

STUDIO DELLA TENACITÀ A FRATTURA DI RIPORTI CHIMICI DI Ni-P AMORFO E CRISTALLINO

B. Bozzini¹, M. Boniardi², P. L. Cavallotti¹

¹*Dipartimento di Chimica Fisica Applicata, Politecnico di Milano*

²*Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano*

P.zza L. da Vinci 32, I-20132 Milano

SOMMARIO : Nel presente lavoro viene studiata la tenacità a frattura (tenacità ad arresto di cricca, metodo di Palmqvist modificato per i riporti) di depositi chimici autocatalitici di Ni-P (P=9%) su un acciaio da nitrurazione tipo UNI 41CrAlMo7. I depositi dello spessore di 40 μm vengono indentati con un penetratore Vickers, provocando la criccatura del riporto (cricche di Palmqvist). La durezza del sistema riporto-substrato e la lunghezza delle cricche indotte, in funzione del carico applicato, vengono correlate con la tenacità del materiale. I riporti studiati mostrano una diminuzione della tenacità passando dalla condizione di deposito amorfo ($K_{Ia0} = 2,6 \text{ MN/m}^{3/2}$) a quella, dopo trattamento termico, di deposito completamente cristallino ($K_{Ia0} = 0,9 \text{ MN/m}^{3/2}$).

PAROLE CHIAVE: resistenza a frattura, Palmqvist, film sottili, riporti Ni-P

INTRODUZIONE

La comprensione delle correlazioni fra struttura e proprietà meccaniche dei materiali è uno degli scopi principali della metallurgia. L'interesse per le tradizionali applicazioni strutturali dei materiali ha stimolato un gran numero di ricerche in questo campo: ciò ha portato ad una approfondita conoscenza dei fenomeni metallurgici responsabili del comportamento meccanico ed ha permesso di sviluppare nuovi materiali ad elevate prestazioni. In anni più recenti lo studio delle correlazioni tra proprietà e microstruttura si è polarizzato su materiali che si presentano sotto forma di film sottili depositati su substrato (dello spessore variabile da alcuni nm a qualche decina di μm) quali ad esempio film sottili per memorie magnetiche o circuiti integrati e riporti ceramici in funzione antiusura e di resistenza alla corrosione. Come nel caso dei materiali strutturali massivi, anche per materiali in film sottile su substrato è importante comprendere i processi microscopici responsabili della deformazione e della frattura, in modo tale che le proprietà meccaniche di resistenza possano essere modificate attraverso un'attenta analisi delle caratteristiche microstrutturali. Un possibile parametro meccanico di indagine è la resistenza a frattura: tale parametro ha, infatti, immediate implicazioni con il comportamento in esercizio dei materiali a film sottile. Nel caso ad esempio dei fenomeni di usura di tipo abrasivo, Evans e Marshall (1981) hanno proposto un meccanismo di danneggiamento valido per i materiali ceramici in cui il volume di materiale asportato per

usura, “V”, per unità di distanza percorsa per strisciamento “s”, è dato dalla relazione (1):

$$\frac{V}{s} = \frac{P^{1.125} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0.8}}{K^{0.5} \cdot H^{0.625}} \quad (1)$$

dove “P” è la forza di contatto, “H” è la durezza Vickers, “E” è il modulo elastico e “K” è la tenacità alla frattura. Benché l’equazione (1) abbia avuto riscontri sperimentali solo di tipo qualitativo, è evidente il miglioramento della resistenza ad usura conseguente ad un aumento del parametro “K” (Evans e Marshall, 1981, Lawn e Wilshaw, 1975, Evans e Wilshaw, 1976). Esiste quindi la necessità di definire in modo quantitativo la tenacità a frattura dei riporti a film sottile su substrato: da un lato perché tale parametro è, come appena osservato, un indice della resistenza al danneggiamento del materiale, dall’altro perché la maggiore o minore resistenza alla frattura può essere considerata un dato discriminante per stabilire la qualità finale del materiale prodotto.

