

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

**DOTTORATO DI RICERCA
Ingegneria dei Materiali**

Ciclo XXI

Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND/22

**STUDIO DELLE CARATTERISTICHE MICROSTRUTTURALI
DI CERAMICI AVANZATI
MEDIANTE SPETTROSCOPIA POSITRONICA**

Presentata da: Paola Parente

Coordinatore e Relatore

Correlatore

Ch.mo Prof. Ing. Giorgio Timellini

Dott.ssa Antonella Tucci

Esame finale anno 2009

Ringraziamenti

Ringrazio il Chiar.mo Prof. Ing. Giorgio Timellini per avermi dato la possibilità di svolgere questa tesi presso il Centro Ceramico nell'ambito di un gruppo di ricerca affermato e culturalmente dinamico.

Un sentito ringraziamento alla Dott.ssa Antonella Tucci che ha seguito e coordinato questo lavoro, per avermi avvicinata agli aspetti fondamentali delle tematiche trattate, e per l'interesse e l'entusiasmo che ha saputo trasmettermi.

Desidero esprimere la mia gratitudine all'Ing. Leonardo Esposito che mi ha guidata alla comprensione delle proprietà meccaniche dei materiali ceramici e per l'incoraggiamento offertomi.

INDICE

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1 – MATERIALI CERAMICI	pag.	9
1.1 PROCESSAMENTO DEI MATERIALI CERAMICI AVANZATI	“	10
1.2 PROPRIETÀ DEI MATERIALI CERAMICI	“	13
1.3 LAMINATI CERAMICI	“	16
BIBLIOGRAFIA		
CAPITOLO 2 – CERAMICI AVANZATI	“	23
2.1 ALLUMINA E ZIRCONIA: PROPRIETÀ FISICO-CHIMICHE E MECCANICHE	“	24
2.1.1 <i>Proprietà e applicazioni dell'allumina</i>	“	26
2.1.2 <i>Proprietà e applicazioni della zirconia</i>	“	29
2.2 MATERIALI LAMINATI IN Al_2O_3/ZrO_2	“	34
BIBLIOGRAFIA		
CAPITOLO 3 – SPETTROSCOPIA POSITRONICA	“	41
3.1 INTERAZIONE POSITRONE – MATERIA	“	42
3.1.1 <i>Modello di intrappolamento in presenza di difetti</i>	“	44
3.1.2 <i>L'annichilazione</i>	“	47
3.2 SORGENTI DI POSITRONI	“	48
3.3 TECNICHE SPERIMENTALI	“	50
3.3.1 <i>Tempo di vita</i>	“	52
3.3.2 <i>Allargamento doppler in coincidenza</i>	“	55
BIBLIOGRAFIA		
CAPITOLO 4 – MISURE PRELIMINARI DI SPETTROSCOPIA POSITRONICA	“	61
4.1 PROCEDURA SPERIMENTALE	“	61

4.1.1	<i>Materiali</i>	pag	61
4.1.2	<i>Test con tecnica PALS</i>	“	63
4.2	RISULTATI	“	65
4.3	CONCLUSIONI	“	72
BIBLIOGRAFIA			
CAPITOLO 5 – PROCESSAMENTO DI MATERIALI LAMINATI PER LO STUDIO DI TENZIONI RESIDUE			“ 75
5.1	PROGETTAZIONE DEI LAMINATI Al_2O_3/ZrO_2	“	75
5.2	FORMATURA DEI CAMPIONI LAMINATI	“	77
5.2.1	<i>Tecnica del colaggio</i>	“	77
5.2.2	<i>Cinetica di colaggio</i>	“	78
5.3	PREPARAZIONE DELLE SOSPENSIONI	“	79
5.4	STUDIO DELLA CINETICA DI COLAGGIO DELLE SOSPENSIONI	“	81
5.4.1	<i>Colaggio dei materiali laminati</i>	“	84
5.5	SINTERIZZAZIONE E TENSIONI RESIDUE	“	85
BIBLIOGRAFIA			
CAPITOLO 6 – CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI LAMINATI			“ 91
6.1	PROCEDURA SPERIMENTALE	“	91
6.2	ANALISI MORFOLOGICHE	“	95
6.2.1	<i>Osservazioni al SEM dei laminati A-A(MZ)_{x%vol}</i>	“	95
6.2.2	<i>Osservazioni al SEM dei laminati A-A(TZ)_{x%vol}</i>	“	102
6.3	MISURE DI DUREZZA E K_{IC}	“	108
6.4	MISURE DI NANOINDENTAZIONE	“	109
6.5	MISURE DI SPETTROSCOPIA POSITRONICA	“	113
BIBLIOGRAFIA			
CONCLUSIONI			

INTRODUZIONE

In questo lavoro di tesi, è stata utilizzata una tecnica di indagine non convenzionale, per determinare l'entità e il tipo di tensionamento di campioni ceramici in allumina - zirconia. Strati di allumina sottoposti a stress residui di trazione e compressione di intensità variabile, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia positronica (Positron Annihilation Spectroscopy, PAS), una tecnica di analisi microstrutturale non distruttiva, che si basa sul processo di annichilazione elettrone-positrone.

L'obiettivo dell'attività di ricerca, è stato quello di testare la validità della spettroscopia positronica, come tecnica di indagine delle proprietà microstrutturali legate all'azione delle tensioni residue in campioni ceramici.

Per valutare la sensibilità dei parametri spettroscopici alle variazioni microstrutturali dei materiali ceramici, sono state eseguite misure preliminari di Spettroscopia del Tempo di Vita su campioni in zirconia tetragonale policristallina stabilizzata con ittria (YTZP), precedentemente sottoposti a prove di usura. I dati ottenuti hanno permesso di individuare una correlazione significativa tra i valori dei tempi di vita media dei positroni e i dati relativi al comportamento tribologico dei campioni.

Al fine di caratterizzare, dal punto di vista microstrutturale, gli stati di tensionamento prodottisi durante la fase di sinterizzazione, sono stati realizzati due set di campioni multistrato, con struttura simmetrica a tre strati. Variando la composizione dello strato intermedio, in allumina - zirconia, si introducono variazioni nello stato di tensione - compressione totale e di conseguenza diversi stati di tensionamento vengono generati negli strati esterni in allumina pura, su cui sono state eseguite misure di Tempo di Vita e Allargamento Doppler in Coincidenza.

Sugli stessi campioni sono state realizzate osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) e prove di nano-indentazione.

I risultati delle analisi microstrutturali consentono di stabilire una interessante relazione tra i parametri spettroscopici e gli stati di tensionamento dei campioni esaminati, e di individuare nelle tecniche PAS un possibile strumento di indagine delle tensioni residue nei materiali ceramici.

CAPITOLO 1

MATERIALI CERAMICI

L'uso comune del termine ceramico comprende tutti i materiali inorganici non-metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro da legami ionici o covalenti o, solitamente, da un ibrido di questi, ottenuti, generalmente, per riscaldamento di materie prime processate, così da ottenere un corpo rigido. Quest'ampia definizione comprende diverse categorie di materiali, quali prodotti ottenuti da materie prime silicatiche (mattoni, piastrelle, stoviglie, ecc.), refrattari, vetri, cementi, abrasivi, e ceramici avanzati. Nei solidi ceramici cristallini gli atomi o gli ioni sono disposti in strutture regolari, ed il tipo di legame e la disposizione degli atomi influenzano sensibilmente le proprietà del prodotto finale. I materiali ceramici sono tipicamente duri e fragili, con basse tenacità e praticamente privi di duttilità. Sono, di solito, buoni isolanti elettrici e termici per l'assenza di elettroni di conduzione, e, grazie alla stabilità di loro forti legami chimici, hanno una temperatura di fusione relativamente alta ed un'elevata stabilità chimica in molti ambienti aggressivi.

Proprio per queste proprietà, i materiali ceramici sono indispensabili in molte applicazioni e di importanza strategica nelle tecnologie avanzate.

In generale, i materiali ceramici utilizzati in applicazioni tecnologiche possono essere divisi in due gruppi: materiali ceramici tradizionali e materiali ceramici avanzati.

Le ceramiche tradizionali sono costituite partendo da materie prime silicatiche (argille, quarzo e feldspati). Esempi di materiali ceramici tradizionali sono i mattoni, le tegole e piastrelle usate nell'industria edile e la porcellana usata nell'industria elettrica o stoviglie. I materiali ceramici avanzati, invece, sono ottenuti a partire da materie prime fortemente selezionate e pure e comprendono: ossidi, carburi, nitruri, siliciuri. Alcuni dei più importanti materiali ceramici avanzati per usi strutturali sono l'allumina (Al_2O_3), il

nitruro di silicio (Si_3N_4), il carburo di silicio (SiC) e la zirconia (ZrO_2), combinati con altri ossidi refrattari [1].

1.1 Processamento dei materiali ceramici avanzati

L'utilizzo e l'ottimizzazione dei materiali ceramici per applicazioni ingegneristiche e strutturali, richiede una comprensione completa di tutti gli aspetti della tecnologia ceramica. Diversamente dal processamento di altre tipologie di materiali, quasi tutti gli stadi del processo di fabbricazione di un componente ceramico hanno una certa influenza sulle proprietà del prodotto finito. Di conseguenza, ciascuna fase deve essere considerata in tutti i suoi aspetti, dalla scelta delle polveri di partenza, la purezza e la dimensione delle particelle, alla miscelazione e macinazione delle polveri, ai vari processi di formatura, attraverso l'essiccazione e sinterizzazione, fino al trattamento termico finale e successive fasi di lavorazione [2]. Lo studio ed il controllo di tutti gli stadi del processo sono necessari per ottimizzare le proprietà del materiale ceramico.

I prodotti ceramici vengono realizzati a partire da materie prime in forma di polveri o sospensioni di polveri, attraverso un processo che comprende numerose fasi (Figura 1.1).

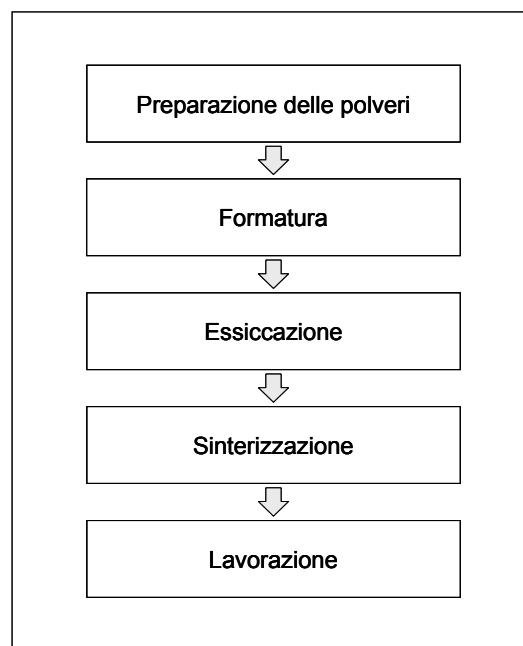


Figura 1.1: Schema rappresentativo delle fasi del processo di processamento di componenti ceramici.

La sequenza base del processamento prevede:

1. preparazione delle materie prime,
2. formatura,
3. trattamento termico e consolidamento
4. lavorazione finale.

Le polveri da utilizzare si ottengono a partire dal trattamento di materie prime naturali [3] (argille, rocce opportunamente trattate) o per mezzo di processi di sintesi [4] (sol-gel, reazioni di combustione SHS, precipitazione, ecc...), e le materie prime variano a seconda delle proprietà richieste per il prodotto ceramico finale.

Generalmente le polveri ottenute a partire da minerali naturali vengono utilizzate per i prodotti ceramici tradizionali, mentre quelle ottenute via sintesi, trovano una maggiore applicazione nei prodotti ceramici avanzati, dove uno stretto controllo di impurezze e difetti microstrutturali è necessario per ottimizzare la performance finale. I processi di sintesi sono numerosi e differenti, ma le polveri ottenute presentano caratteristiche comuni, quali: elevata purezza, controllo della distribuzione della dimensione delle particelle, elevata superficie specifica, assenza di agglomerati duri.

La formatura è la fase del processo mediante la quale le polveri, della composizione e purezza desiderate, opportunamente preparate, vengono compattate e gli viene impartita la forma desiderata. Il componente realizzato, detto verde, possiede elevata porosità, densità tipicamente pari a circa il 40-60% della densità teorica, e proprietà meccaniche limitate.

Durante tale fase è importante ottenere un impacchettamento delle particelle quanto più omogeneo possibile, per evitare l'insorgenza di difetti microstrutturali, che pregiudicherebbero le proprietà meccaniche del pezzo finale, ed una bassa porosità. A tal fine è necessario controllare una serie di parametri del processo di formatura, come la dimensione e la distribuzione delle particelle, il livello di agglomerazione e il flusso di polvere.

I metodi comunemente usati nella formatura dei componenti ceramici, sono la pressatura a secco, il colaggio e l'estrusione. Ciascuno di questi processi è scelto in base alla geometria del pezzo che si vuole ottenere, e alle esigenze di tempo e costi nei sistemi di produzione.

Una volta ottenuto il pezzo in verde di forma desiderata, due sono i processi più importanti da realizzare prima della densificazione del materiale: essiccazione ed eliminazione dei leganti.

L'essiccazione dei materiali ceramici è la rimozione del mezzo acquoso impiegato, attraverso il trasporto e l'evaporazione in un mezzo gassoso non saturato. Generalmente l'essiccazione per rimuovere l'acqua viene eseguita sotto i 100°C e può durare fino a 24 ore per un pezzo di materiale ceramico di grosse dimensioni. Se non controllato, questo processo può causare l'insorgenza di difetti legati alla formazione rapida di gas del mezzo acquoso e a diverse contrazioni nel materiale. Gran parte degli additivi utilizzati durante il processo di lavorazione dei materiali ceramici è di tipo organico. Questi composti possono essere eliminati mediante evaporazione, estrazione chimica, eliminazione catalitica o decomposizione termica [5].

