungsteno. Esistono anche materiali con una maggiore resistenza ad usura, ma che presentano tenacità più basse e che ne riducono il campo d'utilizzo ad applicazioni particolari. Tali limiti hanno portato allo studio sulla possibilità di rivestire i WC con strati di materiali più duri, estendendo in tal modo il loro campo d'applicazione anche alla lavorazione di materiali compositi a matrice metallica, a leghe Al-Si, a materiali non ferrosi, etc. La crescita di un film di diamante di buona struttura e sufficiente adesione, con spessori significativi (fino a 30-50 μm), su un substrato con sufficiente tenacità da resistere alle sollecitazioni meccaniche dei processi di lavorazione, è un problema non ancora risolto completamente. Il rivestimento in diamante è tra i più interessanti, in quanto l'elevata durezza è abbinata alle proprietà di autolubrificazione, il che equivale a dire minor attrito e quindi una maggiore resistenza all'usura. Un ottimo substrato per la deposizione del film di diamante è il sinterizzato in Carburo di Tungsteno, in quanto l'elevata durezza è combinata all'ottima tenacità del legante che ne massimizza le proprietà meccaniche, inoltre, la vasta diffusione ha ormai reso piuttosto competitivo il prezzo. Di contro, la deposizione di strati di diamante su substrati in WC-Co è complessa; il legante Co ha un effetto nocivo sul processo, portando alla formazione di uno strato grafítico nelle prime fasi della deposizione, per cui

negli ultimi anni sono stati studiati diversi tipi di pretrattamenti a cui sottoporre il substrato prima del processo di deposizione. Con questo lavoro ci si è prefissati di studiare e confrontare le varie tipologie di pretrattamento del substrato, in particolare sono state messe a confronto le tecniche attualmente in uso con quella ancora innovativa, da noi proposta rappresentata dal trattamento al letto fluido. Si rende necessario pretrattare il WC-Co, per ovviare ai seguenti inconvenienti, fra i quali la bassa densità di nucleazione del diamante, la presenza di Cobalto, il diverso coefficiente di espansione termica e la superficie troppo liscia. Una bassa densità di nucleazione del diamante, porta alla presenza di cavità all'interfaccia con conseguente intensificazione degli sforzi e propagazione di fratture in caso di applicazione di uno stress esterno al rivestimento. La presenza di Cobalto, tende a solubilizzare il carbonio senza formazione di carburi stabili, impedendo la formazione di un nucleo stabile di carbonio sulla superficie. Il diverso coefficiente di espansione termica dei materiali costituenti il rivestimento e il substrato, produce stress termici residui nel film a seguito del raffreddamento dalla temperatura di deposizione alla temperatura ambiente. Tale contrazione differenziale induce una sollecitazione di taglio all'interfaccia che può causare la delaminazione del rivestimento se viene superato un certo valore critico. La superficie liscia è tale da generare scarsa adesione del film di diamante. Infatti un'interfaccia scabra oltre ad aumentare la superficie di contatto, esercita anche un effetto meccanico, garantendo un miglior ancoraggio del coating. Diverse sono le tecniche oggi in uso per ovviare a tali difficoltà, tra essi ricordiamo i processi di "etching" chimico, la deposizione di interlayer e i trattamenti termici. Il pretrattamento più diffuso è l'etching chimico, che elimina il legante in superficie ma, attaccando anche i grani di WC, danneggia il substrato rendendolo meno tenace.

Meno diffusa è l'applicazione di interlayer mediante PVD ad arco che permette di ridurre l'effetto lubrificante della grafite agendo come "barriera diffusiva"; infatti, gli interlayer, una volta inseminati, promuovono la nucleazione e l'accrescimento del diamante. I tempi di preparazione dei substrati sono molto lunghi ma ha il vantaggio di non indebolire l'interfaccia. I trattamenti termici del WC-Co effettuati in atmosfera inerte determinano modifiche della composizione superficiale creando uno strato di tungsteno metallico. Altro pretrattamento (innovativo e da noi proposto) è la lavorazione al letto fluido con polveri di diamante, in modo da provocare l'abrasione selettiva del legante, l'inseminazione con microparticelle di diamante e l'aumento della rugosità superficiale mediante micro-

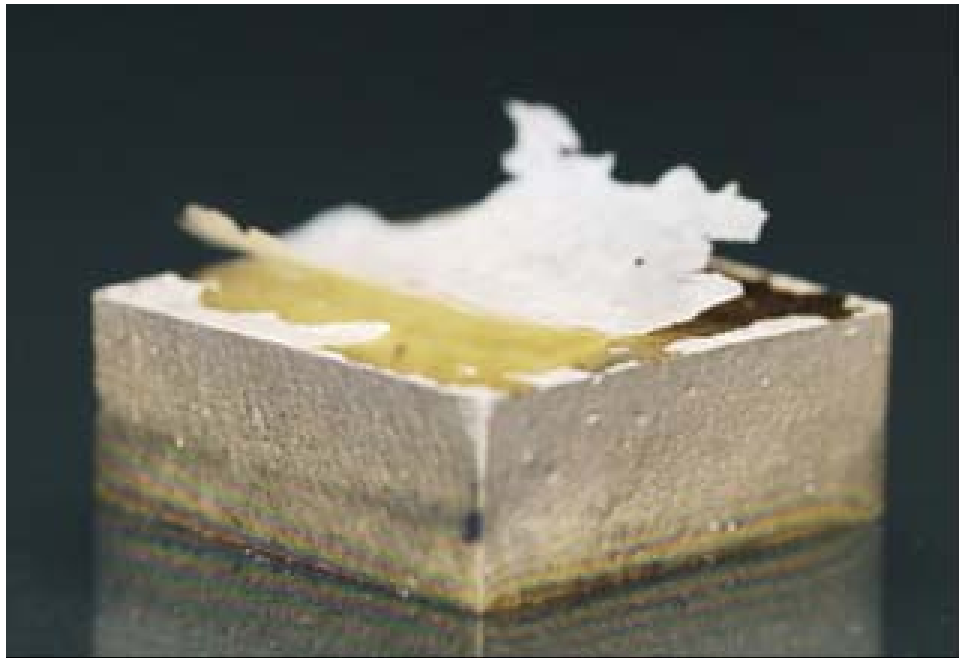
craterizzazione. Questa tecnica può essere direttamente utilizzata sia sul substrato Wc-Co e sia sull'interlayer, dove in questo ultimo genera solo il microcorrugamento superficiale e il seeding. L'autore ha esaminato e messo a diretto confronto le tecniche del etching chimici, del interlayer e del trattamento al letto fluido effettuato direttamente sia su substrati in Wc-Co e sia su substrati con interlayer.

Sui campioni così pretrattati, prima della deposizione del film, sono state effettuate indagini diffrattometriche e morfologiche tramite profilometrie a contatto e microscopia scansione elettronica (SEM). La diffrattometria ha confermato l'efficacia del letto fluido nel rimuovere il cobalto superficiale, inoltre dalla profilometria è emerso che i campioni trattati per via meccanica offrono una superficie più adatta alla deposizione. Di seguito i campioni sono stati rivestiti di diamante tramite un reattore Hot filament chemical vapour deposition per un durata di 10 h. Ancora una volta si è fatto uso di esami diffrattometrici e profilometrici per valutare la morfologia e la qualità del film di diamante. Inoltre è stata valutata l'adesione e l'usura dei vari film di diamante tramite pin-on-disk e prove di sliding . In particolare i film di diamante depositato sui campione trattati al letto fluido hanno evidenziato globalmente un buon comportamento confermando come questa tecnica possa essere una valida alternativa alle ormai radicate tecniche soprattutto se applicato sull'interlayer. Chiaramente saranno necessarie ulteriori sperimentazioni per portare alla ottimizzazione di tutti i parametri di processi di questa innovativa tecnica.

OBIETTIVI

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di trovare una nuova tecnica di pretattamento capace di superare brillantemente le problematiche sopra riportate. Quindi inizialmente è stato svolto un lavoro di analisi di tutte le tecniche oggi in uso, andando ad evidenziare per ognuna i punti di forza e non. Solo dopo questa attenta disamina, e solo dopo aver individuati i fenomeni che permettono una migliore adesione del film di diamante, si è passati allo sviluppo di un nuovo processo di pretrattamento capace di garantire risultati performanti e dall'impatto ambientale ridotto. Quindi durante il primo anno di dottorato ci si è concentrati sulla progettazione e realizzazione dell'impianto basato sul principio del letto fluido, dopo di che si è passati alla validazione della nuova tecnica effettuando dei test direttamente su substrati in WC. Durante il secondo e il terzo anno

invece, sono stati sottoposti al trattamento al letto fluido anche substrati in WC-Co con interposizione di interlayer di varie nature e di vario spessore.



Film di diamante delaminato

CAPITOLO 1

USURA

In metallurgia, l'usura è il fenomeno per il quale avviene la progressiva rimozione di materiale dalla superficie di un solido, causata da strisciamento o rotolamento di un secondo solido, di un liquido o di un gas.

Nelle lavorazioni per asportazione di truciolo l'usura è provocata dallo strisciamento del materiale rimosso sull'utensile.

L'usura si distingue in :

- usura adesiva
- usura abrasiva
- usura corrosiva
- usura per fatica

L'usura adesiva consiste nella rottura per taglio delle asperità microscopiche di due superfici metalliche in moto relativo di strisciamento tra loro. Può essere ridotta per mezzo di un lubrificante che impedisca alle superfici di saldarsi, oppure, con l'accoppiamento di metalli che abbiano una bassa solubilità allo stato solido e la maggiore durezza possibile in maniera tale da diminuire la resistenza delle giunzioni adesive e di resistere alle deformazioni plastiche locali (ciò che avviene nelle bronzine).

Un caso particolare di lubrificazione si ha con la ghisa grigia: le lamelle di grafite, sfaldandosi, agiscono da lubrificante. Anche la presenza di ossido può ridurre l'usura.

L'usura abrasiva si ha quando nell'accoppiamento tra due superfici striscianti si trovano particelle dure (provenienti da uno dei due corpi o dall'esterno) che, impiantate sul materiale più plastico, incidono quello più duro, indipendentemente dalla presenza o meno del lubrificante. L'usura avviene per scalfitura, strappamento, macinazione o erosione.

Se non si vuole che un materiale si usuri per abrasione, si deve indurirne la superficie mediante alligazione, trasformazione martensitica, carbocementazione, nitrurazione, incrudimento. L'usura abrasiva può essere misurata come perdita di massa con il Taber Abrasion Test secondo le norme ISO 9352 o ASTM 1044.

L'usura corrosiva si ha se è presente una superficie metallica ossidata. Se tramite contatto strisciante, lo strato di ossido è asportato, si ha sia la sua trasformazione in particelle abrasive, sia la formazione di nuovo ossido sulla superficie fresca. Un caso particolare è la fretting corrosion: i punti di contatto tra due superfici compresse prima si saldano, poi, sottoposti a spostamenti oscillanti microscopici si rompono, producendo frammenti che, se esposti all'elevata temperatura d'attrito, si trasformano in particelle molto abrasive.

L'usura per fatica è detta anche fatica superficiale. Esso è prodotto da sollecitazioni periodiche di contatto hertziano tra superfici che si scambiano forze. Ciò può alla lunga provocare l'insorgenza di cricche sia sulla superficie, sia sotto. Tali cricche possono essere peggiorate da idrogeno o acqua nel lubrificante o dal lubrificante stesso, quando la sua viscosità gli permette di penetrare nelle cricche (per esempio l'olio minerale a bassa viscosità). Nel caso di un pezzo cementato in maniera inadeguata, può avvenire la *sfogliatura* della superficie nel momento in cui più cricche si congiungono.

Nel caso delle lavorazioni per asportazione di truciolo è fondamentale scegliere i parametri di taglio in modo da realizzare un ottimo economico o tecnico nel ciclo di lavorazione. In generale, la scelta dei parametri di taglio è legata alla definizione di una o più funzioni obiettivo da massimizzare o minimizzare; i criteri maggiormente adottati possono essere:

- Massima produttività (ovvero minimo tempo di lavorazione del singolo pezzo);
- Massima economia (ovvero minimo costo di lavorazione del singolo pezzo);
- Massima redditività (ovvero massimo profitto per unità di tempo).

La definizione di idonee funzioni obiettivo va di pari passo con il soddisfacimento di vincoli fisici e tecnologici delle lavorazioni. E', infatti, importante precisare le relazioni che legano le differenti variabili e definire le condizioni limite da applicare alle variabili stesse in relazione alle esigenze funzionali dell'elemento da realizzare (tolleranze geometriche, di forma, di posizione, di rugosità, etc.) e in relazione a esigenze tecniche (potenza utile disponibile sul mandrino, componenti dello sforzo di taglio, etc.).

1.1 DURATA UTENSILE

Gli utensili per le operazioni di asportazione di truciolo devono essere costruiti con materiali che posseggano buone caratteristiche meccaniche e che le conservino alle alte temperature che si generano nel corso delle lavorazioni.

Per durata di un utensile si intende il tempo intercorrente tra due affilature successive nel caso di utensili di pezzo, oppure il tempo di lavorazione fino all'ottundimento del tagliente per utensili ad inserti o placchette.

Per determinare la durata dell'utensile si possono analizzare diversi aspetti:

- Usura dell'utensile;
- Finitura superficiale del pezzo lavorato;
- Assorbimento di potenza della macchina.

Le industrie manifatturiere avanzate fanno, in genere, riferimento all'usura dell'utensile; si procede, quindi, alla riaffilatura dell'utensile o alla sostituzione dell'inserto quando il tagliente avrà subito danni tali da non consentire più il taglio. Ancor prima di raggiungere questa condizione, però, il meccanismo di asportazione del truciolo subisce delle sostanziali alterazioni e la qualità della lavorazione decade notevolmente.

Nel corso della lavorazione il truciolo scorre sul petto dell'utensile provocando un'usura che si manifesta come un avvallamento, detto "cratere d'usura", mentre il fianco, venendo parzialmente in contatto con la superficie lavorata, subisce un progressivo appiattimento, detto "labbro d'usura".

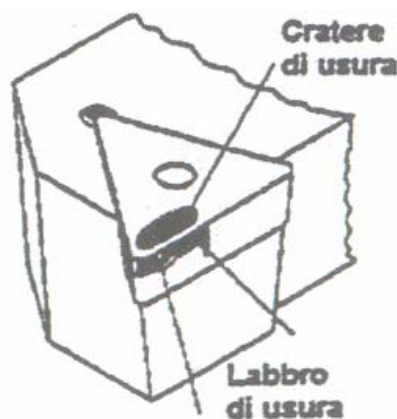


fig 1.1 Usura utensile

Per stabilire la durata del tagliente si fissano i valori massimi accettabili della profondità KT del cratere di usura o della larghezza VB del labbro di usura; questi due valori crescono progressivamente all'aumentare della quantità di truciolo asportato. Inoltre, è importante tener conto anche della posizione del centro del cratere KM dal tagliente principale, in quanto è molto più pericoloso un cratere di usura molto vicino al tagliente, anche se poco profondo, rispetto ad un altro lontano dal tagliente anche se più profondo. Proprio per questo motivo spesso si assume come parametro indicativo dell'usura dell'utensile il rapporto KT/KM , che non deve superare il valore di 0,1. In altri casi, sempre in operazioni di finitura, si assume come criterio di usura la massima dimensione ammissibile del labbro di usura, che non deve superare il valore 0,3 mm.

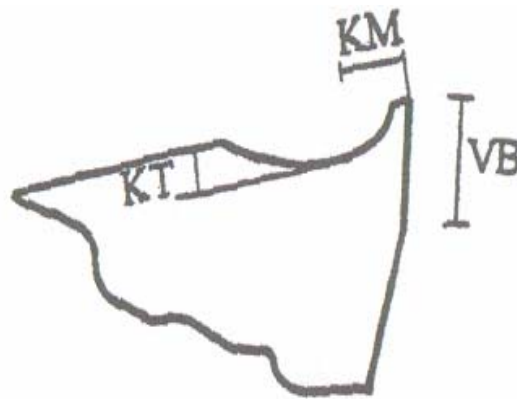


fig 1.2 Parametri usura

Su un utensile si possono verificare fenomeni di usura abrasiva, adesiva e diffusiva.

L'usura abrasiva può essere vista come conseguenza da una parte, della presenza di inclusioni non metalliche e di elevata durezza nel materiale sottoposto a taglio, dall'altra dell'incrudimento che subisce il truciolo nel corso della deformazione che ne comporta il distacco. Il truciolo, scorrendo sul petto dell'utensile, ne provoca una graduale abrasione e un aumento della temperatura con diminuzione della durezza e delle altre caratteristiche meccaniche;

L'usura adesiva consiste nella microsaldatura che si verifica occasionalmente tra truciolo e utensile; la piccola massa di truciolo saldata al petto dell'utensile, detta "tagliente di riporto", provoca una diminuzione dell'angolo di spoglia superiore reale con incremento

delle forze di taglio. Queste stesse forze sono poi responsabili del distacco della zona saldata per cui alcune volte un residuo di truciolo resta incollato all'utensile, ma altre volte una piccola porzione di utensile viene strappata con il tagliente di riporto con conseguente usura adesiva dell'utensile. La presenza del tagliente di riporto è accentuata dall'aumento delle forze di taglio, proporzionali allo spessore e alla larghezza del truciolo, e da basse velocità di taglio. Il fenomeno è dannoso per la vita dell'utensile ed è causa di una bassa finitura superficiale per cui è opportuno selezionare i parametri di taglio in modo da impedirne o ridurre la formazione;

L'usura diffusiva si instaura quando la temperatura all'interfaccia utensile-pezzo è molto elevata e consiste in una migrazione di atomi dal truciolo all'utensile e viceversa. La diffusione è spinta dalla differenza tra le concentrazioni. Questo meccanismo produce un'alterazione chimica e strutturale degli strati superficiali dell'utensile con diminuzione notevole della durezza e della resistenza all'abrasione;

A volte si parla anche di usura chimica, dovuta all'incompatibilità chimica tra il materiale da lavorare e il materiale dell'utensile in quanto entrambe le superfici, durante lo scorrimento, risentono dei legami all'interfaccia. Un parametro molto importante per l'usura chimica è la temperatura che si raggiunge durante la lavorazione; alte temperature favoriscono la formazione di ossidi sulla superficie del materiale in lavorazione.

I meccanismi concorrono al deterioramento dell'utensile e della superficie lavorata e sono correlati ai singoli parametri di taglio. Il parametro che influisce maggiormente sulla vita dell'utensile è sicuramente la velocità di taglio, che comporta sia un maggior incrudimento del truciolo che una maggiore quantità di truciolo che fluisce nell'unità di tempo con notevole incremento della temperatura. Di minor rilievo è l'avanzamento che produce un aumento dello spessore del truciolo ed un proporzionale aumento delle forze di taglio e, quindi, anche quelle di compressione del truciolo sul petto dell'utensile.

Ancor più modesto è l'effetto della profondità di passata che concorre in minor misura all'aumento delle forze di taglio e che modifica solo l'ampiezza della zona usurata con una riduzione dello scambio termico convettivo. Tutto ciò spiega la regola empirica delle lavorazioni per asportazione di truciolo che consiglia di utilizzare la massima profondità di passata compatibile con la geometria del pezzo e dell'utensile, scegliere poi il massimo avanzamento consentito dai vincoli sulle forze di taglio e sulla finitura superficiale e, solo a questo punto, scegliere la velocità secondo un criterio di ottimizzazione.

1.2 CONDIZIONI DI USURA PER I RIVESTIMENTI IN DIAMANTE

I meccanismi di usura per i rivestimenti di diamante depositato tramite processo CVD sono diversi; l'instaurarsi di un meccanismo prevalentemente abrasivo/erosivo, chimico o adesivo dipende dal materiale lavorato, dal rivestimento e dal materiale usato come substrato. Inoltre, sui meccanismi di usura influiscono anche l'ambiente di lavoro, la geometria del tagliente e le condizioni di lavorazione.

Nell'usura abrasiva la presenza di un rivestimento in diamante limita l'usura del tagliente e aumenta la vita utile dell'utensile. Il rivestimento in diamante, inoltre, riduce notevolmente l'usura adesiva, essendo il diamante chimicamente inerte. In realtà, i film con rugosità elevata possono dare questo tipo di fenomeni di usura dato che alcuni detriti possono rimanere intrappolati nelle valli della superficie con conseguente aumento della probabilità di interazione. C'è anche da dire che questi detriti aggiunti alla superficie del rivestimento di diamante ne aumentano il coefficiente di attrito di per se molto basso (0,05). Per quanto riguarda l'usura chimica, gli ossidi che si formano sulla superficie in lavorazione possono reagire con il diamante che, a sua volta, può essere rimosso con la formazione di ossidi di carbonio a temperature superiori a 600°C. L'usura chimica, inoltre, determina l'impossibilità di impiegare il diamante nella lavorazione di materiali in grado di solubilizzare il carbonio, come gli acciai.

1.3 METODI DI STUDIO DELLA DURATA DELL'UTENSILE

Come già visto l'usura di un utensile si manifesta sia sul petto sia sul fianco ed in generale si presenta come nella figura.

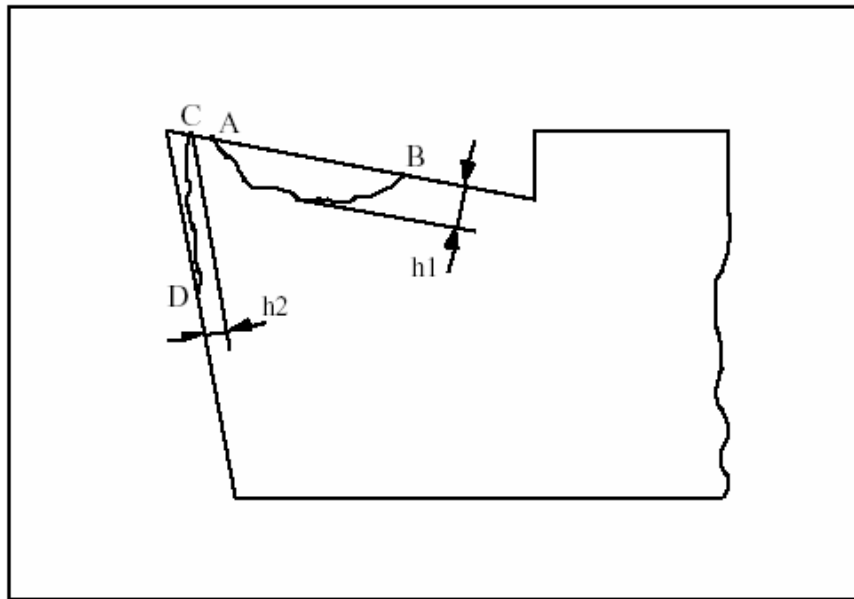


fig 1.3 Rilievo usura

Si possono distinguere un cratere di usura AB e un labbro di usura CD. La misura dei due segmenti AB o CD, o di h_1 e h_2 , comunque non agevole, può dare un'idea dell'entità del danno subito dall'utensile dopo un certo tempo di funzionamento.

Uno dei criteri per stabilire se un utensile può ancora asportare truciolo, consiste nello stabilire un valore limite per AB o per CD o per h_1 o per h_2 , superato il quale l'utensile non è più in grado di tagliare e bisogna quindi procedere ad un'affilatura, in modo da ripristinare la configurazione a spigolo vivo e il valore originario degli angoli di spoglia.

La nostra normativa stabilisce ad esempio che un utensile di acciaio rapido verrà considerato usurato quando $h_1=0.18$ mm oppure quando $CD=0.3$ mm. Da queste considerazioni deriva immediato il concetto di durata di un utensile. Essa è definita come il tempo intercorrente fra due affilature successive.

Un materiale da utensile sarà giudicato tanto migliore di un altro quanto maggiore sarà la sua durata. Ma, per attribuire una cifra di merito ad un materiale, è necessario provarlo in condizioni di lavorazione normalizzate. Per questo è ormai invalso l'uso della formula di Taylor nella sua formulazione più semplice.

Questo ricercatore, dopo anni di sperimentazione, propose che fra i più importanti parametri di taglio esistesse la relazione:

$$V_t \cdot T^k = C$$

dove T è la durata dell'utensile; k è una costante che dipende dal materiale costituente l'utensile; C è una costante che dipende dagli altri parametri di taglio e soprattutto dalla profondità di passata, dall'avanzamento e dall'eventuale presenza di lubrorefrigerante.

Scrivendo la relazione in forma logaritmica, si ha:

$$\log V_t + k \cdot \log T = \log C$$

che, in un sistema di assi coordinati in scala logaritmica, rappresenta l'equazione di una retta.

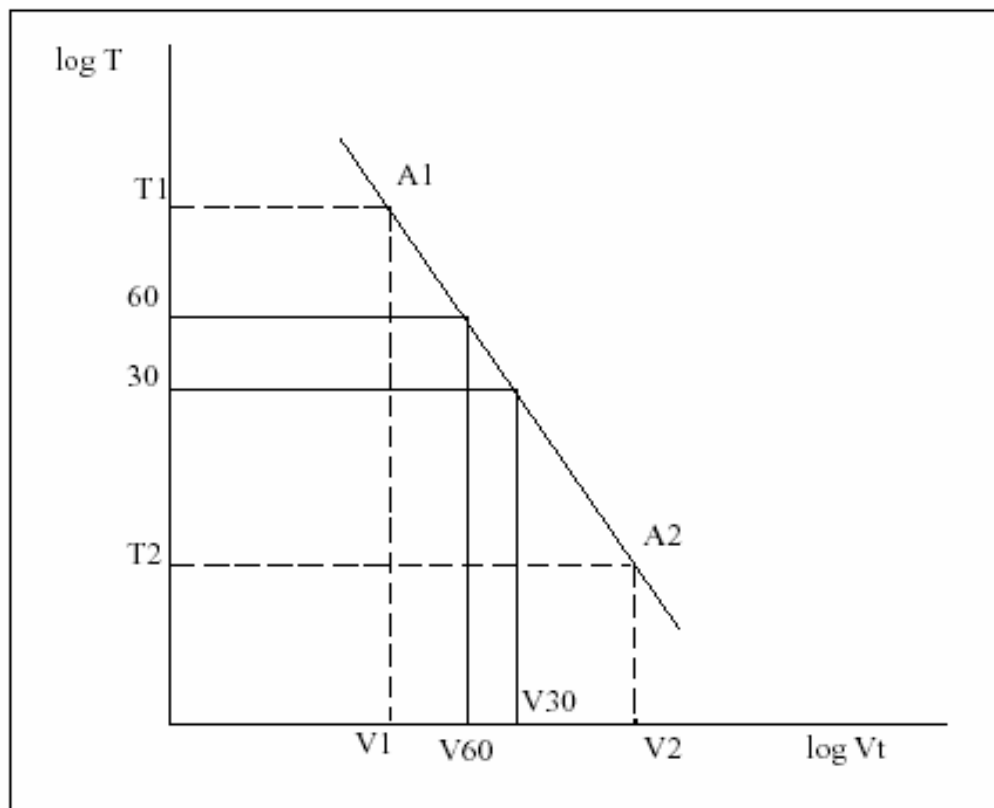


fig 1.4 Equazione di Taylor

Le prove di durata di un utensile si effettuano secondo la norma UNI ISO 3685.

In una lavorazione di tornitura, ad esempio, si mantengono costanti:

- materiale da lavorare
- forma dell'utensile

- profondità di passata
- avanzamento

Si fissa una velocità di taglio V_1 arbitraria e, con uno dei criteri detti prima, si determina la durata T_1 dell'utensile. In tal modo si individua sul diagramma di figura 2.4 un punto A1. Si ripete la prova nelle stesse condizioni di quella precedente, ma con una velocità di taglio V_2 , individuando così un secondo punto A2. Si può allora tracciare una retta per i punti A1 e A2. In corrispondenza di $T = 30$ min e $T = 60$ min si leggono le velocità V_{30} e V_{60} che serviranno, quindi, a caratterizzare il materiale di cui è costituito l'utensile.

In realtà, la formula vista è valida quando, riportando su un diagramma logaritmico la velocità di taglio e la durata dell'utensile limitatamente ad una certa gamma di velocità, si ottiene un tratto rettilineo. Ciò si verifica per la maggior parte dei materiali (acciai da costruzione, ghise, leghe non ferrose tradizionali), ma non nel caso di nuove leghe (come gli acciai refrattari) per le quali la formula è rappresentata da curve.

L'equazione di Taylor deve, quindi, essere corretta con un coefficiente capace di raddrizzare la curva tramite la maggiorazione di una delle variabili secondo un valore costante. Tale formula assume l'aspetto:

$$(V_t + n)T^k = C$$

dove n è il coefficiente di raddrizzamento, che può essere determinato per tentativi, cioè attribuendo successivi valori ad n e tracciando nel diagramma logaritmico le relazioni corrispondenti fino a quando la curva assume un andamento rettilineo.

1.4 QUALITÀ DEL MATERIALE DA LAVORARE

Un altro parametro che sicuramente influenza la durata dell'utensile è la qualità del materiale da lavorare in quanto influenza (così come i parametri che seguono) la velocità di taglio. Il complesso delle proprietà del materiale nelle lavorazioni per asportazione di truciolo si indica con il termine “lavorabilità” o “truciolabilità”.

Si dice più lavorabile quel materiale, che permette di impiegare la maggiore velocità di taglio e dal quale si potrà asportare il maggior volume di trucioli, richiedendo un minor sforzo di taglio consentendo inoltre una minore rugosità della superficie lavorata.

Negli acciai sono elementi sfavorevoli alla lavorabilità: carbonio (sopra e sotto lo 0,3 %), silicio, cromo, nichel, vanadio, molibdeno, fosforo, alluminio. Sono, invece, elementi favorevoli: piombo, zolfo, selenio, boro, tellurio, calcio.

Oltre che per mezzo di opportune aggiunte, la lavorabilità può essere migliorata tramite appropriati trattamenti termici che impartiscono al materiale da lavorare particolari strutture e durezza.

In relazione alla qualità del materiale da lavorare, allo scopo di fornire ai fabbricanti utili informazioni sulle caratteristiche costruttive della parte attiva di tutti i tipi di utensili, le norme UNI fissano il campo d'impiego degli utensili mediante le seguenti esecuzioni:

N: per lavorare acciai da costruzione, ghisa grigia, materiali non ferrosi di media durezza;

D: per materiali particolarmente duri e tenaci;

T: per materiali teneri e malleabili.

1.5 QUALITÀ DEL MATERIALE DELL'UTENSILE.

Il materiale dell'utensile deve possedere alcune proprietà fondamentali:

- durezza, per incidere e tagliare;
- resistenza meccanica, per sopportare gli sforzi statici, dinamici e periodici;
- resistenza all'usura provocata dallo scorrimento del truciolo;
- stabilità alle alte temperature, visto che durante l'asportazione di truciolo si raggiungono temperature elevate;
- resistenza agli shock termici, per sopportare il getto di refrigerante;
- resistenza all'ossidazione e all'usura dovuta all'attività chimica nella zona di contatto tra utensile e pezzo;
- alta temperatura di fusione.

La possibilità di aumentare la velocità di taglio, quindi, è connessa alla qualità del materiale dell'utensile e, in particolare, alla sua composizione chimica e alla sua struttura, che ne determinano le proprietà intrinseche.

1.6 CONDIZIONI DI REFRIGERAZIONE E LUBRIFICAZIONE.

Durante il distacco del truciolo si ha sviluppo di calore per attrito; la presenza di un lubrificante tende a ridurre l'attrito e ad esplicare un'azione antisaldante fra le superfici del truciolo e la faccia di taglio dell'utensile per impedire la formazione del tagliente di riporto. Si può ritenere che il calore sviluppato venga ripartito nel seguente modo: 75% nel truciolo, 20% nel pezzo, 4% nell'utensile e 1 % per cause diverse.

E' necessario ridurre la produzione di calore per gli effetti negativi sull'utensile e sul pezzo; per questo si impiegano i fluidi da taglio ai quali spettano le funzioni fondamentali della refrigerazione (asportazione di calore), della lubrificazione (diminuzione del coefficiente d'attrito tra truciolo e utensile che comporta un aumento dell'angolo di scorrimento e, quindi, un truciolo più sottile e di conseguenza più veloce e meno caldo in quanto la sua permanenza nelle zone di scorrimento e di asportazione è minore), dell'azione antisaldante tra truciolo e utensile, della prevenzione della ruggine e dell'allontanamento dei trucioli dalla zona di taglio. A tutto questo segue un aumento della durata dell'utensile e un miglioramento della qualità della superficie lavorata.

Si possono usare, a seconda delle condizioni, emulsioni di oli in acqua e soluzioni acquose.