In un lavoro pionieristico degli anni ‘60, Palmqvist (1962) propose di valutare la tenacità a frattura di materiali fragili quali i ceramici definendo un lavoro critico W_c , richiesto per indurre la cricatura in corrispondenza di un’impronta Vickers, come (2):

$$W_c = 0.0649 \cdot \frac{P_c^{3/2}}{HV^{1/2}} \quad (2)$$

dove P_c è il carico critico di indentazione richiesto per produrre la cricatura. Si noti come W_c non è che un indice di resistenza piuttosto che un vero e proprio parametro di tenacità a frattura.

Un altro possibile approccio al problema fu successivamente proposto da Exner (1969) ed è basato sulla definizione di un parametro W detto “resistenza alla cricatura” e definito dall’equazione (3):

$$W = \frac{P}{\Sigma l} \quad (3)$$

dove “P” è il carico applicato al penetratore e “ Σl ” è la somma della lunghezza delle cricche originatesi ai vertici dell’impronta. Dati due differenti materiali è immediato dedurre che quello più tenace mostrerà, a pari carico “P” applicato al penetratore, un valore inferiore della sommatoria della lunghezza di cricca “ Σl ”.

Successive elaborazioni numeriche hanno permesso ad altri autori di correlare la resistenza a frattura “W” con il parametro di tenacità a frattura “ K_{IC} ”: è quindi possibile, noto “W”, calcolare “ K_{IC} ”. Per una disamina completa e più dettagliata del problema si veda l’ottima rassegna bibliografica a cura di Ponton e Rawling (1989). Sebbene tale metodologia sia stata oggetto di alcune giustificate critiche da parte, ad esempio, di Morrell (1992) - a rigore si dovrebbe infatti parlare di un “ K_I ” ad “arresto di cricca” -, la prova di indentazione Vickers presenta tali vantaggi da non poter essere trascurata. Innanzitutto è di facile esecuzione: la prova di durezza Vickers è una metodologia ampiamente consolidata e la relativa attrezzatura è di facile reperibilità in moltissimi laboratori. La prova può essere eseguita su un campione di piccole dimensioni (con almeno due superfici piane e parallele) e la lunghezza delle cricche può facilmente essere misurata anche con un normale microscopio ottico metallografico. Il costo complessivo è poi davvero irrisorio se paragonato con altre tecniche di indagine.

Il presente lavoro, avvalendosi anche dell'ampia sperimentazione ed esperienza maturata dal gruppo di ricerca del Politecnico di Milano (Roberti et al., 1991, Boniardi e Balbi, 1995), si propone quindi di determinare la tenacità a frattura di riporti di Ni-P depositati per via chimica autocatalitica su substrato di acciaio, valutando in particolare la possibilità di estendere anche a questi materiali le metodologie messe a punto per le prove di resistenza a frattura di strati nitrurati (Boniardi e Balbi, 1996) e di film sottili depositi con tecnologia PVD (De Boer e Gerberich, 1996). Tale quantizzazione è infatti di particolare interesse tecnologico per la realizzazione di substrati non magnetici per dischi rigidi di calcolatori elettronici (Shetty et al., 1985) e per le applicazioni antiusura ed anticorrosione in ambienti alcalini ove i riporti Ni-P sono tipicamente impiegati.

PARTE SPERIMENTALE

Materiale

Sono stati studiati riporti Ni-P (P = 9%) depositati su lastrine in acciaio da nitrurazione tipo UNI 41CrAlMo7. Prima della deposizione le lastrine erano state preparate mediante lucidatura con carte abrasive al carburo di silicio e successiva lappatura ai panni con paste diamantate. I riporti sono stati realizzati per via chimica autocatalitica. Le condizioni operative e la composizione chimica del bagno sono mostrate in tabella I.

