



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali**

CARATTERIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI PVD AD  
ALTE PRESTAZIONI

***Relatore: Prof. Katya Brunelli***

***Correlatori: Ing. Antonio Leone***

***Laureando: Valerio Tiburzi***

***Matricola: 1133217***

ANNO ACCADEMICO 2018 –2019



# INDICE

<b>Sommario</b>	<b>6</b>
<b>Introduzione</b>	<b>7</b>
<b>1. LA TECNOLOGIA PVD</b>	
1.1. Introduzione alla tecnologia PVD e suoi utilizzi	9
1.2. Processo chimico-fisico	11
1.3. Materiali utilizzati per i rivestimenti	13
1.4. Fattori che influenzano i film	14
<b>2. TECNICHE DI DEPOSIZIONE PVD</b>	
2.1. Evaporazione termica	19
2.2. Deposizione via sputtering	23
2.3. Deposizione ad arco catodico	33
<b>3. RIVESTIMENTI PVD E LORO CARATTERISTICHE</b>	
3.1. Rivestimenti TiN	49
3.2. Rivestimenti CrN	51
3.3. Rivestimenti ZrN	53
3.4. Rivestimenti TiAlN	54
<b>4. FASE SPERIMENTALE</b>	
4.1. Azienda ospitante	59
4.2. Premessa	61

<b>4.3. Substrati</b>	<b>62</b>
<b>4.4. Descrizione del sistema PVD ad arco catodico</b>	<b>64</b>
<b>4.5. Deposizione dei rivestimenti</b>	<b>78</b>
<b>4.6. Caratterizzazione dei rivestimenti</b>	<b>82</b>
<b>4.6.1.Prova di durezza Vickers</b>	<b>83</b>
<b>4.6.2.Prova di aderenza Mercedes Benz</b>	<b>93</b>
<b>5. CONCLUSIONI</b>	<b>102</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>104</b>

## SUMMARY

The object of this thesis was the characterization of high-performance thin films deposited by an electric arc PVD method, on different types of substrates, but mainly on high speed steels.

The characterization consisted in measuring the thickness obtained from the deposition, the adherence of the coating, the surface hardness and chemical-physical characteristics.

Secondly, solutions to optimize the deposition process and solve the problems encountered during the generation of the films were studied.

In the first chapter the fields of application of the PVD technique are briefly illustrated, and the chemical-physical process of the PVD deposition is explained.

The second chapter lists all the PVD methods discovered so far, with their respective processes and machinery. The electric arc technique is described in more detail, because the experimentation is focused on this particular deposition technique.

In the third chapter the various most commercialized films and their characteristics are described, in particular the four films analyzed during the experimentation (TiN, TiAlN, CrN, ZrN). In this chapter it will be possible to get a clearer idea of the films with higher performance and their use.

In the fourth chapter the experimental phase at the host company is described. In this chapter the activities carried out are reported, the processes of preparation of mechanical components on which the deposition is carried out and their characterization at the end of the process.

In the fifth and last chapter, the final considerations of the experimental activity carried out at the host company, and the respective data obtained from the analysis of the films are expressed. Furthermore, solutions to solve the problems encountered during the various depositions will be proposed, in order to obtain films with the highest mechanical characteristics.

## SOMMARIO

Questo lavoro di tesi ha avuto come oggetto la caratterizzazione di film sottili ad alte prestazioni depositati tramite metodo PVD ad arco elettrico su substrati di diverso tipo ma principalmente su acciai rapidi.

La caratterizzazione è consistita nel misurare lo spessore ottenuto dalla deposizione, l'aderenza del rivestimento, la sua durezza superficiale e le sue caratteristiche chimico-fisiche.

In seguito, soluzioni sono state studiate per ottimizzare il processo di deposizione, e risolvere i problemi che si sono riscontrati durante la produzione dei film.

Nel primo capitolo vengono illustrati brevemente i campi di applicazione della tecnica PVD, ed in fine viene spiegato il processo alla base della deposizione PVD.

Nel secondo capitolo vengono elencati tutti i metodi PVD, con i loro rispettivi processi e macchinari. La tecnica ad arco elettrico è stata descritta in modo più dettagliata, poiché la sperimentazione verge su questa particolare tecnica di deposizione.

Nel terzo capitolo sono descritti i rivestimenti più importanti e le loro caratteristiche, in particolare i quattro film analizzati durante la sperimentazione (TiN ,TiNAl, CrN , ZrN).

Nel quarto capitolo viene descritta la fase sperimentale presso l'azienda ospitante. In questo capitolo sono riportate le attività effettuate, i processi di preparazione dei pezzi sui quali viene effettuata la deposizione, e la loro caratterizzazione a fine processo.

Nel quinto e ultimo capitolo vengono riassunte le considerazioni finali dell'attività sperimentale svolta presso l'azienda ospitante e i rispettivi dati ottenuti dall'analisi dei film. Inoltre sono state descritte alcune soluzioni per risolvere i problemi riscontrati durante le varie deposizioni e per l'ottimizzazione del processo in modo da produrre rivestimenti ad elevate prestazioni meccaniche.

## Introduzione

L'ingegneria delle superfici si prefigge l'obiettivo di modificare le proprietà superficiali di un materiale per mezzo di vari metodi di deposizione, e con l'uso di diversi materiali dediti a rivestire i substrati. Il vantaggio di questi processi, è avere un cambiamento di proprietà superficiali mantenendo le proprietà globali del substrato. I film ottenuti possono variare da forma amorfa a monocristallo, da alta densità a bassa densità, puri o impuri, sottili o spessi. Queste caratteristiche, variano in base ai parametri di processo come l'atmosfera di deposizione, la temperatura, pressione e substrato di deposizione.

Negli ultimi anni questo tipo di tecnologia ha conosciuto un rapido sviluppo per i suoi evidenti risultati nel settore dell'ingegneria delle superfici, ed ha permesso un fiorente sviluppo nel settore elettronico e meccanico con scopi conduttivi, tribologici e di resistenza alla corrosione. Altre applicazioni di minor rilevanza riguardano il campo decorativo.

La tecnica su cui ci si soffermerà con più attenzione in questa tesi, sarà la deposizione ad arco catodico; uno dei metodi più comuni ed efficaci per la deposizione di film come il TiN, TiAl, CrN e ZrN. Successivamente si passerà alla caratterizzazione dal punto di vista dello spessore, della durezza e dell'adesione.





# CAPITOLO 1

## *La tecnologia PVD*

### 1.1 Introduzione alla tecnologia PVD e sui utilizzi

Come premessa bisognerà partire da cosa si intende per *film sottile*, e per quali ragioni si ha avuto necessità di modificare superficialmente alcuni componenti come particolari meccanici o elettrici.

Per *film sottile* si intende uno strato superficiale di materiale depositato, con lo spessore variabile tra alcune decine di nanometri e qualche micrometro, il quale è fatto aderire ad una superficie denominata *substrato*.

Il materiale che viene depositato viene chiamato *materiale sorgente* o *target* nel caso di deposizione mediante *sputtering* o *arc PVD*. Il film potrà essere di varia natura, infatti è possibile creare rivestimenti di un singolo metallo, di una lega, di materiali semiconduttori o isolanti.

I *coatings* modificano e migliorano le caratteristiche del substrato su cui vengono depositati, manifestando proprietà uniche, differenti dal materiale massivo presente al di sotto di essi.

Tra le applicazioni principali i film ricoprono una particolare importanza nel settore dei dispositivi elettronici, ottici, biomedici e dei componenti meccanici soggetti a corrosione e forti attriti.

Una delle prime applicazioni più comuni è stata la fabbricazione di specchi, in cui viene depositato un film metallico sottile, sul retro di uno strato di vetro, in modo da ottenere una interfaccia riflettente.

Un campo in cui si è notato un particolare sviluppo negli ultimi anni, è la realizzazione di rivestimenti anti attrito ed anticorrosione: con essi si sono potuti sviluppare utensili da taglio sempre più efficienti mantenendo intatte le proprietà massive dell'utensile. Con l'allungamento di vita del tagliente degli utensili, si sono potuti abbassare i costi della produzione di particolari meccanici, ed avere una maggiore precisione di taglio; con seguenti ottimi risultati riguardo le velocità di taglio, l'abbassamento delle temperature, la deformazione dovuta alla dilatazione termica, l'uso di lubrificanti inquinanti e difficili da smaltire, l'usura degli utensili e la durezza superficiale (che permette maggiore resistenza ad urti, frizione, corrosione ed infine permette

di incidere materiali con durezza elevata).

Rimanendo sempre nel campo della corrosione ed usura , un altro importante campo che si è potuto sviluppare , è stato il settore biomedico , dove grazie ai rivestimenti PVD come il DLC(Diamond Like Carbon) ; si è potuto ricoprire le parti soggette ad attrito e corrosione delle protesi biomediche. Infatti si sono sviluppati molti rivestimenti atossici per il sangue umano, a base di calcio, carbonio e titanio. Questi particolari materiali, possiedono delle composizioni chimiche simili alle sostanze presenti nel fisico umano, rendendo inerti le protesi e i film depositati su di esse.

Quindi potremmo riassumere i vari campi di applicazione in:

- Film singoli o multistrato di vari spessori, strutture e composizioni
- Film nanostrutturati
- Film ottici per trasmissione e riflessione
- Film decorativi
- Film resistenti all'usura
- Film barriera permeabili
- Film resistenti alla corrosione
- Rivestimenti isolanti per la microelettronica
- Rivestimenti per palette di turbina di motori
- Rivestimenti per acciai ad alte prestazioni per evitare infragilimento da idrogeno
- Rivestimenti per metallizzazione di semiconduttori
- Film magnetici per sistemi di archiviazione elettronici
- Rivestimenti anti-erosione ad alta durezza
- Film lubrificanti a secco
- Film compositi e a fasi disperse
- Nanomateriali composti

## 1.2 Processo chimico-fisico

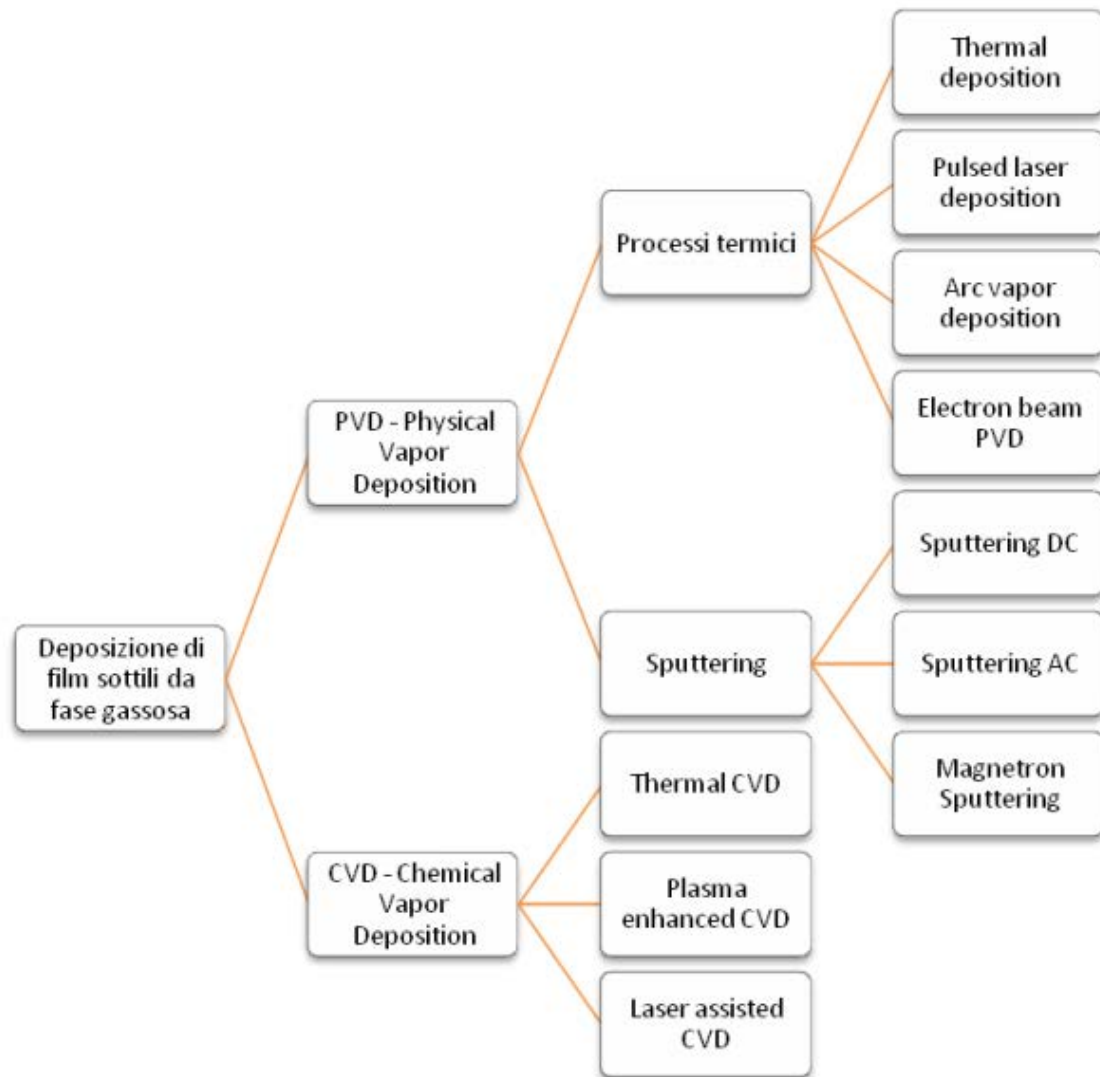
Il processo della PVD è definito come un processo di deposizione atomo per atomo nel quale un materiale viene vaporizzato da una fonte solida o liquida, in forma di atomi o molecole. In seguito viene trasportato in fase vapore attraverso tre possibili ambienti:

- sotto vuoto
- gas a bassa pressione
- in presenza di plasma

Il vapore prodotto all'interno della camera giungerà fino al substrato di deposizione, dove si condenserà nel rivestimento che si desiderava ottenere. Solitamente i film depositati, sono dell'ordine di spessore che varia tra pochi nanometri a centinaia di nanometri, per un monostrato. Inoltre è possibile anche effettuare dei rivestimenti multistrato di diverse composizioni e strutture, su substrati che possono avere svariate forme e dimensioni, ed è possibile rivestire componenti che presentano forme dalle più semplici alle più complesse. La velocità tipica di deposizione si aggira tra i 1-10 nanometri per secondo, ed è anche possibile utilizzare la deposizione reattiva (la quale consiste nel creare composti per mezzo di reazione chimica tra il materiale che si vuole depositare, e l'atmosfera gassosa presente nella camera), permettendo l'utilizzo di composti che tendono ad essere liquidi o volatili, come per esempio i nitrogeni (nitruro di titanio, TiN). In alternativa si può effettuare una deposizione reattiva parziale, con un *target* allo stato solido del composto che si vuole depositare, utilizzando una pressione parziale del gas facente parte della composizione chimica del *target*; in modo tale da recuperare la specie gassosa che si andrebbe persa durante la vaporizzazione del materiale solido. Un esempio di questo tipo di deposizione è l'ITO (indio-ossido di titanio), dove dal *target* solido viene perso una parte dell'ossigeno poiché è una specie volatile, e per colmare questa mancanza viene aggiunta una certa quantità di gas all'interno della camera di deposizione.

Dopo questa breve introduzione ai processi chimico-fisici alla base delle deposizioni PVD, passiamo alla visione dei vari metodi e tecniche sviluppati in questi anni.

Le varie tecniche sarà possibile schematizzarle come in figura 1 :



[Figura 1]: Tecniche di deposizione PVD e CVD

Come è possibile vedere nel diagramma, le varianti che si sono sviluppate, non sono poche. Nel capitolo 4, dove andremo a vedere la parte sperimentale di questa tesi; ci focalizzeremo principalmente sull'arc vapour deposition, poiché ogni campione è stato rivestito con questo tipo di tecnica. Nei capitoli seguenti visioneremo rapidamente gli altri tipi di deposizione PVD, i macchinari e i vari tipi di rivestimenti più comunemente depositati per le loro alte prestazioni.

### 1.3 Materiali utilizzati per i rivestimenti

I materiali più comunemente depositati possono essere elencati nelle seguenti tabelle:

MATERIALE	USO
Oro	Conduttori elettrici , interfacce anticorrosione
Alluminio	Barriere permeabili, conduttori elettrici , interfacce riflettenti , resistenza a corrosione
Titanio , Cromo	Strati colloidale per ossidi, resistenza a corrosione, rivestimenti duri
Palladio	Resistenza corrosione galvanica
Carbonio	Alta durezza, resistenza chimica, bassa frizione
Nickel	Strato colloidale per i metalli, rivestimento ottone
Silicone	Dispositivi elettronici
Selenio	Per materiali fotosensibili

*Tabella 1:singoli elementi depositabili.*

MATERIALE	USO
Zinco + alluminio	Protezione da corrosione
Alluminio + rame + silicio	Metallizzazione per semiconduttori
Nickel + cromo	Rivestimento colloidale per ossidi, isolante
Tungsteno + titanio	Metallizzazione per semiconduttori, barriera diffusionale

*Tabella 2: leghe depositabili.*

MATERIALE	USO
Nitruro di titanio	Rivestimento per barriera diffusiva , rivestimenti per utensili, rivestimenti decorativi
Nitruro di cromo	Rivestimento duro, antifrizione
Ossido di alluminio	Barriera permeabile, barriera diffusiva
Ossido di titanio	Rivestimento ottico ad alto indice
Disolfuro di molibdeno	Film lubrificante solido
Ossido di tantalio	Rivestimento ottico ad alto indice
Solfuro di zinco	Rivestimento ottico ad alto indice

*Tabella 3: composti depositabili.*

Dalle precedenti tabelle, è possibile osservare che la deposizione PVD offre una gran gamma di materiali utilizzabili per i rivestimenti; e questi sono sinonimo di una grande flessibilità della tecnica stessa. Infatti in base alle necessità che si avranno, è possibile ottenere diverse proprietà che vanno dalla resistenza alla corrosione alle più disparate proprietà elettriche o ottiche. Uno dei grandi vantaggi della PVD è la possibilità di depositare anche materiali non metallici come per esempio il silicio, e grazie a ciò è stato possibile sviluppare molte delle apparecchiature elettroniche che utilizziamo oggi.

Nei prossimi capitoli ci concentreremo principalmente sui film utili ai componenti meccanici soggetti ad elevate forze di attrito ed elevata corrosione, poiché la sperimentazione si è concentrata su questa categoria di rivestimenti.

#### **1.4 Fattori che influenzano i film**

Per la produzione di film di interesse commerciale, bisogna prima di tutto definire il substrato su cui si vuole effettuare la deposizione, e in secondo luogo, bisogna decidere come trattare la superficie affinché si ottenga una buona aderenza del film. In seguito bisogna scegliere che tipo di modifica

superficiale si desidera ottenere, e quale tipo di rivestimento si adatta meglio chimicamente a quel tipo di substrato.

Riassumendo; le operazioni che bisogna effettuare prima della deposizione sono le seguenti:

- Scelta del substrato.
- Definizione delle proprietà superficiali del substrato e sue possibili criticità.
- Preparazione adeguata della superficie di deposizione (lavaggio, finitura superficiale, ecc..).
- Selezione del film da depositare, selezione della struttura adeguata per l'adesione.
- Scelta del metodo di fabbricazione per riprodurre le proprietà del rivestimento e per la sua stabilità a lungo termine.
- Sviluppo o preparazione dei macchinari necessari per la deposizione.
- Sviluppo o preparazione di macchinari per monitorare il processo, i parametri e le criticità.
- Sviluppo di tecniche di caratterizzazione adeguate per determinare le proprietà e la stabilità dei prodotti finiti.

Una volta definiti i passaggi per la deposizione del film, possiamo passare ai fattori che ne influenzano la corretta adesione al substrato.

Principalmente, i rivestimenti depositati, non hanno le stesse proprietà anche se possiedono la stessa composizione chimica, o se si usa la stessa tecnica di rivestimento. Purtroppo ogni deposizione varia in base a diversi fattori che si possono riscontrare nei diversi passi di preparazione visti in precedenza. Spesso si possono trovare dei manuali riguardanti i vari tipi di tecniche di deposizione, ma non esistono manuali dove vengono descritte le caratteristiche dei coatings; questo poiché ogni film mostra una struttura e proprietà differenti in base ad alcuni fattori di deposizione.

Ogni proprietà di un film di uno specifico materiale, dipenderà da 5 fattori principali:

1. Superficie del substrato; prima e dopo pulizia, modifiche superficiali (come rugosità, inclusioni, inclusioni contaminanti), composizione chimica, proprietà meccaniche, difetti superficiali e stabilità dell'interfaccia.
2. Caratteristiche di deposizione e geometrie di sistema; come per esempio la modifica degli angoli di incidenza, la temperatura del substrato, velocità di deposizione, contaminazione gassosa, ecc...

3. Tipo di crescita strutturale del film sul substrato. Essa dipenderà dalla nucleazione e dalla condensazione degli atomi vaporizzati, dall'interfaccia che si forma, dalla rugosità superficiale che si crea, dalle imperfezioni, dalla mobilità degli atomi all'interfaccia, dalla reazione con l'ambiente circostante e dai cambiamenti nelle proprietà del film durante deposizione.
4. Processi intermedi in caso di più deposizioni o altri trattamenti; infatti è possibile che si formino imperfezioni, contaminazioni, inclusioni gassose o formazione di ossidi.
5. Trattamenti post-deposizione; anche questi possono formare composti chimici indesiderati, dovuti all'interazione con l'ambiente. In alternativa si possono avere problemi dovuti a cicli termo-meccanici, corrosione, degradazione all'interfaccia, danneggiamento da pallinatura o modifiche chimiche della superficie come la cromatura.

Quando sorge un problema nella riproduzione del film, solitamente è contenuto in uno di questi cinque fattori, perciò la prima cosa da fare, è rivedere uno per uno, ogni singolo punto. Così facendo è possibile ricalibrare il processo, correggendo i problemi a monte e riprendendo l'attività di rivestimento.

La caratterizzazione dei film, delle loro microstrutture, composizioni chimiche e morfologiche; è una parte fondamentale per stabilire i criteri di riproducibilità dei rivestimenti. Questo poiché i substrati giocano un ruolo fondamentale sulla morfologia del materiale depositato. Infatti le caratteristiche fisico-meccaniche dei substrati, influenzano particolarmente le prestazioni delle strutture dei film e la loro adesione.

Ritornando ai contaminanti, bisogna far particolarmente attenzione ad essi, perché interferiscono con il processo di formazione del film, facendo decadere le sue proprietà o destabilizzandolo. In molti casi si manifestano entrambe le problematiche; questo poiché i contaminanti possono ricoprire l'intera superficie con creazione di ossidi o strati di composti adsorbiti sulla superficie. In altri casi si possono riscontrare aree ristrette di contaminazione, come per esempio aree dove sono rimaste impronte di dita. La pulizia del componente rimarrà la soluzione più efficace per abbassare al minimo la



probabilità di contaminazione ad un livello accettabile. Le categorie di contaminanti più comunemente riscontrate sono:

CATEGORIA	ESEMPI
Superficie del substrato	Presenza di ossidi o impurezze
Fattori ambientali esterni (processi)	Presenza di residui chimici , o macchie d'acqua
Fattori ambientali esterni (ambiente)	Presenza di polveri o adsorbimento di vapore acqueo
Atmosfera camera di deposizione	Presenza di gas residui indesiderati , vapore acqueo, acqua deadsorbita durante pompaggio sottovuoto , polveri di varia natura
Processo di deposizione	Contaminazione dei vapori prodotti dal <i>target</i> dovuti a impurità presenti nel materiale o prodotti dalle pareti dei macchinari
Contaminazione post-deposizione	Formazione di ossidi o altri composti sulla superficie del rivestimento a contatto con l'ambiente esterno

*Tabella 4: Categorie di contaminazioni possibili.*

Le proprietà dell'ambiente di deposizione sono determinate principalmente dalla pulizia della camera di deposizione e dalla purezza del *target*. Spesso queste fonti di contaminazione possono avere luogo a causa del degradarsi dei componenti interni dei macchinari; per esempio si possono avere danneggiamenti delle pareti interne della camera di deposizione, o ancora perdite nel sistema di pompaggio sottovuoto. Tutti questi problemi si possono sviluppare nel caso l'attrezzatura venga usata impropriamente o per il continuo uso del sistema di deposizione, senza i controlli periodici adeguati. Questi problemi di contaminazione, possono riflettersi con gravi danni alla produzione dei film, perciò è richiesta un'ottima pulizia delle camere di deposizione e dei sistemi di pompaggio. Un settore dove il controllo della pulizia delle camere risulta fondamentale, è l'industria dei semiconduttori; dove avere dei contaminanti durante i processi, comprometterebbe la produzione dei manufatti.



