

La nanoindentazione applicata a materiali metallici massivi: limiti e suggerimenti

P. Ricci, M. Cabibbo

La durezza è un parametro fondamentale nella progettazione e nello sviluppo di componenti ingegneristici con elevate prestazioni strutturali e tribologiche. Essa rappresenta una misura della resistenza alla deformazione del materiale. Pur non essendo una caratteristica intrinseca del materiale, è sicuramente quella più facilmente misurabile: in base al materiale da esaminare e al tipo di analisi si possono distinguere diverse tecniche per la misurazione della durezza che vanno dalla macro alla nano scala.

In questo studio sono state prese in esame la microdurezza e la nanodurezza di cinque materiali diversi: alluminio, rame, ghisa sferoidale, acciaio da costruzione 100Cr6 e quarzo fuso, quest'ultimo scelto come campione di riferimento. Fatta eccezione per il quarzo fuso, che presenta una durezza praticamente costante al variare del carico, gli altri materiali presi in esame presentano dei valori di nanodurezza maggiori di quelli ottenuti con la microdurezza. La ragione principale è da ricercarsi nel fatto che la misura di durezza mediante nanoindentazione si basa sulla proiezione dell'area di contatto A_c in luogo della proiezione dell'area residua A_r come avviene nel caso delle misure di microdurezza. In più altri fattori, quali pile-up e sink-in, possono influire pesantemente sulle differenze che si riscontrano tra i risultati della nanoindentazione e quelli della microindentazione. Sono quindi esposti e discussi alcuni dei limiti della nanoindentazione sulla base di un confronto con i risultati ottenuti mediante microdurezza.

Parole chiave:

Caratterizzazione dei materiali, durezza

INTRODUZIONE

La durezza è un valore numerico che rappresenta un indice della resistenza alla deformazione permanente. I test di durezza nascono con l'obiettivo di confrontare diverse tipologie di materiale, valutando qualitativamente e quantitativamente le loro proprietà. Le prove di durezza possono essere effettuate in diversi modi, ma in ogni caso si tratta di determinare la resistenza offerta dal materiale a lasciarsi penetrare da un corpo più duro detto penetratore. In base alle caratteristiche geometriche del penetratore ed alla metodica della prova si possono distinguere diverse tecniche di valutazione della durezza che vanno dalla macro alla nano scala. Nelle prove macro e microscopiche di indentazione il carico applicato lascia una impronta residua che necessita di essere misurata mediante strumentazioni ottiche. Il rapporto tra il carico applicato e l'area residua di contatto fornisce il valore della durezza. In seguito allo sviluppo di nuovi materiali dalle dimensioni caratteristiche sempre più piccole (materiali nano strutturati e film sottili), si è reso necessario lo sviluppo di nuove tecniche di indagine in grado di arrivare fino a livelli nanometrici. La microindentazione, infatti, non consente di applicare carichi sufficientemente bassi da isolare ad esempio le proprietà del rivestimento da quelle del substrato: per eliminarne l'influenza la profondità di indentazione deve essere limitata al 10% dello spessore totale del rivestimento [1]. Inoltre, su scala nanometrica non è possibile usare tecniche ottiche di rilevamento dell'impronta poiché l'incertezza della misura del-

l'area residua diventa troppo elevata. Per una indentazione di 1 μm questa incertezza potrebbe anche essere del 100% [1].

Nella nanoindentazione i carichi vengono applicati con un grado di precisione elevato, così come accade per la misura degli spostamenti; inoltre non è più necessaria l'ispezione visiva dell'area indentata. L'apparato necessario per misurarne le proprietà diviene quindi più sofisticato e i limiti di risoluzione richiesti sono sempre più spinti. In linea di principio la misura di durezza mediante nanoindentazione è equivalente al rapporto tra il carico applicato da parte di una punta molto più dura del materiale testato e l'area della proiezione del volume di interazione ottenuto nella fase di applicazione del carico, a differenza di quanto avviene nelle misure di microdurezza in cui l'area in questione è l'area dell'impronta residua sul campione.

La durezza è una caratteristica fondamentale per valutare se un certo materiale è idoneo o no a svolgere determinate funzioni e garantire specifici requisiti prestazionali, tuttavia i risultati ottenuti nelle misure dipendono fortemente da numerosi fattori, come ad esempio il carico applicato. Esistono numerosi studi che hanno dimostrato come la durezza aumenti in modo significativo al diminuire della profondità di penetrazione raggiunta (*Indentation Size Effect, I.S.E.*), o in modo analogo con il diminuire delle dimensioni del penetratore utilizzato [2-4].

In questo lavoro si espongono i risultati di uno studio combinato su micro e nano scala applicato a diversi materiali dalle caratteristiche meccaniche differenti. È stata dapprima valutata la nanodurezza e poi è stata messa a confronto con i valori trovati nelle misure tradizionali mediante valutazione ottica della dimensione di indentazione.

L'uso della nanoindentazione, applicata a materiali metallici differenti, è motivato dal tentativo di correlare aspetti microstrutturali submicrometrici alle caratteristiche meccaniche di

Paola Ricci, Marcello Cabibbo
Dipartimento di Ingegneria Industriale
e Scienze Matematiche (DIISM),
Università Politecnica delle Marche, 60131 - Ancona
Email: p.ricci@univpm.it, m.cabibbo@univpm.it

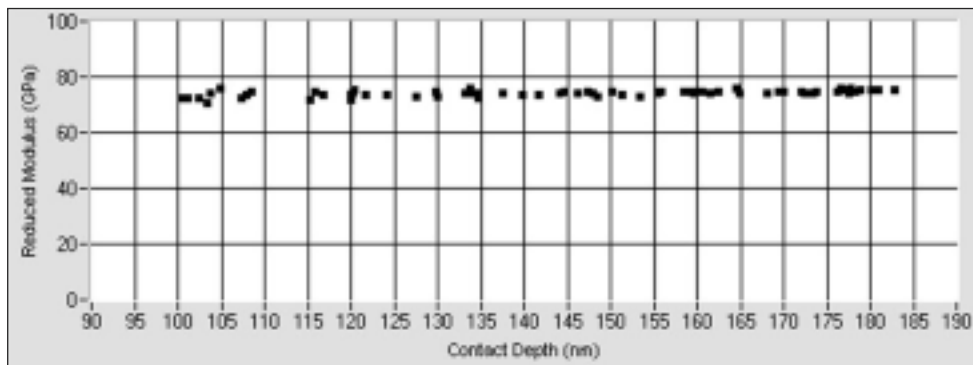


FIG. 1
Modulo elastico del quarzo fuso per la calibrazione della funzione area della punta Berkovich.

