

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Laurea triennale in Ingegneria dei materiali

*“ Il processo di rivestimento di utensileria meccanica
tramite tecnologia di deposizione fisica da
fase vapore PVD ”*

Laureando: Giovanni Beraldo

Docente relatore: Prof. Manuele Dabalà

Anno Accademico 2010/2011

Indice

| | |
|---|---------|
| Introduzione | pag. 4 |
| Cap.1: La tecnologia PVD | |
| 1.1 Definizione PVD e sue realizzazioni | pag. 6 |
| 1.2 Proprietà dei rivestimenti | pag. 9 |
| 1.3 Applicazioni tecnologiche | pag. 12 |
| 1.4 Usura e criticità degli utensili | pag. 13 |
| 1.5 Scelta dei materiali trattabili | pag.17 |
| 1.6 Vantaggi e svantaggi coating | pag. 18 |
| Cap.2: Tecniche di coating | |
| 2.1 Classificazione tecniche di deposizione | pag. 19 |
| 2.2 Condizioni delle superfici da rivestire | pag. 22 |
| 2.3 Coating ad arco catodico | pag. 24 |
| Cap.3: Macchina M2 e proprie caratteristiche costruttive | |
| 3.1 Schematizzazione macchina | pag. 29 |
| 3.2 Fasi del processo di coating | pag. 31 |
| 3.3 Parametri di un tipico processo in sequenza | pag. 32 |
| 3.4 Strutture fondamentali della macchina | pag. 33 |
| Cap.4: Proprietà strutturali dei rivestimenti | |
| 4.1 Definizione hard materials | pag. 36 |
| 4.2 Caratterizzazione prove di durezza | pag. 36 |
| 4.3 Composizione chimico-fisica dei nitruri metallici | pag. 39 |
| 4.4 Fenomeno dell' adesione rivestimento-substrato | pag. 41 |

Cap.5: Ossidazione del rivestimento a base Ti-Al

- 5.1 Aspetti termodinamici e cinetici pag. 43
- 5.2 Termogravimetria pag. 45
- 5.3 Rivestimenti antiossidazione pag. 47

Cap.6: Rivestimenti nanostrutturati a base Ti-Al-Si

- 6.1 Applicazioni nelle lavorazioni ad alta efficienza pag. 54
- 6.2 Proprietà caratteristiche dei rivestimenti nanocompositi pag. 56
- 6.3 Analisi performanti e confronto pag. 60

Cap.7: Controllo qualità rivestimenti PVD

- 7.1 Prova calotest pag. 64
- 7.2 Prova Mercedes-Benz pag. 65
- 7.3 Scratch-test pag. 69

Cap.8: Valutazione qualità superficiale utensili

- 8.1 Analisi AFM pag. 72
- 8.2 Analisi SEM e EDS pag. 76
- 8.3 Rugosimetro pag. 81
- 8.4 Risultati rugosità superficiale pag. 83
- 8.5 Qualità superficiale utensile non rivestito pag. 85
- 8.6 Qualità superficiale utensile rivestito AlTiSiN pag. 87
- 8.7 Qualità superficiale utensile rivestito e rodato pag. 90
- 8.8 Considerazioni finali pag. 91

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 dover 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 (WC).

Esistono anche materiali con una maggiore resistenza ad usura, ma che presentano tenacità più basse che ne confinano i campi di 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 di applicazione anche alla lavorazione di materiali compositi a matrice metallica, a leghe Al-Si, a materiali non ferrosi, ecc..

I rivestimenti "innovativi" di componenti soggetti a forti sollecitazioni hanno esteso sempre più negli ultimi vent'anni i propri campi di applicazione. Infatti a livello di progettazione di componenti si è incrementata l'esigenza di utilizzo di un materiale di substrato con caratteristiche ottimali di resistenza meccanica e tenacità, abbinato ad un rivestimento che assicuri una resa ottimale in termini di protezione a corrosione, ossidazione, usura.

Il procedimento oggi più diffuso per eseguire rivestimenti in materiali duri quali ad esempio nitruro di titanio (TiN), carbonitruro di titanio (TiCN), nitruro di titanio e alluminio (AlTiN), nitruro di cromo (CrN), nitruro di zirconio (ZrN) è quello denominato PVD, ossia Physical Vapour Deposition.

La tecnologia del film sottile si è affermata come ausilio efficace per ridurre l'usura abrasiva, l'incollamento, le influenze chimiche e termiche non desiderate e l'attrito. I rivestimenti sottili di protezione contro l'usura, per esempio, aumentano la velocità di lavorazione nel taglio dei metalli e producono migliori qualità sulla superficie dei pezzi. Risultano inoltre aumentate la disponibilità e la produttività delle macchine.

Si tratta di una tecnologia molto raffinata dal punto di vista operativo sviluppata a partire da una ventina di anni or sono ed utilizzata nella grande maggioranza delle applicazioni per rivestire utensili per lavorazioni meccaniche (frese, placchette di tornitura e fresatura e così via) oppure per rivestire le matrici usate per lo stampaggio e la tranciatura dei metalli, delle materie plastiche, oppure ancora per stampi da pressofusione di leghe leggere: applicazioni insomma di grande diffusione nell'industria meccanica. Questi stampi ed utensili vengono costruiti generalmente in acciaio speciale o, comunque, in materiali a base metalliche, a causa del loro specifico impiego sono soggetti ad usura dovuta alle altissime pressioni di contatto con il materiale da lavorare, in aggiunta molto spesso ad elevate temperature nelle zone di contatto. Le proprietà dei rivestimenti in materiali estremamente duri sono molto utili per ridurre questi fenomeni di usura e, dunque, per aumentare la vita operativa di utensili e stampi.

Cap.1: La tecnologia PVD

1.1 Definizione PVD e sue realizzazioni

Quando si parla di trattamenti superficiali ci si riferisce a due tipologie di trattamento:

1) I trattamenti di *modifica* superficiale: essi comportano una modifica strutturale del materiale di base.

- ✓ Nitrurazione e carbo-nitrurazione
- ✓ Fosfatazione
- ✓ Cementazione
- ✓ Ossidazione
- ✓ Shot penning (pallinatura)

2) I trattamenti di *apporto* superficiale: comportano un apporto di materia eterogenea

- ✓ Trattamento galvanico (cromatura, nichelatura)
- ✓ CVD (Chemical Vapour Deposition)
- ✓ PVD (Physical vapour Deposition)

I trattamenti di apporto superficiale vengono comunemente denominati “rivestimenti”, i quali, fra le tecnologie menzionate, consentono la deposizione di composti con proprietà intrinseche differenti e pertanto il miglioramento delle caratteristiche di utensili da taglio, utensili di formatura, stampi ed altro ancora.

La sigla PVD sta per **Physical Vapour Deposition**, ovvero deposizione fisica da fase vapore.

I meccanismi di deposizione si possono schematizzare in tre fasi:

- 1) Generazione
- 2) Trasporto
- 3) Deposizione

Nel caso del PVD, la fase di deposizione avviene per via fisica, evaporando i metalli che costituiranno lo strato di rivestimento. Il trasporto dalle sorgenti ai particolari da trattare avviene attraverso un vapore o plasma, che è un gas ionizzato a basse temperature. La fase di deposizione è agevolata dalla presenza di un campo elettrico. Fra tutti i possibili materiali di rivestimento per uso tribologico ottenibili con le tecnologie PVD, nel settore dei rivestimenti duri antiusura le ricerche sono attualmente concentrate sui seguenti tipi di rivestimento:

- ❖ Rivestimenti monostrato binari: Ti_2N , CrN, ZrN, HfN, MoN, VN, WC
- ❖ Rivestimenti monostrato ternari: TiAlN, AlTiN, TiHfN, TiNbN, TiCrN, TiZrN, CrAlN
- ❖ Rivestimenti multistrato: TiN+TiCN, TiN+TiAlN, CrN+TiN, TiN+TiZrN+ZrN
- ❖ Rivestimenti “multifaselayers”: cioè rivestimenti con caratteristiche differenti dalla superficie all’ interfaccia con il substrato

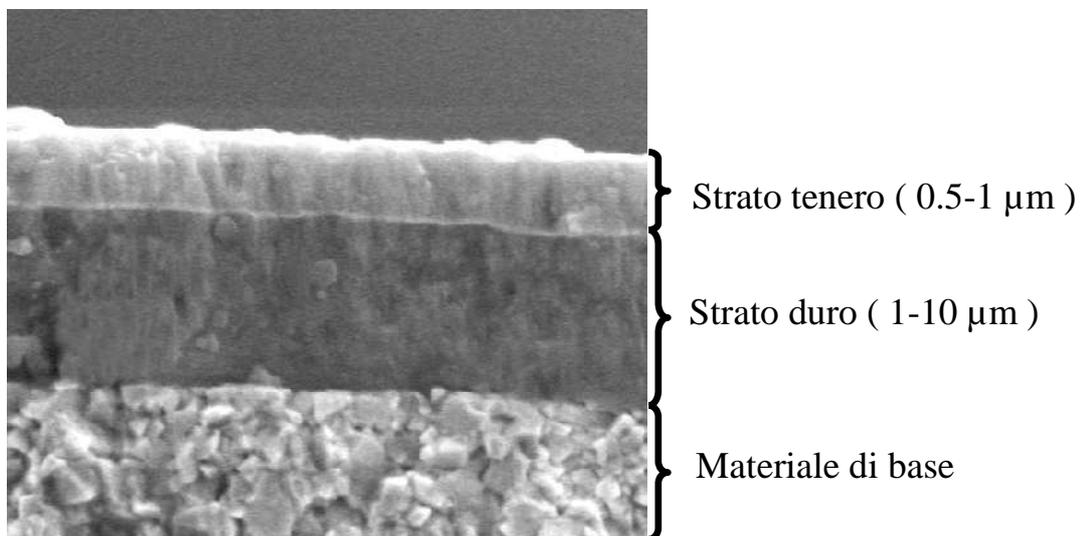




Fig. 1.1 - Foto al microscopio ottico di un rivestimento in TiN. Si può ben notare l' elevatissimo grado di finitura superficiale che si può ottenere con tali rivestimenti

Per quanto riguarda le realizzazioni industriali, i rivestimenti maggiormente utilizzati sono:

- **TiN:** nel settore dei rivestimenti ceramici anti-usura, il riporto PVD più utilizzato a livello industriale è il *nitruro di titanio*. E' da sempre considerato il rivestimento più duttile poichè presenta buone proprietà tribologiche e di durezza che ne consentono l' applicazione agli utensili da taglio in acciaio rapido e in metallo duro; i maggiori successi sono stati ottenuti con utensili aventi geometria complessa (brocche, creatori, frese, maschi). Su inserti a fissaggio meccanico, viene impiegato in lavorazioni di acciai con scarsa durezza e laddove i giri e gli avanzamenti degli utensili non sono esasperati.
- **TiCN:** il *carbonitruro di titanio* nasce come evoluzione del TiN. L' introduzione dell' elemento carbonio nel composto, porta ad un innalzamento della durezza e della resistenza all' usura del rivestimento. Con tali caratteristiche elevate di tenacità e durezza il carbonitruro di titanio è adatto

per il rivestimento di utensili finalizzati alla lavorazione di materiali acciaioli, soprattutto nelle operazioni con taglio interrotto (fresatura) dove le temperature di contatto non superino i 400°C.

- **TiAlN:** questo tipo di rivestimento (*nitruro di titanio-alluminio*) possiede un' elevata resistenza all' usura e all' ossidazione ad alta temperatura; inoltre l' alluminio è stato scelto per la possibile formazione di uno strato esterno di ossido di alluminio (Al_2O_3) quando questo riporto viene esposto ad elevate temperature. La formazione di tale ossido può ridurre i fenomeni di diffusione sulla superficie rivestita e dunque diminuirne l' usura. Per quanto riguarda la resistenza all' ossidazione, mentre il TiN inizia ad ossidarsi a temperature inferiori a 500°C, il TiAlN inizia ad ossidarsi solo a temperature oltre i 700°C: pertanto tale rivestimento è adatto nella lavorazione di materiali altamente abrasivi (ghise, superleghe...) e operazioni ad elevata velocità di taglio.
- **CrN:** il *nitruro di cromo* possiede un' elevata resistenza alla corrosione, un coefficiente d' attrito inferiore al TiN, una rugosità superficiale nettamente inferiore al TiN, una resistenza all' ossidazione a caldo superiore al TiN. Quindi il CrN è adatto per la lavorazione delle materie plastiche, nelle lavorazioni ad elevata temperatura ed in quelle ove è necessario diminuire drasticamente il coefficiente d' attrito.
- **Ti₂N:** il *nitruro di bititanio* possiede elevata tenacità e basso coefficiente d' attrito, mentre le applicazioni consolidate sono nel settore della lavorazione degli acciai inossidabili.

1.2 Proprietà dei rivestimenti

Di seguito vengono riportate le proprietà chimico-fisiche del rivestimento più utilizzato a livello industriale, specialmente per le proprietà di biocompatibilità che manifesta, ossia il nitruro di titanio (TiN). Tuttavia a livello meccanico è il rivestimento meno performante.

Proprietà fisiche TiN:

- Punto Fusione : 2.930-2.950 °C
- Durezza : 2.200-2.500 HV a 20 °C, 200 HV a 1.000 °C
- Coefficiente dilatazione termica : $9,35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Conducibilità termica (25°C) : 0,046 cal/(s*cm*°C)
- Conduttività termica : 0,07 cal/(s*cm*°C)
- Modulo di Joung : $30 \times 10^4 \text{ Kg/mm}^2$
- Densità : 5,4 g/cm³
- Resistività elettrica (25°C) : 25 W*cm
- Coefficiente d'attrito dinamico : 0,05-0,10 (TiN su TiN)
- Coefficiente d'attrito statico : 0,13-0,15 (TiN su TiN)
- Coefficiente d'attrito contro 100Cr6 : 0,65
- Carico Critico di adesione : 70-80 N
- Rugosità superficiale su substrato : Ra: 0,10; Rz: 3,2 (spessore TiN 5 mm)
con Ra: 0,02 e Rz: 0,12

Proprietà Chimiche TiN:

- Il TiN non è attaccato dai seguenti acidi : HCL, HNO₃, H₂SO₄
- Il TiN si dissolve facilmente in acqua regia
- Il CO, H₂, N₂ non reagiscono con il TiN
- Il NO e O₂ ossidano rapidamente il TiN ad elevata temperatura (1.200 °C),
mentre la reazione è più lenta in presenza di CO₂
- Il TiN si ossida a partire da 320 °C in presenza di miscele O₂/Ar, e tale
ossidazione accelera progressivamente con l'aumentare della temperatura
- Il TiN viene aggredito da soluzioni di acqua ossigenata. A caldo la reazione è
più veloce.

| CARATTERISTICHE INTRINSECHE PRINCIPALI RIVESTIMENTI PVD | | | | | |
|---|--------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| | TiN | TiCN | TiAlN | CrN | AlTiSiN |
| <i>Composizione di base</i> | Nitruro di titanio | Carbonitruro di titanio | Nitruro di titanio-alluminio | Nitruro di cromo | Alluminio-titanio-silicio nitruro |
| <i>Struttura del rivestimento</i> | Monostrato | Multistrato | Monostrato/multistrato | Monostrato | Monostrato |
| <i>Spessore ottenibile (μm)</i> | 1-4 | 2-4 | 1-4 | 4-20 | 1-4 |
| <i>Microdurezza (HV 0.05)</i> | 2200-2500 | 3000-4000 | 2400-3000 | 1800-2200 | >4000 |
| <i>Nanodurezza (GPa)</i> | 24 | 37 | 35-28 | 18 | 45 |
| <i>Carico critico su HSS (N)</i> | 70-80 | 60-70 | 50-60 | 40-50 | 70-80 |
| <i>Coeff. d'attrito contro 100Cr6</i> | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.3 | 0.45 |
| <i>Temperatura di deposizione (°C)</i> | 140-480 | 350-480 | 480 | 140-480 | 480 |
| <i>Massima T di utilizzo (°C)</i> | 600 | 400 | 800-700 | 750 | 1100 |
| <i>Resistenza all'ossidaz. *(T, °C)</i> | 400 | 400 | 750 | 700 | 800 |
| <i>Colore</i> | Giallo-oro | Grigio-blu | Violetto | Argento metallico | Violetto-blu |

*1 ora in aria

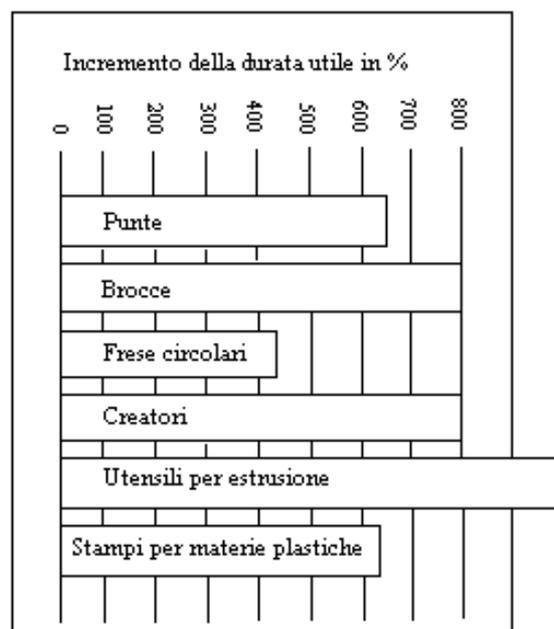


Fig. 1.2 - Miglioramento evidente delle proprietà meccaniche in termini di vita utile dell' utensile sottoposto a trattamento PVD al nitruro di titanio (TiN)

1.3 Applicazioni tecnologiche

In aggiunta alle sovra citate caratteristiche, tali rivestimenti possono conferire al componente particolari proprietà ottiche, decorative o di biocompatibilità che ne permettono vasti impieghi nei più diversi campi di applicazione:

- **industria ottica:** vetri e specchi architettonici, rivestimenti assorbenti e riflettenti, vetri selettivi;
- **industria elettronica:** conduttori, contatti, isolatori, celle solari;
- **industria meccanica:** film lubrificanti, rivestimenti anti-usura, anti-erosione ed anti-frizione, barriere di diffusione, rivestimenti duri per utensili;
- **componenti di precisione:** utensili, attrezzature, sensori, attuatori;
- **industria chimica:** rivestimenti anti-corrosione e catalitici, componenti batterie;
- **industria elettronica e delle telecomunicazioni;**
- **medicina e implantologia:** rivestimenti biocompatibili per protesi e scheletri dentali, per protesi ortopediche e per strumenti e utensili chirurgici;
- **industria aeronautica e spaziale;**
- **Industria materie plastiche:** viti estrusione, ugelli iniezione, stampi trasformazione materie plastiche;
- **componenti decorative:** orologi, occhiali, bigiotteria....;

Le previsioni di incremento di questo già florido mercato delle tecnologie di rivestimento è dovuto all' aumento di richiesta sempre più elevato di prodotti tecnici altamente specializzati, con caratteristiche ottimali in termini di durata, efficienza, garanzie di zero-difetti, bassi costi di manutenzione, uso razionale dei materiali, accettabilità ambientale, possibilità di riciclaggio.

1.4 Usura e criticità degli utensili

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 scaldarsi, 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.

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 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. Essa è prodotta 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. Nel caso di un pezzo cementato in maniera inadeguata, può avvenire la sfogliatura della superficie nel momento in cui più cricche si congiungono.

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: 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 consentirne 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 delle lavorazioni 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. 1.3 – Usura utensile

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 ridurne 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 dell'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. Spesso si riscontra anche il fenomeno dell'usura chimica, dovuto 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 benefici delle ricoperture si apprezzano per quanto riguarda:

- **Abrasione:** l'elevata durezza del rivestimento (2500-3500 HV) impedisce la penetrazione di particelle dure nella superficie dell'utensile.
- **Adesione:** le proprietà meccaniche del rivestimento (es. inerzia chimica) diminuiscono l'incollaggio a freddo.
- **Fatica meccanica:** il basso coefficiente d'attrito del rivestimento riduce l'incollaggio con conseguente effetto positivo sulla fatica.
- **Corrosione:** la scarsa reattività del riporto impedisce l'aggressione di agenti esterni.

In ogni caso tali rivestimenti si possono applicare soltanto su materiali metallici, in quanto il processo fa capo a fenomeni elettrici che, dunque, presuppongono una buona conducibilità del supporto da rivestire; dal momento poi che le temperature in gioco durante la deposizione dello strato sono relativamente elevate (nell'ordine dei 400°C) il metallo da trattare non deve subire trasformazioni strutturali o chimico-fisiche tali da alterarne le caratteristiche meccaniche finali. Inoltre, tali rivestimenti possono essere fatti su materiali duri già in partenza poiché, se venissero eseguiti su materiali teneri, a cedere non sarebbe il rivestimento ma il materiale sottostante.

1.5 Scelta dei materiali trattabili

La scelta dell' acciaio ed i rispettivi trattamenti termici hanno un' importanza fondamentale per predisporre le superfici dei pezzi ad uno stabile ancoraggio del materiale duro per sfruttare al meglio il binomio substrato/rivestimento.

Il rivestimento, infatti, può essere considerato come una sottilissima e durissima lamina che avvolge, protegge ed isola l' acciaio sottostante, ma deve essere ben supportato da questo per adempire in maniera ottimale alle sue funzioni.

I materiali rivestibili a temperature standard:

- Metallo duro HM (tutti)
- Acciai rapidi HSS (tutti)
- Acciai rapidi da polveri (tutti)
- Acciai per utensili per lavorazione a freddo, da polveri (es. K190 - PMST15 - CPM 10V –Vanadis)
- Acciai da utensili per lavorazioni a caldo (es. AISI H11 – H13 – H10 – H21)
- Acciai nitrurabili (tutti)
- Acciai bonificati (10CrMnMo7)
- Acciai inossidabili

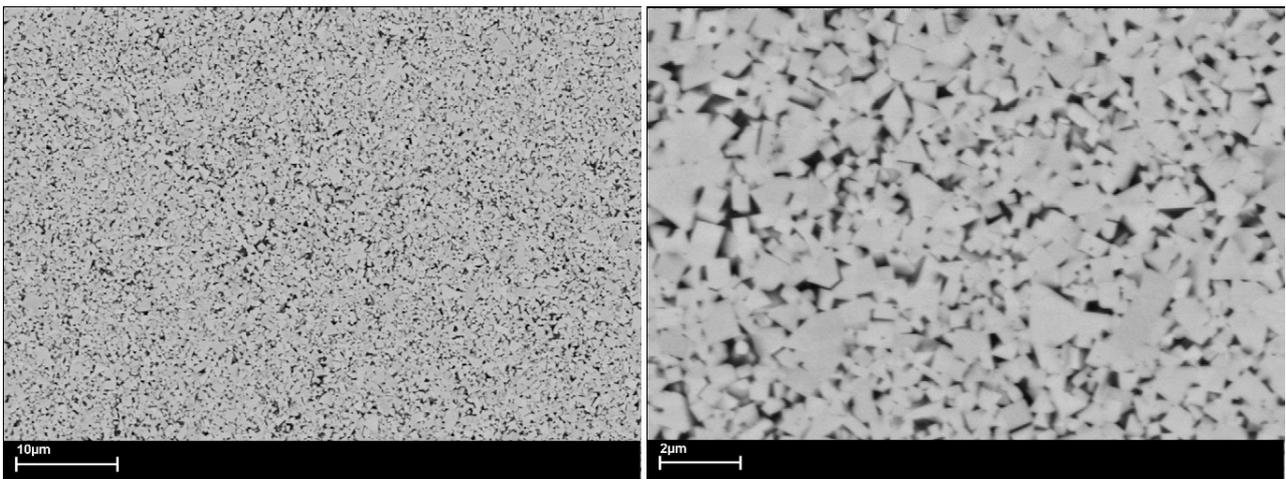


Fig.1.4 – Le 2 foto al SEM mostrano la microstruttura a grano fine di carburo di tungsteno (WC) e cobalto (Co) usato in utensileria meccanica

1.6 Vantaggi e svantaggi coating

Le eccezionali caratteristiche di questi strati sottilissimi (elevata durezza, basso coefficiente d' attrito, resistenza alla temperatura), applicato ad un utensile o ad uno stampo, apportano vantaggi come:

- ✓ Aumento delle prestazioni dell' utensile perché è possibile aumentare in modo considerevole i parametri di lavorazione;
- ✓ Aumento della vita dell' utensile in quanto la protezione fornita dal rivestimento ne riduce l' usura e limita il carico applicato;
- ✓ Riduzione del coefficiente d' attrito sugli utensili che favorisce lo scorrimento del materiale lavorato evitando fenomeni di craterizzazione;
- ✓ Aumento della produttività della lavorazione che oltre a diventare più veloce, è meno soggetta a fermi macchina;
- ✓ Migliore qualità dei componenti: migliore aspetto superficiale e minore rugosità;
- ✓ Riduzione dei costi.

La tecnologia di deposizione PVD presenta però alcuni inconvenienti che non devono essere trascurati:

- Temperatura del ciclo relativamente elevata che limita l' applicazione ai materiali con temperature di rinvenimento oltre i 500°C;
- Scarso potere penetrante del rivestimento all' interno di fori ciechi che si rivestono per una profondità pari ad una volta il loro diametro;
- Necessità di porre i pezzi in impianti sottovuoto: limiti dimensionali;
- Necessità di staffare i pezzi di forma complessa per esporli al plasma.

Cap.2: Tecniche di coating

2.1 Classificazione tecniche di deposizione

Negli ultimi anni le tecniche di deposizione di film sottili in fase vapore, che avevano fatto la loro comparsa a livello industriale nei primi anni Settanta, si sono ulteriormente perfezionate e sofisticate sia per quanto riguarda le tecnologie di processo, sia per quanto riguarda il numero e i tipi di applicazioni industriali; c'è stato pertanto una diversificazione dei tipi di rivestimento in funzione della specifica applicazione o del tipo di substrato da ricoprire.

Nel settore degli utensili, degli stampi e delle attrezzature meccaniche, si ricorre ad un utilizzo sempre più massiccio dei rivestimenti sottili antiusura PVD (Physical Vapor Deposition) e CVD (Chemical Vapor Deposition).

Le tecniche di rivestimento PVD sono svariate, ma possono essere suddivise in:

- **Tecniche a sorgente solida:** deposizione catodiche come ad esempio l' arco e lo sputtering
- **Tecniche a sorgenti fuse:** evaporazione per effetto joule o per cannone elettronico

Il processo PVD consiste nella deposizione di un film, di spessore micrometrico, su una superficie mediante evaporazione e successiva condensazione su di essa del materiale impiegato per realizzare lo strato (in atmosfera reattiva e non). Si tratta di tecnologie di coating basate sull' uso del plasma come veicolo di deposizione. Per evitare la reazione con l' aria atmosferica il processo avviene in particolari camere dove viene creato il vuoto e successivamente il plasma tramite vaporizzazione o Sputtering.

In tali processi il materiale di base, che è generalmente un metallo o una lega, viene convertito dallo stato solido allo stato gassoso e ionizzato mediante esposizione a processi termici (fascio di elettroni o arco luminoso) o tramite energia cinetica

(polverizzazione catodica). Al processo viene aggiunto un gas di reazione, per esempio azoto.