Tabella I: Composizione chimica e condizioni operative del bagno utilizzato per la deposizione del riporto NiP

NiSO₄	0.104 M
NaH₂PO₂	0.283 M
acido lattico	0.220 M
acido acetico	0.206 M
acido succinico	0.125 M
acido glicolico	0.014 M
NH₄F	7 mM
pH	4.8
temperatura	85° C
velocità di deposizione	20±2 µm/ora

Successivamente alcuni riporti sono stati sottoposti a trattamenti termici a 300°C in aria per tempi di mantenimento variabili (30 minuti, 50 minuti e 180 minuti). Scopo dei trattamenti era quello di provocare la trasformazione del deposito da una struttura amorfa metastabile ad una struttura cristallina. Sono stati così ottenuti riporti con strutture a differente cristallinità come evidenziabile dai diffrattogrammi riportati in figura 1. All'aumentare del tempo di trattamento il quantitativo di fase amorfa, unica fase presente nei campioni come depositi (tal quale-TQ), diminuisce lasciando spazio dapprima (30 minuti) a microcristalli di Ni, successivamente (50 minuti) a microcristalli di Ni e Ni₃-P; la crescita dei microcristalli di Ni e Ni₃-P al crescere del tempo di trattamento tende a consumare la restante fase amorfa che può considerarsi assente per tempi superiori alle due ore di trattamento. I vari riporti sono stati inoltre caratterizzati con prove di microdurezza Vickers (carico: variabile da 25g. a 200g., tempo di indentazione: 10 sec.). I valori di durezza, misurati sulla superficie del riporto, sono

risultati pressoché costanti al variare del carico applicato al penetratore e sono riportati in figura 2 in funzione del tempo di trattamento termico.

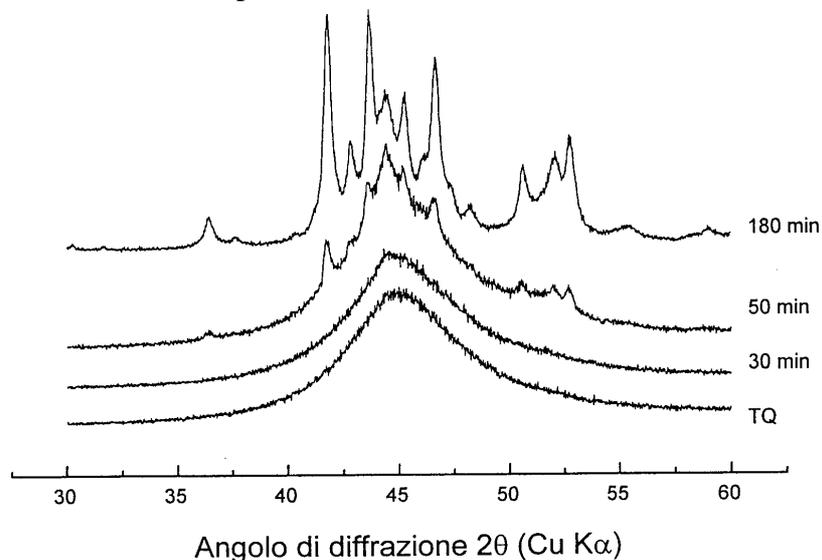


Figura 1: Diffratogrammi dei riporti Ni-P allo stato tal quale e dopo il trattamento termico avente tre differenti durate (30, 50, 180 minuti)