CAPITOLO 2

STATO DELL'ARTE DEI MATERIALI PER UTENSILI

Come è facile comprendere, la qualità del materiale costituente l'utensile riveste un'importanza fondamentale nelle lavorazioni meccaniche ed in particolare nelle lavorazioni per asportazione di truciolo (in questo caso le parti sono sottoposte ad usura abrasiva e adesiva). Nella lavorazione, infatti, si manifestano fenomeni di attrito e di conseguenza usura. I requisiti che deve possedere un materiale da utensile si possono riassumere in:

- elevata resistenza meccanica, almeno superiore a quella del materiale da lavorare;
- elevata durezza, superiore a quella del materiale da lavorare;
- resistenza al calore, nel senso che le sue caratteristiche devono mantenersi costanti, per quanto possibile, anche a temperatura elevata;
- resistenza all'usura.

I materiali da utensile oggi comunemente adoperati sono:

- acciai rapidi e superrapidi;
- carburi metallici;
- materiali ceramici;

Essi si differenziano sia per la loro natura sia per il metodo di fabbricazione.

2.1 ACCIAI RAPIDI E SUPERRAPIDI

Gli acciai rapidi furono messi a punto per la prima volta agli inizi del secolo e, per le loro caratteristiche di durezza e resistenza alle elevate temperature, consentirono velocità di taglio fino ad allora impensabili.

Prima di essi, il materiale da utensile più adoperato era l'acciaio temprato, con elevata durezza conferitagli dalla struttura martensitica, ancora presente dopo il necessario rinvenimento successivo alla tempra. E' evidente che la struttura martensitica sarà tanto più

diffusa quanto più elevata sarà stata la velocità di raffreddamento, che deve comunque mantenersi al di sopra della velocità critica di tempra, e quanto minore sarà stata la temperatura e il tempo di rinvenimento. Quando, però, un tale materiale viene portato a temperatura elevata, come avviene all'utensile durante l'asportazione di truciolo, esso perde rapidamente la sua caratteristica struttura martensitica e quindi la durezza scende a livelli inaccettabili per un'asportazione di truciolo.

La caratteristica principale degli acciai rapidi è la presenza, fra gli elementi di alligazione, del tungsteno, con tenori compresi fra il 15% e il 20%. Questo elemento svolge due ruoli fondamentali:

- si comporta da catalizzatore del processo di tempra, nel senso che abbassa la velocità critica e, quindi, consente di eseguire il successivo rinvenimento a temperature non molto elevate con conseguente aumento di martensite residua;
- si combina con il carbonio che non è riuscito a restare in soluzione nel reticolo del ferro, formando il carburo di tungsteno WC di durezza molto elevata, superiore a quella della martensite.

Nell'acciaio rapido resteranno comunque piccoli tenori di carbonio e tungsteno ancora liberi. Una parte del carbonio, durante l'asportazione del truciolo, può entrare in soluzione nel ferro, poiché questo, alle elevate temperature che si instaurano, facilmente si trasforma nella fase γ . Quando l'utensile, al termine della lavorazione, si raffredderà, pur se con una velocità modesta perché semplicemente esposto all'aria, è molto probabile che si formi altra martensite, proprio per effetto del tungsteno che, come detto prima, abbassa la velocità critica di tempra.

D'altra parte, durante l'asportazione di truciolo, il riscaldamento del materiale costituente l'utensile può, entro certi limiti, favorire la combinazione del carbonio con il tungsteno ancora libero formando quindi altro WC.

Dal primo di questi due fenomeni deriva anche l'aggettivo autotemprante dato a questi acciai. Gli acciai superrapidi, come composizione chimica e trattamenti termici, sono simili agli acciai rapidi; se ne differenziano per la presenza del cobalto, in tenori compresi fra il 5% e il 15%. Il cobalto facilita la formazione di martensite e ostacola la dissociazione dei carburi ad alta temperatura.

La tabella seguente riporta alcune composizioni tipiche di acciai rapidi e superrapidi.

DESIGNAZIONE	C	W	Cr	V	Mo	Co
X150WCoV130505	1.4-1.6	12-13	4-5	4.7-5.3	1-2	4.5-5.5
X80WCo1810KU	0.75-0.85	17.5-19.5	3.5-4.5	1.5-2	0.5-1	9-11
X82WV18KU	0.75-0.9	17-19	3.5-4.5	1.7-2.2	0.6-0.9	-
X85MoV0.8KU	0.8-0.9	-	3.5-4.5	1.8-2.4	7.5-9	-
X82WMo0605KU	0.75-0.9	5.5-7	3.5-4.5	1.6-2.2	4.5-5.5	-
X75W18KU	0.7-0.8	17-19	3.5-4.5	0.8-1.2	-	-
X88WV08KU	0.8-0.95	7.5-8.5	4-5	1.8-2.4	-	-

2.2 CARBURI METALLICI SINTERIZZATI (WC-CO)

I carburi metallici sono ottenuti in maniera completamente diversa da quella degli acciai, mediante un processo di sinterizzazione.

Essendo il materiale utilizzato nella nostra sperimentazione, descriviamo in modo particolare le caratteristiche che esso possiede, focalizzando l'attenzione sul carburo costituente i nostri provini, ossia il WC-Co.

La denominazione tungsteno deriva dalla parola svedese tungsten che è la composizione di “tung” (pesante) e “sten” (pietra), viene indicato con la lettera W e chiamato anche Wolframio. L'elemento fu scoperto nel 1781 da R.W. Scheele in un minerale che da lui prese il nome (scheelite) e fu preparato allo stato compatto solo nel 1909 (W. D. Coolidge). Sono noti due carburi di tungsteno, il WC e il WC₂, composti interstiziali preparati per reazione diretta tra tungsteno e carbonio. Questa scoperta è dovuta al chimico Henry Moissan che, utilizzando il forno da lui inventato, ottenne il carburo di tungsteno per carburazione del metallo ad opera degli elettrodi di carbone. Moissan osservò che il carburo di tungsteno ottenuto presentava una durezza superficiale superiore rispetto al tungsteno metallico.

La struttura cristallina del carburo di tungsteno è costituita da una cella esagonale compatta di atomi di tungsteno con gli atomi di carbonio che occupano le posizioni interstiziali. La

presenza di carbonio interstiziale è responsabile dell'aumento di durezza, densità e modulo elastico. Inoltre aumenta la resistività elettrica rispetto a quella del metallo puro. I carburi metallici sono caratterizzati da elevata durezza ed elevato modulo elastico, da elevata temperatura di fusione e da una discreta conducibilità elettrica. La tabella riporta le proprietà fisiche del carburo di tungsteno.

Struttura cristallina	Esagonale compatta
Punto di fusione	2800°C
Densità	15,7 g/cm ³
Modulo elastico	696 Gpa
Microdurezza	2200 Kg/mm ² (0001) 1300 Kg/mm ² (1010)
Resistività elettrica	22 μΩ/cm

L'ottenimento di placchette per utensili in carburo di tungsteno vengono ottenute mediante una sequenza di fasi che partono dalla produzione delle polveri fino alla sinterizzazione finale, ovvero:

Carburazione delle polveri di tungsteno: il tungsteno metallico viene estratto da giacimenti di tungstati di ferro, calcio e manganese. Il minerale viene ridotto in atmosfera di idrogeno in forno ottenendo così polveri di tungsteno con dimensioni delle particelle comprese tra 0,1 e 15 μm. Successivamente queste particelle vengono mescolate al carbonio nello stato di nero fumo. Infine, la miscela delle due polveri viene scaldata a 1500°C in atmosfera controllata ottenendo così particelle di carburo di tungsteno.

Miscelazione e macinazione delle polveri: le particelle di carburo di tungsteno, dopo essere state macinate e rese, quindi, polvere (la granulometria di queste polveri è maggiore di quella di partenza) vengono miscelate con la polvere del legante metallico, in particolare polvere di cobalto in percentuali variabili tra il 3% e il 20% in peso. Per ottenere la polvere di cobalto si procede ad una riduzione, mediante idrogeno, di ossidi di cobalto ad una temperatura di 700-800°C. Vengono impiegate soltanto le polveri che hanno dimensioni comprese tra 0,8 μm e 3 μm. Le due polveri così ottenute vengono macinate in un mulino a

sfere in un ambiente costituito da un solvente organico, come alcool o acetone. Il solvente assolve allo smaltimento di energia, formatasi durante il processo, mediante un'opera di raffreddamento ed evita l'ossidazione delle polveri per eventuale esposizione all'atmosfera. Per assicurare un'ottima miscelazione delle polveri il processo si svolge su archi temporali lunghi (diversi giorni). Per migliorare le proprietà meccaniche del manufatto sinterizzato durante questa fase si aggiungono alle polveri di carburo di tungsteno e cobalto polveri di altri carburi quali ad esempio TiC e TaC in tenori variabili tra il 5 e il 15 % in peso. Oltre a questi vengono aggiunti anche altri carburi quali VC, NbC, Cr₂Cr₃, TaC che servono da inibitori della crescita del grano nel successivo trattamento termico di sinterizzazione.

Pressatura: la pressatura consiste nella compattazione di polveri, aventi umidità del 5-7% a seconda del tipo di impasto e di prodotto. La pressione applicata, normalmente variabile tra 20 e 50 MPa, deforma, riassetta e pone in intimo contatto i granuli di impasto con il risultato di ottenere un prodotto compatto dotato di caratteristiche meccaniche sufficienti a resistere alle sollecitazioni che il pezzo dovrà subire nelle successive lavorazioni fino alla cottura. La pressatura viene effettuata in due o più tempi (con due o più discese del punzone nello stampo); ciò allo scopo di consentire un'efficace espulsione dell'aria dalla massa. Le caratteristiche della polvere (granulometria, morfologia e umidità) influenzano notevolmente la qualità e le caratteristiche del prodotto pressato, nonché il suo comportamento nelle fasi tecnologiche successive. Una granulometria molto fine, importante ai fini della reattività delle polveri in cottura, consente di ottenere una migliore compattazione ma rende la pressatura problematica per le difficoltà di dispersione. La forma delle particelle ne condiziona la scorrevolezza e quindi l'attitudine a riempire uniformemente lo stampo. Anche la pressione di formatura ha un'importanza notevole; un suo aumento provoca una diminuzione sia del ritiro che della porosità del prodotto.

Sinterizzazione con fase liquida del WC-Co: prendiamo in esame il diagramma di stato pseudo binario WC-Co rappresentato in figura 1.1. Consideriamo una miscela contenente il 94% di WC ed il 6% in peso di Co, riscaldata a 1400°C, temperatura intermedia tra quella di fusione del Cobalto (1495°C) e la temperatura eutettica (1320°C). Questo trattamento viene effettuato in forni in atmosfera controllata; in particolare, si utilizza idrogeno durante il riscaldamento fino ad una temperatura di 900°C (al fine di ridurre eventuali ossidi

presenti) e, quindi, si continua il ciclo termico sotto vuoto. A 1400°C il Cobalto non fonde ma solubilizza parzialmente le particelle di WC, con formazione di una fase liquida che è fondamentale per avere la giusta densità del manufatto; infatti, la fase liquida permette alle particelle di carburo di ridistribuirsi meglio nel volume. Un ulteriore aspetto è rappresentato dalla bagnabilità della fase solida ad opera di quella liquida; maggiore sarà la bagnabilità, migliore risulterà la densità visto che il liquido sarà distribuito in modo più uniforme con conseguente diminuzione della porosità residua. La dissoluzione della fase solida continua fino a che la concentrazione di Co nel liquido non raggiunge il 70-75% in peso; in queste condizioni tutta la fase legante è allo stato fuso e minime variazioni della temperatura causano la precipitazione del carburo sui grani. Questo è un processo più veloce per i grani piccoli poiché, essendo dotati di un'energia superficiale maggiore, si sciolgono di più nella fase liquida e trasportano materia verso i grani grandi. Tale processo tende a portare ad un aumento della dimensione media dei grani a meno di non impiegare opportuni inibitori della crescita del grano, che rallentano il trasporto di W e C in seno alla fase liquida. La dimensione della porosità e il conseguente addensamento comportano una diminuzione delle dimensioni iniziali del pezzo (ritiro) dell'ordine del 20-30%. Durante il raffreddamento il carburo solubilizzato precipita sui grani di WC e si forma la fase γ intergranulare, costituita da Co contenente minime quantità di W e C in soluzione solida. Il manufatto così ottenuto può avere una densità molto alta ed è pronto per la lavorazione. Nel caso, però, si sia sinterizzata una miscela contenente piccoli tenori di legante (<6% di Co) il processo non porta a valori adeguati della densità (> 98-99%) del manufatto. In questo caso si ricorre alla pressatura isostatica a caldo (H.I.P.); il riscaldamento, in atmosfera di Ar e alla pressione di 150 MPa, arriva fino a 50°C al di sotto della temperatura di sinterizzazione. A queste temperature il materiale diviene plastico ed è suscettibile a deformazione sotto l'applicazione di una pressione isostatica. La porosità finale, dopo il trattamento H.I.P., raggiunge il valore di 0,01-0,1% cui corrisponde una densità relativa pari a 99,9-99,99%. Durante il processo di sinterizzazione ci possono essere variazioni della composizione dei materiali di partenza. In particolare si può verificare la decarburazione del WC con la formazione di carburi misti di cobalto e tungsteno. Per ridurre il rischio della decarburazione, è opportuno aggiungere adeguate aliquote di grafite nelle polveri di partenza.

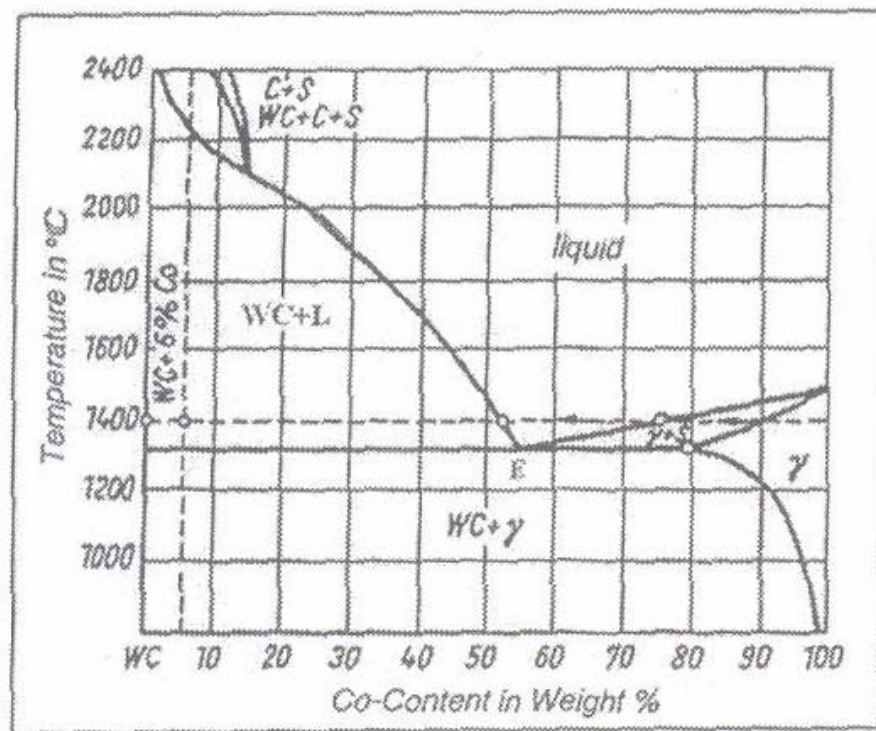


fig.2.1 Diagramma di equilibrio del WC-Co

Ad ogni modo esistono diversi gradi di materiale che si differenziano per il contenuto di cobalto e per la dimensione dei carburi. Come confronto tra i vari gradi di metalli duri può essere utile la seguente tabella:

Grado	Carburi	Cobalto (%peso)	Resistenza compressione (MPa)	Modulo di Young (GPa)	Durezza (HV)
H	WC	6	6870	630	1750
CXT	WC	9,5	4000	585	1210
TT	WC	25	3400	460	950
XL3	(Co,W)C (Ta,Nb)C	9,5	5600	510	1450

Sulla base di questi dati si possono trarre delle correlazioni dirette come quelle rappresentate nelle figure. E', infatti, evidente che esiste una proporzionalità diretta tra la resistenza ad impatto e il contenuto di cobalto e che la durezza cresce al diminuire delle dimensioni delle particelle di carburi.

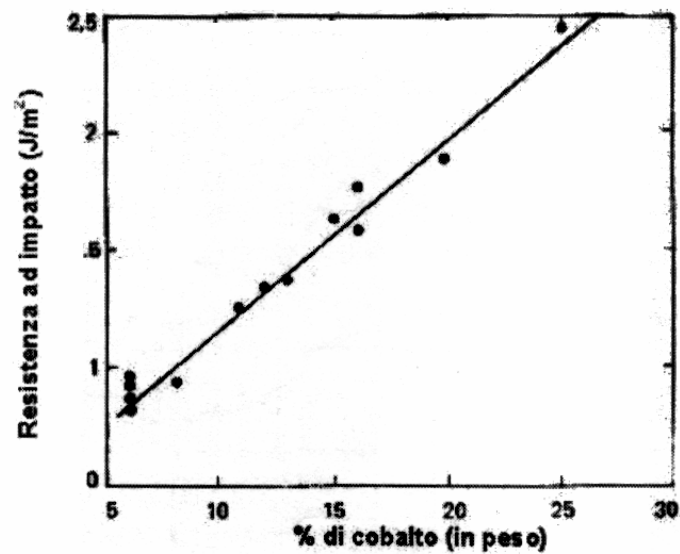


fig.2.2 Resistenza ad impatto per WC-Co in relazione al tenore di Co.

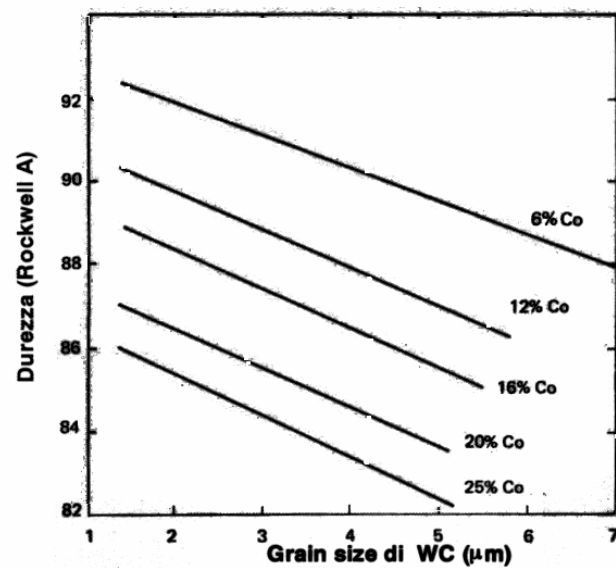


fig.2.3 Durezza per WC-Co in relazione al tenore di Co e dimensione del grano

In generale, le proprietà dei carburi metallici ottenuti con il processo di sinterizzazione possono essere così riassunte:

- elevata durezza (~1500 HV), anche ad alta temperatura;
- elevata resistenza all'usura;
- elevata resistenza a compressione (~4500 N/mm²);
- elevata conducibilità termica (~15 cal/mm s °C);

- bassa resistenza agli urti;
- bassa resistenza agli sbalzi termici.

L'alto costo e la difficile affilatura di questi materiali rendono conveniente il loro uso sotto forma di placchette montate su un portautensili, in modo tale che quando il tagliente si sarà usurato, si provvederà a ruotarlo nella sua sede in modo da offrire un nuovo tagliente e quando saranno stati sfruttati tutti i lati utili, la placchetta verrà buttata via. Da qui deriva il nome, per questi materiali, di utensili a gettare.

2.3 MATERIALI CERAMICI

I materiali ceramici vengono ricavati mediante un processo di ceramizzazione, simile alla sinterizzazione ma effettuata su materiali refrattari, comunemente Al_2O_3 .

Le loro caratteristiche sono notevolmente migliori di quelle di un carburo metallico, con lo svantaggio, però, di una notevole fragilità e di una scarsa resistenza a flessione.

La figura mostra qualitativamente l'andamento della durezza in funzione della temperatura per i più comuni materiali da utensile.

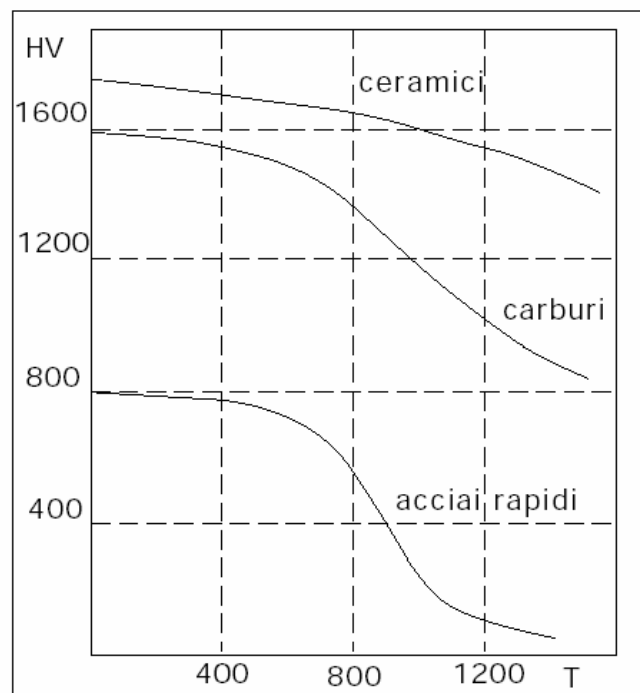


fig.2.4 Confronto tra le durezza al crescere della temperatura

2.4 RIVESTIMENTI

L'introduzione degli inserti rivestiti, avvenuta negli ultimi trent'anni, rappresenta una delle più importanti conquiste nell'applicazione industriale della moderna tecnologia dei rivestimenti. I primi inserti di metallo duro rivestiti vennero introdotti nel 1969 ed ebbero un effetto immediato sull'industria della lavorazione dei metalli. I primi rivestimenti di TiC, dello spessore di pochi micron, depositati con la tecnica CVD (Deposizione Chimica mediante Vapore), avevano un potente effetto sulla resistenza all'usura, sia chimica che abrasiva, degli inserti. Questo aumento di resistenza diede spazio per un significativo incremento di velocità di taglio e, quindi, una maggiore produttività in officina. Le velocità di taglio usate con i nuovi inserti furono subito aumentate ad un livello in cui l'usura chimica del rivestimento di TiC divenne nuovamente un fattore limitante. Le prime generazioni di inserti rivestiti avevano numerosi vincoli; in primo luogo, l'elevata temperatura di deposizione (950 - 1050 °C) durante il processo CVD originava una diffusione degli elementi chimici dal substrato di metallo duro al rivestimento durante la crescita di quest'ultimo. La seconda limitazione era la capacità di realizzare rivestimenti con spessori più elevati per migliorare ulteriormente la resistenza all'usura. Un problema con questi rivestimenti era che, in generale, l'adesione si riduceva drasticamente con l'aumento dello spessore.

Negli ultimi 10 anni le tecniche di deposizione in fase vapore di film sottili antiusura CVD si sono perfezionate e sofisticate, sia per quanto riguarda le tecnologie di processo e i materiali depositati, sia per quanto riguarda il numero e i tipi di applicazioni. In particolare, si è passati da un primo periodo in cui vi erano un limitato numero di applicazioni e di tipi di rivestimenti standard utilizzati in differenti settori industriali, ad un secondo periodo di evoluzione e diversificazione dei tipi di rivestimento in funzione della specifica applicazione o del tipo di substrato da ricoprire. Sono comparsi nuovi rivestimenti multistrato o modifiche di processo che hanno permesso il ricoprimento a più basse temperature o la possibilità di depositare nuovi materiali con caratteristiche molto peculiari quali il Diamante o il Nitruro di Boro Cubico.

2.5 RIVESTIMENTI PCD

Il diamante ha un reticolo cristallino in cui ogni atomo di carbonio si trova al centro di un tetraedro regolare ed è legato a quattro atomi di carbonio, che si trovano ai vertici (ibridizzazione sp^3 , con distanza di legame dc-c di 1.54 Å tipica del legame singolo carbonio-carbonio); l'intero cristallo del diamante, a reticolo cubico, viene generato per traslazione di questa unità fondamentale. E' il materiale più duro conosciuto in natura ed è il miglior conduttore termico, è estremamente resistente al calore, alle radiazioni e agli acidi. Inoltre è un isolante elettrico a larga "gap" energetica, ma può essere anche "drogato" in modo da formare un semiconduttore per applicazioni ad alta potenza. Il diamante è trasparente sia al visibile che alla radiazione infrarossa, ha una piccola costante dielettrica ed è biocompatibile. Sebbene conosciuto da lungo tempo, molte delle sue proprietà eccezionali non sono state ancora sfruttate perché, sia il diamante naturale che quello sintetico prodotto ad alta pressione e temperatura (PCD, che consente di trasformare il reticolo della grafite in diamante), non potevano essere preparati in una forma opportuna per molte applicazioni di alta tecnologia.

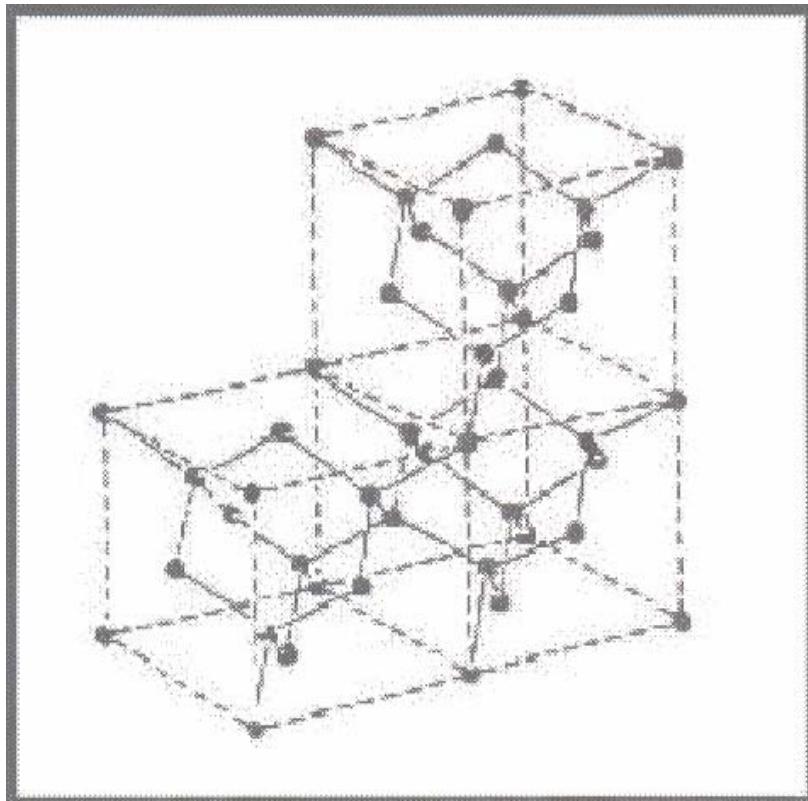


fig.2.5 Reticolo cristallino del diamante.

Proprietà	Valore
Densità (g/cm ³)	3.515
Capacità termica a 27 °C (J/mol)	6.195
Entropia standard a 27 °C (J/mol)	2.428
Entropia standard di formazione a 27 °C (J/mol)	1.884
Temperatura di Debye, 0-827 °C (K)	1860±10
Conduttività termica a 25 °C (W/mK)	2200
Coefficiente di espansione termica, 25-200 °C (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	0.8-1.2
Banda energetica (eV)	5.45
Resistività elettrica (Ωcm)	1016
Costante dielettrica 45 MHz-20 GHz	5.7
Mobilità degli elettroni (cm ² /Vs)	2200
Mobilità lacune positive (cm ² /Vs)	1600
Modulo di Young (GPa)	910-1250
Coefficiente di Poisson	0.10-0.16
Coefficiente di attrito	0.05-0.15
Durezza Vickers (GPa)	57.104

Il diamante monocristallino naturale o quello sinterizzato ad alta pressione e temperatura, inizialmente impiegati solo in componenti di alta precisione e specializzazione (microchirurgia, gioielleria etc.) a causa del loro elevato costo e della estrema fragilità e complessità di impiego, sono andati gradualmente acquisendo sempre maggior importanza e diffusione nel settore delle lavorazioni industriali, sotto forma di un prodotto denominato PCD (PoliCrystalline Diamond) costituito da monocristalli legati in una matrice metallica.

Gli studi per la produzione del diamante sintetico sono iniziati alla fine del secolo scorso e il primo diamante sintetico è stato prodotto dalla General Electric in USA nel Febbraio del 1955. Per produrre il diamante sintetico occorrono condizioni di temperatura e pressione molto elevate; questo ha determinato l'esigenza di progettare e mettere a punto impianti sperimentali che possano lavorare in condizioni estreme e nei quali, una volta introdotta la grafite, questa possa essere trasformata in diamante.

Il PCD è un prodotto sinterizzato costituito da una massa di cristalli di diamante orientati a caso, e preparato da polvere di diamante naturale o sintetico, di granulometria prestabilita

(variabile tra 1 e 20-30 μm), mescolata con opportune quantità di legante (in genere Co o Ni) e quindi compattata a temperatura e pressione molto elevate. Le polveri vengono posizionate sopra un substrato piano di carburo di tungsteno e sinterizzate in condizioni di pressioni e temperature elevatissime e in presenza di un metallo fuso che funge da catalizzatore. Il risultato è la produzione di uno strato abrasivo molto denso, di spessore di circa 0,5 mm, totalmente ancorato a un substrato di carburo di tungsteno in modo da abbinare la durezza, la resistenza all'abrasione e la conducibilità termica del diamante con la tenacità e la consistenza di uno strato spesso di carburo di tungsteno.

Le applicazioni del diamante sintetico in campo industriale sono numerose, e in particolare nel settore degli utensili da taglio e dei superabrasivi. Il PCD viene utilizzato ormai da parecchi anni in modo massiccio per fabbricare inserti da taglio o mole superabrasive per la lavorazione dei materiali metallici non ferrosi.

In particolare, gli utensili in PCD sono utilizzati con successo nella lavorazione di leghe metalliche non ferrose difficilmente lavorabili, come le leghe ipereutettiche Si/Al e i materiali compositi, nella lavorazione di leghe non ferrose contenenti Al, Cu, Mg, Pb e nelle lavorazioni di materiali ceramici, fibre di carbonio, materiali compositi, plastiche rinforzate, vetri, legno, pietra, etc..

Tuttavia gli utensili in PCD presentano degli inconvenienti che possiamo così elencare:

- l' elevato costo del PCD, soprattutto se paragonato con quello degli inserti da taglio standard in metallo duro;
- la condizione di monopolio nella produzione dei materiali di partenza (De Beers, General Electric);
- la complessità dei vari stadi di preparazione degli utensili in PCD e il numero molto piccolo di taglienti disponibili paragonato con quelli degli inserti standard in metallo duro;
- fragilità ed eccessiva danneggiabilità dello spigolo di taglio;
- la limitatezza delle geometrie disponibili (a causa del processo di preparazione possono essere realizzate solo geometrie semplici e piane);
- la presenza del "legante" (Co, Ni), punto preferenziale di attacco della corrosione e di innesco di rotture durante la lavorazione, che comporta una riduzione delle caratteristiche di durezza e della conduttività termica rispetto al diamante puro.

2.6 RIVESTIMENTI CVD

Gli svantaggi associati agli utensili in PCD sono stati uno stimolo forte allo sviluppo di metodi alternativi di deposizione da fase vapore, di tipo chimico o fisico (CVD o PVD), di film sottili per ottenere rivestimenti di diamante policristallino, in maniera relativamente semplice e molto meno costosa.

Inoltre, poiché l'interesse per il diamante policristallino da fase vapore è molto alto in diversi campi tecnologici (ottico, elettronico, tribologico, sensoristico), un numero considerevole di ricerche è andato a convergere sulle problematiche di deposizione e crescita di diamante; in particolare sulla messa a punto di metodi di deposizione a bassa pressione e temperatura

Tali ricerche hanno subito, soprattutto nell'ultimo decennio, un grande passo avanti grazie alla possibilità della sintesi del diamante mediante il metodo della deposizione chimica da vapore (CVD), variamente attivata. Questo passo in avanti tecnologico è stato più che altro dovuto agli sforzi di ricerca prodotti dai ricercatori russi, giapponesi ed americani. Tuttavia, sin dagli anni '90, notevoli ricerche in questo campo sono state fatte anche nei paesi della CEE.

La nuova tecnologia del diamante ha già consentito lo sviluppo di molte applicazioni e la produzione di una ingente quantità di brevetti; e tuttavia, per poter sfruttare le proprietà eccezionali del diamante, è ancora necessario raggiungere una sufficiente capacità di controllo della funzionalità e della affidabilità di film e membrane, caratteristiche che sono largamente determinate dalla microstruttura del materiale (ad esempio dimensione, distribuzione, orientazione dei grani cristallini e difetti).

Alcune problematiche richiedono una maggiore comprensione:

- come i parametri di deposizione determinino la formazione di una particolare microstruttura;
- in che modo e quanto la microstruttura sia determinata dalle fasi iniziali di nucleazione, crescita e coalescenza dello strato di diamante;
- come la microstruttura influenzi le proprietà fisiche del sistema.