Fra le tecniche a sorgenti solide, i principali processi utilizzati industrialmente sono:

- 1) processo di evaporazione catodica ad arco sotto vuoto (PVD ad arco)
- 2) processo di polverizzazione catodica (PVD Sputtering con deposizione)

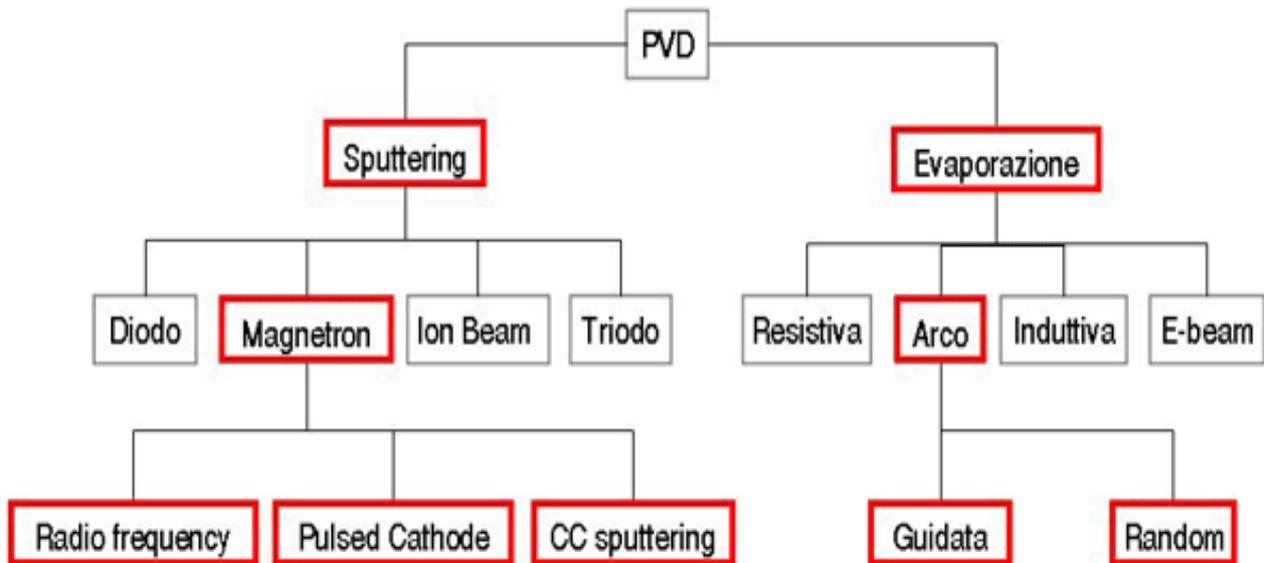


Fig. 2.1 – Il diagramma mostra le varie tecniche PVD presenti sul mercato e le modalità di esecuzione

La crescente ricerca di nuovi composti da depositare, ha indirizzato sempre più lo sviluppo verso le sorgenti catodiche, al fine di poter depositare leghe di elementi differenti, come ad esempio i nitruri di titanio e alluminio o i nitruri di titanio e silicio. Tale sviluppo ha consentito di migliorare le caratteristiche applicative di questa tecnologia, diminuendone nel contempo le imperfezioni.

Oggi ad esempio, con l' arco catodico è possibile raggiungere elevati livelli di ionizzazione del plasma grazie all' utilizzo di sorgenti di nuova generazione che, oltre a migliorare la qualità intrinseca degli strati depositati, consente parallelamente di ridurre ai minimi termini il fenomeno dei "droplets" che è da sempre considerato l' unico svantaggio di questa tecnologia. Per effetto droplets si intende la presenza nello strato depositato di minuscole goccioline di materiale che, dopo essere stato fatto evaporare, si è aggregato in forma non atomica.

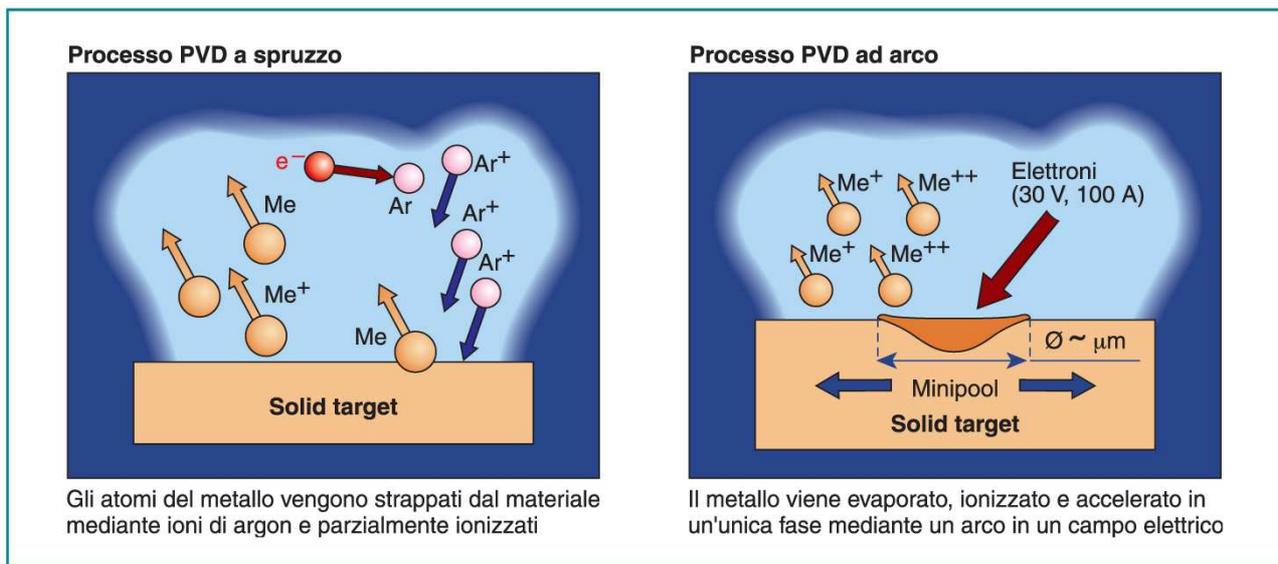


Fig. 2.2 - Nei processi PVD il materiale di base viene convertito dallo stato solido a quello gassoso e ionizzato mediante esposizione a processi termici (fascio elettronico o arco luminoso) o tramite energia cinetica (polverizzazione catodica)

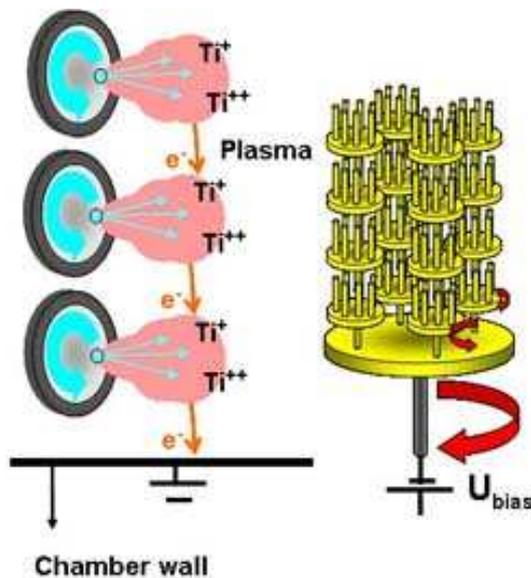
Nel processo di deposizione PVD Sputtering, gli atomi del metallo vengono strappati dal materiale e parzialmente ionizzati da ioni di Argon. Nel processo ad arco, invece, il metallo viene evaporato, ionizzato e accelerato in un' unica fase mediante un arco in un campo elettrico.

Il vantaggio fondamentale del processo ad arco è la densità di energia notevolmente più elevata del plasma durante il processo di deposizione: gradi di ionizzazione fino al 100% assicurano durezza e densità di gran lunga maggiori e adesione notevolmente migliore che con il processo a polverizzazione catodica aventi gradi di ionizzazione tipici compresi tra il 10 e il 15%.

Nei processi PVD vengono depositati tipicamente strati di materiali duri, quali TiN, TiCN, CrN, TiAlN, in aggiunta a speciali strati di carbonio a basso attrito.

Le tecniche di PVD per evaporazione mediante Arco presentano in genere molti vantaggi (buona adesione del coating, elevata velocità di deposizione) ed alcuni svantaggi come la formazione di "gocce", che possono generare irregolarità sulla finitura superficiale del coating. E' possibile ridurre i fenomeni di 'gocciolamento' mediante raffreddamento dei target ed un controllo mirato dei movimenti, tuttavia un coating ad Arco privo di difetti non sembra possibile. La tecnologia di deposizione

Magnetron consente coating molto lisci, ma a causa del minore livello di ionizzazione rispetto all' arco genera strati di coating con densità minore accompagnati da più scarsa adesione ai substrati. Il Magnetron presenta inoltre velocità di deposizione più lenta rispetto all'Arco. La storia del PVD nasce con la tecnologia di evaporazione dei



metalli tramite arco elettrico, tecnologia questa che trae a sua volta origine dalla saldatura ad arco. Viene posto un target di metallo all'interno di una camera a vuoto. Una elevata scarica di corrente è fatta passare attraverso il target fino a che microscopici frammenti (di qualche μm di diametro) vengono evaporati. Il movimento dell'arco può essere direzionato da magneti verso i pezzi da ricoprire, per esempio utensili o stampi.

Fig. 2.3 – Schematizzazione dell' impianto PVD ad arco catodico

2.2 Condizioni delle superfici da rivestire

Al fine di consentire una corretta deposizione dei rivestimenti sulle superfici interessate, è opportuno avere già in partenza una finitura superficiale molto elevata, in quanto lo strato depositato non altera tale finitura poiché la deposizione ha luogo a livello molecolare, quindi con dimensioni di diversi ordini di grandezza inferiori a quelle tipiche delle più accurate lavorazioni meccaniche. Inoltre:

- I particolari devono essere sempre smagnetizzati;
- Le superfici da rivestire devono essere liberate da eventuali residui di lavorazione;
- I fori di refrigerazione devono essere privi di tappi;

- Gli unici pre-trattamenti superficiali tollerati e vantaggiosi sono la nitrurazione ionica e la nitrurazione gassosa.

Preparazione e pulizia delle superfici

I pezzi non devono essere contaminati da residui di polveri di rettifica, di polveri diamantate o di tracce anomale lasciate dall' elettroerosione così come vanno eliminate eventuali tracce di ossidazione. Si impiegano pertanto diverse procedure:

- Lavaggio ad ultrasuoni: gli stampi vengono accuratamente sgrassati e puliti in una sofisticata linea di lavaggio plurivasca e con l' ausilio di particolari additivi e potenti ultrasuoni
- Degasaggio: viene eseguito in un apposito forno che porta i particolari vicino alla temperatura di processo PVD ed in condizioni di alto vuoto. Questo serve a liberare fori a piccole fessure da impurità che potrebbero dare origine a problemi di adesione durante il ciclo di rivestimento
- Micro-Sabbiatura: viene eseguita con microsfere di vetro (40 μ m) ed è necessaria per rimuovere ossidazioni e residui dalla superficie degli stampi.

Vantaggi arco rispetto sputtering

- Alte frequenze di deposizione (circa 1-3 μ m/h).
- Alta ionizzazione del plasma : buona adesione e coating densi.
- Il target raffreddato genera poco calore sul substrato (processi di coating a $T < 100^{\circ}\text{C}$).
- I catodi possono essere posizionati sia in orizzontale che in verticale.

Limiti arco rispetto sputtering:

- Non è possibile depositare ossidi a causa della loro elevate temperature di evaporazione.
- Irregolarità e difetti nel coating (droplets) causate da elevate densità di corrente.

2.3 Coating ad arco catodico

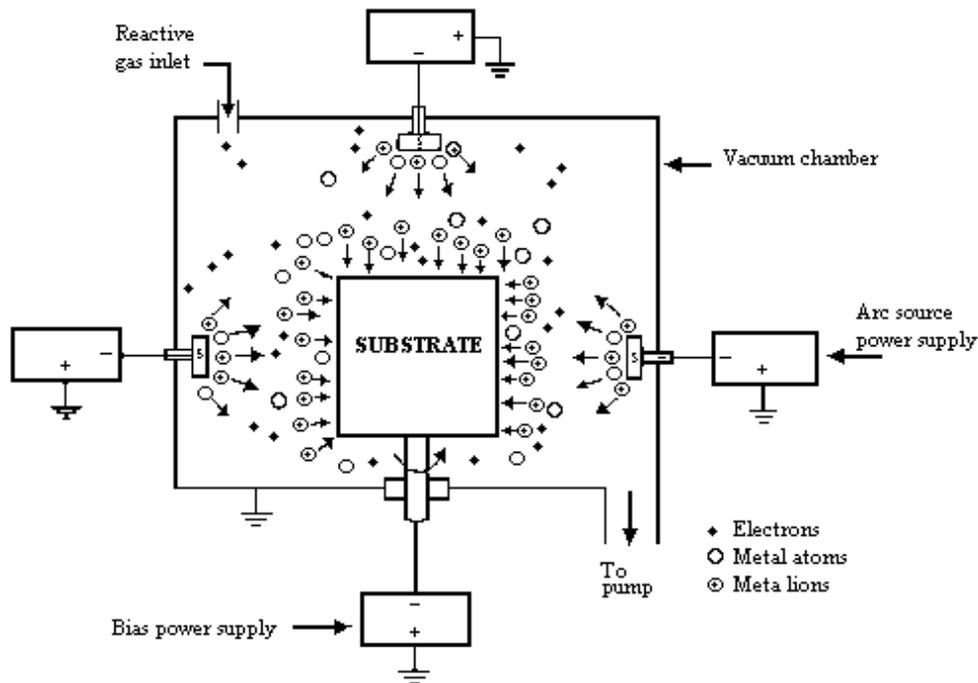


Fig. 2.4: Schema della tecnica PVD ad arco catodico

I rivestimenti prodotti con la tecnologia PVD per evaporazione ad arco catodico assistita da campo magnetico, sono stati studiati e ottimizzati per il ricoprimento specifico di componenti meccanici fortemente “critici” (come utensili e stampi di forma complessa), per cui hanno una elevata resistenza all’usura e all’abrasione. Con tale tecnologia è possibile ottenere dei rivestimenti mono e multistrato anche di spessore molto elevato (fino a 15-20 μm) combinando, per esempio, depositi di TiN / TiCN / Ti₂N / TiAlN..., per cui con questa tecnica è possibile fare concorrenza ai rivestimenti multistrato ottenuti con il processo CVD.

La deposizione dello strato per mezzo del procedimento PVD ha luogo in una camera ermeticamente chiusa, alla temperatura di circa 400/500°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 $3 \cdot 10^{-5}$ bar. Il metallo di base del rivestimento (titanio, titanio ed alluminio, cromo, zirconio...) viene trasformato in vapori metallici per mezzo di un arco elettrico innescato tra un opportuno elettrodo ed una pastiglia di

metallo che viene dunque consumata durante il processo, poiché evaporata grazie all' elevatissima temperatura dell' arco elettrico e grazie al fatto che il fenomeno avviene ad una pressione molto bassa. La pastiglia di metalli da evaporare (chiamato target, di forma rettangolare nel nostro impianto) costituisce il polo negativo del circuito elettrico che fa capo, come polo positivo, al pezzo sul quale si deve applicare il rivestimento. In genere nella cella non si trova un solo pezzo, ma una struttura metallica, isolata dalla carcassa, sulla quale vengono ordinatamente disposti numerosi particolari da rivestire.

L' arco elettrico tra polo negativo (metallo da depositare) e polo positivo (pezzo da rivestire) 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 400V e correnti di circa 200A; modificando l' intensità della corrente e la pressione del gas nella cella si può variare secondo necessità la quantità, e dunque 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.

I pezzi sono disposti sui supporti in acciaio che poi andranno inseriti nelle celle di deposizione: se necessario si applicano delle mascherature dove non occorre rivestire la superficie. Per com' è strutturato il processo, si possono rivestire anche le superfici interne di fori relativamente profondi se il pezzo in oggetto viene orientato nella cella in una maniera opportuna. Del resto, per presentare al plasma tutti i lati dei pezzi, il supporto sul quale questi ultimi sono disposti è dotato di un meccanismo di rotazione e all' interno della cella si trovano diverse pastiglie applicate alle pareti.

Il processo dura circa 5/6 ore, delle quali una sola è per la deposizione vera e propria: una volta introdotto il supporto e chiusa la cella, si crea dapprima un vuoto molto spinto, ben superiore a quello che si avrà durante la deposizione. In questa prima fase si arriva ad un vuoto di fatto assoluto, dell' ordine di $2 \cdot 10^{-11}$ bar.

Mediante alcune resistenze elettriche applicate alle pareti della cella si riscaldano i pezzi per irraggiamento, quindi si immette Argon ad una pressione di $3 \cdot 10^{-5}$ 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 metallici. Al termine del processo, si lascia raffreddare tutto il sistema fino a che i pezzi possano venire estratti.

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

- 1) l' elevata stabilità dell' arco;
- 2) la costanza dei ritmi di evaporazione nel tempo;
- 3) la formazione omogenea del plasma;
- 4) la bassa emissione dei droplets.

Per ottenere queste proprietà, la caratteristica di drogaggio dei target dei materiali da evaporare gioca un ruolo fondamentale. Tale drogaggio significa che parti del target si rivestono di uno strato estraneo con la conseguenza di un tasso elevato di deposizione incontrollata, di un arco instabile, di una stechiometria incontrollata dello strato depositato e della conseguente necessità di dispendiosi processi di pulitura dei target fra un ciclo di deposizione e l' altro. Un' altra caratteristica fondamentale per ottimizzare il processo ad arco è la forma della sorgente/ target: le più comuni sono dischi con diametro da 50 a 150 mm o dei parallelepipedi di larghezza 100 – 150 mm e lunghezza 500 – 1000 mm.

Le sorgenti di piccola dimensione presentano una serie di svantaggi quali un elevato carico termico localizzato, una più alta emissione dei droplets, una più elevata variazione dei parametri di processo e dei parametri magnetici, la necessità di utilizzo

di gas inerti per ridurre l' emissione di droplets con il conseguente aumento degli stress interni degli strati depositati e, infine, la necessità di utilizzare un numero elevato di sorgenti per ottenere un plasma omogeneo.

Il metodo innovativo Platit lavora con una sorgente rettangolare di dimensione 150 X 800 mm, con l' obiettivo di ottenere i seguenti vantaggi e caratteristiche:

a) *Drogaggio dei target*: tale problema, che diventa più critico con l' aumentare della dimensione delle sorgenti e con l' utilizzo di gas reattivi, è stato risolto nel metodo Platit con lo sviluppo di una speciale sorgente ad arco con un particolare sistema di controllo del campo magnetico, che impedisce l' inizio del processo di drogaggio, assicura un tasso di deposizione costante durante tutto il ciclo di deposizione e infine assicura una variazione massima del +/- 5% sul tasso di deposizione lungo tutta la vita utile del target (200-300 cariche).

b) *erosione omogenea*: uno dei maggiori vantaggi dell' utilizzo di sorgenti rettangolari lunghe è la formazione di una vasta regione di plasma omogeneo (lungo una dimensione) e una buona uniformità di spessore lungo l' altra direzione (larghezza). Una importante condizione per l' utilizzo ottimale di una sorgente rettangolare è la presenza di un movimento continuo dell' arco lungo il target, in quanto cambiamenti di direzione dell' arco potrebbero generare un' elevata emissione dei droplets. Inoltre è importante ottenere una distribuzione orizzontale del campo magnetico per guidare l' arco su sorgenti aventi differenti caratteristiche.

Il metodo Platit utilizza un sistema magnetico di sconfinamento dell'arco (MAC, Magnetic Arc Confinement), per la generazione di una configurazione ottimale di campo magnetico che può essere variato e adattato alle singole situazioni a seconda del materiale del target, della corrente dell' arco e dei parametri di processo.

La figura sottostante mostra lo schema di un catodo Platit: la configurazione del campo magnetico è creata e controllata attraverso una combinazione di magneti permanenti e bobine in modo da ottenere una regione Δx più larga possibile sulla

superficie del target con un campo magnetico orizzontale costante e in modo da non far variare il campo magnetico con la variazione dello spessore del target. Tutto ciò per applicare le stesse condizioni di campo magnetico e dunque ottenere una erosione

e un tasso di deposizione costanti lungo la superficie del target e nel tempo.

Il controllo dei parametri del sistema MAC permettono di definire le caratteristiche ottimali di voltaggio e di intensità di corrente dell' arco durante un ciclo di deposizione e di mantenere costanti queste caratteristiche durante tutta la vita del target in modo da assicurare una riproducibilità di processo più elevata possibile nel tempo.

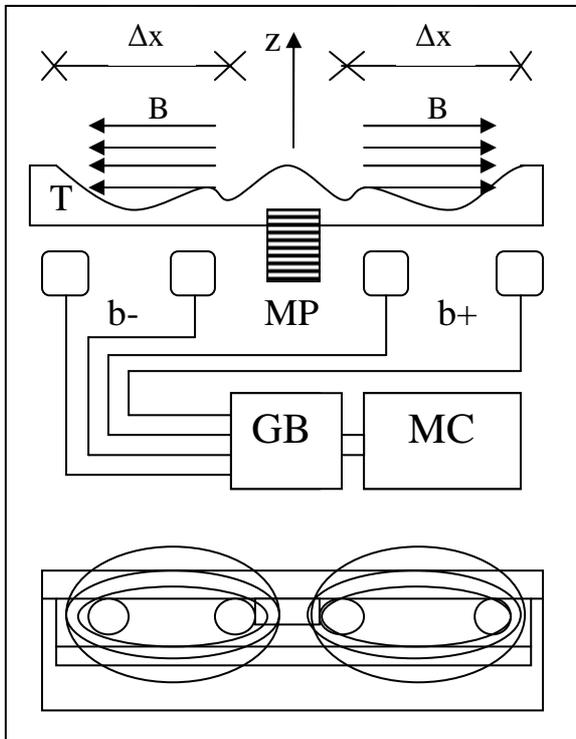


Fig.2.5 – Schema di un catodo Platit

| Sigla | Descrizione | Commenti |
|-------|------------------------------|---|
| GB | Generatore per le Bobine | --- |
| MC | Microprocessore di Controllo | --- |
| b +/- | Bobine | Le 2 a sx del magnete sono positive, quelle a dx negative |
| MP | Magnete Permanente | --- |
| B | Linee del campo magnetico | Il campo dev' essere orizzontale e costante |
| T | Target | Dev' essere eroso il più omogeneamente possibile |

Cap.3: Macchina M2 e proprie caratteristiche costruttive

3.1 Schematizzazione macchina

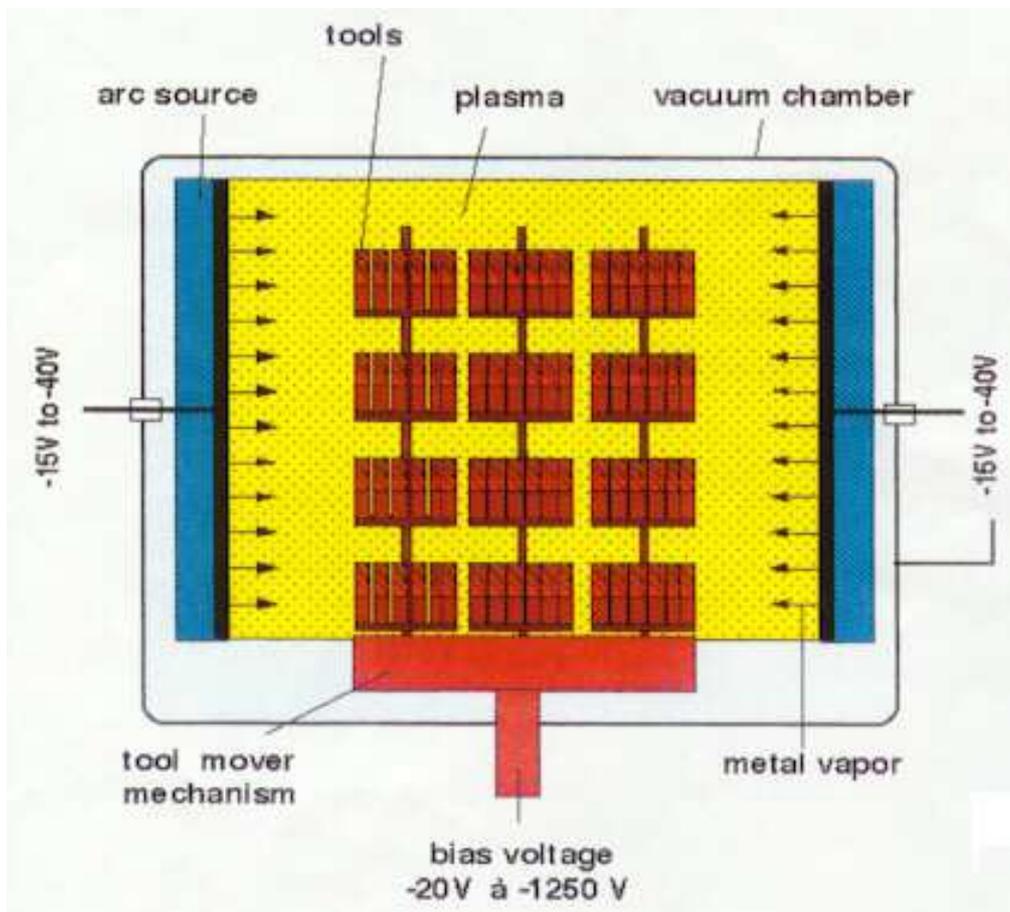


Fig. 3.1 – Schematizzazione macchina utilizzata per PVD ad arco

Gli impianti per la ricopertura sono costituiti dai seguenti componenti principali:

- una camera di deposizione che lavora in condizioni di altissimo vuoto: 10^{-4} – 10^{-7} mbar con delle speciali valvole a saracinesca per l'apertura e la chiusura della camera stessa.
- 4 o 8 catodi di evaporazione (di differenti materiali) di dimensioni 800 X 150 mm.