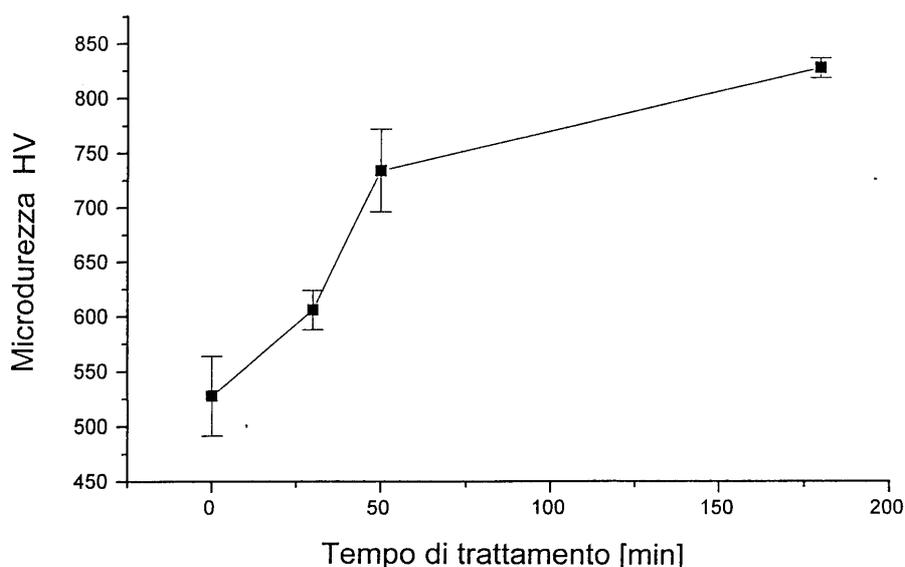


Figura 2: Andamento della microdurezza HV misurata sui riporti Ni-P allo stato tal quale e dopo il trattamento termico avente tre differenti durate (30, 50, 180 minuti)

Prove di indentazione

Le impronte Vickers sono state eseguite sulla superficie piana dei depositi, applicando differenti carichi al penetratore (1, 3, 5, 10, 20, 30 Kg.). La misura della dimensione dell'impronta e della lunghezza delle cricche (parametri "a" e "l") è stata eseguita sia mediante microscopio elettronico a scansione a 450-500 ingrandimenti sia mediante microscopio ottico a 500 ingrandimenti (vedi figura 3 e 4). Note quindi tutte le caratteristiche geometriche dell'impronta e delle cricche è stata calcolata la tenacità alla

frattura dei depositi studiati, per ogni carico applicato, utilizzando l'equazione (4) proposta da Shetty et al. [13]:

$$K_{Ia} = 0.0889 \cdot HV \cdot \sqrt{W} \quad (4)$$

dove W è la "resistenza alla cricatura" (3) proposta da Exner.

L'equazione (4) può essere riscritta in termini di "P", "a" medio ed "l" medio come:

$$K_{Ia} = 0.0319 \cdot \frac{P}{a \cdot \sqrt{l}} \quad (5)$$

L'algoritmo matematico proposto si basa sull'ipotesi di avere delle cricche tipo Palmqvist ed è esplicitato in modo tale da evitare la misura del modulo di elasticità "E"[6].

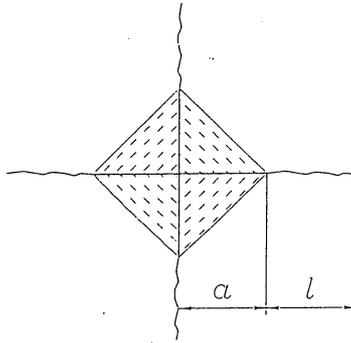


Figura 3: Caratteristiche geometriche dell'impronta Vickers e delle relative cricche.

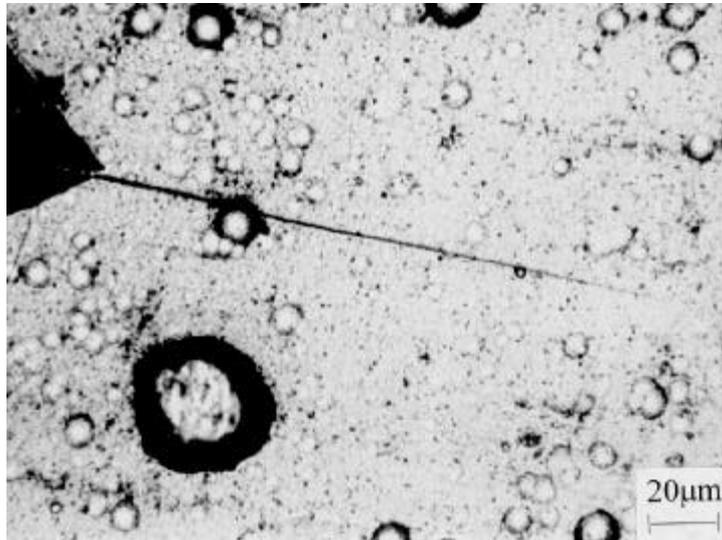


Figura 4: Esempio della morfologia delle cricche osservate dopo prova di indentazione Vickers