È chiamato sinterizzazione il processo mediante il quale le particelle di polvere vengono agglomerate attraverso fenomeni di diffusione allo stato solido, evaporazione, condensazione, solubilizzazione e riprecipitazione, a temperature molto elevate ma inferiori al punto di fusione del composto che deve essere sinterizzato [1]. Diversi sono i processi a disposizione, e la scelta dipende sia dalla complessità della forma del prodotto, che dalle proprietà richieste. Il processo più diffuso è la sinterizzazione in presenza di una fase liquida, ma per ottenere migliori proprietà meccaniche è spesso necessario ricorrere a tecniche più complesse, come la pressatura a caldo o la sinterizzazione reattiva [6].

La sinterizzazione permette di trasformare il componente poroso verde, in un prodotto denso tra l'85% e fino a circa il 100% della densità teorica.

Se un sistema di due particelle a contatto che non hanno energia minima superficiale e non sono in equilibrio termodinamico, è riscaldato ad una temperatura al di sotto del punto di fusione, la massa delle particelle si sposta in maniera da portarsi ad energia superficiale più bassa, e cioè ad un'area superficiale minore, formando un legame tra le particelle (vedi Figura 2) [7]. La forza motrice della sinterizzazione, dunque, è l'energia libera superficiale, e il trasferimento di materiale abbassa l'energia superficiale e l'area superficiale del sistema [8].

Nel corso del processo, la diffusione atomica al contatto delle particelle, aumenta la superficie di contatto formando un collo (come mostrato in Figura 1.2), e si creano particelle più grandi a spese di quelle più piccole. All'aumentare del tempo di

sinterizzazione, la porosità del materiale diminuisce man mano che le particelle diventano più grandi, e alla fine del processo, si ottiene una “dimensione del grano d’equilibrio”. L’alta energia superficiale, associata alle singole piccole particelle originali, è sostituita dalla bassa energia totale delle superfici dei bordi di grano del prodotto sinterizzato [1].

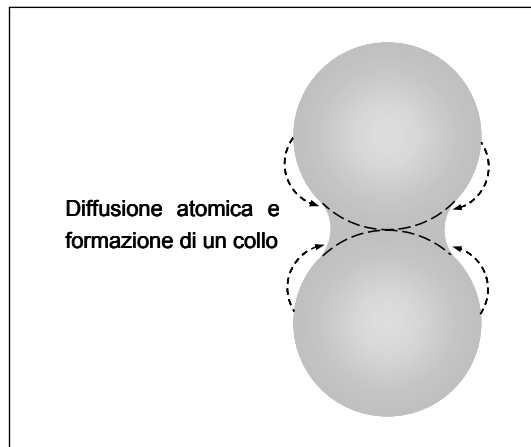


Figura 1.2: Formazione di un collo durante la sinterizzazione di due particelle [1]

1.2 Proprietà dei materiali ceramici

Le proprietà dei materiali ceramici sono strettamente dipendenti dalla loro struttura, sia a livello atomico, che micro e macrostrutturale. Nella scienza dei ceramici, più che di altri tipi di materiali, la relazione che intercorre tra proprietà, processamento e struttura dei materiali, è particolarmente significativa, e le caratteristiche strutturali stabiliscono un legame chiave e centrale tra il processo e le proprietà del prodotto finito [6]. Le proprietà dei materiali ceramici sono in genere controllate dall’ordine atomico, ordinato se la struttura è cristallina, disordinato se amorfa, e su più larga scala, dalla forma e disposizione dei grani e delle fasi, e dalla dimensione e frazione in volume di pori che contiene. La microstruttura è a sua volta determinata dalle fasi di processamento, e dunque la scelta delle materie prime, il modo in cui sono processate e cotte, sono tutti fattori che possono influenzare le proprietà del materiale.

Definire le proprietà fisico-meccaniche di un ceramico policristallino dal punto di vista quantitativo è reso difficoltoso dal fatto che nel sistema vengono introdotte molte variabili, ciascuna delle quali può avere un effetto sulle proprietà misurate [2]. Si

definiscono proprietà intrinseche di una data composizione ceramica quelle legate, come in un monocristallo, alla costituzione elementare (gli atomi presenti), alla forma dei legami atomici, alla struttura elettronica e ai difetti di punto. Per esempio, proprietà come l'espansione termica, il modulo elastico e la temperatura di fusione, sono largamente determinati dalla relazione energia potenziale-distanza in coppie di ioni nella struttura cristallina, il cosiddetto potenziale di coppia. Le proprietà caratteristiche sono quelle legate alle caratteristiche della microstruttura policristallina, in particolare:

- dimensione, forma e distribuzione della dimensione del grano
- dimensione, forma e distribuzione della dimensione dei pori
- distribuzione delle fasi
- allineamento o struttura in ciascuna di queste.

Di conseguenza, mentre le proprietà intrinseche possono avere un valore ben determinabile, alle proprietà caratteristiche si può assegnare un valore solo se vengono definite proprietà del campione come quelle sopra elencate. Pertanto, quando si valutano le proprietà dei ceramici bisogna tenere presente che i valori sono enormemente influenzati da variabili che non possono sempre essere ben definite.

Una caratteristica microstrutturale particolarmente importante sono le tensioni interne o residue. Queste tensioni (stress) si generano nel materiale quando non sono applicate forze esterne e si presentano in tutti i ceramici policristallini che hanno struttura non cubica, hanno subito una transizione polimorfica con una variazione in volume associata, o comprendono una seconda fase con espansione termica diversa [9]. Convenzionalmente si distingue tra macrostress e microstress in base alla loro uniformità su diversa scala di misura. I macrostress sono quelle tensioni misurabili su larga scala, e costanti su diversi grani. I microstress variano da un grano all'altro e sono rivelabili solo a livello dei singoli grani.

I microstress danno localmente componenti di trazione e compressione intorno a ciascun grano, sebbene si azzerino in media su larga scala e se si hanno grani equiassiali, e possano aumentare la tenacità qualora, per esempio, la componente in compressione agisca in corrispondenza della propagazione di una cricca, o possano favorire la frattura nel caso in cui la componente a trazione si somma direttamente allo stress applicato (Figura 1.3). Le tensioni residue possono generare dislocazioni o provocare microcricatura [10].

La presenza di una fase vetrosa che può attenuare o eliminare lo stato di tensionamento, abbassa l'intensità degli stress interni, che vengono invece intensificati in presenza di difetti come inclusioni e seconde fasi, in particolare se localizzati in corrispondenza di giunzioni triple e a bordo grano [2].

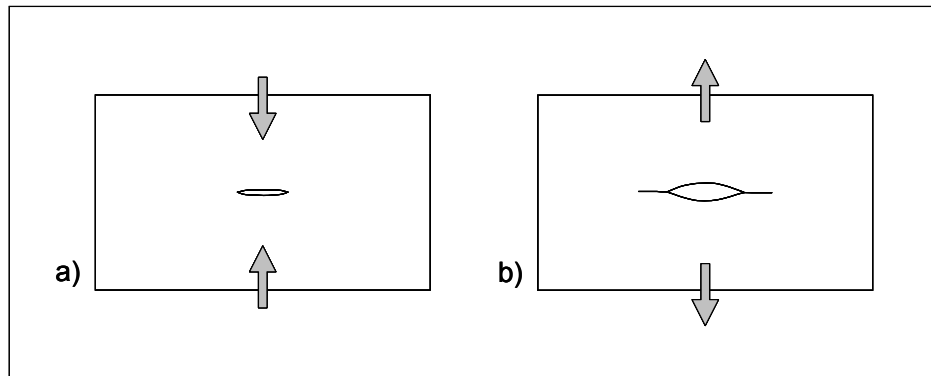


Figura 1.3: Rappresentazione schematica dell'azione delle tensioni residue sulla propagazione di una cricca: a) chiusura della cricca sotto una componente di compressione, b) apertura della cricca sotto una componente di trazione.

Volendo esaminare la struttura dei materiali ceramici, è importante individuarne diversi livelli. Innanzitutto la macrostruttura, che è visibile ad occhio nudo e può presentare grandi grani e pori. A livello microstrutturale, un microscopio ottico può rivelare una distribuzione di pori, grani, seconde fasi e aggregati. Il microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscopy), con più alta risoluzione, può per esempio indicare la presenza di fasi a bordo grano e di precipitati nei grani, non visibili otticamente, e con EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) se ne può determinare la composizione. A livello ancora più alto, il microscopio elettronico a trasmissione (TEM, Transmission Electron Microscopy) può essere usato, per esempio, per provare se le fasi a bordo grano sono amorfe o cristalline, e per rivelare difetti cristallini come dislocazioni, coppie o bordi di dominio anti-fasico (APBs, Anti-Phase Domain Boundaries). Il livello microstrutturale di interesse dipende dal materiale ceramico in esame e dal tipo di applicazione, e la tecnica di caratterizzazione deve essere scelta in base a queste considerazioni.

1.3 Laminati ceramici

Lo studio dei materiali ceramici non consiste solo nel tentativo di spiegare le proprietà in termini di struttura del materiale, e nel controllo delle condizioni di fabbricazione al fine di ottimizzare le proprietà del prodotto finito, ma riguarda anche la forma ed il progetto del componente ceramico. Per i ceramici tradizionali, come materiali da costruzione, refrattari e stoviglie, l'elemento è di forma semplice e il ruolo del progetto ingegneristico spesso non è di grande importanza. Per i ceramici avanzati, come ossidi con elevata resistenza meccanica, carburi e nitruri, e loro compositi, invece, la progettazione della microstruttura è molto importante se se ne vuole sfruttare al meglio le proprietà.

La natura fragile dei materiali ceramici ha motivato la ricerca di metodi di rinforzo che consentano la loro applicazione in condizioni di utilizzo estreme, o in sostituzione di materiali metallici o plastici, per poter utilizzare le loro proprietà peculiari, come durezza, stabilità chimica, resistenza ad usura, bassa densità. Questa ricerca ha portato allo sviluppo di nuovi materiali e processi, che consentono di aumentare la tenacità a frattura mediante un'opportuna progettazione dei materiali. È questo il caso dei materiali rinforzati con fibre o particelle [11, 12, 13], e materiali in zirconia parzialmente stabilizzata [14]. I materiali laminati rivestono particolare importanza e interessano un vasto settore di ricerca e sviluppo. Grazie alle loro caratteristiche, i laminati presentano proprietà vantaggiose per applicazioni sia strutturali sia funzionali. L'interesse sempre maggiore per i materiali laminati è legato principalmente a tre ragioni;

- Un miglior comportamento meccanico rispetto ai materiali monolitici;
- La possibilità di progettare microarchitetture con diverse proprietà e per diverse applicazioni;
- Costituiscono un modello reale per lo studio di reazioni che si producono tra sistemi incompatibili.

I materiali laminati vanno considerati come materiali anisotropi su scala macroscopica, e proprio al loro carattere anisotropo sono legate quelle proprietà che consentono la realizzazione di componenti strutturali e funzionali.

Il miglioramento del comportamento meccanico e dell'affidabilità rispetto ai materiali monolitici, è legato fondamentalmente a due processi:

- La generazione di tensioni residue, durante la fase di raffreddamento della sinterizzazione, dovuta alla differenza tra i coefficienti di espansione termica dei materiali che costituiscono i diversi strati;
- La presenza di interfacce che deflettono le cricche generate in uno strato, prima che possano penetrare in quello successivo. Questa deflessione previene la rottura catastrofica del materiale.

Il campo delle tensioni può essere controllato progettando in maniera opportuna lo spessore, la composizione e la distribuzione degli strati, in maniera da adattare le proprietà meccaniche all'approccio ingegneristico che si vuole seguire [15]. Per ottenere buona resistenza meccanica, devono essere prodotte tensioni a compressione sulla superficie [16, 17], e dunque la resistenza a frattura aumenta grazie alla sovrapposizione dello stato di compressione, che agisce sulla cricatura superficiale (vedi figura 4). Se tensioni residue a compressione sono indotte, invece, negli strati interni [18-20], viene favorita la tolleranza al danneggiamento e, dunque, l'affidabilità. Da questo punto di vista il raggiungimento di una resistenza di soglia, vale a dire una tensione di collasso indipendente dalla dimensione originaria della cricca, è la prova evidente della potenziale efficacia di questo approccio.

Le tensioni residue nei ceramici laminati possono essere dovute a diversi fattori, sia intrinseci (come la crescita epitassiale, variazioni di densità o volume, densificazione o ossidazione superficiale, ecc...), che estrinseci (come sforzi termici o termoplastici sviluppatasi durante il raffreddamento, forze o momenti esterni). L'approccio più comune è quello associato alle differenze tra i coefficienti di espansione termica tra strati adiacenti [19]. Sebbene nel corso della sinterizzazione le tensioni siano trascurabili grazie ad un adattamento degli sforzi contrapposti, quando la temperatura diminuisce, le differenze dei coefficienti di espansione termica (α_i) generano uno sforzo differenziale tra gli strati, e dunque si generano tensioni residue di trazione o compressione. In aggiunta a questa sorgente di sforzi, andrebbero considerate quelle dovute alle trasformazioni di fase ($\Delta\varepsilon_i$) [20, 23] e a reazioni chimiche ($\Delta\varepsilon_r$) [21] all'interno dei singoli strati. Dunque la differenza finale degli sforzi tra due dati strati A e B, in seguito a raffreddamento da una temperatura di riferimento T_{ref} (al di sopra della quale le tensioni residue sono trascurabili) fino ad una temperatura T_i , può essere espressa come:

$$\Delta\varepsilon_i = (\alpha_A - \alpha_B)\Delta T + \Delta\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_r \quad (1.1)$$

Dove ΔT indica la differenza di temperatura tra lo stato di riferimento (T_{ref}) e la temperatura reale T_i .

Se i materiali non fossero uniti, ognuno di essi contrarrebbe in maniera diversa e in seguito alla sinterizzazione avrebbero lunghezza diversa. Ma poiché i materiali sono solidali, alla fine del raffreddamento hanno entrambi la stessa lunghezza, e quello con coefficiente di espansione termica maggiore sarà soggetto a trazione, mentre quello con coefficiente di espansione termica minore sarà soggetto a compressione.

La determinazione delle tensioni residue permette di analizzare la variazione delle proprietà meccaniche in funzione dello spessore e della composizione degli strati.