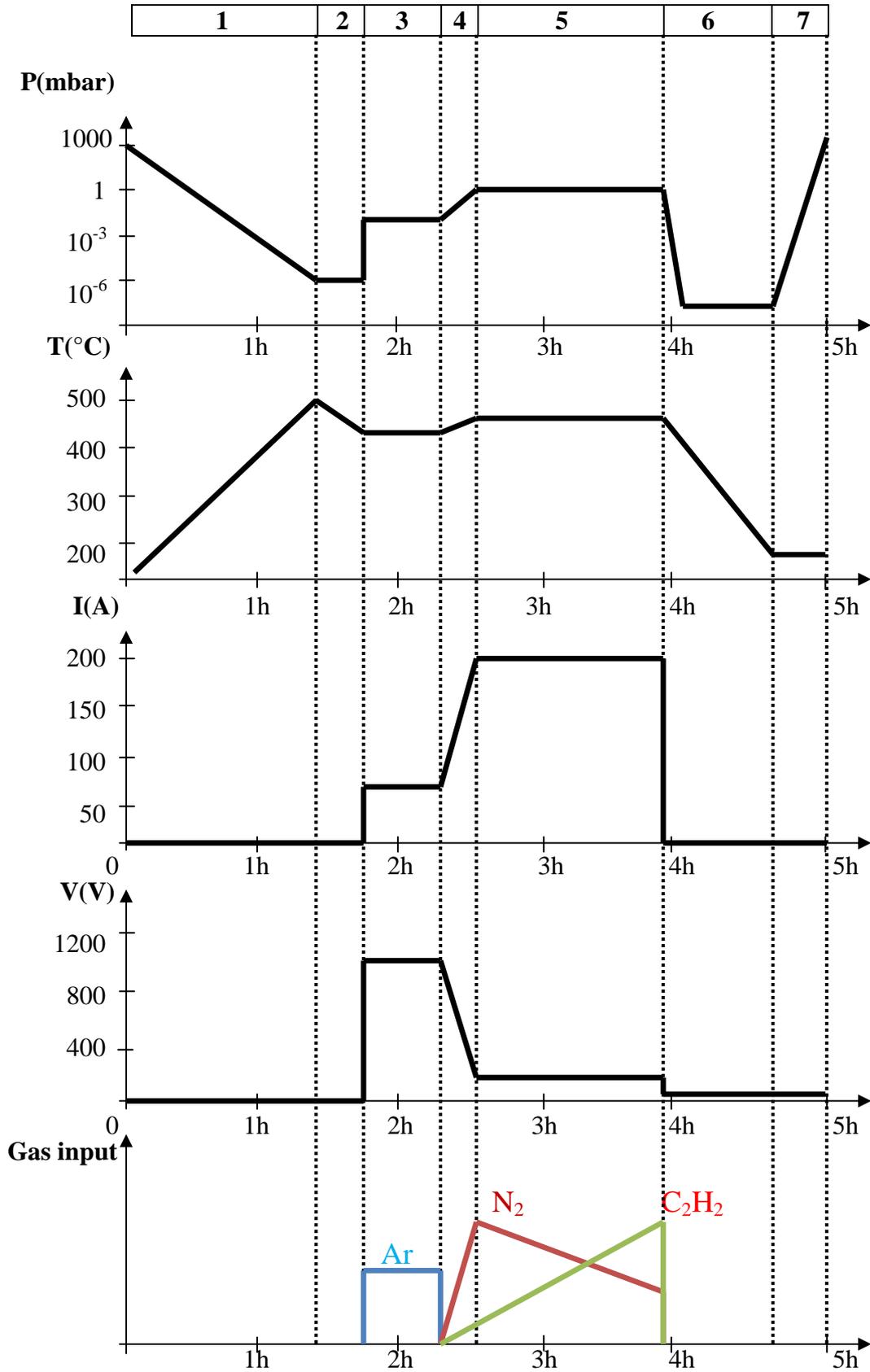
- Caroselli porta pezzi in acciaio costruiti in modo da alloggiare i differenti tipi di componenti da rivestire.
- 2 valvole a saracinesca per le porte di apertura e chiusura.
- Sistema di pompaggio per il vuoto composto da: 2 pompe nella camera di deposizione; 1 pompa primaria $80\text{m}^3/\text{h}$ nella camera di deposizione.
- Sistema di riscaldamento dei pezzi da rivestire con serpentine ad acqua forzata (sistema chiuso) posizionate nella camera di deposizione.
- Sistema di movimentazione dei caroselli porta pezzi.
- Sistema di immissione e controllo dei gas di processo (Argon, Azoto, Acetilene).
- Sistema di distribuzione di potenza elettrica (3 X 380 – 400 V, 200 A) per: ionizzare i gas di processo (glow discharge), generare il bombardamento ionico per la pulizia delle superfici da rivestire (pre-etching) e per evaporare il materiale dei catodi di evaporazione, creare una differenza di potenziale (fra le pareti della camera di deposizione e i caroselli porta pezzi) per far depositare i composti in fase vapore sui pezzi da rivestire.

I ritmi di deposizione sono stati ottimizzati per le differenti applicazioni (mediamente $3\text{-}6\ \mu\text{m} / \text{h}$) in modo da ottenere sempre un elevato standard di qualità.

3.2 Fasi del processo di coating

| Fase | Processo | Descrizione |
|------|----------------------------|---|
| | Caricamento | I substrati, dopo aver effettuato il ciclo di lavaggio, vengono caricati nella camera di vuoto |
| 1 | Creazione vuoto | Il vuoto viene prodotto da pompe che portano il valore di pressione interna ad un valore inferiore a 10^{-4} mbar |
| 2 | Riscaldamento e degasaggio | I substrati vengono riscaldati per 1-2 ore ad una temperatura di $400 - 500^{\circ}$ C al fine di eliminare le impurità presenti nei substrati e i gas rimanenti |
| 3 | Ar ionic etching | Quando il processo di riscaldamento è completo, viene immesso nella camera il gas inerte Argon mentre un alto voltaggio viene applicato ai substrati (bias voltage, tipicamente 1000V). Ciò produce il plasma, il quale regola il processo di ionic etching in movimento sui substrati. Tale plasma consiste in un denso gas composto da ioni di Argon caricati positivamente ed elettroni caricati negativamente. Poiché i substrati sono alimentati a voltaggio negativo, gli ioni positivi rimbalzano sui substrati a grande velocità, dove liberano atomi (etching). Il risultato è l'ottenimento di superfici pure adatte all'adesione del rivestimento. |
| 4/5 | Metal ionic etching | Quando la sorgente dell' arco (piatto contenente i materiali da rivestire) si accende causa un rilascio, da parte dei metalli dei target, di ioni positivi (evaporazione), i quali rimbalzano sui substrati garantendo un aggiuntivo effetto pulente. |
| 4/5 | Coating Process | Solo quando il processo di pulizia è completato, il voltaggio predisposto (bias voltage) viene ridotto a circa 100 V. Quindi i gas reattivi azoto ed acetilene vengono convogliati nella camera (N_2 , C_2H_2). Il materiale di rivestimento evaporato reagisce con tali gas per formare il composto finale, il quale viene depositato sui substrati sotto forma di un film sottile di materiale di proprietà meccaniche elevate. |
| 6 | Raffreddamento | Dopo che il processo di ricopertura è giunto a compimento, i prodotti finiti vengono raffreddati in vuoto fino ad una temperatura inferiore ai 180° C. Nel caso in cui la camera dovesse essere aperta troppo presto, le parti non rivestite dei substrati possono scolorire a causa dell'ossidazione che si verrebbe a creare a contatto con l'aria. |
| 7 | Ventilazione | Viene fatta affluire aria per raggiungere i valori ambientali di pressione. |
| 8 | Scarico | Una volta raggiunta una temperatura alla quale possono essere rimossi i pezzi ricoperti, la macchina viene svuotata. |

3.3 Parametri di un tipico processo in sequenza



3.4 Strutture fondamentali macchina

Scambiatori di calore e misurazioni

La macchina è equipaggiata con 2 sistemi radiali di riscaldamento (HE1 e HE2). Quest' ultimi sono alloggiati sulla porta di apertura e nella parte posteriore della camera di vuoto. Gli output degli scambiatori sono controllati dal computer regolando il ciclo di servizio (DCycle) e la temperatura viene misurata usando permanenti termocoppie.

Fig.3.2 – Camera a vuoto della macchina e dispositivi principali

| Sigla | Descrizione | Commenti |
|--------------|--------------------|-----------------|
| TSx | Termocoppie | x= 1,2,3,4 |
| HEx | Riscaldatori | x =1,2 |
| Dcycle | Ciclo di servizio | 0 – 100% |

Fornitura di gas e sistema di distribuzione nella camera a vuoto

Dal collettore il gas viene immesso nella camera a vuoto tramite due condutture in acciaio inossidabile, una a destra e una a sinistra della camera e condotto al suo interno attraverso la parete della camera. La miscela di gas viene distribuita nel collettore ed esce attraverso l'apertura a vite nella stessa quantità durante tutto il processo di rivestimento. Tale controllo consente di controllare la quantità del gas immesso nella camera di rivestimento.

Catodo di evaporazione ad arco e MAC

La sorgente ad arco è uno dei componenti principali del sistema di rivestimento ed è cruciale nel determinarne la qualità. Essa consiste nei seguenti sub-componenti:

- **Target (TAR)**: è il materiale di base del film di rivestimento;
- **Corpo del catodo (CB)**: è utilizzato per trattenere, riparare e fissare il target all'interno della camera da vuoto;
- **MAC**: è il controllo magnetico dell'arco. Tale componente è cruciale nella qualità del rivestimento, nell'erosione omogenea e nella riproducibilità del processo sul lungo periodo.

Dispositivo di accensione

Tale dispositivo è necessario per iniziare la sorgente ad arco. Essenzialmente il dispositivo di accensione consiste in un alimentatore rotativo (SFR), un dispositivo di deviazione e un filo (SN) collegato ad esso. Appena la rotazione del substrato viene attivata, il filo ruota verso il target e ne va a contatto. Nel momento in cui il valore di vuoto viene raggiunto nella camera ed i pezzi hanno raggiunto la temperatura prefissata, viene fatto scattare l'arco: un voltaggio approssimativo di 50 V viene mandato al catodo. Quindi la punta (SN) del dispositivo di accensione si muove verso il target e ne va a contatto per un tempo brevissimo (5-20 ms), quindi viene allontanato immediatamente. Nel momento in cui il filo si stacca, una scintilla

inizia l' arco che viene indirizzato verso il target. L' arco agisce sul target agendo in un minuscolo punto lungo la linea di campo magnetico prodotto dal MAC.

Fig.3.3 – Dispositivo di accensione

| Sigla | Descrizione |
|--------------|--|
| SFR | Alimentatore rotativo |
| VC | Camera a vuoto |
| SNRD | Meccanismo di rotazione per l' ago del dispositivo di accensione |
| SN | Ago di accensione in acciaio inossidabile |
| TAR | Target da evaporare es. Ti, Cr, Al... |

Cap.4: Proprietà strutturali dei rivestimenti

4.1 Definizione hard materials

Generalmente, con hard materials si identificano materiali solidi con durezza elevata appartenente al range 8-10 della scala Mohs, data dalla sequenza dei minerali sfregati/scalfiti con il successivo.

| Minerale/materiale sintetico [M / S] | Formula chimica | Durezza Mohs | Microdurezza Knoop 100 (GPa) | Variazione micro durezza sui policristallini |
|--|---------------------------|--------------|------------------------------|--|
| Talco [M] | $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ | 1 | | |
| Nitruro di boro esagonale [S] | hBN | | 0.15-0.30 | |
| Gesso [M] | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 2 | | |
| Calcite [M] | $CaCO_3$ | 3 | | |
| Fluorite [M] | CaF_2 | 4 | | |
| Apatite [M] | $Ca_5[(F,OH)/(PO_4)_3]$ | 5 | | |
| Feldspato [M] | $K[AlSi_3O_8]$ | 6 | | |
| Quarzo [M] | SiO_2 | 7 | | |
| Topazio [M] | $Al_2[F_2/SiO_4]$ | 8 | | |
| β -nitruro di silicio [S] | $\beta-Si_3N_4$ | | 17 | 14-26 |
| Corindone [M / S] | Al_2O_3 | | | |
| Nitruro di titanio [S] | TiN | 9 | 21 | 14-29 |
| Carburo di silicio [S] | SiC | | 26 | 20-38 |
| α -nitruro di silicio [M] | $\alpha-Si_3N_4$ | | 26-35 | 26-48 |
| Carburo di titanio [S] | TiC | | 28 | 13-32 |
| Carburo di boro [S] | B_4C | | | 20-38 |
| Diboruro di titanio [S] | TiB_2 | | 30 | 19-35 |
| Stishovite [S] | SiO_2 | | 33 | |
| Nitruro di boro cubico [S] | cBN | | 45 | |
| Diamante [M / S] | C | 10 | 75-100 | |

Tab. 4.1 – Classificazione in base alla durezza di minerali e più utilizzati materiali ceramici sintetici secondo la scala di F.Mohs. La variazione della micro durezza risulta dalla variazione delle grandezza del grano, della forza di indentazione, dalla composizione di fase e dalla tecnica di densificazione utilizzata.

4.2 Caratterizzazione prove di durezza

Usualmente, i comuni materiali duri vengono suddivisi in composti *intermetallici* (nitruro di Titanio TiN o carburo di Tungsteno WC), *ionici* (Al_2O_3 , Allumina), *covalenti* (diamante, nitruro di Silicio Si_3N_4).

La *Durezza* è uno dei parametri quantitativi che descrivono la resistenza che un materiale oppone alla propria deformazione plastica (irreversibile). Tale deformazione plastica inizia quando la componente di taglio della sollecitazione esterna applicata supera il valore limite chiamato yield stress (sollecitazione massima ammissibile). Ci sono molti modi per creare una deformazione plastica e consequenzialmente molti metodi per definire e misurare la resistenza propria che il materiale esercita a causa della sollecitazione. La durezza può essere determinata in diversi modi:

- **Scratching methods** (Mohs, Martens);
- **Grinding methods** (Rosiwal);
- **Indenting methods** (Vickers, Knoop, Brinell, Rockwell, Shore).

Ad esempio, la durezza Vickers H_V è definita come carico premente applicato P in rapporto con l' area dell' impronta, mentre la durezza Knoop H_K deriva dal carico premente P in rapporto con la proiezione dell' area dell' impronta:

$$H_V = 1854.4 P/d^2$$

$$H_K = 14229 P/l^2$$

Dove d è la diagonale della base quadrata del penetratore Vickers a forma piramidale in diamante ed l è la lunghezza della diagonale della base romboidale del penetratore Knoop a forma piramidale in diamante.

Nel caso si applicassero carichi inferiori a 1.96 N, il valore determinato sarà di microdurezza e dipende dal valore del carico utilizzato. Generalmente, l' unità di misura della durezza è dato in Kg/mm^2 o in GPa ($1000 Kg/mm^2 = 9.81 GPa$).

Le durezza Knoop e Vickers possono essere espresse in termini di durezza di Mohs M , per mezzo della seguente espressione:

$$H_V = 3.2 M^3$$

Ogni test di durezza produce differenti valori per lo stesso materiale. Tali risultati dipendono dal fatto che la durezza del singolo cristallo dipende da molti componenti del piano cristallografico testato e per il penetratore della prova Knoop anche dall'orientazione del proprio asse rispetto all' asse cristallografico del materiale analizzato.

La durezza di un materiale policristallino è fortemente influenzata da: stress residui, fase di indurimento, composizione microstrutturale, grandezza dei grani, forza applicata e porosità così come dalla struttura e composizione dei bordi grano. Come conseguenza, la durezza di un policristallino può significativamente differire da quella del monocristallino dello stesso materiale.

Tuttavia la Durezza può essere descritta quantitativamente in termini di massa elastica o modulo di taglio di un solido ideale. Il modulo elastico e la corrispondente durezza di un composto o di un elemento è fortemente dipendente al volume molare, al proprio legame chimico, ed alla propria struttura cristallina. Fondamentalmente, vi è corrispondenza proporzionale inversa fra valore di durezza e volume molare, così come vi è proporzionalità diretta fra durezza e grado di covalenza del legame chimico.

Ad un livello microscopico, per un sistema ideale, la durezza è determinata dal modulo di massa (bulk modulus). Per stimare tale bulk modulus si utilizza un modello empirico, in cui la scala del valore di bulk indica il gap di energia che divide dal volume della carica di legame. La relazione risultante da la dipendenza del bulk modulus B (in GPa) come funzione della lunghezza di legame d (in Angstrom, Å) e del parametro empirico λ :

$$B = 1971 - 220 \lambda / d^{3.5}$$

λ è 0 per solidi omopolari appartenenti agli elementi del IV gruppo, 1/2, 1 e 2 per solidi eteropolari degli elementi appartenenti ai gruppi III-IV, III-V e III-VI rispettivamente. Da ciò è evidente che un incremento della ionicità comporta un abbassamento del valore di B.

Fig.4.2 – Durezza Vickers di materiali duri comuni comparata con bulk modulus (zona grigia) e shear modulus (zona nera). Questo confronto denota che il modulo di taglio è un miglior parametro qualitativo di durezza rispetto al modulo di massa

4.3 Composizione chimico-fisica dei nitruri metallici

I più importanti composti sono i mononitruri di Titanio, Zirconio, Hafnio, Niobio e Tantalio. Essi sono isotopici con i corrispondenti carburi. Il nitruro di titanio può essere ottenuto tramite riduzione del diossido di Titanio:



Il rivestimento al nitruro di titanio presenta un colore giallo/d'orato, mentre quello misto a base titanio/alluminio tende al blu. Il colore di ogni rivestimento può variare in base alla sostituzione di atomi di azoto con atomi di carbonio oppure ossigeno. Dipende inoltre dalla concentrazione dei siti non occupati dell' azoto x di TiN_{1-x} .

I mononitruri e carbonitruri hanno larga gamma di omogeneità, per esempio la composizione del nitruro di titanio TiN_{1-x} si estende dalla stechiometria $\text{TiN}_{1.0}$ alla $\text{TiN}_{0.5}$. A basse temperature, i siti vacanti di azoto sono ordinati, pertanto una struttura tetragonale comporta una composizione $\text{TiN}_{0.5}$ (Ti_2N). Il grado di deficit di azoto influenza fortemente la durezza ed il punto di fusione del composto. Inoltre, gli

atomi di azoto nel TiN possono, per alcune percentuali, essere sostituiti da atomi di carbonio ed ossigeno.

Il diagramma di fase del sistema titanio-azoto contiene altri 3 nitruri, tutti stabili a temperature inferiori a 1300°C. Fra questi, il nitrato di bititanio (Ti_2N) cristallizza in una struttura tipo *rutile*. In questa struttura, gli atomi di titanio formano ottaedri che vengono occupati dagli atomi di azoto.

Fig.4.3 – Struttura cristallina del Ti_2N con struttura tetragonale tipo rutile

Considerando le composizioni dei film sottili di rivestimento contenenti TiN e AlN, entrano in gioco i composti ternari Ti_3AlN , Ti_2AlN e $Ti_3Al_2N_2$. Fra questi, l'ultimo è termodinamicamente stabile solo fra 1200 e 1300°C. In tutte e 3 le strutture, gli atomi metallici sono “ a pacchetto chiuso ”. Mentre la struttura del $Ti_3Al_2N_2$ presenta una cella larga con una sequenza di dieci piani impilati, la posizione degli atomi metallici nel Ti_3AlN e Ti_2AlN corrisponde alla struttura compatta cubica (ABC) ed esagonale (AB). In entrambe, gli atomi di azoto sono situati nei vuoti ottaedrici formati esclusivamente dagli atomi di titanio. La struttura cubica del Ti_3AlN è conosciuta come *perovskite*. Ci sono molte varianti di questi carbonitruri T_3MX e T_2MX dove T sta per metallo di transizione, soprattutto appartenenti ai gruppi 14 e 15, M è l'elemento del gruppo principale, specialmente Al, Ga, In, Sn, Pb, ed X = C,N.

Fig.4.4 – Struttura cristallina del Ti_3AlN (perovskite) e Ti_2AlN (fase H). Nei composti ternari gli atomi di azoto occupano i vuoti ottaedrici formati solitamente dagli atomi di titanio

4.4 Il fenomeno dell' adesione rivestimento-substrato

L'adesione di un film dipende sia dalla forza del legame tra il ricoprimento ed il substrato ma anche dalla microstruttura dell'interfaccia che li divide. Il legame può essere di tipo chimico (covalente, metallico, elettrostatico) o chimico-fisico (ad es. Van der Waals). I legami chimici coinvolgono energie più elevate (diversi eV) e richiedono una vicinanza degli atomi tale che le relative nubi elettroniche possano interagire tra loro. I legami Van der Waals, invece, dipendono dalla polarizzabilità degli atomi: essa non necessita di uno stretto contatto tra gli atomi, tuttavia il legame che ne deriva risulta più debole ($0.1\div 0.4\text{eV}$) e decresce rapidamente con la distanza. Le interazioni elettrostatiche che si possono instaurare tra film e substrato dipendono dai doppi strati di carica che si possono formare all'interfaccia; essi, nel caso le fasi a contatto siano metallo e isolante, possono avere intensità comparabile con le interazioni Van der Waals. Sull'effettiva resistenza di un film, e quindi sulla sua adesione al substrato, oltre che la natura delle interazioni atomiche, giocano ruolo fondamentale

anche gli stress interni allo strato stesso e il tipo di microstruttura dell'interfaccia. In particolare è possibile che si abbia la formazione di un'interfaccia netta, di un composto, oppure della presenza di fenomeni di diffusione, pseudo-diffusione, o di una combinazione di questi fenomeni.

Le interfacce nette si presentano nel momento in cui avvengono reazioni chimiche ben localizzate sulla superficie di contatto tra strato depositato e substrato. Nel momento in cui queste reazioni chimiche risultano essere più estese, esse originano vere e proprie leghe o composti intermetallici. Nel caso i materiali costituenti film e substrato siano solubili l'uno nell'altro possono presentarsi fenomeni di interdifferusione.

La pseudo-diffusione, invece, si ottiene quando è presente il gradiente di composizione indotto per esempio da co-deposizione o da reactive sputtering.

Interfacce di tipo irregolare possono essere formate per mezzo di abrasione meccanica o etching chimico del substrato.

Nel caso della deposizione di film metallici su metalli, il caso ideale è quello che avvenga interdifferusione con un graduale cambio di composizione lungo l'interfaccia. Spesso, tali tipi di interfacce sono promosse sottoponendo il substrato ad elevate temperature che attivano e facilitano la diffusione e promuovono fenomeni ossidativi e di contaminazione. L'alta temperatura favorisce, inoltre, legami chimici che, essendo legami forti, rendono fragile lo strato; diminuendo lo spessore dello strato che si forma come composto chimico, è possibile compensare tale aspetto.

Nel caso di ricoprimento con metallo su metallo è possibile migliorare l'adesione tra film e substrato, inserendo come strato intermedio ("interlayer") uno terzo metallo solubile in entrambe i primi due.

Durante le deposizioni via PVD sputtering, spesso accade che, a causa della temperatura del substrato, della sua natura chimica o del film depositato, non si verificano fenomeni di interdifferusione o di formazione di composti chimici. Le interfacce che ne risultano sono nette e molto vulnerabili a strati di contaminazione

che precludono la formazione di legami chimici e indeboliscono di molto le interazioni di Van der Waals e, di conseguenza, l'adesione tra film e substrato.

Se la densità di nucleazione è bassa durante la crescita del film, possono formarsi vuoti che, se presenti all'interfaccia, possono interferire con l'adesione del film riducendone l'area di contatto con il substrato e promuovere la propagazione delle cricche. L'incremento dell'adesione si può ottenere tramite bombardamento da parte degli ioni, derivanti dal plasma o da un cannone ionico, che vanno a erodere la superficie del substrato eliminando le contaminazioni superficiali e creando siti preferenziali per la nucleazione del film che si sta depositando. Analogamente l'abrasione meccanica permette di aumentare la rugosità superficiale, migliorando così di molto l'adesione del film grazie alle irregolarità introdotte sulla superficie del substrato che, presumibilmente, ostacolano la propagazione delle cricche.

Cap.5: Ossidazione del rivestimento a base Ti-Al

5.1 Aspetti termodinamici e cinetici

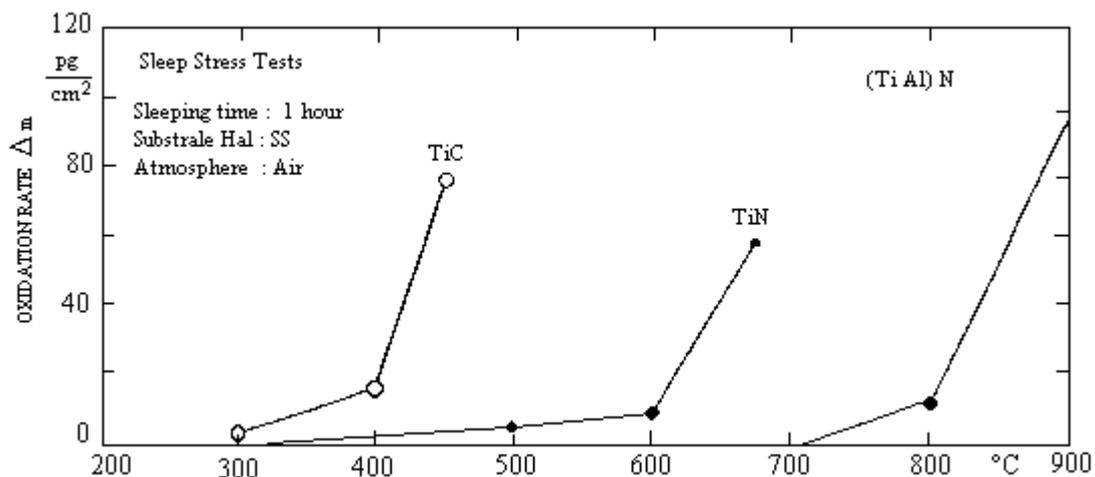


Fig. 5.1: Velocità di ossidazione di alcuni ricoprimenti

Durante l'esposizione in aria ad alta temperatura, pressoché tutti i metalli reagiscono per formare ossidi ed in qualche caso nitruri, con conseguente perdita di proprietà meccaniche. In certe condizioni si può avere però formazione di una scaglia di ossido

dalle caratteristiche protettive. In tal caso l'ossido forma un film continuo sulla superficie del metallo, fungendo da barriera tra il metallo e l'ambiente, e cresce a velocità così basse da non compromettere le proprietà meccaniche. Le caratteristiche necessarie per la formazione di una scaglia di ossido protettiva sono: stabilità termodinamica, bassa velocità di crescita, aderenza al substrato ed abilità di formarsi e riformarsi. Nelle leghe γ -TiAl, l'ossido che meglio rappresenta le caratteristiche suddette è rappresentato dall'allumina (Al_2O_3). Pertanto, al fine di migliorare la resistenza ad ossidazione delle leghe basate sulla fase TiAl e degli alluminuri di titanio in generale, è desiderabile si formi in superficie uno strato di allumina. E' dunque necessario che quest'ultima sia il prodotto di ossidazione più stabile tra tutti quelli che, potenzialmente, possono formarsi dall'ossidazione degli elementi presenti in lega. Per le composizioni di interesse tuttavia ciò non avviene, dal momento che l'allumina entra in competizione con l'ossido di titanio TiO che presenta una simile stabilità termodinamica. La formazione di ossido di titanio è indesiderabile a causa della scarsa protettività. Il TiO tende infatti a trasformarsi, per successiva ossidazione, in titania TiO_2 , la quale è caratterizzata, come tutti gli ossidi di titanio, da un'alta velocità di crescita. A determinare quale tra Al_2O_3 e TiO è stabile in equilibrio con la lega sono le attività dei metalli e degli ossidi. La cinetica di ossidazione caratteristica della lega Ti-50Al, rappresentata in figura 5.3, ne rispecchia l'evoluzione micro strutturale, rappresentata in sezione nella figura 5.4. Si osserva come l'andamento della curva termogravimetrica sia grosso modo intermedio a quelli relativi alla formazione di allumina e di titania, il che suggerisce la formazione di una miscela $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ e quindi il difficile ottenimento di un film continuo di Al_2O_3 , a causa della competizione con TiO_2 . Scendendo poi nel particolare si evidenzia la presenza nella curva di tre regioni caratterizzate da pendenza pressoché costante. Il guadagno in massa risulta in particolare marcato solamente dopo un certo periodo di tempo (6-700 ore), in quella che è la terza regione del diagramma di figura 5.3. La cinetica di ossidazione risulta infatti in tale regione governata prevalentemente dalla crescita di TiO_2 , dopo un periodo in cui a prevalere è Al_2O_3 . Come si può verificare

attraverso un'accurata analisi dell'evoluzione microstrutturale della superficie della lega, tale comportamento è legato alla dissoluzione di un film protettivo di allumina formatosi dopo un breve tempo di ossidazione.