# CAPITOLO 2

## *Tecniche di deposizione PVD*

### **2.1 Evaporazione termica**

La tecnica di deposizione per evaporazione termica, rappresenta la prima procedura di deposizione PVD che sia stata creata. Negli anni è andata via via sostituita dalle più moderne tecniche come la deposizione ad arco elettrico o lo sputtering magnetico. Questa tecnica viene per lo più usata nei laboratori di ricerca; e consiste principalmente nel far evaporare un materiale depositato all'interno di un crogiolo, per mezzo di riscaldamento dovuto al passaggio di una corrente di notevole intensità. Il materiale all'interno del crogiolo sagomato verrà fuso e fatto evaporare in una camera di deposizione sotto vuoto. Il crogiolo solitamente è costituito da materiale altofondente come il tungsteno e il molibdeno, o è composto da materiali ceramici dove il riscaldamento avviene radiativamente o per mezzo di un filo metallico immerso nel crogiolo.

Gli stadi che si susseguono in questo tipo di deposizione saranno:

1. Sublimazione del materiale solido, o evaporazione del liquido per la formazione di vapore.
2. Trasporto di atomi o molecole fino alla superficie del substrato.
3. Nucleazione e crescita del film sulla superficie del substrato.

Il materiale che si desidera depositare, una volta vaporizzato, migrerà verso il substrato di deposizione senza molte collisioni con gas all'interno della camera di deposizione, poiché il processo avviene sottovuoto. La fase di rivestimento solitamente avviene a basse pressioni dall'ordine di  $10^{-2}$  fino a  $10^{-6}$  Pa a seconda del livello di contaminazione tollerabile del processo. In mancanza di collisioni, si avrà una traiettoria retta delle particelle, dalla sorgente del materiale sublimato, fino al substrato che si desidera rivestire. L'area di evaporazione, in questo caso, è molto piccola e il flusso di atomi è

fortemente influenzato dal coseno dell'angolo di incidenza tra la normale del crogiolo, e la direzione della congiungente tra il crogiolo e il substrato.

La camera utilizzata per questo tipo di processo, risulta solitamente di grandi dimensioni, poiché si ha la necessità di avere una grande distanza tra substrato e fonte del vapore. Questa caratteristica è dovuta al fatto che si vuole minimizzare il riscaldamento radiale, generato dal crogiolo stesso; perciò si cerca di avere grandi distanze tra la fonte di vapore e il substrato. Inoltre il componente all'interno della camera, non è sempre possibile mantenerlo fisso in una determinata posizione; infatti, di sovente, si desidera effettuare un rivestimento in molteplici punti del substrato, e per fare ciò bisogna avere la possibilità di muovere il componente all'interno della camera; quindi avere dei grandi spazi, aiuta il ricollocamento del pezzo senza doverlo estrarre durante il processo.

I difetti principali riscontrati in questa tecnica di deposizione sono di svariato genere, ma i più frequenti sono riconducibili alla contaminazione del vapore, dovuta al surriscaldamento del crogiolo. Oltre questo tipo di problema, si riscontra anche la difficoltà di deposizione uniforme sul substrato, dovuta alle ristrette dimensioni del crogiolo. Infatti non è possibile avere grandi quantità di materiale depositabile, ed è necessario aggiungere ulteriore precursore all'interno del crogiolo dopo breve periodo.

Nei casi di superfici critiche, come quelle dei circuiti integrati, si ha lo stesso problema della deposizione non uniforme dei film; infatti il materiale vaporizzato aderisce al substrato principalmente da una singola direzione; le sporgenze del manufatto purtroppo, impediscono ad alcune aree di essere ricoperte, perché si ha un effetto "ombra" da parte delle asperità che impediscono il passaggio del vapore. Per rimediare a questo inconveniente; i substrati vengono fatti ruotare con movimento planetario all'interno della camera, in maniera da rivestire in modo uniforme le parti in "ombra" per ottenere un film più omogeneo.

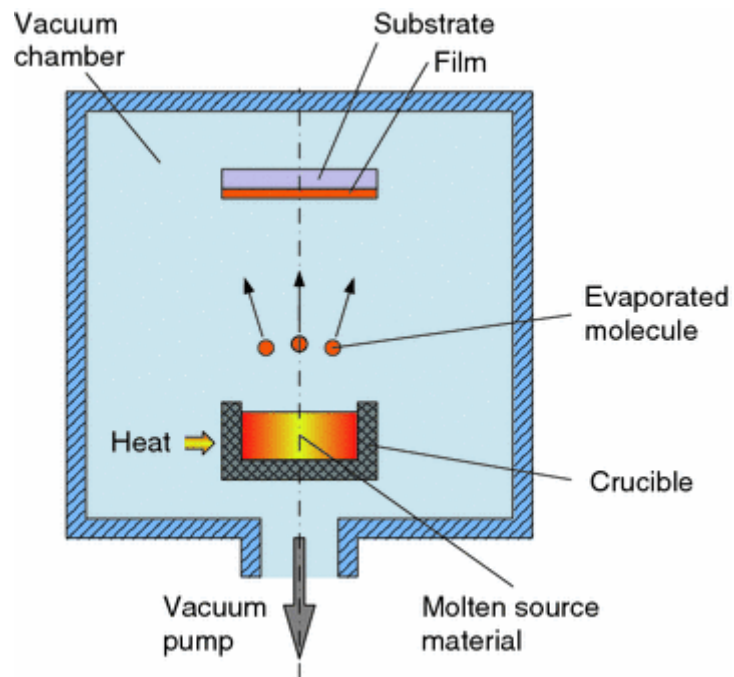


Figura 2: Schematizzazione sistema di deposizione per evaporazione termica.



Figura 3: Macchinario per deposizione PVD, per evaporazione termica.

### Pressione di vapore

La saturazione o l'equilibrio di pressione di vapore di un materiale è definito come la pressione del vapore del materiale in equilibrio con la fase solida o

liquida, al di sotto di essa. All'equilibrio, si ha una velocità di ricombinazione pari alla quantità di atomi che si separano dalla superficie.

In [Figura 4] è mostrato un diagramma che mette la pressione di vapore in funzione della temperatura. Si può notare come la pressione di vapore sia fortemente influenzata dalla temperatura; infatti la pendenza delle rette è molto elevata.

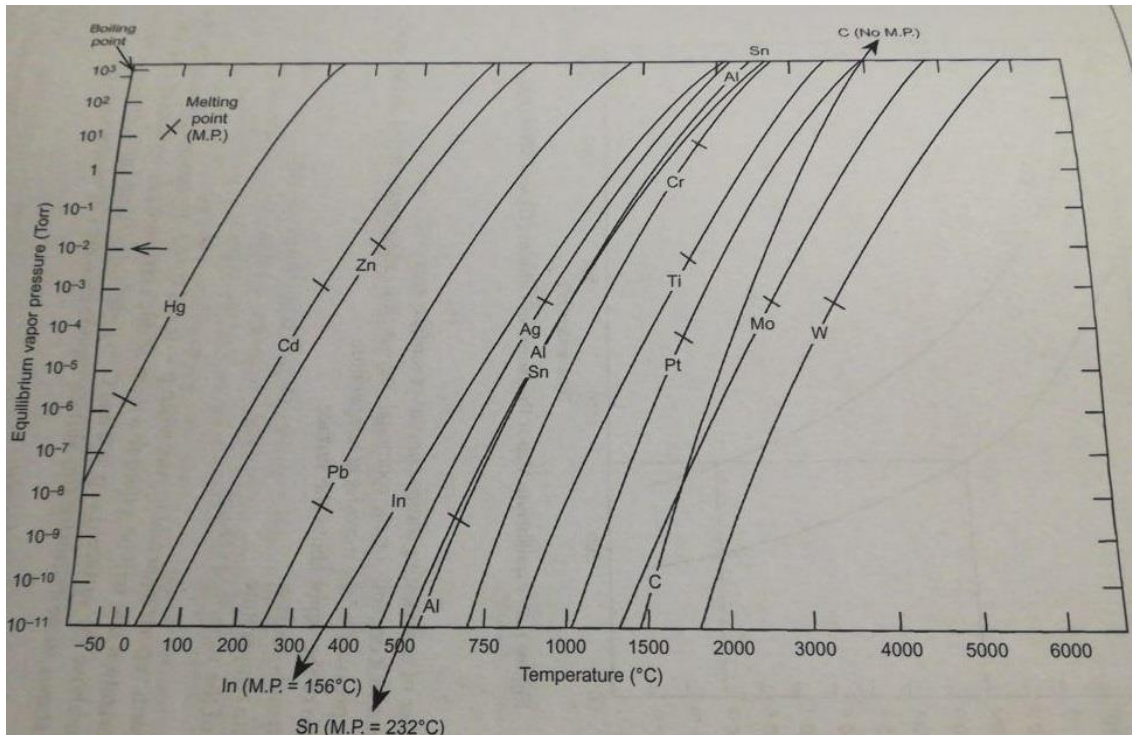


Figura 4: Pressione di vapore in funzione della temperatura per diversi elementi chimici.

Per le deposizioni sottovuoto, per ottenere una buona velocità di deposizione bisognerà avere una pressione minima di  $10^{-2}$  Tor. Materiali con la pressione di vapore di  $10^{-2}$  Tor al di sopra del solido vengono definiti come sublimanti, mentre materiali sempre con pressione di vapore di  $10^{-2}$  Tor al di sopra del fuso liquido vengono definiti materiali che possono evaporare. Molti degli elementi chimici vengono considerati come materiali evaporanti, anche se elementi come il cromo, cadmio, magnesio ecc... risultano a cavallo tra il sublimare e l'evaporare.

Questi elementi quando vaporizzano, spesso evaporano atomo per atomo, però può succedere che alcuni di essi evaporino come agglomerati e non come atomi singoli. Perciò si utilizza una fonte di emissione chiamata "baffle

sources”, per assicurare a questi elementi critici una deposizione atomo per atomo.

Quando una superficie di evaporazione libera, viene surriscaldata, e il materiale comincia ad evaporare lasciando la superficie senza collisioni con gas esterni; la velocità di emissione degli atomi è proporzionale alla pressione di vapore. Questa relazione è espressa dall’equazione di Hertz-Knudsen:

$$dN/dt = C(2\pi m KT)^{-1/2}(p^* - p) \text{ sec}^{-1}$$

dove:

$dN$  = numero di atomi evaporate per  $\text{cm}^2$  dall’area superficiale

$C$  = costante che dipende dal grado di libertà del liquido e del vapore

$P^*$  = pressione di vapore del materiale in temperatura

$P$  = pressione di vapore a livello superficiale

$K$  = costante di Boltzmann

$T$  = temperatura assoluta

$m$  = massa delle specie evaporate

La massima velocità di evaporazione la si avrà quando  $p = 0$  e  $C = 1$ . Il problema è che le interferenze a causa delle collisioni con gas estranei e contaminanti abbassano drasticamente il livello di deposizione anche se si ha una buona velocità di evaporazione.

## 2.2 Deposizione via sputtering

Lo sputtering fisico, è un tipo di tecnica di deposizione che non sfrutta fonti di calore come nel metodo precedentemente descritto. Infatti è un metodo che permette l’evaporazione da una superficie per mezzo di bombardamenti energetici a livello atomico, facendo in modo di avere un aumento della quantità di moto delle particelle. Le particelle energetiche che vengono utilizzate per effettuare il bombardamento, provengono principalmente da una fonte di plasma; il quale viene generato dalla ionizzazione di un gas puro

ed a bassa pressione. La ionizzazione è possibile grazie ad una scarica elettrica tra due elettrodi.

Gli ioni del gas, devono possedere energia sufficiente da riuscire a scalzare gli atomi del target ; in caso contrario non si avrebbe l'emissione di atomi per la deposizione. Per ottenere quest'effetto, si ha bisogno di molteplici urti a cascata per avere una generazione di atomi derivanti dalla superficie del target. Le collisioni comportano uno scambio di quantità di moto con gli atomi superficiali del materiale che si desidera depositare; e a sua volta il materiale bombardato scambia quantità di moto con gli atomi più in profondità a partire dalla superficie; così facendo si ha la perdita di atomi dal target.

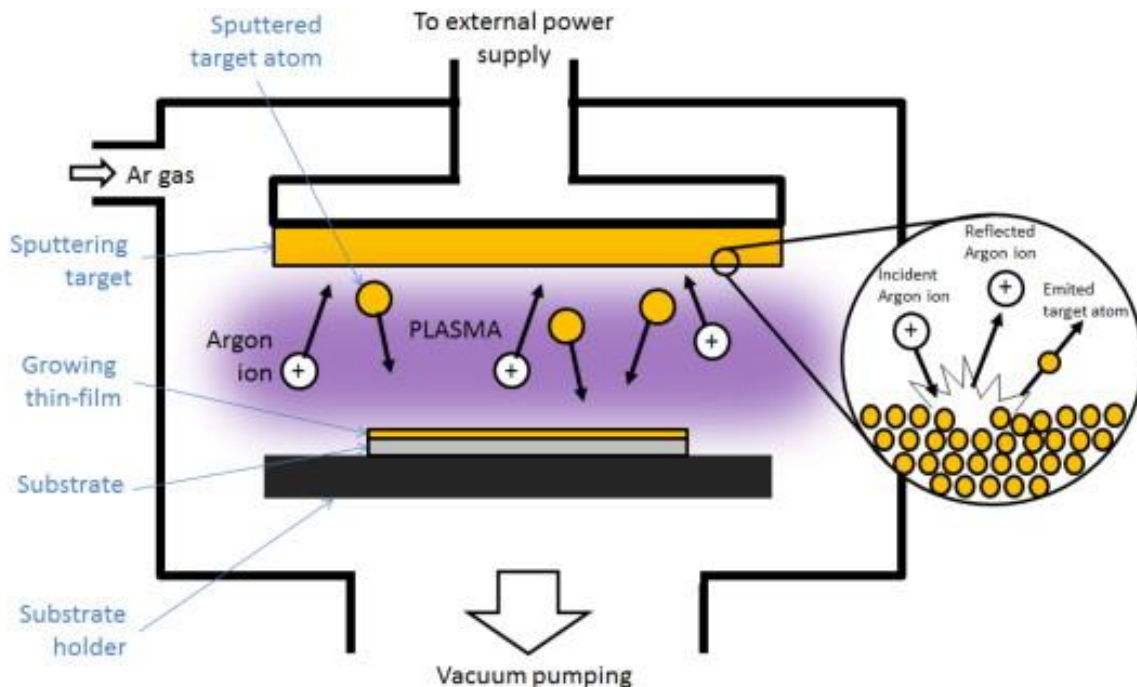


Figura 5:Fenomeno dello sputtering sulla superficie del target.

Un parametro determinante per questa tecnica di deposizione risulta essere l'efficienza di sputtering, la quale è possibile definirla tramite la seguente equazione:

$$SY = \frac{n^{\circ} \text{ particelle emesse dal target}}{\text{ione incidente}}$$

L'efficienza di sputtering dipendere quindi da diversi fattori:

- 1) Materiale del target



- 2) Natura del gas di processo
- 3) Traiettorie ed energia degli ioni

Bisogna notare che le efficienze di sputtering non arrivano mai all'unità rispetto all'energia di bombardamento che viene spesa per strappare un atomo alla superficie del target; ciò indica che lo sputtering ha un'efficienza energetica molto inferiore ai metodi termici e la velocità di evaporazione è molto inferiore con rispetto ad una tecnica di evaporazione termica.

Per un comune bombardamento di sputtering, l'efficienza inizialmente risulta crescente fino ad un picco massimo; però dopo un breve periodo l'efficienza decade rapidamente, questo effetto è causato dalla riflessione delle particelle dalla superficie. Il nome di questo effetto di riflessione è chiamato "effetto di angolo di incidenza", per l'argon (il gas più comunemente usato per lo sputtering), la massima resa è ottenuta con un angolo di 70° ma questo può variare in base alle masse relative al bombardamento e alla specie del target che si sta utilizzando.

L'effetto dell'angolo di incidenza, può modificare la resa di sputtering e la mobilità della superficie; infatti può dare origine allo sviluppo di caratteristiche superficiali come la formazione di whiskers o crescite conoidali della superficie del target. Le deformazioni della superficie del target abbassano di molto la resa, poiché con la formazione di rugosità e asperità, si ha più difficoltà nello scindere la superficie del target, e si può riscontrare formazione di particolato indesiderato per alcuni tipi di materiale.

La possibilità che uno ione venga riflesso dal target, è possibile calcolarla tramite l'equazione:

$$E_R = E_0 \left[ \frac{M_t - M_g}{M_t + M_g} \right]^n$$

Dove:

$E_R$  = energia degli ioni riflessi

$E_0$  = energia degli ioni che bombardano il target

$M_t$  = massa atomica del materiale del target

$M_g$  = massa atomica del gas di processo

$n =$  esponente pari 1,5

L'energia necessaria per far avvenire lo sputtering può variare da target a target, questo poiché dipende dai legami chimici del materiale che si desidera depositare, nel caso di materiale ceramici, o composti di altro genere, l'energia richiesta per estrarre una singola molecola, sarà molto più alta rispetto un semplice metallo. Oltretutto questa energia può variare anche in base alla struttura del target e alla sua forma cristallina. Infatti materiali policristallini richiedono meno energia, perché il bombardamento è più selettivo e andrà ad intaccare alcuni cristalli, mentre in materiali monocristallini avrà più difficoltà nello scalfire la struttura intera.

Nel processo di sputtering i parametri che si potranno controllare, saranno molteplici. Ognuno di essi avrà ripercussioni più o meno incisive sulla deposizione del film, e delle sue caratteristiche. I parametri saranno:

1. Tensione e corrente applicata agli elettrodi per la generazione del plasma
2. Temperatura del substrato
3. Pressione della camera di processo
4. Dimensioni del target e distanza substrato-target

Un aumento della tensione e della corrente avrà come effetto quello di aumentare l'efficienza di sputtering, grazie all'aumento dell'energia fornita all'estrazione di atomi e quindi anche una mobilità migliorata delle particelle del target. Con un maggiore flusso di ioni ed una maggiore energia cinetica a disposizione si avrà un aumento del tasso di deposizione, una maggiore temperatura del target e del substrato; ed in fine il film che si andrà a formare avrà un maggiore tasso di cristallinità.

Riguardo la pressione del gas, anch'essa avrà effetto sulla deposizione, poiché all'aumentare della pressione il cammino libero degli ioni, viene allungato, e le collisioni aumentano, facendo in modo di rallentare la deposizione. Infatti all'aumentare della pressione, oltre ad avere un minor tasso di deposizione, si riscontra anche una minor grandezza dei grani e un'amorfizzazione della struttura del film a causa della crescita disordinata sul substrato.

Riguardo alla distanza tra substrato e target, si avrà un certo effetto sulla deposizione; poiché se la distanza diminuisce, il cammino da percorrere sarà

breve , aumentando il tasso di deposizione. Al contrario, una distanza maggiore rallenterà il processo sia per il cammino libero maggiore, sia per l'aumento di probabilità di collisioni delle particelle.

Gli sputtering che si hanno a disposizione sono di molteplici tipi, ognuno ha diverse configurazioni e si ha la possibilità di distinguerli in base all'alimentazione con la quale viene generato il plasma, e al tipo di film che si intende realizzare.

### **DC SPUTTERING (COLD CATHODE DIRECT CURRENT)**

In questa tecnica, il catodo è il target dello sputtering , e il substrato viene utilizzato come anodo. Il potenziale che viene applicato è compreso in una zona nei pressi del catodo , infatti la regione di formazione del plasma , è molto vicina alla superficie di esso.

Nella configurazione DC gli elettroni secondari proveniente dalla superficie del target sono accelerati lontani dal catodo. Questi elettroni ad alta energia collidono con gli atomi creando degli ioni. Alcuni di questi elettroni ad alta energia possono bombardare le superfici nella camera di deposizione, creando un surriscaldamento indesiderato. La camera può essere riempita di argon, che ad una determinata pressione, gli atomi vengono rimossi dalla superficie del catodo, e grazie alle collisioni all'interno del gas avvengono rapidamente scambi di calore. Sopra i 100mTor, si avrà che il materiale rimosso dalla superficie del target, verrà riassorbito dall'elettrodo e lo sputtering verrà rallentato notevolmente. Il processo di sputtering risulterà essere molto influenzato dalla pressione di lavoro; infatti per pressioni troppo elevate si ha un'eccessiva mobilità delle particelle facenti parte del plasma, ciò determina un ostacolo agli atomi che si muovono verso il substrato; al contrario pressioni troppo basse non riescono a sostenere la scarica, destabilizzando il processo. Quindi è importante avere delle pressioni intermedie per mantenere l'equilibrio.

Questa tecnica non trova grandi spazi di utilizzo per i suoi grandi limiti sulla resa e sui tipi di target a disposizione, poiché sorgono problemi quando si utilizzano materiali ceramici isolanti. Infatti i target isolanti hanno problemi nel mantenere la scarica stabile, ed è necessario utilizzare la corrente

alternata per evitare il crearsi di una carica superficiale costituita da ioni positivi.

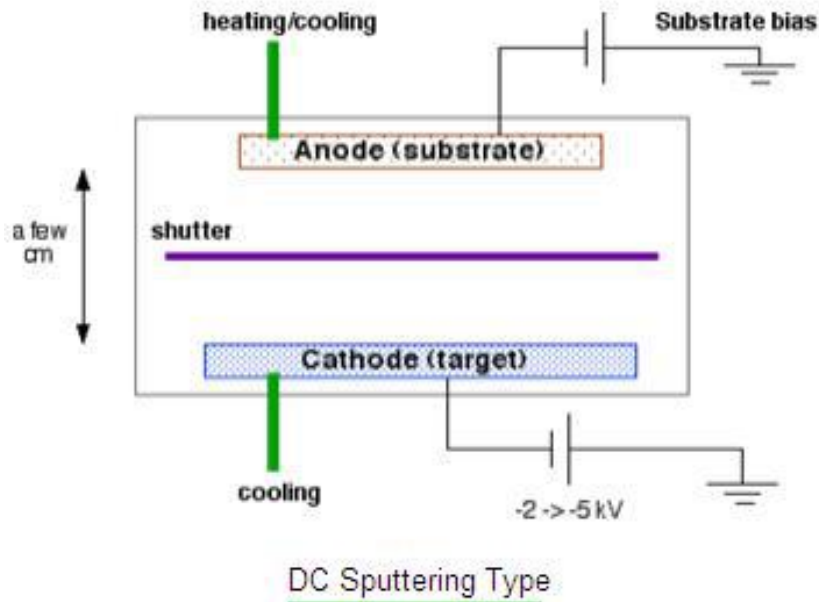


Figura 6: Schema di funzionamento sistema DC sputtering.

### **AC SPUTTERING**

Nella configurazione a corrente alternata, il potenziale sul target viene periodicamente invertito. Con frequenze inferiori ai 50 kHz gli ioni avranno una mobilità tale, che si avrà una scarica simile alla corrente continua. La caduta di potenziale si riverserà tutta nei pressi del catodo, e può essere ricollocata alternativamente su ogni elettrodo. I componenti come i substrati, le pareti della camera di deposizione, o in alternativa un altro target; possono essere usati come controelettrodo.

### **RF SPUTTERING**

Per frequenze superiori ai 500 kHz, si passa al metodo di sputtering “radio frequency”. Gli ioni non avranno sufficiente mobilità per creare una scarica simile ad un diodo a corrente continua e quindi il potenziale ricadrà nello

spazio tra gli elettrodi. Gli elettroni potranno acquisire sufficiente energia da generare la ionizzazione del gas e creare il plasma tra gli elettrodi. Quando un potenziale RF, con un grande tensione, viene accoppiato ad un elettrodo, si forma un potenziale alternato negativo-positivo sulla superficie dell'elettrodo. Durante ogni periodo di alternanza, si ha un potenziale tale che gli ioni vengono accelerati molto velocemente, e questo permette il fenomeno dello sputtering. Le frequenze utilizzate per questo tipo di deposizione oscillano tra gli 0,5 e i 30 MHz.

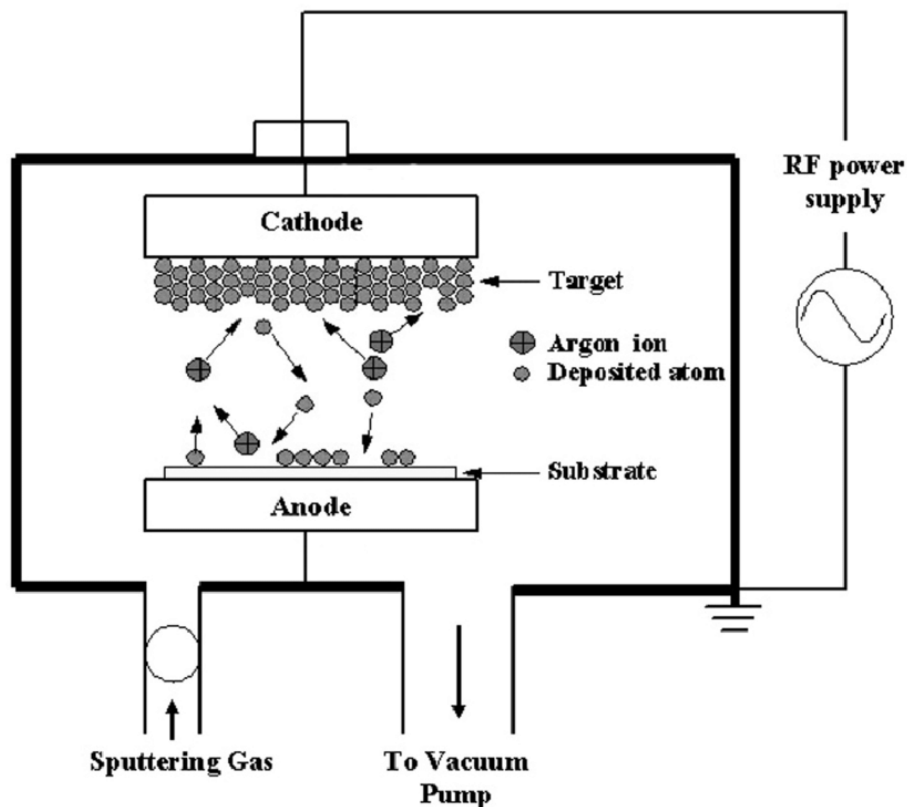


Figura 7: Schema di funzionamento sistema sputtering RF.