Le tensioni residue possono essere valutate attraverso la teoria elastica classica o il metodo degli elementi finiti (FEM), utilizzando i dati dei corrispondenti materiali monolitici dei singoli strati. Questi metodi non sempre consentono di ottenere le tensioni residue reali poiché alcuni dati possono essere omessi nelle considerazioni iniziali (porosità, mancanza di adesione, ecc...). Altri metodi sono stati stabiliti per i compositi laminati. L'indentazione è il metodo meccanico più diffuso per determinare direttamente le tensioni residue su rivestimenti o multistrati ceramici sia tradizionali che avanzati [22-25]. Le tecniche di diffrazione a raggi X sono state largamente impiegate per valutare le tensioni residue nei ceramici. In particolare la diffrazione a piccolo angolo fornisce informazioni molto precise sulle condizioni superficiali, mentre la tecnica della diffrazione di neutroni permette misure di tensioni all'interno dei materiali, ma purtroppo le sorgenti di neutroni non sono facili da recuperare, né da maneggiare [26, 27].

Tecniche piezo-spettroscopiche, basate sullo spostamento della posizione dei picchi di spettroscopia Raman o fluorescenza sono largamente impiegati anche per realizzare questo tipo di misure [28, 29].

La Spettroscopia Positronica (Positron Annihilation Spectroscopy, PAS) è una tecnica analitica non distruttiva, usata per studiare la presenza di difetti e la loro natura ed evoluzione nei solidi, basata sull'analisi dei parametri del processo di annichilazione elettrone-positrone. In questa tesi sono state eseguite misure di Spettroscopia Positronica su campioni laminati in allumina-zirconia, allo scopo di testare la tecnica come strumento di indagine di tensioni residue.

Bibliografia

- [1] W.F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering", seconda edizione, McGraw-Hill Publishing Company, New York (1990).
- [2] W.E. Lee e W.M. Rainforth, "Ceramic Microstructure - property control by processing", prima edizione, Chapman & Hall, London (1994).
- [3] A.J. Brown, J. Bultitude, J.M. Lawson, H.D. Winbow e S. Witek, "Raw Materials" in "Engineered Materials Handbook, Volumen 4: Ceramic and Glasses", Coordinatore tecnico S.J. Schneider, ASM International, 43-51, (1991).
- [4] P.K. Gallagher, "Ceramic Synthesis" in "Engineered Materials Handbook, Volumen 4: Ceramic and Glasses", Coordinatore tecnico S.J. Schneider, ASM International, 52-64, (1991).
- [5] A. Odriozola, I. Ochoa e M. Gutierrez, "Moldeo por inyección de cerámicas", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid., 33, 267-71, (1994).
- [6] R.W. Davidge, "Mechanical behaviour of ceramics", Cambridge University Press, Cambridge (1979).
- [7] G.C. Kuczynski, Trans. AIME, 185, 169, (1949).
- [8] Y. Yagi, S. Hirano, Y. Ujihira e M. Miyayama, "Analysis of the Sintering Process of 2mol% Yttria-doped Zirconia by Positron Annihilation Lifetime Measurements", Journal of Materials Science Letters, 18, 205-7 (1999)
- [9] R.W. Rice, R.C. Pohanka e W.J. McDonough, "Effect of stresses from thermal expansion anisotropy, phase transformations, and second phases on the strength of ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 63, 703-10, (1980).
- [10] W.E. Lee e G.E. Hilmas, "Microstructural changes in β -silicon nitride grains upon crystallising the grain boundary glass", J. Am. Ceram. Soc., 72, 1931-7, (1989).
- [11] P.F. Becher, C.H. Hseah, P. Angelini e T.N. Tiegs, "Toughening behaviour in whiskers reinforced ceramics matrix composites", J. Am. Ceram. Soc., 71, 1050-61, (1988).
- [12] M. Belmonte, R. Moreno, J.S. Moya, P. Miranzo, "Obtention of highly dispersed plateled-reinforced Al_2O_3 composites", J. Mat. Sci., 29, 179-83, (1994).
- [13] A.G. Evans e R.M. Cannon, "Toughening of brittle solids by martensitic transformation", Acta Metall., 34, 761-800, (1986).

- [14] M.P. Harmer, H.M. Chan, G.A. Miller, "Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramics composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1715-28, (1992).
- [15] R. Bermejo, C. Baudín, R. Moreno, L. Llanes, A.J. Sanchez-Heencia, "Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers", *Composites Science and Technology*, 67, 1930-1938, (2007).
- [16] A.V. Virkar, J.L. Huang, R.A. Cutler, "Strengthening of oxide ceramics by transformation-induced stresses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 164-70, (1987).
- [17] D.J. Green, R. Tandon, V.M. Sglavo, "Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles", *Science* 283, 1295-7, (1999).
- [18] C. Hillman, Z.G. Suo, F.F. Lange, "Cracking of laminates subjected to biaxial tensile stresses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2127-33, (1996).
- [19] A.J. Sanchez Herencia, C. Pascual, J. He, F.F. Lange, "ZrO₂/ZrO₂ layered composites fo crack bifurcation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1512-8, (1999).
- [20] M.P. Rao, A.J. Sanchez Herencia, G.E. Beltz, R.M. McMeeking, F.F. Lange, "Laminar ceramics that exhibit a threshold strength", *Science*, 286, 102-5, (1999).
- [21] R. Krishnamurty, B.W. Sheldon, "Stresses due to oxygen potential gradient in non-stoichiometric oxides", *Acta Mater.*, 52, 1807-1822, (2004).
- [22] T.E. Buchheit, R.Tandon, "Measuring residual stress in glasses and ceramics using instrumented indentation", *Journal of Materials Research*, 22, 2875-87, (2007).
- [23] H. Moon, J.H. Bahk, F.F. Lange, "Threshold strength and residual stress analysis of zirconia-alumina laminates", *International Journal of Materials Research*, 98, 674-682, (2007).
- [24] L. Esposito, G. Carani, A. Tucci, S. Nuzziello, P. Generali, "Vickers Indentation Method Applied to the Characterization of Ceramic Glazes", *Ceram Eng Sci Proc*, 15, 146-59, (1994).
- [25] C.H. Yeh, M.H. Hon, "Surface strengthening and toughening of Si₃N₄/TiC layered composite by slip casting", *Journal of Materials Science*, 35, 1037-41, (2000).
- [26] O. Kesler, J. Matejicek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P.C. Brand and H.J. Prask, "Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic,

- ceramic and composite coatings”, *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process* 257, 215-24, (1998).
- [27] J. Ruiz-Hervias, G. Bruno, J. Gurauskis, A.J. Sánchez-Herencia, C.Baudín, “Neutron diffraction investigation for possible anisotropy within monolithic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ composites fabricated by stacking together cast tapes”, *Scripta Mater*, 54, 1133-7, (2006).
- [28] D.R. Clarke, D.J. Gardiner, “Recent advances in piezospectroscopy”, *International Journal of Materials Research.*, 98, 756-62, (2007).
- [29] G. De Portu, L. Micele, Y. Sekiguchi, G. Pezzotti, “Measurement of residual stress distributions in $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ multilayered composites by fluorescence and Raman microprobe piezo-spectroscopy”, *Acta Materialia*, 53, 1511-20, (2005).

CAPITOLO 2

CERAMICI AVANZATI

Accanto ai ceramici tradizionali, a base silicatica utilizzati per prodotti di uso comune, sono stati sviluppati ceramici ad alta tecnologia, i ceramici avanzati, basati su ossidi, carburi, nitruri e boruri.

I ceramici avanzati sono materiali realizzati in maniera tale da possedere caratteristiche uniche attraverso il controllo della composizione e della microstruttura. Grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche, termiche, elettriche, ottiche, chimiche, magnetiche, optoelettroniche, di superconducibilità, di resistenza a corrosione e ossidazione, e di sensibilità ai gas. Negli ultimi decenni i ceramici avanzati sono stati largamente usati in applicazioni industriali e tecnologie avanzate, come quella della trasformazione, immagazzinamento e rifornimento di energia, la tecnologia dell'informazione, sistemi di trasporto, e la tecnologia medica. I ceramici avanzati possono essere suddivisi in differenti classi: *ceramici strutturali* (utilizzati per parti soggette a usura, componenti ingegneristici e bioceramici), *ceramici elettrici* (utilizzati in condensatori, isolanti, substrati per elettronica, assemblaggi di circuiti integrati, piezoelettrici, magneti, e superconduttori), *rivestimenti ceramici* (per componenti ingegneristici e strutturali) e *ceramici da utilizzare in campo chimico ed applicazioni ambientali* (filtri, membrane, catalizzatori e supporti per catalizzatori) [1].

I ceramici avanzati sono relativamente nuovi, essendo divenuti di uso comune solo negli ultimi vent'anni e sono una delle classi di materiali più promettenti per le tecnologie chiave del ventunesimo secolo. Significativi progressi sono stati fatti negli scorsi due decenni riguardo alla produzione di ceramici multifunzionali con una struttura "*tailor made*", fatta su misura, su scala micro e/o nanometrica, che riflette la crescente importanza tecnologica di tali materiali [1]. Nonostante il basso fatturato inferiore a 50 miliardi di dollari all'anno, i prodotti ceramici avanzati rappresentano una parte integrante

della tecnologia moderna che è alla base dell'economia mondiale e della civilizzazione umana. Molti di questi prodotti lavorano “dietro le quinte”, come cuscinetti per pompe, supporti per catalizzatori in convertitori catalitici, sensori di ossigeno in mulini integrati in acciaio, valvole per la miscelazione di acqua calda e fredda nei rubinetti, inserti o giunti nelle protesi ortopediche. Tali componenti in materiale ceramico sono affidabili e di lunga durata, e richiedono scarsa manutenzione pur svolgendo funzioni essenziali. Si prevede che nei prossimi vent'anni emergeranno altri materiali ceramici avanzati, e certamente alcuni giocheranno un ruolo essenziale sul nostro futuro. Per esempio, se le celle a combustibile solido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) che utilizzano zirconia o le celle solari sensibili al colore che usano anatasio, diventassero disponibili commercialmente, si potrebbe implementare il fabbisogno mondiale di energia con una riduzione dei costi, in termini di inquinamento ambientale e la soppressione dei gas serra.

Dove vengono utilizzati, i componenti in ceramici avanzati offrono prestazioni superiori rispetto ad altri materiali, ma spesso, malgrado le loro proprietà intrinseche, incontrano difficoltà di introduzione, per lo più a causa del fatto che, qualora non si conoscano a fondo le proprietà ed il processamento di questi materiali, le specifiche dei prodotti non vengono descritte in maniera esauriente. Tuttavia, quando un prodotto in ceramico avanzato viene introdotto con successo sul mercato, gode a lungo di un crescente quota di mercato, e raramente viene rimpiazzato da altri materiali.

La produzione su larga scala di componenti a basso costo, con alto margine di guadagno, potrebbe offrire ai ceramici avanzati un brillante futuro. La chiave di questo successo risiede nella valorizzazione delle caratteristiche tecniche dei prodotti, nell'innovazione delle fasi chiave del processamento ed in un'adeguata progettazione dei componenti, a cui andrebbero unite opportune politiche imprenditoriali e commerciali.

2.1 Allumina e zirconia: proprietà fisico-chimiche e meccaniche

Tra i materiali ceramici avanzati, particolarmente interessanti risultano per le loro proprietà e applicazioni, l'allumina (Al_2O_3) e la zirconia (ZrO_2), i materiali usati nello studio condotto per il presente lavoro di tesi. Essi vengono definiti *ceramici ionici*, dato il carattere prevalentemente ionico dei legami atomici (vedi Tabella 2.1), che nei composti ceramici è, in generale, un insieme dei tipi ionico e covalente. La formazione degli ioni e

MATERIALE CERAMICO	Atomi di legame	Differenza di elettronegatività	% di carattere ionico	% di carattere covalente
Allumina, Al ₂ O ₃	Al-O	2,0	63	37
Zirconia, ZrO ₂	Zr-O	2,3	73	27

Tabella 2.1: Valori approssimati delle percentuali di legame ionico e covalente tra gli atomi in allumina e zirconia, ottenuti valutando le differenze di elettronegatività fra i diversi tipi di atomi, presenti nei materiali, ed applicando l'equazione di Pauling [2].

del legame tra loro per formare un solido ionico, riduce le energie degli atomi, e l'attrazione elettrostatica tra cariche diverse determina una disposizione compatta degli ioni per ridurre al minimo l'energia globale del solido. I limiti all'ottenimento di una struttura densa sono le dimensioni relative degli ioni e la necessità di mantenere la neutralità di carica.

Il fatto che i materiali ceramici abbiano pochi sistemi di scorrimento comporta la formazione di cricche a bordo dei grani con conseguente indiscussa fragilità del materiale. L'assenza di elettroni liberi che consentano il trasporto di cariche elettriche, rende l'allumina e la zirconia cattivi conduttori di calore ed elettricità, per cui trovano importanti applicazioni come isolanti termici ed elettrici. Inoltre, avendo legami altamente stabili, questi materiali presentano punti di fusione molto alti ed elevata durezza (vedi Tabella 2.2) e sono chimicamente molto stabili.

MATERIALE CERAMICO	Conducibilità termica (W/m K)	Resistività di volume (Ω cm)	Durezza Vickers (GPa)	Temperatura di fusione ($^{\circ}$ C)
Allumina, Al ₂ O ₃	38,9 [3]	10^{12} [5]	19.3 [3]	2050 [3]
Zirconia, ZrO ₂	1,5 [4]	10^9 [5]	10-15 [5]	2716 [7]

Tabella 2.2: Valori di conducibilità termica ed elettrica, durezza e temperatura di fusione di allumina e zirconia.

2.1.1 Proprietà e applicazioni dell'allumina

L'allumina (Al_2O_3) è il materiale più largamente usato, poiché le proprietà chimico-fisiche (Tabella 2.3) e meccaniche lo rendono un materiale adatto per svariate applicazioni.

Materiale	Al_2O_3
Componente principale	>99,9%
Densità	3,96-3,98 g/cm ³
Durezza Vickers HV 500g	19,3 GPa
Resistenza a compressione	>2600 MPa
Resistenza a flessione a T_{amb}	550-600 MPa
Tenacità a frattura, K_{IC}	3,8-4,5 MPa m ^{1/2}
Modulo di Young	400-410 GPa
Coefficiente di espansione termica nell'intervallo 200-1200°C	6,5 – 8,9 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conduttività termica a 20°C	38,9 W/mK

Tabella 2.3: Proprietà fisiche tipiche di allumina con purezza maggiore del 99,9% [3].