In figura 5 sono mostrati gli andamenti della tenacità ad arresto di cricca " K_{Ia} " al variare del carico applicato al penetratore per le quattro condizioni metallurgiche-microstrutturali del deposito considerato. Si noti un aspetto peculiare, peraltro tipico anche degli strati nitrurati [10] e dei riporti a film sottile tipo TiN [11]: la tenacità a frattura cresce al crescere del carico applicato al penetratore. Secondo la teoria proposta da Palmqvist per i materiali fragili massivi, i valori di tenacità a frattura ottenuti devono

essere costanti al variare del carico di prova: la resistenza alla frattura è, infatti, una caratteristica intrinseca del materiale ed è quindi indipendente dal carico applicato. Il particolare risultato ottenuto è da considerare correlato con l'aumento della resistenza a frattura all'aumentare della dimensione dell'impronta Vickers. Aumentando infatti il carico applicato al penetratore, aumenta la dimensione e la profondità dell'impronta Vickers e, di conseguenza, la zona plastica all'apice dell'indentazione va ad interessare

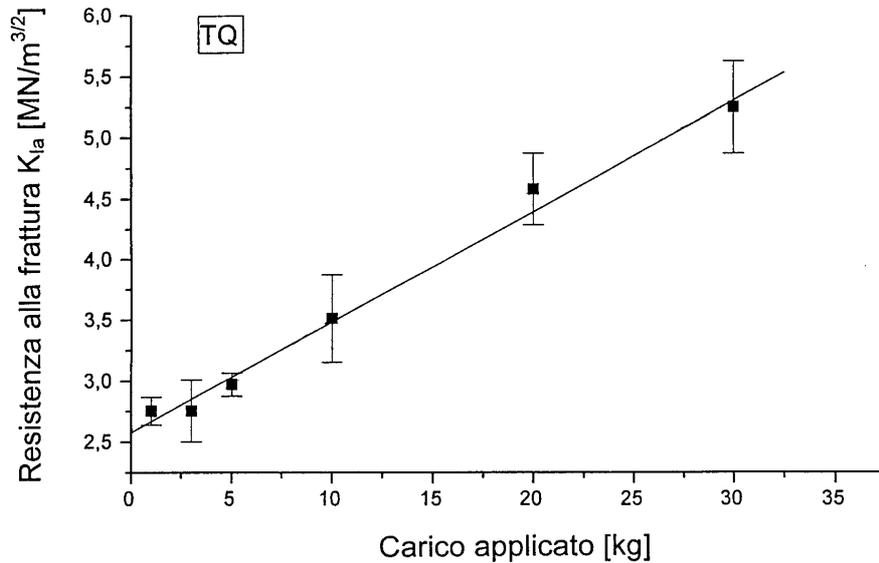


Figura 5a: Correlazione P- K_{Ia} secondo la formula (5) per il riporto Ni-P tal quale (TQ)

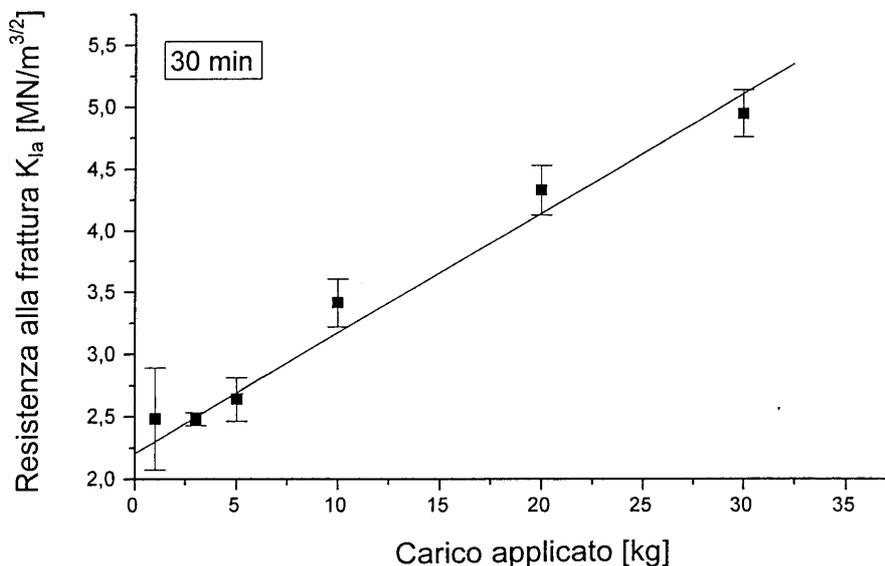


Figura 5b: Correlazione P- K_{Ia} secondo la formula (5) per il riporto Ni-P dopo 30 minuti di trattamento termico a 300°C