5.2 Termogravimetria

Il termogravimetro è un particolare strumento che tramite un'analisi termogravimetrica misura la variazione percentuale di peso di un materiale, quando esso viene riscaldato, in conseguenza delle eventuali decomposizioni che esso subisce in seguito a sviluppo di prodotti gassosi.

La termogravimetria pertanto è una tecnica classica che consente un'analisi termica quantitativa precisa della composizione di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una certa temperatura. La quantità di campione è minima (pochi milligrammi).

Da questa analisi, si ottengono dei grafici (massa in funzione della temperatura) con delle curve termogravimetriche. A seconda della sostanza sottoposta al riscaldamento si può avere nel grafico un numero caratteristico di *scalini* (perdita di peso) con lunghezza e inclinazione diversa che in definitiva costituisce un profilo da cui si può risalire in maniera univoca, per confronto, all'identità della sostanza.

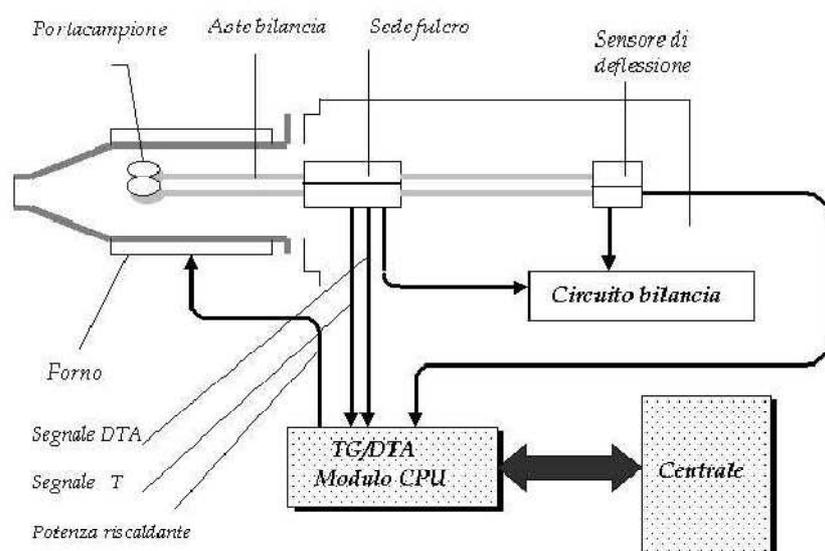


Fig. 5.2 - Schema di funzionamento del termo gravimetro

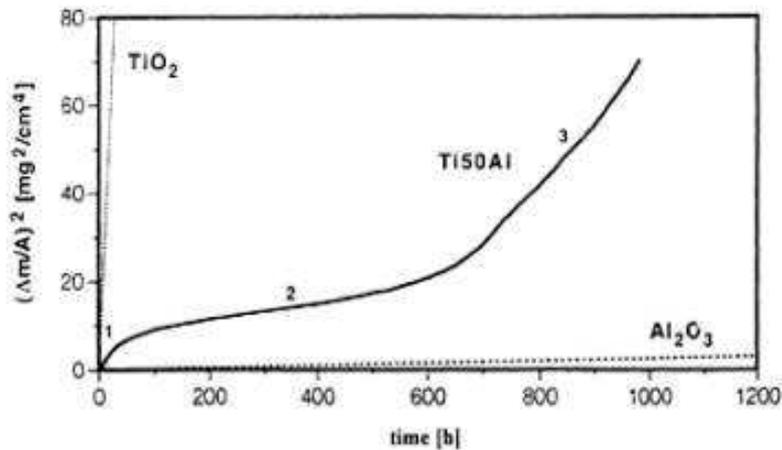


Fig. 5.3 – Curva termogravimetrica relativa al Ti-50Al

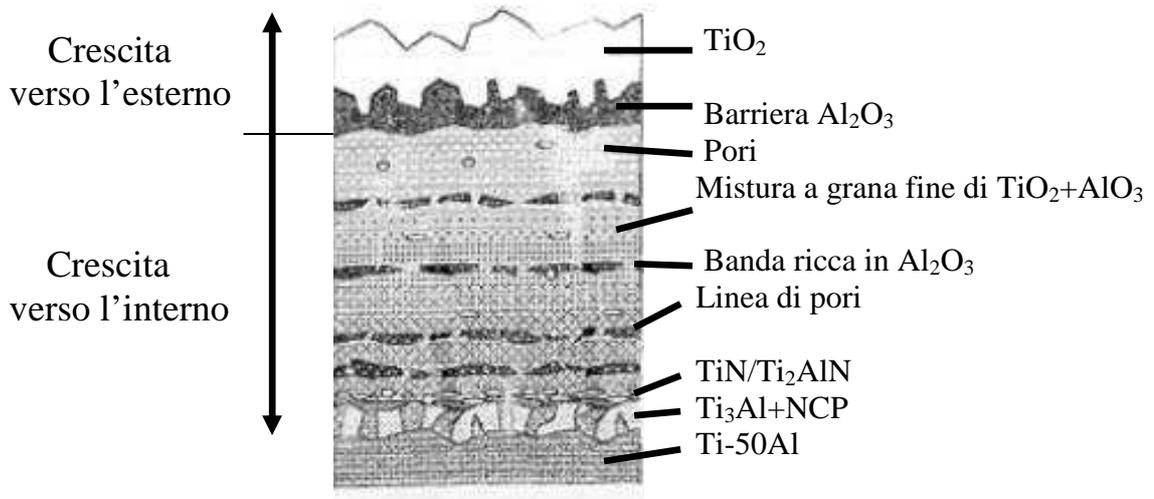


Fig. 5.4 - Rappresentazione schematica della microstruttura che caratterizza la scaglia di ossido formata su Ti-50Al precedentemente alla dissoluzione del film di allumina

La conoscenza dell'evoluzione microstrutturale della lega Ti-50Al permette a questo punto di interpretare l'andamento della relativa curva termogravimetrica, precedentemente considerata. Ad una rapida crescita iniziale, frutto dell'elevata formazione di ossido di titanio, segue un lento guadagno in massa, per effetto dello sviluppo del film di allumina sottostante lo strato più esterno di TiO_2 . La successiva dissoluzione della barriera formata dall'ossido di alluminio porta ad una perdita di

protettività, con conseguente incremento nella velocità di crescita, riconoscibile nella maggiore pendenza della curva (“**breakaway effect**”).

5.3 Rivestimenti antiossidazione

Uno degli ostacoli principali all'utilizzo di leghe intermetalliche basate sul composto TiAl ad elevate temperature è rappresentato dalla scarsa resistenza ad ossidazione, dovuta sostanzialmente alla formazione di uno strato di ossido misto $TiO_2 + Al_2O_3$ dalle caratteristiche non protettive. L'impiego di rivestimenti, compatibili con la lega, in grado di formare una scaglia protettiva rispetto all'ambiente esterno rappresenta una concreta possibilità di superamento del problema.

La prima fonte di ricerca nel campo dei rivestimenti per le leghe TiAl sono stati gli “**overlay coatings**” MCrAlY, caratteristici delle superleghe. E' dimostrato come questi possano ridurre in modo marcato la velocità di ossidazione degli alluminuri di titanio basati sulla fase γ -AlTi, grazie alla formazione sulla superficie di un film continuo, aderente di allumina, Al_2O_3 . I rivestimenti MCrAlY hanno però mostrato evidenti problemi legati alla scarsa compatibilità con il substrato considerato. Si è infatti evidenziato come gli “overlay coatings” portino alla formazione di una fase fragile e di alcuni vuoti tra la lega ed il rivestimento (Fig.5.5), che possono risultare fortemente dannosi per le proprietà meccaniche e la resistenza all'ossidazione a lungo termine. L'origine della fase fragile intermedia, costituita ad esempio da $AlCo_2Ti$ o $AlNi_2Ti$, così come dei cosiddetti vuoti di Kirkendall, è legata a fenomeni di interdizione. A temperature elevate, dell'ordine dei $1000^\circ C$, la diffusione diviene marcata, portando i vuoti a coalescere ed a formare cricche che possono determinare il distacco dal substrato.

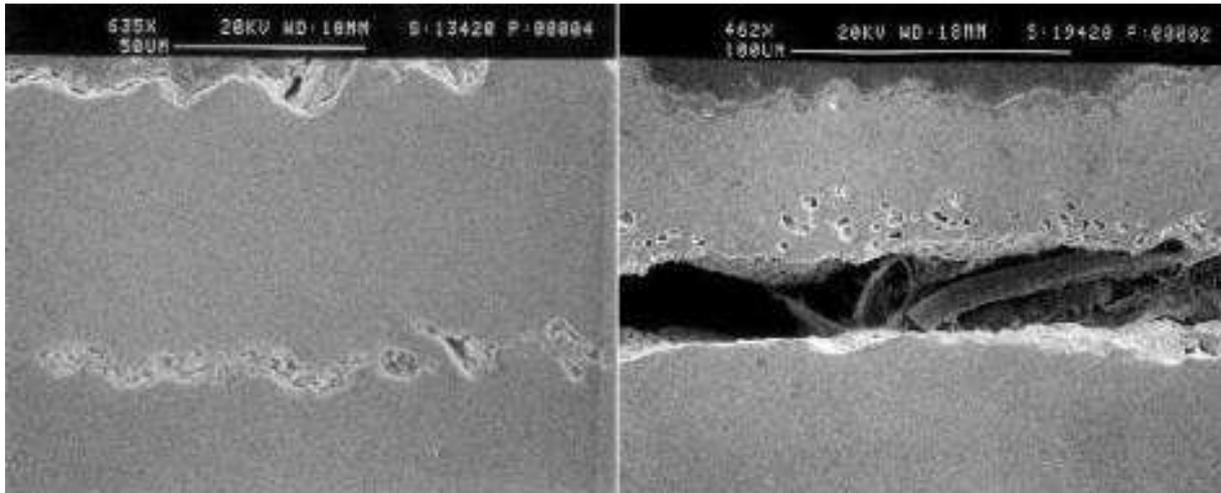


Fig. 5.5 – Presenza di microvuoti e fenomeno dello spalling, che portano al completo distacco del rivestimento (immagine a destra)

In aggiunta ai fenomeni interdiffusivi, a portare il sistema substrato-rivestimento a collasso possono essere la fessurazione e lo "spalling" (Fig.5.7), dovuti ai diversi coefficienti di espansione termica (CTE) dei due materiali. La differente dilatazione termica porta infatti alla nascita di sforzi nel rivestimento, che possono essere calcolati dalla seguente equazione:

$$\sigma = E \Delta\alpha \cdot \Delta T / 1 - \gamma$$

dove σ è lo sforzo termico, E il modulo di Young del rivestimento, $\Delta\alpha$ la differenza tra i coefficienti di espansione termica del substrato e del rivestimento, ΔT la variazione di temperatura e γ il rapporto di Poisson. Dalla letteratura si ha $\alpha_{\text{TiAl}} = 14.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{\text{NiCrAlY}} = 17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{CoCrAlY}} = 19 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$: il coefficiente di espansione delle leghe MCrAlY è vicino a quello delle superleghe base Ni, ma molto più alto rispetto alle TiAl.

La differente espansione termica di substrato e rivestimento è alla base della perdita di aderenza della maggior parte dei rivestimenti ideati per le leghe TiAl. Tra questi si possono citare numerosi rivestimenti ceramici, quali ad esempio Si_3N_4 , SiO_2 ed in modo particolare Al_2O_3 .

In figura 5.6 si possono osservare le cinetiche di ossidazione a 900 °C di una lega TiAl rivestita con **film di allumina** depositi con la tecnica del reactive sputtering.

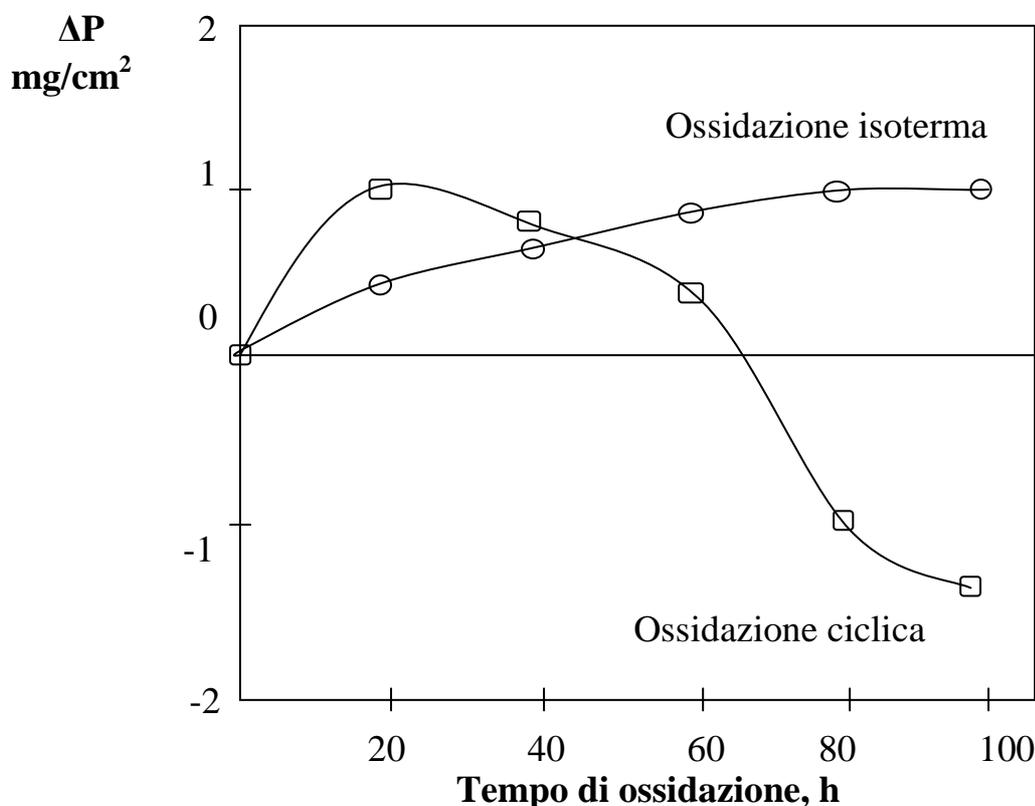


Fig.5.6 - Comportamento a ossidazione isoterma e ciclica di TiAl rivestito con Al_2O_3

Si può notare come l'allumina sia in grado di ridurre notevolmente la velocità di ossidazione isoterma della lega, ma presenti delle limitazioni per quanto riguarda le situazioni di ossidazione ciclica. Infatti, se in condizioni isoterme il film di Al_2O_3 mantiene pressoché inalterato il proprio spessore e compattezza, in condizioni cicliche si possono notare ingenti perdite di massa. Questo è dovuto alla formazione di cricche e al fenomeno dello "spalling" (Fig. 5.7), entrambi risultanti dalla differenza di coefficiente di espansione termica ($\alpha_{TiAl} = 14.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ed $\alpha_{Al_2O_3} = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), in tal caso ancora più accentuata che nel caso di rivestimenti MCrAlY, oltre che dalla grande fragilità dell'allumina.

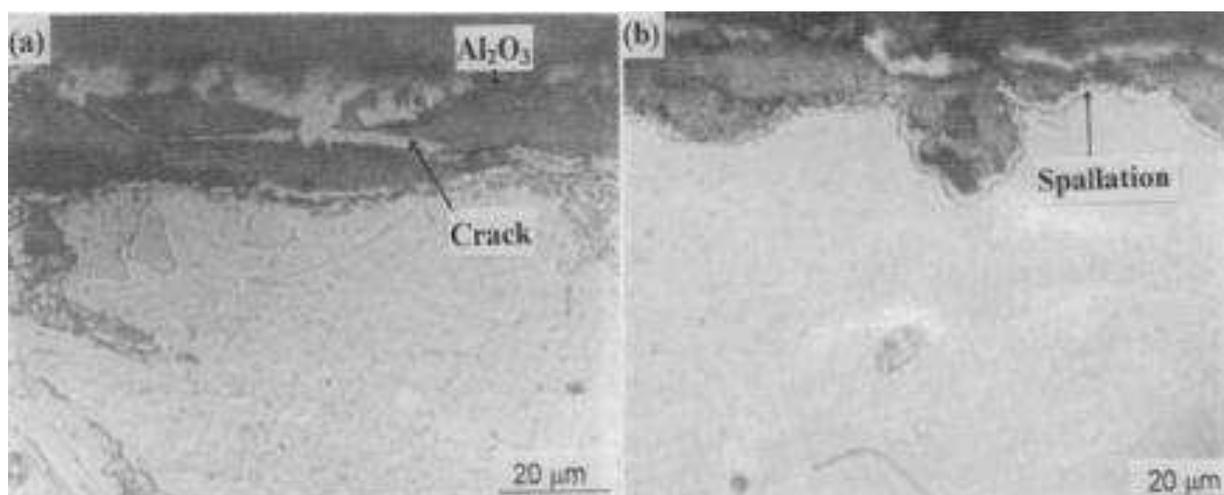


Fig.5.7 - Sezioni di TiAl rivestito con allumina dopo 100 cicli di ossidazione a 900°C

Un comportamento migliore dell'allumina a corrosione ciclica hanno presentato gli “**enamel coatings**”, in virtù di una maggiore resistenza allo "spalling" ed a fessurazione. Altra caratteristica positiva è rappresentata dalle particolari struttura e composizione dei rivestimenti smaltati, che inducono un'eccellente adesione al substrato: il rivestimento ha un'ottima bagnabilità allo stato fuso e, a differenza dell'allumina, forma con la lega TiAl legami chimici anziché semplici legami fisici. Gli studi effettuati mostrano anche un'eccellente stabilità in presenza di solfati di potassio e di sodio allo stato fuso in seguito alla bassa solubilità della SiO_2 che conferisce al materiale una buona resistenza alla corrosione a caldo. Il convenzionale **trattamento di alluminizzazione** rappresenta il modo più semplice per incrementare la resistenza ad ossidazione del TiAl, in seguito alla formazione di uno strato di TiAl_3 . Tale composto è però notevolmente fragile e già durante il raffreddamento successivo all'alluminizzazione possono originarsi delle cricche in direzione normale alla superficie (Fig.5.8), che hanno un effetto fortemente dannoso dal punto di vista della resistenza all'ossidazione ciclica e a lungo termine.

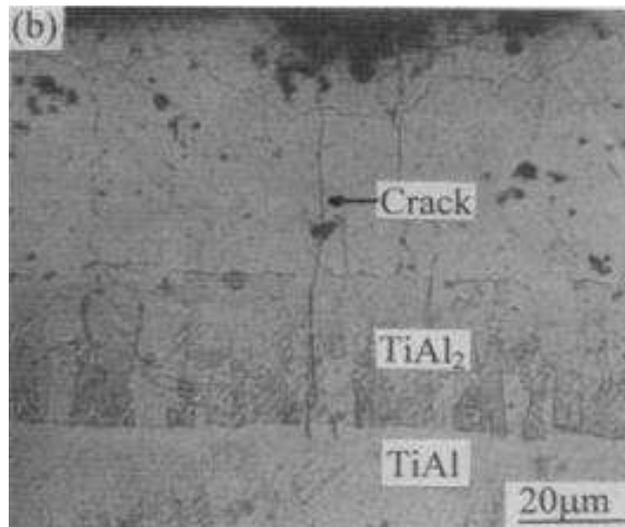


Figura 5.8 - Sezione trasversale di TiAl con alluminizzazione dopo 100 cicli di ossidazione a 1000°: oltre alla formazione di una cricca si può osservare la presenza di fasi TiAl₂ all'interfaccia substrato-rivestimento

Per risolvere tale problema si è proceduto alla **codeposizione di alluminio e ittrio**. La codeposizione Al+Y con un rapporto Al:2Y consente di raggiungere un eccellente comportamento ad ossidazione. In tali condizioni ad alta temperatura si formano due distinti strati di ossido, Al₂O₃ nella zona più interna e un ossido misto (Y,Al)O esternamente (Fig.5.9), che consentono un incremento della resistenza ad ossidazione. Per effetto della segregazione di ossido di ittrio (Y₂O₃) o di ittrio stesso nell'allumina, questa presenta infatti una ridotta dimensione dei grani e quindi un'elevata plasticità che risulta in una migliore adesione al substrato. In aggiunta la segregazione di ittrio può prevenire la propagazione di cricche nello strato di allumina così come inibire la diffusione di ossigeno e titanio a bordo grano. La stabilità della codeposizione Al + Y dipende però fortemente dagli elementi in lega o dalla resistenza ad ossidazione del substrato di TiAl. Leghe ternarie contenenti Nb, Cr e W inducono la formazione di un rivestimento molto più stabile rispetto a quello proprio di substrati non alligati.

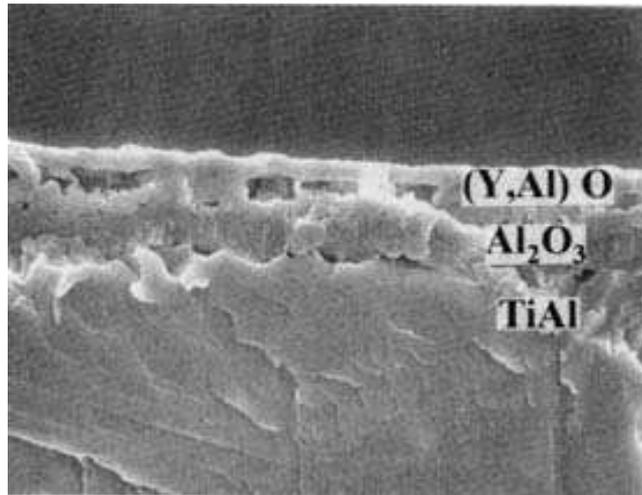


Figura 5.9 - Sezione trasversale di TiAl in seguito a deposizione Al+Y e ossidazione isoterma a 950°C per 200h

Nel tentativo di realizzare un rivestimento a basso costo per le leghe a base di TiAl si è giocata anche la carta dei “**multilayer coatings**”. Tra i rivestimenti multistrato considerati il più efficiente in termini di resistenza all’ossidazione è risultato essere costituito da due fasi vetrose sol-gel (TPG) e da uno strato di $TiAl_3$ che funge da barriera di reazione (TPA). Dal punto di vista meccanico le leghe a base di TiAl ricoperte con TPA evidenziano però rispetto a quelle non rivestite una riduzione del carico a rottura. La presenza dello strato protettivo di $TiAl_3$ è infatti alla base della diffusione di Al all’interno della lega con conseguenti perdite in duttilità ed in resistenza.

Di recente è stata sviluppata una nuova classe di rivestimenti rappresentata dalle **leghe Ti-Al-Cr** con elevato contenuto in Cr, di cui fanno ad esempio parte il rivestimento ottenuto per “plasma-spraying” Ti-51Al-12Cr e quello depositato per “magnetron-sputtering” Ti-50Al-10Cr. Queste leghe sono in grado di proteggere in modo eccellente il TiAl dall’ossidazione a 800-1000°C, grazie alla formazione di un film aderente e continuo di allumina su tutta la superficie, che non subisce variazioni dopo numerosi cicli di ossidazione (Fig.5.10).

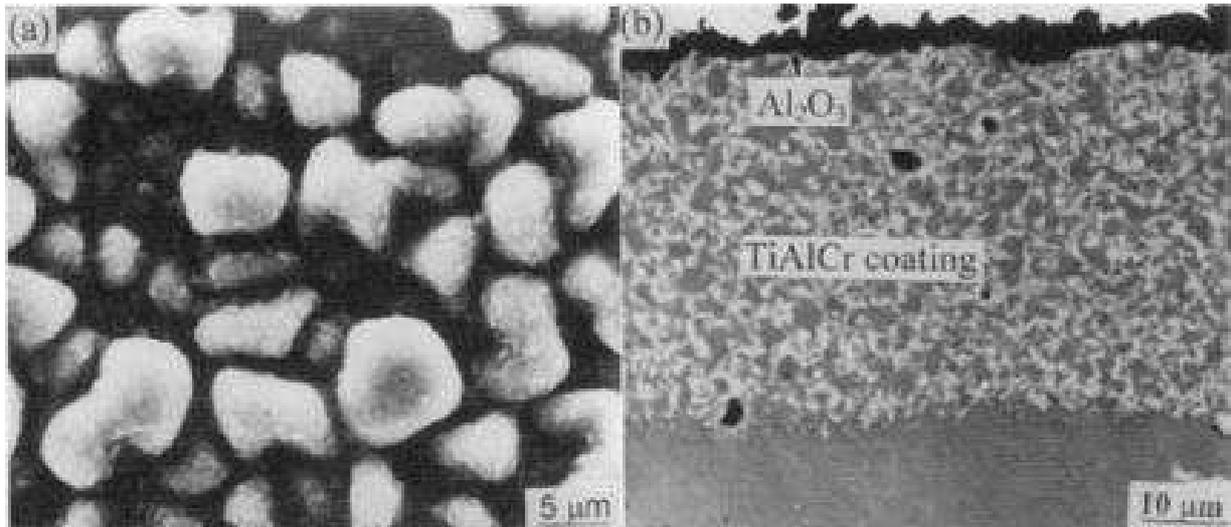


Figura 5.10 - Morfologia superficiale (a) e sezione trasversale della microstruttura (b) di TiAl rivestito con TiAlCr dopo 100 cicli di ossidazione a 1000°C.

Tra tutti i rivestimenti possibili quelli del tipo Ti-Al-Cr mostrano i coefficienti di espansione termica più vicini a quelli delle leghe TiAl ($\alpha_{\text{Ti-50Al-10Cr}} = 13.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) oltre a presentare, come ovvio, composizioni più simili. Le suddette prerogative, in aggiunta alla particolare microstruttura delle leghe Ti-Al-Cr, caratterizzata dalla presenza delle cosiddette fasi di Laves circondate da γ -TiAl, garantiscono ottime proprietà di compatibilità meccanica e chimica con il substrato, riducendo l'incidenza di cricche nel rivestimento. L'eccellente compatibilità comporta anche una modesta tendenza alla interdiffusione (peraltro limitata al cromo) all'interfaccia rivestimento-substrato.

Cap.6: Rivestimenti nanostrutturati a base Ti-Al-Si

6.1 Applicazioni nelle lavorazioni ad alta efficienza

Attualmente, le lavorazioni in assenza di lubrificante sono possibili soltanto su materiali di media durezza e spesso in particolari condizioni (velocità di taglio, avanzamenti, giri motore moderati).

Per quanto riguarda lo stampaggio a secco, al momento le applicazioni industriali sono limitatissime e la maggior parte delle operazioni (estrusione, trafilatura, imbutitura profonda, tranciatura) può essere effettuata soltanto in presenza di lubrificante o, laddove sia possibile, in condizioni di lubrificazione MQL (Minimum Quantity Lubrication).

