

CARATTERIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI DI DIAMANTE CVD MEDIANTE PROVE DI NANOINDENTAZIONE

Luca De Fazio¹, Franco M. Furgiuele²

¹Mechanical Engineering Department, University of Southampton, Highfield, Southampton S017 1BJ, UK

²Dipartimento di Meccanica, Università della Calabria, 87030 Arcavacata di Rende (CS)
furgiuele@unical.it, ldf@soton.ac.uk

Sommario

I valori della durezza e del modulo di Young di un rivestimento di diamante CVD (Chemical Vapor Deposition) sono stati determinati dalle curve carico-profondità di penetrazione ottenute da una prova di nanoindentazione. Allo scopo di valutare l'influenza dello spessore del rivestimento e del carico massimo sulla durezza e sul modulo di Young, le prove sono state condotte per due diversi valori del carico massimo, ad una velocità di carico costante, su provini aventi rivestimenti di diverso spessore. I valori ottenuti sono in accordo con quelli riportati in letteratura.

Abstract

The microhardness and Young's modulus of a CVD diamond film were determined from load-penetration depth curves obtained by nanoindentation technique. To evaluate the effects of coating thickness and maximum applied load on hardness and elastic modulus, tests were carried out for two different load levels at a constant loading rate. Samples with different thickness were tested. Values of hardness and elastic modulus are comparable to those reported in literature.

1. Introduzione

Il CVD (Chemical Vapor Deposition) è il processo attraverso il quale delle sostanze in fase vapore sono decomposte e fatte reagire prima di essere condensate su di un substrato per formare un rivestimento solido. Questa tecnica inizialmente utilizzata nell'industria dei semiconduttori è ampiamente diffusa per la produzione di componenti ottici, microelettronici e meccanici.

Il processo di formazione del diamante CVD viene realizzato utilizzando una miscela gassosa di idrocarburi, generalmente metano (CH₄), ed idrogeno; in alternativa possono essere utilizzati anche CO ed ossigeno. Il limite attuale della tecnica è costituito dalle elevate temperature, 800-1000°C che deve raggiungere il substrato. Ciò rende difficoltosa la deposizione su substrati realizzati in acciaio.

La tecnologia CVD sviluppatasi nell'ultimo ventennio permette di depositare rivestimenti continui su superfici estese (diametri maggiori di 300 mm [1]) con spessori maggiori di 3 mm. E' così possibile sfruttare le proprietà del diamante [2] in tutte quelle applicazioni in cui è richiesta un'elevata resistenza alla corrosione e all'erosione [3]. Per contro l'elevata durezza ha costituito sinora un limite alla conoscenza delle proprietà meccaniche di questo materiale dalle grandi potenzialità. Infatti, le prove più utilizzate per caratterizzare questo materiale sono le prove di nanoindentazione che prevedono l'utilizzo di penetratori dalla forma particolare. Inoltre, le proprietà rilevate risultano fortemente influenzate, oltre che dalla qualità del rivestimento, dalla corretta esecuzione delle prove ed interpretazione dei risultati sperimentali.

Nel presente lavoro viene descritta una procedura sperimentale per la determinazione della durezza e del modulo di elasticità, mediante nanoindentazione, di un rivestimento di diamante CVD. Le esperienze sono state condotte utilizzando il sistema di prova NanoTest 600 della Micro Materials Ltd. con un penetratore Berkovich.

2. Fondamenti teorici

Il modulo elastico e la durezza di un rivestimento possono essere determinati dalla curva carico-profondità di penetrazione. In Fig. 1 è riportata la tipica curva che si ottiene dalla prova di indentazione. Durante la fase di carico, curva ABC in figura, la profondità di penetrazione h è data dalla somma della componente elastica e di quella plastica. Al punto C, dove il carico P è massimo, la penetrazione totale è indicata con h_t . Durante la fase di scarico, curva CDE, si ha il ritorno elastico sia del materiale a contatto con il penetratore che di quello della zona circostante e la profondità residua è pari ad h_r . Da un punto di vista energetico l'area ABCF in Fig. 1 rappresenta il lavoro W_t dato dalle forze esterne durante la fase di carico, l'area EDCF rappresenta il lavoro W_e dato dal ritorno elastico del materiale deformato, di conseguenza