Esiste una vasta serie di ceramici a base di allumina ciascuno con proprietà peculiari. I campi di utilizzo sono molteplici e vanno da manti stradali anti-slittamento in bauxite calcinata a protesi ortopediche in allumina densa e di elevata purezza, mattoni refrattari, valvole scorrevoli, substrati per applicazioni elettroniche, corpi macinanti, fibre isolanti e candele d'accensione. L'utilizzo dell'allumina è suddiviso tra refrattari (50%), abrasivi (20%), stoviglie e candele (15%), e ceramici per uso ingegneristico (10%). La polvere di allumina è prodotta a buon mercato e in enormi quantità. Le dimensioni delle particelle delle polveri vanno, a seconda delle applicazioni, da agglomerati dell'ordine del centimetro, utilizzati in alcuni refrattari o nelle applicazioni per costruzioni, a quelle microniche di cementi alluminati usati per refrattari, fino alle allumine sub-microniche

prodotte, per esempio, via sol-gel [3]. Il sistema di produzione più comune dell'allumina è il processo Bayer, a partire dal minerale bauxite. Attraverso tale processo si precipita l'idrossido di alluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), che viene poi trasformato in ossido.

In alternativa al processo Bayer, sono state sviluppate tecnologie per la produzione di Al_2O_3 da argilla, anortosite, alunite, nefelina, leucite e di altri minerali, diversi da bauxite. Tuttavia, queste tecnologie si sono rivelate più costose e dispendiose in termini di energia rispetto al processo Bayer, e sono quindi ancora in fase di studio.

La forma stabile di Al_2O_3 è l' α -allumina, detta corindone nella forma minerale. La cella a struttura esagonale è la più comunemente usata per descrivere l' α -allumina anche se il cristallo è in realtà romboedrico. La struttura cristallina è spesso descritta come formata da due anioni O^{2-} in una disposizione compatta approssimativamente esagonale con cationi Al^{3+} che occupano due terzi degli interstizi ottaedrici. I siti vuoti del sottoreticolo cationico sono utilizzati per definire gli angoli della cella unitaria (Figura 2.1) [3].

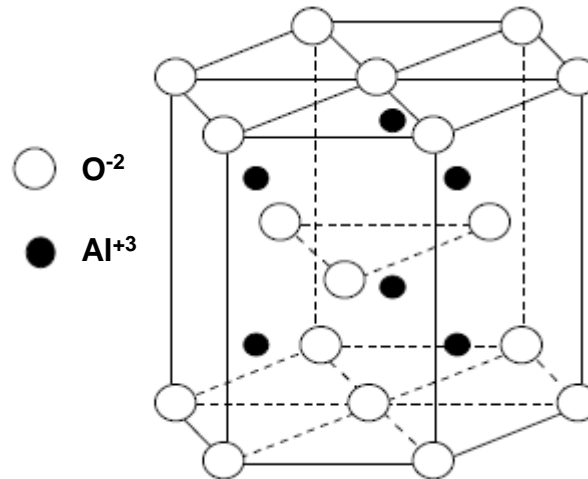


Figura 2.1: Rappresentazione schematica della struttura cristallina dell' α -allumina

Molti processi come l'ossidazione dell'alluminio metallico e la formazione dell' α -allumina, la fase stabile, per riscaldamento di idrossido di alluminio (calcinazione a 1050°C) o film sottili di allumina amorfa depositata mediante vapore, comportano la formazione di fasi intermedie di allumina metastabile. Queste fasi di transizione sono denotate con γ , χ , η , ι , ϵ , δ , θ e κ , e sono di particolare importanza per il loro utilizzo

come catalizzatori o come supporti per catalizzatori. La sequenza di formazione delle allumine di transizione è fortemente dipendente dal materiale di partenza e dal modo in cui è stato ottenuto [3]. Diversamente dall' α -allumina, le allumine di transizione hanno strutture cristalline parzialmente disordinate, tutte basate su un sottoreticolo di ossigeno ben compatto con diverse configurazioni di alluminio interstiziale. Man mano che ci si avvicina all'equilibrio le strutture diventano più ordinate e formano un sottoreticolo di ossigeno esagonale fino a formare α -allumina stabile.

Componenti in allumina possono essere densificati sia per sinterizzazione in fase liquida, attraverso la formazione di un intermedio di reazione liquido, oppure la sinterizzazione può avvenire via stato solido, consentendo di ottenere un materiale molto puro. Le allumine sinterizzate allo stato solido hanno una purezza superiore al 99.7wt% Al_2O_3 , e richiedono uno stretto controllo composizionale delle polveri di partenza e un processamento accurato. Vengono utilizzate nelle applicazioni più critiche che richiedono buone proprietà meccaniche ad alte temperature. Le allumine sinterizzate in fase liquida sono meno pure, con un contenuto di Al_2O_3 tra l'80 e il 99.7%. Di queste composizioni, quelle con più alto contenuto di allumina e con minori quantità di vetro silicato a bordo grano vengono utilizzate per applicazioni elettriche ed ingegneristiche. Per esempio, materiali con composizioni al 96% di Al_2O_3 vengono usate come substrati in circuiti microelettronici. Le allumine sinterizzate in fase liquida di più bassa purezza, a causa dalla presenza di una fase vetrosa, hanno basse prestazioni ad alta temperatura e vengono utilizzate per isolanti elettrici, componenti meccanici o refrattari di bassa qualità [3].

L'allumina pura è più densa, dura e refrattaria di molti ceramici silicatici, e l'aumento della percentuale fase secondaria in un ceramico in allumina tende in generale a ridurne la densità, il modulo di Young, la resistenza meccanica, la durezza e la refrattarietà [6]. La preparazione di prodotti con un più alto contenuto di allumina è costosa, poiché richiede materiali di partenza molto puri ed elevate temperature di sinterizzazione. Le aggiunte all'allumina che vengono fatte rispondono all'esigenza di rendere il processamento più semplice, aumentando la tolleranza del prodotto alle condizioni di messa a punto, di migliorare la reologia nel processo di formatura, e di poter variare le proprietà del prodotto [6]. Altre ragioni sono di tipo economico: l'abbassamento della temperatura di cottura e la possibilità di utilizzare materiali di partenza meno puri.

2.1.2 Proprietà e applicazioni della zirconia

La zirconia (ZrO_2), uno dei materiali ceramici più studiati, viene tradizionalmente utilizzata in sabbie per fonderie, come componente di refrattari per alte temperature, nella preparazione di paste e polveri abrasive, come costituente di pigmenti per ceramica. Queste applicazioni rappresentano i maggiori impieghi di zirconia in termini di peso, ma le interessanti proprietà fisiche dei ceramici a base di zirconia, hanno condotto ad una vasta serie di applicazioni nel settore dei ceramici avanzati, e di conseguenza ad un crescente uso in campo ingegneristico. Dura, resistente ad usura e refrattaria, la zirconia è stata sviluppata per applicazioni come matrici per estrusione, parti soggette ad usura di macchinari e rivestimenti di pistoni. Può essere utilizzata nei sensori di ossigeno come elettrolita allo stato solido, nelle celle combustibili a ossido solido o nella realizzazione di componenti per forni. La bassa conducibilità termica (vedi Tabella 2.1) ne ha consentito l'impiego in rivestimenti di barriere termiche per componenti utilizzati in ingegneria aerospaziale. La zirconia è anche biocompatibile e pertanto viene largamente utilizzata in ambito medico per la produzione di protesi ortopediche e dentali [3].

La complessa relazione tra microstruttura e proprietà dei ceramici a base di zirconia, permette, con controllate variazioni di processo, di ottenere proprietà più ampie rispetto a qualsiasi altro ceramico, e anche piccoli cambiamenti nella composizione e nel trattamento termico possono avere un effetto notevole sulle loro prestazioni [3]. Un'importante proprietà legata al controllo della composizione e alla modificazione della microstruttura è la *tenacizzazione per trasformazione di fase*.

Come è noto, la maggiore limitazione ad applicazioni diffuse di ceramici in ingegneria è la loro bassa tenacità. La scoperta, nel 1972 da parte di Garvie, Hannink e Pascoe della possibilità di aumentare le tenacità della zirconia per trasformazione di fase, ha favorito numerosi studi e ha portato allo sviluppo di una vasta gamma di ceramici a base di zirconia con maggiori tenacità a frattura, ovvero la resistenza che sono in grado di opporre alla propagazione della cricca.

La zirconia presenta differenti forme *polimorfe* (Figura 2.2). A pressione atmosferica le tre principali strutture polimorfe sono: la fase monoclina, la fase tetragonale e la fase cubica (inoltre è stato dimostrato che ad elevata pressione esiste la forma ortorombica).

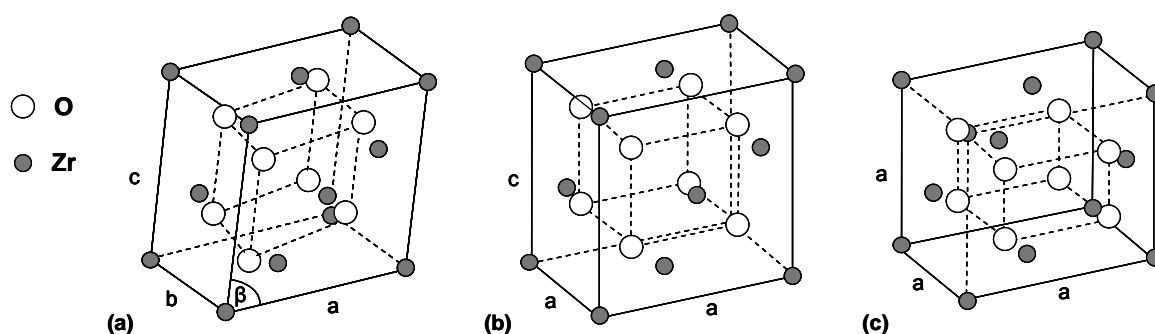


Figura 2.2: Rappresentazione schematica dei polimorfismi della zirconia: (a) monoclina, (b) tetragonale e (c) cubica [3].

La fase cristallina stabile per la zirconia pura, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, è quella monoclina (m). La fase monoclina si trasforma in tetragonale (t) a circa 1170°C, e la trasformazione è accompagnata da una contrazione di circa il 5% [3] durante il riscaldamento ed una equivalente espansione nel corso del raffreddamento. All'aumentare della temperatura, a circa 2370°C la zirconia si trasforma da tetragonale a cubica, con una variazione in volume del 2.3% circa [7], e fonde a 2716°C [8, 9]. Queste trasformazioni del reticolo sono di tipo martensitico, e cioè atermiche (poiché si verificano in corrispondenza di una variazione di temperatura in un intervallo, piuttosto che ad una temperatura specifica), adiffusionali (cioè senza diffusione atomica), e comportano una deformazione reticolare [10]. Le variazioni di volume associate a queste trasformazioni sono sufficienti per provocare la formazione di cricche che compromettono la stabilità dei ceramici, e pertanto componenti in zirconia pura sono inadatti per applicazioni strutturali. Tuttavia il controllo delle trasformazioni ed in particolare di quella da tetragonale a monoclina, è alla base del meccanismo di tenacizzazione dei ceramici a base di zirconia e può portare notevoli incrementi nelle proprietà meccaniche

Se inglobati all'interno di una struttura densamente sinterizzata, i grani di zirconia tetragonale non possono espandersi liberamente trasformandosi in zirconia monoclina, una volta raggiunta la temperatura di trasformazione, e quindi rimangono, a temperatura ambiente, nella fase tetragonale metastabile. La trasformazione tetragonale-monoclina può allora essere indotta dall'applicazione di tensioni esterne ("trasformazione indotta da stress") che tendano a dilatare la matrice. Non appena una cricca inizia a formarsi, i grani di zirconia tetragonale vicini alla cricca sono in grado di espandersi e trasformarsi,

ritornando alla fase monoclina stabile. L'espansione adiacente alla cricca comprime la fessura e la arresta (Figura 2.3). Il risultato finale è che, nel propagarsi di una cricca all'interno del materiale, parte dell'energia viene dissipata per indurre la trasformazione di fase suddetta. In tal modo la tenacità a frattura del materiale risulta decisamente migliorata. L'"assorbimento di energia" durante la trasformazione tetragonale-monoclina a temperatura ambiente nella zirconia parzialmente stabilizzata fu riconosciuta come un meccanismo di tenacizzazione nel 1975 [11].

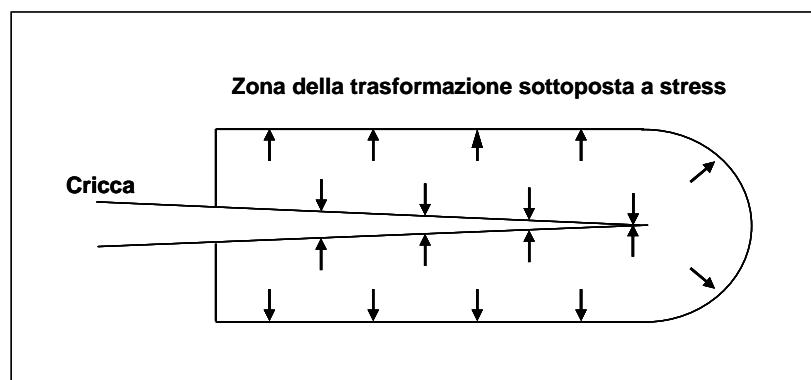
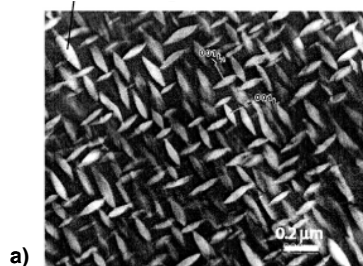


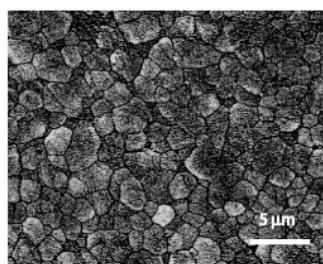
Figura 2.3: rappresentazione schematica della zona sottoposta a stress per trasformazione di fase all'apice di una cricca.