Un' analisi dei prodotti presenti sul mercato porta all' individuazione di una criticità: non esiste attualmente un materiale e/o coating a basso costo ottenibile su scala industriale che presenti proprietà superiori rispetto ai due superabrasivi (superduri) per eccellenza: il diamante e il nitruro di boro cubico o CBN. Il diamante ha la pesante limitazione di non poter essere utilizzato sui materiali ferrosi (per la ben nota incompatibilità chimica) e il CBN presenta ancora dei costi troppo elevati per essere utilizzato in modo intensivo. In conclusione sembrerebbe mancare un prodotto che presenti una stabilità chimica e una durezza tali da lavorare a secco e in condizioni di alta velocità in modo efficiente su materiali ferrosi e non ferrosi a difficile lavorabilità. Tali tipologie di lavorazione richiedono materiali con un basso coefficiente di attrito e con una elevata stabilità chimica in temperatura. La prima caratteristica serve a ridurre i fenomeni di attrito e quindi il calore sviluppato nella zona di taglio, mentre la seconda proprietà è utile per garantire l' integrità del rivestimento in presenza di usura termica ad elevata temperatura (ossidazione, fenomeni diffusivi all' interfaccia utensile/materiale lavorato).

Elevate velocità di taglio e assenza di lubrificazione sono entrambe condizioni che richiedono agli utensili impiegati una temperatura massima di utilizzo il più elevata

possibile. Si deve però tener conto che in condizioni di high speed cutting la velocità di asportazione del truciolo è tale da superare la velocità di trasferimento del calore (ogni fenomeno fisico ha una sua inerzia) e quindi la dinamica del processo di taglio dovrebbe, almeno in parte, compensare i fenomeni di surriscaldamento generati all'interfaccia. Le temperature in gioco sono comunque elevate e una buona stabilità chimica rimane un fattore chiave per il buon funzionamento dell'utensile. Da questo punto di vista, i ceramici sono tra i materiali chimicamente più inerti. I rivestimenti **nanocompositi** sviluppati sono a base ceramica e uniscono all'elevata resistenza all'ossidazione una notevole stabilità chimica e una forte resistenza alla ricristallizzazione. Tali proprietà li rendono sicuramente adatti a sopportare gli stress termici indotti dall'eliminazione del lubrificante.

L'evoluzione della tecnica di deposizione di film multistrato ha portato allo sviluppo di rivestimenti a nano-strati: in questo caso lo spessore di ogni singolo strato depositato è dell'ordine di qualche decina di nanometro. Tali rivestimenti sono in genere costituiti da 20 – 30 strati e presentano rispetto ai coating standard multistrato a base alluminio durezza e tenacità superiori.

I rivestimenti nanocompositi a base ceramica possono essere considerati una tecnologia adatta al raggiungimento degli ambiziosi obiettivi di lavorazione ad alta velocità e a secco di materiali difficult-to-cut. Presentano, infatti, notevoli proprietà meccaniche (durezza elevatissima e comportamento a frattura che si avvicina ai materiali duttili) e buone proprietà funzionali (alta conduttività elettrica, conduttività termica elevata, sintesi di strutture ad elevata efficienza), che consentirebbero di lavorare in modo efficiente materiali difficult-to-cut sia ferrosi e sia non ferrosi.

6.2 Proprietà caratteristiche dei rivestimenti nano compositi

I rivestimenti nanocompositi in esame sono costituiti da una matrice ceramica primaria nella quale è uniformemente dispersa una fase secondaria di dimensioni nanometriche. I nanocristalli hanno in genere una dimensione tra i 3 e i 10 nm, mentre lo spessore dell'interfaccia è in genere inferiore ad 1 nm.

Le classificazioni fornite dalla scienza dei materiali collocano questa tipologia di nanocompositi tra gli "inter-type", nei quali la fase nanometrica dispersa si trova al bordo dei grani della fase principale. Tale struttura conferisce al coating a temperatura ambiente una resistenza meccanica e una tenacità a frattura da 2 a 5 volte superiore rispetto ai materiali monolitici.

Le composizioni adottabili sono molteplici, ma al momento le più promettenti sembrano essere quelle indicate in Tabella:

| MATRICE CERAMICA PRIMARIA | FASE NANOMETRICA SECONDARIA |
|--------------------------------|-----------------------------|
| $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | TiN |
| $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | W_2N |
| $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | VN |
| SiN_x | (TiAl)N |
| BN | TiN |

Le molteplici sperimentazioni eseguite sul sistema ternario Ti-Si-N hanno permesso di individuare le fasi indicate in Tabella, per le quali è stato possibile ottenere durezze superiori ai 50 GPa (superdurezza), elevata tenacità a frattura, modulo elastico superiore a 450 GPa e recupero elastico superiore all' 80%.



Fig. 6.1 – Esempi di nanostrutture analizzate al TEM

La superdurezza, in particolari condizioni, è dovuta alla formazione di fasi nanocomposite costituite da cristalli di dimensioni così piccole da bloccare efficacemente la moltiplicazione e il movimento delle dislocazioni. Tale effetto è enfatizzato dalla forte adesione esistente all'interfaccia tra la matrice ceramica primaria e la fase nano metrica secondaria.

Come conseguenza risulta essere fortemente ostacolata la crescita di eventuali cricche, che per propagare nella matrice ceramica devono aggirare e superare i nano cristalli (*tenacizzazione per deflessione*).

Alla base di questo peculiare mix di proprietà vi è la capacità tecnologica di controllare i parametri di processo durante la deposizione e i relativi effetti sulla struttura in formazione.

In particolare, è stato dimostrato che la qualità dell'interfaccia matrice ceramica/fase nano metrica è un fattore determinante per il raggiungimento delle proprietà volute.

In Fig.6.2 è visibile un'altra micrografia ottenuta al Microscopio Elettronico in Trasmissione, nella quale sono chiaramente visibili i nano cristalli di TiAlN uniformemente rivestiti da un sottile film di Si₃N₄.

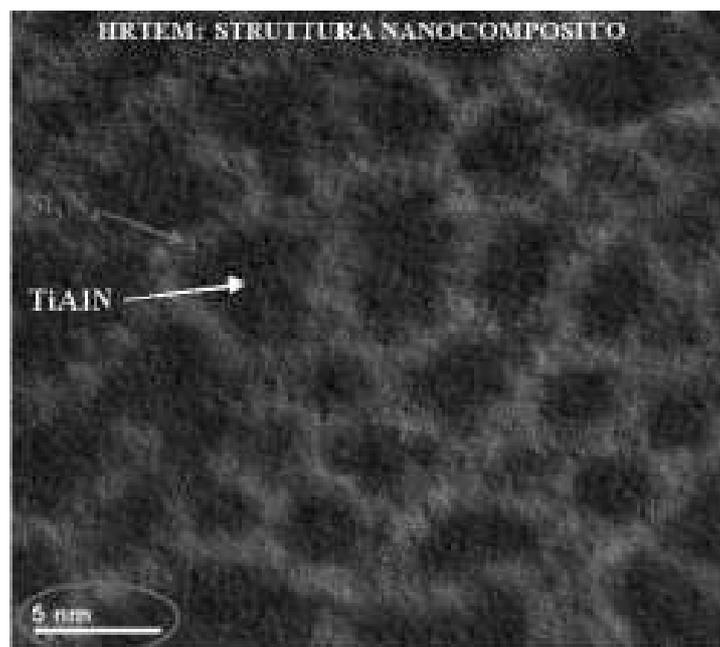


Fig. 6.2 – Microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione di un rivestimento nanocomposito (TiAlN + Si₃N₄)

Oltre alle proprietà meccaniche, i rivestimenti nanocompositi sviluppati hanno la caratteristica peculiare di resistere a temperature di esercizio estremamente elevate.

In Fig.6.3 si può osservare come la durezza misurata a 1100°C per un rivestimento nanostrutturato del tipo Al-Ti-Si-N sia ancora pari a 3000 – 3500 HV. Tale è la durezza a temperatura ambiente dei migliori coating PVD.

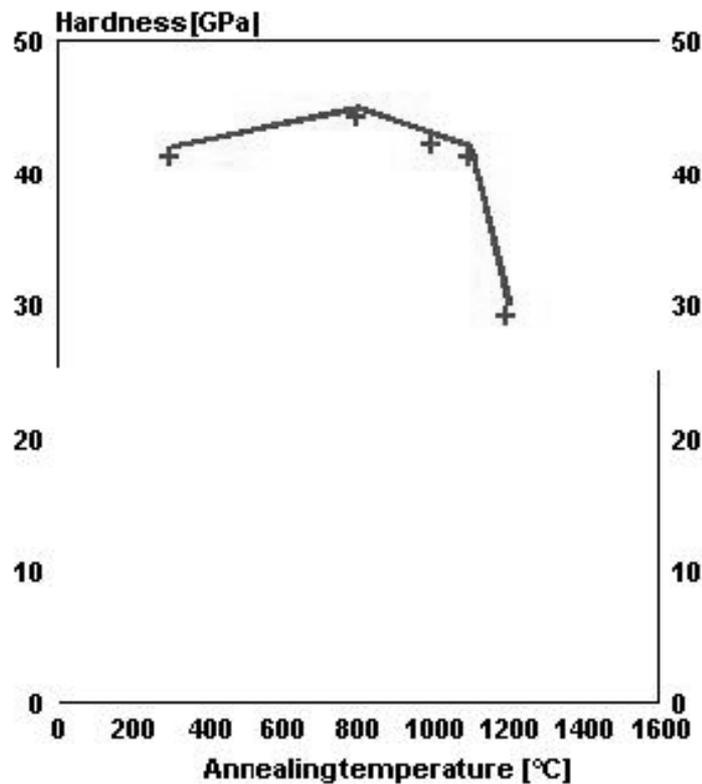


Fig. 6.3 – Influenza della temperatura sulla durezza di un coating nanostrutturato Al-Ti-Si-N.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il coefficiente di attrito risulta paragonabile ai coating autolubrificanti (a base MoS₂ e WC/C). Tali caratteristiche, unitamente alla elevata tenacità a frattura, implicano una maggiore resistenza all'usura abrasiva.

In Fig.6.4 è riportato un confronto della finitura superficiale di coating micro strutturati e del nanostrutturato AlTiSiN. Come si può osservare, la finitura superficiale di quest' ultimo è notevole.

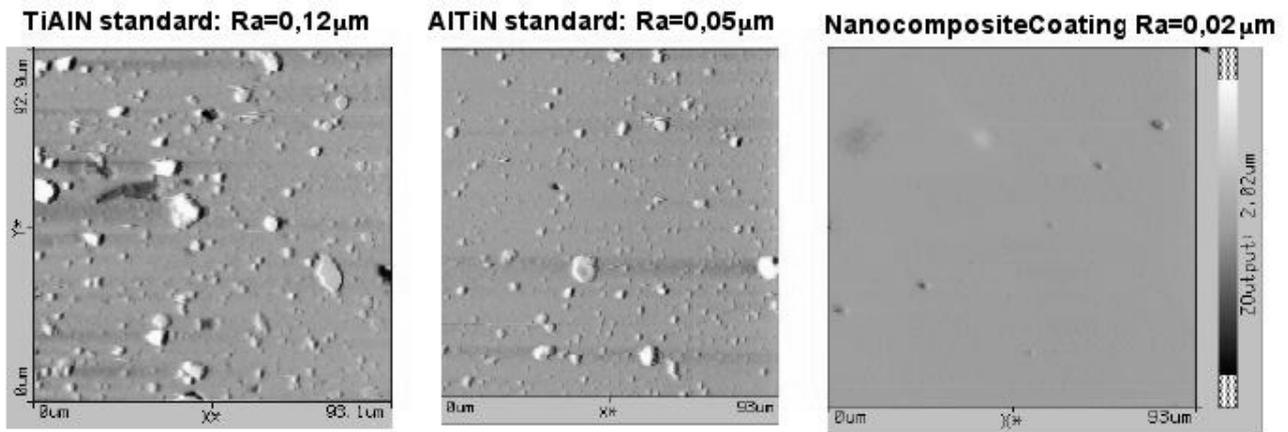


Fig. 6.4 – Analisi AFM della finitura superficiale di coating antiusura PVD

Un'altra proprietà in più dei rivestimenti nanocompositi è la versatilità di progettazione, che consente di formulare composizioni chimiche specifiche a seconda delle esigenze applicative. L'esperienza ha già mostrato, ad esempio, che il coating matrice SiN_x/fase nanometrica (TiAl)_N fornisce una maggiore vita utensile ad alte velocità di taglio, mentre il rivestimento matrice BN/fase nanometrica TiN si comporta meglio a velocità più moderate. Di conseguenza, quest'ultimo sarà più adatto alle operazioni di stampaggio a secco, dove l'usura abrasiva è dominante, mentre, laddove sia importante un'elevata resistenza all'ossidazione, sarà più adatto il primo rivestimento (asportazione di truciolo a secco e ad alta velocità).

Esistono altre soluzioni che possiedono i requisiti per lavorare in condizioni di alta velocità e a secco, ma con alcune controindicazioni. I coating nanostratificati, ad esempio, raggiungono durezza superiori ai mostrati, ma non sono ancora stati superati valori di 40-50 GPa. Inoltre la loro deposizione introduce variabili in più nel processo di deposizione, poiché ogni singolo strato deve essere ottenuto da una differente sorgente.

Un'altra possibile soluzione è il progressivo incremento della resistenza a ossidazione dei coating a base TiAlN. È sicuramente una strada attuabile, ma si deve tener conto che sembra difficile superare durezza di 30 GPa, poiché ad elevata temperatura gli stress residui di compressione possono rilasciarsi con un conseguente infragilimento.

Sono prodotti di estremo interesse, ad esempio, anche i multilayer costituiti da materiali di natura diversa, quali ad esempio strati alternati di film duro/film autolubrificante oppure film duro/film resistente all'ossidazione (es. $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Tuttavia non raggiungono i valori di durezza riscontrati nei rivestimenti nanocompositi. L'applicazione dei rivestimenti nanocompositi come film antiusura per utensili da taglio e per stampi trova quindi una sua valida giustificazione. L'inerzia chimica e termica, unitamente alle spiccate proprietà meccaniche, potrebbero costituire finalmente il mix di caratteristiche necessario per garantire all'utensile (o allo stampo) una vita utile sufficiente in operazioni a secco e ad alta velocità anche su materiali difficult-to-cut.

Sono stati ottenuti ottimi risultati anche nella lavorazione di materiali per stampi.

6.3 Analisi performanti e confronto

Gli esempi che seguono non vogliono essere esaustivi, ma descrivere alcuni dei casi più significativi analizzati. In Fig.6.5 è riportato un grafico relativo alla foratura a secco di un acciaio per stampi (HRC=52).

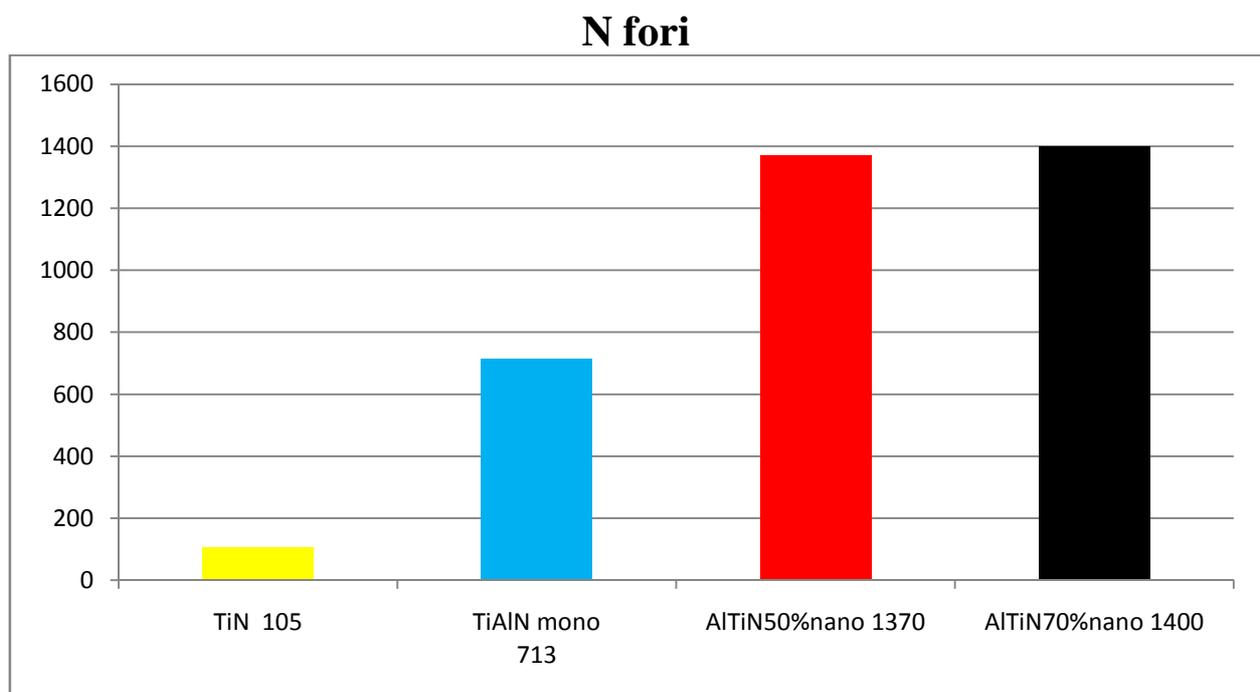


Fig. 6.5 – Foratura di acciai per stampi

Il materiale è stato lavorato utilizzando due diverse versioni del rivestimento Al-TiN. La linea rossa è relativa al rivestimento nella sua versione standard micro strutturata (50% di alluminio), mentre la linea nera si riferisce allo stesso rivestimento ottimizzato aumentando la percentuale di alluminio fino al 70% e deposto nella versione nanolayer (ciascuno degli strati ha uno spessore dell'ordine di qualche decina di nanometri).

L'applicazione di rivestimenti nanostrutturati per la fresatura di acciai per lavorazioni a freddo è stata effettuata confrontando diverse versioni sia del rivestimento AlTiN e sia del rivestimento nanocomposito AlTiSiN. Nel grafico in Fig.6.6 il comportamento dei rivestimenti è valutato misurando la lunghezza fresata.

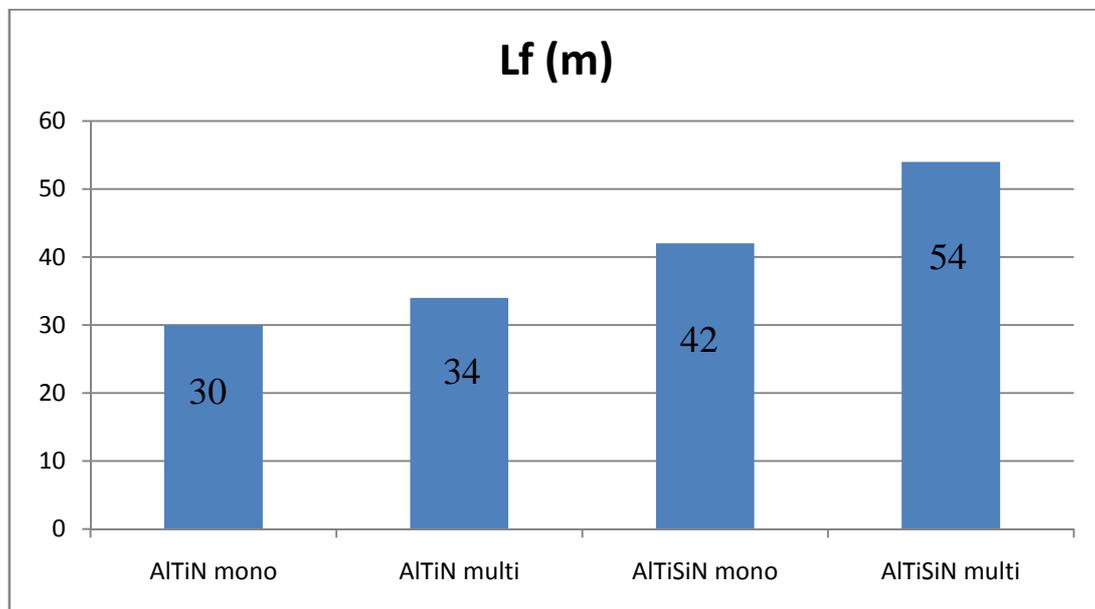


Fig. 6.6 – Fresatura di acciai per lavorazioni a freddo

Per quanto riguarda i coating utilizzati, in posizione 1 è riportato il comportamento di un rivestimento Al-TiN (70% di alluminio) monolayer, mentre in posizione 2 lo stesso rivestimento è prodotto nella versione nanolayer.

In posizione 3 si ha il rivestimento nanocomposito Al-Ti-SiN ottenuto graduando in modo funzionale il contenuto di alluminio a partire dal substrato fino alla superficie.

In posizione 4 il coating Al-Ti-Si-N nanocomposito è prodotto nella versione multilayer.

L'analisi dell'usura delle frese permette di effettuare le seguenti considerazioni:

- la famiglia di rivestimenti Al-Ti-Si-N consente una vita utile dell'utensile superiore ai rivestimenti di tipo Al-TiN;
- la presenza di una struttura multilayer è benefica al fine di incrementare la tenacità del rivestimento e quindi la sua resistenza all'usura.

In Fig.6.7 sono invece riportati i risultati ottenuti durante la fresatura ad alta velocità di leghe di titanio (Ti_6Al_4V), tipicamente utilizzate nel settore aeronautico e aerospazio.

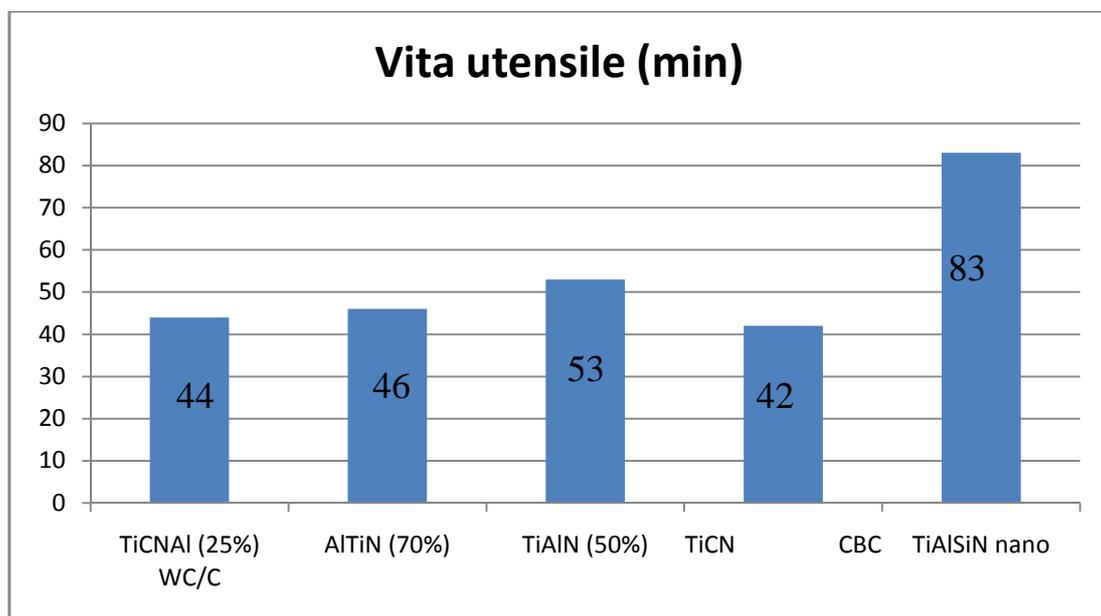


Fig. 6.7 – Fresatura ad alta velocità di leghe di titanio (Ti_6Al_4V)

La sessione di prove si è svolta in condizioni di laboratorio controllate e ha permesso di raggiungere una velocità di taglio di 250 m/min, estremamente elevate per la tipologia di materiale considerato.

Il grafico riporta in ascissa le prestazioni relative ai diversi rivestimenti utilizzati, mentre in ordinata si è indicata la vita utile dell'utensile (fresa in metallo duro). Anche in questa applicazione si può osservare come l'utilizzo del rivestimento nanocomposito TiAlSiN abbia consentito di realizzare una vita utile dell'utensile nettamente superiore rispetto alle già ottime qualità di coating con cui lo si è confrontato: TiAlCN (25% di alluminio), AlTiN (70% di alluminio) e TiAlN

(50% di alluminio). Nel grafico si può osservare come l'utilizzo di top layer autolubrificanti (WC/C e CBC) non abbia modificato le performance dei coating considerati.

Conclusioni

I rivestimenti nanocompositi rappresentano una delle nuove frontiere nel campo dell'ingegneria delle superfici e hanno consentito di migliorare notevolmente le prestazioni di utensili e stampi realizzati in substrati tradizionali (acciai, metalli duri, etc.). Potenzialmente tali rivestimenti possiedono caratteristiche meccaniche e chimiche tali da essere utilizzati per la lavorazione sia di materiali ferrosi e sia non ferrosi, unendo ad una durezza prossima a quella del diamante, elevata tenacità a frattura e una resistenza all'ossidazione oltre gli 800°C.

Tali caratteristiche, solitamente intrinsecamente incompatibili, sono state realizzate per la prima volta in un materiale massivo, grazie allo sviluppo di un processo PVD completamente innovativo, che consente un controllo puntuale della composizione chimica e delle caratteristiche in situ del rivestimento depositato.

Cap.7: Controllo qualità rivestimenti PVD

Per garantire una produzione di rivestimenti PVD di elevatissima qualità e per assicurare una costanza di qualità più elevata possibile nel tempo è molto importante mettere a punto un sistema di controllo qualità dei rivestimenti prodotti più accurato e sistematico possibile.

Le metodologie di controllo prevedono l' utilizzo di 3 prove:

- **La prova calotest**
- **La prova Mercedes-Benz**
- **Lo scratch-test**

sul provino consistente in un disco di acciaio super-rapido temprato ($H > 60 \text{ HRC}$) con diametro $\Phi = 10\text{mm}$ e spessore $s = 5\text{mm}$.