A fronte di queste incertezze, di sicuro c'è che le caratteristiche degli strati di diamante policristallino ottenuti tramite deposizione CVD sono elevatissime:

- la durezza si avvicina a quella del diamante naturale (7000-12.000 HV);
- il coefficiente d'attrito è simile a quello del Teflon;
- la reattività chimica è bassissima (in ambienti non ossidanti);
- la stabilità termica in atmosfera inerte è molto alta e può superare i 1.200 °C;
- la conduttività termica è altissima;

Di contro la resistenza all'ossidazione ad elevate temperature non è invece molto alta e il diamante inizia ad ossidarsi oltre i 600 °C.

Per quanto riguarda la realizzazione di questi strati esistono ancora molti problemi legati alle dimensioni degli impianti sperimentali, alle difficoltà di adesione del diamante sui vari substrati, allo studio di differenti "interlayer" fra il substrato e il film di diamante per ottimizzare le differenti applicazioni.

Le tecniche attualmente utilizzate per il rivestimento di utensili con uno strato di diamante sono essenzialmente due :

- Produzione di membrane di puro diamante monocristallino cubico. Sono ottenute con processi CVD, su substrati di comodo e di grandi dimensioni e spessori (fino a 500-1.000 μm), che vengono successivamente tagliati alle dimensioni opportune e saldobrasati sulla superficie dell'utensile stesso. Questo procedimento, in parte assimilabile alla preparazione del PCD, non consente un rivestimento in tre dimensioni e comporta un numero elevato di passaggi operativi. Presenta, tuttavia, alcuni vantaggi quali la possibilità di utilizzare substrati scelti in maniera ottimale, per facilitare la nucleazione e la crescita, l'assenza di stress all'interfaccia e la possibilità di ottenere spessori, struttura, dimensione dei grani cristallini ottimali.
- Rivestimento CVD direttamente sull'utensile, con temperature del substrato intorno a 800-900 °C, e possibilità di ricoprire superfici complesse in tre dimensioni. Il rivestimento CVD "in situ", può diventare il metodo ottimale, in quanto ha la potenzialità e la flessibilità più alte, essendo in grado di rivestire con una sola operazione un numero molto elevato di campioni contemporaneamente, di rivestire superfici complesse in tre dimensioni, di depositare multistrati ed, infine, di ottenere spessori delle dimensioni richieste.

Per quanto concerne i substrati su cui depositare il diamante, la scelta dei carburi cementati è quasi obbligata, dato il loro basso costo e l'enorme diffusione nelle lavorazioni meccaniche, si è subito scontrata con forti problemi di nucleazione e di adesione, dovuti essenzialmente alla presenza della fase legante di Co, ma anche alla differenza dei coefficienti di dilatazione termica.

Il Co assieme a Fe e Ni presenta una elevata solubilità per il carbonio e tende a catalizzare in superficie la formazione di composti diversi dal diamante ed amorfi in vario grado (grafite pirolitica, carbone amorfo, fuliggine).

Vari metodi sono stati proposti per ovviare a tali difficoltà, tra essi ricordiamo:

- i processi di "etching" chimico, fisico e varie combinazioni dei due;
- la deposizione di interlayer;
- la formazione di composti stabili del Co (boruri e siliciuri), tramite opportuni pretrattamenti gassosi.
- Trattamenti termici del WC-Co per modificarne la composizione superficiale in atmosfera inerte per creare uno strato di tungsteno metallico.

Tuttavia, la crescita di uno strato di diamante di buona struttura e sufficiente adesione, con spessori significativi (fino a 30-50 μm), su un substrato con sufficiente tenacità da resistere alle sollecitazioni meccaniche dei processi di lavorazione, è un problema non ancora risolto completamente.

In tabella è riportato un elenco delle principali caratteristiche dei film di diamante trovate in letteratura.

Come si può osservare i valori delle caratteristiche riportati sono molto elevati, soprattutto per quel che riguarda le proprietà di interesse rispetto ai fenomeni d'usura. La potenzialità di questo tipo di rivestimento è enorme in differenti campi di applicazione. Come esempi possiamo citare la costruzione di semiconduttori, il rivestimento di vetri e specchi per applicazioni aerospaziali, riporti con differenti caratteristiche elettriche, termiche e di trasmissione del suono nel settore elettronico, etc.

PROPRIETA'	UNITA' MISURA	VALORE
Densità	gm/cm ³ a 25 °C	3,515
Conduttività termica	cal/cm·sec· °C	5
Coef.espansione termica	x10 ⁶ / °C	3,1
Indice diffrazione	microns a 590 nm	2,41
Trasmissività	nm farIR	225
Coefficiente attrito	---	0,05
Costante dielettrica	---	5,5
Resistenza a trazione	psi	0,5x10 ⁶
Resistenza a compressione	psi	14x10 ⁶
Modulo di Young	MPa	1,16x10 ⁶
Durezza (Scratch)	Scala Mohs	10
Durezza (Indentation)	Scala Knoop	9000

Inoltre, i riporti di Diamante possono rimpiazzare i rivestimenti ceramici in applicazioni molto esasperate; un esempio potrebbe essere la sostituzione di una parte delle applicazioni degli utensili costruiti in Diamante sintetico Policristallino (PCD), in quanto questi ultimi non possono essere costruiti in forme che non siano elementari (inserti con rompitruciolo) e, inoltre, sembra che le caratteristiche dei film di Diamante CVD siano notevolmente superiori a quelle del PCD. I risultati delle prime prove sperimentali su utensili rivestiti con film di Diamante CVD sono molto incoraggianti, soprattutto nella lavorazione di materiali difficili quali superleghe e fibre composite. I requisiti necessari per poter effettuare lavorazioni avanzate sono la disponibilità di utensili con: elevata durezza, elevata resistenza all'usura, alta conducibilità termica e bassa reattività chimica.

La lavorazione di questi materiali fortemente abrasivi attualmente è infatti complessa; gli utensili in acciai rapidi (HSS) durano solo alcuni secondi, gli utensili in carburo (WC, Co), ricoperti e non, durano solo pochi minuti. L' utilizzo su vasta scala, nel settore dei trasporti, di tali leghe e compositi, che tra l'altro implicherebbe un alleggerimento considerevole del

peso complessivo dei manufatti, è ancora molto limitato, proprio a causa delle difficoltà di lavorazione con gli utensili disponibili.

Lo studio, la messa a punto e l'ottimizzazione dei film di diamante ottenuti con tecniche CVD potrà sicuramente in futuro aprire dei campi di applicazione vastissimi per quanto riguarda i rivestimenti antiusura e anticorrosione con proprietà estreme e rappresenta di sicuro un salto di qualità notevole nel campo dello studio di materiali compositi di forma complessa costituiti da un materiale base tenace abbinato ad uno strato superficiale durissimo.

Ad oggi gli inserti più utilizzati sono sicuramente i sinterizzati in Carburo di Tungsteno, caratterizzati da una elevata durezza dei grani del carburo combinata e da una ottima tenacità del legante che ne massimizza le proprietà meccaniche, e la cui diffusione ha ormai reso piuttosto competitivo il prezzo.

Esistono anche materiali con una maggiore resistenza ad usura, ma che presentano tenacità più basse e che ne riducono il campo d'utilizzo ad applicazioni particolari.

Tali limiti hanno portato allo studio della possibilità di rivestire i WC con strati di materiali più duri, estendendo in tal modo il loro campo d'applicazione anche alla lavorazione di materiali compositi a matrice metallica, a leghe Al-Si, a materiali non ferrosi, etc.

Tra i rivestimenti possibili sicuramente quello in diamante è tra i più interessanti, in quanto oltre all'elevata durezza è importante anche per le proprietà di autolubrificazione che comportano un minor attrito durante la lavorazione e, quindi, maggior resistenza all'usura.

Di contro, la deposizione di strati di diamante su substrati in WC-Co è complessa; il legante Co ha un effetto nocivo sul processo, portando alla formazione di uno strato grafítico durante prime fasi della deposizione, per cui negli ultimi anni sono stati studiati diversi tipi di pretrattamenti a cui sottoporre l'utensile prima del processo di deposizione del diamante.

CAPITOLO 3

STRUMENTI UTILIZZATI

Per lo sviluppo di questa tesi sono stati utilizzati i seguenti macchinari:

- letto fluido;
- CVD-HF;
- microscopio SEM;
- diffrattometro;
- rugosimetro;
- prova di usura;
- PVD;

3.1 LETTO FLUIDO

Una delle preparazioni dei provini prima del trattamento CVD è stata effettuata mediante l'utilizzo del letto fluido, lavorante in regime a bolle in modo da aumentare i contatti tra il particolato solido e i campioni da erodere.

Tale regime viene garantito da un compressore in grado di fornire una portata d'aria sufficiente a sollevare il particolato solido, e a generare un sistema interno al letto di tipo bi-fasico costituito da una fase emulsione e una fase bolle.

I parametri che influenzano l'abrasione attraverso l'utilizzo del letto fluido sono: la dimensione caratteristica del grano abrasivo, il tipo di grano (la sua durezza, materiale, fattore di forma); la velocità di impatto tra grani e campioni stabilita dal regime di fluidizzazione; la durezza del campione stesso; il tempo di permanenza e la profondità del provino nel letto.

I meccanismi di erosione sono: microploughing (deformazione plastica) che non causa asportazione di materiale ma alterazione della topografia superficiale; il microcutting che causa asportazione di materiale sotto forma di truciolo e deformazione superficiale la sua azione è più intensa per angoli di impatto particella-superficie $20^\circ < \alpha < 40^\circ$; la

microfatica fenomeno che sottopone il materiale a cicli di trazione e di compressione causando asportazione di materiale la sua azione è più intensa per angoli di impatto $60^\circ < \alpha < 90^\circ$.

3.1.1 MODELLI DEI MECCANISMI D'ASPORTAZIONE DI MATERIA PER EROSIONE PRESENTI IN LETTERATURA.

In letteratura sono presenti diversi modelli per descrivere l'erosione. Tali modelli sono stati sviluppati a partire dagli anni '50, in particolar modo per studiare l'erosione dei tubi o di macchine che convogliavano fluidi con presenza di particelle solide. Di seguito verranno analizzati il modello di Iain Finnie che costituisce la base di molti altri modelli ed articoli di studiosi che nel corso degli anni hanno lavorato sull'argomento.

Viene quindi considerato il modello realizzato da K.H. Zum Gahr. Tale modello si riferisce al caso dell'abrasione. Poiché da un punto di vista dei meccanismi attivi l'abrasione differisce dall'erosione solo perché non è presente la microfatica, si è ritenuto significativo considerare questo contributo che fornisce risultati importanti per la microsolcatura e il microtaglio. Viene infine presentato il modello di V. K. Jain che analizza l'asportazione di materia da superfici tramite l'utilizzo di Abrasive Flow Machining.

Modello di Finnie

La considerazione di partenza fatta dall'autore è che l'erosione di una superficie per azione di particelle abrasive convogliate da un fluido inerte debba dipendere dal numero delle particelle incidenti sulla superficie, dalla loro velocità e dalla direzione di moto rispetto alla superficie. Tutti questi parametri possono essere determinati una volta note le proprietà del flusso del fluido.

Al fine di ricavare un'espressione per la distanza percorsa dalla particella, poiché non è affatto detto che essa abbia le stesse condizioni di moto del fluido, viene integrata l'equazione del moto della particella. Tale equazione è la seguente:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_p \frac{dV}{dt} = \frac{C_d}{2} \rho_a \pi r^2 (U - V)^2$$

dove r , V e ρ_p sono il raggio, la velocità e la densità della particella, mentre U e ρ_a sono la velocità e la densità del flusso d'aria. C_d è il coefficiente di frizione della particella con il fluido; tale coefficiente dipende dalle caratteristiche geometriche della particella e dalle condizioni di moto del fluido e quindi dal numero di Reynolds. C_d nella seguente trattazione si assume però costante. L'equazione precedente può essere integrata considerando, come condizione al contorno, nulla la velocità della particella all'istante iniziale e si ottiene il cammino percorso dalla particella in funzione del tempo:

$$x = \frac{1}{K} [UKt - \ln(1 + UKt)]$$

$$K = \frac{3C_d \rho_a}{8r \rho_p}$$

dove

Ricavata quindi l'equazione del moto per la particella viene analizzato il comportamento dei materiali duttili ad erosione. Tale analisi viene portata avanti prima per una singola particella incidente e quindi per un insieme di particella caratterizzate dalla massa complessiva M .

Poiché lo studio si interessa principalmente di urti con piccoli angoli di impatto il modello considera che vi sia una sola faccia della particella a contatto con la superficie e che sia questa a produrre l'asportazione di materia. L'equazione che viene ottenuta è quella che caratterizza il moto della particella nello strisciamento sulla superficie e quindi la quantità di materiale asportato. Essa assume due forme a seconda del valore dell'angolo di impatto:

$$Q = \frac{mV^2}{p\psi K} \left(\sin 2\alpha - \frac{6}{K} \sin^2 \alpha \right) \quad \text{se} \quad \tan \alpha \leq \frac{K}{6}$$

$$Q = \frac{mV^2}{p\psi K} \left(\frac{K \cos^2 \alpha}{6} \right) \quad \text{se} \quad \tan \alpha \geq \frac{K}{6}$$

dove Q è il peso del materiale asportato, α è l'angolo di impatto, V la velocità della particella, m la massa della particella, K il rapporto tra la componente verticale e la componente normale della forza applicata alla particella, ψ il rapporto tra lunghezza dello strisciamento e profondità di passata e p il carico di flusso plastico.

Il modello teorico si adatta bene a descrivere il comportamento reale per bassi angoli di impatto, mentre se ne discosta quando questi ultimi tendono a 90° . In particolare in questa condizione il modello prevede che non vi sia materiale asportato, cosa che in realtà non si verifica. Al fine di spiegare tale discrepanza l'autore considera che al variare dell'angolo di impatto varia il rapporto tra lunghezza del tratto percorso dalla particella incidente e la profondità di passata, in particolare tale rapporto diminuisce molto quando l'angolo si avvicina a 90° . Poiché l'autore considera che l'angolo di impatto effettivo dipenda dalla topografia della superficie, giustifica la discrepanza tra modello e realtà dicendo che a causa delle variazioni di topografia superficiale l'angolo di impatto reale per un flusso a 90° di fatto risulta minore, quindi la particella è in grado di asportare materiale secondo quanto descritto dal modello. Il materiale asportato risulta quindi da una serie di urti di particelle il cui angolo effettivo varia da urto ad urto tra 0° e 90° . Ne risulta quindi che per α prossimo a 90° sia necessario un periodo di incubazione in cui la superficie progressivamente aumenta la rugosità. Solo quando la superficie è opportunamente deformata le particelle riescono a colpirla con angoli adatti al taglio del materiale. Per passare dal caso di un'unica particella a quello reale di più particelle, come detto prima, si considera la massa totale delle particelle presenti e si assume per ψ e K un valore 2. L'espressione allora diviene:

$$Q = \frac{MV^2}{8p}(\sin 2\alpha - 3\sin^2 \alpha) \quad \text{se } \tan \alpha \leq 18.5^\circ$$

$$Q = \frac{mV^2}{24p}(\cos^2 \alpha) \quad \text{se } \tan \alpha \geq 18.5^\circ$$

tale espressione risulta congruente con i risultati sperimentali per angoli fino a 45° , oltre tale valore occorre correggerla con dei coefficienti ricavati dagli andamenti sperimentali.

Dall'analisi dei dati sperimentali viene inoltre riportata l'influenza della velocità delle particelle sulla quantità di materiale asportato, evidenziando un andamento lineare in cui all'aumentare della velocità aumenta il materiale asportato. Risulta comunque che l'angolo per il quale l'erosione è massima è indipendente dalla velocità delle particelle.

Viene infine fatta un'analisi sulle caratteristiche dell'abrasivo che determinano il comportamento ad erosione. Esse sono: la forma, la durezza e la tenacità. La forma risulta determinante poiché all'aumentare del numero di spigoli la quantità di materiale asportato, a parità degli altri parametri, può variare anche di quattro volte. Da essa inoltre dipende il parametro K rapporto tra la componente verticale e normale della forza applicata alla particella (risulta comunque che α varia poco con K).

La durezza e la tenacità dell'abrasivo condizionano le capacità di tagliare il materiale poiché da esse dipende il grado di deformazione per urto del tagliente della particella.

La rottura del tagliente o la sua deformazione portano ad una diminuzione della quantità di materiale asportato rispetto a quanto previsto teoricamente.

Modello di K. M. Zum Gahr

Il modello di Zum Gahr analizza in via preliminare i meccanismi di asportazione di materiale attivi nell'usura. Ne identifica quattro: microploughing, microcutting, microfatigue e microcracking, ma poi concentra l'analisi sul microploughing ed il microcutting poiché sono i due principali meccanismi attivi nell'abrasione a due corpi.

Al fine di determinare quale dei due meccanismi sia attivo vengono esposti due metodi che risultano equivalenti: il primo ha come parametro l'angolo di impatto, il secondo la profondità critica di indentamento. In ambo i casi si trova che per bassi valori dell'angolo di impatto, o della profondità di indentamento, il meccanismo attivo è il microploughing, mentre all'aumentare di detti parametri diviene attivo il microcutting.

Un primo modello semplificato fu realizzato dall'autore con la seguente relazione:

$$\frac{W_v}{s} = \frac{2 \tan \alpha}{\pi} \frac{F_N}{H}$$

dove α è l'angolo di impatto, F_n è la forza normale di contatto, H la durezza del materiale, s la lunghezza dello strisciamento e W_v il volume perso per abrasione. Ma tale modello non tiene in conto che solo parte del materiale deformato viene asportato, mentre l'altra parte va in deformazione plastica superficiale.

L'autore ha quindi proposto un nuovo modello in cui i meccanismi di asportazione di materiale sono stati incrementati inserendo anche la microfatica. Risulta infatti che una superficie soggetta a microploughing dà luogo a fenomeni di fatica superficiale. La vera miglioria rispetto al precedente modello risiede perciò nell'introduzione del coefficiente f_{ab} che tiene conto della percentuale di materiale asportato rispetto a quello deformato plasticamente. Tale coefficiente è definito dalla relazione

$$f_{ab} = \frac{A_v - (A_1 + A_2)}{A_v}$$

dove A_v è la sezione del solco lasciato dalla particella incidente e A_1 e A_2 sono le aree delle creste che si formano ai lati del solco. Tale parametro dà la misura dell'importanza relativa dei meccanismi attivi nell'asportazione di materia.

Il parametro f_{ab} è stato anche ricavato teoricamente e per esso vale la relazione:

$$f_{ab} = 1 - \left(\frac{\varphi_{lim}}{\varphi_s} \right)^{\frac{2}{\beta}}$$

dove φ_s è la deformazione effettiva della superficie soggetta ad usura, φ_{lim} è la deformazione massima ammissibile prima che si verifichi una microfrattura localizzata del materiale. β è un parametro che tiene in conto del decremento della deformazione del materiale con l'aumentare della profondità della superficie soggetta ad usura. Per esso vale la relazione:

$$\beta = \left(\frac{H_{def}}{H} \right)^{\frac{1}{3}}$$

il nuovo modello quindi si concretizza nella seguente espressione:

$$W_{\frac{l}{s}} = \Phi_1 f_{ab} \frac{p}{H_{def}}$$

o nell'espressione equivalente:

$$W_{\frac{l}{s}} = \Phi_1 \left[1 - \left(\frac{\phi_{lim}}{\phi_s} \right)^{\frac{2}{\beta}} \right] \frac{p}{H_{def}}$$

dove $W_{\frac{l}{s}}$ è la quantità di materiale asportato per unità di area della sezione interessata per unità di percorso di strisciamento, Φ_1 è un fattore geometrico che dipende dalla forma della particella abrasiva, p la pressione applicata sulla superficie e H_{def} la durezza del materiale fortemente deformato, quale per esempio quella del truciolo.

Modello Di Jain

Il modello di Jain è stato sviluppato in seguito alla sperimentazione su macchine del tipo Abrasive Flow Machining e quindi è quello che più si adatta allo studio dell'erosione di lamierini all'interno di un Letto Fluido.

Al fine di valutare sperimentalmente la quantità di materiale asportato per erosione Jain ha costruito una macchina, il cui disegno è riportato successivamente, che funziona in modo ciclico. In particolare si tratta di dispositivo che, tramite l'azione di un pistone, estrude attraverso una sezione in cui è collocato il provino le polveri che agiscono da abrasivo. Un ciclo di detta macchina è composto da un movimento di avanzamento e di ritorno del pistone.

L'analisi di Jain comincia descrivendo i meccanismi di asportazione di materiale attivi dividendoli in microploughing, con conseguente asportazione di materiale per microfatica secondo il meccanismo già più volte indicato, e microcutting.

Per costruire il modello vengono poste le seguenti condizioni: si considerano le particelle di forma sferica. Tale assunzione trova riscontro nella sperimentazione poiché da un'analisi degli abrasivi essi risultano rotondeggianti di forma, per quanto irregolari, e non presentano angoli acuti di taglio le particelle risultano avere un solo lato attivo quale tagliente. Si suppone che il carico posseduto da ciascuna particella sia uguale e pari al carico medio, questo al fine di poter sviluppare una trattazione analitica. Ogni particella viene supposta produrre la stessa indentazione sulla superficie dipendente dal carico applicato. Tutte le particelle risultano avere la stessa dimensione e la superficie può essere tagliata da ogni particella abrasiva.

La forza normale esercitata sulla particella le fa penetrare nella superficie che si deforma plasticamente con formazione di truciolo. L'asportazione di tale truciolo per urti successivi da luogo ad asportazione di materia.

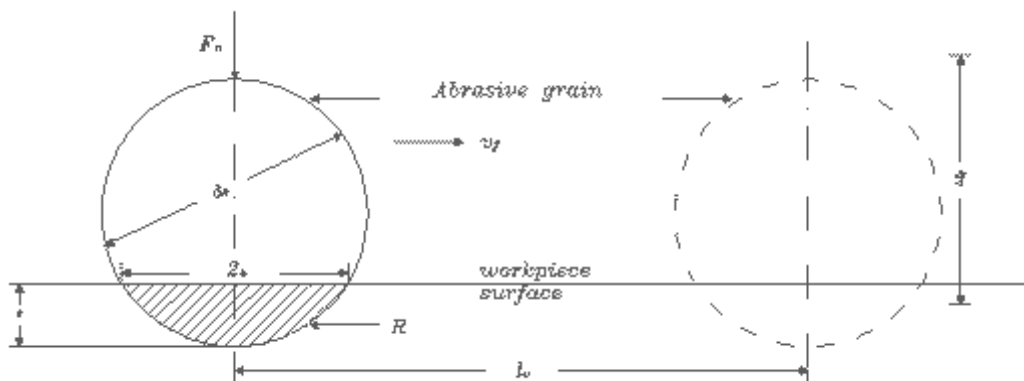
La forza normale è data dalla relazione:

$$F_n = \sigma_r \frac{\pi d_g^2}{4}$$

dove σ_r è lo sforzo normale agente sulla particella e d_g è il diametro della particella incidente.

Considerando a il raggio della proiezione dell'area indentata ∇A , t la profondità di indentazione e H_w la durezza del materiale incrudito, la forza normale può essere riscritta nella forma:

$$F_n = H_w \nabla A = H_w \pi a^2$$



Tramite costruzione geometrica si può riportare la profondità di indentazione in funzione del raggio della proiezione dell'area indentata secondo la seguente relazione:

$$t = \frac{d_g}{2} - \sqrt{\left(\frac{d_g^2}{4} - a^2\right)}$$

e quindi:

$$t = \frac{d_g}{2} - \sqrt{\left(\frac{d_g^2}{4} - \frac{F_N}{H_w \pi}\right)}$$

inserendo l'espressione di a precedentemente calcolata nella prima espressione.

Il volume asportato sarà pari all'area della sezione trasversale del solco lasciato dalla particella per la distanza da essa percorsa sulla superficie, tale valore è dato quindi da:

$$V_a = \left[\frac{d_g^2}{4} \sin^{-1} \left(\frac{2\sqrt{t - (d_g - t)}}{d_g} \right) - \sqrt{t - (d_g - t)} \left(\frac{d_g}{2} - t \right) \right] L_i$$

Il volume totale asportato sarà dato dal numero di urti prodotti per il volume asportato nel singolo urto.

Nel caso trattato da Jain in cui le particelle sono mosse da un pistone e costrette a passare attraverso un condotto in cui viene collocato il provino, il processo viene suddiviso in cicli.

Il singolo ciclo corrisponde ad un movimento di andata e ritorno del pistone..

Il volume totale asportato in ogni ciclo di funzionamento della macchina risulta quindi:

$$V_i = 2\pi N l_s \frac{R_c^2}{R_w} \left[\frac{d_g^2}{4} \sin^{-1} \left(\frac{2\sqrt{t - (d_g - t)}}{d_g} \right) - \sqrt{t - (d_g - t)} \left(\frac{d_g}{2} - t \right) \right] L_i$$

Di seguito viene riportato il disegno della macchina messa a punto da V. K. Jain. Il moto al pistone viene fornito dalla testa di un tornio a cui il dispositivo è ancorato.

Poiché la superficie non risulterà essere perfettamente piana, ma caratterizzata da una rugosità iniziale, la particella inciderà su una quantità minore di materiale rispetto a quanto prima calcolato teoricamente. A tal fine l'equazione precedente viene corretta tenendo conto della rugosità e sommata sul totale dei cicli compiuti dalla macchina. Il volume totale asportato diventa allora:

$$V_i = \rho_w 2\pi N l_s \frac{R_c^2}{R_w} \left[\frac{d_g^2}{4} \sin^{-1} \left(\frac{2\sqrt{t-(d_g-t)}}{d_g} \right) - \sqrt{t-(d_g-t)} \left(\frac{d_g}{2} - t \right) \right] \sum_{i=1}^{2n} \left[1 - \frac{R_a^i}{R_a^0} \right] l_w$$

Il modello di Jain consente anche di calcolare il valore limite, che si ottiene per un alto numero di cicli di funzionamento, della rugosità note le dimensioni delle particelle abrasive. Esso è dato dalla relazione:

$$R_{cr} = \frac{d_g}{2} - \sqrt{\left(\frac{d_g^2}{4} - \frac{F_N}{H_w \pi} \right)}$$

Questi tre modelli sono stati analizzati per fare un quadro della bibliografia presente che si interessa dei modelli per determinare il materiale asportato in un fenomeno di usura.

3.1.2 REGIMI DI FLUIDIZZAZIONE

In figura è mostrato l'andamento dei regimi di fluidizzazione, per un sistema gas-solido, con l'aumentare della portata.

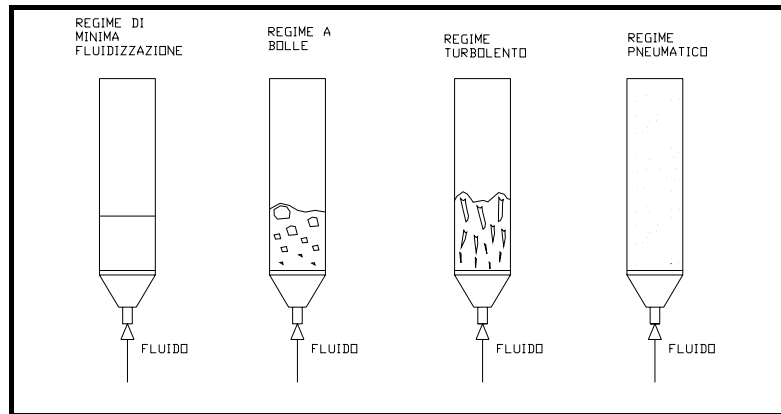


fig. 3.1 Regimi di fluidizzazione

Per basse portate il sistema è in minima fluidizzazione ovvero le forze agenti sulle singole particelle (figura sottostante) sono in equilibrio, la particella fluidizza. Aumentando la portata si passa al regime a bolle, fino ad arrivare allo slugging in cui le bolle assumono dimensioni comparabili al diametro del letto. Ulteriore incremento di portata causa il regime turbolento in cui le bolle tendono ad allungarsi e ad evolversi in modo caotico. Aumentando ancora la portata si raggiunge il regime di trasporto pneumatico.

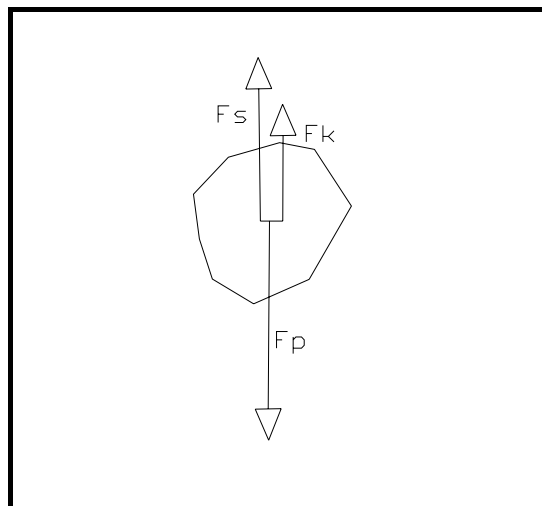


fig. 3.2 Equilibrio delle forze sul particolato

Di seguito è mostrata la struttura di una bolla secondo la letteratura.

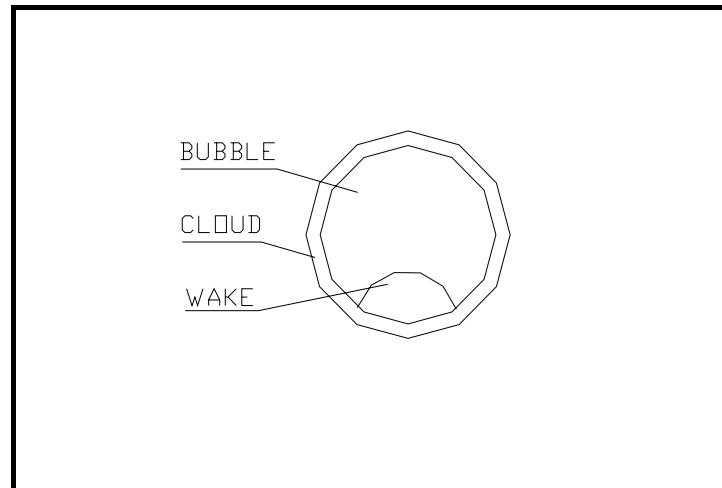


fig. 3- 3 Struttura della bolla

Si possono notare tre fasi: bubble, cloud e wake. Nel fenomeno di abrasione la fase maggiormente attiva è la wake in cui si accumulano grani abrasivi che risalgono l'emulsione alla velocità di risalita delle bolle e che vengono sparati sulla superficie da erodere quando la bolla vi impatta.

3.2 LA TECNICA CVD

Nella famiglia dei processi CVD, acronimo di chemical vapor deposition, una miscela di gas è portata a pressione e temperatura tali da produrre la reazione di condensazione di strati metallici o ceramici sul pezzo da ricoprire.

Il meccanismo di deposizione è generalmente la riduzione di un alogenuro o la pirolisi di un composto attraverso la reazione chimica, catalizzata dal substrato, che avviene partendo dall'atmosfera reattiva in una regione molto vicina al substrato o sul substrato stesso. I componenti della reazione CVD devono essere tutti allo stato gassoso o facilmente evaporabili.

In tale tecnica l'idrogeno è l'agente riduttore più comunemente impiegato, mentre il materiale base, o substrato, viene riscaldato a una temperatura uguale alla temperatura di reazione dei gas presenti in modo da produrre la reazione di condensazione degli strati metallici o ceramici sul pezzo da ricoprire.

Questo implica che i pezzi da ricoprire devono sopportare le temperature di reazione senza deformarsi o reagire, o formare composti non volatili con gli alogeni prodotti nella reazione di scambio.

Come tutte le tecnologie, anche questa presenta vantaggi e svantaggi. Tra i primi si possono annoverare:

- l'ottima aderenza del deposito dovuta anche a fenomeni di diffusione nel substrato;
- l'elevato potere penetrante con la possibilità di ricoprire pezzi con forme complesse, cavità e porosità;
- la facile variabilità della composizione dello strato di rivestimento;
- la formazione di strati ad elevata densità (bassa porosità);
- l'estrema versatilità con la possibilità di rivestire contemporaneamente forme e geometrie differenti.

I limiti maggiori sono invece:

- la bassa velocità di deposizione;
- la formazione di sottoprodotti di reazione corrosivi;
- le alte temperature di trattamento;
- la conseguente necessità di ritrattare termicamente (sottovuoto per impedire l'ossidazione del rivestimento ad elevata temperatura) i particolari rivestiti per riconferirgli le proprietà meccaniche originali con la conseguente deformazione (anche se minima) dei pezzi trattati.

L'evoluzione dei processi CVD negli ultimi anni, per la produzione di rivestimenti con caratteristiche migliorate rispetto ai ricoprimenti standard, ha riguardato sia modifiche importanti nelle tecnologie di processo (soprattutto per abbassare drasticamente le temperature di deposizione), sia la possibilità di depositare strati con caratteristiche fisiche e meccaniche elevatissime.