Constant elastic modulus of fused quartz for area function calibration of Berkovich indenter.

durezza e modulo di Young dei materiali stessi. In particolare, questo lavoro si pone come obiettivo quello di mostrare i limiti attuali delle misure di durezza mediante nanoindentazione utilizzando l'approccio di Oliver e Pharr per campioni metallici massivi. Tali limiti sono costituiti principalmente da fenomeni di pile-up non trascurabili e che di fatto non sono presi in considerazione nell'analisi dati mediante Oliver e Pharr.

Oltre alla durezza sono qui riportati anche i risultati ottenuti dall'analisi delle curve di indentazione per lo studio del modulo di Young ridotto in funzione del carico applicato.

PROCEDURE SPERIMENTALI

In questo lavoro sono stati presi in esame cinque diversi materiali dal comportamento meccanico differente: alluminio commercialmente puro (AA1099), rame totalmente privo di ossigeno (*Deoxidized High residual Phosphorus, DHP*) nello stato ricotto, ghisa sferoidale, acciaio da costruzione 100Cr6 (nello stato ricotto, affinché vengano eliminate eventuali tensioni residue) e quarzo fuso.

I campioni sono stati tagliati in forma rettangolare con uno spessore tale da essere almeno un ordine di grandezza maggiore della massima profondità di penetrazione raggiunta nelle prove, requisito alla base per lo studio degli effetti di scala nella nanoindentazione [1].

Prima delle misure di micro e nanodurezza la superficie dei campioni è stata accuratamente preparata con le comuni tecniche metallografiche al fine di ottenere una superficie perfettamente liscia e planare. I convenzionali attacchi chimici sono stati poi utilizzati per rivelare la microstruttura dei diversi campioni e minimizzare la rugosità superficiale a valori entro i 50 nm. In particolare si è utilizzata una soluzione costituita dal 5% di acido fluoridrico e 95% di acqua distillata per quanto riguarda l'alluminio puro e il Nital per il rame, la ghisa sferoidale e il 100Cr6.

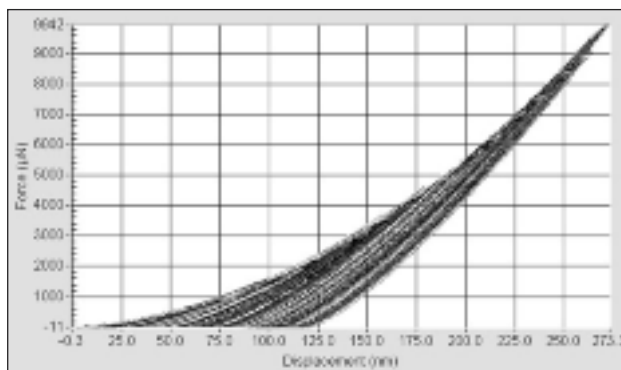


FIG. 2 **Curve di carico-scarico della calibrazione del quarzo fuso.**

Load-unload curves from fused quartz calibration reference specimen.

Le prove di microdurezza sono state effettuate tramite un microduremetro Vickers HX-1000® della REMET® con un carico di 200 g e per un tempo di applicazione di 15 s. Per ogni condizione sono state effettuate 10 misurazioni; una distanza non inferiore a 4 volte la diagonale dell'impronta è stata mantenuta tra il bordo del campione e l'area di misura, e anche tra un'impronta e l'altra.

Il metodo utilizzato per l'esecuzione ed analisi delle misure di nanoindentazione di durezza (H) e modulo di Young ridotto (E_r) è quello messo a punto e descritto da Oliver e Pharr [5-7].

Le prove di nanoindentazione sono state effettuate mediante Hysitron® UBI® 1 equipaggiato di una punta di diamante di geometria Berkovich con un raggio di curvatura di 70 ± 5 nm [8].

A causa della difficoltà di calcolare in maniera esatta l'area di contatto tramite misura di immagini di microscopia a forza atomica, la proiezione dell'area di contatto è stata calcolata facendo una serie di indentazioni su un materiale dalle proprietà note. Ciò richiede una funzione di area calibrata per ciascun penetratore utilizzato. La calibrazione è stata ottenuta eseguendo delle indentazioni su quarzo fuso. Il metodo di calibrazione si basa sul presupposto che il modulo di Young sia indipendente dalla profondità di penetrazione [5]. E' per questo che viene scelto come riferimento standard per la procedura di calibrazione il quarzo fuso, il quale presenta un modulo di Young sostanzialmente costante (Fig. 1) [9].

Per determinare la funzione d'area, vengono effettuate una serie di misure a profondità di contatto variabile (Fig. 2).

L'area di contatto viene quindi calcolata utilizzando la seguente equazione empirica per la punta Berkovich [5]:

$$A = \frac{\pi}{4} \left(\frac{S}{E_r} \right)^2 \quad (1)$$

dove S è la pendenza della parte iniziale della curva di scarico, A la proiezione dell'area di contatto ed E_r è il modulo ridotto del campione, che tiene conto del fatto che lo spostamento misurato include sia il contributo del campione che quello del penetratore; esso è legato al modulo elastico del campione attraverso la relazione [9]:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{\text{campione}} + \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{\text{indenter}} \quad (2)$$

dove ν è il modulo di Poisson. Per il campione di quarzo fuso E_r risulta essere pari a 69.6 GPa. Il modulo elastico per il penetratore Berkovich in diamante è 1140 GPa. Il modulo di Poisson per il quarzo fuso e il penetratore è rispettivamente di 0,17 e 0,07. Per ogni curva carico-spostamento viene calcolata quindi la rispettiva area di contatto. In questo modo si ottiene una curva come mostrato in Fig. 3.

Interpolando i punti trovati con una curva polinomiale di ordine superiore al secondo, si ricava la funzione d'area in relazione

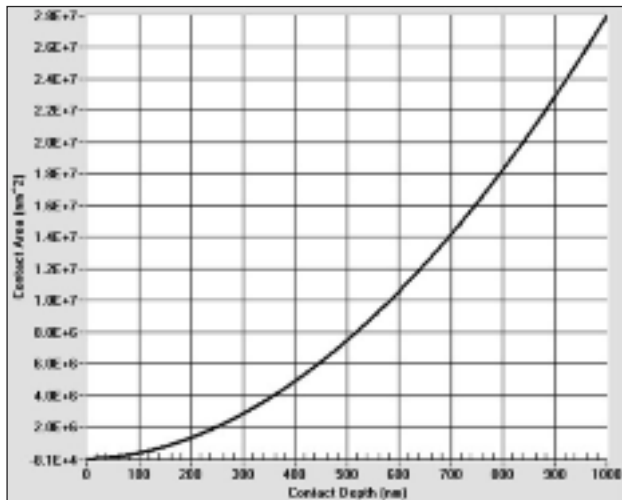


FIG. 3 Funzione d'area ottenuta dalla calibrazione su quarzo fuso.