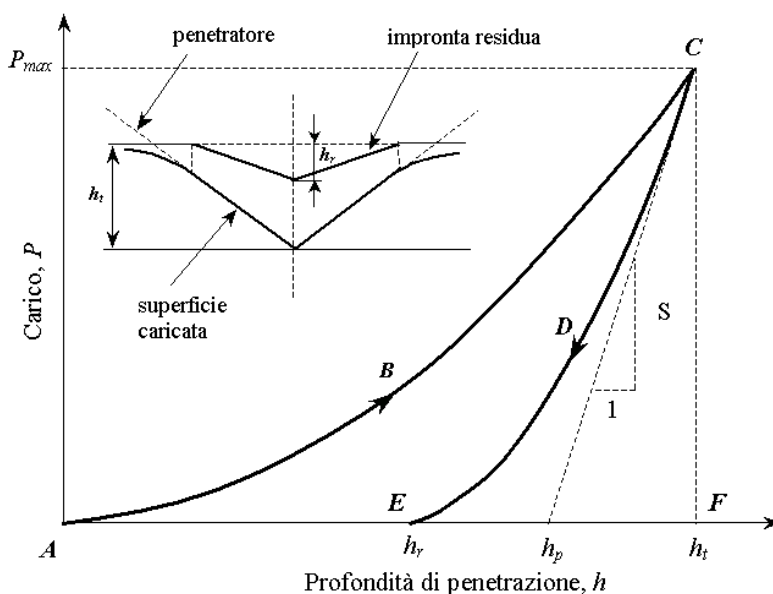


Figura 1
Curva carico-profondità di penetrazione ottenuta da una prova di nanoindentazione

l'area ABCDE, che può essere ottenuta per differenza dalle aree precedenti, coincide con il lavoro W_r irreversibile che ha causato la deformazione permanente del provino. I rapporti W_r/W_t e h_r/h_t vengono utilizzati per descrivere il comportamento elastoplastico del materiale durante l'indentazione [4].

Il modulo elastico può essere determinato con la procedura originariamente proposta da Loubet et al. [4] e da Doerner e Nix [5] e successivamente sviluppata da Oliver e Pharr [6]. Essa si basa sull'analisi elastica, proposta da Sneddon [7], del contatto di un punzone su un semispazio infinito. Nell'analisi si è ipotizzato che l'area di

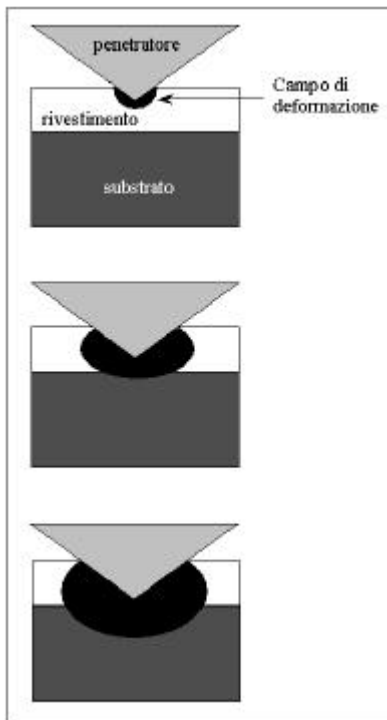
contatto fra il penetratore e il provino resti costante quando inizia la fase di scarico. La pendenza della curva carico-profondità di penetrazione allo scarico è data dalla seguente relazione

$$S = \frac{dP}{dh} = \mathbf{a} E_r \sqrt{A} \quad (1)$$

dove S rappresenta la rigidezza del contatto fra il penetratore e il provino, A è la proiezione dell'area di contatto, E_r è il modulo elastico effettivo ed \mathbf{a} è una costante che è pari a $2/\sqrt{p}$ per penetratori assialsimmetrici [7] e 1.167 per penetratori Berkovich [8]. Il modulo elastico effettivo, che tiene conto sia del contributo del penetratore che del provino, è espresso come