7.1 Prova Calotest

Con la prova **Calotest** è possibile controllare in modo molto accurato lo spessore del riporto. Si pone il provino a contatto con una sferetta $\Phi = 20 \text{ mm}$, interponendo fra i 2 corpi una sospensione di diamante con granulometria 1 mm . La sfera, ruotando a velocità predefinita, genera per attrito un' impronta sul provino ricoperto. Lo spessore di ricopertura (S) ottenuto è stimato valutando l' impronta tramite misure al microscopio

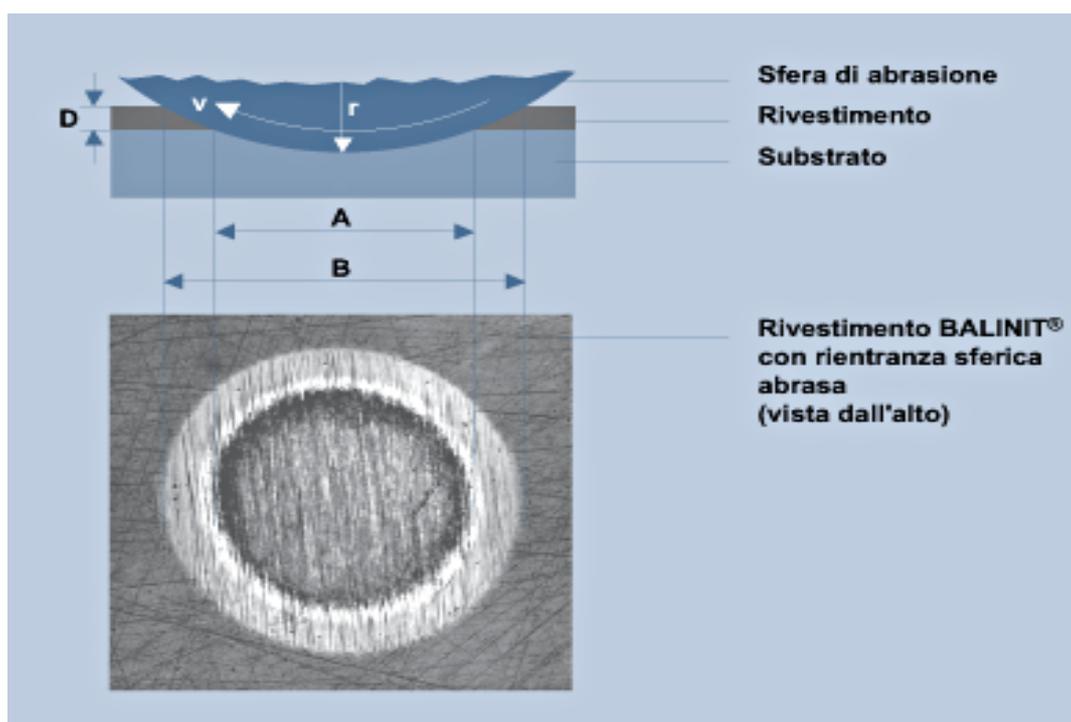
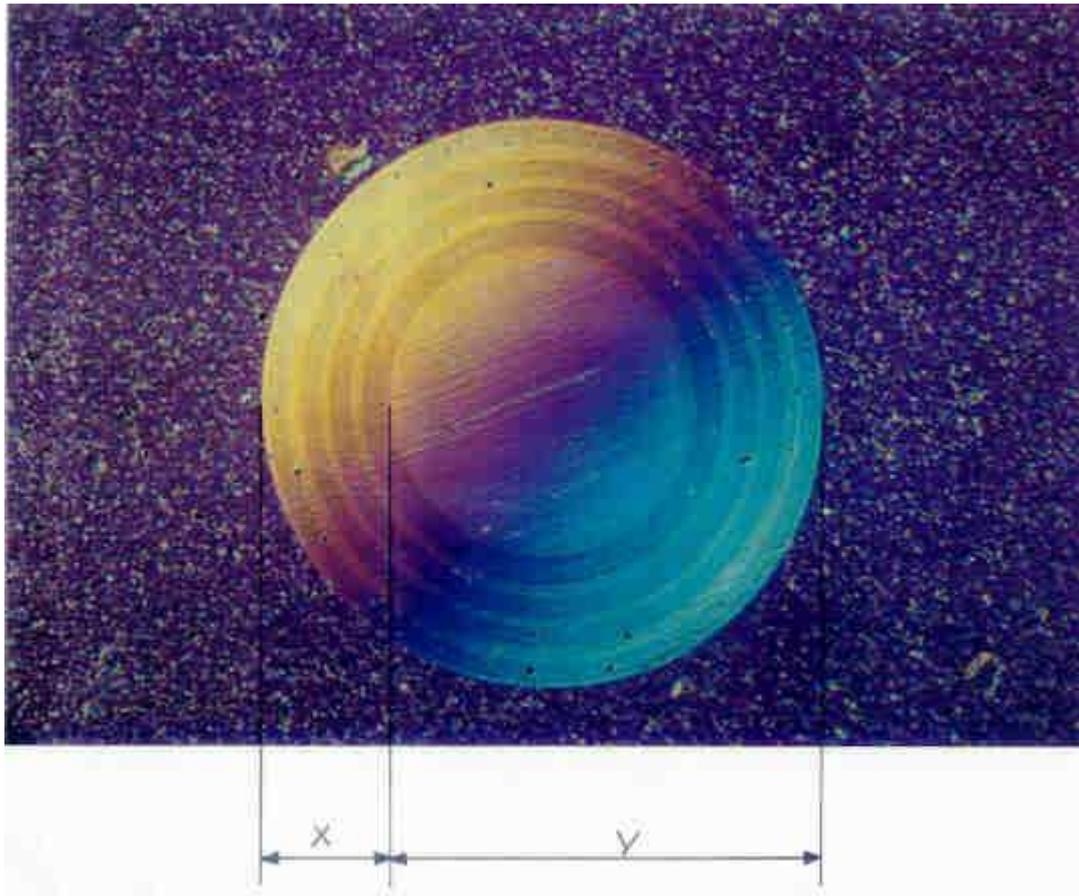


Fig. 7.1 – Schematizzazione impronta calotest su provino rivestito: il materiale abrasivo (polvere di diamante) è più duro del rivestimento protettivo e ne comporta la rimozione, tanto da rendere visibile il substrato.



$$S = (x*y) / \Phi_{\text{sfera}}$$

| Misura rilevata | Tolleranza ammessa |
|-----------------|--------------------|
| 0 – 1.5 | +/- 0.3 |
| 1.6 – 2.5 | +/- 0.4 |
| 2.6 - 4 | +/- 0.5 |
| 4.1 - 6 | +/- 0.7 |
| Oltre 6.1 | +/- 1.0 |

7.2 Prova Mercedes-Benz

La prova **Mercedes – Benz** è un test di adesione. Con tale prova è possibile controllare soprattutto il grado di aderenza del rivestimento sul substrato e la qualità dei film depositati con particolare riferimento alla tenacità dello strato. Sul provino ricoperto viene creata un impronta HRC (cono in diamante 120° / carico 150 kg), che successivamente verrà valutata al microscopio (ingrandimento 50X, 100X). La

valutazione deve stimare l' entità della sfogliatura del riporto ai bordi dell' impronta, definendo un grado di adesione per confronto con valori tabulati.

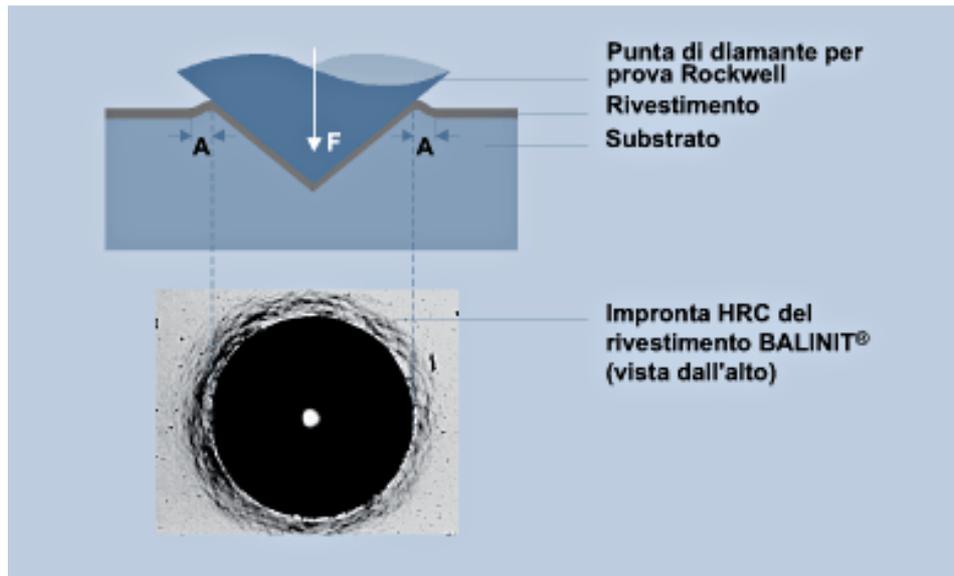


Fig. 7.2 – Impronta Rockwell effettuata con penetratore a cono di diamante (HRC)

Table Top Nanoindentation Tester (TTX)



Il Table Top Tester è particolarmente indicato alla misura delle proprietà meccaniche di materiali per indentazione strumentata. Può essere utilizzato per la determinazione delle proprietà meccaniche di film sottili e di campione massivi (bulk). Proprietà come la nanodurezza e il modulo elastico possono essere determinate per qualsiasi

tipo di materiale, soffice, duro, fragile o duttile. È possibile determinare la durezza di inculsioni, segregazioni bordo grano, etc. Il principio di funzionamento è il seguente: una punta di diamante (indenter) viene spinta nel campione perpendicolarmente alla superficie applicando un carico crescente fino al valore predefinito. Il carico viene poi diminuito fino a quando si ottiene un rilassamento parziale o completo del materiale. La risultante curva carico/profondità è quindi usata per calcolare le proprietà meccaniche, quali la durezza e il modulo elastico o di Young.

Caratteristiche tecniche dello strumento

- Carico massimo 500 mN
- Risoluzione in forza 0.04 μ N
- Profondità massima 200 μ m
- Risoluzione in profondità 0.04 nm

Modalità di misura :

- indentazione semplice
- indentazione con parametri personalizzati
- multi-cicli progressivi per prove di fatica

Sulla base di differenti prove sono state stabilite alcune relazioni tra le incrinature dello strato rivestito al bordo dell' impronta, l' aderenza del rivestimento e il successivo rendimento in produzione del pezzo rivestito. In base a questa esperienza è stata stabilita una procedura di controllo con la quale è possibile correlare visivamente le incrinature e la qualità dello strato attraverso una tabella di classificazione delle impronte ottenute. I risultati ottenuti nella tabella sono stati ottenuti su pezzi di durezza minima di 61/62 HRC e con uno spessore massimo di rivestimento di 5 μ m. I valori di adesione accettati sono i numeri 1 e 2.

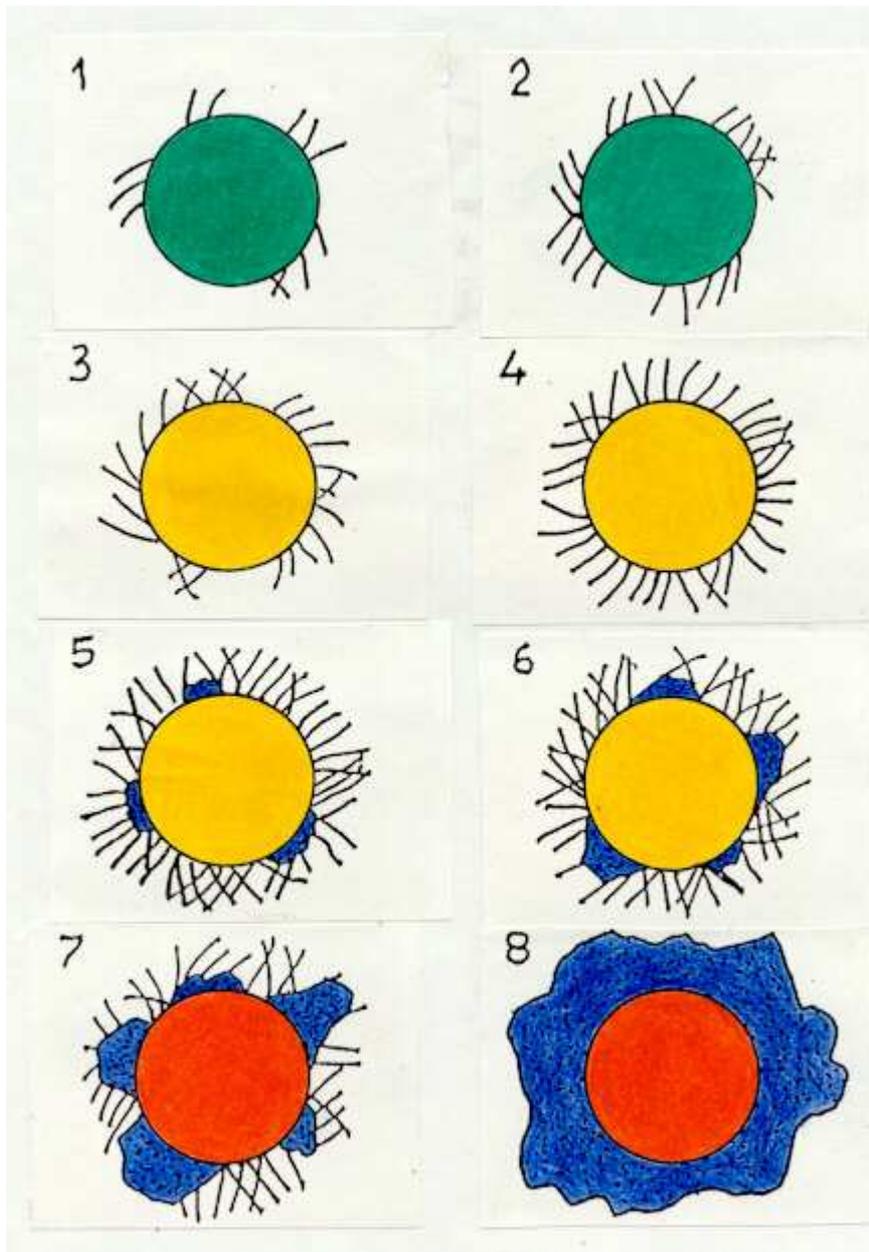


Fig. 7.3 - La figura mostra la tabella visiva delle impronte ottenute: dalla posizione numero 1 alla numero 4 sono presenti cricche, dalla numero 5 si vede l' inizio del distacco dello strato adesivo

La funzione tenacità-durezza può essere variata in maniera ottimale agendo:

- Sulla struttura del film;
- Sulla sua composizione;
- Sui parametri di deposizione;
- Sul controllo magnetico della sorgente ad arco.

Una particolarità dei rivestimenti performanti è il basso livello di stress interno degli strati depositati. Ciò rende possibile la deposizione di film con spessore superiore ai canonici $3/4 \mu\text{m}$ generalmente prodotti senza il rischio di cricche. Il più spesso strato di TiN depositato su utensili e stampi in HSS e metallo duro ha raggiunto i $20 \mu\text{m}$, anche se non ci sono limitazioni di base del processo per eseguire deposizioni con tempi e spessori maggiori. Il livello di basso stress interno dei rivestimenti è stato raggiunto riducendo lo stress all' interfaccia substrato-deposito con l' utilizzo di adeguati strati di transizione, ed ottimizzando i parametri di deposizione e il controllo dell' arco durante il processo di deposizione. In particolare non vengono utilizzati gas inerti come l' argon che incrementando in modo considerevole il livello di stress interni e conseguentemente limitano lo spessore degli strati.

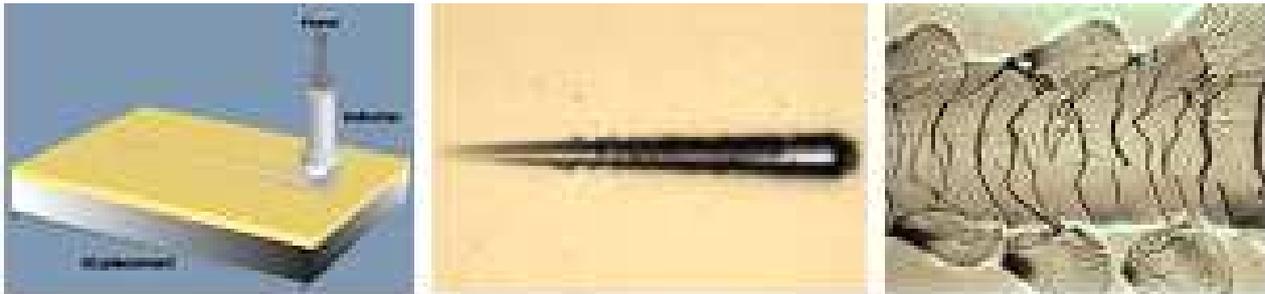
7.3 Scratch-test

Lo **scratch-test** è un test di rugosità. Tramite un penetratore conico o piramidale, soggetto a forza costante, viene scalfita la superficie rivestita mentre viene monitorata la forza tangenziale. Il vincolo adesivo e la forza di fatica tangenziale determina il lavoro totale creato dalla forza di attrito. Il coefficiente di attrito viene determinato dal rapporto tra la forza tangenziale e quella normale.

Revetest Xpress (1N - 200N)



Gli scratch-tester sono strumenti dedicati alla caratterizzazione delle proprietà meccaniche di film sottili e ricoprimenti, quali l'adesione, la deformazione e la rottura. La capacità degli scratch tester di caratterizzare i sistemi film/substrato e di quantificare parametri quali la forza d'attrito e l'adesione, usando vari metodi complementari li rendono strumenti preziosi per la ricerca, lo sviluppo e il controllo qualità.



La tecnica consiste nella creazione di un graffio sul campione in esame ottenuto con una punta. Il materiale della punta (di solito diamante o carburo di tungsteno) è guidato sulla superficie con carico costante, incrementale o progressivo. A un certo carico critico la superficie si segna, a un altro il film di ricoprimento comincia a rompersi e a un terzo cede completamente. I carichi critici sono rilevati in modo molto preciso per mezzo o di un sensore acustico o attraverso l'osservazione di un microscopio ottico incorporato. I valori dei carichi critici sono utilizzati per quantificare le proprietà di adesione di diverse combinazioni film/substrato. Oltre all'emissione acustica, gli scratch tester misurano la forza normale applicata, la forza tangenziale (attrito) e lo spessore di penetrazione. Questi parametri forniscono una caratterizzazione specifica del sistema substrato-film.

Caratteristiche tecniche dello strumento

- Range di forze 1N – 200N
- Metodo di scratch con punta di diamante (raggio di curvatura 200 μm)
- Attuatore di forza controllato a retroazione

Cap.8: Valutazione qualità superficiale utensili

Oggetti in esame

Vengono esaminate tre punte da trapano in carburo cementato (metallo duro) aventi medesime geometrie e dimensioni. Una punta non viene rivestita, la seconda viene pre-trattata e rivestita tramite riporto *Ti-Al-Si-N*, la terza sempre rivestita e già utilizzata in lavorazione.

Procedura operativa

Da ciascun utensile viene tagliata una piccola sezione perpendicolarmente alla lunghezza dell' asse ed approssimativamente vicino all' estremità della punta (3-5 mm dalla sommità). Il campione estratto viene quindi fissato tramite una sostanza epossidica e preparato per rivelare il rivestimento e l' interfaccia con il carburo così come la microstruttura del substrato in sezione. Prima di essere sottoposti ad analisi, tutti i campioni vengono puliti in bagni ad ultrasuoni usando prima acetone e poi etanolo.

Analisi

Le punte vengono studiate per quanto riguarda la rugosità superficiale, la microstruttura, la qualità del rivestimento, la qualità superficiale ed il meccanismo di usura avvalendosi di un profilometro ottico (OP), di un microscopio a scansione elettronica (SEM), a forza atomica (AFM), e di uno spettroscopio a dispersione di energia (EDS). Al fine di misurare la rugosità superficiale viene utilizzato il profilometro ottico. In confronto con l' usuale profilometro a punta di incisione, lo strumento OP utilizza luce bianca ed interferometria per descrivere e misurare la rugosità di una superficie. Tale tecnica ha la stessa funzione della luce bianca focalizzata del microscopio. Uno specchio trasparente viene posto nella traiettoria del fascio allo stesso modo del campione da analizzare. Metà della luce raggiunge il provino, mentre metà di essa viene riflessa per colpire uno specchio perfetto. In seguito i fasci di luce provenienti dal campione e dallo specchio perfetto, vengono

riflessi indietro e raccolti da un rivelatore. Se la superficie del campione è sconnessa, viene creata una struttura interferenziale che viene utilizzata per determinare i picchi e gli avvallamenti della micrografia superficiale. Il potere risolutivo della misurazione è determinato da quale oggetto viene indagato. Ad esempio, se la misurazione interessa un normale utensile affilato il quale presenta solchi o scanalature in un range di profondità pari a 1-10 μm , viene impiegato un obiettivo che permette di misurare un' area superficiale di dimensione approssimativa 200 μm X 200 μm . Per ottenere un credibile valore statistico della rugosità (Ra ed Rz), occorre indagare almeno 3 diverse aree per ogni provino.

8.1 Analisi AFM

Microscopio a forza atomica (“Atomic Force Microscopy”)

La microscopia a forza atomica è una tecnica in grado di ricostruire un'immagine tridimensionale della superficie del solido in esame, con risoluzione verticale che può arrivare al di sotto di 1 nm. La sua principale applicazione consiste nell'indagine della morfologia superficiale su scala atomica di un campione. Un'apposita sonda, costituita da una punta microscopica con un raggio di curvatura alla sua estremità di una decina di angstrom, viene applicata all'estremità di una barretta flessibile (cantilever) di nitruro di silicio lunga qualche centinaio di micron. Questa sonda viene sottoposta alle forze che si originano dall'interazione con la superficie del campione quando viene fatta muovere lungo un percorso di scansione predefinito, che inducono delle deflessioni sulla barretta che vengono registrate e permettono di risalire alla morfologia superficiale.

È possibile operare secondo due metodologie principali: “Modalità di Contatto” oppure “Modalità di Non - Contatto”. Nel primo caso la sonda e il campione sono in contatto e vengono misurate le forze di Van der Waals repulsive interagenti fra i due. In questo caso sono presenti altre due forze: una forza di capillarità, dovuta al sottile strato d'acqua che ricopre il campione derivante dall' umidità atmosferica, e la forza

esercitata dallo stesso cantilever. In questa modalità operativa la forza totale esercitata sul campione varia da 10^{-8} N a 10^{-6} N.

Nel secondo caso sonda e campione sono tenuti a una distanza compresa fra 50 e 100 Å e vengono rilevate le forze attrattive di Van der Waals interagenti fra i due corpi. Sono misurate in questo caso forze dell'ordine di 10^{-12} N e sono pertanto richiesti sistemi di rivelazione estremamente sensibili.

La modalità in non - contatto è particolarmente indicata qualora si vogliano analizzare campioni che potrebbero essere alterati dal contatto con la punta. Nel caso di campioni rigidi i due modi di operare dovrebbero fornire risultati equivalenti. Tuttavia, quando il campione è coperto da un sottile strato d'acqua (dovuto all'umidità atmosferica), se è utilizzata la modalità in contatto la punta penetrerà attraverso il liquido e rileverà l'immagine della superficie del campione mentre in non - contatto sarà registrata l'immagine dello strato d'acqua superficiale.

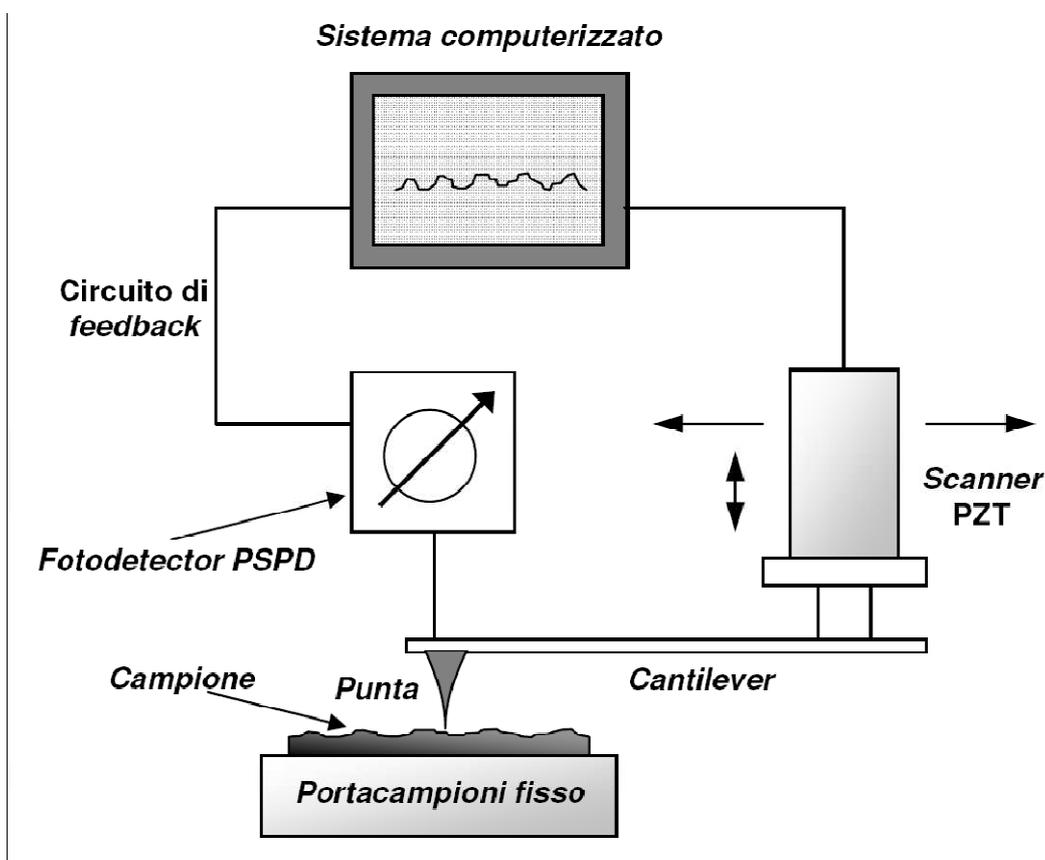


Fig. 8.1 - Rappresentazione schematica dell'apparato di misura AFM

Il principio di funzionamento dello strumento in modalità di contatto può essere descritto con l'ausilio della figura 8.1: un raggio luminoso emesso da un laser a diodo viene riflesso dal cantilever su un fotodetector sensibile alla posizione (PSPD). Quando il cantilever a contatto col campione si flette per effetto della topologia superficiale, la posizione dello spot laser sul PSPD si sposta e tale spostamento fornisce una misura di quanto si è piegato il cantilever. Il segnale di deflessione viene confrontato con un segnale di riferimento da un sistema elettronico che genera un segnale di feedback da inviare allo scanner. Lo scanner è il cuore del sistema, è costruito da un complesso di cristalli piezoelettrici (di solito ceramici a base di titanato e zirconato di piombo e lantanio, PZT), per i quali l'applicazione di una tensione agli estremi degli stessi è seguita da una distorsione del reticolo cristallino, e dalla conseguente variazione di dimensioni del cristallo stesso. Tale variazione si mantiene praticamente lineare entro un'ampia finestra di potenziali e questo consente un accuratissimo movimento della punta nelle tre dimensioni. In base al segnale ricevuto, lo scanner alza o abbassa la punta in modo da mantenere costante la deflessione del cantilever. Il movimento dello scanner quindi avviene in corrispondenza alla variazione di morfologia del campione e il segnale di feedback può essere allora utilizzato per generare un'immagine della superficie del campione.