### **MAGNETRON SPUTTERING (bilanciato)**

Il sistema magnetron è un sistema che si basa sulla tecnologia del DC sputtering, però come precedentemente descritto, il sistema DC risulta con una resa molto bassa di evaporazione del target. L'aggiunta di un sistema magnetron ha come finalità l'aumento della resa di deposizione, con l'ausilio

di un campo magnetico per controllare meglio i flussi di plasma e atomi all'interno della camera di deposizione.

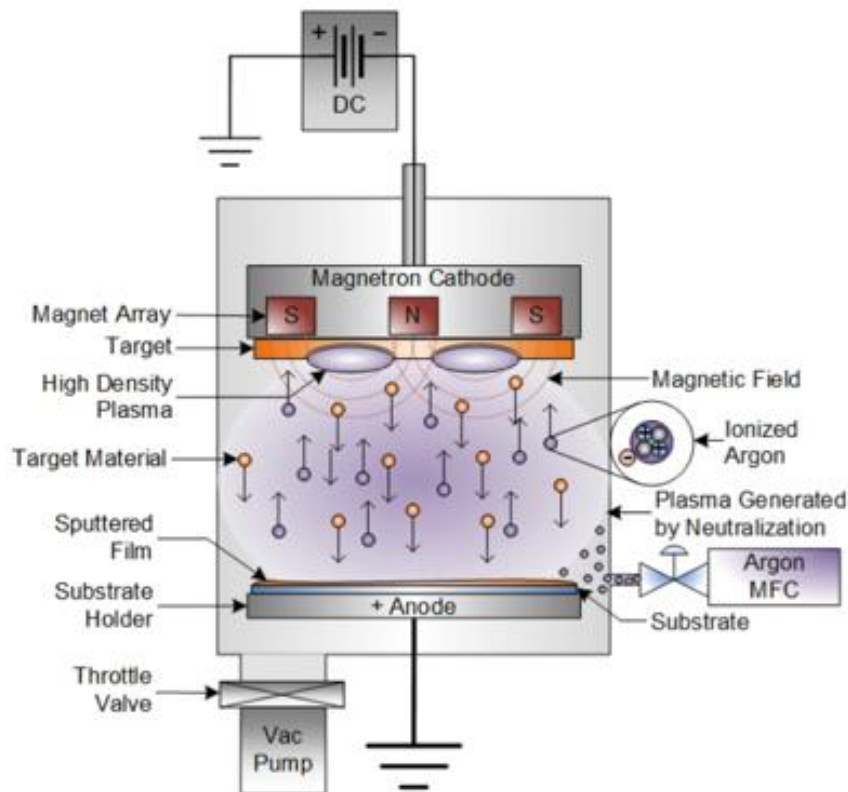


Figura 8: Sistema di deposizione magnetron sputtering.

Nel processo in corrente continua gli elettroni che vengono espulsi dal catodo, sono accelerati da esso in una maniera che la scarica non sia sufficientemente stabile. Con l'ausilio di un campo magnetico applicato agli elettroni, è possibile defletterli in modo che stiano nelle vicinanze della superficie del target. Usando una buona configurazione dei magneti, è possibile imbrigliare gli elettroni in una direzione preferenziale in modo da aumentare gli urti efficaci di bombardamento del target. Con questo grande flusso di elettroni deflessi verso il target, si genera un plasma molto denso che aumenta notevolmente l'efficienza di sputtering del materiale che si desidera depositare.

Il vantaggio principale di questo tipo di configurazione del magnetron, è il plasma denso che si riesce a formare vicino alla superficie del catodo a bassa pressione. Infatti gli ioni possono essere accelerati dal plasma, senza perdere energia durante il cammino. Questo è seguito da un alto grado di dissoluzione del target, con un'alta velocità di sputtering a bassa differenza di potenziale;

ciò che non accade nella configurazione a diodo DC. Un altro vantaggio è che a basse pressioni si hanno pochi surriscaldamenti, mentre a pressioni più alte si ha un aumento di temperatura ma molto contenuto.

Uno degli svantaggi che presenta il sistema magnetron, è la non uniformità del plasma sulla superficie del target. Questo significa che la deposizione sulla superficie del substrato non risulta uniforme, e si avranno zone con spessori maggiori, e zone con rivestimento sottile. Inoltre si avrà il problema dell'erosione del target, poiché se il plasma non risulta uniforme, l'erosione del target sarà maggiore in alcuni punti rispetto ad altri. Per evitare questo si cerca di posizionare i substrati in posizioni ottimali, e si cerca di avere una distribuzione uniforme del plasma.

Il campo magnetico potrà essere creato utilizzando dei materiali magnetici o degli elettromagneti; ovviamente gli elettromagneti avranno il vantaggio di poter essere regolati in base alle necessità; mentre materiali magnetici non potranno cambiare il loro magnetismo di base. I magneti possono essere interni al target oppure esterni ad esso in base alle varie situazioni.

### **MAGNETRON SPUTTERING (sbilanciato)**

Il principale problema della configurazione bilanciata dello sputtering, è che il plasma rimane confinato nei pressi del target, e perde densità in vicinanza al substrato ; quindi si perde efficacia nella deposizione reattiva, dove è presente un gas che formerà un composto con il materiale del target. A questo problema si può rimediare applicando una frequenza radio al catodo, mediante il potenziale di corrente diretta, per generare il plasma ad una maggiore distanza dal catodo. In alternativa è possibile creare altro plasma nei pressi del substrato, per mantenere l'energia degli ioni anche nei pressi della superficie su cui si sta depositando il rivestimento.

La terza alternativa per la risoluzione del problema della mancanza di plasma nella zona del substrato; è utilizzare una configurazione magnetron sbilanciata. Viene usata la configurazione sbilanciata, dove il campo magnetico è più debole ed alcuni elettroni riescono ad allontanarsi dalla zona del catodo; così facendo si riescono a concatenare i vari campi magnetici di ogni magnetron, colmando le lacune dei singoli magneti.

Il vantaggio principale di una configurazione sbilanciata, è il poter creare il plasma a varie distanze dalla superficie del target. Tuttavia, si hanno dei problemi di posizionamento dei substrati, poiché spesso si creano situazioni dove il substrato si trova ad una piccola distanza dal target, e il plasma fatica a trovare i suoi spazi; perciò il plasma può formarsi tra i target.

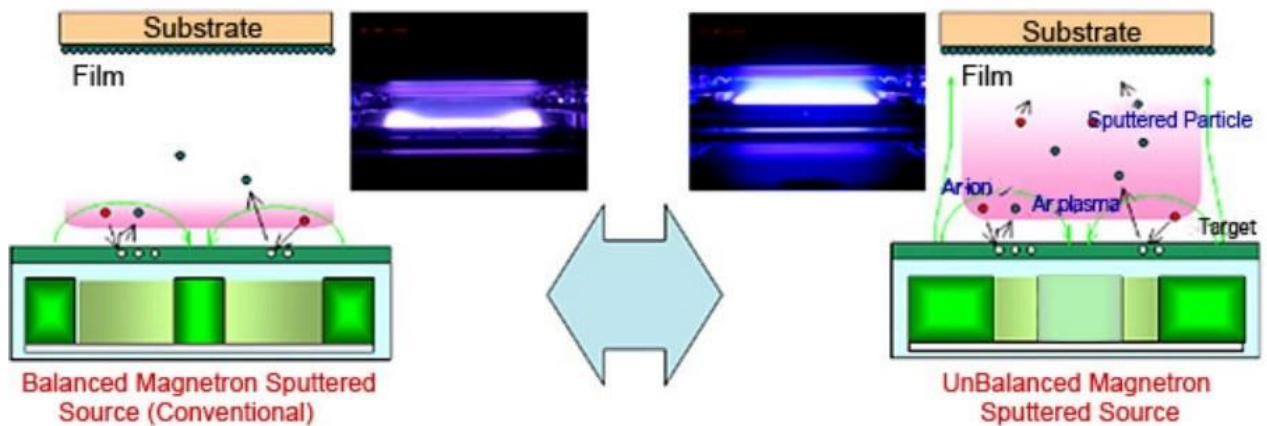


Figura 9: Differenza tra magnetron bilanciato e sbilanciato.

## **ION BEAM SPUTTERING**

Il sistema "ion beam", è un macchinario che viene messo in una camera a parte , per poi iniettare il raggio di elettroni all'interno della camera di deposizione. Molte di questi sistemi, variano l'energia del raggio attraverso la grandezza del flusso di ioni; se un raggio di puri ioni è estratto da una fonte di particelle, gli elettroni potranno combinarsi con il flusso di ioni per formare un plasma "neutro" che non crea una carica superficiale sul target che si sta andando a vaporizzare. Il raggio di ioni , diventerà un plasma ad alta energia ma con una bassa energia elettronica.

Questo raggio di plasma , possiede il vantaggio che questi elettroni a bassa energia , sono facilmente deflettibili dai magneti del sistema magnetron , o da campi elettrici applicati ai flussi di ioni. Nel caso non ci fossero campi elettrici o magnetici, i raggi di plasma sarebbero difficilmente controllabili, e la deposizione risulterebbe molto difficoltosa. Un secondo vantaggio permesso



da questo tipo di apparecchiature, è la deposizione ad alto livello di vuoto, questo permette un buon controllo dei flussi di ioni, precludendo le possibilità di contaminazioni all'interno della camera di deposizione. I substrati potranno essere usati come potenziale di messa a terra; facendo in modo che il bombardamento delle particelle risulti più semplice da monitorare e controllare.

Gli svantaggi di questo tipo di deposizione sono l'alto flusso di riflessione neutrale, che può bombardare il substrato con il raggio di ioni, in presenza del vuoto, senza avere dispersione di energia dovuta agli urti con altri gas presenti nella camera di deposizione. Il secondo svantaggio dovuto a questa apparecchiatura, è l'area di deposizione che risulta essere molto piccola e il costo risulta essere molto elevato.

Questa tecnica viene per lo più utilizzata per deposizioni ad alte prestazioni, come per il campo ottico; dove è richiesta alta pulizia della camera, e basse contaminazioni.

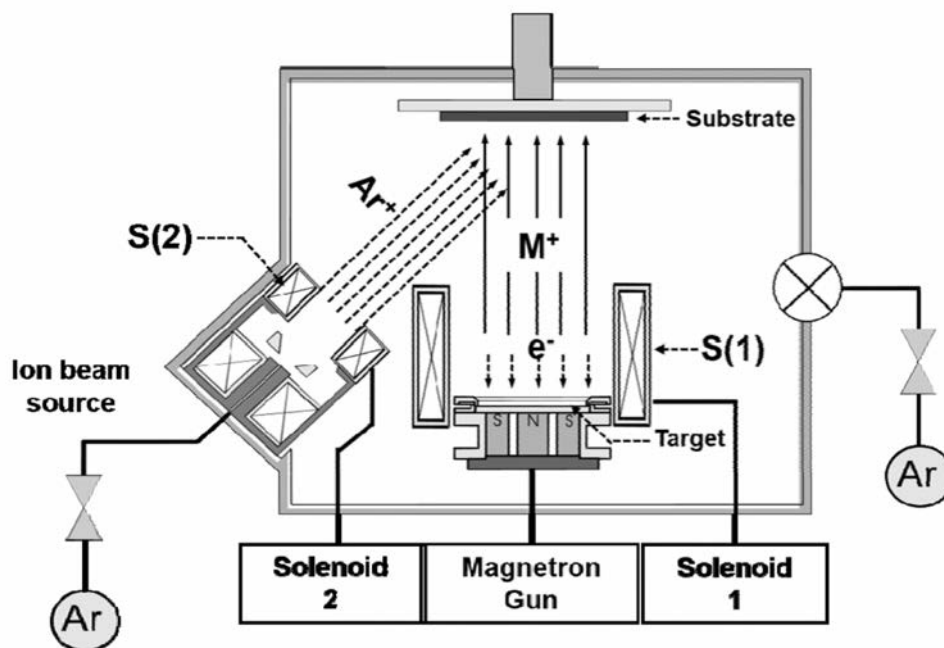


Figura 10: Schema apparecchiatura Ion Beam.

### 2.3 Deposizione ad arco catodico

La deposizione di plasma ad arco catodico è una delle più antiche e una delle più moderne tecnologie emergenti. Sebbene la deposizione di plasma ad arco

catodico appartiene alla famiglia della deposizione fisica a vapore (PVD), la deposizione tramite plasma si differenzia dalle deposizioni in fase vapore. Infatti la sintesi di film derivanti da ioni altamente energizzati sia a livello di energia cinetica sia di energia potenziale; può creare molteplici proprietà dai rivestimenti depositati, fino ad arrivare a caratteristiche uniche.

Gli archi catodici sono determinati dai processi catodici stessi; densità di energia e di potenziale sono tutte concentrate sui catodi, e risultano essere molte elevate, anche se la caduta di tensione sul catodo risulta essere di pochi Volt. I processi emissivi di elettroni comportano transizione violenta, poco stabili, e portano all'erosione del centro di emissione degli elettroni. La transizione da fase solida a plasma è proprio ciò che rende possibile la generazione degli archi e la deposizione per mezzo del plasma stesso. La deposizione al plasma ad arco catodico, rispetto alle altre deposizioni ad arco, è una tecnologia di rivestimento con un grande potenziale perché il plasma ad arco catodico è completamente ionizzato, con ioni ad alta energia. Questi ioni promuovono la formazione di film molto densi, anche se rimangono degli svantaggi e problemi.

I film possono essere soggetti a compressioni e stress residui dovuti alla formazione di multistrati molto densi; inoltre nei rivestimenti possono rimanere intrappolate delle inclusioni chiamate "macroparticelle". Il problema dovuto alla presenza di inclusioni ha impedito che la deposizione ad arco fosse usata per le applicazioni ad alta tecnologia, però con lo sviluppo di filtri per macroparticelle, la situazione è cambiata completamente.

Con lo sviluppo dei filtri, si è riusciti non solo ad eliminare le inclusioni nei film depositati, ma si è riusciti anche ad eliminare particelle neutre presenti all'interno dei catodi, che possono diventare dei siti attivi di evaporazione di corpi estranei. Così facendo si è giunti ad avere un plasma composto solamente da ioni ed elettroni. Questo tipo di plasma con alta purezza, può essere usato sui substrati per influenzare l'alta energia di condensazione degli ioni.

I processi catodici, rappresentano il fulcro della deposizione al plasma. Questi processi rimangono ancora un territorio parzialmente inesplorato, poiché il plasma ha molteplici proprietà sorprendenti anche per chi ha molta esperienza nel settore. La generazione del plasma sulla superficie del catodo, è dettata da alcuni punti mobili molto piccoli, decisi dall'andamento del campo magnetico esterno. Il problema principale di questi punti, da cui nasce il plasma, è la densità di formazione di essi sulla superficie del catodo. Questo

è importante poiché sapere dove e come si formano questi punti, determina la caduta di potenza del plasma, che a sua volta governa tutti i processi catodici di emissione di elettroni e transizione di fase. Si è scoperto che nei punti catodici di generazione del plasma (chiamati “frammenti”); si arriva ad una densità di punto catodico dell’ordine di  $10^8$  A/cm<sup>2</sup>, con diversi picchi in base alle condizioni di sistema. Vista la difficoltà di definizione della potenza per ogni singolo “frammento”, per semplificare il calcolo della densità di potenza si è passati ad un approccio ad “area”; soprattutto perché si hanno voltaggi molto bassi e la densità di potenza per cm<sup>2</sup> risulterà di circa 109 W/cm<sup>2</sup>. Questa densità di potenza sarà sufficiente per la generazione del plasma in un lasso di tempo di pochi nanosecondi.

Queste velocità di formazione del plasma che possiamo definire “esplosive”, sono caratteristiche delle deposizioni ad arco catodiche; altri tipi di deposizioni ad arco, non possiedono queste velocità di generazione del plasma; infatti anche il meccanismo di emissione elettronica è molto insolito ed unico. Gli elettroni emessi, sono dovuti alla presenza simultanea di alte temperature, elevato campo elettrico e un’alta ionizzazione del materiale costituente il catodo; e grazie a questa concentrazione di molta energia, si ha la possibilità di usare questo tipo di arco elettrico.

I centri catodici devono svolgere il ruolo di fulcro di generazione di plasma, il problema risiede nella loro instabilità spaziale, poiché ogni singolo “frammento” dissipa potenza a causa della caduta di potenziale proprio in quel punto; di conseguenza la morfologia di quel punto cambia a causa dell’erosione causata dalla produzione di plasma e dalla generazione di calore, portando all’instabilità del “frammento” e il punto catodico non rimane stazionario in quella porzione di spazio, determinando un’instabilità spaziale. Man mano che l’erosione prosegue, l’area di generazione del plasma sarà sempre meno “puntuale” e si perderà potenza e densità di corrente, con annessa diminuzione di densità di plasma. Inoltre si avrà una diminuzione di campo elettrico e di emissione di elettroni dal solido, con conseguente diminuzione della temperatura; in fine si passerà da uno stato di emissione “esplosiva” ad uno stato di emissione “evaporativa” molto più lenta rispetto all’inizio del processo.

Alla fine, si avrà una diminuzione sensibile della produzione di plasma, e il punto di scarica sarà ridotto a uno solo. In questo preciso momento il processo potrà continuare in due direzioni:

- Cessazione dell’arco elettrico, con fine di emissione di plasma.

- Aumento di tensione tra anodo e catodo, conseguente aumento della temperatura a causa della ridotta conduttività. Se il plasma ancora denso, nei pressi dell'area del catodo, riesce ad innescare una nuova emissione di elettroni grazie all'effetto Joule dato dal surriscaldamento. Allora si genererà un nuovo "frammento" di emissione, con ritorno alla generazione di plasma "esplosivo", riattivando il processo.

A causa della densità di potenza estremamente elevata, questo tipo di plasma è fortemente ionizzato, infatti gli ioni non sono caricati singolarmente ma hanno una molteplice carica ionica. Però oltre al fascio di plasma altamente ionizzato, si è riscontrato il problema di ioni neutri generati dalla stessa fonte di generazione del plasma altamente ionizzato. Le fonti del catodo vaporizzato sono principalmente due:

1. Macroparticelle contaminanti presenti nel catodo
2. Ex "frammenti" di generazione del plasma ancora attivi

Quindi si avrà una sovrapposizione di vapore e plasma altamente ionizzato, la produzione del vapore sarà fortemente legata ai materiali del catodo e dalla sua pressione di vapore. Il punto di generazione del plasma catodico è caratterizzato da densità di ioni e temperature molto elevate, con pressioni che possono superare quella atmosferica; in questi punti grazie al gradiente di pressione e all'accoppiamento elettrone-ione, per particelle verranno accelerate a velocità supersonica dell'ordine di 104 m/s.

L'energia ionica ricopre un ruolo fondamentale nella qualità dei rivestimenti, poiché esiste una corrente minima necessaria per ottenere un arco stabile in grado di produrre una quantità sufficiente di plasma, e capace di far ripartire il processo da un nuovo centro catodico. Questa corrente minima viene chiamata "corrente di taglio"; in caso contrario non si fornisca la quantità minima di corrente l'arco collasserà su se stesso. La corrente di taglio, dipenderà principalmente dal materiale del catodo e dalla sua morfologia superficiale; infatti i processi catodici sono molto influenzati dallo stato superficiale del target, in particolare dalla presenza di ossidi, nitruri, carburi ecc....

Le caratteristiche superficiali del target dipenderanno principalmente dalla qualità dell'alto vuoto, e in secondo luogo dai trattamenti precedentemente subiti. Questo effetto è ben visibile durante il trattamento di deposizione, poiché se si ha una superficie metallica ben pulita, si formeranno dei grandi

crateri tutti interconnessi tra di loro; mentre in caso di una superficie non metalliche, si formeranno dei piccoli crateri tutti molto distanti tra di loro, come se l'erosione facesse esportazione di materiale selettiva. Correnti di scarica dell'arco elevate, favoriscono la formazione dei crateri, poiché si ha una maggiore formazione di punti catodici da cui nasce il plasma altamente energizzato; di conseguenza si avranno più meccanismi di erosione attivi che intaccheranno la morfologia del catodo.

Il plasma come precedentemente sottolineato, è generato da una forte accelerazione degli ioni, dovuta ai punti catodici dove si concentra il potenziale. L'alto livello di energia, permette una velocità di deriva dal catodo al substrato pressoché costante. Nel caso di una deposizione reattiva, il gas di deposizione, rallenterà la deposizione a causa delle collisioni tra gli ioni del plasma e le particelle di gas. Ogni urto assorbirà energia dagli ioni del plasma abbassando potenziale ed energia cinetica di essi; principalmente la regola generale per l'abbassamento dell'efficienza di deposizione si avrà in base alla pressione del gas; solitamente sopra i 0,1 MPa si comincerà a risentire dell'influenza del gas presente in camera di deposizione. Questo però non risulta vero per correnti molto elevate; in queste condizioni si attivano i processi anodici e i campi elettrici autoindotti. Il plasma tende ad espandersi nelle regioni a bassa pressione dove è presente il gas; così facendo il plasma si espande senza essere sottoposto a guida di campi magnetici esterni; abbassando la sua densità ma allargando la zona di deposizione. La densità del rivestimento depositato si abbassa, come anche il tasso di deposizione; però si avrà una maggiore area rivestita, ed una migliore uniformità della superficie. I tassi di collisione di un plasma ad arco in espansione diminuiscono notevolmente, e gli urti anelastici avvengono in aree molto ristrette e a piccole distanze dal catodo. In questo stato si avrà un'instabilità ionica, poiché il flusso non sarà completamente ionizzato ma sarà non in equilibrio con una carica ionica costante. Il gas presente all'interno della camera di deposizione potrà però essere ionizzato mediante collisioni elettroniche o tramite impatti di scambio di carica tra particelle. Con l'applicazione di forti campi magnetici esterni, la ionizzazione del gas è notevolmente migliorata, poiché i campi magnetici permettono la deviazione dei flussi di plasma ed elettroni, per migliorare l'efficienza dei filtri e del bombardamento dei substrati.

## ORIGINE DEL PLASMA

Il plasma come detto in precedenza, è una forma gassosa contenente ioni ed elettroni altamente energizzati, per fare in modo che diventi un buon conduttore elettrico. Le caratteristiche principali che si possono identificare in un plasma, sono la lunghezza di Debye e il tasso di ionizzazione.

La lunghezza di Debye, in fisica, è la distanza spaziale entro la quale le cariche elettriche mobili, schermano il campo elettrico all'interno di un plasma; ovvero è la distanza entro la quale si verifica la separazione di carica in modo significativo.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T}{e^2 n_0}}$$

$\lambda_D$  = Lunghezza di Debye

$\epsilon_0$  = costante dielettrica nel vuoto (8,854 F/m)

$k_b$  = costante di Boltzmann (1,381 J/K)

T = temperatura del plasma

e = carica elettrone ( $1,6 \times 10^{-19}$  C)

$n_0$  = densità di carica del plasma

Riguardo il tasso di ionizzazione, il suo valore è compreso tra 0 e 1, ed è possibile calcolarlo con la seguente equazione.

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0}$$

$\alpha$  = grado di ionizzazione

n = densità delle particelle cariche

$n_0$  = densità delle particelle neutre

La stabilità termodinamica di un plasma non è solo determinata dal coefficiente di ionizzazione, ma anche dalla sua temperatura, questo poiché esso è costituito da particelle differenti ed ognuna possiede un diverso peso e carica. L'equilibrio termodinamico verrà fortemente influenzato dalle interazioni di ogni singola particella con le altre; questo poiché ognuna avrà una temperatura diversa dall'altra.

La pressione del plasma e la sua densità di elettroni, sono fattori fondamentali che incidono notevolmente sugli urti tra particelle; infatti gli elettroni avranno velocità maggiori rispetto ad altri tipi di particelle come atomi e ioni, quindi avere molti elettroni determinerà una maggiore interazione con gli ioni. Però può succedere che non vi siano sufficienti elettroni o particelle per ottenere un elevato numero di collisioni, quindi si otterrà un plasma "freddo".