La zirconia tenacizzata è stata sviluppata in tre forme diverse: la zirconia parzialmente stabilizzata (PSZ, Partially Stabilized Zirconia), la zirconia tetragonale policristallina (TZP, Tetragonal Zirconia Polycrystals), e zirconia in fase tetragonale dispersa in una matrice di allumina o mullite (ZTA e ZTM, rispettivamente per Zirconia Toughened Alumina and Mullite) [7]. Le loro caratteristiche microstrutturali sono mostrate in Figura 2.4.

precipitati di $t\text{-ZrO}_2$ in forma lenticolare

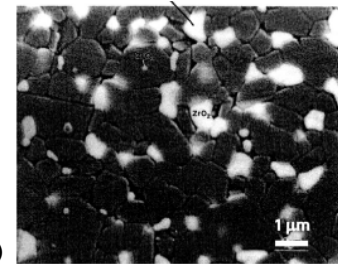


a)



b)

$t\text{-ZrO}_2$ dispersa



c)

Figura 2.4: caratteristiche microstrutturali delle tre principali categorie di zirconia tenacizzata per trasformazione di fase: a) zirconia parzialmente stabilizzata (Mg-PSZ), b) zirconia tetragonale policristallina (TZP), c) zirconia in fase tetragonale dispersa in allumina (ZTA) [8].

I tre materiali sono accomunati dalla presenza di zirconia tetragonale stabilizzata e dal fatto che l'aumento della tenacità sia legato alla trasformazione tetragonale-monoclina. Ciò che li distingue è il meccanismo di stabilizzazione della fase tetragonale.

Nei primi due la t-ZrO₂ viene stabilizzata mediante l'aggiunta di ossidi, solitamente ossido di magnesio (MgO), ossido di ittrio (Y₂O₃), ossido di calcio (CaO) e ossido di cerio (Ce₂O₃). L'aggiunta di ossidi, sfavorisce la formazione di fase monoclina tensionata a temperatura ambiente, e rende stabili (metastabili) le strutture cristalline cubica e tetragonale, più simmetriche [12]. Queste fasi metastabili hanno struttura analoga a quella della zirconia pura, ma hanno ioni dopanti sostituiti ai siti atomici Zr⁴⁺ ed hanno una frazione di siti di ossigeno vacanti per mantenere la neutralità di carica [9]. Le fasi metastabili cubica e tetragonale hanno stabilità prolungata a temperatura ambiente, dato che la mobilità dei cationi nella zirconia è piuttosto bassa e che le vacanze di ossigeno sono localmente ordinate [13]. Per avere un'idea delle concentrazioni di drogante necessarie per ottenere la stabilizzazione, basti pensare che, ad esempio, per la stabilizzazione completa della zirconia cubica è richiesta una quantità di 8 mol% nel caso dell'Y₂O, mentre per la stabilizzazione parziale della zirconia tetragonale sono sufficienti aggiunte di 2-5 mol%, a seconda della dimensione dei grani [13].

La zirconia PSZ è caratterizzata dall'aggiunta di ossidi dopanti in concentrazioni inferiori a quelle richieste per la stabilizzazione completa della zirconia cubica, da cui la denominazione di "parzialmente stabilizzata". La zirconia viene riscaldata per formare zirconia in sola fase cubica e poi raffreddata in maniera controllata per sviluppare una dispersione di precipitati di zirconia tetragonale all'interno della matrice cubica. Normalmente, il materiale tetragonale dovrebbe trasformarsi nella forma monoclina durante il raffreddamento, ma per farlo dovrebbe espandersi. L'elevata resistenza coercitiva della zirconia cubica circostante impedisce questa espansione, in modo che la forma tetragonale viene mantenuta fino a temperatura ambiente. Questi precipitati tetragonali sono soggetti a trasformarsi nella fase monoclina nel momento in cui la coercizione meccanica viene ad essere eliminata, ad esempio da una cricca che avanza.

La zirconia TZP ha essenzialmente zirconia tetragonale come unica fase metastabile nella prerogativa di autotenacizzazione per la trasformazione di fase tetragonale-monoclina in seguito all'applicazione di un carico. Nell'allumina e nella mullite tenacizzate con zirconia, ZTA e ZTM, la stabilità della fase tetragonale a

temperatura ambiente è controllata dalla dimensione, dalla morfologia e dalla disposizione delle particelle (che può essere intra- o intergranulare)

La zirconia tenacizzata presenta elevati valori di resistenza meccanica e alla propagazione della cricca. Le tre tipologie di zirconia (PSZ, TZP e ZTA) hanno proprietà diverse (vedi Tabella 2.4, 2.5 e 2.6), ed una può essere preferibile all'altra per una specifica applicazione.

PROPRIETÀ	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ
% in peso di ossido stabilizzante	2,5-3,6	3,0-4,5	5-10
Durezza Vickers (GPa)	10-14	14-17	8-12
Modulo di Young (GPa)	170-210	200-220	180-220
Resistenza a flessione (MPa)	440-720	400-650	650-1000
Tenacità a frattura (MPa m ^{1/2})	6-20	6-12	6-8

Tabella 1.4: Proprietà meccaniche rappresentative di tre tipi di zirconia parzialmente stabilizzata, rispettivamente con MgO, CaO e Y₂O₃ [3].

PROPRIETÀ	Y-TZP	Ce-TZP
% in moli di ossido stabilizzante	2-3	12-15
Durezza Vickers (GPa)	10-12	7-10
Modulo di Young (GPa)	120-200	140-200
Resistenza a flessione (MPa)	800-1300	500-800
Tenacità a frattura (MPa m ^{1/2})	6-15	6-30

Tabella 2.5: Proprietà meccaniche rappresentative di due tipi di zirconia tetragonale policristallina stabilizzata con Y₂O₃ e Ce₂O₃ [3].

PROPRIETÀ	ZTA	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
% in peso	85	15
Durezza Vickers (GPa)	1750	
Modulo di Young (GPa)	310	
Resistenza a flessione (MPa)	760	
Tenacità a frattura (MPa m ^{1/2})	6-12	

Tabella 2.6: Proprietà meccaniche rappresentative di un tipo di allumina tenacizzata con zirconia [28].

La tenacizzazione per trasformazione di fase ha rappresentato una svolta nella realizzazione di materiali ceramici ad alta resistenza meccanica ed elevata tenacità. Per la prima volta nella storia si è reso disponibile un materiale ceramico con un meccanismo interno in grado di inibire la propagazione della cricca, limitando la rottura fragile immediata.

2.2 Materiali laminati in Al₂O₃/ZrO₂

Se i materiali laminati riscuotono un gran successo grazie alla possibilità di adattare le loro proprietà anisotrope alle complesse richieste delle tecnologie emergenti, quelli a base di allumina e zirconia meritano un'attenzione particolare. In questi materiali infatti, gli effetti microscopici legati alla microcricatura e alla trasformazione da stress delle inclusioni tetragonali non stabilizzate, accoppiati ai meccanismi di deflessione e biforcazione delle cricche che agiscono a livello macroscopico in corrispondenza delle interfacce degli strati, contribuiscono a migliorare la tenacità a frattura rispetto ai corrispondenti materiali monolitici. Tali fenomeni sono legati allo sviluppo di tensioni causate dalla differenza nella variazioni volumetriche degli strati nella fase di raffreddamento della sinterizzazione, per le differenze dei coefficienti di espansione termica tra gli strati o a significative trasformazioni di fase.

La Figura 2.5 riporta il fenomeno della generazione di tensioni residue in un sistema simmetrico di due materiali. Ad alta temperatura gli strati si trovano uniti tra loro e privi di tensioni, giacché queste si rilassano attraverso il trasporto di massa. Durante il raffreddamento, una volta raggiunta la temperatura a cui cessano i meccanismi di trasporto di massa, le tensioni derivate da diversi cambi dimensionali, non si possono rilassare, e di conseguenza gli strati soggetti a maggiore contrazione, saranno sottoposti a trazione, mentre gli altri saranno sottoposti a compressione.

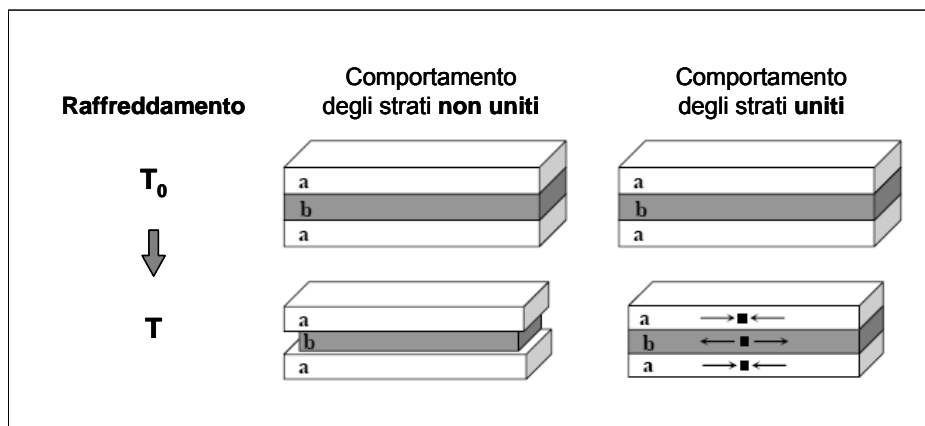


Figura 2.5: Generazione di tensioni residue in un sistema simmetrico di due materiali che sperimentano diverse variazioni volumetriche durante la fase di raffreddamento dalla temperatura di sinterizzazione T_0 .

In base alla distribuzione e alle caratteristiche degli strati che compongono il sistema laminato, le tensioni residue generate attivano meccanismi di tenacizzazione diversi, a seconda che siano in trazione o compressione.

L'utilizzo di allumina e zirconia e la miscela delle loro polveri, consente la preparazione di laminati caratterizzati da un'ampia gamma di proprietà elastiche e coefficienti di espansione termica, e l'uso della zirconia permette di generare anche sforzi residui dovuti alla transizione di fase martensitica. Numerosi studi in questo ambito sono stati rivolti alla progettazione e produzione di laminati soggetti a sforzi residui "ottimizzati", attraverso l'accoppiamento di lamine differenti in strutture simmetriche di vario tipo e spessore. È stato dimostrato che lo stato di compressione favorisce le prestazioni meccaniche del componente poiché si oppone all'avanzamento della cricca [14, 15] e può sviluppare una tenacità di soglia migliorando l'affidabilità del materiale

[16]. Gli stress di trazione, invece, riducono la tenacità e possono compromettere il comportamento meccanico qualora sorpassino un certo limite. In generale una geometria che presenti strati esterni in compressione consente di incrementare la tenacità a frattura del componente. Sistemi multistrato di questo tipo sono stati realizzati unendo, ad una matrice di allumina, percentuali di zirconia monoclina variabili fino al 10%vol. [17, 18]. Combinando strati esterni in Al_2O_3 con 5%vol. ZrO_2 e strati interni col 10%vol. ZrO_2 e generando stress di compressione esterni mediante la differenza nel coefficiente di espansione termica tra gli strati, si ottengono valori di tenacità apparente e di resistenza frattura significativamente maggiori rispetto a quelli del corrispondente materiale monolitico con più alto livello di zirconia ($K_{ICAP} = 8 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $\sigma_f = 560 \text{ MPa}$ rispettivamente, rispetto a $K_{ICAP} = 5.4 \text{ MPa m}^{1/2}$ e $\sigma_f = 444 \text{ MPa}$ del monolitico). Utilizzando lo stesso sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, ma con diversa distribuzione degli strati, e sfruttando gli effetti della trasformazione tetragonale-monoclina della zirconia, si possono ottenere valori di K_{ICAP} e σ_f tra 1.5 e 2 volte superiori a quelle dei materiali monolitici costituenti gli strati [19]. In laminati a tre strati con strato centrale in allumina / zirconia stabilizzata YTZP e strati esterni in allumina/zirconia non stabilizzata, la trasformazione tetragonale – monoclina, in fase di sinterizzazione, può produrre tensioni residue di compressione di intensità pari a 400 MPa negli strati esterni, rendendo il sistema particolarmente resistenti alla formazione di difetti superficiali [20, 21, 22]. Alla variazione lo spessore degli strati e le percentuali di allumina e YTZP si è osservato un incremento della resistenza a frattura con l'aumento dello spessore dello strato centrale [23, 24].

In generale, nel caso in cui strati sottili in compressione siano interni ed alternati a strati esterni più spessi in trazione, i materiali laminati presentano, in corrispondenza degli strati interni, meccanismi di rinforzo che agiscono sull'avanzamento della cricca, quali la deflessione e biforcazione della cricca, e una tensione di rottura di soglia. L'intensità degli stress di trazione associati allo strato spesso è talmente bassa in questa distribuzione di strati, che la sua influenza, nel comportamento meccanico dei materiali, può essere considerata trascurabile. Il fenomeno di deflessione della cricca è stato osservato in laminati con strati alternati in Al_2O_3 in trazione e YTZP in compressione, di uguale spessore [25]. In tale sistema una cricca inclinata tende a muoversi in maniera da allinearsi parallelamente alla direzione delle tensioni di compressione e trasversalmente

agli sforzi di trazione. Il fenomeno della biforcazione è stato descritto per la prima volta mediante l'osservazione della propagazione della cricca in strati sottili di allumina soggetti ad intenso stress di compressione [26]. Questi ultimi fanno sì che la cricca che avanza in direzione normale al piano definito dagli strati, suddivida la traiettoria in due percorsi simmetrici. Questo meccanismo si distingue alla deflessione poiché quest'ultima è caratterizzata da una deviazione di 90 gradi nella direzione di propagazione della cricca all'interfaccia, mentre nella biforcazione le cricche vengono condotte attraverso il piano medio dello strato soggetto a compressione.