Tip area calibration obtained from fused quartz reference specimen.

alla profondità di contatto relativamente alla punta Berkovich utilizzata [9]. Il polinomio è dato dalla seguente relazione [5]:

$$A_c = 24.5 h_c^3 - C_1 h_c^2 + C_2 h_c^2 + C_3 h_c^2 - C_4 h_c^2 + C_5 h_c^2 \quad (3)$$

Il primo termine descrive il comportamento di una punta Berkovich ideale, gli altri termini esprimono lo scostamento della punta dalla geometria ideale. I valori dei coefficienti di C_0 - C_5 sono elencati nella Tab. 1.

Questa funzione è stata utilizzata per tutte le misure e risulta essere calibrata in tutto l'intervallo di carico dello strumento.

Dopo la calibrazione, sono state eseguite le prove di nanoindentazione articolate nelle seguenti fasi: carico con velocità variabile tra 10 e 1000 $\mu\text{N/s}$ fino al valore di carico massimo imposto, mantenimento del carico per un tempo fisso e successiva fase finale di scarico ad una velocità compresa tra 10 e 1000 $\mu\text{N/s}$.

Per ogni prova, i tempi di carico, mantenimento e scarico sono stati mantenuti costanti rispettivamente a 10, 5 e 10 s, secondo la funzione qui riportata (Fig. 4).

Sono state effettuate 100 misure tra 0,1 e 10 mN per ciascun campione; a questi carichi il volume di materiale coinvolto durante l'indentazione è molto più piccolo di quello coinvolto in una prova di microdurezza, permettendo quindi una valutazione accurata delle caratteristiche locali.

Un importante presupposto per ottenere informazioni attendibili circa le proprietà meccaniche della struttura è stato quello di ottenere delle dimensioni dell'impronta considerevolmente minori in rapporto alle dimensioni del grano in esame. Le impronte residue sono state poi acquisite operando in modalità di scansione di sonda (*Scanning Probe Microscopy, SPM*). La microscopia a scansione di sonda è una tecnica estremamente accurata e versatile per misurare la topografia di una superficie o le forze superficiali. La stessa punta che funge da penetratore

| Coefficiente | Valore |
|--------------|----------|
| C_0 | 24.5 |
| C_1 | 7.70E+3 |
| C_2 | -3.28E+5 |
| C_3 | 2.28E+6 |
| C_4 | -4.24E+6 |
| C_5 | 2.22E+6 |

TAB. 1 Coefficienti della funzione d'area calcolati per la punta Berkovich.

Area function coefficient determined for the Berkovich indenter.

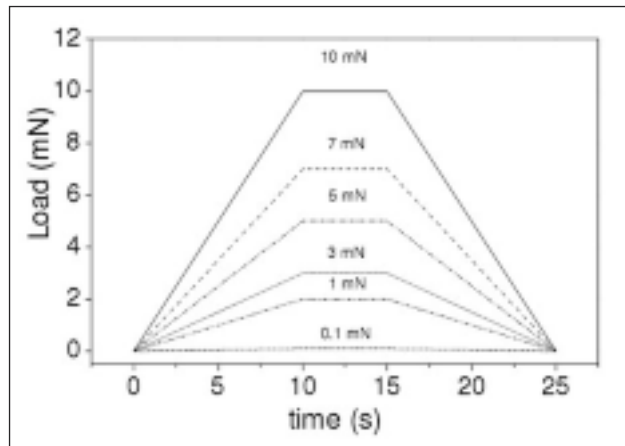


FIG. 4 Funzione di carico (carico massimo imposto da 0,1 a 10 mN).

Load-time sequence (peak load from 0,1 e 10 mN).

| Campione | Microdurezza (GPa) |
|------------------|--------------------|
| Al puro | 0.160±0.004 |
| Cu DHP | 0.67±0.01 |
| 100Cr6 | 1.91±0.02 |
| Ghisa sferoidale | 1.83±0.07 |

TAB. 2 Valori medi di microdurezza per i differenti campioni analizzati.

Mean microhardness of tested samples.

nelle prove di indentazione viene portata in contatto con la superficie del campione che si vuole studiare e viene mossa lungo delle linee di scansione, producendo un'immagine 2D o 3D con risoluzione elevatissima. Questa tecnica è particolarmente utile sia per ottenere immagini di indentazioni, o altre caratteristiche della superficie su scala nanometrica, sia per misurarne accuratamente le dimensioni.

Le dimensioni medie dei grani in tutti i materiali metallici studiati sono state ottenute mediante un software di analisi immagine (Image ProPlus®).

RISULTATI

Microstruttura

La microstruttura dei materiali utilizzati nel presente lavoro sono riportate in Fig. 5 [8]. L'alluminio commercialmente puro presenta una struttura sostanzialmente omogenea a grani equiassici con una dimensione media di $300 \pm 20 \mu\text{m}$ (Fig. 5a), mentre nel rame i grani non omogenei presentano una dimensione media di $85 \pm 8 \mu\text{m}$ (Fig. 5b). La struttura del 100Cr6 è una struttura globulare costituita da ferrite di dimensioni medie di $20 \pm 3 \mu\text{m}$ interrotta da globuli di cementite (Fig. 5c). Nella ghisa la matrice risulta prevalentemente perlitica (parte grigio scuro e grigio chiaro), mentre la ferrite (parte chiara senza contrasto, dimensione media $28 \pm 3 \mu\text{m}$) risulta presente intorno ai noduli di grafite (zone nere nodulari), come si può vedere dalla Fig. 5d. Tutti i materiali oggetto di studio sono stati confrontati con il quarzo fuso, il campione standard utilizzato per le procedure di calibrazione nella nanoindentazione, proprio perché esso presenta delle caratteristiche specifiche, quali: proprietà meccaniche omogenee stabili, isotropia, assenza di strati di ossidi superficiali, ed inoltre non è soggetto a fenomeni di pile-up e sink-in [10, 11].