Ora passiamo a come sia possibile generare il plasma. Prima di tutto per creare un plasma è necessario ionizzare un gas attraverso scarica elettrica. Se questo gas viene sottoposto ad un forte campo elettrico, esso smette di essere un mezzo isolante, e comincia a condurre corrente elettrica. La tensione viene applicata attraverso due elettrodi chiamati rispettivamente anodo e catodo; l'energia fornita da essi viene riversata sugli elettroni del gas, che se sovraccaricati a sufficienza, vengono sbalzati fuori dai loro orbitali per poi andare a collidere con altri elettroni presenti in atomi adiacenti. Una volta innescato il processo, si genera una reazione a valanga fino ad una situazione di equilibrio regolata dalla pressione del gas e dalla tensione applicata. La facilità con cui si ionizza il gas è inversamente proporzionale alla sua pressione, ed è per questa ragione che avere una camera con l'alto vuoto, permette la creazione del plasma. Un altro fattore che influenza la facilità con cui si genera il plasma, è la distanza tra gli elettrodi; infatti elettrodi molto vicini creeranno con molta più facilità un flusso di plasma.

Per la generazione del plasma potremmo identificare diversi tipi di scariche come:

- *Scarica a bagliore*: gli atomi neutri soggetti ad eccitazione, emettono radiazioni che si traducono in effetti luminescenti. Il processo di scarica risulta essere indipendente dalla sorgente di ionizzazione, in questa fase gli ioni positivi che si muovono verso il catodo e collidono tra di loro provocando emissione di elettroni secondari. Gli elettroni emessi consentono alla scarica di autosostenersi; ma la distribuzione del potenziale non risulta essere uniforme. In corrente continua, però, si ha

una certa uniformità della distribuzione del potenziale che permette in prossimità del catodo di distinguere uno strato, detto di “spazio oscuro”, in cui si ha la gran parte della caduta di tensione.

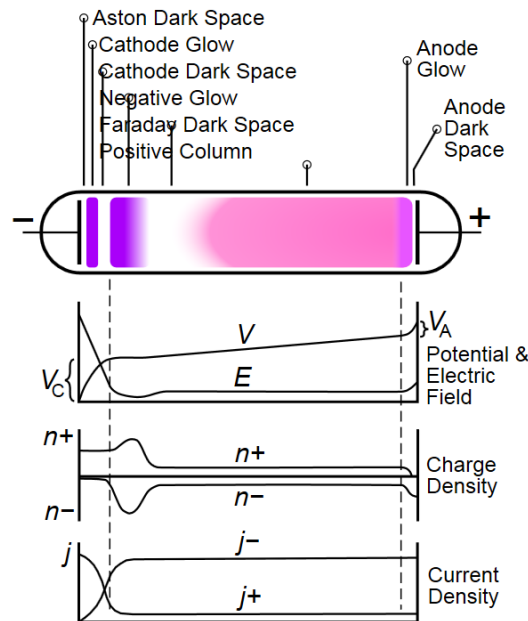


Figura 11: Diodo scarica a bagliore.

- **Arco elettrico:** con l'aumento delle collisioni, gli effetti dissipativi sul catodo e l'aumento delle correnti; il catodo raggiunge un surriscaldamento notevole, arrivando ad una emissione di tipo termoionico. La tensione tra gli elettrodi andrà notevolmente a calare con un significativo aumento della corrente.

La tensione di innesco della scarica dipenderà dal prodotto della pressione del gas e la distanza tra i due elettrodi. Perciò la tensione di innesco verrà calcolata usando la legge di Paschen:

$$V_B = \frac{B p d}{\log(A p d) - \log \left[ \log \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right]}$$

$V_B$  = tensione di innesco plasma

$P$  = pressione del gas

$d$  = distanza degli elettrodi

$A, B, \gamma$  = costanti dipendenti dalla specie del gas



Inserendo dei dati all'interno della forma, si può notare come la tensione di innesco aumenti notevolmente con l'aumentare della coppia di parametri della pressione e distanza degli elettrodi. Nel caso di valori molto piccoli del prodotto dei due fattori si avrà un brusco innalzamento della tensione; infatti vi è un valore minimo dove oltre il quale innescare il plasma diventa molto difficile. Questi due punti critici di innesco risultano tali, poiché per valori troppo bassi di pressione non si avranno sufficienti collisioni per innescare il processo e mantenere l'autosostentamento; mentre al contrario se si hanno pressioni troppo elevate, non si riescono ad avere urti efficaci tra elettroni e atomi. Gli urti efficaci, non si riusciranno ad ottenere nel caso in cui gli elettroni non avranno sufficiente energia per ionizzare le altre particelle, questo poiché si avranno molti urti smorzanti che dissiperanno energia necessaria per la ionizzazione.

### **FILTRI PER MACROPARTICELLE**

I filtri, come già detto in precedenza, vengono utilizzati per evitare la contaminazione del film mentre viene depositato. Infatti è molto facile che macroparticelle presenti nel catodo vengano incluse nel rivestimento. Un importante parametro dei filtri, è l'efficienza di trasporto del plasma, che può essere definita dal numero di ioni che passano il filtro, su il numero degli ioni che vengono immessi all'interno del filtro. Solitamente risulta molto difficile determinare il flusso uscente dal filtro, però è possibile fare un calcolo rapido tra la corrente entrante e la corrente uscente. Nelle applicazioni per i rivestimenti, non solo il numero assoluto delle macroparticelle presenti nel rivestimento è importante, ma anche la loro densità di distribuzione nello spessore del film. In poche parole il rapporto tra plasma e numero di particelle inglobate nello spessore di deposizione è molto rilevante. Solitamente il filtraggio avviene con filtri magnetici ricurvi, e il plasma viene indirizzato in essi, con un sistema di magneti e campi elettrici che indirizzano il fascio di ioni all'interno dei filtri.

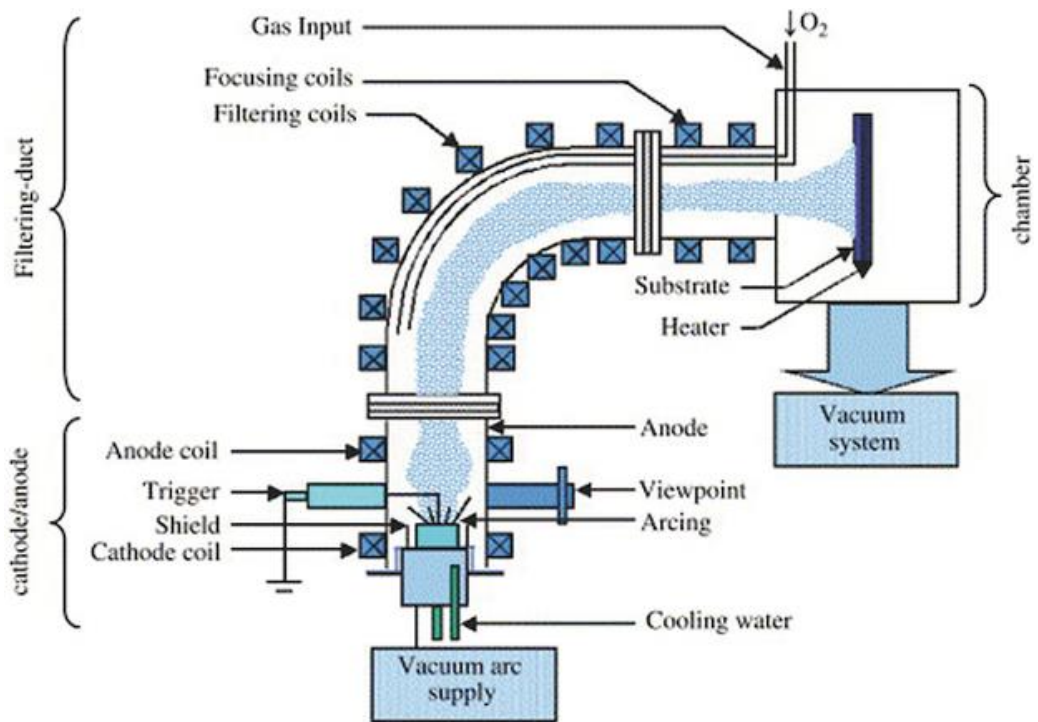


Figura 12: Diagramma semplificato di funzionamento dei filtri di plasma.

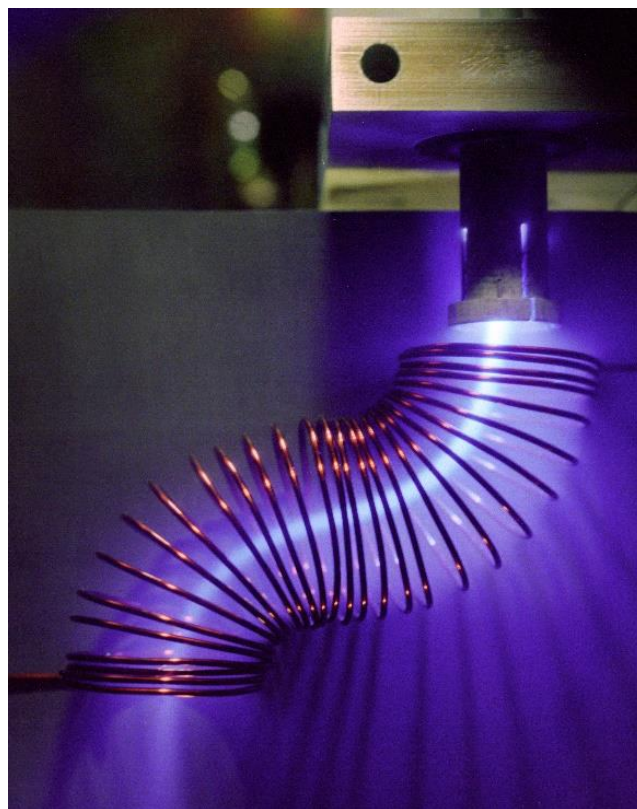


Figura 13: Filtrazione del plasma ad arco catodico.

## **CONDENSAZIONE DEL FILM**

È noto che i film depositati per mezzo di plasma generato da arco catodico, hanno alta densità e ottima aderenza. Questi rivestimenti sono soggetti ad elevate sollecitazioni di compressione che creano limiti agli spessori, poiché all'aumentare dello spessore aumentano le probabilità di delaminazione dei rivestimenti. Gli stress residui, la durezza, il modulo di Young e tutte le altre proprietà di ogni film che si desidera depositare bisogna metterle in conto assieme ai parametri utilizzati per il processo. In particolare, bisognerà fare attenzione all'energia degli ioni e alla temperatura, poiché la condensazione è un processo di crescita morfologica del rivestimento, che però risulta molto instabile a causa di energie che creano un deassorbimento degli atomi costituenti il film. Così facendo si avrà una mobilità superficiale degli atomi, tale che potrebbero lasciare la superficie appena depositata.

Come detto in precedenza gli ioni hanno energie cinetiche molto elevate, che si aggirano intorno ai 150 eV; e queste energie sono abbastanza elevate da permettere agli ioni di penetrare il substrato e di rimanerci impiantati (impiantazione ionica). Il problema che sorge quando si verifica l'impiantazione ionica, è che il film smette di crescere superficialmente ed incomincia a crescere in profondità nel substrato. Oltre a questo inconveniente, si avrà che gli ioni contenuti nel plasma possiederanno energia cinetica e potenziale tali da aumentare la temperatura del substrato. Quando lo ione arriva al substrato e viene arrestato da esso, il tasso di perdita di energia arriverà a 100 eV/nm; il processo che verrà innescato, sarà di tipo a "cascata", cioè quando si avrà la collisione con gli altri atomi presenti nel substrato, si genererà una vibrazione di grande ampiezza che si tramuterà in energia termica, che verrà in seguito dissipata per conduzione. L'effetto del rilascio dell'energia potenziale sarà inferiore a quello previsto in base alle previsioni effettuate; in compenso si conosce l'energia di attivazione dei legami chimici superficiali e di diffusione superficiale, e in base a queste informazioni ci si può aspettare un'influenza dell'energia cinetica e potenziale, sulle proprietà e sulla crescita del film sul substrato.

## **DEPOSIZIONE REATTIVA**

L'applicazione più comune della deposizione reattiva, sono i rivestimenti TiN e TiAlN. Il termine "reattiva" si riferisce alla formazione di legami chimici durante la deposizione, tra un metallo atomizzato dal target, e un gas reattivo immesso nella camera di deposizione. Il gas solitamente viene iniettato nella camera, nei pressi del catodo per aiutare il gas ad aumentare la reattività. La reazione avverrà sulla superficie del substrato, poiché ogni collisione deve soddisfare le leggi della conservazione dell'energia e della quantità di moto. Questo avverrà come meno frequenza nel caso di collisioni a due particelle, ma le leggi verranno sempre rispettate nel caso di collisioni a 3 particelle. Nel caso della deposizione ad arco catodico, la terza particella viene identificata nella superficie del substrato; quindi per avere collisioni con 3 particelle, bisognerà avere o un'alta pressione del gas per aumentare la probabilità di urti reattivi tra gas e metallo; o si potrà avere una bassa pressione del gas e avere la reazione tra gas e metallo, direttamente sulla superficie del substrato. Quando si forma il composto, il metallo reagisce con tutti i gas a sua disposizione, favorendo quelli a rilascio di maggiore energia. Il plasma può contenere contaminazione di vapore acqueo, tipico dei sistemi ad alto vuoto; questo problema è più risentito dai sistemi a plasma pulsato poiché sul catodo e sulle pareti della camera di deposizione si forma uno strato di acqua che erode le superfici; questo è causato dalla parziale ionizzazione dell'acqua dovuta all'elevata energia del plasma. L'acqua parzialmente ionizzata genera idrogeno che può essere incorporato nello spessore del film, facendo decadere alcune proprietà del rivestimento, o creando debolezze strutturali. Per rimediare a questo inconveniente, la deposizione reattiva viene effettuata a temperature elevate, non solo perché i substrati vengono riscaldati dal plasma, ma le alte temperature diminuiscono le contaminazioni dell'idrogeno all'interno dei film.

## **APPLICAZIONI**

La maggior parte dei trattamenti che utilizzano la deposizione ad arco catodico, sono i rivestimenti con uso di ossidi o nitruri multistrato. I filtri solitamente non vengono usati per questi tipi di deposizioni, poiché le macroparticelle possono essere tollerate all'interno dei film depositati. Le applicazioni come detto nei capitoli precedenti, spaziano dai rivestimenti duri resistenti all'usura, fino a rivestimenti puramente decorativi (come per rubinetteria o maniglie delle porte). Il problema principale che si riscontra periodicamente nella deposizione ad arco, sono le macroparticelle di grosse dimensioni rispetto alla media. Queste particelle particolarmente grandi sono dei centri soggetti all'attacco corrosivo degli agenti atmosferici, questo accade perché si interrompe la continuità del rivestimento denso. Nonostante i problemi di corrosione che potrebbero creare l'introduzione di macroparticelle, i filtri nonostante la loro utilità; non hanno riscosso grande successo nel campo industriale a causa di diversi fattori, tra i quali la riduzione del tasso di deposizione, la grande dimensione dell'impianto, la bassa efficienza, e il costo eccessivo. L'unico campo il cui i filtri vengono altamente utilizzati è l'ottica, dove la produzione di film molto sottili e densi, richiede un'alta purezza del plasma.

<b>Categoria</b>	<b>Applicazioni</b>	<b>Rivestimenti tipici</b>
Rivestimenti duri	Utensili da taglio	TiN, TiAlN, TiCN, TiAlYN
	Stampi e presse	CrN
Rivestimenti duri autolubrificanti	Utensili da taglio	TiAlN/W-C:H; TiAlN/WC/C; TiAlN/MoS2
	Stampi e presse	CrN/W-C:H
Rivestimenti decorativi ed anticorrosivi	Rubinetti , soffioni doccia,	ZrN, CrN, TiAlN, TiN, Au

	maniglie , orologi, gioielli	
Rivestimenti funzionali	Componenti del motore	DLC, AlSn,CrN
	Macchine tessili	TiCN
	Rivestimenti riflettenti	Al, Cr , Ni-Cr
	Rivestimenti biocompatibili	Ti, DLC, TiN, TiCN, ZrN, CrN, Ag, Au, Pt
	Metallizzazione per semiconduttori	Ta, TaN, Cu

*Tabella 5: Rivestimenti tipici per deposizione ad arco catodico.*

<b>Materiale rivestimento</b>	<b>Colore</b>	<b>Durezza (HV 0,05)</b>	<b>Temperatura massima di lavoro (°C)</b>	<b>Coefficiente di attrito</b>	<b>Proprietà</b>
TiN	Oro	2300-3200	600	0,65	Alta durezza ,inerte, buon accoppiamento con acciaio rapido
AlTiN	Grigio,nero	2200-3500	800	0,42	Temperatura di ossidazione elevata, alta durezza, superficie liscia
TiAlN/W C/C		2600/1000	800-1000		Lubrificante solido resistente ad alte temperature , resistenza ad alte velocità di taglio.

TiCN	Rosa scuro , grigio,nero	3000(ad alte temperature)- 4400	400-500	0,32-0,45	Basso coefficiente di attrito , alta durezza , resiliente , resistenza al graffio, alte prestazioni per lavorazioni dell'acciaio.
CrN	Argentato grigio	1700-2900	620-700	0,55	Alta resistenza a corrosione , elevata durezza ad alte temperature.
ZrN	Bianco, oro	2600-3000	500-600	0,6	Alta durezza , alta resistenza a corrosione , basso attrito , decorativo , rivestimento medico chirurgico.
WC/C	Nero	1000	300	0,2	Bassissimo coefficiente di attrito per taglio a secco.

*Tabella 6: Caratteristiche tipiche dei rivestimenti.*





## CAPITOLO 3

### *Rivestimenti PVD e loro caratteristiche*

In questo capitolo, vedremo molto brevemente le caratteristiche di ogni rivestimento PVD che andremo a trattare nella parte sperimentale di questa tesi. Lo scopo di questo breve capitolo è quello di fornire conoscenze generali sulle caratteristiche dei diversi materiali, per poi andare a verificare con la prova di durezza e la prova di adesione, se le caratteristiche di ognuno di essi rispecchiano i risultati ottenuti della caratterizzazione.

#### **3.1 Rivestimenti TiN**

Il nitrato di titanio, TiN, è un composto binario tra titanio e azoto. È un materiale ceramico estremamente duro, spesso usato per ricoprire leghe di titanio, acciaio, carburi e componenti di alluminio per migliorare le proprietà superficiali dell'oggetto.

Applicato in strato sottile, TiN è usato per indurire e proteggere superfici di taglio e di scorrimento, per scopi decorativi, e come finitura superficiale non tossica in protesi mediche.

Tipicamente il nitrato di titanio ha una stechiometria vicina a 1:1 e una struttura cristallina tipo NaCl. Sono però noti e stabili termodinamicamente anche composti  $TiN_x$  con  $x$  compreso tra 0,6 e 1,2. Il TiN si ossida all'aria a 600 °C.

I rivestimenti di TiN hanno un colore simile all'oro. A seconda del substrato e della finitura superficiale, il TiN ha un coefficiente di attrito compreso tra 0,4 e 0,6 rispetto a sé stesso (senza lubrificanti). La durezza dei rivestimenti di TiN è difficile da misurare, dato che i rivestimenti sono molto duri e quando sono molto sottili il test di durezza finisce col penetrare il substrato. Si stima che la durezza di TiN sia ~85 nella scala C di Rockwell (~2500 nella scala Vickers o 24,5 GPa). Per valori così elevati la scala di Rockwell è considerata

approssimata. Per misurare la durezza di TiN sono state sviluppate tecniche particolari.

Rivestimenti di TiN sono applicati molto comunemente su utensili come punte da trapano e frese, per migliorare la durata dell'affilatura e la resistenza alla corrosione.

Dato il suo colore oro metallico, rivestimenti di TiN sono usati a scopo decorativo in bigiotteria e in finiture di automobili. TiN è usato anche come strato più esterno di finitura in oggetti placcati di nichel o cromo, come la rubinetteria domestica o la ferramenta per porte. TiN non è tossico ed è stato utilizzato in strumentazione medica come lame di bisturi e seghe per uso ortopedico, dove sono importanti l'affilatura e la sua durata. Altri usi di TiN riguardano l'implantologia, o applicazioni nel campo aerospaziale e militare.

Rivestimenti di TiN sono stati usati in impianti di protesi, specie nella protesi dell'anca. Questi rivestimenti sono applicati o per crescita reattiva (ad esempio, per ricottura del pezzo di titanio in atmosfera di azoto) o per deposizione fisica da vapore, con uno spessore di circa 3 micrometri. Rivestimenti più spessi sono meno resistenti all'uso perché tendono a staccarsi.

Rivestimenti di TiN sono usati anche nelle forcelle di biciclette e motociclette per proteggere le superfici di scorrimento, nonché in alberi di modellini di auto.

Un utilizzo meno visibile di film sottili di TiN è nell'industria dei semiconduttori. In circuiti integrati che usano il rame per i collegamenti interni, questi film sono usati come barriera per separare il dispositivo di silicio e i conduttori metallici interni. Il film impedisce la diffusione del metallo nel silicio, ma ha una conducibilità sufficiente ( $30\text{--}70\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) da permettere un buon contatto elettrico. In questo contesto, il TiN è classificato come metallo barriera, anche se è ovviamente un materiale ceramico dal punto di vista del comportamento chimico o meccanico.



*Figura 14: Broccia da 900 Kg, altezza 3m, diametro 1 metro, rivestimento TiN.*

### **3.2 Rivestimenti CrN**

I film di nitruro di cromo presentano eccellenti proprietà di corrosione e usura e un'elevata stabilità termica. È possibile depositare film di CrN spesso (diversi 10  $\mu\text{m}$ ) grazie alla grana fine e alla struttura a bassa sollecitazione. Questo fatto insieme al fatto che il CrN è meno fragile del TiN, ma ancora piuttosto duro, rende il CrN più adatto alla protezione della superficie su substrati relativamente morbidi come leghe di alluminio e acciai inossidabili. L'adesione all'acciaio è spesso buona, ma può essere migliorata da uno strato intermedio Cr. I rivestimenti di CrN stechiometrici o quasi stechiometrici hanno strutture cubiche di NaCl. Con un basso contenuto di azoto possono far comparire le fasi esagonali più complesse del  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Il cromo è un metallo meno reattivo del titanio e questo ha una conseguenza per il PVD reattivo. La pressione parziale di azoto richiesta per formare pellicole stechiometriche di CrN è superiore a

quella per TiN stechiometrico. Le proprietà tipiche di un rivestimento commerciale sono una durezza di 1750 HV e una stabilità termica fino a 700 ° C.

L'elevata stabilità termica rende i rivestimenti CrN molto adatti per la protezione dall'usura e dalla corrosione nei processi di lavorazione a temperature elevate, ad esempio in pressofusione sotto alte pressioni. Esempi di componenti rivestiti in CrN sono stampi in plastica, stampi per estrusione e strumenti per la lavorazione e la formatura a freddo di metalli come Cu e Ti.

I metodi di deposizione comuni per i film di CrN sono lo sputtering del magnetron reattivo e l'evaporazione ad arco.

La microstruttura e le proprietà meccaniche dei film di nitruro di cromo depositati su substrati di acciaio rapido per evaporazione ad arco reattivo, sono state oggetto di studio di alcuni ricercatori per film spessi 10  $\mu\text{m}$ , depositati per 220 minuti a una pressione parziale di azoto di 8 Pa, e polarizzazione negativa da 20 a 400 V. La microstruttura ottenuta dei film era densa e colonnare. È stata raggiunta una nano-durezza massima di 29 GPa per una polarizzazione del substrato di -100 V.



*Figura 15: Dischi di sega circolare rivestiti con CrN.*

### 3.3 Rivestimenti ZrN

Il nitrato di zirconio è un materiale ceramico duro simile al nitrato di titanio ed è un materiale refrattario simile al cemento. Quindi viene utilizzato in refrattari, simil-cementi e crogioli di laboratorio. Se applicato utilizzando il processo di rivestimento PVD, viene comunemente utilizzato per il rivestimento di dispositivi medici, utensili industriali (in particolare punte da trapano), componenti automobilistici e aerospaziali e altre parti soggette a elevata usura e ambienti corrosivi. Il nitrato di zirconio è stato anche suggerito come rivestimento del serbatoio del perossido di idrogeno per razzi e aerei. Le principali caratteristiche tribologiche sono durezza, basso coefficiente di attrito e inerzia chimica. Quest'ultima prerogativa abbinata alla piacevole colorazione del Giallo Paglierino ne ha fatto un riferimento per il decorativo di alto livello.

Lo ZrN sviluppato dalla deposizione fisica in fase di vapore (PVD) possiede un colore oro chiaro simile all'oro elementare. Questo materiale possiede una resistività elettrica a temperatura ambiente di  $12,0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , un coefficiente di temperatura della resistività di  $5,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$

Il nitrato di zirconio (ZrN) come detto precedentemente è simile al TiN ma con durezza maggiore, coefficiente di attrito inferiore ma con tensioni residue crescenti e superiori a quelle del TiN. Infatti grazie a questa caratteristica, viene utilizzato soprattutto in medicina per protesi mediche, poiché il quel settore si ha la necessità di ottime proprietà tribologiche e di alta durezza per aumentare la resistenza all'usura dovuta allo sfregamento delle ossa. Inoltre questo materiale possiede ottima resistenza alla corrosione, perciò è adatto per luoghi altamente corrosivi come il sangue umano o l'acqua marina. Su questo materiale, purtroppo si trovano ancora poche informazioni rispetto agli altri film, poiché si sono scoperte le sue proprietà altamente prestazionali da pochi anni, e i film di uso più comune per i bassi coefficienti di frizione e per la resistenza a corrosione sono ancora i film composti da cromo e titanio; perciò risulta difficile trovare più informazioni sui possibili usi e proprietà al di fuori dell'uso medico e meccanico. In compenso molti scienziati e ricercatori stanno in questi ultimi anni sperimentando le proprietà al fine di aumentare la conoscenza di questo materiale.