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\mathbf{n}_i^2}{E_i} + \frac{1-\mathbf{n}_f^2}{E_f} \quad (2)$$

dove E_f e \mathbf{n}_f sono il modulo di Young ed il coefficiente di Poisson del rivestimento (film) ed E_i e \mathbf{n}_i sono le analoghe quantità del penetratore (indenter). Essendo, in generale, note le proprietà elastiche del penetratore, da una prova di durezza è possibile determinare unicamente il rapporto $E_f/(1-\mathbf{n}_f^2)$.



*Figura 2
Rappresentazione schematica della forma e dell'estensione della zona plastica a tre diverse profondità di penetrazione*

La relazione esistente fra la profondità di penetrazione e la proiezione dell'area di contatto è espressa mediante la seguente equazione

$$A = k h_p^2 \quad (3)$$

dove h_p è la profondità di penetrazione effettiva definita in Fig. 1 e k è una costante che vale 24.5 per penetratori Berkovich e Vickers.

Oliver e Pharr [6], avendo osservato che il ritorno elastico sul contorno della superficie di contatto risulta inferiore rispetto alla zona centrale (vedi Fig. 1), hanno proposto di correggere il valore della profondità di penetrazione effettiva nel modo seguente

$$h_p' = h_p - 0.25(h_t - h_p) \quad (4)$$

Per determinare il modulo elastico è quindi necessario che il carico massimo applicato sia tale da produrre una deformazione permanente sulla superficie del rivestimento. Pur non essendo i valori del modulo elastico, determinati dalle prove di indentazione, influenzati dal valore di h [5] e quindi dal valore del carico massimo, la profondità di penetrazione non deve eccedere il 10-25% dello spessore del rivestimento, altrimenti i risultati risultano influenzati dalle proprietà del substrato [9]. Come risulta evidente nello schema di Fig. 2 al crescere della profondità di penetrazione il volume di materiale danneggiato si estende nel substrato.

La durezza H , essendo espressa dal rapporto fra il carico

massimo applicato e la proiezione dell'area di contatto, nel caso di un penetratore Berkovich risulta pari a

$$H = \frac{P_{\max}}{A} = \frac{P_{\max}}{24.5(h'_p)^2} \quad (5)$$

E' da osservare che tutti i punti della curva $P-h$ ottenuti durante la fase di carico possono essere utilizzati per determinare la durezza. Pertanto è possibile evidenziare, con una sola prova, l'influenza della profondità di penetrazione sulla durezza.

3. Sistema di prova e materiale analizzato

Mediante la tecnologia CVD sono stati realizzati dei provini con rivestimenti aventi uno spessore di 10 e 100 μm su dei substrati in carburo di tungsteno a forma di piastra circolare avente un diametro di 50 mm e spessore di 5 mm. I provini sono stati realizzati con rivestimenti di differente spessore allo scopo di valutare l'influenza dello stesso sul modulo elastico e sulla durezza. Infatti, a causa della forma colonnare dei grani che si formano durante la fase di deposizione i rivestimenti con spessore più elevato presentano dei grani di dimensioni maggiori.