I tipi di processi CVD si stanno differenziando molto l'uno dall'altro e stanno aumentando come numero, in quanto le condizioni di processo sono molto differenti e non esistono parametri o apparecchiature standard, in quanto esistono ancora vari problemi da risolvere nei settori di deposizione da fase vapore che riguardano l'ottimizzazione e il controllo dei parametri di processo dei vari trattamenti, la comprensione dei meccanismi che governano i

processi di deposizione, la messa a punto di impianti industriali di grandi dimensioni e ad elevata produttività (per pezzi di grande serie), l'aumento delle velocità di deposizione (soprattutto per la deposizione di rivestimenti di elevato spessore), l'ottimizzazione dell'adesione dei rivestimenti su vari tipi di substrato, l'ottimizzazione della omogeneità di rivestimento all'interno di tutta la camera di deposizione, la messa a punto di processi di rivestimento in continuo, la messa a punto di processi di pre-trattamento per aumentare l'adesione e l'ancoraggio dei rivestimenti, la messa a punto di processi di post trattamento per modificare le caratteristiche degli strati depositati, il controllo non distruttivo dei rivestimenti depositati sui componenti (soprattutto in termini di adesione e caratteristiche dello strato) e il rivestimento omogeneo di superfici complesse e di superfici interne (fori profondi).

All'interno della famiglia dei processi innovativi CVD, possiamo citare i seguenti:

- Processo MOCVD o "Low temperature CVD" che utilizza gas di reazione differenti da quelli standard e con cui è possibile ottenere depositi ceramici a una temperatura di 400-500 °C. Un esempio è l'utilizzo di una miscela di ($\text{WF}_6, \text{C}_6\text{H}_6, \text{H}_2$) per ottenere film di Carburo di Tungsteno ($\text{W}_2\text{C}, \text{W}_3\text{C}, \text{W}_2\text{C}+\text{W}_3\text{C}$). I film di W_2C così ottenuti presentano un'elevata resistenza all'abrasione, alla corrosione e alla conduttività termica e sembrano essere molto adatti (anche per il loro elevato spessore) al ricoprimento di stampi per lavorazioni ad elevata temperatura.
- Processo "Plasma Assisted CVD" in cui con l'utilizzo di un "plasma" si riescono ad abbassare le temperature di deposizione in un campo fra i 400 °C e i 650 °C ottenendo rivestimenti di materiali ceramici differenti (TiN , TiC , SiN , Si_3N_4 , SiO_2 , SiC , etc.). I risultati ottenuti con questo tipo di processo sono contrastanti, anche se ultimamente sono comparsi sul mercato i primi impianti con dimensioni industriali. Per quanto riguarda le possibili applicazioni, questa tecnologia potrebbe essere molto promettente sugli utensili da taglio, in quanto la bassa temperatura di deposizione non provoca nessuna reazione tra il substrato e il materiale di rivestimento, non altera le proprietà del substrato e, per esempio, nel caso degli utensili in carburo non porta ad eventuali fenomeni di infragilimento all'interfaccia substrato-rivestimento.

- CVI - Chemical Vapor Infiltration: questo processo è una modifica del processo CVD convenzionale, applicato a fibre composite o a materiali porosi (ad esempio la grafite). Avviene a bassi ritmi di deposizione in modo da far penetrare il materiale di rivestimento nel materiale base ottenendo una densificazione del substrato (es. rivestimento di SiC per fibre Carbon-Carbon).

Il numero di composti che possono essere depositati con le tecniche CVD sono estremamente ampi, ed il vero limite ai campi di applicazione sta nella resistenza chimica e meccanica del substrato alle elevate temperature.

Le principali applicazioni delle tecnologie CVD sono attualmente:

- Deposizione di film superconduttori, semiconduttori e isolanti per circuiti integrati;
- Formazione di strati ad elevata durezza destinati a ridurre l'usura di componenti meccanici;
- Produzione di strati protettivi contro la corrosione o l'ossidazione ad alte temperature;
- Barriere di diffusione;
- Barriere termiche;
- Infiltrazione di materiali porosi o in fibre;
- Produzione di materiali compositi formati da elementi difficili da sintetizzare;
- Applicazioni ottiche;

L'applicazione dei processi CVD per la formazione di film ceramici è concentrata ancora notevolmente nel rivestimento di attrezzature e utensili da taglio e in particolare nel rivestimento di inserti in metallo duro per asportazione di truciolo (il 60-70 % circa degli inserti utilizzati vengono attualmente ricoperti con tecniche CVD).

In questo campo hanno avuto molto successo i rivestimenti multistrato e sono stati sperimentati ricoprimenti multipli con 7-10 strati successivi di materiali antiusura differenti.

Oltre a questa applicazione, i rivestimenti ceramici CVD sono utilizzati nel settore della deformazione plastica a freddo (estrusione, tranciatura, bulloneria etc.) e nel settore degli

utensili da taglio in acciaio rapido nel caso in cui non ci siano tolleranze dimensionali strette (per l'elevata temperatura di deposizione).

Per depositare invece strati con proprietà differenti e più elevate dei rivestimenti standard, sono state messe a punto differenti tecnologie in funzione delle diverse applicazioni. In particolare, due tecniche sono importanti e cioè la Deposizione di Nitruro di Boro Cubico (CBN) ottenuta ad elevata temperatura (oltre gli 800 °C), che permette di ottenere rivestimenti con una durezza elevata e con un coefficiente di espansione termica simile a quella dei metalli duri, ottimo come film antiusura su utensili per la lavorazione di acciai induriti e superleghe e come "interlayer" per la deposizione di film di Diamante, e la deposizione di diamante o "Diamond Like Carbon" (DLC).

Questa è sicuramente la novità più interessante nel campo dei processi CVD, in quanto consente di ottenere depositi di "diamante policristallino" con caratteristiche simili al diamante naturale monocristallino. Per ottenere tale risultato sono stati messi a punto dei processi CVD che sfruttano la sintesi metastabile a bassa pressione del diamante in fase gassosa utilizzando miscele di CO o CH₄ e H₂, in presenza di un plasma e in un campo di temperature fra i 700 e i 1.000 °C.

La crescita del diamante a bassa temperatura e pressione, condizioni in cui questa fase condensata è metastabile, è stata resa possibile dall'osservazione che le fasi metastabili possono essere formate da una reazione di precursori gassosi adeguati (per es. CH₄ e H₂ nel caso del diamante), se le barriere energetiche di attivazione verso le fasi più stabili sono sufficientemente alte. I precursori preparati in stati energetici eccitati, possono infatti decadere seguendo particolari canali di reazione e possono essere intrappolati in configurazioni metastabili, con un tempo di rilassamento praticamente infinito verso configurazioni più stabili.

Un lungo periodo di ricerca è stato necessario per trovare le condizioni adatte per la deposizione preferenziale di diamante rispetto alla grafite (che è la fase stabile del carbonio, a pressione e temperatura ambiente). Un grande balzo in avanti è stato fatto quando alcuni ricercatori hanno osservato che la presenza di idrogeno atomico rendeva possibile la deposizione di diamante da idrocarburi. L'idrogeno non solo erodeva preferenzialmente la grafite rispetto al diamante ma, saturando i legami liberi alla superficie in crescita del diamante, impediva anche la chiusura dei legami carbonio su se stessi e quindi la ricostruzione della fase grafite.

A causa del ruolo determinante dell'idrogeno atomico nell'erosare preferenzialmente la grafite e nel sopprimerne la crescita, tutti i metodi di deposizione del diamante, attualmente utilizzati, hanno in comune la produzione di idrogeno atomico in prossimità della superficie.

3.2.1 TECNICHE CVD PER LA DEPOSIZIONE DEL DIAMANTE

Le tecniche attualmente utilizzate per far crescere il diamante in condizioni di metastabilità possono essere suddivise in varie categorie:

- CVD a filamento caldo (HF-CVD) e variazioni;
- CVD assistito da plasma (PA-CVD) a bassa o ad alta frequenza (MW, e RF);
- Plasma Jet a corrente continua (DC-PJ);
- Tecnica della fiamma o torcia;
- Deposizione assistita da fascio ionico o da laser.

Nei metodi denominati termici (per es. HF-CVD, DC-PJ, fiamma), le temperature degli elettroni e delle specie neutre sono molto simili o più alte di quelle della superficie del substrato ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), su cui il diamante è depositato. Nei metodi assistiti da plasma a microonde (MW) e a radiofrequenza (RF), le temperature elettroniche ($\sim 10000\text{-}20000\text{ }^{\circ}\text{C}$) sono molto più alte di quelle delle specie neutre e del substrato. Queste differenze si riflettono nella presenza di molte specie cariche nei plasmi e nella totale assenza di queste specie cariche nei sistemi termici.

L'idrogeno atomico è, invece, presente in tutti i processi e la dissociazione dei gas contenenti idrocarburi è comune a tutti i processi. I metodi al plasma, in particolare a microonde, sono indubbiamente più efficienti in termini di velocità di crescita, consumo di energia, controllo della microstruttura (sono state ottenute crescite orientate) e nella purezza.

D'altra parte, però, il metodo HF-CVD è complessivamente un sistema molto più semplice, sia dal punto di vista costruttivo che di processo. Un difetto di tale sistema è senza dubbio la presenza di impurezze provenienti dal filamento, a cui segue la contaminazione del substrato.

Di seguito si riporta una tabella comparativa tra i comuni metodi di deposizione con tecnica CVD.

Metodo deposizione CVD	Fiamma ossiacetilenica	Filamento caldo (HF-CVD)	Plasma-MW (PA-CVD)
Attivazione	Combustione	Termica	Plasma
Reagenti gassosi	C_2H_2/O_2	CH_4/H_2	CH_4/H_2
Pressione operativa (mbar)	Camera aperta	10-200	10-200
Ritmo accrescimento (mm/h)	~ 100	~ 1	~ 1
Area di deposizione (cm ²)	< 1	> 104	400

Il processo che avviene in un reattore CVD segue alcune fasi fondamentali: generazione e trasporto di specie, nucleazione e crescita.

Generazione e trasporto di specie

Come precursori gassosi del diamante vengono impiegati idrocarburi aromatici, chetoni, alcoli, CO e CO₂. Il precursore più studiato ed utilizzato è il metano per il suo basso costo e la sua facile reperibilità. La miscela gassosa è composta da metano ma soprattutto da idrogeno presente in percentuali superiori al 95%. Per poter generare i precursori necessari alla nucleazione e crescita di carbonio solido sp³, la miscela gassosa deve essere attivata mediante pirolisi (HF-CVD) o mediante formazione di plasma.

Nucleazione della fase diamante

La nucleazione di una fase solida può avvenire secondo diversi modelli:

- Può avvenire la formazione di singole isole sulla superficie del substrato (modello di Volmer-Weber);
- Può avvenire la deposizione di uno strato atomico alla volta (modello layer by layer di Franklin der Merw);

- Può avvenire prima la deposizione di un monostrato e poi la crescita di singole isole cristalline (modello di Stanki-Krastanov).

La nucleazione del diamante segue il modello di Volmer-Weber a causa dell'elevata energia superficiale del diamante, che è superiore a quella di ogni altro materiale.

Crescita del diamante

M. Frenklach e H. Wang hanno proposto uno studio dettagliato della crescita del diamante CVD; in particolare hanno calcolato la velocità di deposizione in funzione della composizione della fase gassosa e della temperatura di deposizione. I loro risultati mostrano che la velocità di crescita aumenta con la concentrazione del metano ma contemporaneamente si ha un peggioramento della qualità dello strato depositato in quanto si ha una certa formazione di carbonio grafítico.

Il meccanismo di nucleazione e crescita del diamante nel nostro caso è schematizzato in figura.

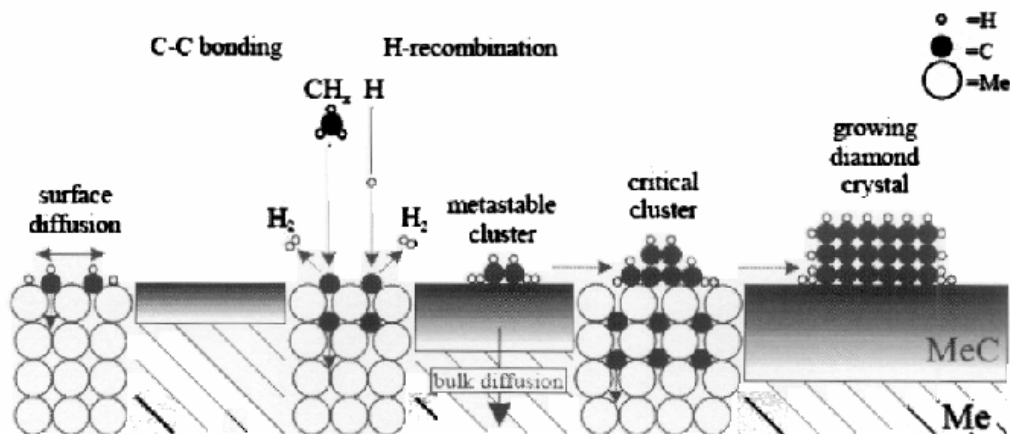


fig. 3.8 Schema del meccanismo di nucleazione e crescita del diamante

Durante la fase iniziale del processo di deposizione, tutti gli atomi di carbonio disponibili vengono utilizzati attivamente per la parziale carburazione della superficie del substrato metallico, allo scopo di creare un layer superficiale in carburo. Nel corso della fase di carburazione non è possibile raggiungere la concentrazione critica indispensabile per la nucleazione del diamante sul substrato; l'ulteriore avanzamento della reazione,

determinando un aumento dello spessore dello strato di carburo, permette una diminuzione della diffusione del carbonio a livello atomico. In questo modo, la concentrazione di carbonio sul substrato tende ad aumentare, consentendo la formazione del nucleo di diamante. La crescita sui nuclei porta alla formazione di diamante policristallino; la densità di nucleazione delle particelle di diamante può essere favorita mediante diversi pretrattamenti tra cui il processo di lavorazione in letto fluido con polvere di diamante.

Per ottenere un film di buona qualità è necessario, inoltre, adoperare attentamente il filamento di tantalio, in quanto uno dei principali svantaggi di questa tecnica è la possibilità di deterioramenti del film dovuti a rottura del filamento, che può avvenire nella fase di carburazione, dato che esso subisce deformazioni importanti che, associate alla sua fragilità, ne possono determinare il cedimento.

La vita utile del filamento è molto bassa; solitamente viene impiegato per un tempo massimo di 25 ore; inoltre esso riscalda in modo non omogeneo il substrato ed il tantalio si volatilizza lentamente causando la contaminazione della pellicola di diamante.

Tuttavia l'HF-CVD fornisce alcuni vantaggi rispetto alle altre tecniche CVD; nel processo l'assorbimento di energia è proporzionale alla zona di deposito (numero di filamenti), mentre per le altre tecniche risulta proporzionale al volume del gas di attivazione. Costruendo un "sandwich" con l'alternanza di substrati e filamenti, il volume del reattore ed il consumo del gas possono essere ulteriormente migliorati. Infine, tramite l'utilizzo di filamenti multipli, il metodo può essere esteso anche a superfici molto vaste.

3.2.2 APPARATI PER LA DEPOSIZIONE CVD

Esistono vari tipi di apparati per la deposizione di film di varia natura con la tecnica Chemical Vapor Deposition.

Nel seguito si farà una breve carrellata dei principi di funzionamento dei principali macchinari.

Reattore Hot Filament CVD (HF-CVD)

La figura seguente mostra lo schema di un tipo di reattore HF-CVD; la miscela gassosa introdotta nel reattore, viene termicamente attivata da un filamento, realizzato con un opportuno metallo refrattario.

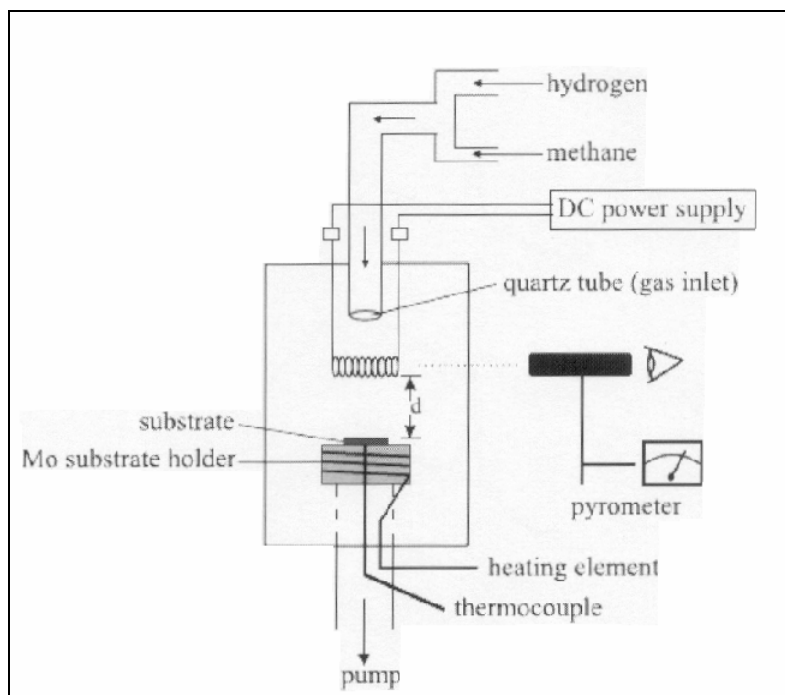


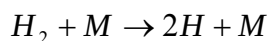
fig. 3.9 Schema di macchinario CVD

La sintesi del diamante si svolge all'interno di una camera HF-CVD in cui viene immessa una miscela all'1% di metano e idrogeno. All'interno della camera è presente un filamento di tantalio ($\varnothing$ 0,3 mm) avvolto per formare una spirale di 1,4 mm di diametro, posizionata ad una distanza di 8 mm dalla superficie del campione. La temperatura del filamento è tenuta sotto controllo a 2100 °C e monitorata mediante un pirometro bicromatico ad infrarosso (Land Infrared model RP 12). Mediante pompa a vuoto la miscela dei gas, introdotta nella camera con una portata pari a 300 standard $\text{cm}^3/\text{min}^{-1}$, è mantenuta ad una pressione di 4,8 kPa.

Il substrato è stato posizionato su una griglia di molibdeno a forma rettangolare. La temperatura del campione, pari a 650 °C, è misurata da una termocoppia tenuta premuta contro questo nastro al centro del campione. In queste condizioni termodinamiche presenti all'interno del reattore, la crescita del film si aggira su valori di 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$. Mediante questo impianto è possibile formare del diamante quasi puro a partire da una miscela molto economica.

La non perfetta purezza del diamante ottenuto è dovuta alla presenza di legami del carbonio con idrogeno atomico, che conferisce a questo diamante artificiale delle proprietà e delle prestazioni leggermente inferiori rispetto a quello naturale.

L'idrogeno si dissocia secondo la reazione:

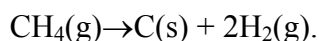


in cui M può essere sia la superficie del filamento, sia una specie gassosa.

Inoltre sulla superficie del filamento il metano subisce i seguenti processi gassosi:

- Fisisorbimento;
- Chemisorbimento;
- Pirolisi;
- Desorbimento di specie idrocarburiche;
- Diffusione del carbonio nel bulk del filamento.

Nel nostro caso specifico la reazione che descrive il processo chimico è la seguente:



Tale formula descrive la formazione di carbonio in fase solida a partire da metano; tuttavia in questa reazione non si ha modo di distinguere se il carbonio ottenuto sia grafite o diamante.

Il processo di formazione del diamante è schematizzato nella figura seguente.

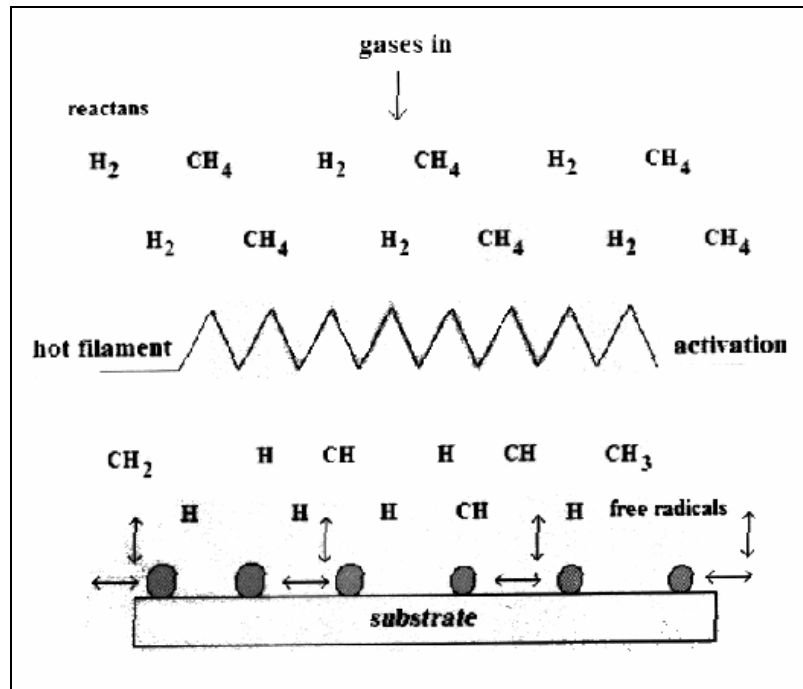


fig. 3.9 Schema della reazione in camera HFCVD.

In prossimità della superficie del filamento, i gas di reazione (metano e idrogeno) vengono attivati; avvengono le reazioni di formazione e dissociazione che danno luogo ai componenti reattivi (radicali liberi quali H, CH₂, CH₃, C₂). Grazie al flusso del gas e alla sua diffusione all'interno della camera del reattore, i radicali liberi vengono trasportati in prossimità della superficie del substrato, dove si è formato un sottile layer di diffusione. All'interno dello strato di diffusione si ha il chemisorbimento dei radicali che raggiungono la superficie del substrato.

Tramite la rimozione dell'idrogeno dai radicali assorbiti il carbonio è incorporato dalla superficie; a tal punto è sufficiente che la concentrazione superficiale di carbonio raggiunga un valore critico per la nucleazione del diamante. La schematizzazione del processo evidenzia come le specie chimiche migrino verso il substrato che si trova a temperatura più bassa; qui le condizioni termodinamiche sono tali da favorire la crescita del carbonio sulla superficie del substrato. Inoltre, la presenza dell'idrogeno atomico ha un effetto di "pulizia" dei legami deboli (sp²) favorendo la crescita dei legami più forti (sp³) caratteristici del diamante.

La velocità di crescita varia a seconda della qualità di diamante che si vuole ottenere e della geometria del substrato (è stato infatti dimostrato che la velocità di crescita è maggiore su

substrati cilindrici piuttosto che su quelli planari). La deposizione del film di diamante sul substrato si ha solo quando la concentrazione di idrogeno atomico risulta significativa.

La motivazione dell'essenzialità dell'idrogeno nella formazione dei policristalli non è ancora del tutto chiara; tuttavia, sembra che l'idrogeno abbia un ruolo fondamentale nella rimozione della grafite (che si deposita insieme al diamante in quantità confrontabili) e nel mantenimento della geometria di legame sp^3 legandosi temporaneamente al carbonio. Inoltre, ultimamente si è giunti alla conclusione che, ai fini della crescita del diamante, non sia tanto importante la natura dei gas costituenti la miscela, quanto le concentrazioni relative di carbonio, idrogeno e ossigeno in essa presenti.

Il ruolo giocato dal substrato e dalla sua temperatura è fondamentale nell'accrescimento del diamante; infatti, il substrato deve possedere una temperatura di fusione sufficientemente elevata da poter resistere nella camera di crescita e non deve presentare grandi coefficienti di solubilità e di diffusione del carbonio. Queste proprietà consentono di non sottrarre atomi alla superficie dal lato di crescita.

Reattore Plasma Assisted CVD (PACVD).

Nel processo schematizzato nella figura seguente la miscela gassosa viene attivata da un campo elettromagnetico oscillante.

Tale campo può essere generato da varie sorgenti:

- Microonde
- Radiofrequenze
- Scarica in corrente continua.

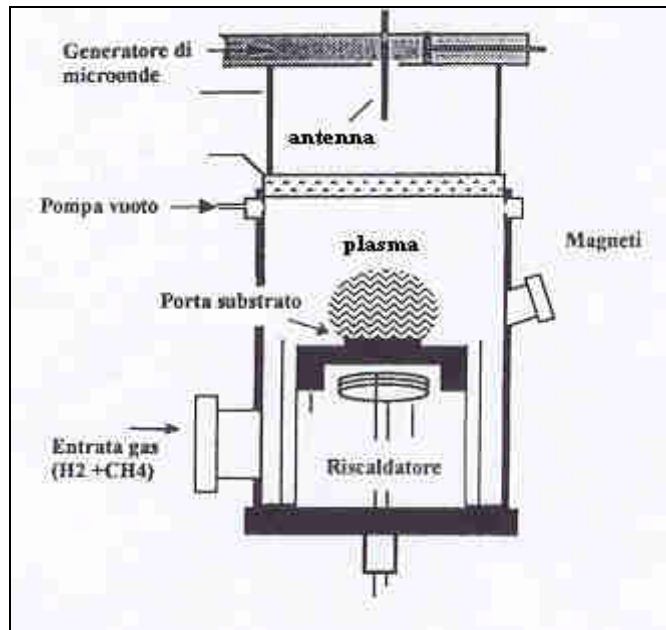


fig. 3.10 Schema di un processo al plasma

Il campo elettromagnetico ionizza la miscela gassosa con produzione di ioni ed elettroni (oltre che di specie neutre radicaliche). Questi ultimi subiscono un'accelerazione con un'energia cinetica che corrisponde, nel caso di reattore a microonde, a circa 5000 K. L'energia degli elettroni viene trasmessa alla fase gassosa con la generazione di un plasma di "non equilibrio" in cui l'energia cinetica degli elettroni è sensibilmente maggiore di quella degli ioni e delle specie neutre. E' stato rilevato che a differenza del processo HF-CVD, la concentrazione di atomi di idrogeno rimane circa costante all'aumentare della percentuale di metano nel gas di alimentazione del reattore.

3.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE SEM

Il limite invalicabile del potere risolutivo del microscopio ottico è legato sostanzialmente alla lunghezza d'onda della luce impiegata. Il potere risolutivo cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata, infatti la scoperta che gli elettroni hanno una radiazione di bassissima lunghezza d'onda ha suggerito la possibilità di usare fasci di elettroni per ottenere poteri risolutivi assai elevati.

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM) una "sonda" molto sottile di elettroni con energia fino a 30 keV viene focalizzata sulla superficie del campione all'interno del

microscopio e viene indotta a esercitare una scansione in forma di una successione di linee parallele. Alcuni fenomeni si verificano sulla superficie sottoposta all'impatto degli elettroni; i più importanti per la microscopia elettronica sono:

- l'emissione di elettroni secondari con energie di qualche decina di eV,
- la riemissione o riflessione di elettroni ad alta energia o retrodiffusi appartenenti al raggio primario.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi è tale che vengono sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione. In particolare gli elettroni secondari vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000x e risolte fino a 4-5nm grazie al fatto che a causa della bassa energia di cui sono dotati provengono dagli strati più superficiali del campione mentre gli elettroni primari servono all'identificazione della presenza di composti diversi in un campione eterogeneo essendo la intensità con cui emergono è una funzione diretta del numero atomico medio della sostanza investita dal raggio primario. La corrente elettronica emessa è raccolta dai rivelatori e amplificata contemporaneamente alla scansione del fascio elettronico sul campione, le variazioni nella forza del segnale risultante sono usate per variare la brillantezza della traccia del raggio elettronico che fa una scansione su uno schermo fluorescente sincronica con il raggio elettronico sul campione.

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.

Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sul campione, viene raccolto su un obiettivo (elettrostatico o magnetico) e passando attraverso un oculare va ad incidere, o su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe.

In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å (1 angström = 10^{-10} metri) in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile.

Il microscopio elettronico a scansione, indicato con la sigla SEM (Scansion Electron Microscope), fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solitamente solidi, con risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale "generato" dagli elettroni secondari).

Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa lungo un tracciato a reticolo con un fascio elettronico finemente focalizzato. Un tracciato a reticolo è una forma di scansione simile a quella usata nei tubi a raggi catodici, in cui un raggio elettronico è fatto scorrere sulla superficie lungo una linea retta orizzontale, riportato alla posizione precedente e traslata verticalmente di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata indagata tutta l'area prescelta della superficie.

Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia sono prodotti diversi tipi di segnali, alla base della microscopia elettronica a scansione sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (backscatterati).

Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm (nanometri) e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza (del campione). Gli SE 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.

Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni (singole a grande angolo o multiple, elastiche e non) del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche μm), alla topografia e alla struttura cristallina del campione.

I prodotti dell'interazione vengono raccolti da opportuni rivelatori ed i segnali ottenuti, vengono inviati a modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici. Il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico del tubo è controllato unicamente da un generatore, che ad ogni posizione della sonda sul preparato ne fa corrispondere una definita del pennello sullo schermo del tubo, la cui luminosa dipende quindi dall'intensità del segnale raccolto.

Gli elementi costituenti l'immagine finale prendono il nome di punti immagine o pixels (0.01 mm^2). L'ingrandimento ottenuto con un tale sistema ottico, è dato dal rapporto fra la larghezza dello schermo del tubo a raggi catodici e la lunghezza del corrispondente tratto percorso dalla sonda sulla superficie del campione. Il limite alla risoluzione (minima distanza alla quale due punti rimangono distinti) del SEM è dovuto alle dimensioni del diametro geometrico della sonda, migliorabile (a parità di intensità di corrente del fascio, che determina il contrasto) mediante l'uso di sorgenti di alta brillantezza e/o grandi angoli di apertura del cono di elettroni convergenti sulla superficie.

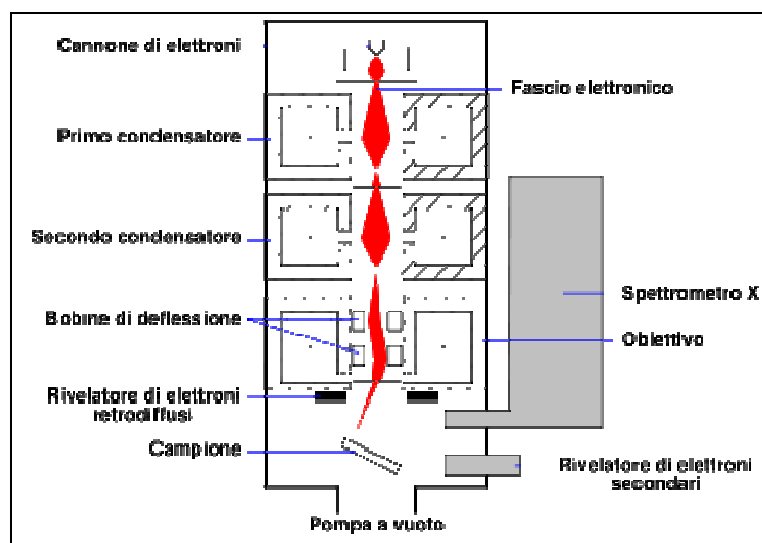


fig. 3.10 Schema di funzionamento del SEM

Il sistema ottico dello strumento è costituito da due lenti magnetiche: lente condensatrice e lente 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. La scansione è eseguita per mezzo di due 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.

La progettazione delle camere porta campioni è realizzata in modo da facilitare lo scambio dei campioni facendo variare di poco la pressione da quella ambientale a quella di esercizio. Il porta campioni inoltre può variare nelle direzioni X, Y e Z, ruotando intorno a Z.

Per i campioni conduttori di elettricità lo studio si presenta più facile, poiché il flusso di elettroni a terra non è ostacolato riducendo al minimo gli inconvenienti dovuti all'accumulo di cariche. Inoltre essendo dei buoni conduttori di calore, la degradazione termica è minima.

La tecnica più diffusa, per ottenere immagini SEM da campioni non conduttori, consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto. Risulta altresì più semplice rivestire la superficie del campione di un sottile strato di grafite.

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è simile al SEM, in quanto entrambi impiegano un fascio di elettroni diretto sul campione. Questo significa che molte componenti come il cannone elettronico, le lenti condensatrici e il sistema di vuoto sono simili in entrambi gli strumenti. Tuttavia, i metodi con i quali queste immagini vengono prodotte ed ingrandite sono completamente differenti; mentre il SEM è principalmente utilizzato per lo studio delle superfici, il TEM fornisce informazioni circa la struttura interna del campione analizzato.

Il fascio elettronico è prodotto nel TEM, come nel SEM, da un filamento di tungsteno riscaldato, situato nella parte alta della colonna sotto vuoto; tale fascio viene accelerato verso il basso della colonna tramite alto voltaggio (75,120 KV). Anche qui il fascio elettronico è condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata (100 nm o anche meno). Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente. Dopo che il fascio ha attraversato il campione, viene

focalizzato da una lente “obiettivo” e quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un’irregolare deviazione degli elettroni da parte delle dislocazioni della struttura cristallina del campione .