*Figura 16:Dischi di sega circolare rivestiti con ZrN , si distinguono dal CrN per il loro colore più chiaro.*

### **3.4 rivestimenti TiAlN**

Il nitrato di titanio e alluminio (TiAlN) o il nitrato di titanio e alluminio (AlTiN); per contenuto di alluminio superiore al 50%) indica un gruppo di rivestimenti duri metastabili costituiti da azoto e dagli elementi metallici di alluminio e titanio. I film sottili di nitrato di titanio e alluminio (TiAlN) sono ora comunemente usati come strato protettivo in vari campi poiché questi film hanno un'elevata stabilità termica e una buona resistenza alla corrosione. Grazie all'elevata durezza e resistenza all'usura a temperature elevate, è uno dei più importanti materiali di rivestimento a film sottile per utensili da taglio.

Quattro importanti composizioni (con contenuto di metallo 100% in peso) sono depositate su scala industriale mediante metodi di deposizione fisica a vapore:

- Ti50Al50N (introdotto industrialmente dalla società CemeCoat (ora CemeCon) Aquisgrana, BRD, gruppo T. Leydecker circa nel 1989).
- Al55Ti45N (introdotto industrialmente dalla società Metaplas Ionon (ora Sulzer Metaplas), Bergisch Gladbach, BRD, gruppo J. Vetter circa nel 1999)
- Al60Ti40N (introdotto industrialmente dalla società Kobe Steel, Kobe, Giappone, circa nel 1992)
- Al66Ti34N (introdotto industrialmente dalla società Metaplas (ora Sulzer Metaplas) gruppo J. Vetter circa nel 1996).

Le ragioni fondamentali per cui i rivestimenti in TiAlN superano i rivestimenti in nitruro di titanio puro (TiN) sono considerate:

- 1) Aumento della resistenza all'ossidazione a temperature elevate a causa della formazione di uno strato protettivo di ossido di alluminio sulla superficie.
- 2) Aumento della durezza nei film appena depositati a causa dei cambiamenti della microstruttura e dell'indurimento della soluzione solida.
- 3) Indurimento per invecchiamento dei rivestimenti a temperature tipiche per il funzionamento degli utensili da taglio a causa della decomposizione spinodale di TiAlN in TiN e AlN cubico.
- 4) È stato dimostrato che i fenomeni di indurimento da invecchiamento hanno origine in una discrepanza nella struttura elettronica a livello meccanico quantistico di TiN e AlN.

I rivestimenti sono per lo più depositati per deposizione di arco catodico o sputtering di magnetron. Sebbene la maggior parte dei rivestimenti TiAlN e AlTiN siano sintetizzati industrialmente usando target in lega con percentuali specifiche di alluminio e titanio, è possibile produrre rivestimenti TiAlN con target Al e Ti puri usando una tecnica di deposizione ad arco catodico. I rivestimenti TiAlN e AlTiN usando Al puro e Ti puro mediante deposizione ad arco catodico, sono stati prodotti industrialmente da NanoShield PVD Thailand dal 1999. Utilizzando una tecnologia target separata è possibile offrire una maggiore flessibilità per quanto riguarda la struttura e la composizione del rivestimento.

Le proprietà selezionate di Al<sub>6</sub>Ti<sub>3</sub>N sono:

- a) Durezza Vickers da 2600 a 3300 HV.
- b) Stabilità di fase fino a 850 ° C, inizio della decomposizione in AlN + TiN oltre quella temperatura.
- c) L'ossidazione intensa inizia a circa 800 ° C (circa 300 ° C in più rispetto a TiN).
- d) Conducibilità elettrica e termica inferiore rispetto a TiN.
- e) Spessore tipico del rivestimento da 1 a 7 μm.

I rivestimenti sono talvolta drogati con almeno uno degli elementi carbonio, silicio, boro, ossigeno o ittrio al fine di migliorare le proprietà selezionate per applicazioni specifiche. Questi rivestimenti vengono anche utilizzati per creare sistemi multistrato. Ad esempio, possono essere utilizzati in combinazione con TiSiXN come quelli utilizzati nella famiglia di rivestimenti Mpower di Sulzer Metaplas. I tipi di rivestimento sopra menzionati vengono applicati per proteggere strumenti speciali per applicazioni mediche. Sono anche usati come finiture decorative.

Un derivato della tecnologia di rivestimento TiAlN è il TiAlSiN nanocomposito (titanio alluminio nitrato di silicio) che è stato sviluppato da SHM nella Repubblica Ceca e ora commercializzato da Platit della Svizzera. Il rivestimento in nanocomposito TiAlSiN presenta una durezza super dura e un'eccezionale lavorabilità alle alte temperature.



*Figura 17: Punta di trapano filettante rivestita con TiAlN.*



RIVESTIMENTO	DUREZZA HV	TEMPERATURA DI DEPOSIZIONE IN °C	TEMPERATURA MASSIMA DI LAVORO °C	COEFFICIENTE DI ATTRITO A SECCO	SPESSORE $\mu\text{m}$	COLORE
TiN	2500	420	520	0,4	1,5-2	Oro
CrN	1900	200-300	850	0,3	1,6-2,5	grigio
ZrN	2600	420	900	0,5	1,5-2	Giallo-bianco
TiAlN	2700	450	900	0,5	2-2,5	Grigio scuro

Tabella 5: Tabella riassuntiva delle caratteristiche dei quattro rivestimenti analizzati.

RIVESTIMENTO	STRUTTURA RIVESTIMENTO	RETICOLO	PROPRIETA'	USI
TiN	monostrato	monocristallino	antifrizione	Rivestimento utensili
CrN	monostrato	monocristallino	Resistenza a corrosione, lucido	Stampi per materiali polimerici
ZrN	monostrato	Monocristallino	Alta resistenza a corrosione, biocompatibile	Protesi biomediche, lame chirurgiche
TiAlN	monostrato	monocristallino	Antifrizione, rinforzo dentature	Rivestimento utensili da taglio

Tabella 6: Tabella riassuntiva strutture e utilizzi dei rivestimenti analizzati.



# CAPITOLO 4

## *Fase sperimentale*

### **4.1 Azienda ospitante**

L'azienda ospitante per la sperimentazione è la "Ferioli & Gianotti Group" con sede a Cascine Vica (TO). La società si occupa di trattamenti termici per conto di terzi dal 1959, è certificata secondo le norme ISO 9001 (qualità), EN 9100 (Aerospaziale) e ISO 14001 (Ambiente). È accreditata NADCAP. Le lavorazioni disponibili sono cementazione, carbonitrurazione, nitrurazione gassosa, nitrurazione morbida, tempra sottovuoto, tempra ad induzione, normalizzazione, ricottura, tempra e rinvenimento, bonifica e ricottura, granigliatura, trattamento delle leghe leggere. Dal 1984 ha cominciato una politica di espansione per aumentare l'offerta di trattamenti termici disponibili, per giungere nei campi degli acciai rapidi e super rapidi, acciai per stampi, rivestimenti PVD, ghise, leghe leggere e alluminio.

La sede di Caselle, dove si è svolta la sperimentazione, è il polo aerospaziale del gruppo ed è specializzata nel trattamento degli acciai speciali, rapidi e super rapidi. Leader nel campo delle brocche e degli stampi. Qui è presente il reparto di rivestimento PVD ad arco elettrico, tecnologia qui sviluppata a livello mondiale nei primi anni novanta. In questa sede è possibile effettuare i controlli di microscopia tradizionale e controlli di durezza Brinell, Rockwell e Vickers.

Il reparto di rivestimenti PVD ad arco è particolarmente sviluppato per il rivestimento di utensili da taglio in acciaio rapido come brocche, punte di trapano e seghe circolari. Gli impianti disponibili in questo settore si adattano perfettamente alle più svariate richieste di deposizione; questo poiché i componenti da rivestire possono essere di grossa taglia o di forme molto complesse. L'azienda ospitante possiede un'ampia gamma di impianti che permettono di rivestire anche i componenti più problematici in: forma, massa e dimensione. Infatti, molto spesso può capitare di dover rivestire brocche di

grandi dimensioni, e di masse non indifferenti; questi pezzi sono molto problematici a causa della necessità di avere camere di deposizione di elevata grandezza e resistenza, per sostenere masse fino a più di una tonnellata. Una volta ottenuta una camera di dimensioni adeguate, sorge la necessità di mantenere un alto vuoto all'interno di esse, e a seguire il mantenimento di un arco elettrico stabile. Pezzi di grandi dimensioni, come detto nei capitoli precedenti, possono prima di tutto creare problemi all'arco elettrico che è costretto a percorrere grandi distanze all'interno della camera; e nel caso lo spazio disponibile venga quasi completamente occupato, il plasma non avrebbe molta libertà di propagazione e sarebbe costretto a concentrarsi negli spazi vuoti. Il problema inverso si avrà quando i componenti da rivestire non saranno di grandi dimensioni, ma avranno una vasta superficie e una massa poco rilevante. Infatti pezzi come le seghe circolari, con spessori molto piccoli ma con grandi aree da rivestire, avranno problemi di caduta di potenziale e instabilità dell'arco elettrico a causa della concentrazione di carica sulle superfici.

Grazie agli impianti altamente avanzati di questo reparto, è possibile effettuare deposizioni di ogni tipo con diversi target intercambiabili, che rendono il processo molto flessibile e veloce. A fine processo è possibile caratterizzare i rivestimenti con prove di durezza, aderenza e controllo dello spessore per verificare la corretta deposizione del rivestimento; e nel caso si voglia esaminare la reazione del substrato al trattamento termico, si ha a disposizione un microscopio ottico per verificare cambiamenti di microstruttura delle superfici.



*Figura 18: Brocche di acciaio rapido montate su sostegni rotanti.*

## **4.2 Premessa**

La parte pratica di questa tesi è stata caratterizzata dalla deposizione di vari rivestimenti su provini di acciaio rapido, e la successiva analisi delle caratteristiche di durezza, aderenza e spessore. Durante l'attività si sono analizzati i macchinari utilizzati per una corretta deposizione, la preparazione dei substrati, e il corretto posizionamento dei substrati all'interno delle camere di deposizione. Le analisi post trattamento sono state effettuate con microdurezza vickers, durezza rockwell e microscopio ottico presso la sede centrale di Cascine Vica; mentre i rivestimenti e le attività di preparazione dei pezzi sono state effettuate presso l'impianto di Casellette.

Si riportano i procedimenti adottati per la deposizione, e le successive analisi per la caratterizzazione dei rivestimenti depositati tramite PVD ad arco.

### 4.3 Substrati

I substrati che vengono usati per effettuare i rivestimenti, sono tutti appartenenti alla categoria degli acciai rapidi. Per effettuare la caratterizzazione saranno usati dei provini di piccole dimensioni, usati principalmente per verificare il corretto funzionamento dei target che vengono continuamente sostituiti a causa dell'usura. Di seguito analizzeremo brevemente i tipi di acciai rapidi più comunemente usati in questo settore, e le loro caratteristiche fondamentali per essere soggetti a rivestimenti che ne migliorano le loro prestazioni.

Le caratteristiche principali che solitamente si riscontrano in tutti gli acciai rapidi, sono l'ottima resistenza alla compressione, all'usura, alta durezza superficiale, elevata resistenza a caldo e al rinvenimento. Purtroppo non esistono altri materiali da utensili (come metallo duro e ceramiche) che possiedono alta durezza e tenacità (che permette all'utensile di resistere bene a sollecitazioni impulsive ed urti). Il costo sarà minore per leghe di metallo duro rispetto ad utensili di carattere ceramico. Le leghe rapide e super-rapide sono formabili a caldo e lavorabili meccanicamente prima del trattamento termico finale, e risultano essere insostituibili per la creazione di utensili di forma complessa.

#### **Caratteristiche principali**

- Elevata durezza alla temperatura di impiego, cioè resistenza alla deformazione permanente o allo scorrimento viscoso sotto carico elevato.
- Elevata resistenza ad usura, cioè capacità di mantenere la forma iniziale senza grossa perdita di materiale e buona tenuta del tagliente.
- Tenacità elevata rispetto alla durezza massima richiesta per il metallo.
- Capacità di taglio, cioè possibilità di taglio di materiali duri in condizioni molto severe.
- Resistenza agli urti, anche ripetuti.
- Resistenza a fatica meccanica, che dipende dal disegno e dallo stato di finitura dell'utensile, dipendenza anche dalla durezza e dalla struttura dell'acciaio.

- Resistenza agli shock termici, indispensabile per le alte temperature che si formano con gradienti di temperatura.

Tutti gli acciai rapidi contengono in media queste quantità di elementi chimici altamente performanti:

1. carbonio 0,65-2,30%
2. tungsteno 0-20%
3. molibdeno 0-9,5%
4. vanadio 1-6,5%
5. cobalto 0-12%

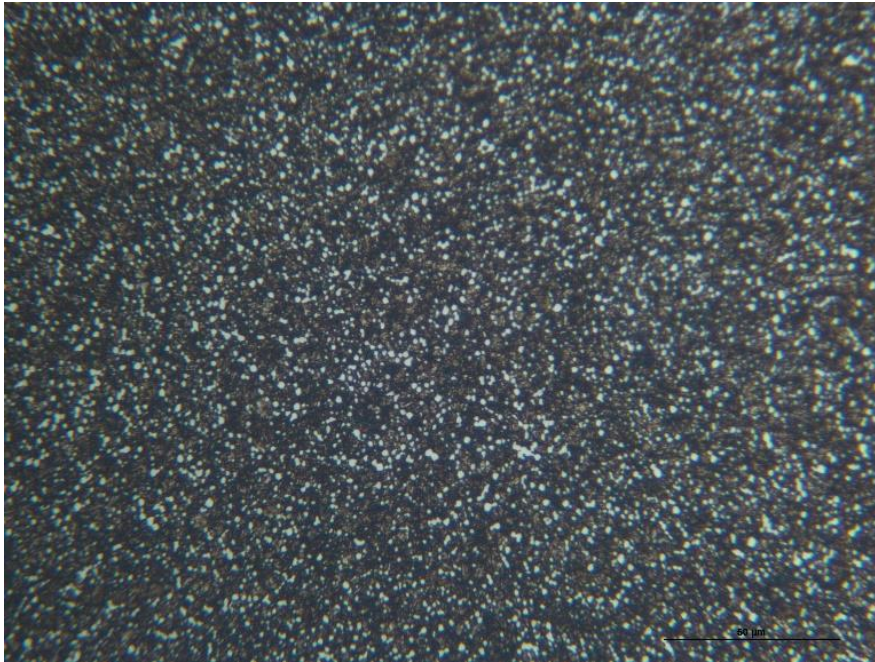
Gli acciai rapidi sono tutti alto legati per generare un eccesso di carburi nella matrice, capaci di indurire l'acciaio a valori > 63 HRC dopo trattamento termico. Queste leghe vengono temprate a T inferiori di 60-70°C quelle di fusione; possiedono una temprabilità così elevata che ogni punto dell'utensile, di normali grandezze commerciali, possiede la stessa identica durezza a causa dell'alta uniformità di tempra. Gli acciai per utensili possiedono una spiccata durezza secondaria nell'intervallo di rinvenimento tra 510-590°C, e si possono indurire con spegnimento in aria calma.

Una delle caratteristiche più importanti è il mantenimento della durezza a T elevate, come il 623 (T15), 653 (M4), e il 663(M15) che per il contenuto di 1,25% C e più del 3% di V, hanno un'elevatissima resistenza ad usura, e possono essere racchiusi nella sezione degli acciai super rapidi. Invece le leghe appartenenti alla categoria M40 sono caratterizzate per l'elevata durezza di 69-70 HRC. Invece gli acciai rapidi con più basso contenuto di carbonio sono utilizzati per gli stampi, mentre quelli con più alto contenuto, vengono usati per gli utensili da taglio.

### **Microstruttura acciai rapidi**

Anche con diversa composizione chimica, si avranno delle microstrutture tutte simili tra loro.

Dopo tempra e rinvenimento, ripetuto almeno 3 volte, la struttura è martensitica rinvenuta con carburi secondari.



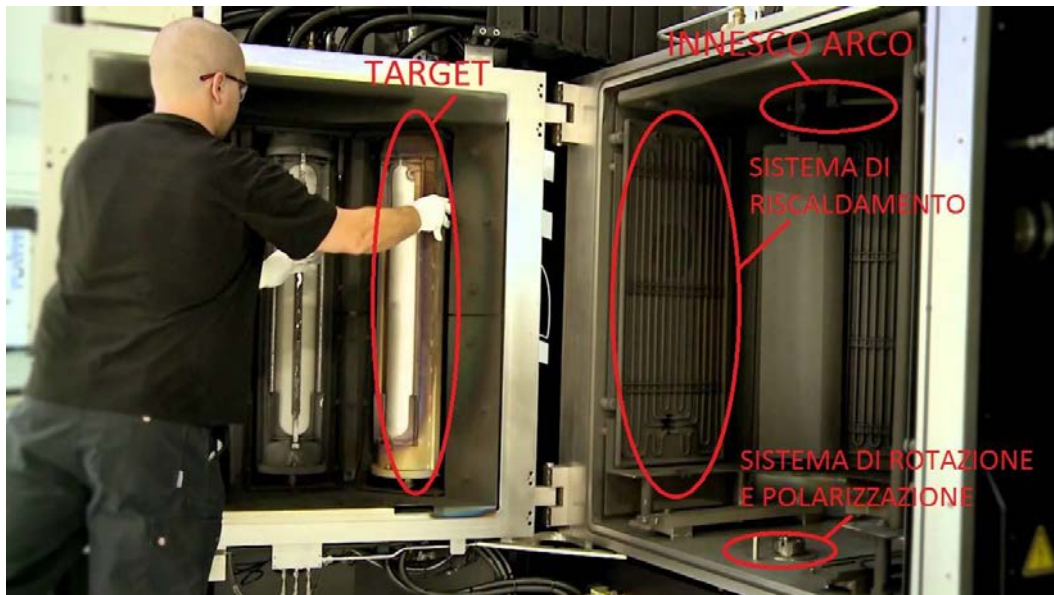
*Figura 19: Microstruttura acciaio rapido utilizzato per i provini.*

#### **4.4 Descrizione sistema PVD ad arco catodico**

Per la realizzazione dei film sono stati utilizzati i tre sistemi PVD ad arco catodico della sede di Casellette; essi sono composti da una camera di deposizione, tre sistemi di pompaggio sottovuoto, target intercambiabili, sistema di raffreddamento e sistema di rotazione dei substrati. Ognuno dei singoli sistemi è caratterizzato da un particolare utilizzo; infatti in base ai target utilizzati ed in base alla dimensione e forma dei pezzi da rivestire, verrà usata una specifica camera.

Le caratteristiche generali di ogni camera di deposizione sono illustrate nell'immagine seguente:





*Figura 20: Interno di una camera di deposizione PVD ad arco catodico.*

Come è possibile notare la camera è principalmente ricoperta da un sistema di riscaldamento su gran parte dell'area delle pareti interne. Infatti le temperature di deposizione variano tra i 200°C e i 450 °C in base a che tipo di rivestimento si stia depositando; poiché ogni target ha la sua temperatura di "evaporazione".

Il resto delle pareti vengono occupate principalmente dai target, che vengono periodicamente sostituiti in base all'erosione o se si vuole cambiare il tipo di rivestimento.

Nella parte alta della camera è possibile identificare l'innescò dell'arco elettrico; ha una forma filiforme ed ha esclusivamente il compito di innescare l'arco e mantenerlo stabile in caso di spegnimento.

Nella parte inferiore della camera è possibile identificare il sistema di rotazione dei substrati (il carosello), e a fianco lo "sperone" per il mantenimento della polarizzazione della scarica.

Lo schema strutturale e di funzionamento delle diverse camera di deposizione potrà essere riassunto nel seguente schema:

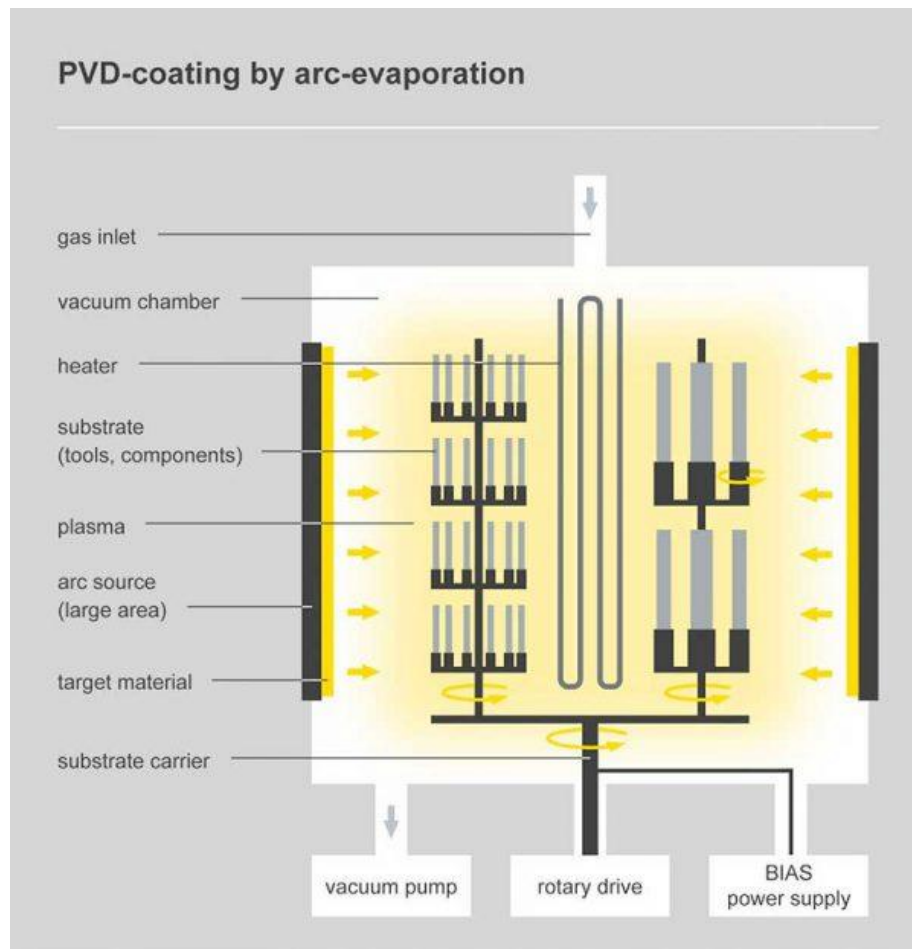


Figura 21: Schema riassuntivo di una camera di deposizione PVD ad arco catodico.

### **Camere di deposizione**

Come detto precedentemente, l'azienda ospitante possiede diversi tipi di camere di trattamento. Ogni camera viene utilizzata per specifiche esigenze di dimensioni dei pezzi, e tipo di materiale che si desidera depositare.



*Figura 22: Camera di deposizione PVD ad arco catodico per substrati molto grandi.*

In figura 22 possiamo osservare una delle camere di deposizione dedicate a pezzi di grossa taglia e massa. Questa camera è dedicata principalmente al rivestimento di brocche; infatti per quanto una broccia sia di dimensioni contenute, avrà sempre una lunghezza non indifferente e sarebbe impossibile da inserire in una delle camere che vedremo in seguito.

Questa camera ha dimensioni di circa 3 metri di altezza e 2 metri di diametro. L'intera camera è costruita in acciaio inox con alcuni oblò per monitorare il processo, sulla superficie si possono notare dei "crateri" che sono delle saldature per migliorare la ridistribuzione dell'acqua dell'impianto di raffreddamento. L'acqua che viene utilizzata, dovrà essere depurata dal calcare, poiché comprometterebbe l'impianto di raffreddamento otturandolo in alcuni punti critici dei condotti delle pareti. La porta è dotata di 3 chiusure a pistone, poiché le grandi dimensioni ed il peso, creano problemi di chiusura e posizionamento corretto della porta; con l'ausilio dei tre pistoni idraulici è possibile mantenere la posizione corretta della porta fino a raggiungimento del vuoto. In questo tipo di camera il raggiungimento della pressione del

vuoto necessaria per il processo di deposizione, risulta più problematico rispetto agli altri impianti. Infatti richiederà più tempo per il raggiungimento della giusta pressione, e poi la porta avrà più difficoltà a rimanere saldata dalla pressione atmosferica. Il sistema di pompaggio del vuoto richiederà l'ausilio di tre turbopompe volumetriche per assicurarsi la giusta pressione; queste le vedremo in seguito.