Studiando un sistema laminato di strati spessi in allumina e strati sottili in compressione in allumina-mullite, Rao et al. [16] osservarono che quando le tensioni residue agiscono in direzione parallela agli strati, esiste un valore di soglia della tensione, che bisogna superare perché una cricca (superficiale o interna) continui ad avanzare fino agli strati adiacenti. In tal modo, quando una cricca originata in uno strato spesso con trazione residua trascurabile si viene a trovare in uno strato sottile interno in compressione, è necessario aumentare il carico applicato perché la cricca continui ad avanzare [16, 27]. In sostanza, in questo meccanismo di rinforzo la tensione di compressione riduce il valore del fattore di intensità degli sforzi (K) all'apice della cricca, per cui bisogna aumentare la tensione fino a superare un valore critico perché la cricca continui ad avanzare e produca una rottura catastrofica. Il valore della tensione di soglia varia in maniera proporzionale con il fattore di intensità degli sforzi e alle tensioni residue di compressione e in maniera inversamente proporzionale alla distanza tra gli strati in compressione.

Bibliografia

- [1] R. Riedel e I.W. Chen, “Ceramics Science and Technology: Structures, Volume 1”, Wiley-VCH Verlag Inc GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
- [2] W.F. Smith, “Principles of Materials Science and Engineering”, seconda edizione, McGraw-Hill Publishing Company, New York, (1990).
- [3] W.E. Lee e W.M. Rainforth, “Ceramic Microstructure - property control by processing”, Prima edizione, Chapman & Hall, London, (1994).
- [4] M.F. Ashby e D.R.H. Jones, “Engineering Materials 2. An introduction to microstructures, processing and design”, Terza edizione, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, (2005).
- [5] M. Bengisu, “Engineering Ceramics”, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, (2001).
- [6] R. Morrell, “Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics: Part 2, Data Reviews, Section 1, High-Alumina Ceramics, HMSO, London, (1987).
- [7] J. R. Kelly e I. Denry “Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview”, Dental Materials, 24, 289-298, (2008).
- [8] E.C. Subbarao, “Zirconia-an overview” In: “Science and technology of zirconia” A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Editors, The American Ceramic Society, Columbus (OH), (1981).
- [9] J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings e K.N. Clausen, “Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures”, Phys Rev B, 59, 14202-19, (1999).
- [10] A.G. Evans e A.H. Heuer, “Review transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields”, J Am Ceram Soc, 63, 241-8, (1980).
- [11] D.L. Porter e A.H. Heuer, “Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ)”, J Am Ceram Soc, 60, 183-4, (1977).
- [12] R.G. Garvie e P.S. Nicholson, “Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in the CaO–ZrO₂ system”, J Am Ceram Soc, 55, 152-7, (1972).

-
- [13] S. Fabris, A. Paxton e M.W. Finnis, "A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only", *Acta Mater*, 50, 5171-8, (2002).
- [14] R.A. Cutler, J.D. Bright, A.V. Virkar e D. K. Shetty, "Strength Improvement in Transformation Toughened Alumina by Selective Phase Transformation", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70, 714-718, (1987).
- [15] R. Tandon e D.J. Green, "Crack stability and T-curves due to macroscopic residual compressive stress profiles", *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 1981-6, (1991).
- [16] M.P. Rao, A.J. Sanchez-Herencia, G.E. Beltz, R.M. McMeeking e F.F. Lange "Laminar ceramics that exhibit a threshold strength", *Science*, 286, 102-105, (1999).
- [17] T. Chartier, D. Merle e J.L.Besson, "Laminar Ceramic Composites", *J.Eur. Ceram. Soc.*, 15, 101-107, (1995).
- [18] P. Boch, T. Chartier e M. Huttepain, "Tape Casting of Al₂O₃/ZrO₂ Laminated Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C191-C192 (1986).
- [19] T. Chartier e T. Rouxel, "Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 299-308 (1997).
- [20] A.V. Virkar, J.L. Huang e R.A. Cutler, "Strengthening of Oxide Ceramics by Transformation-Induced Stresses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 164-170 (1987).
- [21] R.A. Cutler, J.D. Bright, A.V. Virkar e D.K. Shetty, "Strength Improvement in Transformation-Toughened Alumina by Selective Phase-Transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 714-718, (1987).
- [22] R. Lakshminarayanan, D.K. Shetty e R.A. Cutler, "Toughening of layered ceramic composites with residual surface compression", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 79-87, (1996).
- [23] E. Lucchini, e O. Sbaizero, "Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Centrifugal Consolidation", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 975-981, (1995).
- [24] O. Sbaizero e E. Lucchini, "Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 813-818, (1996).

- [25] P. Sarkar, O. Prakash, G. Wang e P.S. Nicholson, "Micro-laminate Ceramic/Ceramic Composites (YSZ/Al₂O₃) by Electrophoretic Deposition", *Ceram. Eng. Sc. Proc.*, 15, 1019-1027, (1994).
- [26] M. Oechsner, C. Hillman e F.F. Lange, "Crack bifurcation in laminar ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1834-1838, (1996).
- [27] R.M. McMeeking e K. Hbaieb, "Optimal threshold strength of laminar ceramics", *Z. Metallkd.*, 90, 1031-1036, (1999).
- [28] On-Line Materials Information Web Site: <http://www.azom.com>

CAPITOLO 3

SPETTROSCOPIA POSITRONICA

La spettroscopia positronica (Positron Annihilation Spectroscopy, PAS) è una metodologia non-distruttiva usata per indagare la presenza di difetti, la loro natura ed evoluzione nei solidi, e basata sullo studio del processo di annichilazione elettrone-positrone.

La scoperta alla fine degli anni '60, che i parametri di annichilazione positronica sono sensibili alle imperfezioni reticolari segnò l'introduzione delle tecniche spettroscopiche come strumenti di indagine di difetti cristallini nei solidi. Fino alla metà degli anni '80 gli studi dei difetti nei solidi furono principalmente eseguiti su metalli e loro leghe. A partire da allora l'esperienza maturata sui metalli fu applicata con successo ai semiconduttori, fornendo valide informazioni sia qualitative che quantitative sui difetti in questi materiali. L'applicazione delle tecniche spettroscopiche ai materiali ionici, è invece sempre rimasta limitata, sebbene il comportamento del positrone in questo tipo di materiali sia stato oggetto di indagine sin dai primi studi coi positroni, e i primi lavori pubblicati sui positroni nei solidi siano stati realizzati proprio con cristalli ionici. Le ragioni di questa scarsa applicazione sono legate al fatto che le interazioni sperimentate dal positrone nei cristalli ionici sono molto complesse, e di conseguenza gli spettri di annichilazione risultano di difficile interpretazione. A ciò si deve aggiungere la grande varietà di difetti che possono comparire in questi materiali, così come la possibile coesistenza di due diversi tipi di vacanze: anionica e cationica.

In generale la difficoltà principale nell'applicazione di questa tecnica sta nell'interpretazione dei risultati sperimentali. Per poter estrarre tutte le informazioni che la spettroscopia di annichilazione dei positroni può fornire, è necessaria una conoscenza approfondita del comportamento del positrone nel materiale e della sua interazione con i diversi tipi di difetti.

3.1 Interazione positrone - materia

Il positrone è l'antiparticella dell'elettrone, e pertanto ha la sua stessa massa a riposo ($m_0c^2=0.511$ MeV) e carica uguale ed opposta $+e$ (pari alla carica elementare di $1.602\ 176\ 53(14) \times 10^{-19}$ C), e possiede spin $\frac{1}{2}$ con un momento magnetico associato. I positroni possono essere generati da un decadimento β^+ di un isotopo radioattivo, come ^{22}Na , la sorgente di positroni più comunemente usata [1].

Quando un positrone energetico penetra in un solido perde rapidamente la maggior parte della sua energia cinetica per collisioni anelastiche con elettroni e ioni fino a raggiungere, in un intervallo di tempo dell'ordine del picosecondo e ad una profondità dell'ordine dei 100 μm , un livello di energia dell'ordine di $k_B T$ (dove k_B è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta del solido), pari a circa 0.025 eV a temperatura ambiente. Il positrone termalizzato diffonde nel materiale per altri 100 nm mediante un processo caratterizzato da interazioni elastiche con i fononi del mezzo, ed infine si annichila per interazione con un elettrone dopo un tempo complessivo dell'ordine di 100 ps. Il comportamento del positrone durante la diffusione viene influenzato dalla presenza o meno di difetti nel reticolo cristallino. In un materiale perfetto il positrone si trova delocalizzato e la sua funzione d'onda corrisponde ad uno stato di Bloch. Se il materiale è ionico, la funzione di densità di probabilità del positrone tende ad essere massima intorno alle posizioni anioniche della rete cristallina. In presenza di difetti di dimensioni atomiche tipo vacanze, agglomerati di vacanze e dislocazioni, il positrone risente di un potenziale attrattivo (dovuto alla mancanza di un nucleo carico positivamente) che agisce come una buca di potenziale. Si dice che in questi centri il positrone si trova in stato *intrappolato* o *localizzato*. Se l'energia di legame del positrone al difetto è dell'ordine di 1 eV, il positrone rimarrà localizzato essendo nulla la probabilità di detrappolamento, come nel caso delle vacanze. Tuttavia, se l'energia di legame è dell'ordine di 0,01 eV, il positrone può liberarsi spontaneamente dal difetto ed andare ad annichilarsi in un sito differente.

L'annichilazione elettrone-positrone avviene quando un elettrone ed un positrone collidono. È un processo relativistico in cui le masse delle due particelle si trasformano in radiazione elettromagnetica: i fotoni di annichilazione. Le regole di selezione e i principi di conservazione (della carica, del momento lineare ed energia totale, e del momento angolare) stabiliscono i possibili modi di annichilazione. Per coppie elettrone-positrone di

bassa energia (energia cinetica dell'ordine di 1 eV) la conservazione del momento lineare esige che nel processo partecipino almeno altre due particelle, e che il momento risultante, uguale al momento totale delle due particelle (che è prossimo a zero per un positrone termalizzato che si annichila con un elettrone di valenza o di conduzione), sia prossimo a zero. In tal caso la produzione di fotoni è favorita, dal momento che queste particelle non hanno massa a riposo. La probabilità di annichilazione a due fotoni gamma (2γ) è vari ordini di grandezza superiore a quella a più fotoni o altre particelle, data la maggiore complessità di questi eventi.

L'informazione sperimentale sul comportamento del positrone nel solido si ottiene rivelando i fotoni di annichilazione.

Quando il positrone viene intrappolato in un difetto di volume aperto, i parametri di annichilazione cambiano in una maniera caratteristica, poiché la densità elettronica locale e la distribuzione del momento degli elettroni che partecipano all'annichilazione sono diverse rispetto a quelle del cristallo privo di difetti. Essendo entrambe queste grandezze legate ad osservabili rilevabili in un esperimento, mediante l'analisi della radiazione di annichilazione si può determinare sia il numero di difetti esistenti nel materiale, sia la loro natura.

Per avere un'idea della sensibilità del positrone all'individuazione di difetti, basti pensare che nei metalli è dell'ordine di una vacanza su 10^7 atomi. Questa enorme sensibilità è dovuta al fatto che il positrone diffondendo per circa 100 nm attraverso il reticolo, "sonda" un elevato numero di atomi prima di annichilarsi [1].

Le indagini di spettroscopia positronica sono non-distruttive poiché non alterano le proprietà macroscopiche del materiale. In ogni evento di annichilazione, infatti, il positrone rimuove un singolo elettrone dal materiale, pertanto la variazione della carica si può considerare trascurabile e non modifica la densità elettronica totale. Inoltre, come si è detto, l'annichilazione elettrone-positrone è un evento che coinvolge solo 1 su 10^7 siti atomici.

In caso di interazione di un positrone ed un elettrone in assenza di un mezzo materiale, come il vuoto o l'interno di una cavità di un materiale, il positrone può formare stati legati con l'elettrone, formando un *atomo* di positronio. Il positronio è equivalente ad un atomo di idrogeno in cui il protone è stato sostituito da un positrone. Esistono due possibili stati per il positronio, a seconda che gli spin del positrone e dell'elettrone siano

paralleli o antiparalleli, e che sono denominati *orto-positronio* e *para-positronio*. Le regole di selezione per l'annichilazione di entrambe le particelle stabiliscono che la vita del parapositronio è molto corta (125 ps) mentre l'ortopositronio forma un sistema stabile, con vita media di (140 ns) in assenza di materia. Nell'interazione con un mezzo materiale la vita media dell'ortopositronio è proporzionale alla densità elettronica intorno al sito in cui si trova, giacché si annichila via *pick-off* per l'interazione del positrone del positronio con un elettrone antiparallelo dell'intorno. In mezzi materiali le vite caratteristiche dell'ortopositronio variano intorno a valori caratteristici dell'ordine di 10^3 ps, molto superiore alla vita media del positrone che interagisce direttamente con i difetti presenti nel materiale.

L'interesse per lo studio delle caratteristiche di annichilazione del positronio è dovuto al fatto che la sua presenza è associata quella di volumi liberi di materia nel materiale, come cavità o il cosiddetto volume *free* nei polimeri. A partire da misure della vita media dell'ortopositronio si può ottenere, applicando dei modelli, la dimensione caratteristica di questi volumi e la distribuzione delle dimensioni all'interno del materiale.

3.1.1 Modello di intrappolamento in presenza di difetti

Il modello più semplice per descrivere l'intrappolamento si basa sulle seguenti ipotesi [2]:

- 1) al tempo $t = 0$ tutti i positroni sono termalizzati e sono liberi;
- 2) il tasso di intrappolamento k_j , cioè la frazione di positroni intrappolati per unità di tempo in un difetto D_j , è proporzionale alla concentrazione c_j del difetto stesso, ovvero:

$$\kappa_j = \mu_j c_j \quad (3.1)$$

dove μ_j è il coefficiente di proporzionalità;

- 3) il parametro δ_j rappresenta il tasso di detrappolamento, ovvero la frazione di positroni che nell'unità può liberarsi dal difetto D_j .

Indichiamo con λ la probabilità che un positrone intrappolato annichili nell'unità di tempo ovvero il reciproco del tempo di vita del positrone, e con $n(t)$ la probabilità che sia ancora vivo all'istante t , e siano λ_j ed $n_j(t)$ i corrispettivi parametri relativi al positrone intrappolato nel difetto D_j , e $n_B(t)$ e λ_B quelli riferiti al positrone libero:

$$n(t) = \int_t^{\infty} f(\tau) d\tau \quad ; \quad f(\infty) = 0 \quad (3.2)$$

dove $f(t)$ è la distribuzione di probabilità del tempo di vita del positrone.