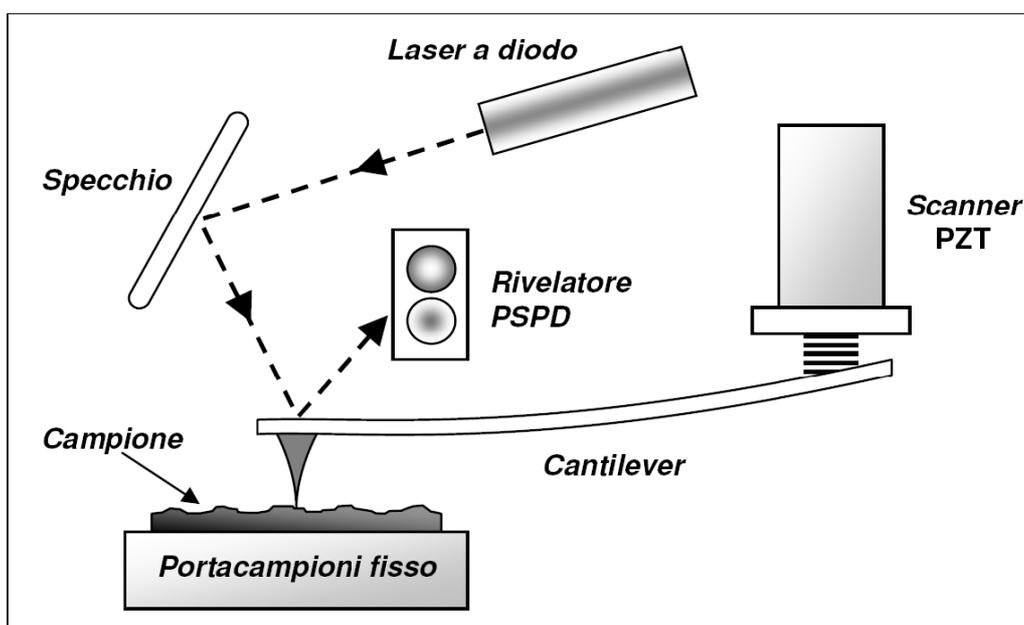


Fig. 8.2 - Componenti del sistema di rivelazione della deflessione

Per la modalità in contatto lo strumento impiegato utilizza il metodo a forza costante (Fig.8.2). In tale metodo viene mantenuta costante la forza applicata sul campione mantenendo costante la deflessione del cantilever; in tal modo l'immagine è generata dal movimento dello scanner. Altri strumenti utilizzano un metodo ad altezza costante in cui, invece, la posizione dello scanner resta fissa e varia la deflessione del cantilever che viene direttamente utilizzata per costruire l'immagine della superficie. Il metodo a forza costante è generalmente più usato perché garantisce un miglior controllo dell'interazioni che si generano tra la punta ed il campione.

La modalità di non contatto, invece prevede l'oscillazione del cantilever attorno alla sua frequenza di risonanza. Una volta avvicinato al campione, la punta montata sul cantilever risente delle forze attrattive a lungo raggio esercitate dagli atomi del campione, che vengono tradotte in una variazione della frequenza di risonanza la cui rilevazione e interpretazione permette la traduzione in un particolare topografico.

Bisogna comunque prestare attenzione nell'interpretazione delle immagini registrate perché in entrambe le modalità sono sempre il risultato della convoluzione della morfologia della superficie con la geometria della punta della sonda. Pertanto, la geometria e le dimensioni della punta sono estremamente influenti sulla risoluzione dello strumento.

Le misure sono state condotte utilizzando un microscopio DME Dualscope XL® C-21 con scanner Dualscope agente sul cantilever, configurato con portacampioni fisso, capace di eseguire scansioni della superficie del campione con una dimensione massima di 50 x 50 μm e con risoluzione in altezza di 0,2 nm.

Nel corso delle analisi si è operato in aria, in modalità in contatto secondo un modulo di forza costante interagente fra punta e campione, dopo aver verificato che la superficie dei campioni non venisse alterata dall'interazione con la punta della sonda.

La punta (Fig.8.3) che è stata usata è del tipo piramidale in silicio, alta 15 μm e con raggio di curvatura < 10 nm. Il cantilever è lungo 450 μm .

Le immagini acquisite sono state registrate con un rateo di campionamento di 256 punti / riga e matrice di campionamento quadrata.

Lo strumento è stato collocato su uno stabilizzatore e durante le acquisizioni è stato ricoperto con un'apposita calotta di polimetilmetacrilato, allo scopo di isolarlo acusticamente dall'esterno.

Il software di gestione e controllo dello strumento DME SPM® permette anche l'elaborazione delle immagini e consente anche la correzione automatica degli errori dovuti alla geometria dello strumento (es. falsa curvatura del campione) e alle variazioni del rapporto segnale / rumore.

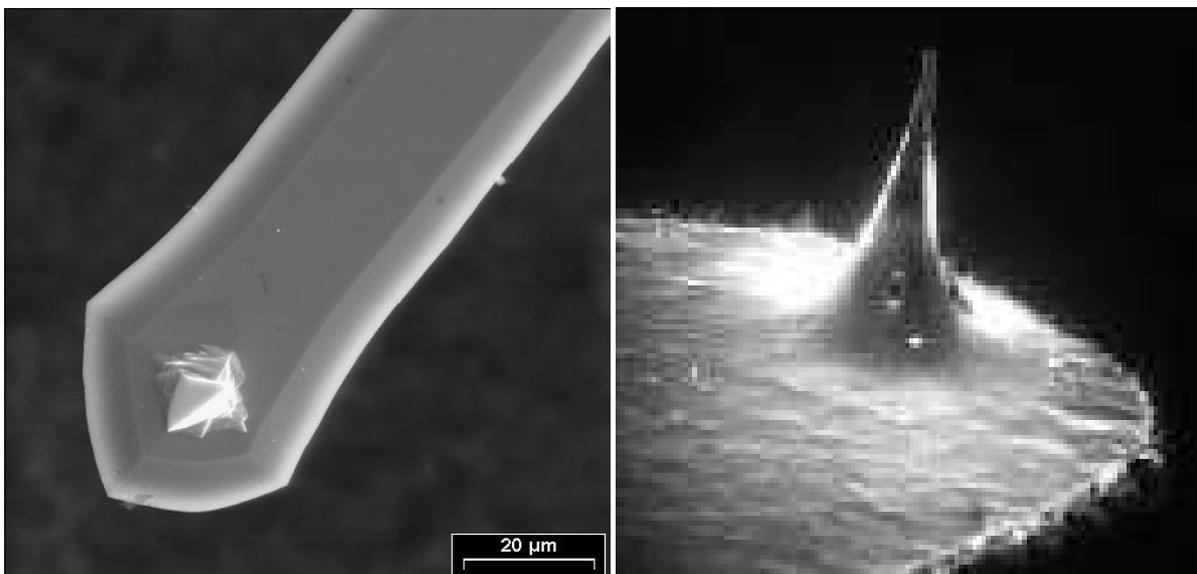


Fig. 8.3 - Immagine SEM di una punta piramidale e di una punta conica montate sul cantilever

8.2 Analisi SEM e EDS

La microscopia elettronica a scansione (SEM, acronimo di “Scanning Electron Microscopy”) è divenuta una tecnica di indagine tra le più moderne e all'avanguardia che trova applicazione in molti settori della scienza dei materiali.

In particolare mediante SEM è possibile investigare la morfologia superficiale dei film sottili in modo complementare all'AFM.

Il principio su cui si basa è quello di inviare un fascio di elettroni primari di intensità nota su di un campione conduttore e di raccoglierne, tramite adeguata scansione sull'area corrispondente all'ingrandimento selezionato dall'operatore, l'immagine bi-dimensionale e ingrandita della superficie stessa, convertendo in segnale, tramite

opportuni rivelatori, i diversi fenomeni risultanti (emissione di elettroni secondari, back-scattering di elettroni primari, catodoluminescenza, ecc.). Tali segnali vengono poi riprodotti su uno schermo catodico il cui pennello elettronico deve risultare in fase con quello della colonna del SEM, o, talvolta, vengono rielaborati mediante opportuni pacchetti software per ottenere dati chimici qualitativi o quantitativi. L'immagine che si ottiene è dotata di un'ottima profondità di campo (ovvero di un ampio intervallo di distanze attorno al fuoco dell'immagine, dove essa risulta ancora nitida poiché la sfocatura è impercettibile o comunque tollerabile), per cui si possono osservare in dettaglio le asperità superficiali, le caratteristiche morfologiche di un singolo elemento o cristallo e le cavità della superficie.

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento elettro-ottico, essenzialmente composto da una camera a vuoto e da un cannone elettronico che produce un sottile fascio di elettroni di elevata energia.

In grandi linee è costituito dalle seguenti parti essenziali (Fig.8.4):

- una sorgente di elettroni (in genere un filamento di tungsteno (W) o esaboruro di lantanio (LaB₆);
- un anodo verso cui sono accelerati gli elettroni, tramite una differenza di potenziale variabile tra 1 e 30 KV;
- due lenti elettromagnetiche per la focalizzazione degli elettroni;
- una lente di scansione per la scansione del pennello elettronico sul campione;
- uno o più dispositivi di rivelazione degli elettroni emessi dal materiale analizzato.

In modalità convenzionale per evitare che gli elettroni perdano energia e si sparpaglino per effetto di collisioni con le molecole di gas presenti in aria, è necessario mantenere cannone, lenti e campione in un contenitore in condizioni di ultra alto vuoto ($10^{-8} \div 10^{-14}$ mbar); tuttavia negli ultimi anni, la tecnologia degli strumenti di microscopia elettronica è notevolmente migliorata, con il risultato stupefacente di avere, nel caso del così detto ESEM (“Environmental Scanning

Electron Microscope”), apparecchi in grado di fare analisi di campioni a pressioni molto più elevate (20 mbar).



Fig. 8.4 - Schema di un apparato SEM

Le caratteristiche più importanti del fascio di elettroni sono: l'energia (1 - 30 KeV) e la corrente (1 pA - 1 μA). Questi due parametri determinano:

- la dimensione del fascio (risoluzione);
- il danneggiamento del campione;
- la quantità di segnale utile;
- la profondità di penetrazione.

Ad esempio, lavorare con basse correnti di fascio migliora la risoluzione e diminuisce il danneggiamento, ma riduce anche il segnale utile rivelabile.

In figura 8.5 sono illustrati i quattro diversi “prodotti” di interazione elettroni-campione che si possono avere quando un fascio di elettroni colpisce la superficie di un materiale conduttore.

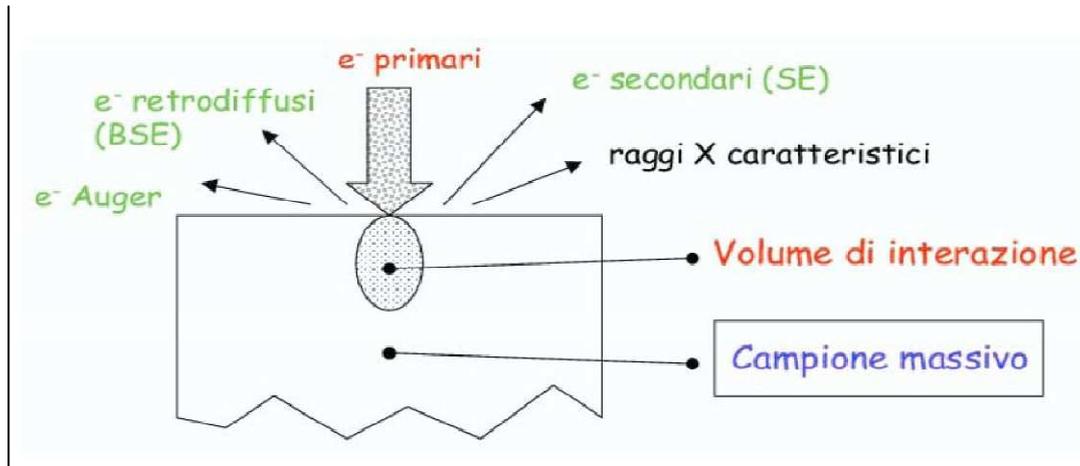


Fig. 8.5 - Rappresentazione dei fenomeni generati dall'interazione elettrone-materia

È possibile suddividere le interazioni tra il fascio di elettroni primari e gli atomi del campione in due categorie:

1) Urti *elastici*: l'elettrone cambia la sua traiettoria (può anche cambiarla di 180°) ma mantiene invariata la sua energia. In questo caso il prodotto dell'interazione elettroni primari-campione è costituito da elettroni retrodiffusi (BSE, acronimo di "Back Scattered Electrons"). Più il materiale colpito ha un elevato numero atomico Z , più l'elettrone tende a subire urti elastici che lo fanno rimbalzare indietro. L'immagine al SEM viene fornita in toni di grigio: più sono gli elettroni retrodiffusi dal materiale, più il grigio è chiaro e, quindi, maggiore è il numero atomico Z del materiale. L'intensità dei BSE può, quindi, essere correlata con il numero atomico degli elementi presenti nel volume del campione che ha interagito con gli elettroni primari e può fornire alcune indicazioni qualitative di composizione elementare.

2) Urti *anelastici*: l'elettrone perde parte della sua energia trasferendola al materiale. Uno dei prodotti dell'interazione elettroni primari-campione è in questo secondo caso costituito da elettroni secondari (SE, acronimo di "Secondary Electrons"). Gli SE non sono altro che gli elettroni di valenza (debolmente legati) di più bassa energia che vengono liberati a causa dell'eccitazione provocata dall'interazione degli elettroni primari ($0.5 \div 30$ KeV) con la superficie del

campione. A differenza dei BSE, gli SE non danno informazioni composizionali (non avendo energie caratteristiche) ma forniscono informazioni sulla morfologia del campione. Gli SE vengono generati dal fascio di elettroni primari lungo tutto il cammino percorso nel materiale. Essi sono poco energetici (< 50 eV) e soltanto quelli “creati” nello strato più vicino alla superficie (25 nm) del materiale riescono a fuggire e ad essere quindi rivelati. L'intensità degli SE è governata dalla topografia superficiale del campione: il numero di SE rivelati dipende dall'orientazione, dall'inclinazione, dalla geometria superficiale del materiale rispetto al fascio incidente. Una superficie scabra emetterà SE che rifletteranno le asperità superficiali. Quando un fascio di elettroni incide sulla “cima” di un'asperità, un gran numero di SE generati nel volume d'interazione (Fig.8.5) si trovano in prossimità della superficie (a distanze ≤ 25 nm) e riescono, quindi, ad emergere dal campione. Viceversa, quando il fascio incide nel fondo di una cavità solo pochissimi degli SE generati nel volume di interazione si troveranno in corrispondenza della superficie, mentre la maggior parte sarà troppo lontana dalla superficie per riuscire a fuggire. Un'immagine della superficie del campione può, quindi, essere ricostruita misurando l'intensità degli SE in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione.

La topografia della superficie è anche percepibile con il segnale dei BSE, ma in quest'ultimo caso la risoluzione (~ 1 μm) è inferiore a quella raggiunta con gli SE (10 nm). La diversa risoluzione dell'immagine ottenibile analizzando i BSE o gli SE dipende dal fatto che essi provengono da regioni di dimensioni e profondità diverse. Le immagini ottenute, sia mediante SE che mediante BSE, possono essere indirizzate su di un secondo schermo catodico ad altissima risoluzione per permettere anche la registrazione fotografica di quanto si può osservare sullo schermo catodico principale. Oltre agli elettroni retrodiffusi (BSE) e secondari (SE), nell'interazione fascio primario campione possono essere prodotti anche elettroni AUGER e radiazione X caratteristica. L'accoppiamento al microscopio elettronico a scansione di sistemi di microanalisi che analizzano i raggi X caratteristici emessi dal campione

permette tutta una serie di indagini, sia qualitative che quantitative, circa la composizione elementare in materiali composti.

Come già detto nel paragrafo relativo all’XRF, i due tipi di spettrometri utilizzati per l’analisi dei raggi X sono a dispersione di lunghezza d’onda (WDS: “Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy”) e quello a dispersione di energia (EDS, “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”).

8.3 Rugosimetro

Il rugosimetro è uno strumento per la misura e la valutazione delle microirregolarità di una superficie. E’ 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 fondamentale tra le lunghezze di oscillazione a parità della lunghezza a parità della lunghezza nominale del profilo.

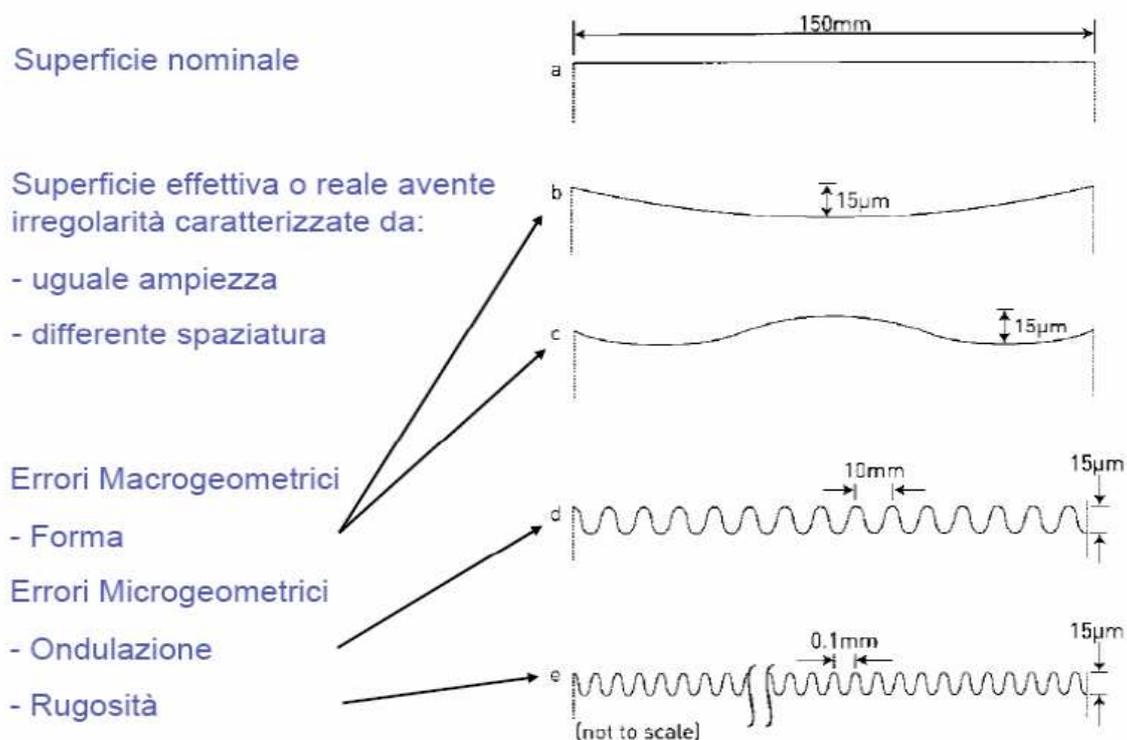


Fig.8.6 – Schema dei difetti del profilo

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

- **Ra**: rappresenta lo scostamento medio aritmetico del profilo ed è calcolato con la funzione $Ra = 1/L_0 \int^L Z(x) dx$ dove L è la lunghezza del profilo e Z(x) la funzione involupante 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 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.

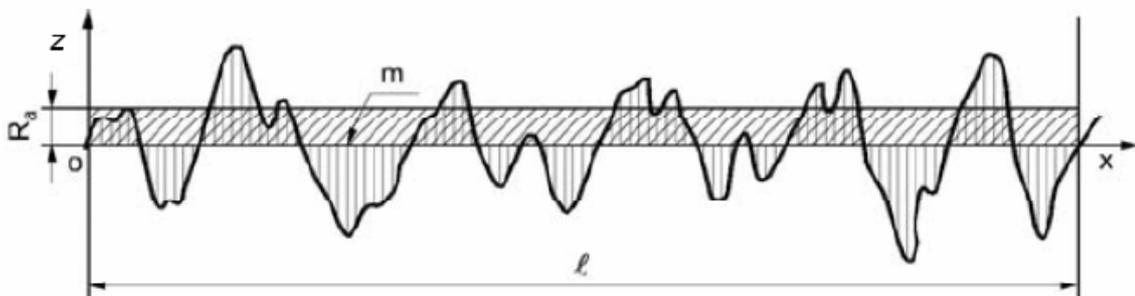
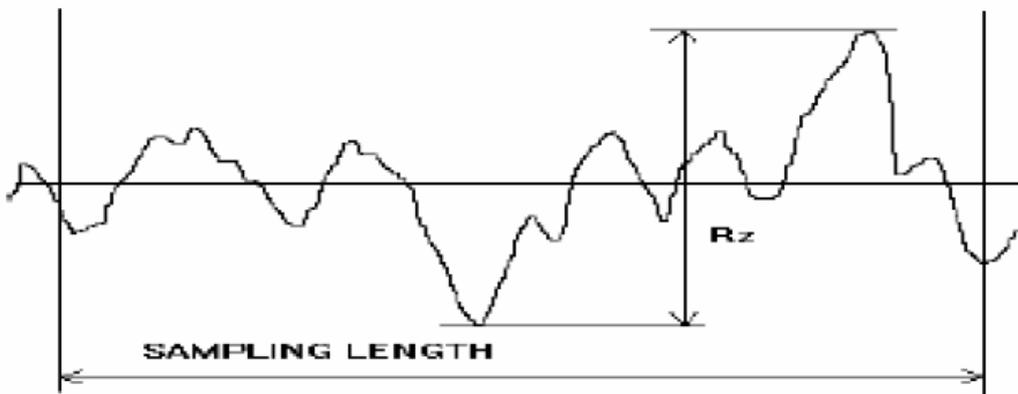


Fig.8.7 – Definizione Ra e Rz

Normalmente un rugosimetro è composto da:

- **Tastatore:** la parte a diretto contatto con la superficie da misurare. Può essere:
 - 1 – Induttivo, 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 rivelati tramite il tastatore. Se si utilizza un tastatore del tipo induttivo, i valori di tensione rilevati in formato analogico devono essere convertiti in formato digitale per poter essere successivamente elaborati ed analizzati.

8.4 Risultati rugosità superficiale

I risultati della rugosità sui 3 campioni è presente in figura 8.6. Le analisi mostrano che la superficie scanalata non rivestita presenta valori relativamente elevati di rugosità: $R_a=0.5\mu\text{m}$ ed $R_z=4.7\mu\text{m}$. La rugosità superficiale della medesima rivestita è simile con $R_a=0.34\mu\text{m}$ ed $R_z=4.3\mu\text{m}$. Tali valori anomali testimoniano che l'utensile non è stato pre-trattato prima di venire rivestito. La superficie del margine e del fianco degli utensili rivestiti e non, presenta valori di rugosità significativamente più bassi, con un R_a che varia tra 0.10 e 0.18 μm , ed un R_z oscillante fra 0.13 e addirittura 4.3; tali valori rientrano nella norma per quanto riguarda gli utensili in esame.

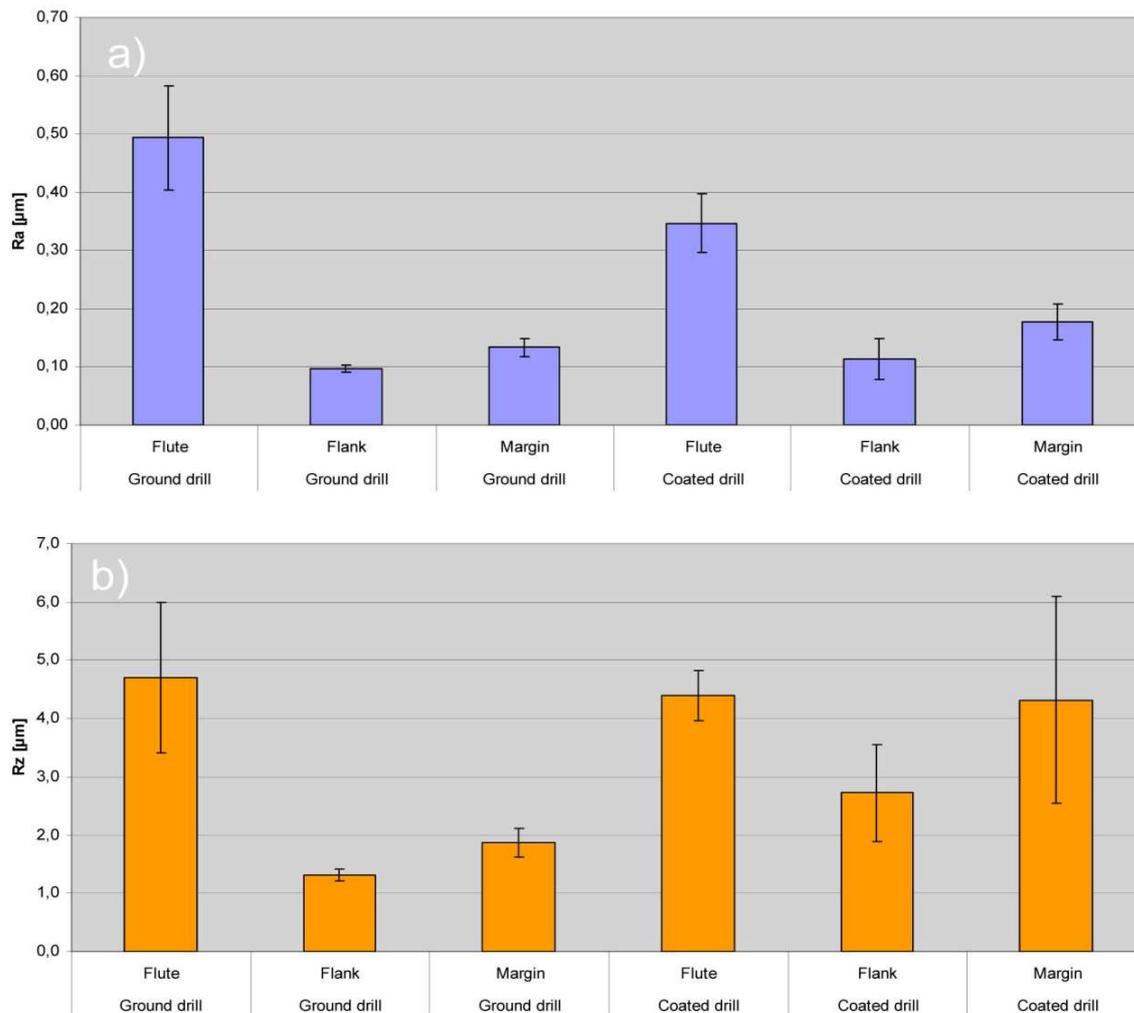


Fig.8.6 – Misurazioni rugosità superficiale

Generalmente, una superficie scanalata grossolana comporta con maggior facilità effetti negativi sulle performance dell' utensile. Le ragioni sono che una superficie con tali caratteristiche limita in modo diretto le possibilità di produrre un corretto ed omogeneo filo tagliente, che tende a divenire ondulato; inoltre comporta l' instaurarsi di alte forze di frizione che hanno conseguenze negative nell' evacuazione del truciolo e nell' innalzare la temperatura di contatto utensile-materiale lavorato. In aggiunta, una superficie poco levigata trasmette maggiori carichi ed innalza il rischio di concentrazione di valori critici di stress che, a loro volta, possono produrre più facilmente fratture fragili rispetto allo stesso carico applicato ad una superficie rettificata.