L'interno della camera come detto precedentemente avrà 2 serie di target e di sistemi di riscaldamento, questo a causa dell'elevata altezza dell'impianto. I sistemi di innesco e di rotazione dei substrati risulteranno di dimensioni maggiori proprio per supportare pezzi di grandi dimensioni; se i sostegni non fossero adeguati e i meccanismi di rotazione non fossero di una resistenza e grandezza maggiori, i substrati potrebbero cadere sulle pareti della camera durante la rotazione; creando parecchi danni ai target e ai sistemi di scarica per la formazione del plasma.



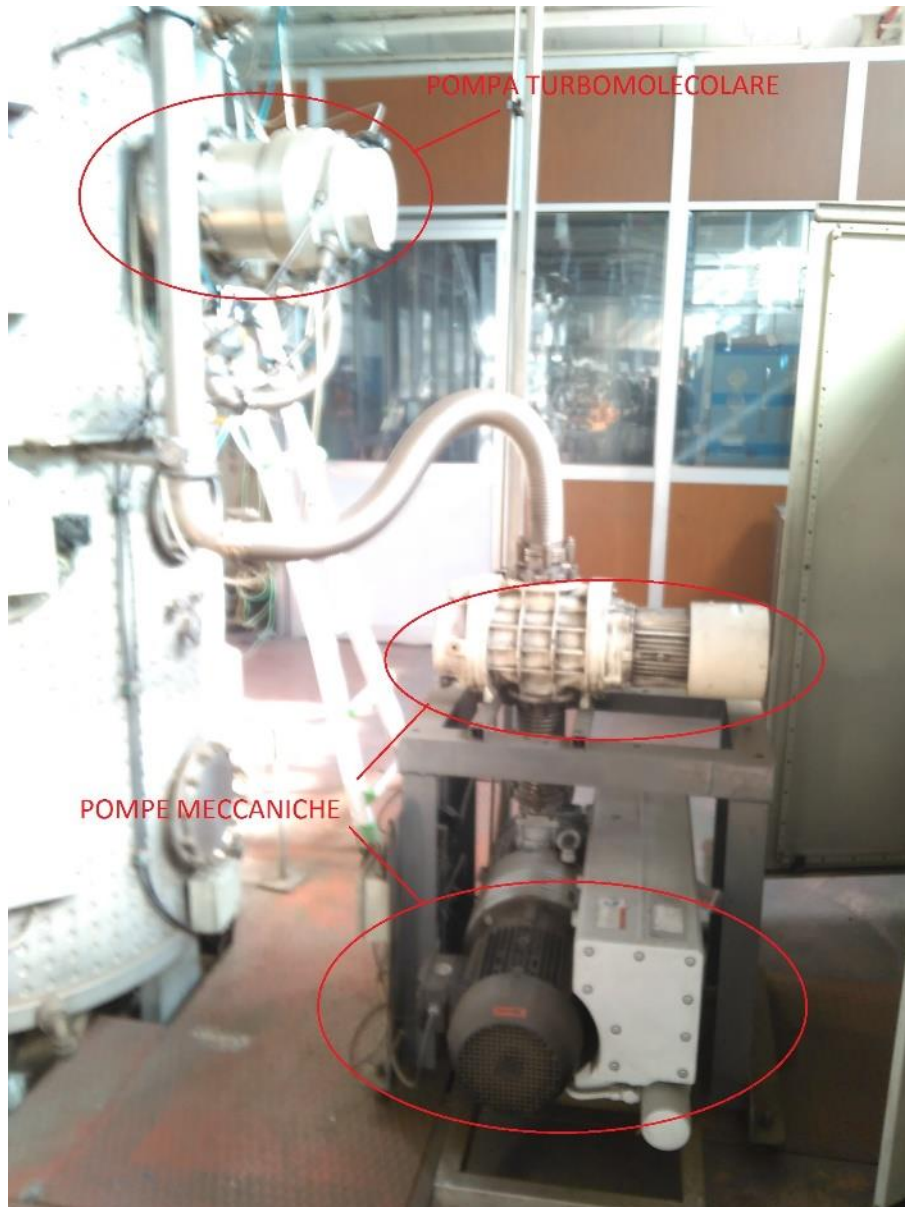
*Figura 23: Impianto di deposizione PVD ad arco catodico per substrati di piccole dimensioni.*

In figura 23 possiamo osservare l'impianto di deposizione PVD per rivestire substrati di piccole dimensioni. Questo impianto come il precedente, è costruito completamente in acciaio inox, e la dimensione della camera è circa 1 metro per 1 metro di diametro. Le pareti sempre come nell'impianto precedente, sono quasi interamente ricoperte dal sistema di riscaldamento e dal target. Il sistema di raffreddamento è alimentato ad acqua distillata, e la dimensione ridotta del macchinario permette una più facile distribuzione del fluido di raffreddamento all'interno delle pareti esterne. L'alto vuoto risulterà più facile da ottenere poiché il volume di gas da eliminare all'interno della camera, sarà molto inferiore rispetto al macchinario precedente; la porta, più piccola e meno pesante, ha minori difficoltà a sigillarsi grazie alle guarnizioni e alla pressione esterna esercitata dall'atmosfera. Il sistema di pompaggio dell'alto vuoto sarà sempre costituito da tre turbopompe volumetriche; così facendo si otterrà un alto grado di purezza dell'atmosfera interna alla camera.

### **SISTEMI DI POMPAGGIO**

I sistemi di pompaggio per generare l'alto vuoto di  $10^{-6}$  Pa sono composti da tre tipi di turbopompe volumetriche, dove l'ultima della serie è una turbopompa molecolare. Ognuno degli impianti, non userà le stesse turbopompe a causa delle differenti dimensioni delle camere, perciò ci soffermeremo in particolare sul funzionamento della turbopompa molecolare di alto vuoto.





*Figura 24: Serie di pompe meccaniche più pompa turbomolecolare per l'alto vuoto.*

Come detto precedentemente, i sistemi di deposizione utilizzano una serie di tre pompe, due delle quali sono semplici pompe meccaniche per il medio-basso vuoto e l'ultima, e più importante, è una turbopompa molecolare.



*Figura 25: Interno di una turbopompa molecolare.*

Le turbopompe molecolari sono degli impianti con una grande potenza di flusso; infatti la velocità di rotazione che possono raggiungere sono dell'ordine di 42000 RPM; e la loro portata può variare da alcuni Litri/s a 6500 L/s. Queste turbopompe, hanno i componenti meccanici con tolleranze davvero ristrette e non possono sopportare del particolato o corpi estranei all'interno di esse, perciò bisogna fare molta attenzione a non introdurre all'interno di essere dei corpi estranei come la polvere. Per evitare questo inconveniente che ridurrebbe drasticamente la velocità di rotazione delle palette; si utilizzano dei filtri che bloccano le particelle che potrebbero intaccare le lame della turbina, ovviamente il filtro va periodicamente pulito o sostituito.



*Figura 26: Sistema di pompaggio in serie , camera di deposizione per pezzi di piccola taglia.*

In figura 26 è possibile osservare che il sistema di pompe è simile alla precedente camera, l'unica differenza è la dimensione delle pompe che è inferiore. Questo poiché la camera è più piccola ed è sufficiente una turbopompa molecolare più contenuta rispetto alla precedente.



## Target

I target disponibili per le deposizioni erano il TiN, il TiAl, il CrN e lo ZrN. I target risultano un componente particolarmente critico dell'impianto, perché bisogna opportunamente fissarlo e montarlo con molta attenzione. Nel caso il target non fosse montato bene, si avrebbero problemi di erosione non uniforme o problemi alle guarnizioni, al sistema di raffreddamento e alle viti. Purtroppo i target sono soggetti a molti tipi di erosione, soprattutto galvanica; perciò bisogna fare particolarmente attenzione all'assemblaggio del "blocco" del target prima di montarlo ai lati della camera di deposizione.



*Figura 27: "Blocchi" di target disponibili per effettuare le deposizioni.*



*Figura 28:Target di puro titanio.*

Come mostrato in figura 27 i target non sono sempre di un materiale puro, ma possono essere anche di una lega ; in questo caso si aveva a disposizione un target ti titanio al 25% e alluminio al 75% così da poter avere un rivestimento TiAl.

### **PREPARAZIONE SUBSTRATO**

I substrati che vengono utilizzati per questo tipo di deposizione sono sempre degli acciai rapidi ed ultrarapidi. La pulizia del substrato risulta una fase cruciale della successiva deposizione, poiché da questa fase dipenderà l'aderenza e la possibile esfoliazione dovuta a possibili impurità presenti sulle superfici.

Prima di tutto i pezzi (ed in questo caso i provini) vengono puliti accuratamente con vari tipi di alcol, più o meno concentrati per eliminare grassi o segni di pennarelli dovuti a precedenti lavorazioni o progettazioni.

L'alcol più comunemente usato è l'etilico, ma per una pulizia più profonda, in caso di molto grasso sulle superfici, si utilizza in aggiunta l'alcol isopropilico. Dopo aver "spazzolato" con gli alcol il componente che si desidera rivestire, si passa alla pulizia vera e propria della superficie attraverso l'uso di una lavatrice ultrasonica.



*Figura 29: Lavatrice ad ultrasuoni.*

La tecnologia ad ultrasuoni risulta essere una delle migliori soluzioni per pulire le superfici a livello microscopico. La pulizia a bassa frequenza si basa sull'azione del getto, generato dal collasso di bolle, create dal liquido esposto agli ultrasuoni. La cavitazione delle bolle a contatto con la superficie del substrato, generano un forte effetto abrasivo che riesce a pulire molte specie adsorbite su di esso.



*Figura 30: Interno della lavatrice ad ultrasuoni.*

La pulizia ad ultrasuoni è spesso un buon modo per rimuovere particelle di grandezze molto piccole dopo una pulizia abrasiva del pezzo, e può essere usata con l'azione sinergica di vari solventi (come in questo caso).

La cavitazione delle bolle è generata attraverso una porzione della tensione di un'onda ultrasonica in un liquido; la taglia delle bolle risulterà inversamente proporzionale alla frequenza e alla tensione superficiale del liquido. Con frequenze elevate (maggiori di 60 kHz) daranno bolle di piccola dimensione, ma la loro densità risulterà maggiore con un effetto pulente più uniforme e marcato.

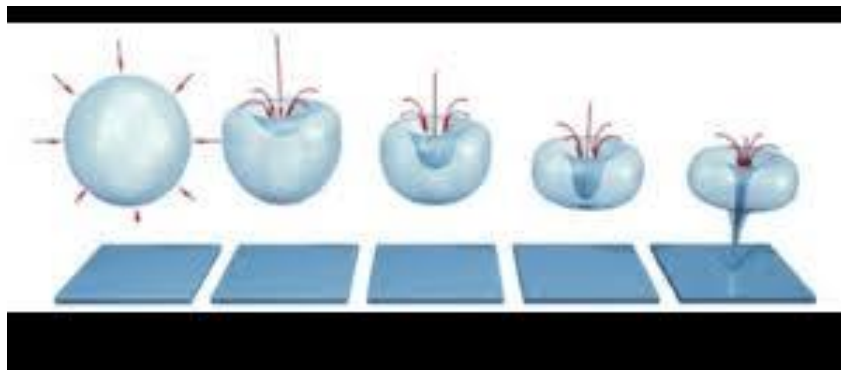


Figura 31: Cavitazione di una bolla generata da ultrasuoni.

La taglia delle bolle di cavitazione, dipenderà non solo dalla frequenza ma anche pressione di vapore e dalla temperatura del fluido. Il getto di cavitazione sarà molto più energetico con substrati freddi e con bolle contenenti poco gas o prive di gas al momento del collasso; la densità di energia ultrasonica diminuirà all'aumentare della distanza dal trasduttore di potenza, quindi le bolle avranno una maggiore energia di cavitazione quando il pezzo che si sta pulendo si trova a breve distanza dalle pareti della lavatrice.

I detergenti che verranno usati per il lavaggio dei pezzi all'interno della camera ad ultrasuoni saranno:

STADIO	SOSTANZA	CONCENTRAZIONE
1°	Iodrossido di potassio	5-10%
1°	etere poli-ossido di etilene mono-2-propileptile	5-10%
1°	N-carbossimetiliminobis (etilenenitrilo) tetra (acido acetico)	1-5%
2°	Iodrossido di potassio	10-25%
2°	Iodrossido di sodio	5-10%
3°	Iodrossido di potassio	5-10%
3°	Decil alcol etossilato esterefosforico acido	5-10%
3°	3-azapentano-1,5-diamina	0,1-1%

Tabella 7: Sostanze utilizzate nei vari stadi di lavaggio.

Nella tabella 5 sono riportati i diversi detergenti utilizzati negli stadi di lavaggio dei pezzi. Il ciclo completo avrà una durata di un'ora.

#### **4.5 Deposizione dei rivestimenti**

Dopo un accurato lavaggio, i componenti che dovranno essere rivestiti verranno posizionati negli appositi sostegni e verranno trattati dalle 4 alle 6 ore.

I provini utilizzati per la caratterizzazione dei film, sono dei provini standard di acciaio rapido utilizzati dall'azienda per effettuare i controlli ad ogni cambio di target. Le dimensioni dei provini sono 1 cm di diametro e 0,5 cm di spessore, come mostrato in figura 32. La deposizione è stata effettuata con un carico di componenti da rivestire, quindi i parametri di deposizione venivano reimpostati per ogni singolo processo; i fattori considerati sono:

- Spazio occupato dai substrati all'interno della camera di deposizione
- Posizionamento dei pezzi all'interno della camera
- Fissaggio dei substrati ai supporti
- Grandezza delle superfici da rivestire
- Posizione relativa all'altezza della camera





*Figura 32: Provino rivestito con TiN*

Ognuno di questi fattori genera diversi problemi all'arco catodico, perciò è necessario modificare i parametri di frequente. Nel caso la camera di deposizione fosse completamente riempita il plasma avrebbe difficoltà a trovare i suoi spazi per propagarsi, mentre nel caso di una camera semivuota, l'arco elettrico avrebbe difficoltà a raggiungere i substrati e soffrirebbe di instabilità.

Nel caso di utilizzo di camere di deposizione di grandi altezze, si riscontrerebbe il problema di un rivestimento non uniforme lungo l'asse verticale del componente. Perciò bisognerà fare particolare attenzione a tutte le zone che siano rivestite a fine trattamento.

Nel caso si avessero componenti con piccoli spessori e grandi superfici [figura 33], come per esempio delle seghe circolari; si riscontrerebbe il problema dell'assorbimento dell'arco elettrico, tutto da parte delle superfici dei pezzi, e quindi si andrebbe incontro all'estinzione dell'arco catodico. Anche in questo

caso bisognerà reimpostare i parametri per cercare di mantenere l'arco stabile.



*Figura 33:Dischi di sega circolare , possiedono un'ampia area superficiale e un piccolo spessore.*

I provini ottenuti dai vari target a disposizione sono:



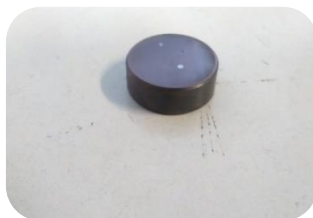
TiN



CrN



ZrN



TiAlN

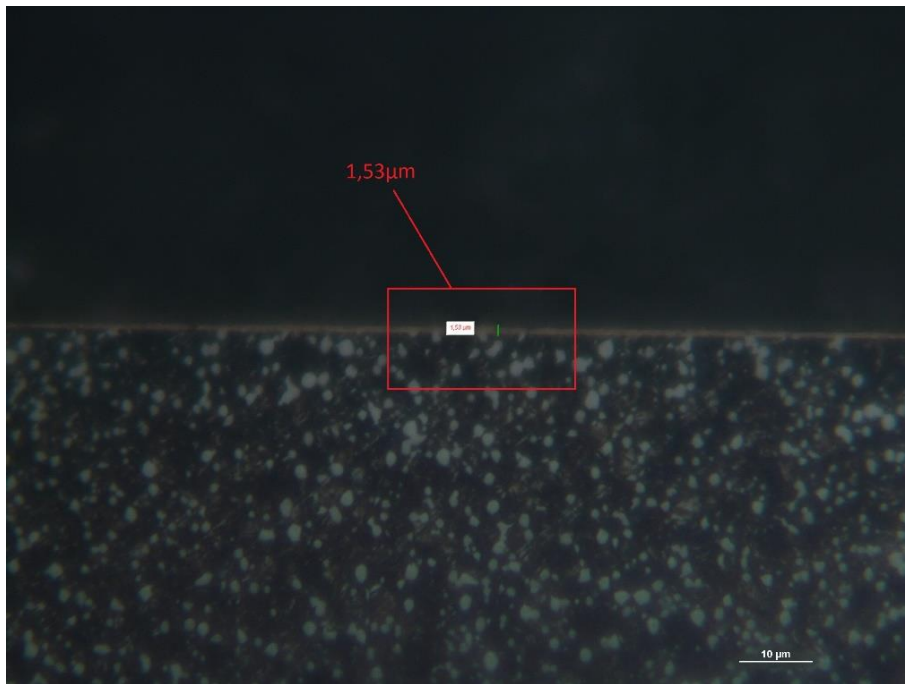


A fine deposizione i provini, sono stati sezionati per verificare lo spessore del rivestimento, ognuno di essi possedeva il seguente spessore:

MATERIALE	SPESSORE
TiN	1,53 $\mu\text{m}$
CrN	1,46 $\mu\text{m}$
TiAlN	1,59 $\mu\text{m}$
ZrN	1,39 $\mu\text{m}$

*Tabella 8: Spessori rilevati dalla misurazione al microscopio ottico.*

Come è possibile notare dalla tabella 8, gli spessori risultano tutti molto simili, poiché i processi di deposizione sono tutti stati standardizzati e ottimizzati; quindi ogni processo produrrà spessori di circa 1,5  $\mu\text{m}$  [figura 34]. Questo spessore risulta ottimale per ottenere le caratteristiche desiderate da ogni materiale, poiché se si avessero spessori più grandi si otterrebbe un'esfoliazione con conseguente distacco del film; in caso contrario se si avessero piccoli spessori, i film si esaurirebbero in un breve periodo e determinerebbe una rapida usura dell'utensile da taglio su cui è stato applicato; perciò lo spessore ottimale risulterà di un paio di micrometri.



*Figura 34: Immagine al microscopio ottico con ingrandimento 1000X, dello spessore del rivestimento TiN.*

#### **4.6 Caratterizzazione dei rivestimenti**

Per la parte di caratterizzazione dei rivestimenti, sono stati effettuati due test che comunemente si effettuano sui rivestimenti PVD. Le caratteristiche generali di ogni materiale, in contesti industriali, vengono verificate per mezzo di test di aderenza dei film sui substrati e per mezzo vari test di durezza. Le altre caratteristiche risultano particolarmente complesse da verificare nel caso di rivestimenti ad altre prestazioni meccaniche. Infatti lo studio della tribologia e della resistenza a corrosione richiederebbero macchinari non disponibili e tempi molto lunghi, però attraverso lo studio della durezza, dello spessore e dell'aderenza si possono ricavare molti dati fondamentali per verificare l'effettiva prestazione dei film prodotti. Perciò la caratterizzazione in questa tesi sperimentale verrà trattata principalmente per mezzo di test di durezza e di aderenza.

#### **4.6.1 Prova di durezza Vickers**

Le prove di durezza sono eseguite per ottenere un indice convenzionale dal quale trarre informazioni sulle qualità e sulle proprietà del materiale.

La prova di durezza è una delle più importanti e delle più utilizzate che si eseguono in laboratorio, la definizione di durezza non è unica, infatti, si tratta di una proprietà convenzionale dei materiali che dipende dal metodo utilizzato per rilevarla.

I valori della durezza vengono determinati secondo vari metodi, fra i quali sono più comunemente impiegati quelli Brinell, Vickers e Rockwell. Ogni metodo usa un diverso penetratore e un valore diverso del carico.

In metallurgia per durezza s'intende la resistenza che un materiale oppone alla penetrazione di un materiale più duro secondo una compressione localizzata; al crescere della temperatura la durezza diminuisce.

Le prove di durezza sono molto in uso perché hanno diversi vantaggi:

- non richiedono provette, potendosi eseguire direttamente sul pezzo in esame;
- non distruggono né alterano l'organo sottoposto alla prova;
- forniscono indici di confronto per un giudizio sulle qualità dei materiali;
- consentono di stabilire il grado di lavorabilità alle macchine utensili di un pezzo;
- consentono di valutare con buona approssimazione, la resistenza a trazione degli acciai.

Il metodo Vickers deve ritenersi il perfezionamento del metodo Brinell. Infatti:

1. ha un campo di applicazione illimitato sia per la durezza che per le dimensioni del pezzo;
2. il numero di durezza Vickers è indipendente dal carico di prova applicato sul penetratore ed è in ogni caso equivalente al numero Brinell ottenuto nelle condizioni ideali ( $d/D=0,375$ ).

Possono ritenersi fattori negativi rispetto al metodo Brinell:

1. la necessità di un'accurata preparazione della superficie, talvolta onerosa per il ritmo produttivo;
2. il limitato volume di materiale interessato alla prova e di conseguenza la probabilità di valori localmente variabili.

Si può pertanto attribuire al metodo Vickers lo specifico e preferenziale impiego per la misurazione delle durezze oltre l'applicabilità del metodo Brinell; per i pezzi finiti di lavorazione, per i pezzi di piccole dimensioni, per i pezzi cementati o comunque con spessori riportati e per le misurazioni di laboratorio.

La microdurezza Vickers si effettua con un penetratore di diamante avente la forma di una piramide retta a base quadrata con un angolo al vertice tra le facce opposte specificato ( $136^\circ$ ); questo viene fatto penetrare entro la superficie di una provetta; viene quindi misurata la lunghezza della diagonale dell'impronta lasciata sulla superficie dopo rimozione del carico di prova  $F$ . La durezza Vickers è proporzionale al quoziente ottenuto dividendo il carico di prova per l'area dell'impronta a facce inclinate, la quale si suppone corrisponda ad una piramide retta a base quadrata che presenti lo stesso angolo al vertice del penetratore.

La forza di prova viene idealmente aumentata da 0 al valore finale in un tempo compreso tra 7 secondi (per ridurre al minimo l'incertezza di misura); l'intervallo massimo consentito dalla norma per il tempo di applicazione è compreso tra 2 e 8 secondi (tempo nominale 7 s). Il tempo di permanenza della forza di prova è di regola compreso tra 10 e 15 secondi (tempo nominale 14 s).

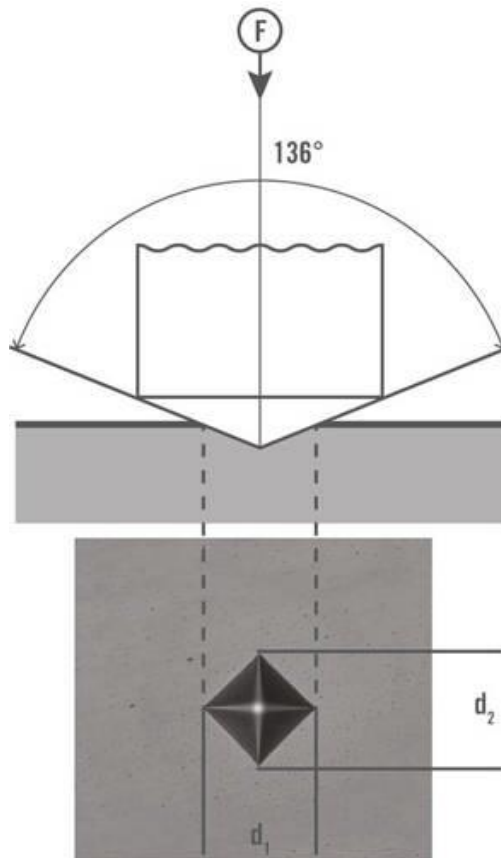


Figura 35: Forma dell'indentatore e impronta lasciata da esso.

La formula per il calcolo della durezza Vickers risulterà:

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

Dove  $d$  è:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

HV= durezza Vickers

F = forza applicata in Newton

$d_1, d_2$  = diagonali dell'impronta

$d$  = lunghezza media delle diagonali

Le norme UNI ISO stabiliscono che lo spessore del pezzo da provare non deve essere minore di 1,5 volte la diagonale dell'impronta, quindi  $S \geq 1,5d$ .

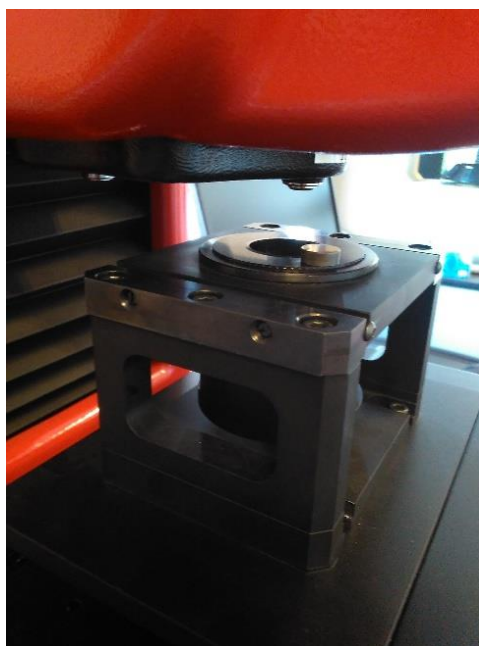
In ogni caso dopo la prova nessuna deformazione deve essere visibile sulla faccia opposta a quella sulla quale è stato applicato il penetratore.