Microdurezza e nanoindentazione

In Tab. 2 sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di micro-

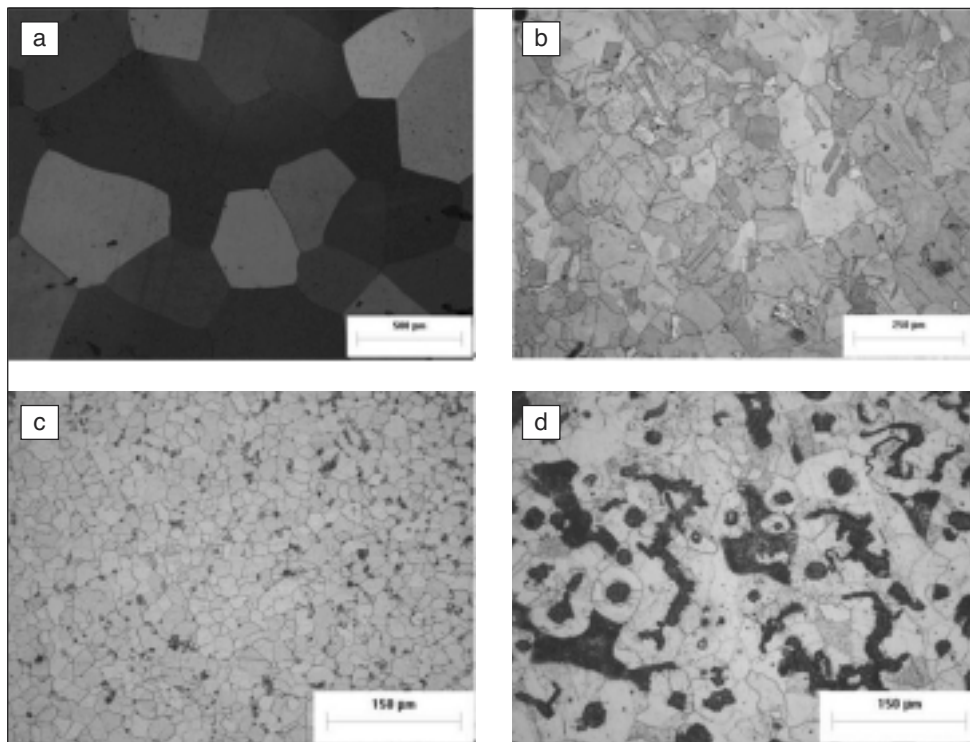


FIG. 5
Micrografia ottica dell'alluminio (a), rame DHP (b), 100Cr6 (c) e ghisa (d).
Optical micrography of: pure aluminium (a), DHP copper (b), 100Cr6 (c) and cast iron (d) sample.

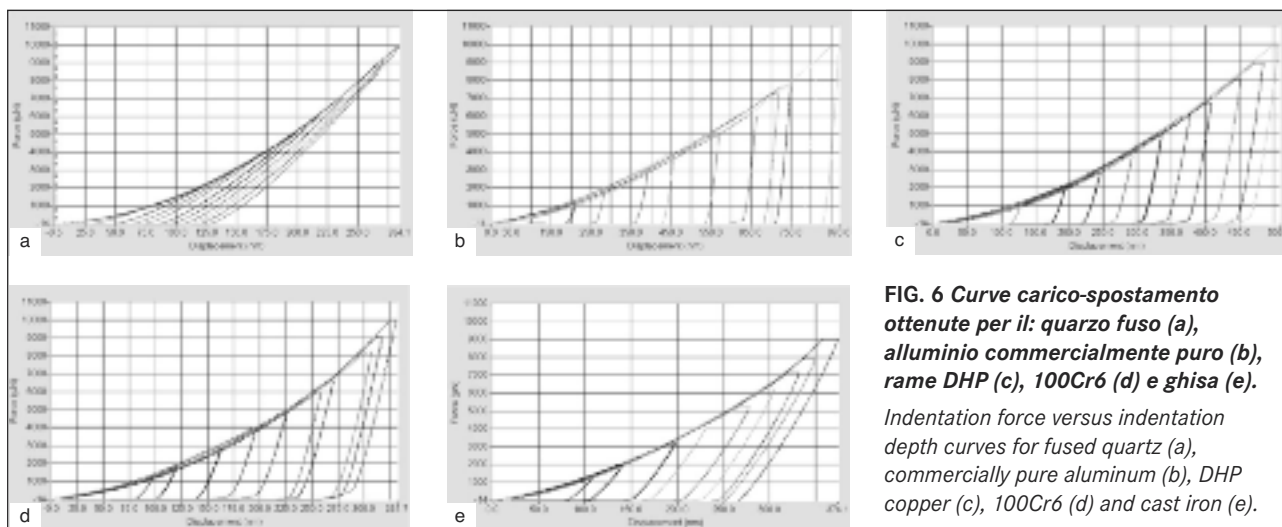


FIG. 6 **Curve carico-spostamento ottenute per il: quarzo fuso (a), alluminio commercialmente puro (b), rame DHP (c), 100Cr6 (d) e ghisa (e).**
Indentation force versus indentation depth curves for fused quartz (a), commercially pure aluminum (b), DHP copper (c), 100Cr6 (d) and cast iron (e).

durezza, in termini di valore medio e deviazione standard per ciascun campione esaminato. Tali valori sono stati convertiti in GPa per poter essere direttamente confrontati con i risultati ottenuti con la tecnica della nanoindentazione.

Le curve tipiche di carico-profondità di penetrazione per i diversi materiali sono riportate nella Fig. 6. Le risultanti curve di carico-scarico ai vari carichi mostrano una buona riproducibilità. Buona norma per il controllo della ripetibilità di una prova di nanoindentazione è infatti proprio il confronto delle curve di carico-spostamento ai diversi carichi massimi. Le curve devono infatti sovrapporsi nella fase di carico e mostrare una spaziatura regolare nella parte di scarico in riferimento alla differenza di carico imposta [1], così come è avvenuto nelle prove in esame. Dalla Fig. 6 si nota infatti come la ripetibilità delle misure sia molto buona per ciascuno dei materiali presi in esame.

Le curve carico-profondità di penetrazione del quarzo fuso, presentano il tipico andamento delle curve di un materiale elasto-plastico in cui la componente del recupero elastico è considerevole; in quelle relative agli altri materiali la pendenza

elevata della fase iniziale di scarico e la bassa entità del recupero suggeriscono invece un'elevata rigidità.

La Fig. 7 riporta un confronto tra le curve carico-profondità di penetrazione dei cinque materiali per una stessa condizione di carico (9000µN). Le notevoli differenze che si riscontrano per i vari materiali tra le profondità di penetrazione raggiunte ad uno stesso carico suggeriscono la differente risposta alla deformazione e quindi delle specifiche proprietà meccaniche. Andamenti del tutto simili si riscontrano in tutte le altre condizioni di carico imposte nelle prove. Da notare l'analogia tra le curve carico-profondità di penetrazione riscontrate per il 100Cr6 e la ghisa sferoidale.