Questo modello assume che in qualunque istante di tempo ci sia solo un positrone del materiale in esame. Questa condizione si realizza facilmente mediante l'uso di sorgenti di positroni di bassa intensità.

Supponiamo che nel solido in esame siano presenti N tipi diversi di difetti che possano agire da centri di intrappolamento. Il numero di stati possibili sarà $N+1$, cioè uno stato di Bloch ed N possibili stati legati. Il numero di positroni che si trovano nello stato libero tende man mano a ridursi per via delle annichilazioni che avvengono nel solo stato libero e per l'intrappolamento che avviene nei vari difetti, mentre tende ad aumentare per il detrappolamento dai siti stessi. Viceversa i positroni intrappolati in un difetto tendono ad aumentare per l'intrappolamento e a diminuire sia per le annichilazioni, che per il detrappolamento [3].

Tale comportamento è descritto dal seguente sistema di equazioni differenziali:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = - \left(\lambda_B + \sum_{j=1}^N \kappa_j \right) n_B(t) + \sum_{j=1}^N \delta_j n_j(t) \quad (3.3)$$

$$\frac{dn_j(t)}{dt} = \kappa_j n_B(t) - (\lambda_j + \delta_j) n_j(t); \quad j = 1, \dots, N \quad (3.4)$$

Con le condizioni al contorno derivanti dalla prima ipotesi:

$$n_B(0) = 1 \quad (3.5)$$

$$n_j(0) = 0 \quad ; \quad j = 1, \dots, N \quad (3.6)$$

La soluzione generale del sistema di equazioni (3.3) e (3.4), supponendo che non vi sia detrappolamento ($\delta_j=0; j=1, \dots, N$) si può scrivere:

$$\begin{aligned}
 n(t) &= \left[1 - \sum_{j=1}^N \frac{\kappa_j}{\lambda_B - \lambda_j + \sum_{j=1}^N \kappa_j} I_j \lambda_j \right] e^{-\left(\lambda_B \sum_{j=1}^N \kappa_j\right)t} + \sum_{j=1}^N \frac{\kappa_j}{\lambda_B - \lambda_j + \sum_{j=1}^N \kappa_j} e^{-\lambda_j t} = \\
 &= n_B(t) + \sum_{j=1}^N n_j(t) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i e^{-\lambda_i t} \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

dove le I_i rappresentano le intensità relative dei diversi canali di annichilazione, tali che $\sum_i I_i = 1$.

Una volta nota la $n(t)$, invertendo la relazione (3.2), si può ricavare la distribuzione di probabilità della vita di un positrone:

$$f(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i e^{-\lambda_i t} = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.8)$$

Quindi i tempi in cui un positrone può decadere hanno una distribuzione data dalla somma di più componenti esponenziali, ciascuno associato ad una vita media pari a $\tau_i = 1/\lambda_i$, ed una intensità relativa I_i .

La vita del positrone intrappolato dipende dal grado di sovrapposizione tra la sua funzione d'onda e quella degli elettroni con cui può annichilare. La probabilità di annichilazione tra un positrone ed un elettrone si esprime tramite l'integrale di sovrapposizione:

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int |\Psi_+(r)|^2 n_e(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.9)$$

Dove r_0 è il raggio dell'elettrone, c la velocità della luce, n_e la densità degli elettroni. Il calcolo si semplifica se consideriamo l'annichilazione a due gamma (che, come si è detto, è quella più frequente) e la bassa energia dell'elettrone termalizzato. In questo caso si ottiene che la sezione d'urto è:

$$\sigma = \frac{\pi r_0^2 c}{v}$$

dove v è la velocità del positrone. La probabilità di annichilazione diventa:

$$\lambda = \sigma v n_e = \pi r_0^2 c n_e$$

ed è dipendente solo dalla densità elettronica locale n_e . Questo significa che la presenza di un difetto nel materiale che altera la densità elettronica, si ripercuote direttamente sul tempo di vita medio, dato da:

$$\bar{\tau} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \tau_i \quad (3.10)$$

che è un parametro statisticamente accurato per monitorare i cambiamenti negli spettri del tempo di vita [4].

In generale lo spettro del tempo di vita nei materiali ionici mostra due o tre componenti. La prima è attribuibile all'annichilazione del positrone in stati legati agli anioni della rete cristallina, e le altre due si associano a positroni intrappolati in difetti, siano vacanze cationiche indotte da impurezze [5, 6], o vacanze anioniche prodotte da irradiazione [7].

3.1.2 L'annichilazione

L'annichilazione elettrone-positrone è un processo relativistico in cui le masse delle particelle vengono convertite in energia. Come si è detto, l'annichilazione con emissione di due raggi gamma è la più frequente, e perciò trattiamo solo questo caso.

Supponiamo di essere nel sistema del centro di massa di una coppia $e^+ - e^-$. Per la conservazione dell'impulso verranno emessi due fotoni in direzioni opposte, ciascuno avente energia pari alla metà dell'energia totale del sistema:

$$E_T = m_{e^+} c^2 + m_{e^-} c^2 = 2m_0 c^2 = 1.022 MeV \quad (3.11)$$

$$E_{\gamma_1} = E_{\gamma_2} = E_T / 2 = 511 keV \quad (3.12)$$

dove m_{e^+} e m_{e^-} sono le masse a riposo di positrone ed elettrone rispettivamente, uguali ad m_0 , e E_{γ_1} e E_{γ_2} sono le energie dei fotoni emessi, di massa nulla.

Nel sistema del laboratorio, il centro di massa della coppia si muove con una certa velocità v_{CM} , ($v_{CM} \ll c$), e di conseguenza le direzioni di emissione dei fotoni

presenteranno un certo grado di anticollinearità, proporzionale alla proiezione del momento della coppia trasversale alla loro direzione di emissione (vedi Figura 3.1):

$$\delta\vartheta = \frac{2v_{CM}}{c} \text{sen}\vartheta = \frac{p_T}{m_0c} \quad (3.13)$$

Tali variazioni sono dell'ordine delle decine di milliradiani.

Inoltre, a causa dell'effetto Doppler, le energie rilevate nel laboratorio differiscono dal valore di 511 keV del sistema del centro di massa. In questo caso tale quantità dipende, in prima approssimazione, dalla componente longitudinale alla direzione di emissione secondo le seguenti equazioni:

$$E_{\gamma_1} \approx 511\text{keV} + \frac{cp_L}{2}, \quad E_{\gamma_2} \approx 511\text{keV} - \frac{cp_L}{2} \quad (3.14)$$

$$\Delta E_\gamma = cp_L \quad (3.15)$$

Poiché il positrone termalizzato ha un momento quasi nullo, allora una misura della correlazione angolare e dell'effetto Doppler della radiazione di annichilazione consente di ricavare informazioni sulla struttura elettronica dei materiali.

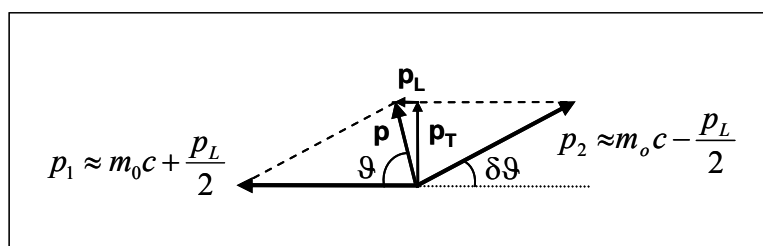
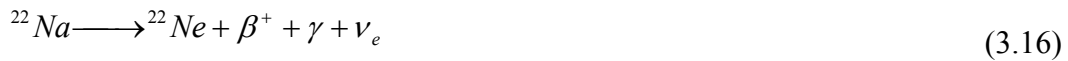


Figura 3.1: Anticollinearità nell'emissione dei fotoni nel sistema del laboratorio. p è il momento della coppia, p_T e p_L sono le sue proiezioni trasversale e longitudinale rispetto alla direzione di emissione [3].

3.2 Sorgenti di positroni

Come già accennato, la sorgente di positroni più utilizzata è quella di ^{22}Na [1] che decade in Ne^{22} emettendo un positrone, un fotone gamma ed un neutrino attraverso il decadimento β^+ :



Questo radioisotopo presenta caratteristiche vantaggiose nel suo decadimento. Innanzitutto la comparsa di un fotone gamma di energia 1.27 MeV quasi simultaneamente all'emissione di un positrone (vi è una differenza di 3.7 ps [1]). La rivelazione di questo fotone può essere presa come segnale di emissione e quindi di “nascita” del positrone proprio perché la sua energia è distinguibile da quella di un fotone di annichilazione (511 keV), consentendo la misura del tempo di vita del positrone, come descritto in seguito.

Un'altra caratteristica importante di questa sorgente è che l'energia massima con cui un positrone può essere emesso è nota e dell'ordine di $E_{\beta\max}=0.54\text{MeV}$, per cui si può fare in modo che tutti i positroni emessi siano assorbiti all'interno del materiale seguendo il profilo di impiantazione dato dall'equazione:

$$P(x) = \alpha e^{-\alpha x} \quad , \quad \alpha \approx 16 \frac{\rho}{E_{\beta\max}^{1.4}} \quad (3.17)$$

dove P è la probabilità che il positrone penetri nel materiale per un tratto x , α è il coefficiente di assorbimento, ρ è la densità del materiale e $E_{\beta\max}$ è l'energia massima con cui un positrone può essere messo dalla sorgente. Valutando la densità del materiale e conoscendo la massima energia di emissione si può calcolare la profondità di penetrazione caratteristica, e scegliere uno spessore opportuno per il campione (solitamente dell'ordine dei 100 μm).

Inoltre il tempo di dimezzamento di 2.6 anni ed un prezzo ragionevole rendono questo isotopo la sorgente più usata in spettroscopia positronica.

Le sorgenti vengono solitamente preparate depositando una soluzione di sale ${}^{22}\text{Na}$ tra due sottili fogli metallici o polimerici, solitamente in kapton, di spessore dell'ordine di 10 μm .

Per assicurare la quasi completa annichilazione dei positroni nel volume del campione, la sorgente è collocata tra due campioni identici (configurazione detta “a sandwich” rappresentata in Figura 3.2). Questa configurazione garantisce che la maggior parte dei positroni emessi annichilino nel campione, e che solo una piccola frazione si fermi nella sorgente stessa, nei fogli di kapton o nel materiale del supporto. Occorre osservare che le annichilazioni che avvengono in queste parti esterne del campione hanno vite medie

diverse e quindi introducono degli spettri spuri che dovranno poi essere considerati nelle successive analisi dei dati.

Altre sorgenti di positroni sono gli isotopi ^{64}Cu e ^{58}Co , meno comuni, mentre positroni molto energetici si possono ottenere mediante la generazione di coppie elettrone-positrone da fotoni ad alta energia o tramite reazioni nucleari.

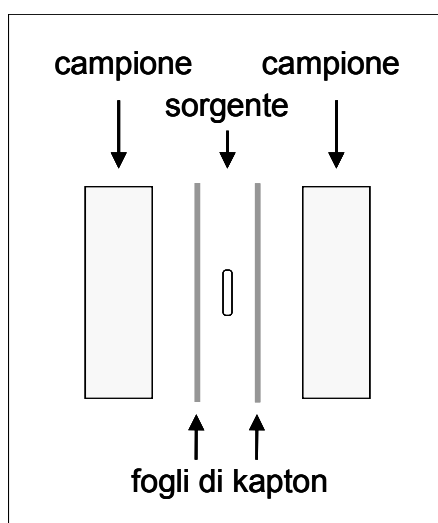


Figura 3.2: Rappresentazione schematica della configurazione "a sandwich"

3.3 Tecniche sperimentali

Gli esperimenti di spettroscopia positronica si basano sull'analisi della radiazione gamma proveniente dall'annichilazione delle coppie elettrone positrone. Tre sono le tecniche più comuni utilizzate: la spettroscopia del tempo di vita del positrone (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy PALS), la misura dell'allargamento Doppler (Coincidence Doppler Broadening, CDB) del picco da 511 keV dello spettro di energia, e la misura della correlazione angolare (Angular Correlation of Annihilation Radiation, ACAR) dei fotoni di annichilazione. Ciascuno di questi metodi analizza un particolare parametro del processo di annichilazione e fornisce informazioni diverse e tra loro complementari, sul materiale in esame.

La misura dei tempi di vita dei positroni fornisce informazioni sulla natura del materiale ed è principalmente rivolta all'identificazione di difetti di tipo vacanza. Le

misure di allargamento Doppler vengono generalmente usate per lo studio di difetti dovuti a trattamenti termici, deformazioni o irraggiamento e la presenza di impurezze nel materiale. Dall'analisi di spettri energetici è possibile ottenere informazioni sull'ambiente chimico nei dintorni dei difetti di punto. La maggiore applicazione della tecnica della correlazione angolare è lo studio delle superfici di Fermi nei metalli e più in generale della struttura elettronica dei materiali [3].

In Figura 3.3 è rappresentato lo schema del processo di annichilazione e degli esperimenti PAS.

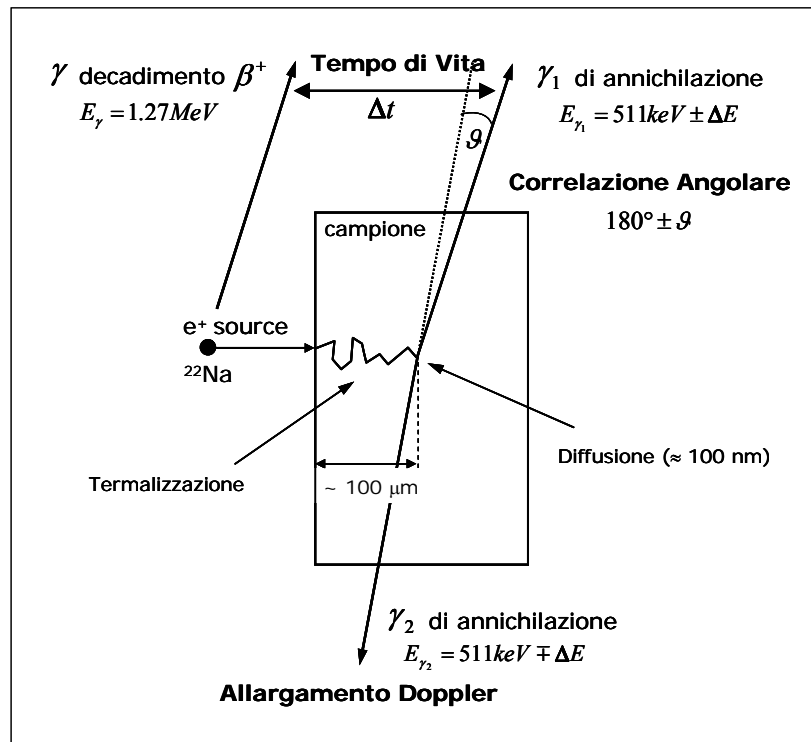


Figura 3.3: Schema rappresentativo dei diversi esperimenti di spettroscopia positronica [1].