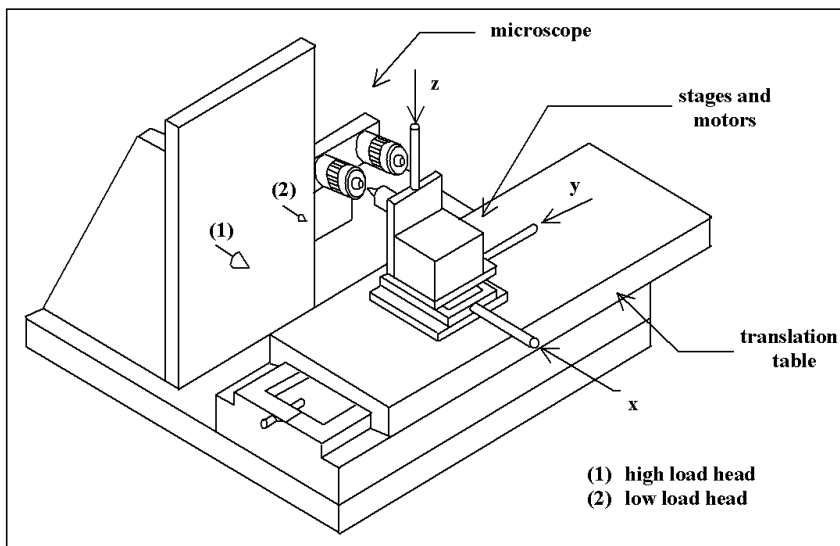


Figura 3
Sistema di prova

Per eliminare le irregolarità superficiali generatesi durante la fase di deposizione i rivestimenti sono stati sottoposti ad un'operazione di lappatura. Le prove di nanoindentazione sono state condotte con il sistema NanoTest 600 della MicroMaterials Ltd., schematizzato in Fig. 3. Durante la prova la forza elettrostatica applicata e lo spostamento del penetratore sono rilevati con continuità con una risoluzione,

rispettivamente, di 100 nN e di 0.1 nm. Il carico massimo che può essere applicato è pari a 500 mN nella posizione (1) di Fig. 3 e di 50 mN nella posizione (2). Il posizionamento del provino avviene mediante il movimento delle tre slitte visibili in figura. Lo spostamento massimo delle slitte lungo i tre assi è di 50 mm con una risoluzione di 0.02 μm , mentre l'errore di riposizionamento è di 0.1 μm . Il penetratore in diamante naturale utilizzato, noto in letteratura come Berkovich, ha la forma di una piramide a base triangolare con un raggio di raccordo di 5 nm. Le tre facce della piramide formano con l'asse verticale un angolo di 65.3° .

Il sistema di prova è interfacciato con un Personal Computer che permette di eseguire il posizionamento, le regolazioni, il controllo e la memorizzazione dei dati.

4. Risultati

Le prove sono state eseguite per due differenti livelli del carico 70 e 100 mN con lo stesso valore, 1.06 mN/s, della velocità di applicazione del carico. La profondità di penetrazione durante le prove eseguite con il carico di 100 mN non ha superato i 500 nm. Per cui si può ritenere che il contatto si sviluppi totalmente all'interno del rivestimento ed i valori dei moduli elastici, determinati durante le varie prove, non risultano influenzati dalle caratteristiche del substrato.

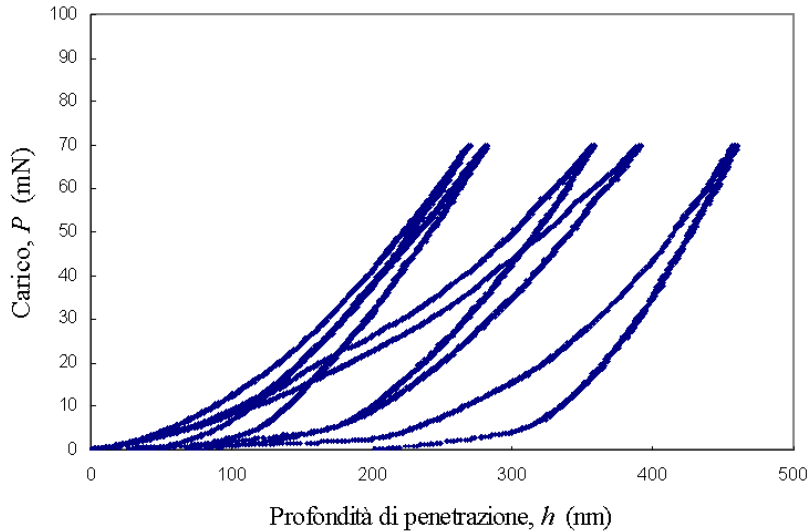


Figura 4
Curve carico-profondità di penetrazione ottenute per il rivestimento di 10 μm

Su ogni rivestimento le diverse prove sono state eseguite su cinque punti equamente spaziate di 20 μm sulla stessa retta.