Il grafico riassuntivo in Fig. 8 mostra il valore della durezza in funzione della profondità di contatto per tutti i campioni analizzati. L'andamento delle curve è simile in tutti i materiali, ossia decrescente all'aumentare della profondità di penetrazione, fatta eccezione per il quarzo fuso. Per quest'ultimo infatti la durezza è essenzialmente indipendente dalla profondità di penetrazione, ed ha un valore pressoché costante pari a 9.2 GPa. Tale compor-

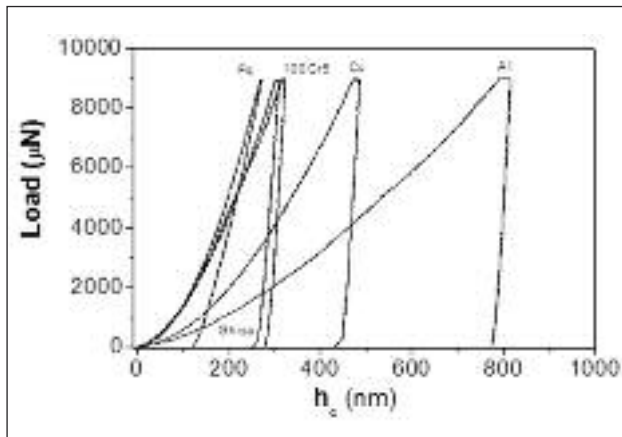


FIG. 7 Confronto tra le curve carico-profondità di penetrazione ($P=9000\mu\text{N}$).
Comparison of load-depth curves ($P=9000\mu\text{N}$).

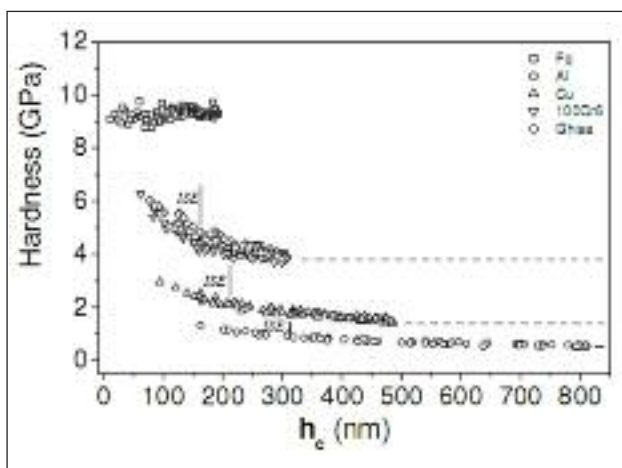


FIG. 8 Influenza della profondità di penetrazione sulla durezza dei cinque differenti materiali; il valore di soglia oltre il quale l'ISE non ha più effetto è riportato in figura.
Depth dependence on hardness of the five materials; ISE cutoff limit is directly reported in the plot.

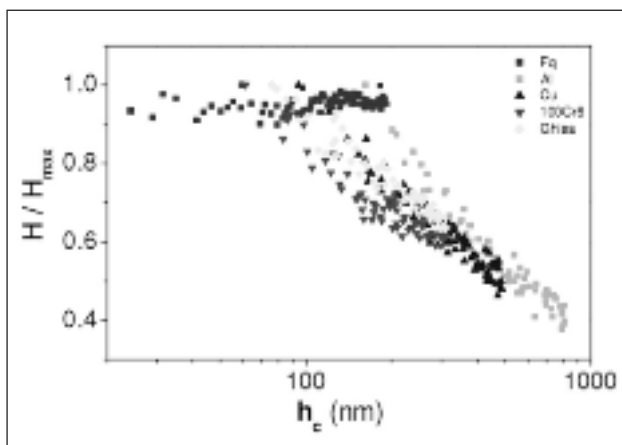


FIG. 9 Curve H/H_{max} in funzione della profondità di contatto per tutti e cinque i materiali.
Plot of H/H_{max} versus contact depth for all the five materials.

tamento è stato ampiamente trattato da Nix e Gao [12], ritenendolo caratteristica specifica dei materiali duri.

DISCUSSIONE

Dalla Fig. 8 si vede come per l'alluminio, il rame, il 100Cr6 e la ghisa, la nanodurezza sia debolmente dipendente dalla profondità di penetrazione quando si superano i 300 nm. Tuttavia, al di sotto dei 300 nm si riscontra un rapido aumento del valore di durezza con andamento dipendente dallo specifico materiale. L'alluminio presenta una durezza compresa nell'intervallo tra 0.3 e 1.3 GPa; per il rame, invece, la durezza va da 1.3 a 3 GPa: l'effetto di carico in questi casi assume una certa rilevanza. Per il 100Cr6 e la ghisa la durezza non presenta variazioni significative: l'andamento è sostanzialmente lo stesso e ciò era prevedibile dall'analogia delle curve di carico-scarico (Fig. 7), nonché imputabile alla morfologia micro strutturale sostanzialmente simile dei due materiali. La durezza per il 100Cr6 e la ghisa decresce con la profondità di penetrazione da 6.3 a 3.7 GPa.

Per capire meglio l'effetto di scala sulla durezza (*Indentation Size Effect, ISE*) si riporta il grafico in Fig. 9 in cui viene riportata la durezza relativa (il rapporto tra la durezza e il suo valore massimo) in funzione della profondità di penetrazione. Dalla pendenza delle curve, risulta evidente l'influenza del carico applicato sulla durezza per tutti i materiali considerati fatta eccezione per il quarzo fuso.

In generale, l'ISE indica un aumento della durezza alle basse profondità rispetto ai valori riscontrati a profondità maggiori [13]. Tale effetto diventa consistente per profondità minori di 10 µm. Pertanto, il valore di durezza sarà fortemente dipendente dalla profondità di indentazione. Questa è la ragione per cui l'interpretazione delle misure nella nanoindentazione risulta difficile.

Al fine di spiegare questo effetto di scala, Nix e Gao [12] hanno proposto la seguente relazione per cui la durezza può essere espressa in funzione della profondità di penetrazione:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (4)$$

essendo H la durezza ad una certa profondità di penetrazione, H_0 può essere definita come la durezza generata dalle dislocazioni statisticamente accumulate, o, equivalentemente, la durezza ottenuta ad una profondità limite infinita, h^* una lunghezza caratteristica e h la profondità di penetrazione. Per un'analisi quantitativa del fenomeno si riportano nella Fig. 10, il quadrato del valore della durezza ottenuto nelle prove di indentazione in funzione del reciproco della profondità di indentazione. Il valore della durezza a profondità infinita, H_0 , può essere stimato tramite estrapolazione lineare per valori di $(1/h)=0$. I valori ottenuti sono riportati in Tab. 3.

Dal confronto dei valori di H_0 e le curve di Fig. 8, si nota come l'effetto di scala sembra continuare nel 100Cr6 e nella ghisa oltre

| Campione | H_0 (GPa) | Variazione % rispetto ai valori di microdurezza |
|------------------|-------------|---|
| Fq | 9.34 | - |
| Al puro | 0.38 | 137 |
| Cu DHP | 0.68 | 2 |
| 100Cr6 | 2.97 | 55 |
| Ghisa sferoidale | 3.05 | 66 |

TAB 3 Valori medi della durezza a profondità infinita H_0 .
Size independent hardness H_0 mean values.