anche il substrato di acciaio; nella ragionevole ipotesi che il substrato abbia una tenacità superiore a quella del riporto, il " K_{Ia} " tenderà sempre a crescere con il valore del carico applicato "P". La resistenza alla frattura del riporto Ni-P sarà, quindi, data dal valore dell'intercetta sull'asse delle y (" $\cong K_{Ia}$ ") della retta " K_{Ia} -P", interpolante i dati

sperimentali, quando “P” è uguale a zero. Tale valore è stato chiamato “ K_{Ia0} ”. In tabella II sono riportati i valori di “ K_{Ia0} ” per le quattro condizioni del riporto studiato.

Tabella II: Tenacità a frattura “ K_{Ia0} ” del riporto Ni-P nelle quattro condizioni studiate.

Durata del trattamento termico	K_{Ia0} formula (5)
TQ	2,6 MN/ m ^{3/2}
30 minuti	2,2 MN/ m ^{3/2}
50 minuti	1,7 MN/ m ^{3/2}
180 minuti	0,9 MN/ m ^{3/2}

Nota: errore sperimentale $\pm 10\%$.

La tabella II evidenzia, infine, come, all’aumentare del tempo di trattamento termico, si rilevi una sensibile diminuzione della resistenza a frattura passando da un valore di 2.6 MN/m^{3/2} per il riporto Ni-P allo stato amorfo a 0.9 MN/m^{3/2} per il medesimo riporto nella condizione di completa cristallizzazione.

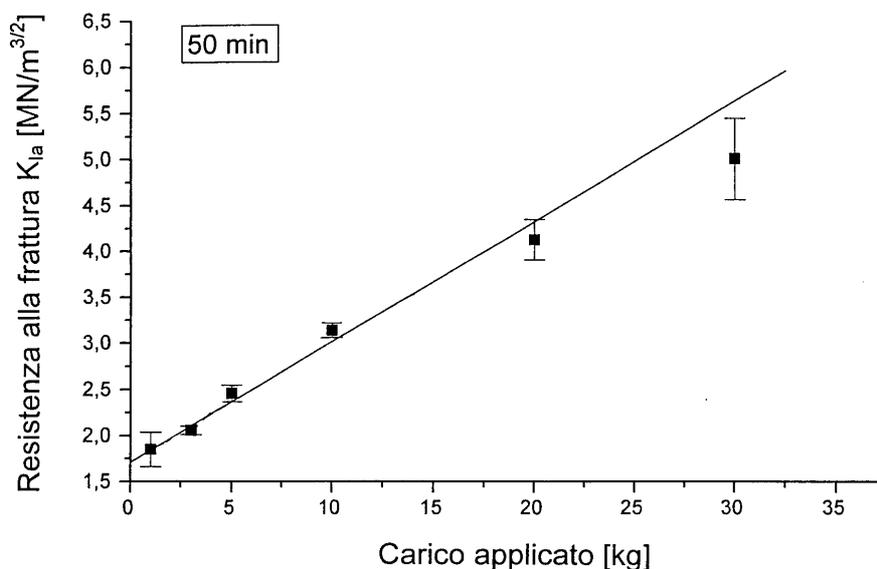


Figura 5c: Correlazione P- K_{Ia} secondo la formula (5) per il riporto Ni-P dopo 50 minuti di trattamento termico a 300°C

CONCLUSIONI

L’attività sperimentale svolta ha permesso di determinare la resistenza a frattura di riporti Ni-P depositati su substrato di acciaio mediante prove di indentazione (metodo di Palmqvist). La metodologia proposta ha permesso di ricavare un parametro meccanico “ K_{Ia0} ” (resistenza a frattura ad arresto di cricca) adatto a valutare la resistenza al danneggiamento del riporto stesso; tale parametro meccanico può essere facilmente determinato con un costo contenuto e ben si adatta ad essere utilizzato per classificare in modo quantitativo riporti ottenuti secondo modalità differenti. Nel caso del riporto Ni-P in esame si è osservata una progressiva diminuzione della resistenza alla frattura

all'aumentare della durata del trattamento termico, ovvero all'aumentare del grado di cristallinità del riporto stesso.