La formazione dell’immagine dipende dalla diffrazione degli elettroni, che com’è noto hanno la doppia identità onda-particella. La lunghezza d’onda λ è legata alla E (e quindi al V) della radiazione dalla relazione di de Broglie:

$$\lambda = h / \sqrt{2mE}$$

$$E = eV$$

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

dove:

$h = 6.6256 \times 10^{-34}$ (costante di Plank)

m = massa della particella associata alla radiazione incidente

E = energia della radiazione incidente

V = differenza di potenziale a cui accelero il fascio incidente

d = distanza interplanare

θ = come da figura

Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni del medesimo viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il provino indisturbata; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli sul piano I1, gli elettroni diffratti si incrociano nel punto b sul piano I1, e vanno a formare l’immagine oltre il piano I2; gli elettroni trasmessi si incrociano in a sul piano I1 e formeranno l’immagine oltre il piano I2. Quindi sullo schermo, posto a I2, il fascio degli elettroni diffratti si sovrappone esattamente al fascio di quelli trasmessi, contribuendo, con diverso contrasto, all’immagine.

La microscopia Elettronica a Scansione (SEM) è la più conosciuta e la più ampiamente usata delle tecniche analitiche di superficie. Le analisi SEM, unite a quelle di fluorescenza X essendo relativamente rapide, poco costose e non distruttive sono considerate l’approccio più immediato per lo studio delle superfici dei materiali. E’ per questo motivo che la tecnica SEM è di immediata applicazione prima di ricorrere a tecniche maggiormente

sensibili alla superficie e maggiormente specialistiche, fornendo inoltre immagini della topografia superficiale di campioni in alta risoluzione.

Con il termine spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. La strumentazione è comunemente costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX.

Schematicamente si può descrivere il principio di funzionamento nel seguente modo: un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, più costoso ma con migliore rendimento energetico con guadagno in termini di sensibilità, che viene portato oltre i 1000°C per riscaldamento elettrico, funge da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene dapprima accelerato da una differenza di potenziale di 0,3-30 KV e quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione, e finalmente collimato verso il piatto contenente il campione in esame.

Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS), ognuno con rispettivi pro e contro, in particolare il rivelatore WDS sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni X, mentre il rivelatore EDS sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale.

Il primo è costituito da un cristallo ricurvo, il "cerchio di Rowland", con un determinato passo d del reticolo cristallino, sul quale sono disposti il campione e il contatore di fotoni. Seguendo la legge di Bragg, solamente una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa sul contatore, lunghezza d'onda che può essere variata ruotando il rivelatore. Il rivelatore EDS è caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192°C con azoto liquido. Il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. Sono i rivelatori attualmente più utilizzati.

Tutto l'apparato del microscopio presenta all'interno un vuoto di 10^{-4} - 10^{-6} mbar generato da una pompa ionica, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose, effetto spurio. Uno schermo fluorescente fornisce la classica immagine generata dal SEM.

L'analisi EDX sfrutta l'emissione di raggi X di determinata lunghezza d'onda. Essendo di natura elettromagnetica, i raggi X obbediscono con buona approssimazione alla legge di Lambert-Beer.

Quando un fascio di elettroni incide su un campione gli elettroni degli strati K o L vengono espulsi e il sistema assume configurazione ad alta energia. A seguito del rilassamento elettronico, avviene che un elettrone L cade in un orbitale libero dello strato K o un elettrone M torna nel guscio L occupando un orbitale vuoto; l'emissione di energia può seguire due vie: viene emesso un fotone di lunghezza d'onda corrispondente ai raggi X ovvero il quanto di energia genera l'effetto fotoelettrico intra-atomico promuovendo l'espulsione di un elettrone definito elettrone Auger.

L'analisi EDX è una metodica non distruttiva e molto veloce che permette di analizzare campioni solidi che abbiano le seguenti caratteristiche:

- Stabilità nelle condizioni operative di bassa pressione e bombardamento elettronico.
- Sostanze contenenti fasi volatili devono essere opportunamente pretrattate.
- Il campione deve essere un conduttore elettrico: è possibile renderlo tale avvolgendolo per bene in foglio d'alluminio o deponendo uno strato uniforme di carbonio sulla sua superficie.

Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e all'analisi centesimale, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce. Con l'ausilio di opportuno software è anche possibile un approccio quantitativo sulla base della legge di Lambert-Beer. La SEM-EDX è poi uno strumento fondamentale, nell'ambito della scienza dei materiali, per la caratterizzazione qualitativa delle leghe metalliche e per la determinazione della purezza dei metalli (ad es. si pensi alla necessità di verificare se del rame dichiarato ultrapuro ed oxygen free, per usi elettronici, sia effettivamente tale o debba essere dichiarato non conforme).

Il rivelatore per la spettroscopia, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS), ognuno con rispettivi pro e contro:

- Rivelatore WDS: sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni X. È costituito da un cristallo ricurvo, il "cerchio di Rowland", con un determinato passo d del

reticolo cristallino, sul quale sono disposti il campione e il contatore di fotoni. Seguendo la legge di Bragg, solamente una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa sul contatore, lunghezza d'onda che può essere variata ruotando il rivelatore.

- Rivelatore EDS: sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X è un opportuno materiale. È caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192°C con azoto liquido. Il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. Sono i rivelatori attualmente più utilizzati.

3.4 DIFFRATTOMETRO

Per lo studio della composizione superficiale dei provini trattati è stato utilizzato un diffrattometro Philips X'Pert PRO. Tale macchina è un diffrattometro a geometria parafoalizzante Bragg-Brentano, munito di goniometro verticale theta-theta con raggio goniometrico 240mm, tubo a raggi X in Ceramica Long Fine Focus (Ceramic Tube Cu LFF) con anodo in rame, cristallo monocromatore curvo in grafite PW3123/10, rivelatore proporzionale a gas PW3011/20 (Miniprop. large window) e fenditure divergenti e riceventi fisse e con camera Riscaldante Anton Paar HTK16 per analisi in temperatura fino a 1600°C .

Tale macchinario serve per l'analisi qualitativa, semiquantitativa e quantitativa di solidi cristallini. Sono possibili analisi della cristallinità e analisi strutturali di singole fasi. L'uso della camera riscaldante HTK16 Anton Paar consente lo studio delle variazioni dei parametri strutturali con la temperatura e lo studio delle trasformazioni di fase. Le analisi standard si effettuano su campioni in polvere, ma possono essere analizzati anche campioni massivi (sezioni sottili, campioni di roccia, metalli) purché presentino una superficie sufficientemente piana e regolare.

Fondamenti teorici

La diffrazione dei raggi X è la tecnica più importante per lo studio dei solidi cristallini, in quanto può fornire informazioni sulle caratteristiche dell'unità di ripetizione del reticolo cristallino di una sostanza (costanti reticolari), sul gruppo spaziale della sostanza (elementi di simmetria puntuali e traslazionali del cristallo) e sulla connettività chimica dell'unità asimmetrica, che è la più piccola unità strutturale che nessuna operazione di simmetria del cristallo, tranne l'identità, può rimandare in sé stessa.

Nel caso dei cristalli molecolari (cioè le cui unità di ripetizione sono molecole), il più delle volte l'unità asimmetrica coincide con la singola molecola, ma non è escluso che possa comprendere due o più molecole, o addirittura una frazione di molecola.

Inoltre tale analisi può dare informazioni sul moto termico degli atomi o ioni.

Qualunque radiazione elettromagnetica è in grado di interagire con la materia attraverso due processi principali, cioè:

- assorbimento: la radiazione cede tutta o parte della propria energia al sistema materiale, aumentandone la temperatura o determinandone la transizione ad uno stato eccitato. Nel caso dei raggi X, la radiazione incidente ha energia sufficiente per provocare transizioni elettroniche, ed espellere elettroni dagli atomi (effetto fotoelettrico).
- diffusione (scattering): la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde elettromagnetiche ad essa associate cambiano direzione di propagazione. Tale cambiamento può essere accompagnato da scambio di energia tra fotoni e materia (effetto Compton o scattering anelastico; scattering termico diffuso) o no (scattering elastico).

Tecniche strumentali

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente: il fenomeno macroscopico della diffrazione nasce infatti dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani

reticolari. Per manifestarsi, richiede necessariamente la presenza di un ordine a lungo raggio, come si riscontra nei cristalli.

A seconda della natura del campione sotto esame si divide in diffrazione su cristallo singolo (SC-XRD, single crystal X-ray diffraction) e diffrazione di polveri (XRPD, X-ray powder diffraction). La prima tecnica è in grado di dare informazioni tridimensionali sulla densità elettronica e sui moti termici di ogni atomo costituente il cristallo: tuttavia, la difficoltà di ottenere cristalli singoli e la complessità dell'analisi dei dati la rendono una tecnica non routinaria. Estremamente più diffusa è invece la diffrazione di raggi X di polveri, che è molto più veloce ed economica, e permette di quantificare le varie componenti di un campione solido, e di ricavare anche informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti.

La SC-XRD consente l'analisi della densità degli elettroni (solo se i dati di diffrazione sono di ottima qualità, ad esempio raccolti a temperature estremamente basse - nell'ordine di 10-100 K, ovvero in un intervallo compreso tra -263 °C e -163 °C) e quindi studio dettagliato del legame chimico e della configurazione elettronica di atomi e ioni, lo studio dettagliato di transizioni di fase (a livello dello spostamento di singoli atomi)e, in condizioni molto favorevoli, lo studio di reazioni chimiche che avvengono in stato solido.

La XRPD, invece, permette il riconoscimento e lo studio quantitativo delle fasi del campione, lo studio della granulometria del campione (dimensioni medie dei domini di scattering coerente), lo studio di transizioni di fase che riguardino grandi variazioni strutturali.

Sorgente a raggi X

La sorgente di radiazioni utilizzate per la diffrattometria è un tubo a raggi X. Esso è composto da un filamento attraversato da corrente e tenuto a un potenziale più negativo rispetto a una griglia che gli sta davanti. Il filamento emette elettroni per effetto termoionico, questi vengono accelerati verso l'anodo per la differenza di potenziale e vanno a collidere contro una targhetta di metallo (generalmente alluminio) posta in prossimità della griglia (l'anodo). Gli elettroni penetrano all'interno della targhetta e perdono energia per vari fenomeni. Tra i vari vi è la perdita di energia per frenamento (interazione degli elettroni con i nuclei atomici) che causa emissione di raggi x (ogni particella carica

sottoposta ad accelerazione emette radiazione elettromagnetica), e la emissione di raggi X caratteristici. Questa avviene quando l'elettrone subisce un urto anelastico e provoca lo scalzamento di un elettrone della targhetta che lascia una vacanza alle sue spalle. In un tempo breve (il tempo di rilassamento dell'atomo) un altro elettrone va ad occupare la vacanza da un livello più esterno o dal livello di vuoto attraverso una transizione radiativa cui è associata l'emissione di un fotone di energia pari alla differenza di energia dei due livelli atomici coinvolti.

3.4.1 TEST DIFFRATTOMETRICI

Con questa tecnica è possibile la caratterizzazione strutturale dei materiali. I raggi X sono prodotti dalla diseccitazione di un elettrodo (nel nostro caso di rame) bombardato dagli elettroni emessi da un filamento incandescente di tungsteno. Mediante un monocromatore si selezionano solo le radiazioni ottenute dalla soglia K del materiale. Sia la sorgente che il rivelatore sono montati su un goniometro il cui passo minimo è 0.002° .

Le misure possono essere effettuate in due diverse configurazioni:

- θ - 2θ
- Rocking curve

Test θ - 2θ : come mostrato in figura, è possibile far variare sia l'angolo di incidenza della radiazione sul campione sia l'angolo di rivelazione in modo che rimangano uguali ad ogni passo.

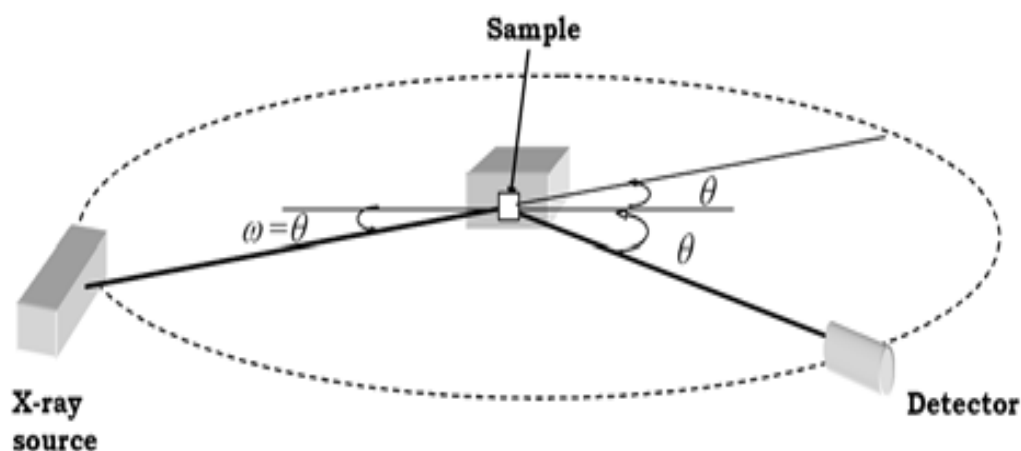


fig. 3.11 Schema di test θ - 2θ

Gli strati atomici in una struttura cristallina generano la diffrazione della radiazione elettromagnetica incidente (se questa ha lunghezza d'onda comparabile con le distanze reticolari) ad angoli di incidenza, θ , che soddisfano la legge di Bragg, cioè $n\lambda = 2d \sin \theta$.

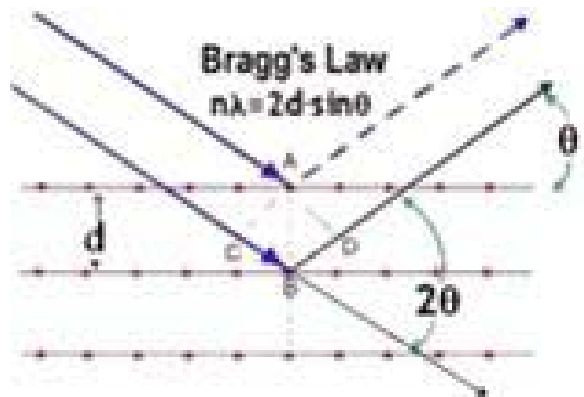


fig. 3.12 Legge di Bragg

In tale formula n è un numero intero, λ rappresenta la lunghezza d'onda incidente e d la distanza interplanare, come riportato nella figura precedente.

Nello spettro di diffrazione, ottenuto mettendo in relazione i conteggi del detector al variare dell'angolo di rilevazione, si presenterà un picco solo a determinati angoli, 2θ , relativi ai piani che possono generare diffrazione.

Un particolare tipo di test di diffrazione è quello “grazing incidence” che si usa per lo studio delle superfici, in cui viene impostato un angolo del fascio incidente molto basso in modo da avere una penetrazione nanometrica sul target in esame, ricevendo informazioni solo dalla superficie.

Test Rocking curve: Si effettua fissando un determinato angolo di rivelazione (relativo ad una famiglia di piani) e di fa variare l'angolo di incidenza, $\tilde{\omega}$. In questo caso, lo spettro così ottenuto (rocking curve) permette la determinazione dello spread delle orientazioni di una determinata famiglia di piani.

3.5 RUGOSIMETRO

Il rugosimetro è uno strumento per la misura e la valutazione delle microirregolarità di una superficie. È in grado di misurare con una precisione che può raggiungere il millesimo di micron. Tali irregolarità possono essere raggruppati in tre categorie: errori di forma, ondulazione e rugosità. La differenza tra i tre è fondamentalmente tra le lunghezze di oscillazione a parità della lunghezza nominale del profilo.

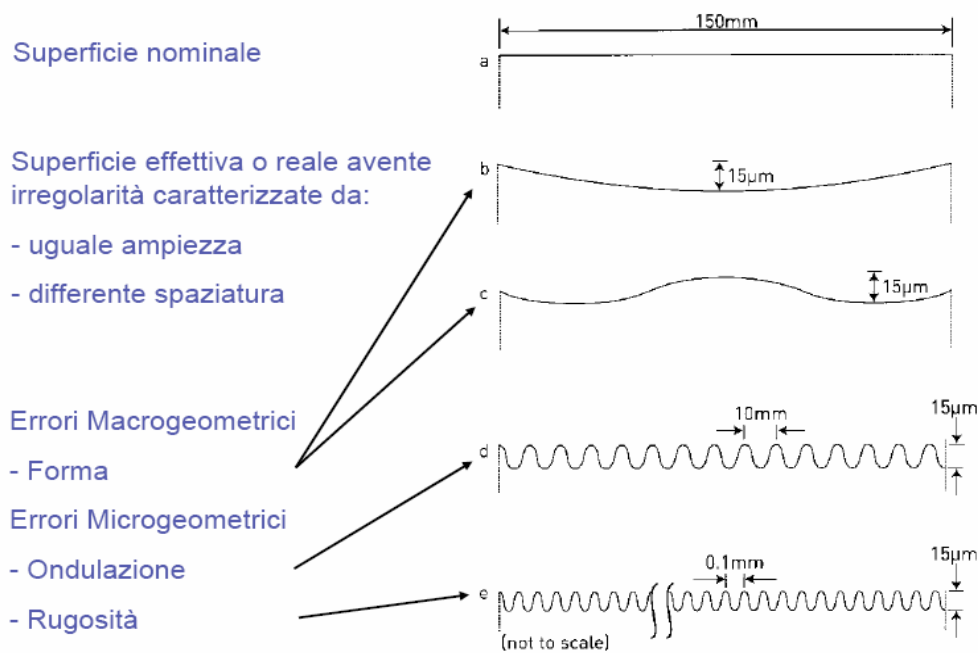


fig. 3.13 Schema di difetti di profilo

I parametri di rugosità tenuti in considerazione per la caratterizzazione delle superfici in questo lavoro di tesi sono quelli illustrati di seguito, cioè:

- **Ra:** rappresenta lo scostamento medio aritmetico del profilo ed è calcolato con la

funzione $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L Z(x) dx$ dove L è la lunghezza del profilo e Z(x) la funzione

invilupante tutti i punti rilevati sull'asse z. Ra risulta essere dunque l'altezza equivalente del rettangolo avente per area quella sottesa alla funzione Z(x) e per base la lunghezza L del profilo. Esso è il parametro solitamente più utilizzato per una

descrizione sommaria delle qualità di un profilo, ma risulta insensibile alla distribuzione dei picchi e delle valli lungo la corda misurata.

- **Rz** : definito come l'altezza massima del profilo ovvero la distanza che esiste fra il picco più alto e la valle più profonda rispetto alla linea media misurato su una lunghezza di base.

- **RSm** : rappresenta la larghezza media degli elementi del profilo, dove ogni elemento è calcolato a partire dall'intersezione del fianco del profilo con la linea media dello

stesso, secondo la formula $RSm = \frac{1}{m} \sum X_{si}$

- **RΔq** : è un parametro ibrido, indica la pendenza quadratica media del profilo mediata su una lunghezza di base.

- **Rsk** : detto anche "skewness". Misura la simmetria di un profilo rispetto alla sua linea media, dipende perciò dalla distribuzione dei picchi e delle valli su tutto l'arco

di misura. Analiticamente è definito come $Rsk = \frac{1}{Rq^3} \cdot \frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^3 dx$ dove Rq è la

rugosità quadratica media espressa dalla relazione $Rq = \sqrt{\int_0^L Z(x)^2 dx}$. Superfici con

Rsk positivi presentano alti picchi che si protendono al di fuori della linea media, superfici con Rsk negativi presentano invece profonde valli.

$$Rku = \frac{1}{R_q^4} \iint_a (Z(x, y))^4 dx dy$$

- **Rku** : è definita dalla relazione analitica $Rku = \frac{1}{R_q^4} \iint_a (Z(x, y))^4 dx dy$ dove Rq è lo stesso visto in precedenza. Il significato di questo parametro è quello di darci un'informazione sull'appiattimento delle creste di rugosità, inoltre per valori molto diversi da 3 si ha un'idea sulla distribuzione irregolare delle creste e delle valli su tutto il profilo di misura.

Di seguito si riportano illustrazioni delle grandezze sopraelencate.

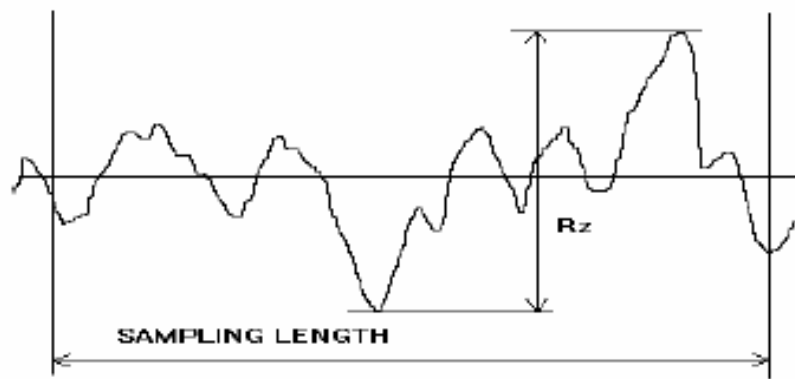


fig. 3.14 Definizione Rz

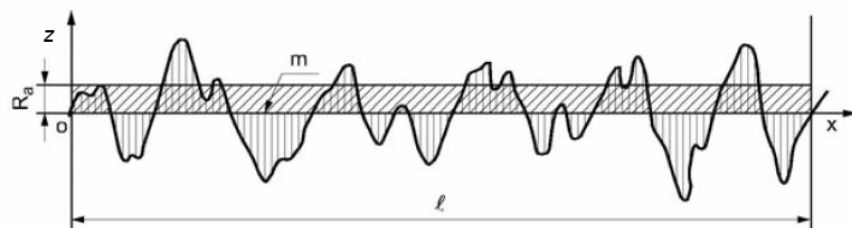


fig. 3.15 Definizione Ra

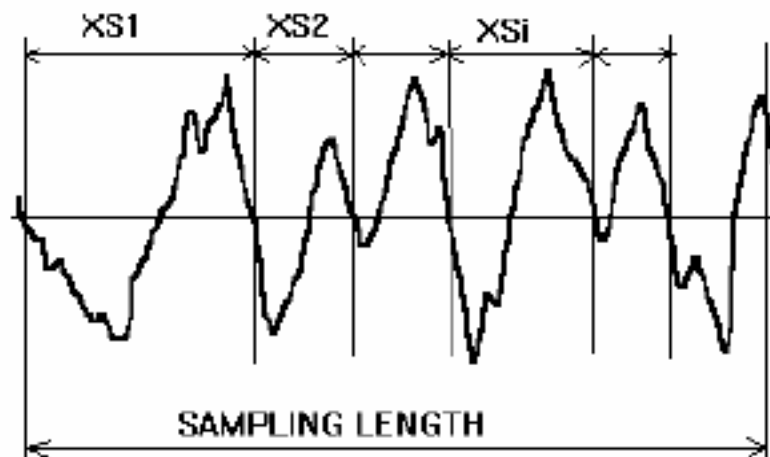


fig. 3.16 Definizione RSm

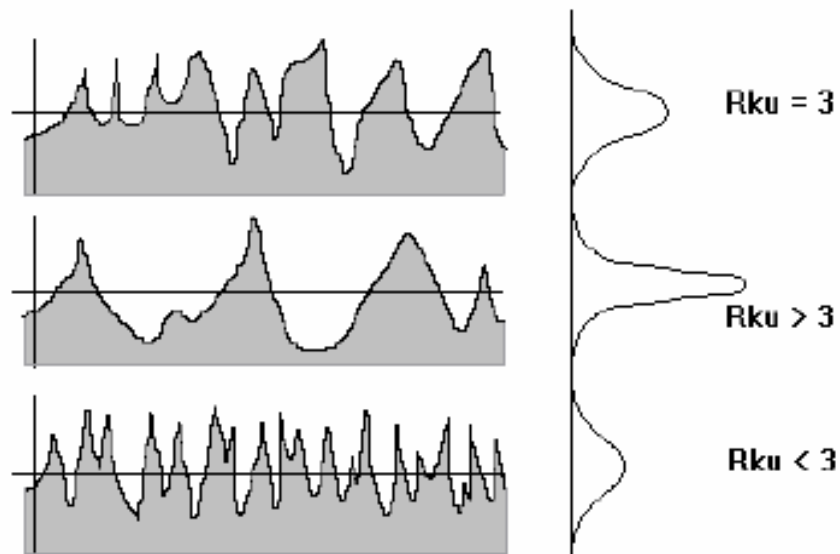


fig. 3.17 Definizione Rku

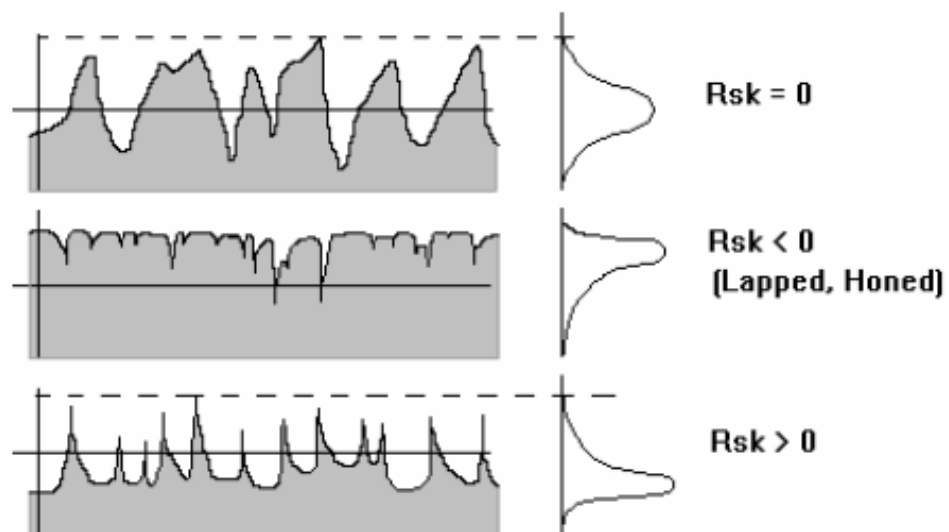


fig. 3.18 Definizione RSk

Normalmente un rugosimetro è composto da:

- **Tastatore:** la parte a diretto contatto con la superficie da misurare. Può essere:
 1. Induttivo (il più usato), interpreta le variazioni di altezza misurate lungo l'asse di acquisizione come variazioni di tensione.
 2. Ottico, dotato di un sensore che interpreta le variazioni di altezza misurate lungo l'asse di acquisizione come variazioni di posizione del raggio riflesso sulla superficie da tastare.

- Unità di traslazione (traslatore): è un'unità motorizzata fissata tramite apposito supporto al tastatore che provvede a muovere quest'ultimo lungo l'asse di misura orizzontale per poter acquisire i dati della superficie.
- Unità elettronica: gestisce la movimentazione dell'unità di traslazione e il trattamento dei dati rilevati tramite il tastatore. Se si utilizza un tastatore del tipo Induttivo I valori di tensione rilevati in formato analogico devono essere prima convertiti in formato digitale per poter essere successivamente elaborati ed analizzati.

Esistono due categorie di rugosimetri:

1. Rugosimetri portatili o palmari: Lo strumento ha l'unità di traslazione e l'unità elettronica incorporata e l'elaborazione dei dati (filtraggio e calcolo parametri di rugosità) viene effettuata internamente dalla stessa unità elettronica

2. Rugosimetri da laboratorio l'unità di traslazione e l'unità elettronica sono esterne e l'elaborazione dei dati viene effettuata esternamente tramite computer dotato di apposito software di controllo.

Il rugosimetro da laboratorio è uno strumento per la misura della rugosità utilizzato prevalentemente nei laboratori metrologici dove è richiesta un'altissima precisione di misura. La risoluzione di misura utilizzata è solitamente uguale al millesimo di micron o anche inferiore.

È dotato di unità di traslazione con incorporata una riga ottica per garantire la massima precisione negli spostamenti lungo l'asse orizzontale di misura.

Può effettuare rilevazioni di superfici molto più lunghe dato che solitamente dispone di una corsa di misura di oltre 50 millimetri e dispone di una vasta gamma di tastatori intercambiabili, quindi può effettuare diversi tipi di misura secondo le esigenze più disparate.

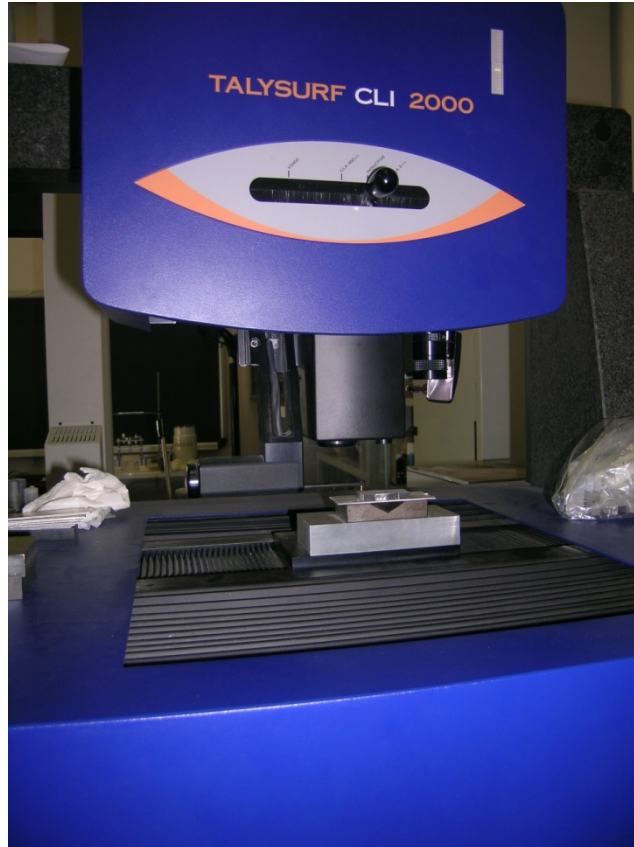


fig. 3.19 Rugosimetro

Poiché alcuni fra i tastatori in dotazione hanno un campo di misura più ampio di quello standard utilizzato per la misura della rugosità è possibile misurare ed analizzare anche le micro-profilometrie.

Utilizzando una tavoletta a spostamento micrometrico del tipo microstepper in combinazione con l'unità di traslazione del rugosimetro è possibile eseguire una serie di scansioni parallele di una superficie per generare una matrice di dati che riproduce il modello tridimensionale di quella superficie. La matrice di dati viene inviata ad un apposito software esterno che permette di ricostruire e manipolare il grafico tridimensionale della superficie originale e di eseguire una serie di analisi sui dati come sezione di piani, filtraggi, calcolo di parametri 3D, inversioni, determinazione dei volumi di pieno e vuoto, ecc.

Per la caratterizzazione superficiale i provini sono stati sottoposti a scansione superficiale tramite rugosimetro Taylor Hobson Talysurf modello TalySurf CLI 2000 durante vari passi della campagna sperimentale.

Per i rilevamenti è stato usato un “tastatore” a non contatto CLA da 300 μm CLA HE. Tale tastatore, rispetto a quelli convenzionali ha capacità di rappresentazione di immagini superiore con definizione migliore. Inoltre il sistema a non contatto garantisce il non danneggiamento delle superfici sotto ispezione.

Tale rugosimetro è in grado di effettuare rilievi di rugosità, ondulazione e forma, rovedendo alla mappatura ad alta risoluzione di struttura, topografia e forma.

Esso ha una alta velocità di scansione (fino a 10 mm/sec), può montare un tastatore laser a non contatto e un tastatore a stilo induttivo per il massimo della versatilità.

La macchina è interamente programmabile per l'ispezione automatica e le routine di analisi, e tramite il software a corredo Talymap.

3.6 STRUMENTO PER TEST TRIBOLOGICO

La tribologia è la scienza che studia l'attrito, la lubrificazione e l'usura di superfici a contatto e in moto relativo. Il suo nome deriva dal greco 'Τρίβος' ("tribos") che significa 'strofinamento' e 'λόγος' ("logos") che significa 'ragionamento'.

Sui provini trattati è stato effettuato un test d'usura del tipo “rolling contact”. In tale tipo di test le grandezze variabili sono:

- forma, dimensione e materiale del pin
- carico normale applicato fra pin e campione
- velocità di rotazione del campione
- posizione del pin rispetto al campione

Tale test consiste nel porre a contatto con una determinata forza una sfera di materiale duro rotante ad una stabilita velocità per un determinato tempo.

Alla fine della prova resta un cratere d'usura che può essere misurato tramite rugosimetro.

La prova è stata eseguita su una macchina MTS modello alliance RT/50 appositamente attrezzata.