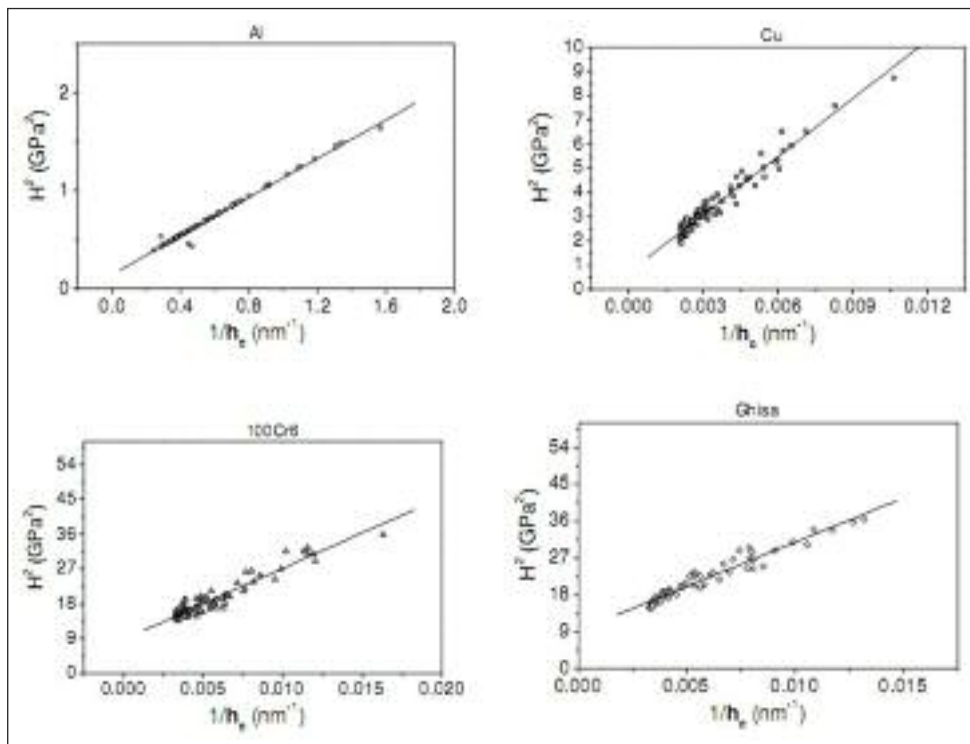


FIG. 10
Applicazione del modello di Nix e Gao [12].

Figure 10. Application of Nix and Gao model [12].

i valori di penetrazione considerati nelle prove di nanoindentazione, e per di più oltre il valore di carico imposto nelle prove di microdurezza.

Come detto, la nanodurezza rappresenta una valutazione delle proprietà plastiche submicrometriche del materiale. Esiste infatti una correlazione tra il valore della pressione media esercitata nella zona della deformazione plastica di indentazione e la tensione di snervamento: le due grandezze sono generalmente correlate dalla seguente formula:

$$H = K \sigma_s \quad (5)$$

dove H è la durezza e σ_s la tensione di snervamento e K è una costante che in genere è pari a 3 [12]. L'eq. (5), applicata ai dati ottenuti nel presente studio, porterebbe quindi ad una prima stima del valore della resistenza meccanica dei diversi materiali; che fornisce valori del tutto attendibili [8].

In alcuni materiali, il volume deformato per azione della punta viene spinto fuori dai lati del penetratore accomodandosi attorno

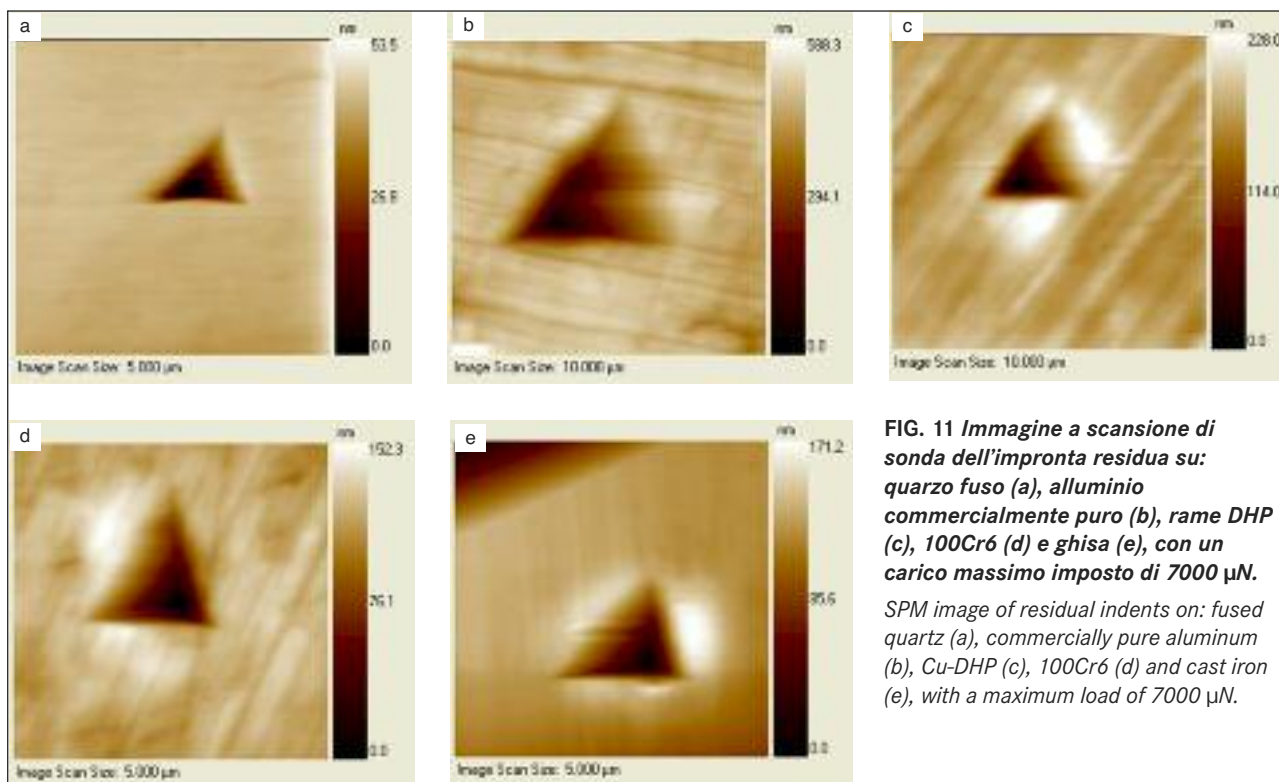


FIG. 11 Immagine a scansione di sonda dell'impronta residua su: quarzo fuso (a), alluminio commercialmente puro (b), rame DHP (c), 100Cr6 (d) e ghisa (e), con un carico massimo imposto di 7000 µN.
SPM image of residual indents on: fused quartz (a), commercially pure aluminum (b), Cu-DHP (c), 100Cr6 (d) and cast iron (e), with a maximum load of 7000 µN.

ad esso; in altri si può verificare l'effetto contrario, ossia il materiale subisce un avvallamento intorno alla punta. Questi fenomeni sono detti rispettivamente pile-up e sink-in. A causa di ciò, la profondità di contatto reale risulta superiore o inferiore a quella misurata. Quindi, il calcolo previsto dell'area di contatto in base alla profondità misurata sarà sottovalutato o sovrastimato rispetto al caso reale. Quando il fenomeno del pile-up è significativo, l'area di contatto reale potrebbe essere sottostimata fino al 60% [14].