La superficie sulla quale si esegue la prova deve essere liscia ed accuratamente levigata tanto più quanto minore è l'impronta di cui si deve misurare con precisione le diagonali: la rugosità può mascherare l'impronta o comunque rendere difficoltosa ed imprecisa la misurazione.

La preparazione della superficie deve essere effettuata in modo da evitare qualsiasi alterazione del materiale, in particolar modo per incrudimento o per riscaldamento.

Nella sperimentazione andremo a verificare se la deposizione è stata effettuata correttamente verificando se i valori di durezza coincidono con i valori generici dei materiali da cui sono composti i film depositati.

Il microdurometro usato, è uno strumento completamente automatizzato, con microscopio ottico integrato. La procedura per essere più precisa, non è effettuata manualmente come la durezza Rockwell che vedremo in seguito. Inoltre il microdurometro ha un supporto bloccante a vite per campioni, che permette una maggiore precisione di intendatura e un'immagine migliore per decidere il punto da incidere.



*Figura 36:Supporto a vite bloccanti per campioni inglobati in bachelite.*



*Figura 37:Macchinario per la microdurezza Vickers completamente automatizzato e con microscopio ottico integrato.*

## Rivestimento TiN

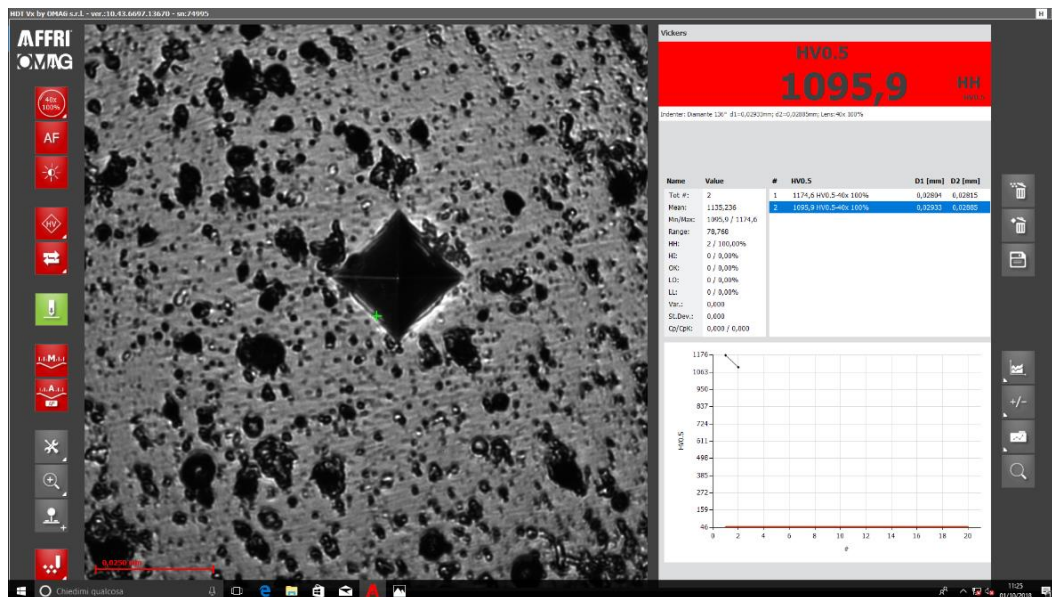


Figura 38: Prova di durezza HV 0,5 per TiN parte bassa , camera di deposizione per substrati di grandi dimensioni.

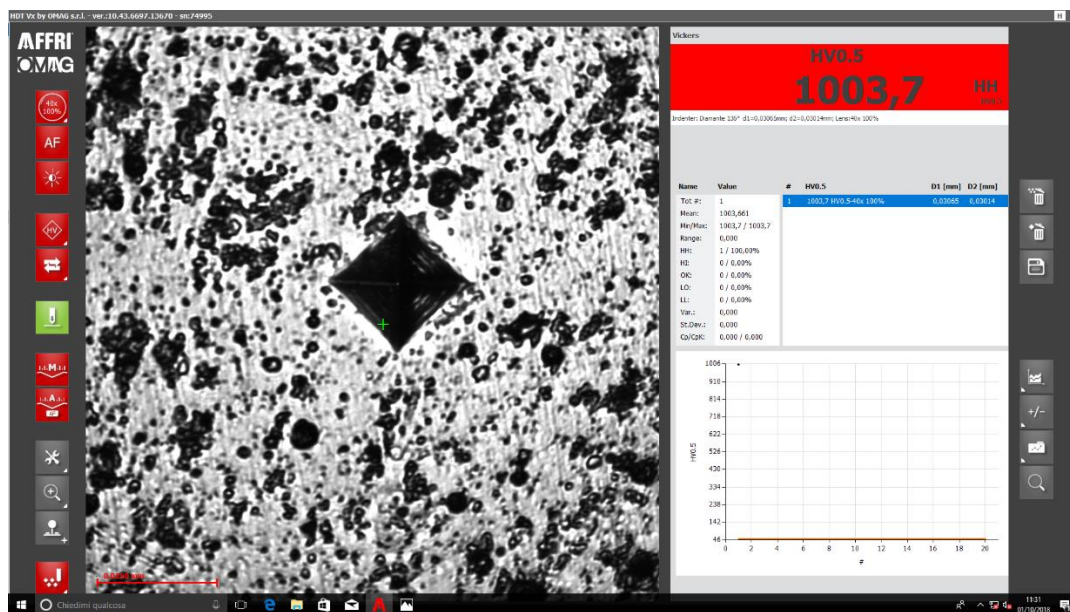


Figura 39: Prova di durezza HV 0,5 per TiN parte alta , camera di deposizione per substrati di grandi dimensioni.

Nelle due immagini in figura 38 e figura 39 è possibile notare che il rivestimento TiN ha due durezza differenti pur caricando lo stesso peso per la prova di durezza. Questo è dovuto al fatto che la camera di deposizione risulta



essere molto alta, perciò si ha una differenza di densità del gas in base all'altezza che si prende in considerazione. Infatti la figura 38 mostra una durezza relativamente maggiore poiché il provino si trovava nella parte inferiore della camera di deposizione, ed il rivestimento è diventato più denso e aderente rispetto il suo omonimo nella parte superiore della camera.

Nelle immagini è possibile notare che le superfici hanno numerosi crateri, questi creano alcuni problemi per la prova di durezza, poiché se l'indentatore incide proprio una di queste imperfezioni, si rischia di non riuscire a calcolare le diagonali dell'impronta. Inoltre come si può notare, i valori di durezza non coincidono con i valori che i materiali di cui sono composti i rivestimenti possiedono. Questo è dovuto molto probabilmente al fatto che i rivestimenti di questo spessore mostrano spesso problemi di indentatura, poiché il film spesso viene perforato e sfocia nel substrato sottostante. Nonostante questa discrepanza, i risultati ottenuti sono molto simili alle durezze ottenute durante i controlli qualità, perciò anche se di poco inferiori, i valori risultano essere corretti.

### Rivestimento TiAlN

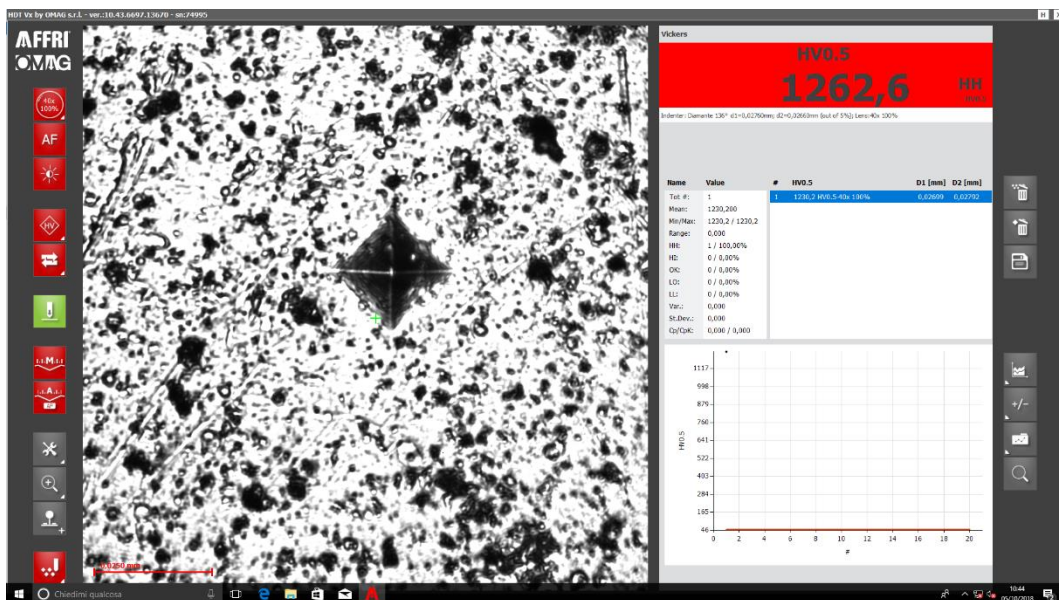


Figura 40: Prova di durezza VH 0,5 TiAlN, camera di deposizione per substrati di piccola dimensione.

In figura 40 è possibile notare che la superficie è molto meno imperfetta rispetto alle precedenti immagini. Questo poiché le camere di piccole dimensioni hanno la capacità di creare rivestimenti migliori perché l'alto

vuoto è più facile da raggiungere, e i parametri di deposizione sono più facili da monitorare e da controllare. Quindi il rivestimento risulterà più denso e con minori imperfezioni superficiali; questo sta a significare che le prove di durezza saranno più facili da effettuare e si avrà anche una precisione maggiore nelle misure. La durezza in questo caso risulterà più elevata come previsto, poiché l'aggiunta di alluminio innalza le prestazioni del film, a discapito del costo. Inoltre l'aggiunta di alluminio migliora notevolmente la resistenza a tenso-corrosione e favorisce la formazione di una superficie con meno imperfezioni e più compatta.

Come per il caso precedente la durezza risulta molto più bassa rispetto le stime di un bulk massimo di TiAlN, sempre per la difficoltà nell'indentazione di film così sottili; però mettendo a confronto i risultati tra TiN e TiAlN i risultati rimangono corretti poiché con l'aggiunta di alluminio la durezza aumenterà, e come detto in precedenza i valori aziendali sono molti simili ai risultati ottenuti con lo stesso metodo.

### Rivestimento CrN

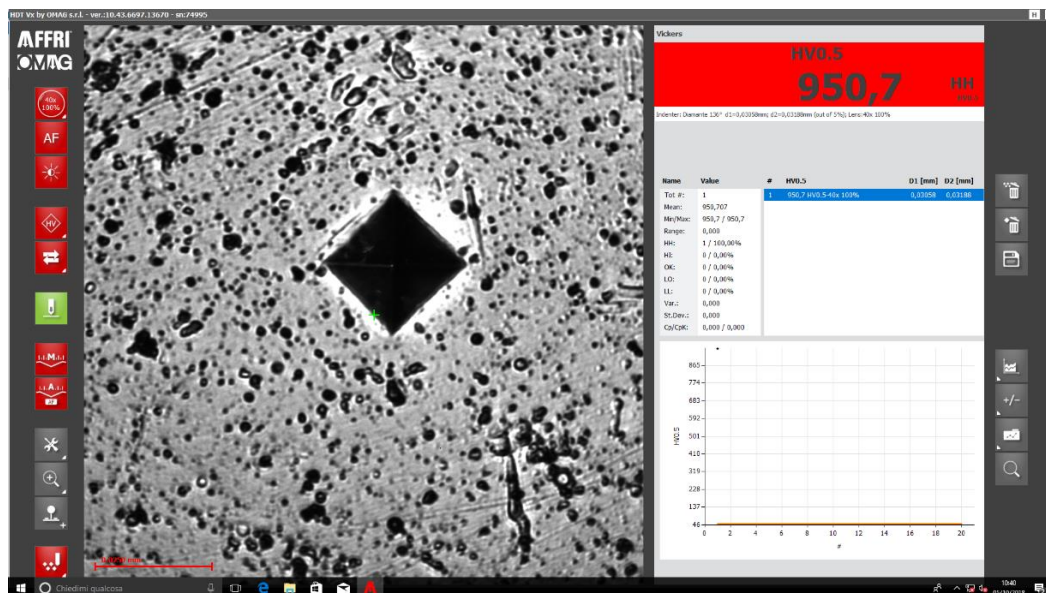


Figura 41: Prova di durezza HV 0,5 CrN, camera di deposizione per substrati di piccola taglia.

Anche figura 41 è possibile osservare un rivestimento con meno imperfezioni superficiali rispetto al TiN, infatti il film è molto più compatto poiché è stato depositato nella camera più piccola. Questo rivestimento è particolarmente

efficace in situazioni dove è richiesta una grande resistenza a corrosione. Le proprietà tribologiche risultano essere inferiori agli altri rivestimenti poiché questo film ha proprietà anticorrosive particolarmente elevate, ma in compenso la sua durezza superficiale e la sua integrità ne risentono fortemente se soggetti a forze di tipo meccanico; in compenso la durezza superficiale rimane lo stesso molto elevata e come si può notare dal valore ottenuto dalla prova di indentazione, il rivestimento risulta essere meno duro del TiN e del TiAlN, in linea con le aspettative a confronto con gli altri film.

In questo caso l'indentazione risulta essere più semplice rispetto ai due rivestimenti visti precedentemente, infatti l'impronta è ben delineata a causa di una durezza inferiore, mentre per il TiN e il TiAlN i lati dell'impronta non sono linee rette ben delineate, ma sono rientrati verso il centro dell'impronta proprio a causa di una durezza maggiore seguita da un ritorno elastico della deformazione.

## Rivestimento ZrN

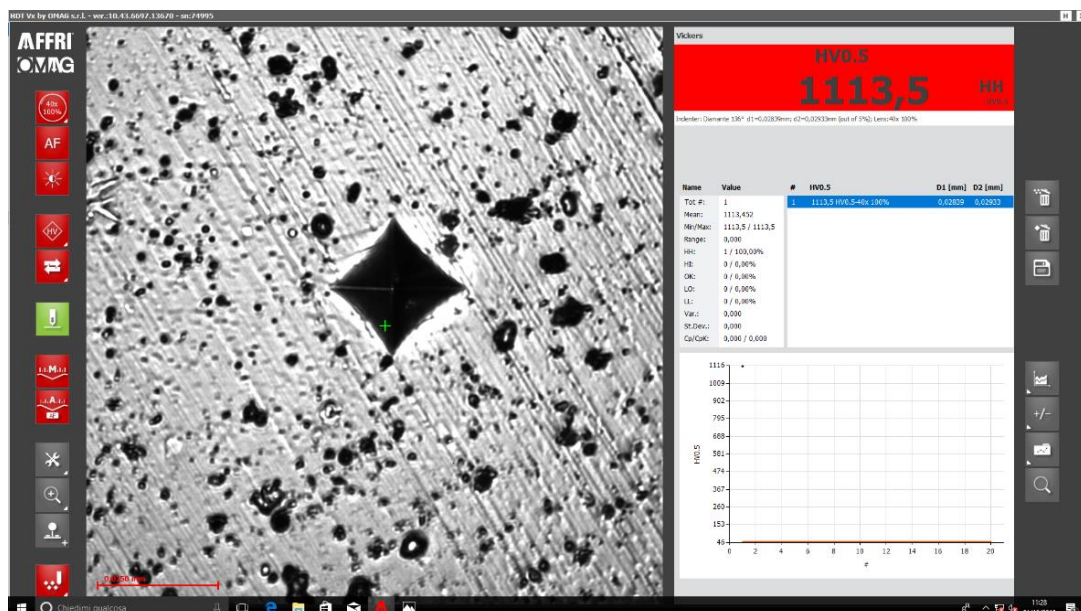


Figura 42: Prova di durezza HV 0,5 ZrN, camera di deposizione per substrati di piccola taglia.

Questo rivestimento [figura 42] ricopre un ruolo molto particolare nei trattamenti di deposizione PVD, poiché possiede caratteristiche davvero

uniche. Il nitrato di zirconio viene utilizzato soprattutto per rivestire attrezzature mediche poiché la sua alta inerzia chimica e atossicità lo rendono particolarmente adatto a questo tipo di applicazioni, infatti è particolarmente usato per le lame chirurgiche. Nell'immagine al microscopio possiamo notare la superficie particolarmente compatta rispetto ai rivestimenti precedenti, perché oltre che ad essere stato depositato nella camera di deposizione più piccola, la sua densità risulta essere molto maggiore rispetto agli altri materiali; infatti la sua durezza è particolarmente elevata, e lo si può notare non solo dal valore della prova di Vickers, ma dall'impronta lasciata dall'indentatore. Se si osserva bene la forma impressa dalla piramide diamantata, i vertici dell'impronta non sono collegati con linee rette, ma i bordi sono fortemente incurvati verso il centro dell'impronta, questo sta a simboleggiare la particolare difficoltà di penetrazione e l'elevato ritorno elastico del materiale che si oppone a qualsiasi tipo di deformazione plastica.

In conclusione il nitrato di zirconio risulta essere un materiale straordinario grazie alla sua alta durezza e alla sua inerzia chimica che lo rende utilizzabile in molteplici applicazioni sia meccaniche che chimiche e lo rendono perfetto per usi meccanici in ambienti chimici particolarmente aggressivi come i fluidi del corpo umano.

Ora dopo aver visionato tutti le prove di durezza Vickers possiamo trarre le seguenti conclusioni:

RIVESTIMENTO	DUREZZA HV 0,5	DUREZZA HV MATERIALE
TiN basso	1095	2500
TiN alto	1003	2500
TiAlN	1262	2700
CrN	950	1900
ZrN	1113	2600

*Tabella 9: Confronto tra i valori ottenuti e i valori dei singoli materiali massivi.*

Nella tabella 9 è possibile notare come i risultati siano molto discrepanti dalla durezza dei singoli materiali se fossero massivi. Questo accade principalmente perché i film sono molto sottili, e risulta difficoltoso riuscire ad ottenere impronte ben marcate senza applicare grandi carichi; infatti se si usassero carichi adeguati, i film si perforerebbero e si andrebbe a misurare il substrato sottostante. Come già detto precedentemente, i dati ottenuti risultano in linea con quelli ottenuti dall'azienda quando vengono effettuate le prove di

durezza su spessori di 1,5  $\mu\text{m}$ . Quindi i rivestimenti sono riusciti perfettamente e mantengono le loro prestazioni elevata in riferimento al loro spessore.

#### **4.6.2 Prova di aderenza Mercedes Benz**

Questo tipo di prova si svolge utilizzando la prova di durezza Rockwell con l'indentatore piramidale diamantato.

Nella prova di durezza Rockwell, che è un metodo che misura la differenza di profondità di penetrazione, si misura la profondità di penetrazione lasciata dal penetratore. Nei metodi Brinell, Vickers e Knoop si misura invece la dimensione dell'impronta lasciata dal penetratore.

Più un penetratore definito penetra in profondità la superficie di un pezzo (un campione) con una forza di prova definita, più il materiale testato è morbido.

Nel metodo Rockwell, il carico di prova totale viene applicato in due fasi. In questo modo, si dovrebbero escludere eventuali influssi dovuti sia alla ruvidezza della superficie del campione (ad es. scanalature sul campione), che all'errore di misura dovuto al gioco della misurazione della profondità di penetrazione.

#### **LA PROVA ROCKWELL (HR) SECONDO LA NORMA ISO 6508:**

##### **1. Step di prova**

Per prima cosa si preme il penetratore con la pre-forza di prova (chiamata anche pre-forza o pre-carico) fino alla profondità di penetrazione  $h_0$  nel campione da testare.  $h_0$  definisce il livello di riferimento (base) per la successiva misurazione della profondità di penetrazione residua ( $h$ ).

##### **2. Step di prova**

Successivamente si applica il carico di prova aggiuntivo per il tempo di permanenza definito nella norma (parecchi secondi), durante il quale il penetratore penetra nel campione fino alla profondità massima di penetrazione  $h_1$ . La somma tra pre-carico di prova e carico di prova aggiuntivo



determina la forza di prova totale (chiamata anche forza totale o carico principale).

### 3. Step di prova

Al termine del tempo di permanenza viene tolto nuovamente il carico di prova aggiuntivo, il penetratore ritorna nella posizione di partenza in base alla quota elastica della profondità di penetrazione della forza di prova totale e si ferma all'altezza della profondità di penetrazione residua  $h$  (espressa in unità di 0,002 o 0,001 mm). Questa viene anche definita differenza di profondità (differenza tra le profondità di penetrazione prima e dopo l'applicazione della forza di prova totale). Con l'aiuto della profondità di penetrazione residua  $h$ , viene calcolata la durezza Rockwell (HR) secondo una formula definita nella norma utilizzando la scala Rockwell applicata.

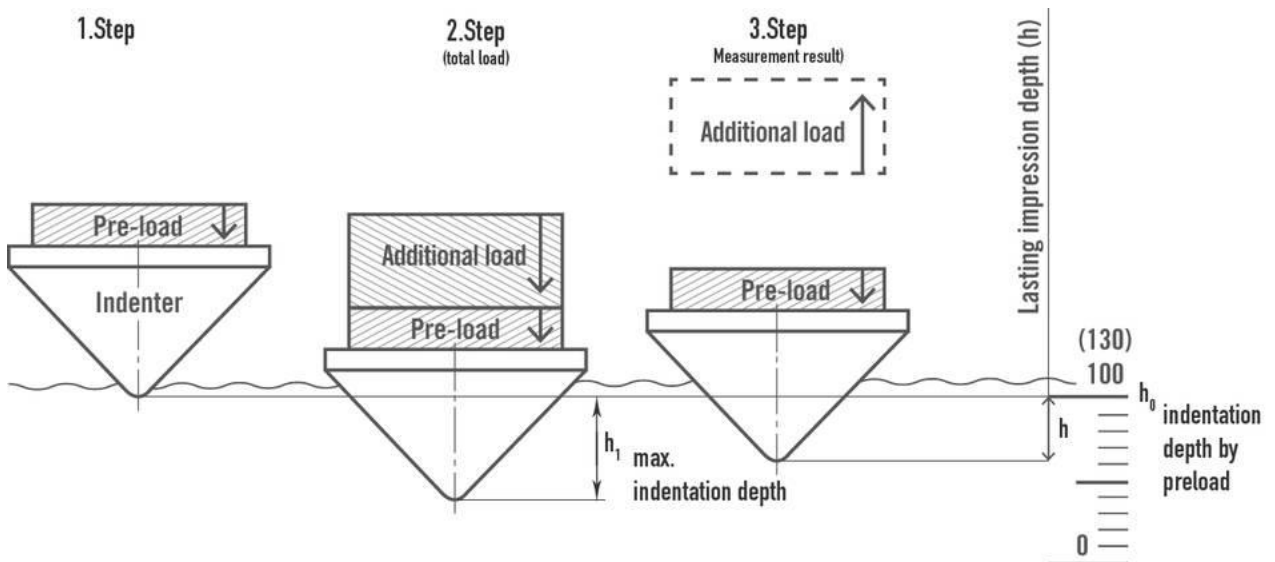


Figura 43: Prova di durezza Rockwell.

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  $120^\circ$  / carico 150 kg), che successivamente verrà valutata al microscopio (ingrandimento 100X). La misura rilevata deve stimare l'entità della sfogliatura del riporto ai bordi dell'impronta, definendo un grado di adesione per confronto con valori tabulati.

I criteri di confronto fanno riferimento a due tabelle simili [figura 44 e 45], dove vengono riportati gli aspetti dei rivestimenti quando si ha un distacco superficiale, a causa di una indentazione. Se l'aspetto dei bordi dell'impronta mostra segni di esfoliazione evidente, significa che il rivestimento non aderirà adeguatamente durante l'uso dell'utensile su cui è stato depositato. Questo accade di sovente quando si hanno rivestimenti multistrato e si generano forze interne al film che favoriscono l'esfoliazione ed in fine il distacco completo.