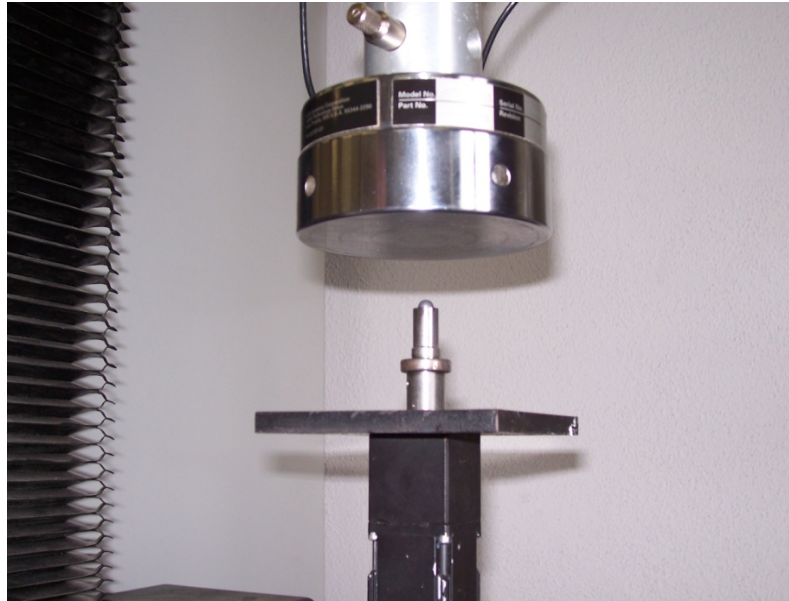


fig. 3.20 Particolare dell' apparecchiatura per test tribologico

3.6.1 APPARATO SPERIMENTALE

La prova consiste nel portare a contatto il materiale in esame con un carico determinato con una sfera di carburo di tungsteno rotante ad una velocità controllata per un determinato intervallo temporale. L'apparato per il test di tribologico è costituito da una struttura a portale, necessaria per conferire la necessaria rigidezza, su cui si muove in senso verticale, grazie a due viti a ricircolo di sfere, un montante che porta una cella di carico, la quale nella parte inferiore ha un alloggiamento per il codolo del piatto portapezzo.

Sulla base del portale è presente un alloggiamento su cui viene fissata l'attrezzatura per il test tribologici, costituita da un motore elettrico che imprime un moto rotatorio ad una sfera di WC-Co.

Sempre nel basamento è posizionato il motore elettrico di tipo passo-passo, il quale per mezzo di un riduttore a vite con ricircolo di sfere di elevata precisione genera il moto rotatorio di due barre filettate che, tramite due chiocciolate, fanno traslare verticalmente la traversa porta indentatore.

Tramite tale meccanismo e un sistema di controllo retroattivo è possibile controllare il carico applicato e la velocità di rotazione della sfera. La macchina ha anche un sistema di movimentazione comandato manualmente tramite un telecomando utile per effettuare con velocità elevata i moti di appostamento.

Alla macchina, dotata di vari sensori e trasduttori che rilevano velocità e posizioni della traversa mobile, è collegato un computer attraverso il quale si impostano i parametri di prova e si raccolgono i dati della prova.

Nella figura seguente, si riporta una schematizzazione dell'apparato di prova.

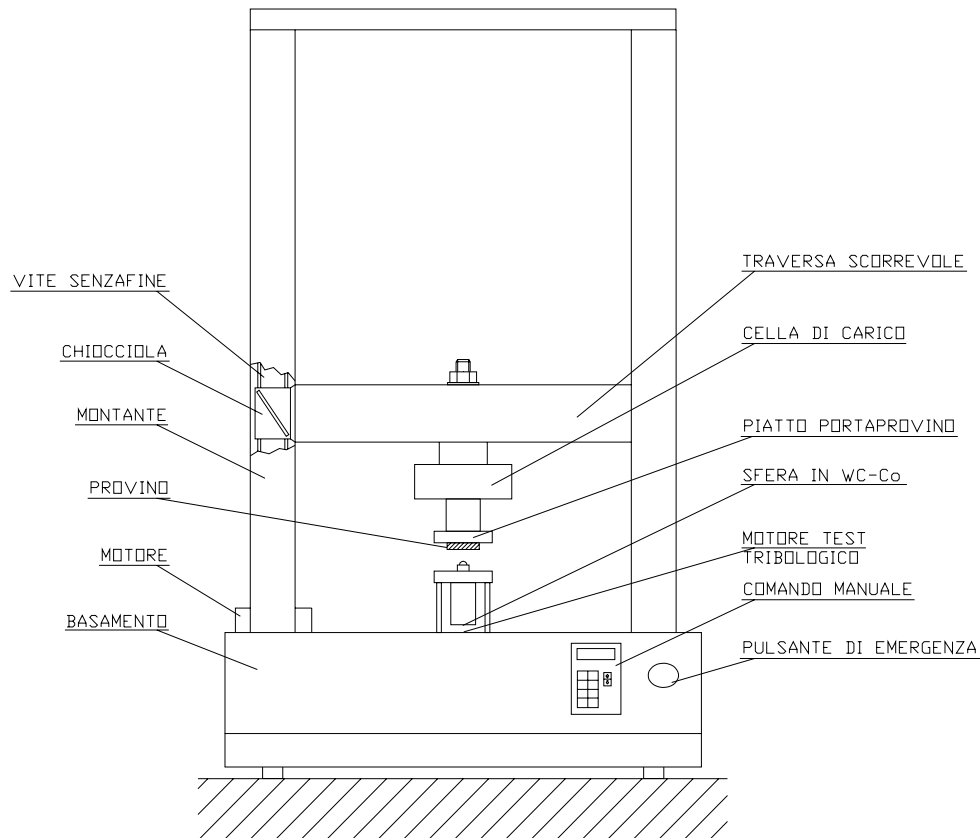


fig. 3.21 Macchina per test tribologico

3.7 LA TECNICA PVD

Il procedimento più diffuso per eseguire rivestimenti in materiali duri è quello denominato PVD, ossia Physical Vapour Deposition.

Si tratta di una tecnologia molto raffinata dal punto di vista operativo, sviluppata a partire da circa una decina di anni ed utilizzata nella grande maggioranza delle applicazioni per rivestire utensili per lavorazioni meccaniche.

Tali rivestimenti si possono applicare solo su materiali metallici, in quanto il fenomeno fa capo a fenomeni elettrici che, dunque, presuppongono una buona conducibilità del supporto da rivestire; dal momento poi che le temperature in gioco durante il processo di deposizione dello strato sono elevate (intorno ai 400°C) il metallo da trattare non deve subire modificazioni strutturali o chimico-fisiche tali da alterarne le caratteristiche meccaniche finali. Inoltre, tali rivestimenti si possono applicare solo su materiali duri già in partenza poiché se venissero eseguiti su materiali teneri a cedere sarebbe non il rivestimento ma il materiale sottostante.

I processi PVD possono essere utilizzati per:

- la messa a punto di nuove composizioni monostrato e multistrato anche di spessore elevato;
- nuove applicazioni quali i rivestimenti antiusura e anticorrosione per componenti meccanici di grande serie per l'industria;
- rivestimenti biocompatibili per applicazioni odontoiatriche ed ortopediche;
- rivestimenti per modificare le proprietà dei materiali ottici.

La deposizione dello strato per mezzo del procedimento PVD ha luogo in una camera ermeticamente chiusa, alla temperatura di 400°C in presenza di un plasma, ossia di una scarica elettrica in seno ad un gas, che in questa cella si trova alla pressione dell'ordine di 0,00003 bar. Il metallo in base alla tipologia di rivestimento (titanio, titanio ed alluminio, cromo, zirconio, ecc..) viene trasformato in vapori metallici per mezzo di un arco elettrico innescato tra un opportuno elettrodo e una pastiglia di metallo che viene, dunque, consumata durante il processo, poiché viene vaporizzata grazie all'elevatissima temperatura dell'arco elettrico e grazie al fatto che il processo avviene ad una temperatura molto bassa.

In genere, nella cella non si trova un pezzo solo, ma una griglia metallica (ovviamente isolata dalla carcassa) sulla quale vengono ordinatamente disposti numerosi particolari da rivestire. L'arco elettrico tra polo positivo e polo negativo fa evaporare dalla pastiglia una quantità di metallo proporzionale, in prima approssimazione, alla corrente dell'arco stesso.

Si lavora con differenze di potenziale nell'ordine di 250 V e correnti di circa 80 A modificando l'intensità della corrente e la pressione del gas nella cella si può variare, secondo necessità, la quantità, e quindi lo spessore, del composto depositato a formare il rivestimento. Le molecole di metallo duro si dirigono verso la superficie da rivestire per

effetto del campo elettrico e, durante il loro tragitto, incontrano delle molecole di un opportuno gas con il quale si combinano prima di depositarsi di nuovo sotto forma solida. Come detto, il processo di deposizione si svolge in condizioni di vuoto. E' questo, infatti, uno dei fattori fondamentali per ottenere processi di deposizione con elevata qualità. Un plasma è un ambiente dove ci sono abbastanza ioni ed elettroni per avere un'apprezzabile conduttività elettrica; solitamente il termine è impiegato per processi che depositano atomi o molecole una alla volta, come nei processi PVD. Nei trattamenti di deposizione il vuoto aumenta il libero cammino medio collisionale degli atomi e degli ioni ad alta energia e aiuta a riportare la contaminazione gassosa entro limiti accettabili. Un plasma in vuoto fornisce una ricca sorgente di ioni ed elettroni che dovrebbero essere accelerati alle alte energie in un campo elettrico; in trattamenti PVD, questi ioni ad alta energia possono essere utilizzati per polverizzare una superficie e, quindi, come una sorgente per depositare materiale, ma anche per bombardare un film cresciuto e modificarne le proprietà. Il plasma può essere usato anche per attivare gas e vapori reattivi in processi di deposizione. I processi PVD sono atomistici; i materiali vaporizzati da una sorgente solida o liquida sono trasportati come vapore attraverso un ambiente in vuoto o in gas a bassa pressione o in plasma. Quando scontrano le parti condensano. Dal punto di vista operativo l'apparato per realizzare questo processo è complesso e raffinato e richiede l'utilizzo di apparecchiature di controllo che mantengano i parametri del processo entro i limiti ottimali e limitino i possibili inconvenienti (ad esempio l'inquinamento del pezzo da rivestire che comporta tassi di deposizione incontrollati e strati di rivestimento dalla composizione non omogenea). Anche i pezzi da trattare vengono sottoposti ad una serie di trattamenti per predisporre le superfici ad uno stabile ancoraggio del rivestimento di materiale duro. In primo luogo è opportuno avere già in partenza una finitura superficiale molto elevata, in quanto lo strato depositato con tecnica PVD non altera tale finitura; infatti, la deposizione ha luogo a livello molecolare, quindi, con dimensioni di diversi ordini di grandezza inferiori a quelle tipiche delle più accurate lavorazioni meccaniche. I pezzi non devono essere contaminati da residui di polveri di rettifica, di polveri diamantate o di tracce anomale lasciate dall'elettroerosione. All'inizio del processo i pezzi vengono sottoposti a lavaggio e sgrassaggio con ultrasuoni e bagni alcalini; si passa quindi all'eliminazione delle eventuali scorie superficiali con una lieve sabbiatura effettuata con microsfere di vetro che non alterano la finitura superficiale e la cui granulometria (40 μm) viene rigorosamente controllata con separatori a ciclone. Dopo

la sabbiatura si soffiano i residui e si effettua lo scartaggio dei pezzi pronti per il trattamento in camere a 40 °C che eliminano ogni traccia di umidità dalle superfici. I pezzi vengono posizionati su dei supporti che poi andranno inseriti nelle celle di deposizione; se necessario si applicano delle mascherature dove non occorre rivestire la superficie. Si possono rivestire anche le superfici di fori relativamente profondi se il pezzo in oggetto viene orientato nella cella in maniera opportuna. Il processo dura circa 4 ore, delle quali una sola è per la deposizione vera e propria. Una volta introdotto il supporto e chiusa la cella, viene creato un vuoto molto spinto ($2 \cdot 10^{-11}$ bar), ben superiore a quello che si ha durante la deposizione. Mediante alcune resistenze elettriche applicate alle pareti della cella si riscaldano i pezzi per irraggiamento, quindi si immette argon ad una pressione di 0,00003 bar e si applica una polarità invertita al campo elettrico con una corrente di circa 200 A, che fluisce ai pezzi dagli elettrodi costituiti da quelle stesse pastiglie che, nella seconda fase, forniranno il metallo per la deposizione. Ciò provoca sui pezzi una sorta di bombardamento di ioni di argon che attiva le superfici predisponendole per la deposizione del rivestimento; quest'ultima fase ha luogo togliendo l'argon ed immettendo nella cella l'azoto che si combinerà con i vapori del metallo da deporre. Al termine del processo, si lascia raffreddare tutto il sistema (la lavorazione avviene a 400°C) e i pezzi sono pronti per l'uso.

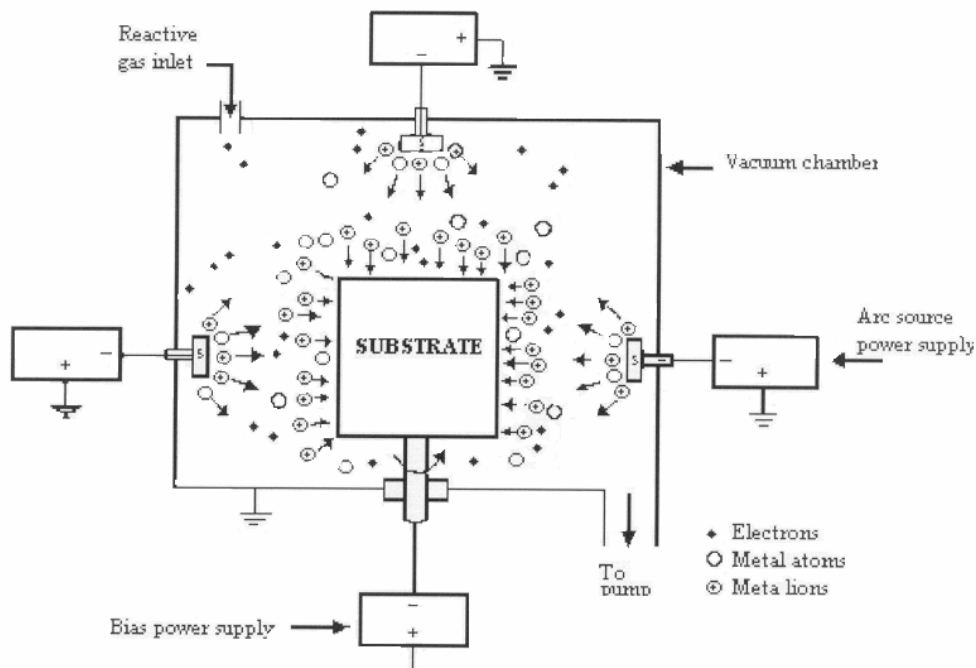


fig. 3.21 Schema di deposizione PVD

Le caratteristiche fondamentali di questo processo sono:

- Modesta profondità di penetrazione degli elettroni nel materiale del catodo. Gli elettroni dissipano pertanto tutta la loro energia in un volume estremamente ridotto intorno allo spot. L'elevatissima densità di potenza che si realizza all'interno di questo piccolo volume causa un'intensa evaporazione unita a ionizzazione del materiale in esso contenuto. La temperatura dello spot è stata stimata dell'ordine di 7000 K. La ionizzazione media dei vapori è molto elevata. Una conseguenza di questa localizzazione della scarica su un'area molto piccola è che il catodo nel suo complesso rimane ben al di sotto della propria temperatura di fusione; è pertanto possibile disporre sorgenti di vapori ad arco su tutti i lati della camera di deposizione, compreso quello superiore. Questa possibilità facilita considerevolmente l'ottenimento di rivestimenti di spessore e proprietà uniformi in tutto il volume della camera stessa.
- Elevata velocità di movimentazione dello spot sul catodo. Questo fa sì che il catodo venga eroso in maniera abbastanza uniforme e consentendo un adeguato sfruttamento del materiale che lo costituisce. Il rapido moto dello spot è probabilmente dovuto al fatto che, nella regione dello spot, il materiale si scalda notevolmente aumentando la propria resistività. La scarica cerca, quindi, spontaneamente un cammino a resistività minore, spostandosi su zone adiacenti a temperatura inferiore.
- I substrati da rivestire vengono mantenuti a tensione negativa ed attirano pertanto i vapori ionizzati, accelerandoli e realizzando così condizioni di intenso bombardamento ionico. L'effetto di "richiamo" esercitato dai substrati polarizzati nei confronti dei vapori ionizzati è così intenso da consentire, inoltre, un efficace rivestimento anche di aree ben lungi dall'essere in diretta linea di vista con le sorgenti di vapori. Questa caratteristica, unita alla possibilità di disporre sorgenti su tutti i lati della camera di deposizione, rende l'evaporazione ad arco una delle tecniche di deposizione sotto vuoto meno sensibili alla geometria dei substrati.
- Nell'evaporazione ad arco si può far reagire chimicamente i vapori condensanti sui substrati con opportuni gas di processo introdotti in modo controllato nella camera di deposizione. Ad esempio i rivestimenti in nitrato di titanio (TiN), di largo impiego

nell'industria meccanica, vengono ottenuti operando catodi di titanio in atmosfera di azoto.

Nel passato queste tecnologie hanno sofferto di una serie di problematiche che ne hanno limitato l'impiego quali:

- insufficiente controllo dell'arco;
- non ottimale struttura del rivestimento (con la formazione delle goccioline o “droplets” di materiale depositato);
- scarsa riproducibilità dei parametri di processo;
- scarsa automazione del controllo dei parametri di processo.

Per ottenere un processo ad arco ottimale i parametri fondamentali sono:

- elevata stabilità dell'arco;
- costanza dei ritmi di evaporazione nel tempo;
- bassa emissione dei droplets;
- formazione omogenea del plasma.

E' necessario, inoltre, valutare attentamente le dimensioni della sorgente. Le sorgenti di piccole dimensioni presentano una serie di svantaggi quali:

- elevato carico termico localizzato;
- più alta emissione dei droplets
- più elevata variazione dei parametri di processo e dei parametri magnetici;
- necessità di utilizzo di un numero elevato di sorgenti per ottenere un plasma omogeneo su un volume di deposizione ragionevolmente grande.

CAPITOLO 4

Sperimentazione sul WC-Co

MOTIVAZIONI E OBIETTIVI DELLO STUDIO

Il carburo di tungsteno è molto diffuso nelle applicazioni dove è richiesta una grande resistenza all'usura, in quanto la durezza del Carburo unita alla tenacità del legante (Co) conferiscono al materiale proprietà meccaniche molto interessanti. Rivestendo questi utensili con film di diamante si esaltano le loro proprietà di taglio estendendo le applicazioni, ad esempio, anche al taglio di compositi a matrice metallica o di leghe Al-Si. Ad ogni modo rivestire substrati in WC-Co è molto complesso, in quanto il legante ostacola la deposizione del diamante promuovendo la formazione di uno strato grafittico nella prima fase della deposizione. Per evitare ciò è possibile utilizzare diverse metodologie fra cui l'utilizzo di interlayer che svolgono il ruolo di barriere diffusive, oppure l'utilizzo di etching chimici. Un pretrattamento chimico ampiamente studiato, detto Murakami, permette di aumentare l'ancoraggio meccanico e l'adesione del film di diamante al substrato grazie all'aumento della rugosità superficiale del substrato e la rimozione della fase legante. In ogni caso, è richiesto sia un processo di seeding mediante dei promotori della nucleazione per incrementare la velocità di crescita del diamante, sia un incremento della rugosità della superficie del substrato per aumentare l'interfaccia di contatto in modo da migliorare le caratteristiche di adesione tra il film e il substrato di metallo duro. Tuttavia le sempre più restrittive normative sullo smaltimento delle soluzioni utilizzate per il trattamento di etching assieme alla necessità di seeding per favorire la crescita del diamante stanno spingendo verso la definizione di pretrattamenti alternativi. In questo capitolo verrà trattata una nuova tecnica di pretrattamento: dallo sviluppo alla sperimentazione effettuata direttamente sui substrati di WC-Co, andando ad ottimizzare le diverse fasi per rendere adatto il substrato alla deposizione mediante tecnologia HF-CVD. In particolare è stato utilizzato un impianto a letto fluido alimentato da una sospensione di polveri di diamante per il pretrattamento dei campioni di WC-Co per rendere la morfologia adatta alla crescita del diamante. Sono stati presi in esame due diversi piani sperimentali: nel primo piano i campioni di metallo duro sono stati sottoposti direttamente al trattamento al letto fluido, mentre nel secondo piano, i campioni sono stati sottoposti all'etching mediante acido di

Caro e successivamente sottoposti al trattamento mediante letto fluido. Gli effetti del trattamento al letto fluido sono stati valutati depositando diamante mediante processo HF-CVD su campioni i cui tempi di trattamento al letto fluido variavano. I campioni pretrattati al letto fluido sono stati confrontati con quelli pretrattati secondo lo stato dell'arte, basato sull'etching utilizzando reagenti Murakami, acido Caro e in seguito da un processo di seeding in vasca ad ultrasuoni. I risultati sperimentali indicano che il trattamento al letto fluido favorisce in maniera significativa il miglioramento della superficie dei metalli duri, rendendoli particolarmente adatti alla deposizione di diamante mediante processo HF-CVD. I rivestimenti di diamante così ottenuti hanno presentato una elevata densità di nucleazione dando luogo a un film continuo a grana particolarmente fine. Inoltre è stato riscontrato che l'adesione del rivestimento di diamante presenta prestazioni simili a quelli tramite l'etching chimico confermando ancora una volta l'efficacia del pretrattamento al letto fluido.

4.1 PROBLEMI DEL WC-Co NELLA DEPOSIZIONE DEL DIAMANTE HFCVD

In linea generale i materiali più adatti alla deposizione di diamante sono i “carbide former”, ovvero quei materiali che facilitano la formazione di uno strato superficiale di carburo che nega al carbonio di diffondersi nel bulk e limita la diffusione del carbonio all'interno del materiale stesso, consentendo così il raggiungimento di una concentrazione superficiale di carbonio idonea alla formazione di nuclei stabili di diamante. I migliori materiali usati come substrati per la deposizione di rivestimenti di diamante mediante CVD sono i carburi metallici. Ciò nonostante, questi carburi presentano degli inconvenienti che andiamo ad analizzare proprio per il caso del materiale usato come substrato nelle nostre prove, ovvero il WC-Co:

- la bassa densità di nucleazione porta alla presenza di cavità all'interfaccia con conseguente intensificazione degli sforzi e propagazione di fratture in caso di applicazione di uno stress esterno al rivestimento;
- la presenza del Cobalto tende a solubilizzare il carbonio senza formazione di carburi stabili, impedendo la formazione di un nucleo stabile di carbonio sulla superficie;

- il diverso coefficiente di espansione termica dei materiali costituenti il rivestimento e il substrato induce stress termici residui nel film a seguito del raffreddamento dalla temperatura di deposizione alla temperatura ambiente. L'entità di tali stress termici residui dipende dalla differenza tra i coefficienti di espansione termica dei due materiali e dall'intervallo di temperatura considerato. Nel caso di film di diamante di WC-Co sono stati misurati stati di stress compressivo del diamante pari a 2 Gpa; tale stress è attribuibile alla maggiore contrazione termica del WC-Co rispetto al diamante durante il raffreddamento dalla temperatura di deposizione alla temperatura ambiente. Tale contrazione differenziale induce una sollecitazione di taglio all'interfaccia che può causare la delaminazione del rivestimento se viene superato un certo valore critico;
- un valore adeguato della rugosità contribuisce ad ostacolare la propagazione di una cricca all'interfaccia tra film e substrato, migliorando la tenacità e quindi l'adesione del rivestimento. Oltre ad aumentare la superficie di contatto, un'interfaccia rugosa esercita anche un effetto meccanico, garantendo un miglior ancoraggio del coating. Per tale motivo è opportuno che il substrato abbia una superficie non liscia ma dotata di una rugosità adeguata.

4.1.1 I PRETRATTAMENTI.

Una fase cruciale per la realizzazione dei rivestimenti di diamante su WC-Co è quella riguardante il trattamento a cui viene sottoposto il carburo prima della deposizione CVD (alla luce dei problemi che tale materiale presenta nella deposizione stessa).

Questa fase può prevedere sia trattamenti "ex situ", cioè eseguiti prima di inserire i campioni da rivestire nel reattore CVD, sia trattamenti "in situ", da effettuarsi nel medesimo reattore prima della deposizione. Nella nostra sperimentazione ci siamo occupati dei trattamenti "ex situ".

4.1.2. ETCHING CON REATTIVO MURAKAMI

Si tratta di un pretrattamento, ampiamente studiato, che permette di aumentare l'ancoraggio meccanico e l'adesione del film di diamante al substrato mediante l'aumento della rugosità superficiale del substrato e la rimozione della fase legante.

L'attacco chimico è composto da due fasi distinte:

- la prima fase viene realizzata mediante immersione per 10 secondi in una soluzione di acqua ossigenata acidificata con acido solforico (88 mm H_2O_2 40% m/v +3ml H_2SO_4 96%). In questa fase si ha la rimozione della fase legante per una profondità di pochi micrometri dalla superficie.
- la seconda fase è costituita da 20 minuti di attacco in vaschetta ad ultrasuoni con reattivo di Murakami ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: KOH : H_2O = 1 : 1 : 10). Il ferrocianuro rimuove uno strato superficiale di carburo di tungsteno, determinando di conseguenza la pulizia superficiale (decapaggio) del substrato. Inoltre, la superficie del carburo risulta piuttosto corrugata.

Dopo questo trattamento il Co non risulta rilevabile mediante microanalisi a dispersione di energia e la rugosità superficiale risulta notevolmente aumentata.

4.1.3 LA SCELTA DEL TRATTAMENTO MECCANICO.

I campioni di metallo duro utilizzati in queste prove sono stati sottoposti in origine a rettifica. In un materiale bifasico cementato quale è il WC-Co questa rettifica conferisce un indebolimento superficiale notevole, in quanto, all'interfaccia tra le due fasi, carburo di tungsteno e cobalto, la rettifica innesca delle tensioni rilevanti, e genera e propaga difetti all'interno del materiale rendendo questo effetto assolutamente non trascurabile. Di qui la necessità di rimuovere questa zona superficiale dalle caratteristiche meccaniche fortemente decadute, base certamente non ideale su cui effettuare un rivestimento.

In tecnologie esistenti e collaudate come il Murakami questo compito di rimozione è affidato all'attacco alcalino dei cianati. In questa sede, invece, si desidera sfruttare la capacità abrasiva del letto fluido e valutare se è in grado di operare questa asportazione.

Ma non è solo questo il motivo che ha portato alla scelta del letto fluido come tecnologia nuova in questo campo.

E' ragionevole supporre, e questo studio terrà conto di questo aspetto, che la fase di seeding di diamante, mediante vaschetta ad ultrasuoni, fondamentale nelle operazioni con Murakami, non sarà più necessaria, in quanto è noto, dall'esperienza maturata con le lavorazioni a letto fluido, il fenomeno dell'embedding.

Si dovrebbe verificare quindi, e con ragionevole ottimismo i risultati lo confermeranno, che alcuni frammenti di diamante, più propriamente schegge, penetrando all'interno dei grani di carburo di tungsteno, si comportino da nuclei di germinazione nella finale deposizione CVD di diamante policristallino, favorendo la crescita di quest'ultimo. Tanto maggiore sarà quest'effetto, tanto più alta sarà la densità di nucleazione dello strato di diamante e quindi la densità di grana, con notevoli benefici in termini di compattezza del film e del grado di adesione.

In figura è riportata una schematizzazione dell'apparato utilizzato; la sezione trasversale è pari a $40 \times 40 \text{ mm}^2$, l'altezza del letto statico è pari a 100 mm, la colonna è costituita da acciaio inossidabile (AISI 304) di spessore 2.5 mm per garantire la rigidità delle pareti ed è munita di un oblò in vetro che consente di visualizzare il processo.

Le polveri hanno le seguenti caratteristiche:

- mesh size=120;
- fattore di forma=0,67;

e sono fornite dalla "Poligem S.r.l.". Il sistema lavora in regime veloce con flusso a $3,5\text{-}5 \text{ m}^3/\text{h}$.

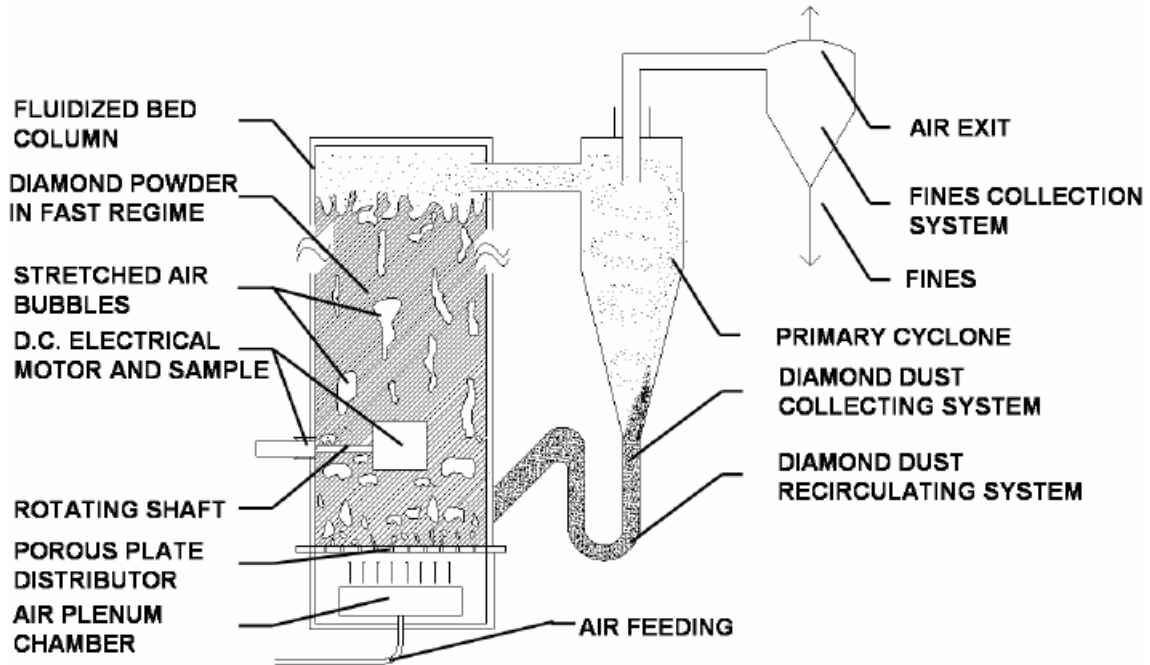


fig. 4.1 Letto fluido.

Il compressore (modello “Free-Oil 20”, per flussi da 3 a 20 m³/h, pressioni relative fino a 1 bar e 1,5 kW di potenza massima) viene usato per alimentare il letto fluido con un flusso di aria privo di impurezze e umidità, sotto condizioni di processo monitorate costantemente; infatti, un misuratore di flusso con output a 24 V e un inverter Mitsubishi (modello FR-S 540 E) sono usati per leggere in ogni istante il valore del flusso d’aria. Un set di sonde di pressione, un set di termocoppie e un igrometro sono usati per monitorare il processo e le condizioni dell’ambiente di lavoro.

Quando la colonna è alimentata con sufficiente aria, le polveri di diamante vengono singolarmente sospese dal flusso, mentre nel complesso il letto di polveri rimane sostanzialmente fermo. Appena la velocità del flusso, che passa attraverso la colonna viene aumentata, il carattere eterogeneo del letto prima raggiunge un picco e poi cambia gradualmente; quando viene raggiunta la velocità di trasporto si ha un rapido aumento del movimento delle polveri.

Il sistema di accumulo delle polveri e di riciclaggio di parti solide evita la dispersione di polveri nell’ambiente e consente di mantenere nella colonna una concentrazione di parti solide relativamente alta, tipica delle condizioni di fluidizzazione veloce.

Il provino in WC-Co, immerso nel letto di polveri, viene sostenuto da un alberino connesso ad un motore elettrico, mantenuto in rotazione a 3600 rpm ed esposto a impatti ripetuti da parte delle polveri. Un sistema costituito da un misuratore rotante con output a 24 V e un inverter sono usati per monitorare la velocità di rotazione durante il processo e mantenerla costante.

4.2 MATERIALI E METODI

I campioni utilizzati per la sperimentazione sono dei substrati in metallo duro WC-Co (A09), forniti da “Fabbrica Italiana Leghe Metalliche Sinterizzate S.p.A.”, solitamente utilizzati come materiale di base nella realizzazione di utensili per asportazione di truciolo.

Le dimensioni dei provini e la composizione media con relative percentuali in peso degli elementi presenti sono riportate di seguito.