Le curve carico-profondità di penetrazione, riportate in Fig. 4, sono relative al provino con il rivestimento di 10 μm e quando il carico massimo è di 70 mN. Come si può osservare dalla figura le curve ottenute presentano una bassa ripetibilità, nonostante la cura posta nell'eseguire le diverse prove con lo stesso precarico (0.1 mN). La causa di questa variazione è da imputare alla morfologia dei rivestimenti

di diamante CVD, alla rugosità superficiale e alle difettosità microstrutturali [10].

Analizzando le curve di Fig. 4, con le procedure descritte nel paragrafo 2, sono stati determinati i valori del modulo elastico E_r e della durezza H . I risultati sono riportati nelle Tab. 1. Sulla stessa tabella sono riportati i valori del modulo di Young E_f del rivestimento ottenuti con l'eq. (2). Il calcolo è stato eseguito assumendo per il penetratore i valori delle

costanti elastiche del diamante naturale riportati in letteratura [2], modulo di Young di 1141 GPa e coefficiente di Poisson di 0.07. Lo stesso valore 0.07 è stato assunto per ν_f . La dispersione dei valori del modulo elastico e della durezza è da imputare, oltre alle cause citate in precedenza, anche all'elevata durezza esibita dal rivestimento. Infatti, le curve $P-h$ riportate in Fig. 4, a conferma del comportamento

Tabella 1

Modulo elastico e durezza del rivestimento di 10 μm per un carico applicato di 70 mN

Prova	Modulo elastico E_r (GPa)	Modulo elastico E_f (GPa)	Durezza H (GPa)
1	304.90	413.32	18.58
2	462.57	771.59	69.63
3	333.78	468.55	38.22
4	272.27	355.32	34.67
5	491.18	855.06	78.62

tipicamente elastico del diamante CVD, mostrano un basso grado di isteresi.

Tabella 2

Modulo elastico e durezza del rivestimento di 10 μm per un carico applicato di 100 mN.

Prova	Modulo elastico E_r (GPa)	Modulo elastico E_f (GPa)	Durezza H (GPa)
1	263.06	339.72	39.35
2	357.04	515.96	79.82
3	276.89	363.26	51.05
4	390.83	590.04	71.40
5	442.76	717.75	104.1

Tabella 3

Modulo elastico e durezza del rivestimento di 100 μm per un carico applicato 70 mN

Prova	Modulo elastico E_r (GPa)	Modulo elastico E_f (GPa)	Durezza H (GPa)
1	435.28	698.197	116.68
2	548.39	1045.94	110.98
3	523.51	957.216	83.39
4	486.78	841.745	92.18
5	372.26	548.517	60.09

successiva analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy), non è stato possibile rilevare, anche con il carico di 100 mN, i difetti radiali uscenti dagli spigoli dell'impronta prodotta dalla penetrazione sul rivestimento. Per cui è risultato impossibile a questi livelli di carico la determinazione della tenacità a frattura K_c con la classica formula di Anstis et al. [11]. Per evitare di danneggiare il penetratore si è ritenuto di non applicare carichi con valori maggiori di 100 mN. Per aumentare il livello di carico e determinare quindi la tenacità a frattura è

Tabella 4

preferibile effettuare delle prove di microindentazione [12].

Le stesse prove sono state eseguite sul provino con il rivestimento di 100 μm di spessore. I valori dei moduli elastici e della durezza per il carico massimo di 70 mN e 100 mN sono riportati, rispettivamente nelle Tab. 3 e Tab. 4. I risultati ottenuti per il provino più spesso sono in accordo con quello precedente e, a conferma di quanto

Prova	Modulo elastico E_r (GPa)	Modulo elastico E_f (GPa)	Durezza H (GPa)
1	388.73	585.23	60.64
2	468.74	788.98	76.08
3	514.09	927.36	98.05
4	379.29	563.97	104.60
5	470.49	793.976	132.04

Essendo la deformazione residua relativamente piccola, un errore nella valutazione dell'area A , ovvero della profondità effettiva h_p , influenza notevolmente i valori di E_r ed H . In ogni caso i valori di E_f e di H determinanti presentano un grado di dispersione analogo a quello ottenuto da Savvides e Bell [10].