Mediante acquisizione di immagini SPM delle impronte residue, si è visto che alcuni dei materiali esaminati presentano fenomeni di pile-up o sink-in. Nella Fig. 11 sono riportate le impronte residue ottenute mediante scansione di sonda dopo indentazioni con un carico massimo imposto di di 7000 μ N. Risulta ben visibile come, fatta eccezione per il quarzo fuso, in cui si riscontra un leggero effetto sink-in, per tutti i materiali metallici il fenomeno di pile-up sia evidente. Infatti intorno ai vertici dell'impronta residua si accumula del materiale (zone più chiare) che determina di fatto una sovrastima nell'area di contatto nella valutazione dei valori di durezza. In particolare questo effetto risulta maggiore per l'alluminio, l'acciaio (100Cr6) e la ghisa.

Questo fenomeno messo in evidenza dalle immagini SPM risultano in perfetto accordo con quanto riportato da Bolshakov e Pharr in [14], per cui il fenomeno del pile-up si verifica quando il rapporto tra la profondità residua h_f e la profondità massima raggiunta h_{max} risulta maggiore di 0.7, mentre fenomeni di sink-in si hanno per rapporti $h_f/h_{max} < 0.7$.

Un ulteriore riscontro a quanto trovato, lo si ha dal grafico di Fig. 12, in cui si è calcolato il rapporto h_f/h_{max} per tutti i casi esaminati, trovando effettivamente, fatta eccezione per il quarzo fuso, che tale rapporto risulta essere superiore a 0.7 (fenomeno di pile-up).

Dalle prove di microdurezza si possono anche ottenere informazioni circa il modulo ridotto del materiale. Nella Fig. 13 sono tracciati gli andamenti del modulo di Young ridotto in funzione della profondità di penetrazione: per il quarzo fuso la curva è costante per l'intero intervallo di carico, con un valore medio di 69 GPa, coincidente con i valori di riferimento [9]. Per l'alluminio, un valore pressoché costante per E_r , è ottenuto nelle diverse condizioni di prova applicate. Il valore di 72 GPa è in buon accordo con i valori riportati in letteratura (70 GPa) [15], così come il valore del rame di 110 GPa è in accordo con quanto riportato in [15]. Per quanto riguarda l'acciaio 100Cr6 e la ghisa sferoidale, si nota un'alta variabilità dei risultati con valori medi che si attestano rispettivamente sui 180 e 160 GPa. La dispersione e lo scostamento dai valori standard può essere dovuta a un maggiore grado di complessità a causa della presenza di diverse fasi. Un'altra fonte di deviazione del valore del modulo di Young così come determinato dalla nanoindentazione è rappresentato dallo stato tessiturale dell'acciaio 100Cr6 e della ghisa sferoidale [16]. Infine, i valori medi del modulo di Young E_r sono affetti dal fenomeno di pile-up già evidenziato nell'analisi dei valori di durezza. Tale fenomeno è particolarmente evidente nell'alluminio puro, nel 100cr6 e nella ghisa.

L'analisi di Oliver e Pharr può infatti sovrastimare o sottostimare la durezza dei materiali che si deformano plasticamente attorno all'impronta. L'area di contatto tra penetratore e superficie costituisce un parametro chiave nell'analisi delle misure di nanoindentazione mediante l'approccio di Oliver e Pharr. Tale valore viene valutato direttamente dalla curva carico-profondità di penetrazione, rendendo così l'immagine dell'impronta residua inutile. In realtà l'immagine dell'impronta residua, là dove i fenomeni di pile-up e sink-in assumono una certa rilevanza, può essere un metodo per quantificare l'entità del pile-up o del sink-in e quindi per correggere la durezza e il modulo di Young

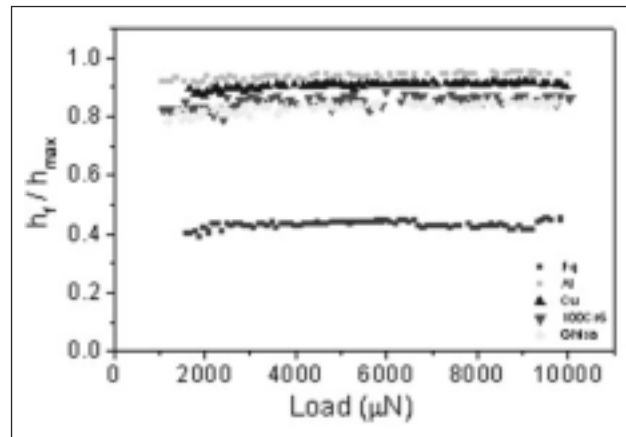


FIG. 12 Rapporto h_f/h_{max} in funzione del carico per i cinque materiali.

Load dependence of the depth ratio h_f/h_{max} for the five materials.

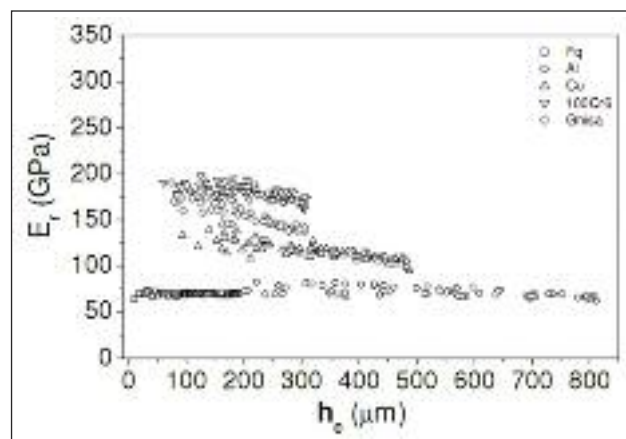


FIG. 13 Influenza della profondità di penetrazione, h_c , sul modulo elastico ridotto, E_r , dei cinque differenti materiali.

Depth dependence, h_c , on the elastic modulus, E_r , for the five materials.

ottenuti dall'analisi Oliver e Pharr.