8.5 Qualità superficiale utensile non rivestito

La topografia superficiale dell' utensile dopo affilatura è mostrato in figure 8.7-8.10. In accordo con le misurazioni di rugosità effettuate, si nota una qualità grossolana della superficie scanalata. In aggiunta, lungo il profilo sia del tagliente principale che di quello secondario, si possono notare contaminazioni (Fig.8.9) che aderiscono tenacemente alla superficie del carburo; ciò è dimostrato dal fatto che tali contaminanti non sono stati rimossi con le procedure di pulizia utilizzate. Conseguentemente, questi contaminanti con ogni probabilità non sarebbero stati eliminati nemmeno dal processo ordinario di pulizia pre-rivestimento. L' analisi EDS rivela che i contaminanti principali consistono negli elementi: **Na**, **S** e **Cl**. Tali elementi sono quelli tipici che si possono introdurre dall' errata manipolazione dei pezzi (contatto con le dita delle mani) piuttosto che da residui di olio lubrificante da lavorazioni. L' analisi rivela inoltre la presenza di numerosi difetti del carburo in termini di fessure e residui derivanti dalle lavorazioni meccaniche a cui è stato sottoposto l' utensile, sia nella superficie che lungo il tagliente. Risulta di fondamentale importanza che tali difetti vengano rimossi con un corretto pre-trattamento, altrimenti tali anomalie comportano una non corretta adesione del rivestimento ed una non stabilità del materiale aggiuntivo. La mancanza di adesione o più correttamente l' applicare il rivestimento su di una superficie non solida, non solo riduce la resistenza ad usura dell' utensile, ma intacca anche la tenacità dello stesso in quanto la porosità dello strato sottile in alcuni casi è punto di inizio frattura. A differenza dei campioni rivestiti, l' immagine al microscopio della punta in condizioni normali (Fig.8.8) mostra la presenza di una smussatura nell' angolo del tagliente principale. Tale procedura è raccomandata per rinforzare tale zona e renderlo più tenace. L' analisi della sezione dell' utensile non rivestito è mostrato in figura 8.10. L' immagine mostra chiaramente problemi con microfratture, difetti e contaminazioni sia sui bordi del tagliente che sulla superficie. Si può notare che il profilo del tagliente sembra oltremodo fragile e in tali condizioni è necessaria una limitata sollecitazione esterna per rimuovere buona parte del tagliente. Tali fratture

comportano un aumento della coppia necessaria all' utensile per forare il materiale e pertanto una riduzione della vita dello stesso che porta ad esporre il carburo meno resistente all' usura dello strato con cui è ricoperto.

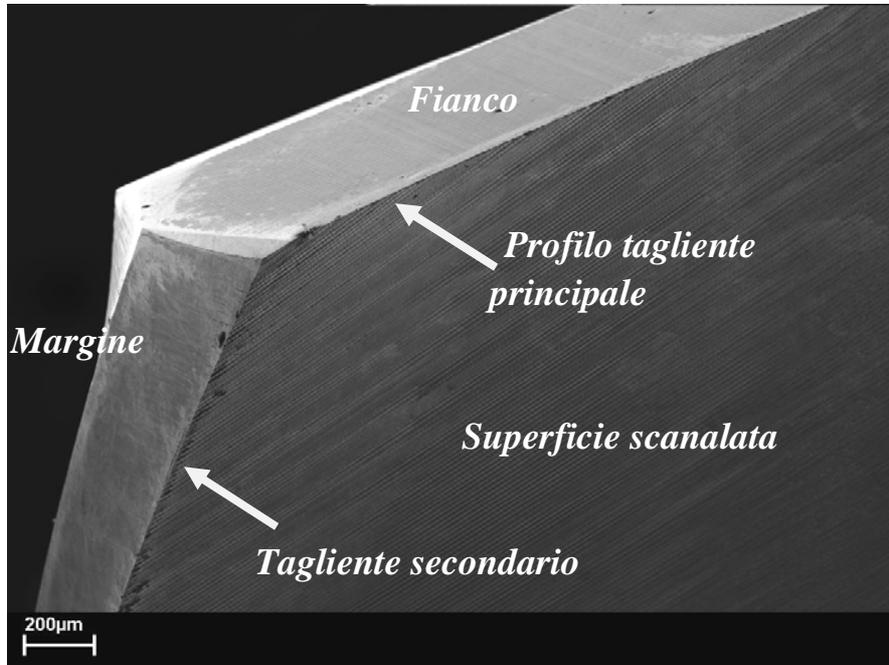


Fig. 8.7 – Immagine al SEM dell' utensile non rivestito

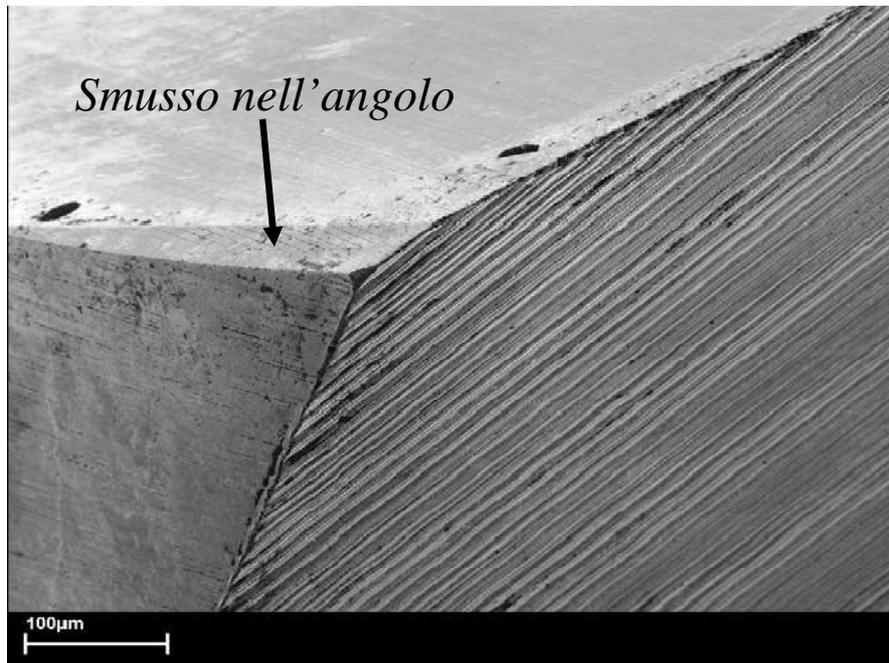


Fig. 8.8 – Smussatura al profilo tagliente



Fig. 8.9 – Micrografia del tagliente principale non rivestito; si nota la presenza di contaminanti lungo il profilo affilato e fratturato dopo affilatura

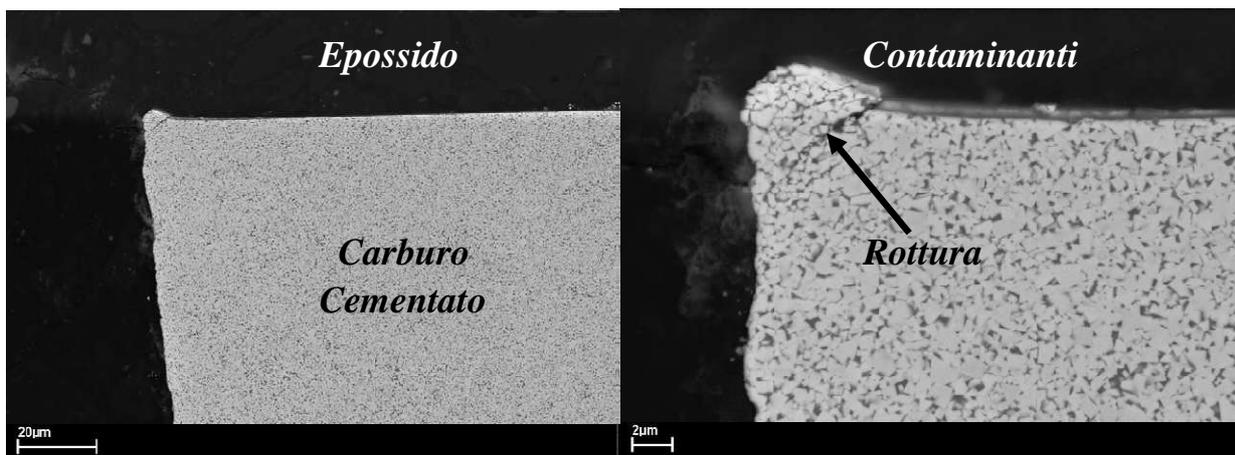


Fig 8.10 – Foto della sezione dell' utensile non ricoperto

8.6 Qualità superficiale utensile rivestito

La topografia superficiale dell' utensile rivestito è mostrato in figure 8.11-8.13. La superficie ricoperta è simile a quella non ricoperta sebbene si possa notare un arrotondamento sulla linea del tagliente. Ad ogni modo il pre-trattamento non ha cambiato la rugosità della punta. Inoltre, il riporto PVD è relativamente sottile, tanto da comportare un predominio della struttura del substrato per quanto riguarda la topografia superficiale. Un' ulteriore osservazione riguarda la non presenza del

rivestimento lungo il bordo del tagliente (Fig. 8.13) dovuto ad una mancata aderenza ed a fenomeni di scagliatura dello stesso. E' visibile, pertanto, una qualità di rivestimento differente lungo il bordo rispetto al petto o al fianco dell' utensile dove l' aderenza è a livello micrometrico completa. Tale contingenza è probabilmente dovuta ai materiali contaminanti prima identificati presenti soprattutto in quell' area.

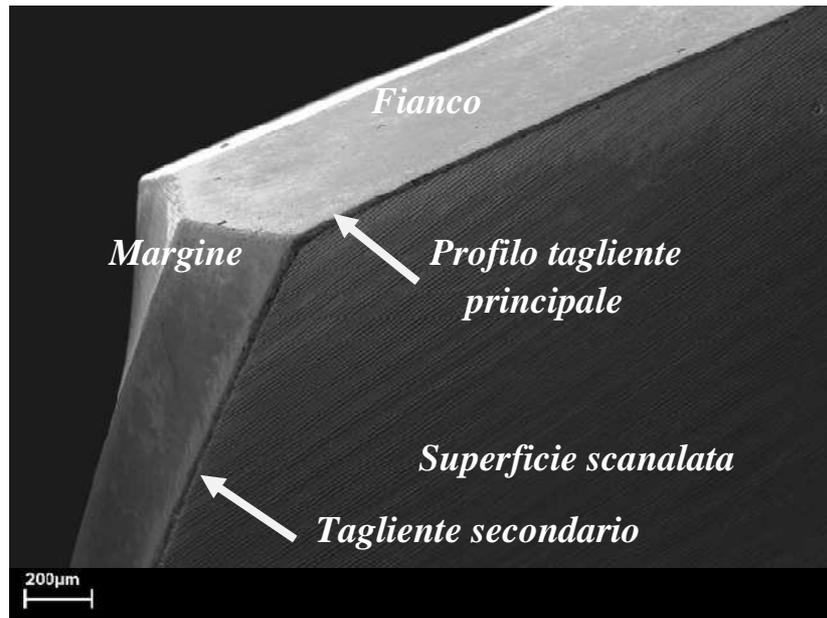


Fig. 8.11 – Immagine al SEM dell' utensile rivestito

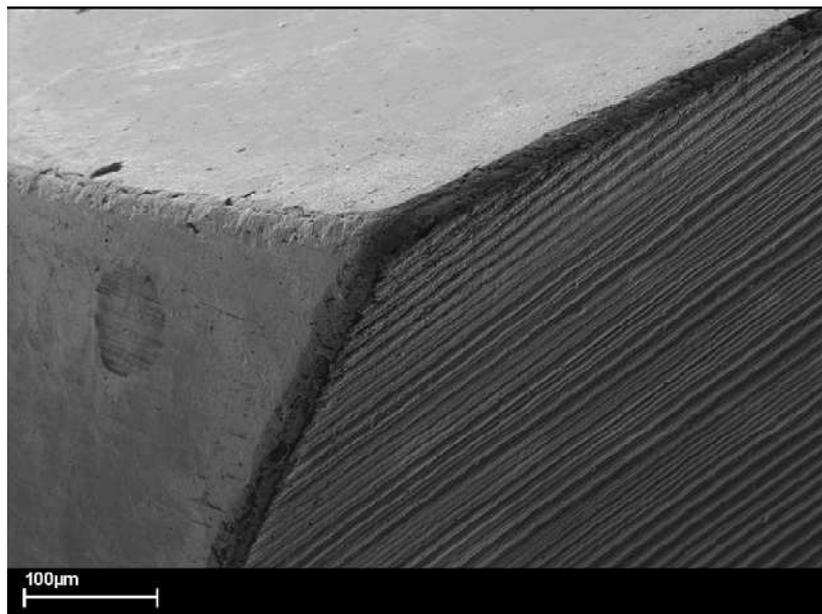


Fig. 8.12 – Lo strato sottile elimina lo smusso all' angolo

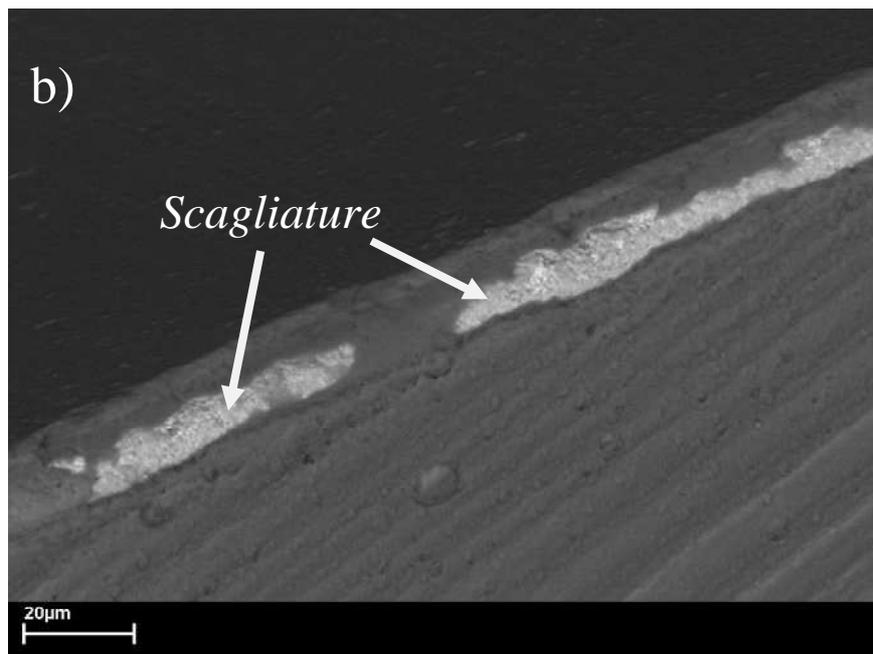
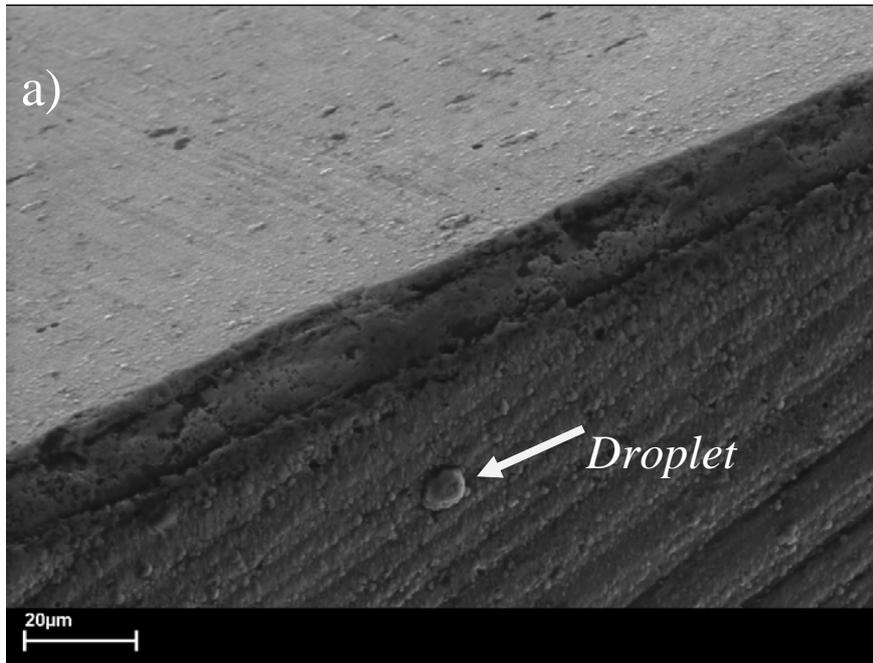


Fig. 8.13 - 2 immagini del tagliente principale in cui sono evidenti problematiche relative ai droplets (a) ed alla scagliatura lungo il profilo (b)

Le immagini della sezione analizzata dell' utensile ricoperto sono visibili nelle figure 8.14 e 8.15. L' analisi mostra che il rivestimento è di tipo dual-layer in cui quello più esterno è di tipo multistrato. L' analisi EDS rivela che a contatto con il carburo è presente un monostrato di TiAlSiN e successivamente un multistrato della stessa tipologia. Lo spessore è stato misurato di 4.2µm al bordo e di 3.4µm sulla superficie

scanalata. La bassa adesione lungo la linea del tagliente è chiaramente visibile nell' immagine in sezione. Ciò può dare origine più facilmente a scagliature del riporto ed all' esposizione prematura del substrato durante l' utilizzo.

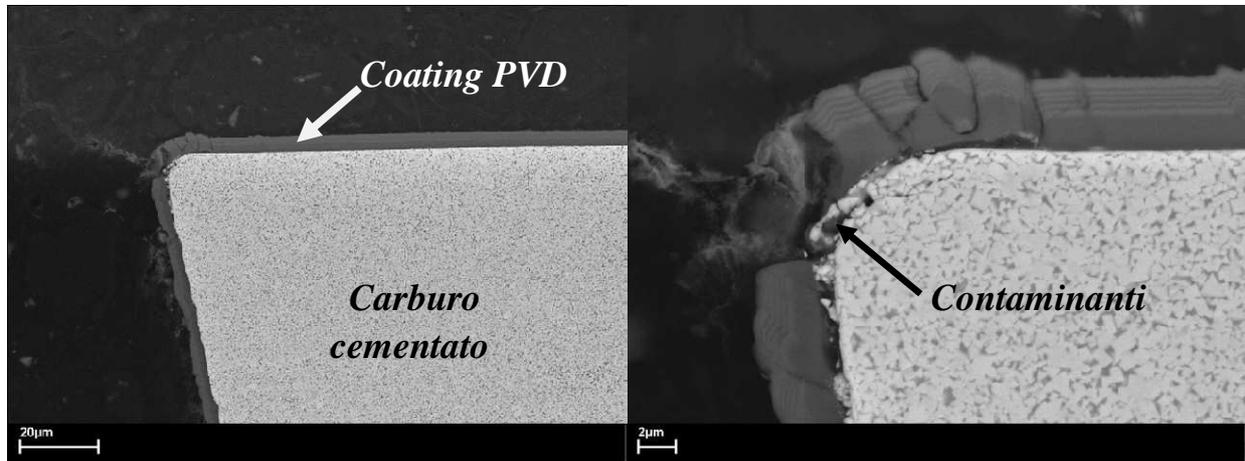


Fig. 8.14 – Foto della sezione dell' utensile ricoperto

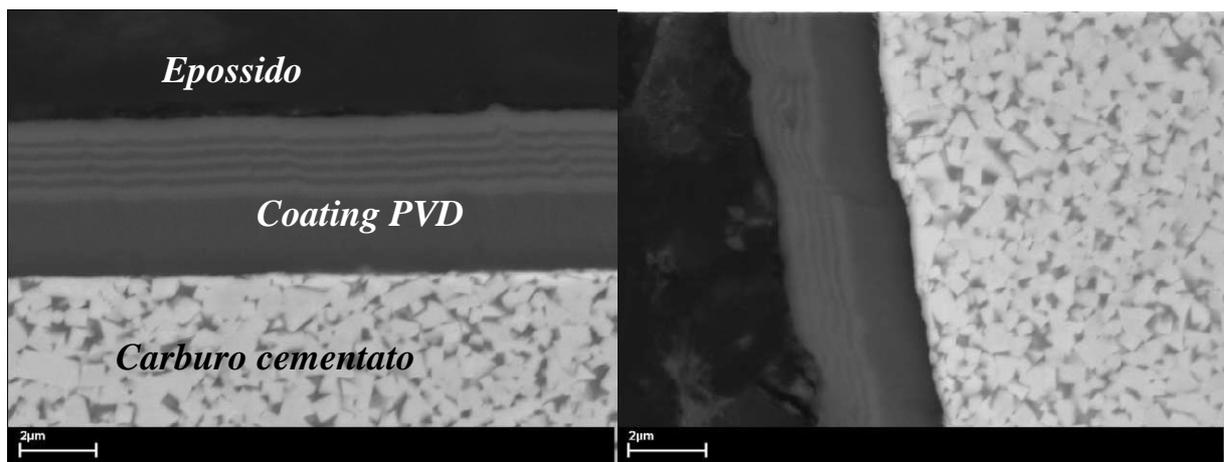


Fig. 8.15 – Sezione rivestimento dual-layer

8.7 Qualità superficiale utensile rivestito e rodato

La topografia superficiale di tale utensile è presente in figure 8.16. Come predetto, l' utensile già sottoposto a cicli di lavoro mostra significative aree di scagliatura lungo la linea del tagliente; in particolar modo sono presenti all' angolo del bordo affilato. Per gli utensili tale comportamento non viene accettato, in particolar modo se si presenta in tali quantità solo dopo limitati cicli di lavoro, in quanto i fenomeni di usura si accrescono esponenzialmente riducendo drasticamente la vita dell' utensile.

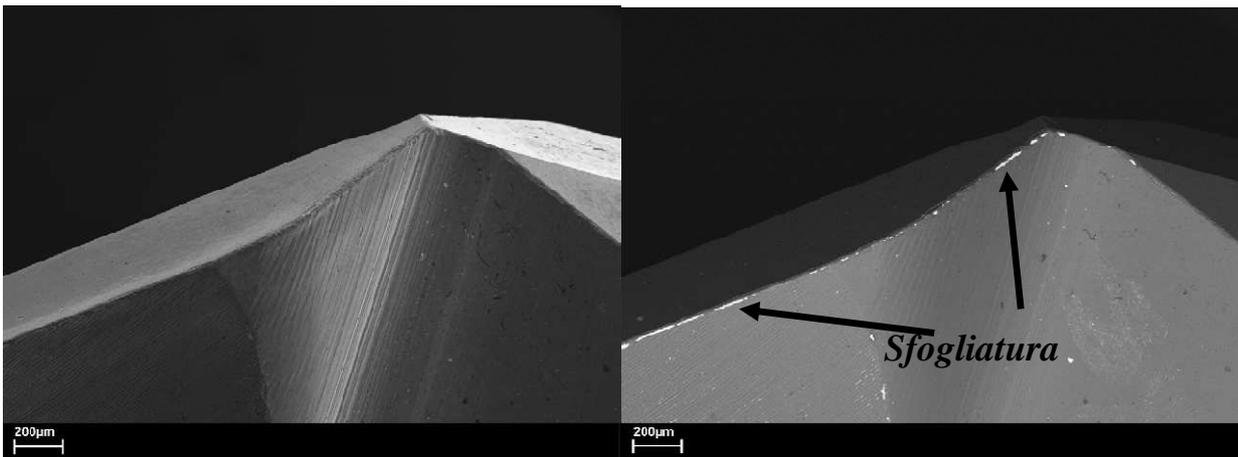
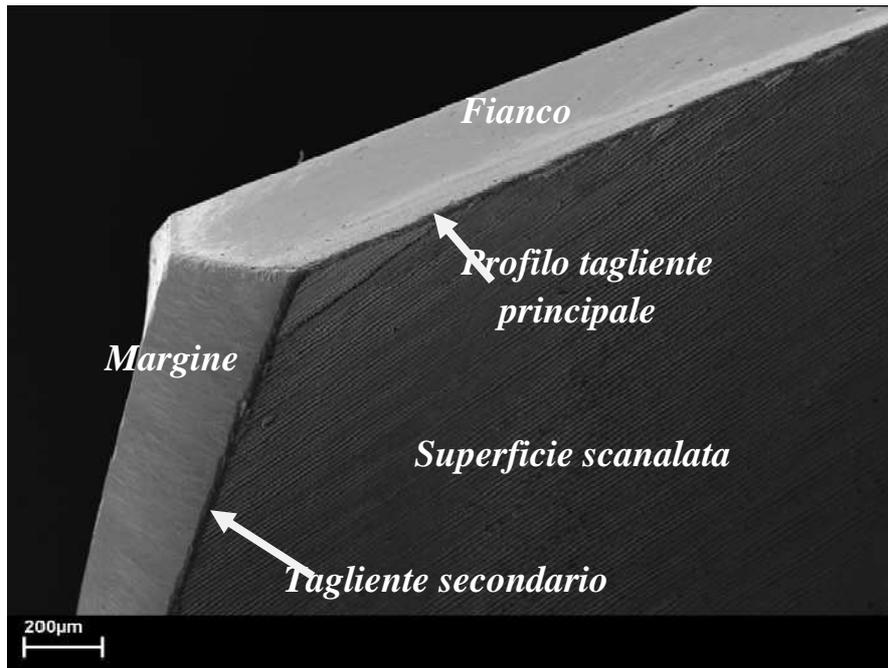


Fig. 8.16 – Micrografia SEM utensile dopo alcuni cicli di lavoro: si notano gli arrotondamenti subiti dal rivestimento lungo il tagliente (a), la diminuzione dello spessore (b), le abrasioni subite dallo strato AlTiSiN nei punti più critici ad elevate sollecitazioni (c)

8.8 Considerazioni finali

In generale, le tre punte mostrano una ridotta tenacità lungo il profilo del tagliente. I fattori causanti tale ridotta qualità vanno ricercati nella presenza di difetti e contaminazioni lungo il bordo e sulla superficie. Tali materiali estranei riducono il potere di adesione del riporto e ne comportano la scagliatura spontanea sia al termine del processo sia, in particolar modo, durante i primi cicli di lavoro, diminuendo le

proprie performance e le ore di lavorazione effettuabili. Per ovviare tali problemi, risulta necessario eliminare le contaminazioni ed eseguire una preparazione superficiale accurata che rimuova i difetti superficiali, al fine di migliorare l'adesione rivestimento-substrato. Tale preparazione può essere effettuata utilizzando diverse tecniche purchè essa non causi eccessivo arrotondamento del tagliente, con conseguenze negative sulle performance dell' utensile. In aggiunta, è vantaggioso che tale tecnica riduca la rugosità superficiale poiché i valori riscontrati sono mediamente elevati e comportano, a contatto col pezzo, innalzamenti della frizione e difficoltà ad evacuare i trucioli. Una superficie più liscia può inoltre incrementare il carico applicabile all' utensile poiché tale forza viene esercitata in una superficie di contatto più ampia e pertanto i rischi di creare concentrazioni locali di tensione vengono ridotti. Infine, la tecnica scelta deve limitare al massimo le imperfezioni affinché non ci siano residui superficiali dopo il trattamento o, al limite, che tali residui siano semplici da eliminare con le normali procedure di lavaggio.

Bibliografia

- R.Riedel, A.Zerr: Manuale hard materials;
- Manuale di trattamenti e finiture superficiali;
- Documentazione STS s.r.l.;
- Schede tecniche Swiss-plas;
- R.Gahlin, M.Larsson: Evaluation of surface quality of uncoated and coated carbide drills, Primateria Labs, Uppsala, Sweden, 2003;
- A.Secciani, G.Villani, R.Salmi: Tecnologia e produzione metalmeccanica;
- L.Olivieri, E.Ravelli: Fondamenti di elettrotecnica ed elettronica;
- G.Rubino: dottorato di ricerca in ingegneria dei materiali “HF-CVD di film di diamante policristallino su substrato in metallo duro”;
- R.Canton, S.Durante, F.Rabazzana: Processi di deposizione superficiale di film sottili;
- ASM Handbook Committee, ASM Metal Handbook, vol.5: Surface Engineering, American Society for Metals, OH, USA, 1994.