Le prove sono state ripetute con un carico massimo di 100 mN. I valori della durezza e del modulo di Young ottenuti sono riportati nella Tab. 2. Come si può osservare confrontando questi valori con quelli riportati in Tab. 1 non si hanno variazioni apprezzabili del modulo di Young, mentre si ha un incremento della durezza per il carico maggiore. Nonostante la metallizzazione del rivestimento con oro (~10 nm di spessore), necessaria per la

Le stesse prove sono state eseguite sul provino con il rivestimento di 100 μm di spessore. I valori dei moduli elastici e della durezza per il carico massimo di 70 mN e 100 mN sono riportati, rispettivamente nelle Tab. 3 e Tab. 4. I risultati ottenuti per il provino più spesso sono in accordo con quello precedente e, a conferma di quanto

riportato nel paragrafo 2, non risultano influenzati dallo spessore. Dalle Tabb. 3 e 4 è possibile rilevare una minore variabilità dei risultati, questo lascia pensare ad una qualità superiore del rivestimento del secondo provino.

Conclusioni

Le prove di nanoindentazione su rivestimenti di diamante CVD hanno permesso di valutare il modulo elastico e la durezza. I valori ottenuti presentano un'elevata variabilità a causa della morfologia e della qualità del rivestimento. I risultati ottenuti con il provino avente un rivestimento più spesso presentano una variabilità inferiore, ciò è da imputare alla migliore qualità del rivestimento. La prova di nanoindentazione non è risultata idonea per la determinazione della tenacità a frattura in quanto risulta difficile, ai livelli di carico applicati, la determinazione della lunghezza dei difetti.

Bibliografia

- [1] Feng Z., Tzeng Y., Field J.E., “*Solid Particle Impact of CVD Diamond Films*”, Thin Solid Films, **212**, 35-42, **1992**
- [2] Field J.E., “*The Properties of Natural and Synthetic Diamond*”, Academic Press, **1992**
- [3] Wood R.J.K., Wheeler D.W., “*Design and Performance of a High Velocity Air-Sand Jet Impingement Erosion Facility*”, Wear, **220**, 95-112, **1992**
- [4] Loubet J.L., Georges, J.M., Marchesini O., Meille G., “*Vickers Indentation Curves of Magnesium Oxide (MgO)*”, Transaction of the ASME: J. Tribology, **106**, 43-48, **1984**
- [5] Doerner M.F., Nix, W.D., “*A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments*”, J. Mater. Res., **1**, 601-609, **1985**
- [6] Oliver W.C., Pharr, G.M., “*An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*”, J. Mater. Res. , **7**, 1564-83, **1992**
- [7] Sneddon I.N., “*The Relaxation between Load and Penetration in the Axisymmetric Bussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile*”, Int. J. Eng. Sci., **3**, 47-57, **1965**
- [8] Field J.S., Swain, M.V., “*Indentation Characterisation of Carbon Materials*”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **383**, 85-100, **1995**
- [9] Zagrebelny, A.V., Lilleodden, E.T., Gerberich, W.W., Carter C.B., “*Indentation of Silicate-Glass Films on Al₂O₃ Substrates*”, J. Am. Ceram. Soc. , **82**, 1803-808, **1999**
- [10] Savvides N., Bell, T.J., “*Microhardness and Young’s Modulus of Diamond and Diamondlike Carbon Films*”, J. Appl. Phys., **72**, 2791-96, **1992**
- [11] Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B., “*A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*”, Journal of American Ceramic Society **64**, 533-538, **1981**
- [12] Kant A., Drory M.D., Moody N.R., MoberlyChan W.J., Ager J.W., Ritchie R.O., “*Microstructural Effects on the Hardness, Elastic Modulus and Fracture Toughness of CVD Diamond*”, Mat. Res. Soc. Symp. **505**, 611-616, **1998**