Dimensioni dei provini di WC-Co:

- Lunghezza = 10 mm
- Larghezza = 10 mm

- Spessore =4mm

Elementi presenti nel materiale e relative percentuali in peso Wt (%):

- WC=94,2
- Co=5,8

La dimensione media dei grani di carburo all'interno del materiale è circa 5-6 μm ; la durezza valutata con prova Rockwell A è di 90.0 HRA e il TRS (transverse rupture strength), in accordo con la ISO 3327, vale 2900Mpa.



fig.4.2 - Provini in carburo di tungsteno

Questa fase della sperimentazione è stata condotta su campioni standard di riferimento piuttosto che su utensili. Tale scelta è stata dettata principalmente da motivi tecnologici ed economici; la forma semplice e regolare dei campioni permette di valutare i risultati ottenuti senza dover analizzare e tenere in considerazione le problematiche associate alle geometrie particolari, tipiche degli utensili da taglio. La geometria estremamente semplice dei provini utilizzati ha permesso, inoltre, di limitare i costi della sperimentazione.

Le dimensioni dei provini e la composizione media con relative percentuali in peso degli elementi presenti sono quelle riportate nelle tabelle:

Dimensioni dei provini di A09 (mm)	
Lunghezza	10
Larghezza	10
Spessore	4

Elementi presenti nel materiale e relative percentuali in peso Wt (%)	
WC	94,2
Co	5,8

La dimensione media dei grani di carburo all'interno del materiale è circa 5-6 μm ; la durezza valutata con prova Rockwell A è di 90.0 HRA e il TRS (transverse rupture strength), in accordo con la ISO 3327, vale 2900 MPa.

Le placchette sono incollate mediante resina epossidica ad uno stelo $\varnothing$ 6 mm per permetterne il collegamento al gruppo motoriduttore e consentendone, dunque, la movimentazione nel letto.

4.2.1 PIANO SPERIMENTALE

In questo paragrafo sono riportate tutte le fasi sperimentali necessarie di questo lavoro. Qualche parola in più è stata spesa per il letto fluido, protagonista dello studio, poiché per esso sono stati sviluppati un impianto ed un piano sperimentale ad hoc; per quanto riguarda il Murakami, invece, trattandosi di una tecnologia già collaudata, ci si è limitati ad una rappresentazione schematica e veloce delle operazioni che necessitano in un ciclo di lavoro. Sono previste cinque tipologie differenti di pretrattamenti, ciascuna ripetuta per quattro volte affinché si riescano a valutare al meglio i risultati.

Di questi cinque scenari, quattro sono svolti a letto fluido, secondo le modalità ritenute più interessanti e significative ai fini di questa sperimentazione; i risultati verranno confrontati con quelli dell'ultimo scenario, che rappresenta un ciclo di lavoro standard con reagenti Murakami.

Vediamo le caratteristiche di ciascuno.

All'interno della tabella le lettere adottate per descrivere ogni scenario sono poste nello stesso ordine con cui i relativi trattamenti sono stati svolti.

Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4	Scenario 5
PFC	PFC	PFC	FPC	MPSC

F: trattamento letto fluido

P: bagno in acido di Caro ($H_2O_2 + H_2SO_4$)

M: bagno in reagenti murakami ($10\text{ g } K_3(Fe(CN)_6) + 10\text{ g KOH} + 100\text{ml } H_2O$)

S: seeding con vaschetta ad ultrasuoni

C: deposizione CVD in reattore HFCVD

N.B. dopo ogni fase di pretrattamento i campioni sono lavati in un bagno ultrasonico di acetone e acqua deionizzata.

Si noti come i primi tre trattamenti siano identici nell'ordine di esecuzione, mentre il quarto prevede il letto fluido prima del bagno in acido di Caro. Si vuole ricercare il risultato ottimale anche provando a cambiare l'ordine con cui P ed F vengono operati. Nelle tabelle che seguono sono descritti in dettaglio durata e tipologia di ciascun trattamento nei singoli scenari.

PFC1

Acido di Caro	Letto fluido	Deposizione CVD
10 s	3 h	8 h

PFC2

Acido di Caro	Letto fluido	Deposizione CVD
10 s	8 h	8 h

PFC3

Acido di Caro	Letto fluido	Deposizione CVD
10 s	16 h	8 h

N.B. Uno dei quattro campioni è stato mascherato prima del passaggio a letto fluido. In questo modo sarà possibile vedere con un'osservazione al SEM gli effetti della polvere sul campione già attaccato in acido.

FPC4

Letto fluido	Acido di Caro	Deposizione CVD
16 h	10 s	8 h

N.B. Uno dei quattro campioni è stato mascherato prima del passaggio a letto fluido. In questo modo sarà possibile vedere con un'osservazione al SEM gli effetti della polvere sul campione tal quale (non attaccato in acido di Caro).

MPSC

Reagenti Murakami	Acido di Caro	Seeding	Deposizione CVD
15 min	10 s	15 min	8 h

Come si vede nelle tabelle, i primi tre scenari differiscono solamente per i tempi di permanenza in letto fluido, ovvero di tre, otto e sedici ore rispettivamente per il primo, il secondo e il terzo. Si procede inizialmente con attacco acido per indebolire la superficie e assicurare la rimozione del cobalto presente nel materiale; successivamente la polvere fluidizzata provvederà alla asportazione dei grani di carburo rimasti in superficie. Ciò che si vuole studiare è l'influenza che il tempo di permanenza in letto fluido ha sulle caratteristiche finali del provino rivestito. Diversamente dai primi tre, il quarto scenario prevede l'attacco acido successivamente alla lavorazione nel letto che avrà durata di sedici ore; stavolta, l'indebolimento dello strato più superficiale viene affidato al letto fluido, mentre il successivo passaggio in acido di Caro servirà esclusivamente all'asportazione del cobalto. Il motivo per cui si è scelta una singola prova con un tempo tanto lungo è frutto delle seguenti considerazioni.

L'esperienza maturata sulle lavorazioni a letto fluido insegna che per bassi tempi di trattamento, la polvere fluidizzata non è in grado di modificare significativamente una superficie molto dura, in particolar modo quando si adotta una granulometria ridotta; infatti soltanto dopo un intervallo di tempo considerevole, comunque non troppo breve, si comincia ad apprezzare un effetto di smoothing, ovvero di levigamento superficiale. È stato scelto un tempo di 16 h affinché gli effetti del letto fluido sul campione tal quale abbiano comunque la loro influenza, e, dunque, se ne riescano a valutare gli effetti sul risultato finale.

4.3 TEST DI CARATTERIZZAZIONE E RISULTATI

Per quel che concerne l'analisi tecnica della sperimentazione sono stati previsti dei test di caratterizzazione sulle superfici dei campioni. In questo modo è stato possibile valutare gli effetti che ciascun trattamento ha reso ai provini, a conferma o smentita delle aspettative.

Analisi SEM

La superficie dei substrati è stata fotografata con ingrandimenti al SEM prima e dopo la lavorazione a letto fluido e alla fine della deposizione con reattore HFCVD. Per le osservazioni è stato utilizzato un microscopio a scansione elettronica a emissione di campo, LEO mod. Supra 35.

Diffrattometria XRD

I substrati WC-Co sono stati analizzati con una diffrattometria XRD mediante diffrattometro Philips X'Pert Pro per valutare le tensioni residue sul WC-Co a seguito della lavorazione di rettifica.

Analisi EDX

Tramite analisi EDX (spettroscopio Oxford Instruments Ltd., model Inca 300), viene rilevata la presenza o meno del cobalto superficiale dei campioni prima e dopo dei trattamenti al letto fluido, relativamente agli scenari 1, 2 e 3,

Analisi rugosità

Le rugosità dei campioni tal quali, come pure quelli trattati FP, PF e MPS, sono state misurate con un rugosimetro induttivo della casa Taylor-Hobson instruments, modello Form Talysurf Intra. Per la caratterizzazione, la scansione è stata eseguita per 1000 punti (1 per μm) lungo la direzione dello stilo e 1000 (1 per μm) lungo la direzione normale. In tal modo si è potuta ricostruire la morfologia di ciascun substrato pretrattato. Per l'elaborazione dei dati forniti dal rugosimetro, ci si è avvalsi del software TalyMap, prendendo come parametro spaziale S_a , in conformità alla norma EUR 15178 EN. Lo stesso criterio è stato

utilizzato per i campioni rivestiti. Invece la densità dei grani di diamante è stata misurata utilizzando il software Leica MW di elaborazione immagini. In particolare, l'algoritmo del campo chiaro con la maschera di processamento dei grigi QMW è stata utilizzata per rilevare ciascun grano di diamante sui substrati rivestiti

Test indentazione Rockwell

L'adesione dei films di diamante sono state valutate con l'utilizzo di un penetratore Rockwell con punta conica in diamante avente ampiezza pari a 120° e raggio di raccordo 2 µm. Come valore significativo della prova si è scelto il diametro della cricca. Tuttavia, sono disponibili anche delle immagini al SEM riguardanti le impronte lasciate dal penetratore, con evidenti segni della delaminazione.

Spettroscopia RAMAN

I film sono stati caratterizzati anche da una spettroscopia Raman. La registrazione degli spettri è stata fatta con uno spettrografo Spex Triplemate, equipaggiato con un analizzatore ottico multicanale (512x512 pixels) EG&G Princeton Applied Research CCD (OMA) raffreddato con azoto liquido. La linea 514 nm di un laser Ar⁺ è stata utilizzata per l'eccitazione in configurazione backscattering con 100 mW sul campione (spot size 0.2 mm per diametro).

4.3.1 ANALISI MORFOLOGICA DEI CAMPIONI TRATTATI E NON RIVESTITI

Nella figura 4.3 è possibile osservare alcuni degli effetti che la fluidizzazione della polvere di diamante ha avuto sui campioni testati. Parte della superficie di un campione di A09, appartenente allo scenario 4, è stata preventivamente mascherata per mostrare le differenze introdotte dal trattamento a letto fluido. In questa immagine il campione non ha ancora subito il bagno in acido di Caro.

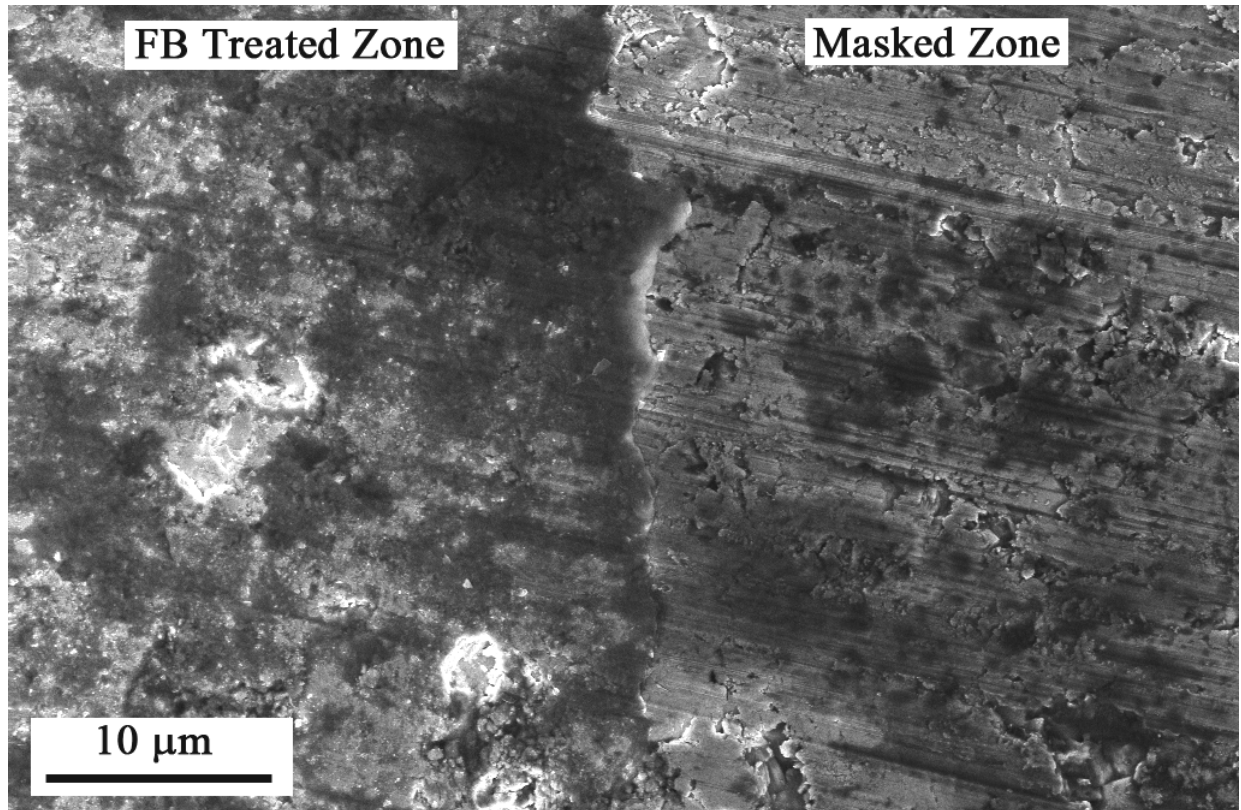


fig. 4.3 Si notino le differenze tra prima (masked zone) e dopo il trattamento a letto fluido protratto per 16 h (FB treated zone)

Il risultato più evidente consiste nell'effetto di smoothing del letto fluido. La superficie del campione viene levigata e le righe di rettifica (chiaramente visibili nella parte destra della foto) si fanno via via meno importanti. Questo risultato è confermato da una analisi della rugosità che durante il trattamento scende da un valore di S_a pari a $0.12 \mu\text{m}$, misurata sulla superficie di partenza, ad un valore di $0.10 \mu\text{m}$, relativa alla parte trattata.

Nella figura 4.4 vengono mostrate le superfici dei campioni prima e dopo il trattamento a letto fluido, stavolta però, preventivamente attaccati con acido di Caro.

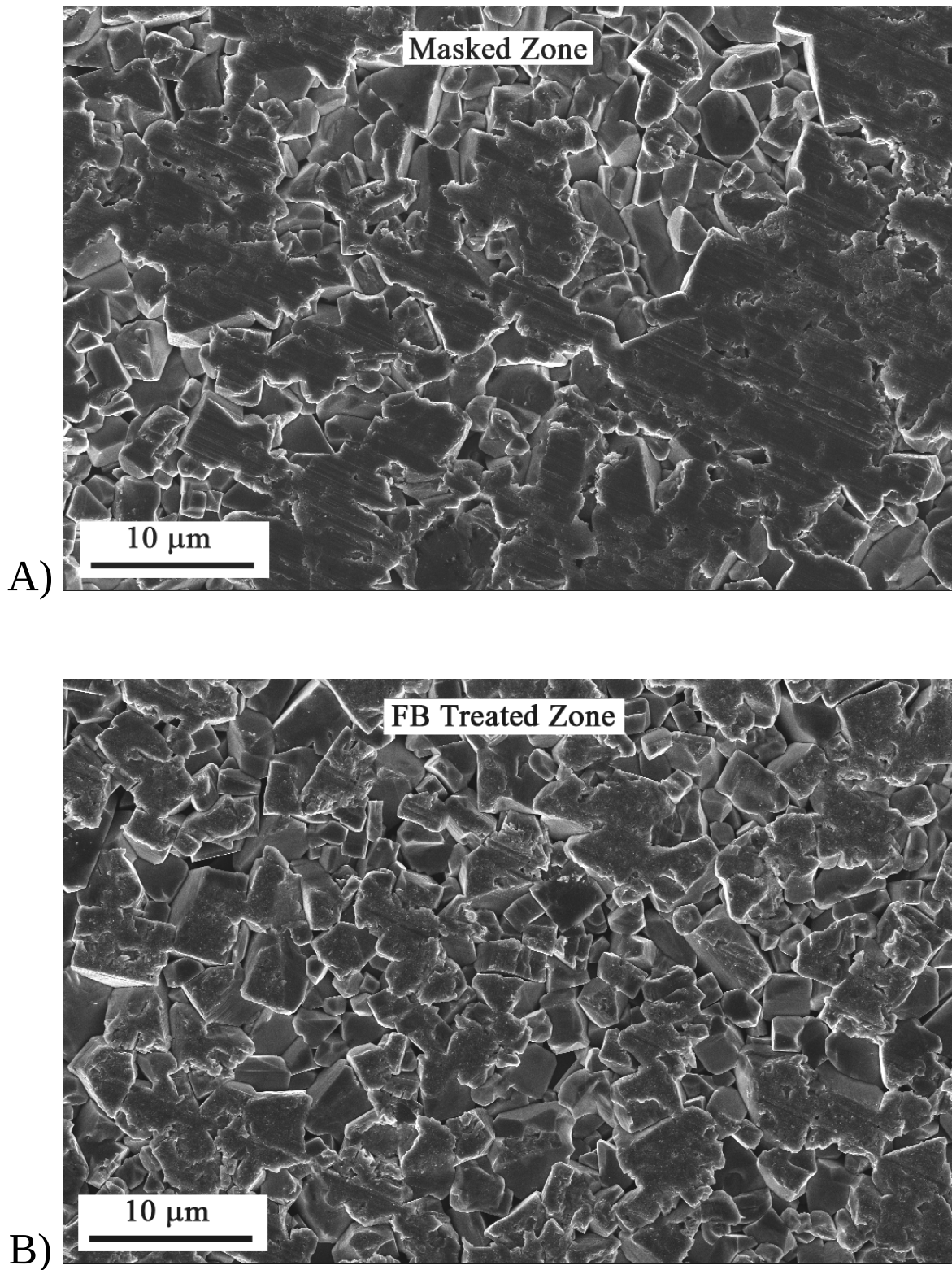


Fig 4.4 Differenze morfologiche tra superficie non trattata (masked zone) e trattata (FB treated zone) a letto fluido per 16 h, entrambe preventivamente attaccate in acido di Caro.

Sebbene gli ingrandimenti siano piuttosto differenti tra la figura 4.3 e la figura 4.4, le differenze sono piuttosto evidenti. La superficie attaccata con acido di Caro (figura 4.4a) appare in alcune zone più pulita, laddove è scomparso totalmente il cobalto superficiale; ciononostante sono visibili delle isole scure con i segni della rettifica ancora presenti; zone in cui il cobalto probabilmente è stato indebolito, ma non del tutto rimosso. Questo pretrattamento conferisce una rugosità leggermente superiore al campione, passando ad un valore di $S_a = 0.14 \mu\text{m}$.

La figura 4.4b, invece, evidenzia l'azione del letto fluido durante la lavorazione sui campioni dei primi tre scenari, quando la polvere incontra una superficie infragilita dall'attacco acido. Lo strato superficiale salta sotto l'azione del diamante rendendo la superficie via via più rugosa all'aumentare dei tempi di trattamento. I grani di WC vengono rimossi dalla superficie non avendo più sostegno dalla matrice di cobalto, ed i valori di S_a raggiungono i valori medi di $0.17 \mu\text{m}$, $0.25 \mu\text{m}$ e $0.27 \mu\text{m}$ relativi rispettivamente agli scenari 1, 2, 3. Questo progressivo aumento è dovuto al fatto che la polvere ha avuto più tempo per asportare i grani di carburo, conferendo maggiore rugosità.

L'azione dei reagenti Murakami, invece, determina una rugosità sensibilmente superiore, attestandosi a valori di S_a pari a $0.35 \mu\text{m}$.

Si ricorda un aspetto importante della fase di preparazione dei substrati. La deposizione di diamante policristallino deve avvenire su una superficie in cui è presente altro diamante, come già illustrato nei capitoli precedenti dove sono stati spiegati i processi di seeding sia per il letto fluido che per il Murakami. Nelle immagini che seguono è possibile vedere gli effetti del seeding sulle superfici dei campioni, relative sia al letto fluido che al processo ad ultrasuoni in sospensione diamantata.

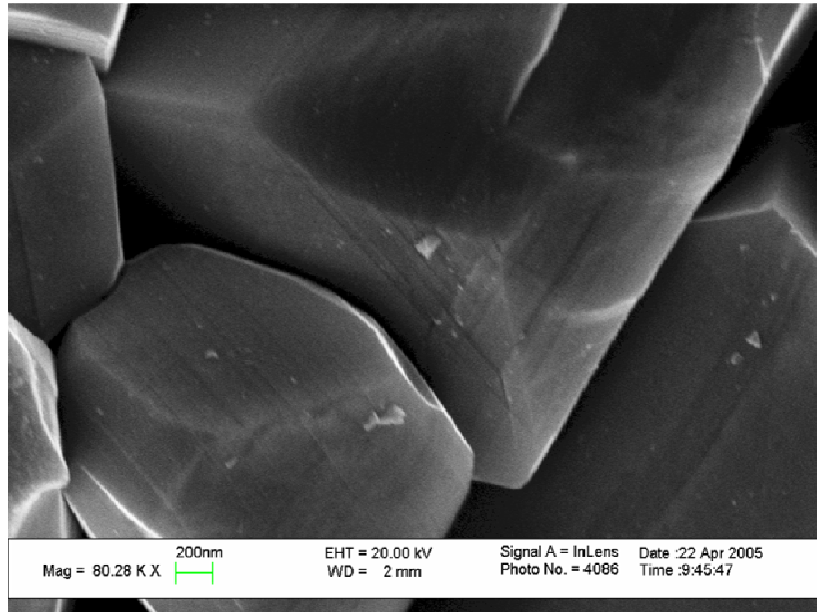


fig 4.5 Sono visibili gli splinters di diamante all'interno dei grani di WC lasciati dal trattamento a letto fluido

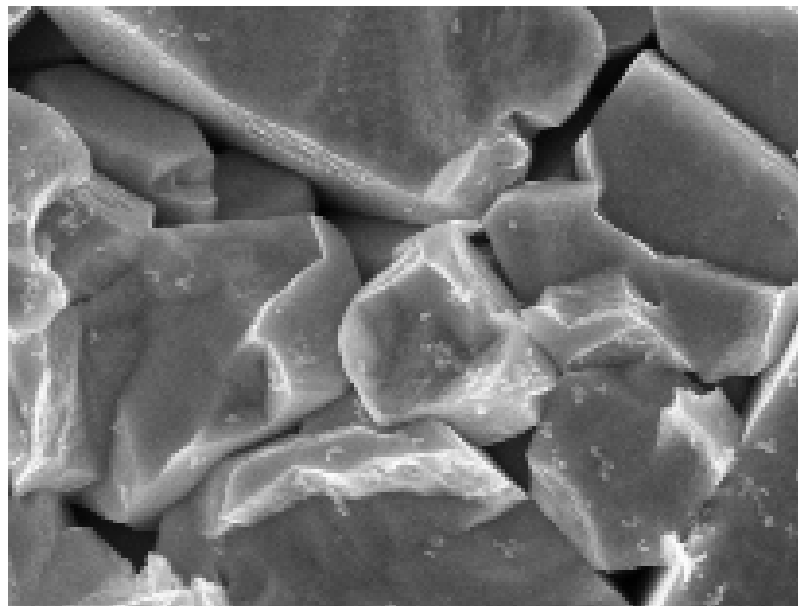


fig 4.6 Sono visibili le spore di diamante sui grani di WC lasciate dal processo di seeding ad ultrasuoni.

In figura 4.6 è chiaramente visibile l'aggressività dei reagenti Murakami. Si noti come i grani di WC appaiono erosi sui bordi, al contrario di come si presentano in figura 4.5, dove il letto fluido ne ha lasciato intatta la forma.

L'analisi EDX è stata effettuata su quattro tipi di superfici. Il campione non ancora trattato, nella figura indicato come "as ground" in colore nero, mostra la presenza di cobalto superficiale. Gli altri tre spettri sono invece riferiti agli scenari 1, 2, 3 rispettivamente nei colori rosso, verde e blu. Il cobalto viene asportato dalla superficie grazie all'azione dell'acido di Caro seguito dal letto fluido. Questi risultati, quindi, confermano l'efficacia dei pre-trattamenti PF nella preparazione dei substrati.

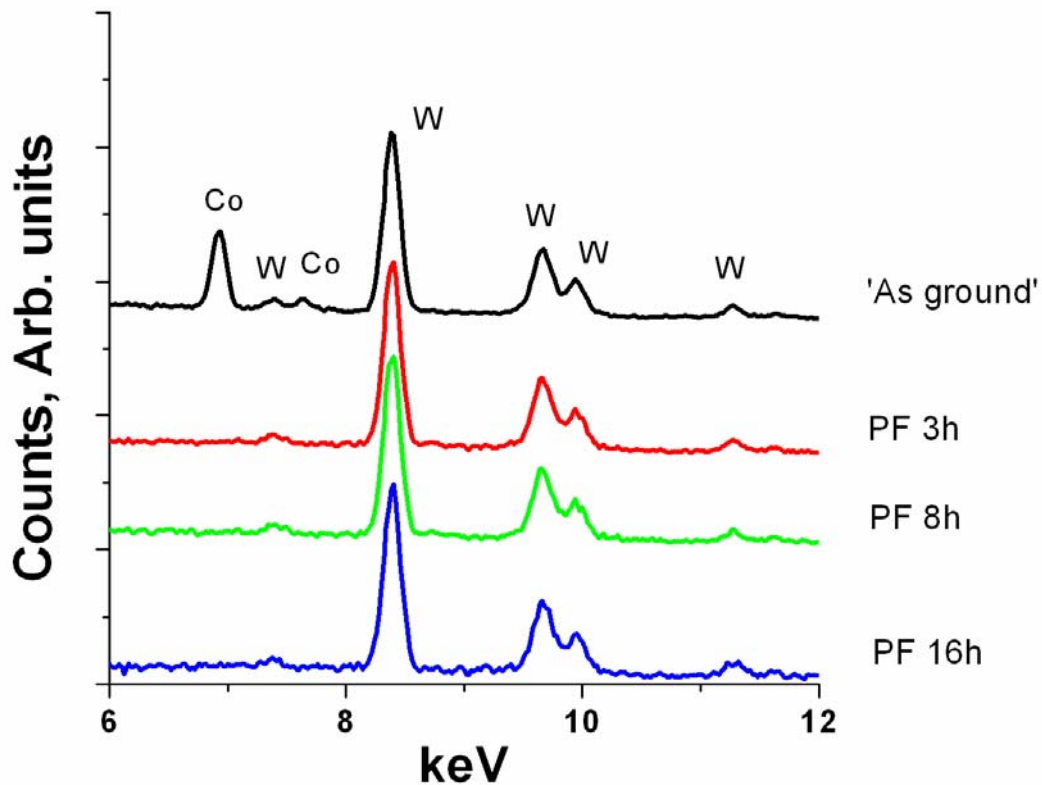


fig 4.7 Analisi EDX dei substrati non trattati e dopo il passaggio a letto fluido negli scenari 1, 2, 3

4.3.2 ANALISI MORFOLOGICA DEI CAMPIONI TRATTATI E RIVESTITI

Al termine della deposizione tramite il metodo HFCVD, le superfici dei campioni sono state nuovamente osservate al SEM. Di seguito sono visibili le fotografie dei films di diamante.

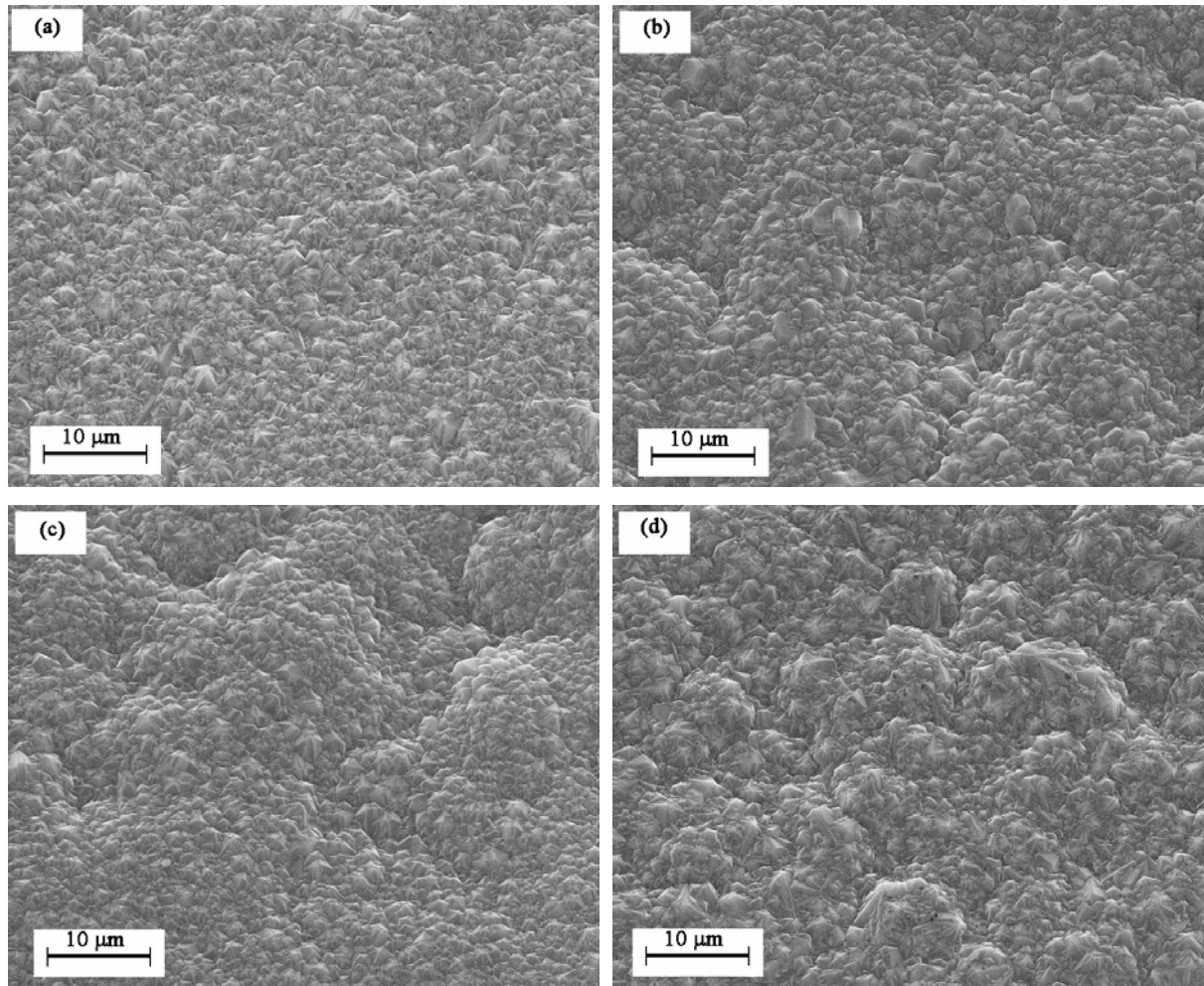


fig 4.7. Le foto a, b, c, d sono relative ai films di diamante policristallino ottenuti rispettivamente per gli scenari 1, 2, 3 e 5.

Queste immagini mostrano la differente morfologia dei rivestimenti ottenuti. Si noti la crescente rugosità che manifestano le superfici dei campioni al variare del pretrattamento, quindi passando dalla fotografia (a) sino alla (d).

Ciò che è stato riscontrato al SEM, viene confermato dalle prove di rugosità. I valori di S_a raggiungono valori di 0,19 µm per lo scenario 1 (PFC 3h), 0,25 µm e 0,26 rispettivamente per gli scenari 2 (PFC 8h) e 3 (PFC 16h). La S_a per lo scenario 5 (MPSC) si conferma pari a 0,35 µm.

Questi numeri, molto vicini a quelli delle superfici non rivestite, sono sinonimo del fatto che il film di depositato lascia pressoché inalterata la morfologia che trova sui substrati pre-trattati.

Un altro aspetto di grande importanza per descrivere le qualità di un film, è rappresentato dalla densità di grana, strettamente correlato alla dimensione dei cristalli di diamante e alla densità di nucleazione.

Il grafico sottostante mostra la densità dei grani riferita agli stessi scenari.