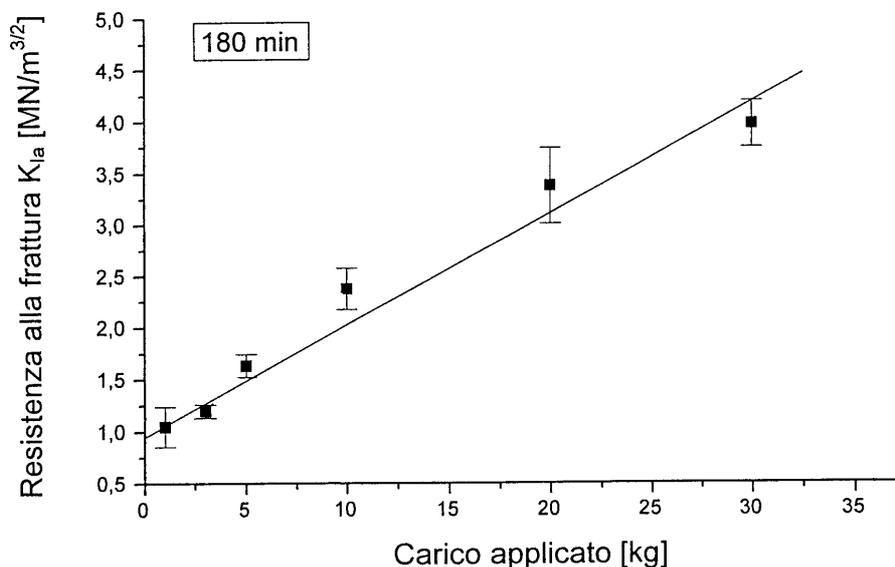


Figura 5d: Correlazione P - K_{Ia} secondo la formula (5) per il riporto Ni-P dopo 180 minuti di trattamento termico a 300°C

BIBLIOGRAFIA

- Evans, A.G., Marshall, D.B., 1981, *Fundamentals of Friction and Wear of Materials*, ed. D. A. Rigney, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1981, p.439.
- Lawn, B., Wilshaw, R., 1975, *J. Mater. Sci.*, **10**, p.1049.
- Evans, A.G., Wilshaw, R., 1976, *Acta Metall.*, **24**, p.939.
- Palmqvist, S., 1962, *Arch. Eisenhuettenw.*, **33**, p.629.
- Exner, H.E., 1969, *Trans. AIME*, **245**, p. 677.
- Ponton, C.B., Rawlings, R. D., 1989, *Mat. Sci. & Tech.*, **5**, p.865.
- Morrell, R., 1992, doc. CEN/TC 184/WG3/N168.
- Roberti, R., La Vecchia, G. M., Colombo, G., 1991, *Proc. 1st ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference*, Amsterdam, The Netherlands, May 22-24, 1991, p.271.
- Boniardi, M., Balbi, M., 1995, *Atti del 15° Convegno Nazionale Trattamenti Termici*, Salsomaggiore, 23-25 Maggio, p.213.
- Boniardi, M., Balbi, M., *Atti del XII Convegno Nazionale del Gruppo Italiano Frattura*, Parma, 12-13 giugno 1996, p.159.
- Boniardi, M., Balbi, M., D. Mattavelli, C. Severgnini, *Atti del 25° Convegno Nazionale AIM*, Milano, 12-14 ottobre 1994, p.2.64.
- De Boer, M. P., Gerberich, W.W., 1996, *Acta Mater.*, **44**, p.3169.
- Shetty, D.H., Wright, I.G., Mincer, P.N., Clauer, A.H., 1985, *J. Mat. Sci.*, **20**, p.1873.