L'obiettivo primario del presente lavoro è stato pertanto quello di esplorare gli attuali limiti all'estensione alla nanoindentazione di misure sub-micrometriche di durezza in materiali massivi che presentino estesi fenomeni di distorsione superficiale, quale il pile-up. In questi casi, infatti, l'approccio classico di analisi dati secondo Oliver e Pharr presenta una sovrastima e incongruenze rispetto ai valori di microdurezza che risultano essere inaccettabili, a meno che, come qui suggerito nell'articolo, non si correggano le relazioni che legano durezza a profondità di penetrazione con coefficienti correttivi determinabili mediante misure dirette del profilo dell'impronta affetta da pile-up.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Questo lavoro presenta i risultati di uno studio combinato su micro e nano scala applicato a cinque diversi materiali dalle caratteristiche meccaniche differenti.

Dopo aver effettuato delle misure di nanoindentazione su quarzo fuso, alluminio commercialmente puro, rame DHP, 100Cr6 e su una ghisa sferoidale, si sono confrontati i risultati con i valori trovati nelle misure di microdurezza. La nanodurezza è risultata

maggiore del valore di microdurezza per tutti i materiali, fatta eccezione per il quarzo fuso, per il quale non si è riscontrato nessun effetto di dipendenza della durezza dal carico applicato. Le motivazioni principali possono essere ricondotte al fatto che nella nanoindentazione viene presa in considerazione la proiezione dell'area di contatto A_c e non la proiezione dell'area residua A_r come invece avviene nelle prove di microdurezza. Inoltre, nelle misure di nanoindentazione bisogna tenere in considerazione alcuni fenomeni che possono influenzare in maniera significativa i risultati. Tra questi, oltre alla rugosità superficiale che influisce sulla dispersione dei risultati, ma che qui è stata mantenuta per tutti i materiali al di sotto dei 50 nm, fenomeni quali pile-up e sink-in si traducono in una sovra o sottostima dell'area di contatto reale rispetto a quella misurata, determinando quindi un valore inesatto di nanodurezza. Infatti, lo scarto tra i valori ottenuti mediante nanoindentazione e quelli ottenuti mediante microdurezza deriva dalla presenza di fenomeni di pile-up in corrispondenza dell'impronta, direttamente correlati alle proprietà plastiche del materiale. Gli stessi autori hanno dimostrato come, utilizzando metodi di analisi visivi delle reali impronte generate durante indentazione in materiali che presentino fenomeni di pile-up, si è in grado di determinare i valori reali di durezza. Per valori reali di durezza si intendono valori che tengono conto della distorsione dell'impronta dovuta ai fenomeni di pile-up e che quindi risultano essere essenzialmente allineati ai corrispondenti valori di microdurezza [10]. Tali metodi si basano sulla misurazione del profilo di pile-up mediante modalità di Scanning Probe Microscopy al nanoindentatore. La valutazione quantitativa del profilo dell'impronta affetta da fenomeni di pile-up permette di adeguare la formulazione classica di Oliver e Pharr aggiungendo i coefficienti correttivi

alle relazioni che legano la durezza e la profondità di penetrazione al carico massimo.

RINGRAZIAMENTI

Questo studio è stato finanziato dal progetto europeo di ricerca NANOINDENT - n° NMP3-CA-2008-218659, nell'ambito del FP7, e supportato dal V.I.N.F. - Virtual Institute of NanoFilms (sito web: <http://www.vinf.eu/>). Gli autori desiderano ringraziare il Sig. Daniele Ciccarelli per l'aiuto prestato nella preparazione dei provini metallografici.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] A.C. FISCHER-CRIPPS, Nanoindentation, Springer-Verlag, NY, 2002.
- [2] A. ELMUSTAFA and D.S. STONE, J. Mech. Physics Sol. 51 (2003) 357
- [3] I. MANIKA and J. MANIKS, Acta Mat. 54 (2006) 2049
- [4] R. K. ABU AL-RUBL, Mech. Mater. 39 (2007) 787
- [5] W.C. OLIVER and G.M. PHARR, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564
- [6] M.F. DOERNER, W.D. NIX, J. Mater. Res. 1 (1986) 601
- [7] A.C. FISCHER-CRIPPS, Vacuum 58 (2000) 569
- [8] P. RICCI, Nanoindentazione: dalla calibrazione all'applicazione ai materiali metallici massivi e ai rivestimenti, PhD Thesis (Novembre 2010)
- [9] Ubi® 1 User Manual, Hysitron Inc., 10025 Valley View Rd., Minneapolis, MN 55344
- [10] M. CABIBBO, P. RICCI, Micron, Submitted (2011)
- [11] M.F. DOENER, W.D. NIX, J. Mater. Res. 1 (1986) 601
- [12] W.D. NIX, H. GAO, J. Mech. Phys. Solids 46 (1998) 411
- [13] N.I. TYMIAK, D.E. KRAMER, D.F. BAHR, T.J. WYROBEK, W.W. GERBERICH, Acta Mater. 49 (2001) 1021
- [14] A. BOLSHAKOV, G.M. PHARR, J. Mater. Res. 13 (1998) 1049
- [15] W.D. CALLISTER, Mat. Sci. and Eng, (1990) 738
- [16] J.J. VLASSAK and W.D. NIX, J. Mech. Phys. Solids 42 (1994) 3

Abstract

Nanoindentation applied to bulk metallic materials: limits and recommendation

Keywords: Hardness, Nanoindentation, Elastic Modulus and Indentation Size Effect

Micro and nanoindentation measurements have been performed and compared on fused quartz, commercially pure aluminum, copper DHP, 100Cr6 and cast iron.

The resulting load-unload curves at various peak loads show good reproducibility; the differences of penetration depth reached at the same load suggest different responses to deformation and specific mechanical properties.

Nanohardness increases with decreasing penetration depth for all materials, except for fused quartz which shows constant hardness.

SPM images of residual imprints show how some of the materials examined are affected by pileup or sink-in. In fact it is visible how, except for fused quartz in which there is a slight sink in, for all materials the phenomenon of pile-up is evident. In a low-strain-hardening alloy, plastically displaced material tends to flow up to, and pile-up against the faces of the indenter and consequently the geometrical result is a "barrel-shaped" impression. So, pile-up phenomena determines an overestimation of the contact area in the evaluation of hardness values.. In particular, this effect is greater for aluminum, steel (100Cr6) and cast iron. Average values of Young's modulus are also affected by pile-up phenomenon, particularly evident in aluminum pure in 100Cr6 and cast iron.

Nanoindentation hardness is higher than the microhardness; the main reason can be explained as the nanoindentation is based on the projection contact area A_c instead of the residual projection area A_r as in the case microhardness measurements.

Methods able to solve the pile-up or sink-in issue are, thus, essential for the interpretation of the plastic properties of materials.