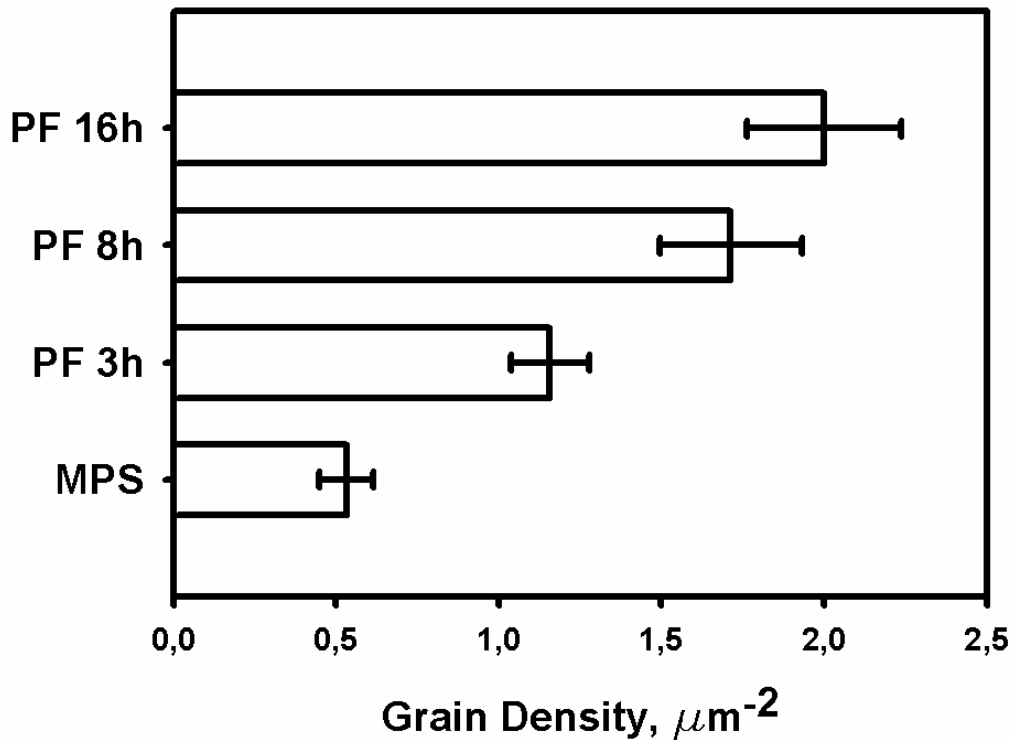


fig 4.8 Densità dei grani negli scenari da 1 a 3 e 5. Si osservi la quasi sovrapponibilità dei risultati per PFC 8h e 16h.

Nelle immagini che seguono si osserva in pratica, con ingrandimenti maggiori delle immagini precedenti, ciò che è riportato nel grafico precedente.

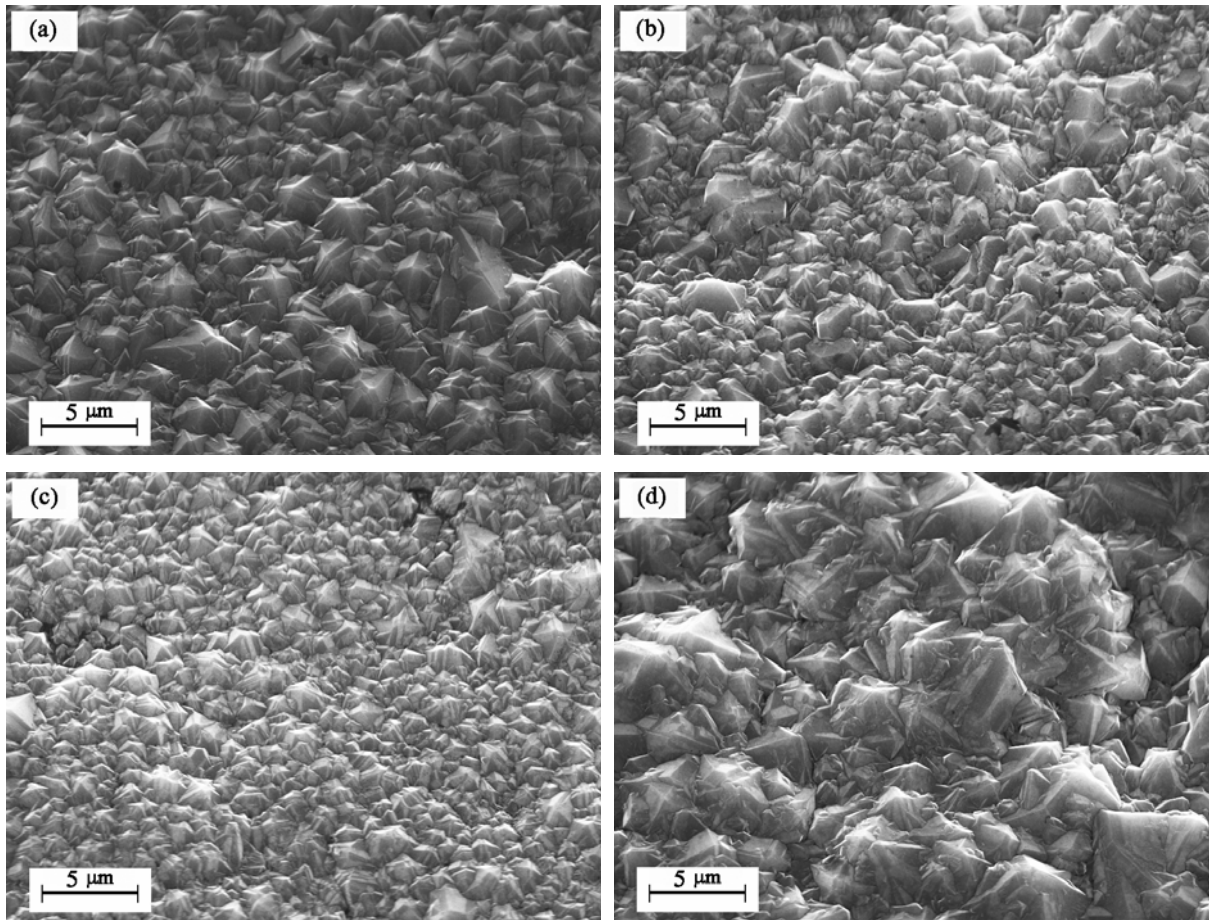


fig 4.9 Dimensione dei grani negli scenari da 1 a 3, e 5

E' netta la differenza nella densità dei grani tra i trattamenti PFC e MPSC. Il letto fluido contribuisce alla generazione di una densità di nucleazione molto alta, sempre maggiore di quella ottenuta con Murakami.

Come ovvia conseguenza, la dimensione media dei grani è molto piccola, conferendo alla superficie del film proprietà di compattezza e omogeneità. Le differenze più rilevanti all'interno degli scenari PFC sono tra PFC 3h e gli altri due, PFC 8h e 16h. Infatti questi ultimi due appaiono molto simili tra loro, cosa già confermata dal grafico precedente che fornisce per essi quasi lo stesso risultato. Ciò significa che gli effetti delle lavorazioni a letto fluido tendono a stabilizzarsi per tempi di trattamento elevati.

Il Murakami, dall'altra parte, manifesta una densità notevolmente inferiore e di conseguenza presenta una grana cristallina molto più grande.

Queste differenze così marcate possono trovare spiegazione in quanto segue:

secondo alcuni studi, tuttavia non del tutto confermati, la maggior nucleazione associata al pretrattamento PF può essere causata da un maggiore stress e presenza di difetti superficiali lasciati dalle operazioni di rettifica durante la realizzazione dei campioni, aspetto che più avanti sarà confermato dall'analisi delle tensioni all'interfaccia tra le due fasi. Evidentemente però, ci sono alcuni aspetti che non trovano conferma in questa teoria. Infatti, in questo modo, non viene spiegato il perché di una densità di nucleazione minore del campione trattato secondo lo scenario 1 (PFC 3h), essendo la superficie più tensionata dei PFC 8h e 16h.

L'ipotesi più accreditata, e probabilmente più coerente nella spiegazione del fenomeno, riguarda il processo di seeding. Il letto fluido ha delle prestazioni, attraverso il fenomeno di embedding, notevolmente superiori a quelle ottenute in sospensione diamantata mediante ultrasuoni. Come conferma il grafico in figura 4.8, la densità di nucleazione può essere fino a quattro volte superiore nel caso del letto fluido rispetto al Murakami. Questo spiega anche la crescita nella densità di grana da PFC1 a PFC3; essendo maggiore il tempo di permanenza in letto, più frammenti di diamante hanno avuto modo di fissarsi al substrato.

4.3.3 ANALISI XRD DEI FILM DI DIAMANTE

La figura 4.10 riporta il cambiamento nell'ampiezza a mezza altezza del picco di diffrazione misurata (FWHM).

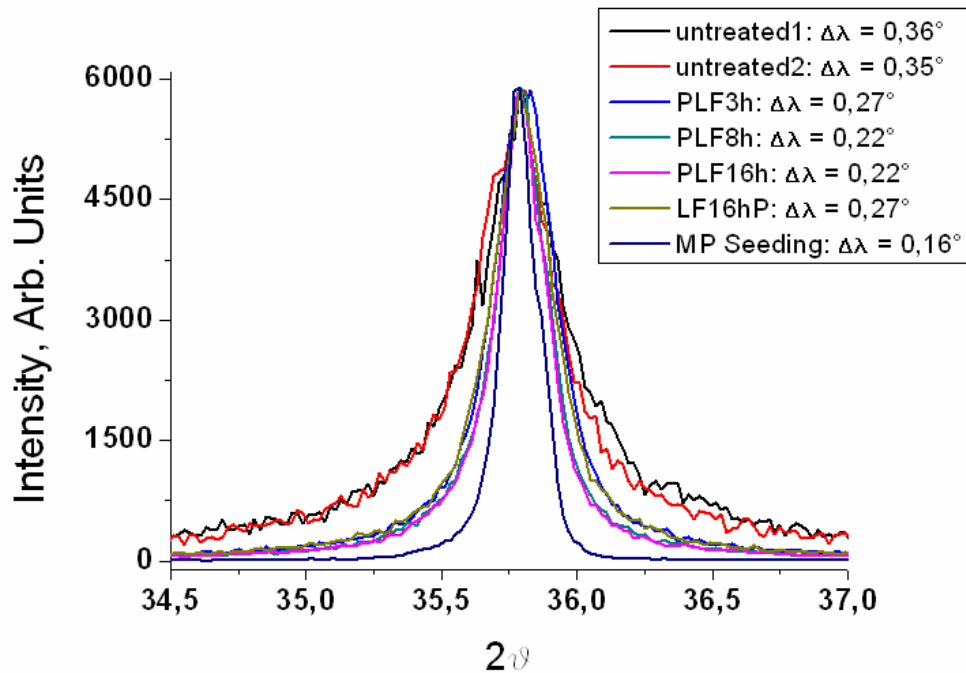


fig 4.10 Allargamento di riga di diamante e misure relative a vari scenari

Come si vede chiaramente, l'analisi condotta sui campioni tal quali mostra un maggiore allargamento del picco di diffrazione (0.35-0.36°).

Questo si può attribuire agli stress presenti sulla superficie, come l'esperienza ed i risultati presenti in letteratura confermano. In particolar modo, l'allargamento del picco dipende dai difetti introdotti dallo stress, ossia crack e deformazione plastica nei grani di WC causati dalla rettifica. Lo spessore interessato da questa deformazione è dell'ordine di qualche micron, e la diminuzione dell'allargamento di riga nel passare da 0.35-0.36° (riferiti al campione tal quale), fino a 0.22° dello scenario 2 e 3 si può spiegare con una parziale rimozione dello strato deformato.

Vale la pena di notare che nello scenario 1, il valore di FWHM vale 0.27°, ben diverso da quello degli scenari 2 e 3. Confrontato con gli altri, questo valore conferma che il

trattamento PF di sole tre ore non ha dimostrato delle buone capacità nel rimuovere la zona alterata.

Lo scenario 4, del tipo FP, manifesta un comportamento differente. In questo caso, la lavorazione a letto fluido direttamente sul campione tal quale, non è in grado di modificare sensibilmente la superficie, sebbene sia durata 16h, e lo stress lasciato dalla rettifica rimane presente in quantità superiori a prima. Questo si traduce in un valore misurato di FWHM pari a 0.27° .

Per i campioni trattati Murakami, si è ottenuto un risultato che parla da sé.

Come accennato nel paragrafo relativo a questa tecnologia, l'aggressività dei reagenti è tale da asportare uno spessore rilevante dello strato superficiale. Questo fa sì che i valori ottenuti si riferiscono ad una zona più interna al campione, poco influenzata dagli effetti della rettifica. Il valore di FWHM, infatti, per lo scenario 5, è molto basso e vale 0.16° .

4.3.4 SPETTROSCOPIA RAMAN DEI FILM DI DIAMANTE

La figura 4.11 mostra gli spettri Raman ottenuti sulle superfici di diamante relativamente agli scenari 1, 2, 3 e 5. In tutti e quattro i casi, ovvero in tutti gli spettri, la linea Raman di diamante del primo ordine è presente a 1336 cm^{-1} . La frequenza relativa al picco è spostata verso il blu di circa 4 cm^{-1} rispetto al diamante puro naturale (1332.4 cm^{-1} a pressione atmosferica e 25°C). Questo risultato conferma la presenza di uno stress residuo di compressione pari a 1.9 GPa per ciascun rivestimento. Oltre alla linea di prim'ordine, è presente anche un' ampia banda di carbonio amorfo ibridizzato sp^2 (grafite) centrata a circa 1520 cm^{-1} . Tuttavia si tratta di grafite piuttosto delocalizzata che non desta particolare preoccupazione.

Si può concludere quindi, alla luce dei risultati ottenuti, che le caratteristiche dei films di diamante, sia in termini di purezza che di tensioni in esso presenti, sono del tutto indipendenti dalla tipologia dei pretrattamenti dei substrati, avendo ottenuto i medesimi risultati per letto fluido e Murakami.

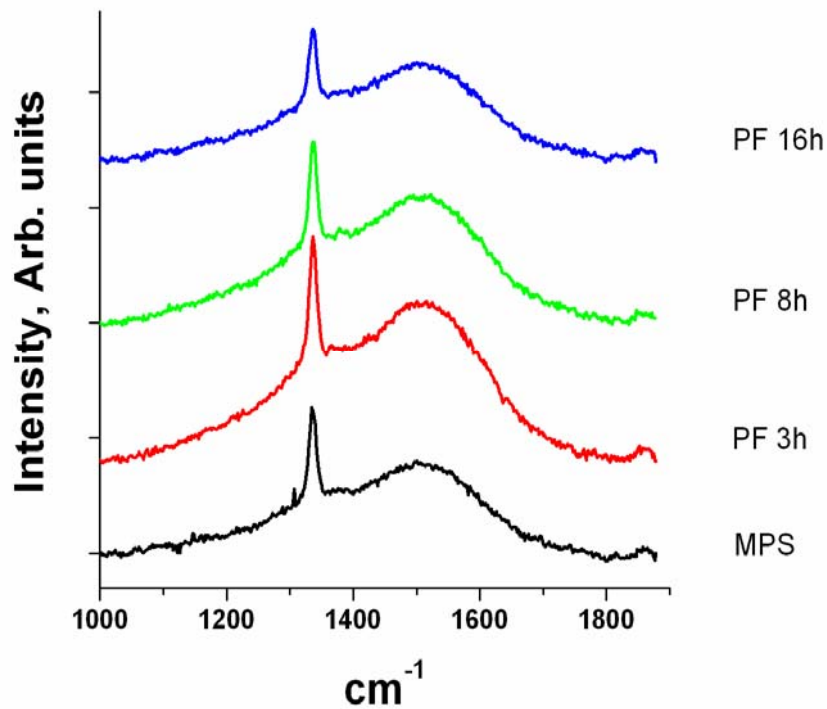


fig 4.11 Spettroscopia raman dei films di diamante relativa agli scenari 1, 2, 3 e 5.

4.3.5 TEST DI INDENTAZIONE MEDIANTE PENETRATORE ROCKWELL C

Vengono qui riportati i risultati delle prove di indentazione condotte sui film di diamante.

Il carico al quale avviene la delaminazione e si innescano le cricche viene definito carico critico, P_{cr} . Il film, in seguito alla deformazione assunta dalla superficie del campione, cede in corrispondenza della punta del penetratore, e la frattura si propaga a partire da quel punto manifestandosi con cricche concentriche alla zona sollecitata.

Attraverso osservazioni al SEM è stata misurata l'ampiezza della cricca X (lateral crack diameter), ed i valori sono stati utilizzati come funzione di P per i films relativi ai vari scenari. In particolare, il parametro considerato significativo per questa prova è il reciproco della pendenza ottenuta da $(dX/dP)^{-1}$. In accordo con questo criterio, i valori caratteristici di adesione dei films di diamante pretrattati con letto fluido, sono stati confrontati con quelli

relativi ai campioni trattati Murakami. I test hanno confermato che per tutti i film di diamante i diametri di cricca erano comparabili, senza sensibili differenze al variare delle due tecnologie, nemmeno ai differenti carichi impressi al penetratore Rockwell. Il parametro $(dX/dP)^{-1}$ calcolato per gli scenari PFC è $0.216 \pm 0.03 \text{ kg}/\mu\text{m}$, molto simile ai $0.213 \text{ kg}/\mu\text{m}$ raggiunti con lo scenario MPSC, anche in accordo con alcuni valori riscontrati in letteratura ($0.22 \pm 0.01 \text{ kg}/\mu\text{m}$) per dei campioni simili trattati Murakami. Questo aspetto conferma che i trattamenti al letto fluido sono tanto efficaci quanto quelli condotti con tecnologia Murakami dal punto di vista della propagazione di cricca, e che un'appropriata rugosità dei substrati rappresenta, anche se non è l'unico, un fattore che influisce in maniera significativa sulla adesione dei film. Le funzioni dX - dP ottenute nella prova di indentazione sono state rappresentate nel grafico che segue. Come si vede chiaramente, le pendenze ed i valori di X a ciascun carico di prova sono del tutto confrontabili.

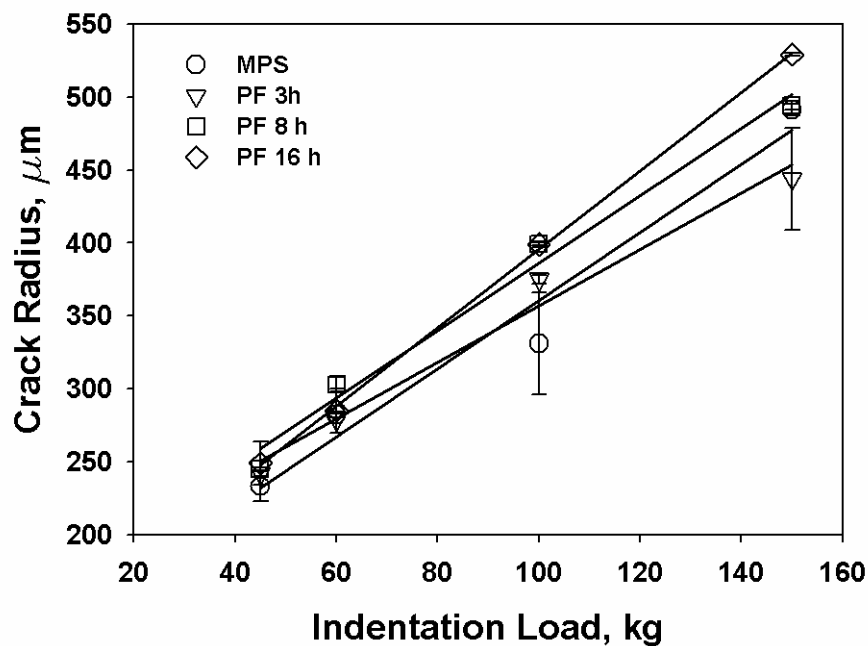


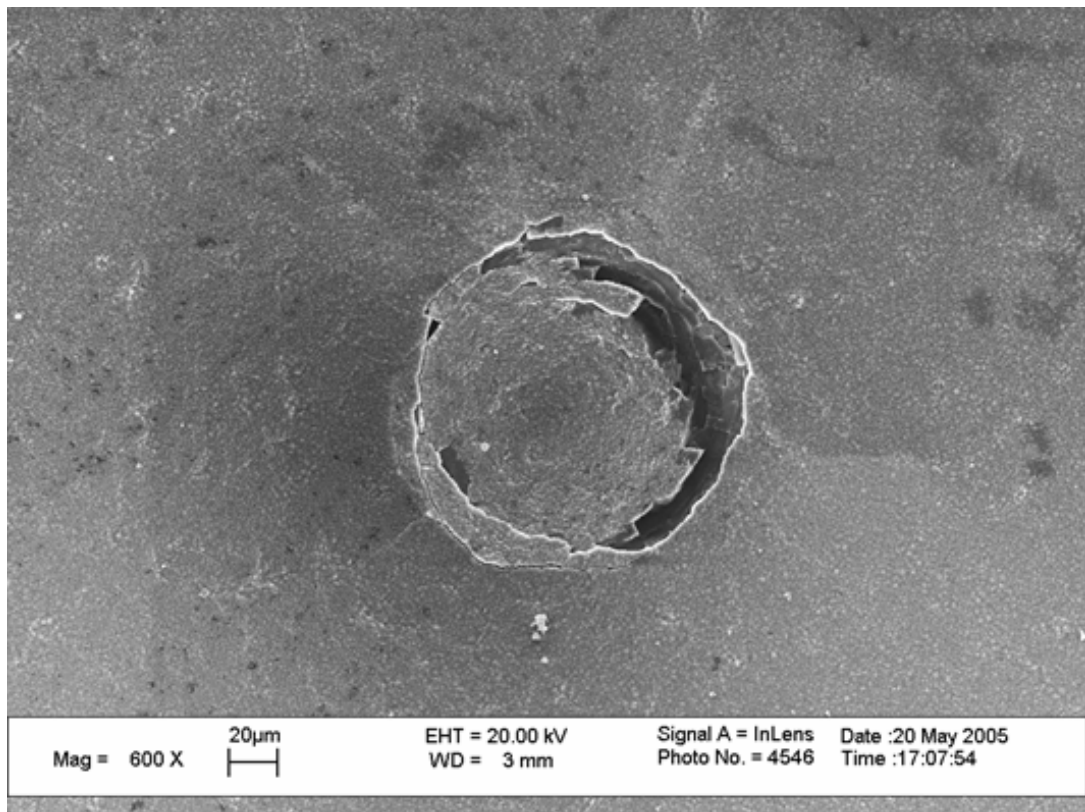
fig 4.12 Grafici delle funzioni dX - dP

Sebbene una correlazione tra densità di nucleazione e capacità di adesione non sia ancora stata stabilita, i dati rilevati in laboratorio hanno confermato che valori di densità di nucleazione compresi nel range 0.02 - $0.3 \mu\text{m}^{-2}$ non influiscono significativamente sulla

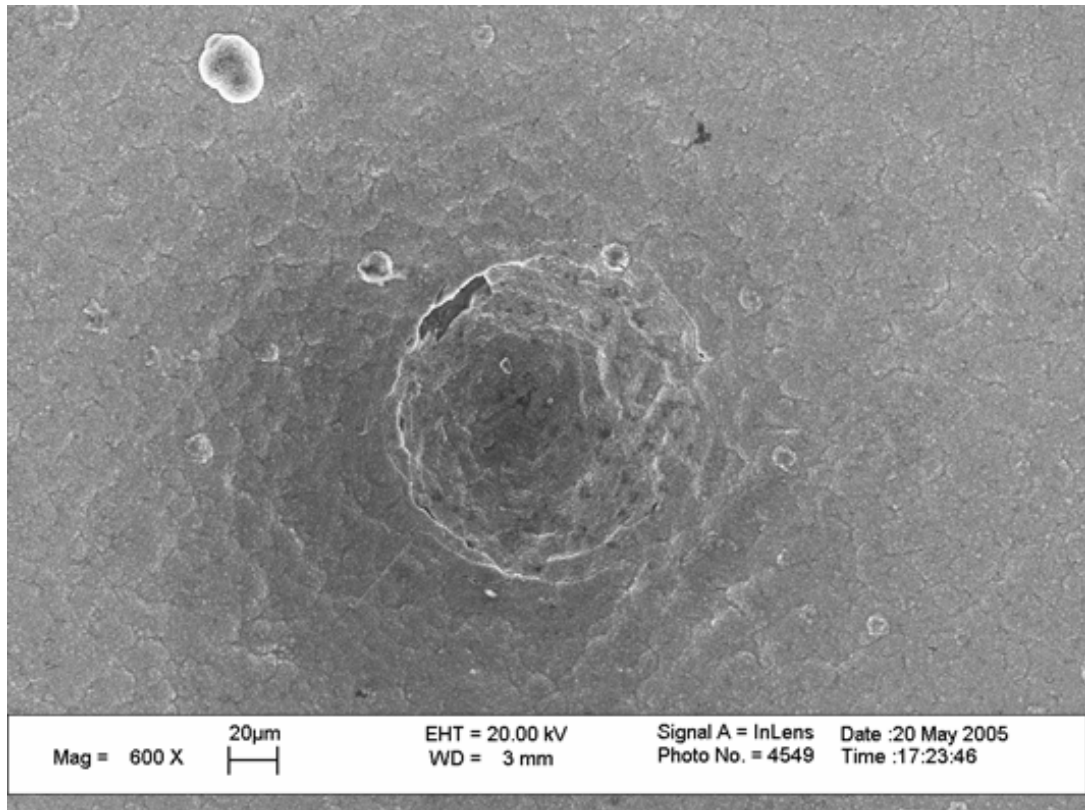
propagazione della cricca sui film di diamante depositato, qualora, per i diversi scenari, vengano utilizzate le stesse condizioni nella tecnica HFCVD.

Ad ogni modo, la maggior densità di nucleazione introdotta dai pretrattamenti PF, permette una crescita di diamante policristallino più fine, a tutto vantaggio di bassi coefficiente d'attrito e tasso d'usura nelle operazioni di taglio per asportazione di truciolo.

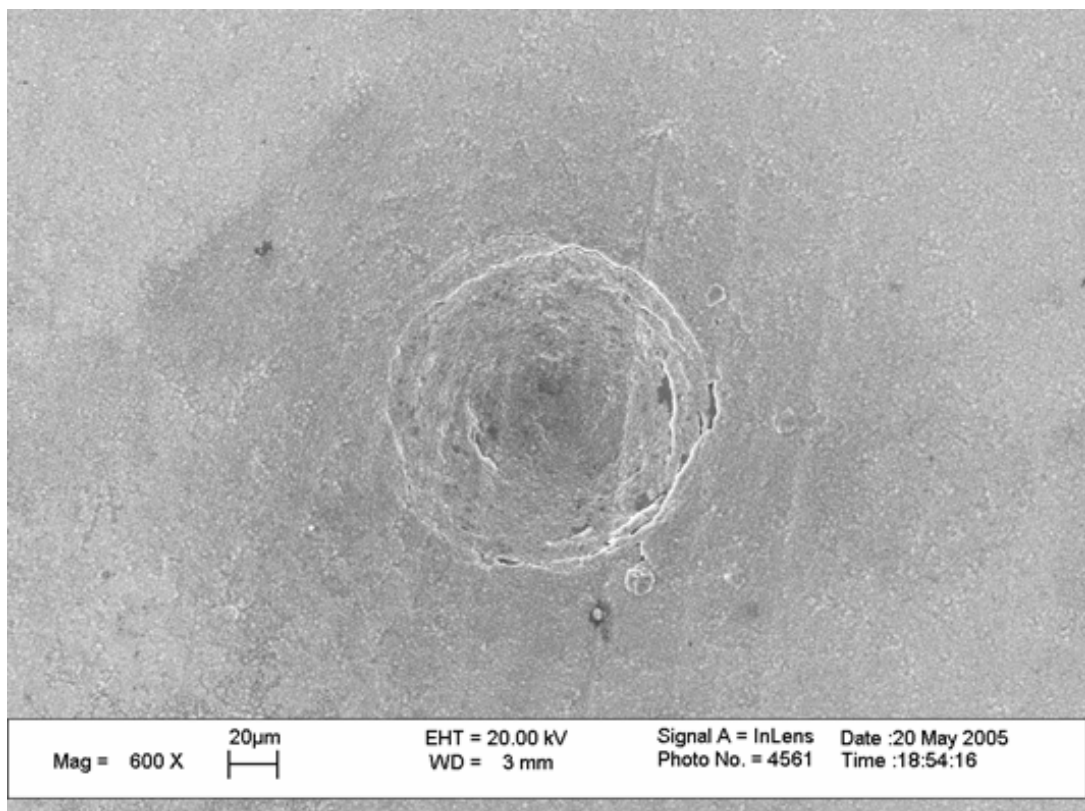
Le informazioni fornite dal grafico in figura 4.12, vengono confermate anche dalle foto mostrate di seguito. Tuttavia, ci sono degli aspetti particolari da sottolineare, di cui ora si darà spiegazione.



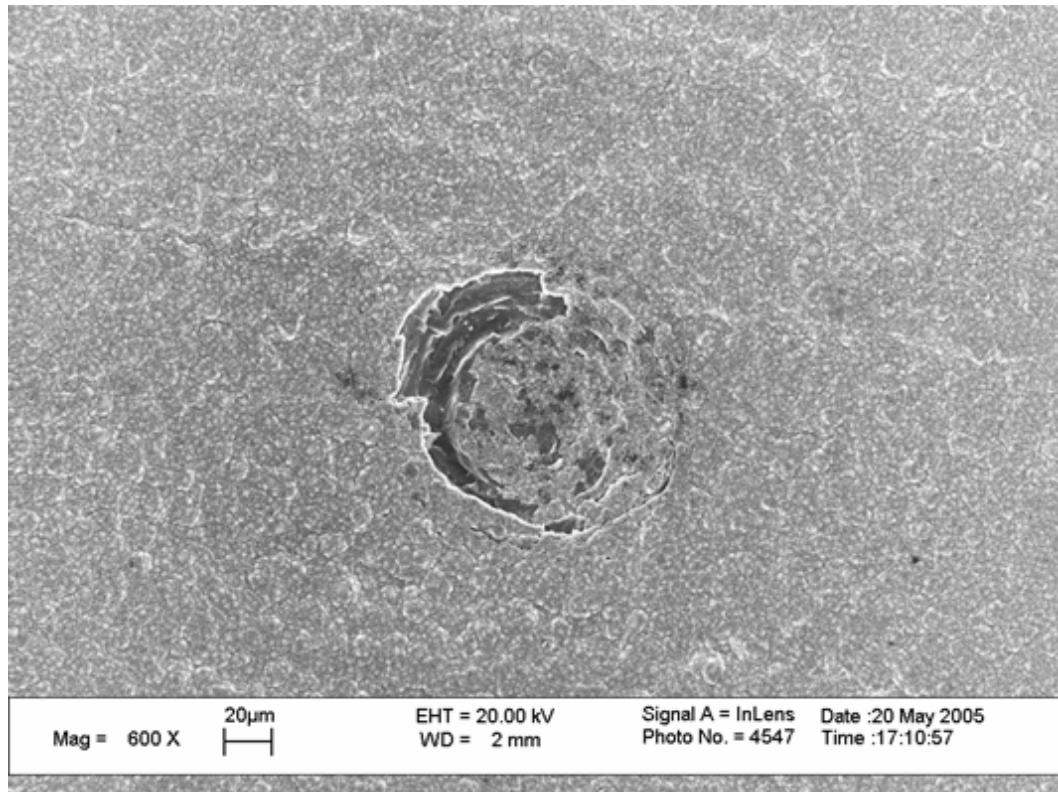
PFC 1)



PFC 3)



FPC 4)



MPSC 5)

fig 4.13 Immagini al SEM dei diametri di cricca e fenomeni di delaminazione

Sebbene i valori dei diametri di cricca siano pressoché uguali per tutte e quattro le foto, lo stesso non si può dire per quanto riguarda la pura adesione al substrato. Come si vede dalle fotografie scattate sui campioni di prova, le migliori caratteristiche dei films sono esibite dagli scenari PFC3 e FPC4. In entrambi i casi il letto fluido ha lavorato per 16 ore, e probabilmente l'effetto di embedding più pronunciato favorisce una maggiore resistenza alla delaminazione; infatti, le microspore lasciate nella superficie dei grani di WC, oltre a favorire la crescita di un film più compatto e resistente, permettono al rivestimento che cresce a partire da esse, di rimanere saldamente ancorata al substrato. Per quanto riguarda il PFC1, la causa principale della delaminazione potrebbe essere la scarsa rugosità del supporto, associata ad una minore diffusione nel substrato delle microspore di diamante. Nel caso dell'MPSC è evidente la minore adesione. Il film, caratterizzato sia da una più bassa densità di nucleazione che da una minore adesione a causa del seeding ad ultrasuoni, (meno

efficace dell'embedding garantito dal letto fluido), si rompe e salta via sotto l'azione del penetratore Rockwell.

CONCLUSIONE

Per concludere questa sessione di prove possiamo affermare che è stato definito e sviluppato un sistema di trattamento meccanico dei substrati in WC-Co basato su un impianto a letto fluido con polvere di diamante. Quindi, sono state effettuate prove di validazione della tecnologia mediante pre-trattamento dei substrati. Sono stati analizzati i tempi di lavorazione e la granulometria della polvere, e infine sono stati eseguiti test di caratterizzazione sui substrati pretrattati e rivestiti.

Dal confronto tra la tecnologia a letto fluido e la tecnica che prevede l'impiego di etching chimico del substrato in WC-Co è emerso che il trattamento in letto fluido dopo attacco chimico con acido di Caro determina:

- i) un sensibile cambiamento della morfologia del substrato; la nucleazione di diamante avviene senza ricorrere ad ulteriori processi di seeding.
- ii) una maggiore densità di nucleazione e, di conseguenza, una grana cristallina più fine; questi aspetti promettono ottime qualità nel campo dell'asportazione di truciolo, con bassi coefficiente d'attrito e tasso di usura.
- iii) buona adesione del film e, per alti tempi di trattamento in letto fluido, molto migliore di quella ottenuta per campioni trattati Murakami.