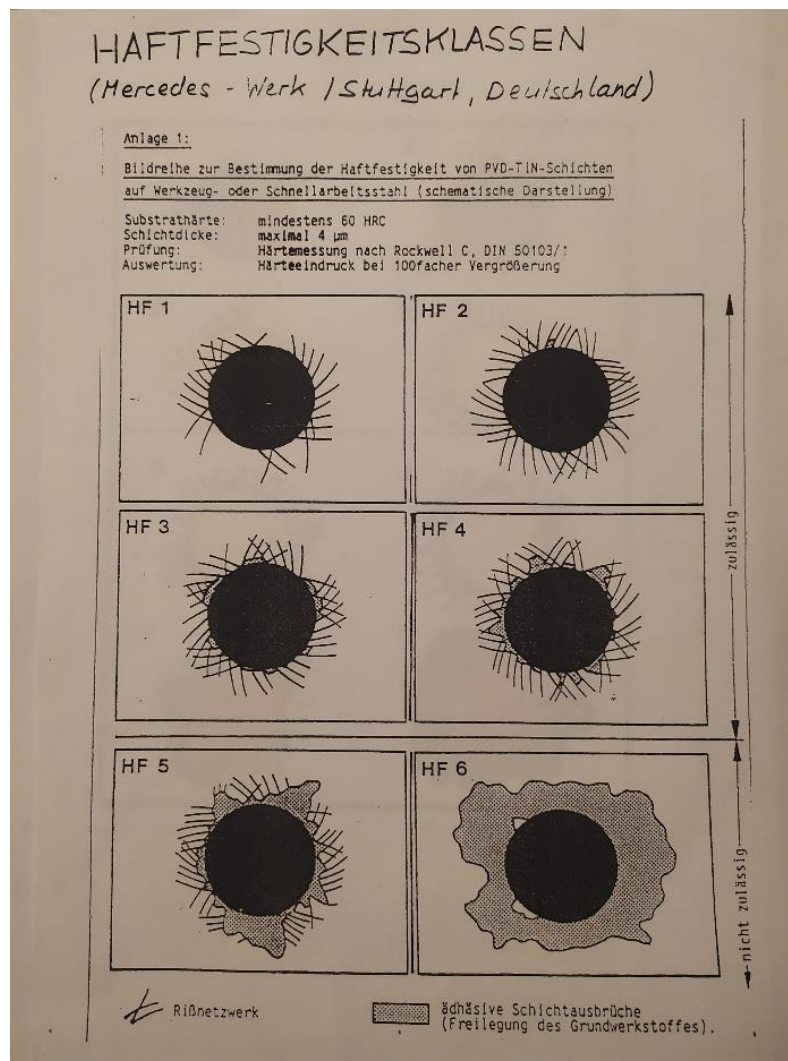


Figura 44:Primo riferimento creato dalla Mercedes per la prova di aderenza dei film.

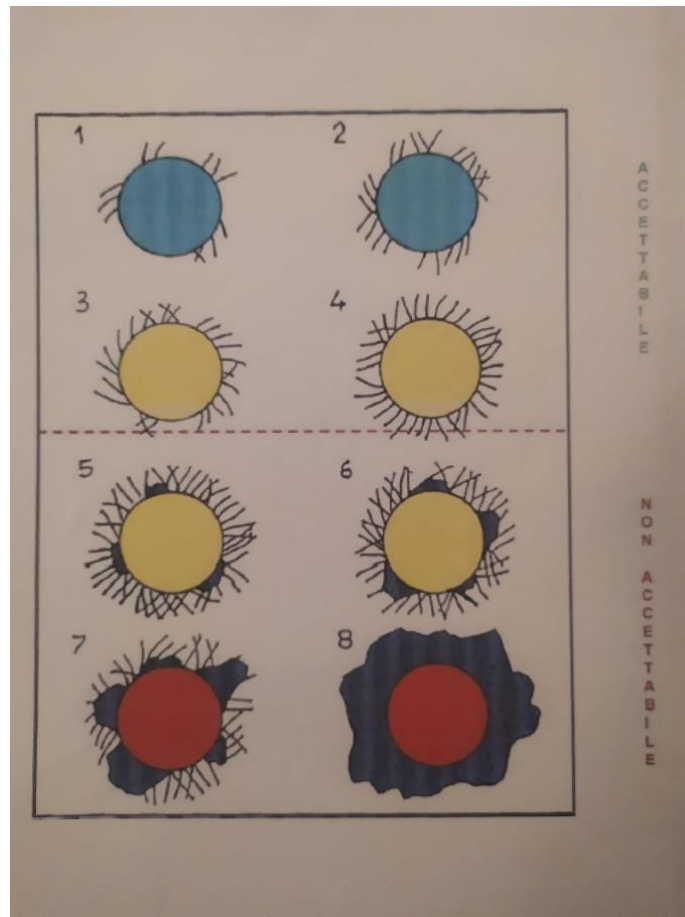


Figura 45: Riferimento aggiornato della prova di adesione utilizzato dall'azienda ospitante.

**Rivestimento TiN**

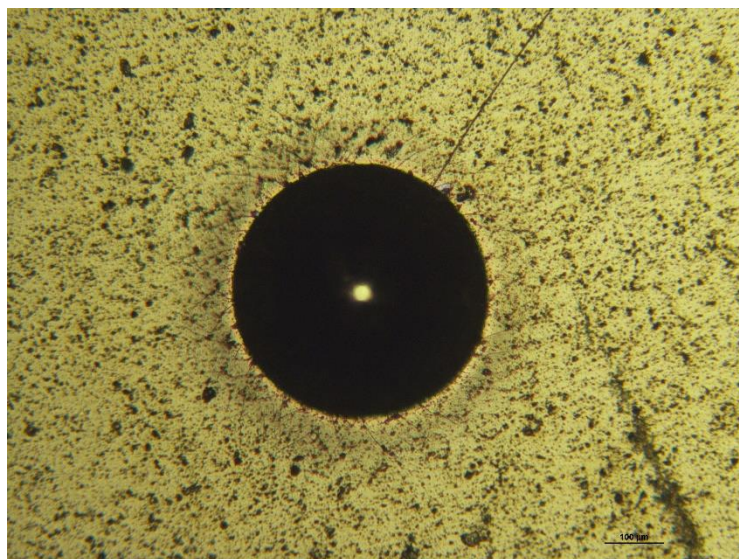
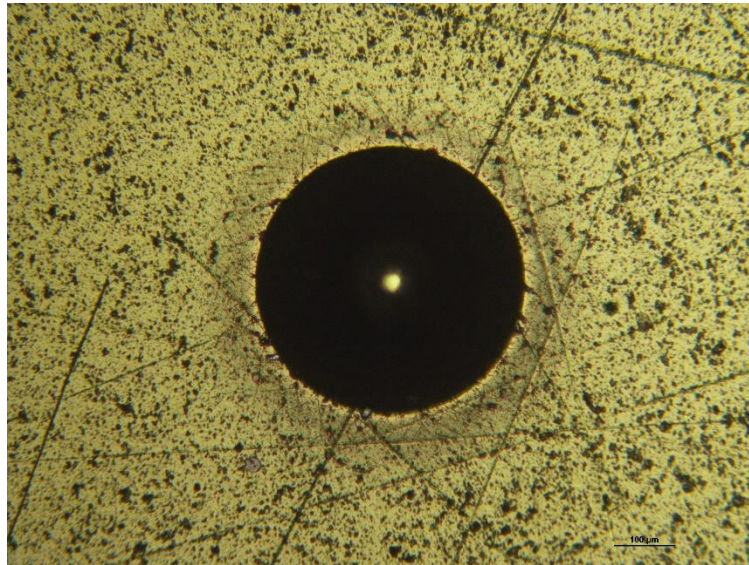


Figura 46: Prova di durezza Rockwell con piramide diamantata per rivestimento TiN posizionamento basso ( ingrandimento 100X ).

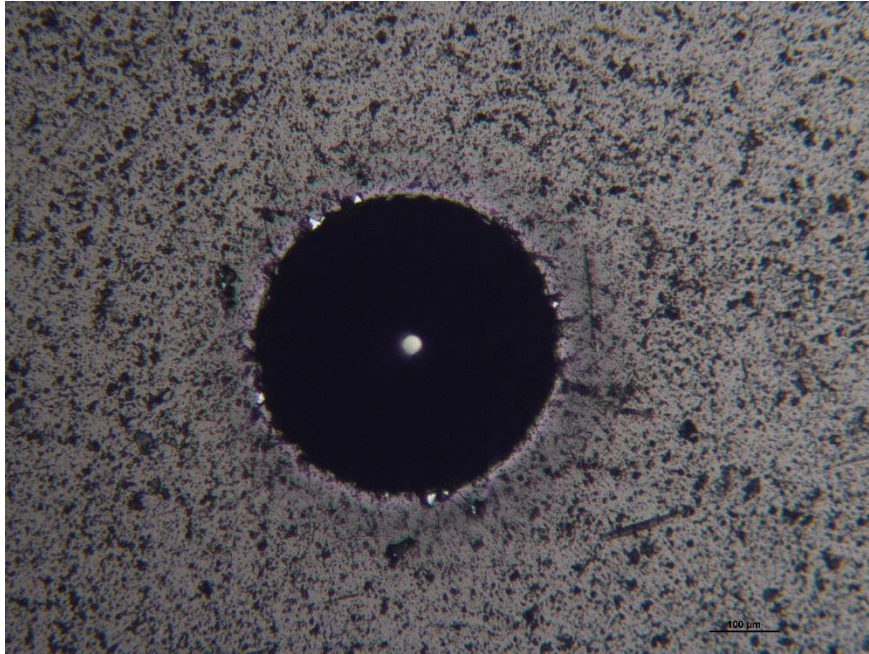




*Figura 47: Prova di durezza Rockwell con piramide diamantata per rivestimento TiN posizionamento alto ( ingrandimento 100X ).*

Nelle due fotografie in figura 46 e 47 è possibile notare che le indentature lasciate dal cono diamantato non hanno creato particolari distaccamenti dei bordi del foro. Infatti la superficie sembra quasi totalmente inalterata dalla deformazione. Questo dimostra che il rivestimento di TiN è aderente al substrato e le 2 superfici si comportano come se fossero un pezzo unico. Andando a fare un confronto con le tabelle della Mercedes [figura 44] ci ritroviamo nel caso n°2 dove si possono riscontrare alcune incrinature del rivestimento senza particolari esfoliazioni superficiali. Facendo riferimento alla tabella aggiornata [figura 45] ricadiamo nel caso n° 3. In tutti e due i casi il rivestimento risulta accettabile.

## Rivestimento TiAlN

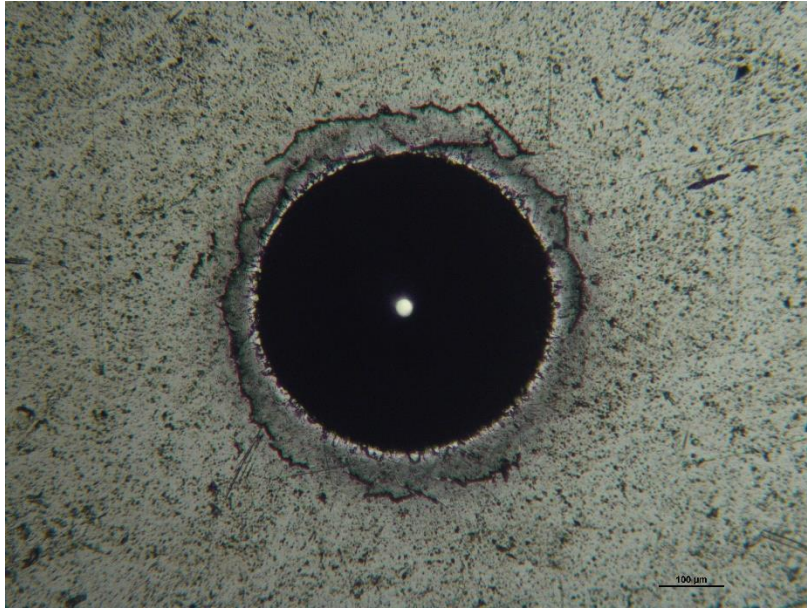


*Figura 48: Prova di durezza Rockwell con piramide diamantata per rivestimento TiAlN ( ingrandimento 100X ).*

In questo caso [figura 48] siamo in presenza di un film più duro e fragile rispetto al TiN, infatti l'impronta lasciata dall'indentatore sembra più marcata e netta. Il rivestimento anche qui sembra aderente al substrato su cui è stato depositato, in compenso la sua maggiore rigidità, ha creato qualche micro-esfoliazione sui bordi dell'indentatura. Un fenomeno simile non dovrebbe creare particolari problemi all'adesione del film, poiché non sembra che si siano generate delle vere e proprie placche di distacco, ma più delle semplici scheggiature del bordo dell'impronta.

Facendo un confronto con le due tabelle [figura 44 e 45], è possibile notare che per la tabella della Mercedes ci troviamo nella situazione n° 3, mentre per la tabella aggiornata ricadiamo in una via di mezzo tra l'immagine n°4 e la n°5; quindi potremmo ancora ritenere accettabile l'aderenza di questo film, proprio perché non si hanno dei distacchi effettivi di scaglie, ma ci sono solo scheggiature, dovute probabilmente alla fragilità del materiale particolarmente duro.

## Rivestimento CrN



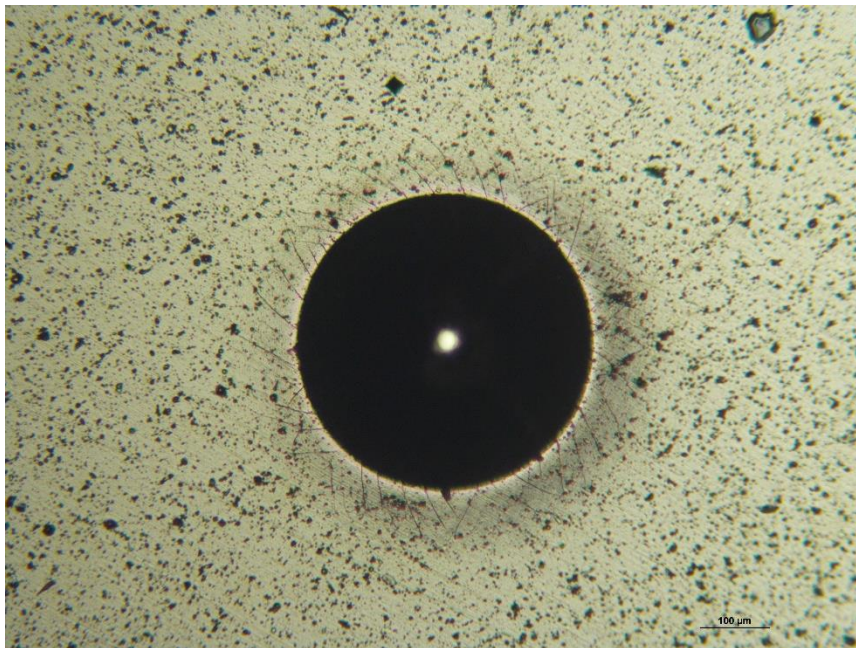
*Figura 49::Prova di durezza Rockwell con piramide diamantata per rivestimento CrN (ingrandimento 100X).*

Il nitrato di cromo [figura 49] è un materiale particolarmente resistente a corrosione ma possiede una resistenza meccanica inferiore rispetto agli altri rivestimenti. Infatti, come risulta dalle prove di microdurezza è caratterizzato da una durezza inferiore. Nella fotografia al microscopio ottico, questo rivestimento risulta il più danneggiato dalla prova di durezza Rockwell; infatti il bordo dell'impronta appare molto esfoliato e potrebbe causare un distacco del film durante l'utilizzo dell'utensile. Il nitrato di cromo sembra avere una consistenza pastosa facile da deformare e distaccare.

Facendo riferimento alla tabella della Mercedes, ci troviamo nella situazione n°4, mentre per la tabella aggiornata ricadiamo nella n° 6. Per la tabella aggiornata il rivestimento risulta inadatto e non potrebbe essere utilizzato rivestimenti spessi o multistrato. Invece, per la tabella Mercedes ci troviamo ancora in una zona accettabile, perciò si potrebbe ancora tenere in considerazione questa deposizione. Molto probabilmente il problema di bassa aderenza può essere dovuto alla natura del materiale più che al legame con il substrato.



## Rivestimento ZrN



*Figura 50::Prova di durezza Rockwell con piramide diamantata per rivestimento ZrN ( ingrandimento 100X ).*

In figura 50, possiamo osservare come l'indentazione abbia dei bordi netti e ben definiti; questo indica l'ottima aderenza che il nitrato di zirconio possiede quando viene depositato su un acciaio rapido. Questo particolare materiale come detto precedentemente, è un rivestimento straordinario per le sue proprietà ceramiche di inerzia chimica e per la sua estrema durezza superficiale. Infatti dall'impronta lasciata dall'indentatore conico diamantato, è ben visibile l'invarianza della superficie ai bordi del foro. Le uniche deformazioni che si riscontrano sono alcune striature di minima rilevanza.

Dal confronto con la tabella Mercedes e con la tabella aggiornata, il riquadro che più si avvicina è sempre il n° 1. Questo rivestimento risulta essere il migliore tra i quattro che sono stati analizzati.



## **CONCLUSIONI**

In questa tesi sono stati caratterizzati mediante prove di durezza e di aderenza dei film di TiN, TiAlN, CrN e ZrN depositati su acciai rapidi mediante tecnica PVD ad arco catodico.

Sono state eseguite le seguenti fasi: la preparazione dei pezzi, il posizionamento dei componenti da rivestire sui supporti, e la caratterizzazione dei rivestimenti.

Sono stati utilizzati: i macchinari per la pulitura superficiale dei pezzi da rivestire, i durometri Rockwell e Vickers, ed in fine i microscopi ottici.

Vi sono molti parametri che influiscono sulla fase di deposizione, a partire dalla preparazione dei componenti che si desidera rivestire. Infatti è stata particolarmente rilevante la fase di pulizia superficiale, per fare sì che i rivestimenti aderiscano bene al substrato.

Nel corso dell'attività si sono potuti evidenziare diversi aspetti, che hanno portato alle seguenti conclusioni:

- Si è notato che per ottenere buone deposizioni, non è sufficiente standardizzare il processo di rivestimento, ma è necessario controllare la pulizia superficiale, il tipo di camera che viene utilizzata per effettuare il trattamento, l'usura dei target, la forma dei componenti che si stanno rivestendo ed il loro posizionamento.
- Facendo attenzione contemporaneamente a tutti questi fattori, si è riusciti ad avere degli ottimi provini su cui effettuare la caratterizzazione dei rivestimenti a disposizione.
- Effettuando la misura dello spessore dei rivestimenti al microscopio ottico, è stato possibile osservare il substrato e misurare lo spessore del rivestimento depositato.
- Con la prova di durezza Vickers si è misurata la caratteristica principale dei rivestimenti. Si sono ottenuti risultati sopra i 1000 VH nonostante il limitato spessore dei film (1,5  $\mu\text{m}$ ).
- Con la prova di aderenza Mercedes, si sono avuti risultati ottimali per quasi tutti i film che hanno mostrato elevata durezza. Infatti l'unico film che ha mostrato scarsi risultati è stato il CrN, un rivestimento che ricopre ruoli più incentrati sulla sua alta resistenza a corrosione.

- Alla luce dei risultati ottenuti dalle rispettive analisi e dai vari problemi riscontrati durante alcune deposizioni, i processi potranno essere ottimizzati mediante alcune azioni. Prima di tutto per ottenere dei rivestimenti di spessore uniforme nelle camere particolarmente grandi, è possibile aumentare la quantità di corrente somministrata al processo per generare uno spessore sufficientemente elevato nei punti più critici della camera; cioè la parte più elevata e la parte più bassa di essa. Infatti si riscontrano problemi di uniformità in questi due estremi dell'altezza. Un'altra soluzione possibile è creare delle nuove zone di innesco del plasma, con annessi condotti di immissione del gas reattivo (in questo caso non è stato possibile modificare i macchinari per ovvi motivi di costo e tempo).
- Nel caso dei provini prodotti per questa sperimentazione, si è provato a modificare la corrente di alimentazione fino ad ottenere un ottimo spessore di deposizione solamente per la parte inferiore della camera; infatti con un aumento del flusso di corrente si è riusciti ad avere uno spessore maggiore del film.
- Il secondo problema che si è manifestato più ricorrentemente durante i processi è stato l'estinzione dell'arco elettrico dovuto all'assorbimento delle cariche elettriche da parte di componenti dalle grandi superfici. Dopo alcuni tentativi di innesco di un nuovo arco elettrico, il problema è persistito e si è passati ad un nuovo posizionamento dei pezzi all'interno della camera. Da un iniziale posizionamento verticale attaccati a dei ganci, si è provato ad incolonnare verticalmente i dischi di sega circolare. Con l'ausilio di un leggero abbassamento della pressione del gas reattivo, ed a un modesto aumento della corrente, si è riusciti a stabilizzare il plasma generato dall'arco elettrico ottenendo un ottimo film.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Pinato, Diego (2011) *“Caratterizzazione di film sottili di rame su vetro e kapton”*, Università degli studi di Padova.
- [2] Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) processing / Donald M. Mattox, Donald M; Amsterdam : Elsevier ; 2010.
- [3] Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control / by Donald M. Mattox ; Park Ridge (N.J.) : Noyes ; 1998.
- [4] a. Mubarak and Parvez Akhter, Esah Hamzah, Mohd Radzi Hj. Mohd Toff, Ishtiaq A. Qazi; “Effect of coating thickness on the properties of TiN coatings deposited on tool steels using cathodic arc PVD technique”. *Surface Review and Letters*, Vol. 15, No. 4 (2008) 401–410.
- [5] “Cathodic Arc Plasma Deposition”; André Anders Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 1 Cyclotron Road, Mailstop 53, Berkeley, California 94720.
- [6] “Experimental studies of the effect of Ti interlayers on the corrosion resistance of TiN PVD coatings by using electrochemical methods”; J. Vega, H. Scheerer, G. Andersohn, M. Oechsner State Materials Testing Institute Darmstadt, Chair and Institute for Materials Technology Technische Universität Darmstadt, Grafenstrasse 2, 64283, Darmstadt, Germany( 2018).
- [7] “Durability influence depending on the thickness and microhardness of AlTiN and TiN thin layers deposited on cutting inserts” A. Bădănac , O. Lupescu , D. Paraschiv, C. Ungureanu and A. Rotaru ; Technical University “Gheorghe Asachi” of Iasi-Romania, Department of Machine Manufacturing Technology, Blvd. Mangeron, No. 59A, 700050, Iasi, Romania (2016).



- [8] “Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics”; D. Pilloud , A.S. Dehlinger , J.F. Pierson , A. Roman , L. Pichon (2003).
- [9] “Structure and properties of CrN coatings formed using cathodic arc evaporation in stationary system” B. WARCHOLINSKI, A. GILEWICZ, A. S. KUPRIN, I. V. KOLODIY. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 29(2019) 799–810.
- [10] “Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma” S.S. Akkaya , V.V. Vasyliiev , E.N. Reshetnyak , K. Kazmanlı , N. Solak , V.E. Strel'nitskij ,M. Ürgen. (2013).
- [11] “Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and a-C:H coatings in simulated body fluid” Qianzhi Wang , Fei Zhou , Chundong Wang , Muk-Fung Yuen , Meiling Wang , Tao Qian , Mitsuhiro Matsumoto , Jiwang Yan. Materials Chemistry and Physics 158 (2015) 74 - 81.
- [12] “Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings” R.M. Soutoa, H. Alanyali, Corrosion Science 42 (2000) 2201-2211.
- [13] “Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios” Yu X. Xu , Li Chen, Fei Pei , Yong Du. Surface & Coatings Technology 304 (2016) 512–518.
- [14] “Influence of substrate roughness on structure and mechanical property of TiAlN coating fabricated by cathodic arc evaporation” Ruo-xuan Huang , Zheng-bing Qib , Peng Sunb , Zhou-cheng Wangb , Chong-hu Wuc. Physics Procedia 18 (2011) 160–167.
- [15] “Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc” E.W. Niu, L. Li, G.H., H. Chen, W.R. Feng, S.H. Fan, S.Z. Yang, X.Z. Yang. Materials Science and Engineering A 460–461 (2007) 135–139.

- [16] “Experimental studies of the effect of Ti interlayers on the corrosion resistance of TiN PVD coatings by using electrochemical” methods J. Vega, H. Scheerer, G. Andersohn, M. Oechsner. Corrosion Science 133 (2018) 240–250.
- [17] “Effects of Different Materials on the Tribological Performance of PVD TiN Films under Starved Lubrication Regime” Dong Jiang, Xiaoming Gao, Ming Hu, Desheng Wang, Yanlong Fu, Jiayi Sun, Lijun Weng. October 16th 2017.
- [18] “Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion” R. Ali, M. Sebastiani , E. Bemporad. Materials and Design 75 (2015) 47–56.
- [19] <https://docplayer.it/3586881-Guida-ai-rivestimenti-lafer-rivestimenti-pvd-cvd-dlc.html>
- [20] <http://blog.magnaboscoexpress.com/il-rivestimento-degli-utensili-la-strada-migliore-per-ottenere-grandi-risultati/>
- [21] [http://www.francocorradi.it/impianti\\_PVD\\_tecnologie.htm](http://www.francocorradi.it/impianti_PVD_tecnologie.htm)
- [22] “Tribological aspects related to the morphology of PVD hard coatings” Peter Panjan , Aljaž Drnovšek, Janez Kovač. Surface & Coatings Technology 343 (2018) 138–147.
- [23] “TRIBOLOGICAL EVALUATION OF WEAR RESISTANT PVD COATINGS” Sivarajan S. ;Padmanabhan R. , Journal of Manufacturing Engineering, June, 2017.
- [24] “Effect of cathodic arc PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate” M. Ali , E. Hamzah , I.A. Qazi , M.R.M. Toff. Current Applied Physics 10 (2010) 471–474.
- [25] “The influence of humidity on the fretting behaviour of PVD TiN coatings” H. Mohrbacher, B. Blanpain, J.-P. Celis, J.R. Roos. (1995).