Queste tecniche sono rivolte allo studio di difetti in spessori dell'ordine delle centinaia di μm , poiché, come si è detto, i positroni provenienti dal decadimento β^+ hanno un'ampia distribuzione in energia fino a 540 keV, e penetrando nel materiale fino a profondità dell'ordine dei 100 μm , forniscono un'informazione media sull'intero spessore attraversato. Nel caso in cui si voglia indagare i difetti in superficie o in funzione della profondità, occorre utilizzare fasci di positroni monoenergetici con energie opportunamente selezionate.

Negli esperimenti di annichilazione di positroni realizzati in questo lavoro, si è applicata la spettroscopia del tempo di vita e la misura dell'allargamento Doppler del picco corrispondente alla radiazione di annichilazione.

3.3.1 Tempo di vita

Come si è visto precedentemente (equazione 3.8), il tempo di vita τ del positrone è funzione della densità elettronica al sito di annichilazione. Quando il positrone si annichila in corrispondenza di difetti di volume aperto, il suo tempo di vita aumenta rispetto a quello nel campione privo di difetti, a causa della riduzione della densità elettronica locale. Dunque compare una componente del tempo di vita più lunga, che è una misura della dimensione del difetto. L'intensità di questa componente è direttamente collegata alla concentrazione del difetto. In principio entrambe le informazioni, cioè il tipo e la concentrazione del difetto in esame, possono essere ottenute indipendentemente in una singola misura [1]. Pertanto la misura dei tempi di vita dei positroni fornisce informazioni sulla natura del materiale.

La vita del positrone nel materiale si misura come intervallo di tempo tra la sua nascita e la sua annichilazione all'interno del campione. La possibilità di effettuare misure di questo tipo è legata alla disponibilità di sorgenti che emettono, quasi simultaneamente al positrone, un fotone di energia diversa, e perciò distinguibile, da quella del fotone di annichilazione. Il tempo di vita del positrone può essere misurato come tempo trascorso tra la rivelazione del fotone di 1.27 MeV (segnale di "start") e quella del fotone di annichilazione di 511 keV (segnale di "stop").

L'attività della sorgente deve essere sufficientemente bassa da assicurare che in media ci sia solo un positrone nel campione, così che non si creino sovrapposizioni tra gli eventi di start e stop provenienti da eventi di annichilazione diversi. Per misure di tempo di vita, così come per quelle di allargamento Doppler sono sufficienti sorgenti di attività dell'ordine di 8×10^5 Bq (20 μ Ci), mentre gli esperimenti di correlazione angolare o con fasci di positroni, richiedono sorgenti molto più attive, dell'ordine di 4 GBq (100 mCi).

In Figura 3.4 si mostra schematicamente uno spettrometro convenzionale per la misura dello spettro del tempo di vita dei positroni nel materiale. Tale apparato sperimentale ha

una configurazione detta di “*fast-fast coincidence*”, perché l’intervallo di tempo tra la rivelazione del fotone di emissione e di quello di annichilazione, così come la selezione dell’energia, è realizzata attraverso un canale veloce.

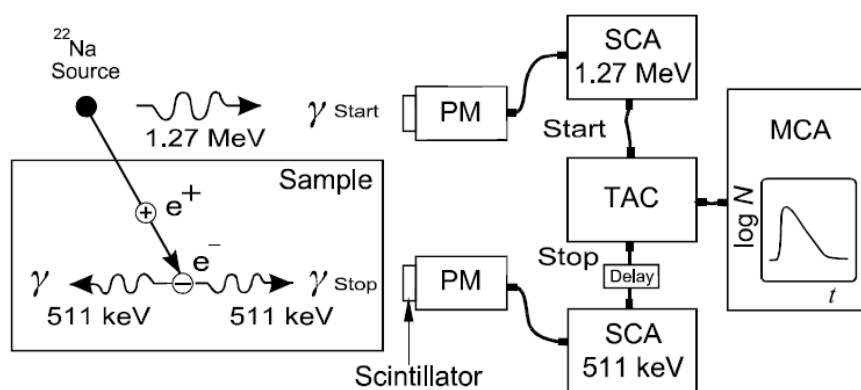


Figura 3.4: Schema di uno spettrometro convenzionale per misure PALS in “*fast-fast coincidence*”. Il tempo di vita dei positroni è misurato come tempo trascorso tra la comparsa dei fotoni γ di start e stop (PM-fotomoltiplicatore, SCA-analizzatore a singolo canale). L’ampiezza dell’impulso di uscita del convertitore tempo-ampiezza (TAC) è proporzionale a questa differenza di tempo. L’intero spettro del tempo di vita $N(t)$ viene immagazzinato in un analizzatore multicanale (MCA) [1].

I raggi gamma vengono rivelati da due scintillatori connessi a fotomoltiplicatori che convertono i segnali in impulsi elettrici analogici proporzionali all’energia dei fotoni γ . Gli impulsi vengono processati da discriminatori differenziali che selezionano fra tutti gli impulsi presenti, soltanto quelli che si riferiscono a fotoni di energia corrispondente ad un segnale di emissione o di annichilazione del positrone. I loro segnali di uscita vengono utilizzati come start e stop di un convertitore tempo-ampiezza (TAC) che misura l’intervallo di tempo tra i due segnali e genera in uscita un impulso di intensità proporzionale all’intervallo misurato e dunque al tempo di vita del positrone. Gli impulsi di uscita vengono raccolti da un convertitore analogico digitale (ADC) che provvede a convertirli in valori numerici binari proporzionali alla loro altezza. Questi ultimi vengono analizzati e classificati da un analizzatore multicanale (MCA), che è basicamente una unità di immagazzinamento.

L’MCA presenta l’informazione sotto forma di istogramma, che rappresenta sull’asse delle ascisse i canali corrispondenti ad intervalli di tempo prefissati e sull’asse delle ordinate il numero degli eventi di ampiezza corrispondente al canale in esame. Lo spettro

così ottenuto è composto da un fondo costante e una serie di componenti esponenziali, convoluzionate con la funzione di risoluzione del sistema, che dipende dall'energia della radiazione incidente, dal tipo di rivelatori impiegati e dalla stabilità del sistema elettronico (Figura 3.5). La determinazione dei tempi di vita positronica avviene attraverso la deconvoluzione delle componenti esponenziali dello spettro del tempo di vita fornito dall'analizzatore multicanale.

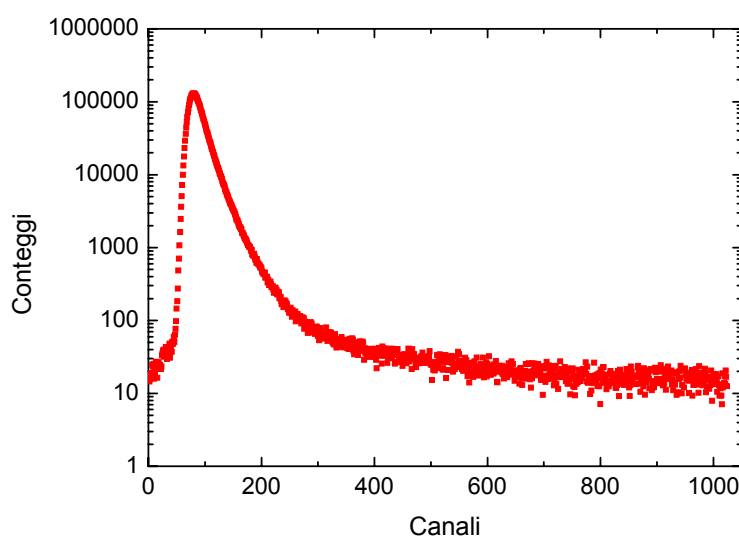


Figura 3.5: Spettro di tempo di vita acquisito su un campione ceramico 3Y-TZP

La vita media dei positroni liberi è di 100 – 250 ps nella maggior parte dei metalli, ed in tal caso l'annichilazione si realizza per interazione con gli elettroni di conduzione. Nel caso di solidi ionici il positrone tenderà ad annichilarsi con gli elettroni esterni degli anioni. La presenza di difetti in cui i positroni possano essere intrappolati, fa decrescere la probabilità di annichilazione, e pertanto aumentare la loro vita media rispetto a quella del positrone libero.

Calcoli teorici mostrano che il positrone in un mezzo materiale non può avere tempi di vita inferiori ad 85 ps.

La funzione di risoluzione si determina ottenendo lo spettro delle coincidenze dei fotoni di 1.17 MeV e 1.33 MeV emessi da una sorgente di ^{60}Co . Una volta ottimizzato e calibrato lo spettrometro, la funzione di risoluzione è approssimativamente una gaussiana.

La risoluzione temporale è solitamente tra 180 e 280 ps, e ciò fa sì che lo spettro sperimentale non possa essere decomposto in componenti distinte che si differenziano nella vita media meno di 25-50 ps

Per ottenere uno spettro di tempo di vita con una buona distribuzione statistica dei dati, e' necessario acquisire più di 10^6 eventi di annichilazione e la misura dura in media circa 24 ore. È preferibile comunque che la durata di una misura sia la minore possibile.

3.3.2 Allargamento doppler in coincidenza

Nel processo di annichilazione, il momento della coppia elettrone-positrone è trasferito alla coppia di fotoni di annichilazione, per la conservazione del momento lineare. La componente longitudinale del momento nella direzione di propagazione dei raggi gamma determina un allargamento Doppler ΔE dell'energia di annichilazione di 511 keV:

$$511keV \pm \Delta E \quad , \quad \Delta E_{\gamma} = \frac{p_L c}{2} \quad (3.18)$$

Il picco si allarga in entrambe le direzioni, per via dei contributi dei numerosi eventi di annichilazione che occorre rivelare per ottenere uno spettro Doppler completo [1] (per un tempo di acquisizione di qualche decina di minuti).

Tali variazioni di energia sono dell'ordine di qualche keV per cui occorrono rivelatori ad alta risoluzione nella regione di energia di 511 keV. Vengono utilizzati rivelatori in cristalli di germanio puro ad alta efficienza (circa il 20%), raffreddati alla temperatura dell'azoto liquido. In Figura 3.6 è mostrato un diagramma schematico del sistema di misura di allargamento Doppler in coincidenza che utilizza un sistema a due rivelatori in coincidenza che rivelano entrambi i raggi gamma di annichilazione. Ciascun rivelatore assorbe un fotone di annichilazione e fornisce in uscita un impulso elettrico di ampiezza proporzionale all'energia del fotone. Una volta amplificato per mezzo di un preamplificatore ed un amplificatore, l'impulso viene convertito in un segnale digitale ed immagazzinato in un analizzatore multicanale (MCA), come descritto precedentemente.

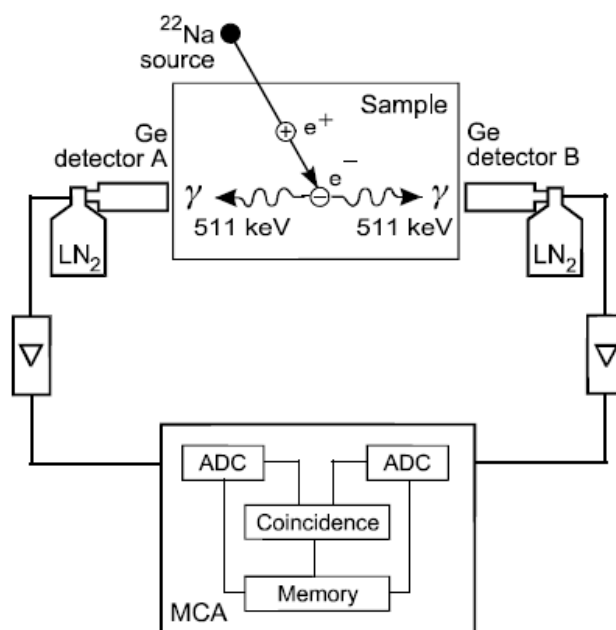


Figura 3.6: Schema del sistema di acquisizione di spettri di allargamento doppler in coincidenza. I due rivelatori al germanio raffreddati ad azoto liquido (LN_2) registrano i due fotoni γ collineari in coincidenza (ADC - convertitore analogico-digitale, MCA – analizzatore multicanale) [1].

Un sistema digitale di stabilizzazione del picco nell'MCA accumula gli eventi relativi a ciascun intervallo di energia e permette una raccolta a lungo termine di molti milioni di conteggi. Dato che le variazioni dell'ampiezza del picco di annichilazione che si vuole misurare sono molto piccole (~ 1 eV) è necessaria una grande stabilità nell'elettronica.

L'utilizzo dei due rivelatori in coincidenza permette di ridurre di almeno due ordini di grandezza l'effetto del fondo proveniente principalmente dal fotone di 1.27 MeV. Questo sistema consente misure fino a 9 keV dal centro del picco di annichilazione [1] e un miglioramento della risoluzione in energia idealmente di un fattore pari a $\sqrt{2}$ [1].

Il risultato dell'acquisizione è uno spettro bidimensionale di conteggi, i cui assi rappresentano le scale di energia dei rispettivi rivelatori. Un esempio è mostrato in Figura 3.7). Uno spettro in coincidenza si ottiene come il profilo di intensità lungo la diagonale che va dall'angolo in alto a sinistra a quello in basso a destra dello spettro misurato. Questo profilo diagonale può essere spiegato con la conservazione del momento durante il processo di annichilazione. L'incremento ΔE di energia del raggio gamma di annichilazione in un rivelatore comporta una simultanea riduzione dell'energia del raggio

gamma nell'altro rivelatore, in modo che la somma delle energie dei due γ di annichilazione rimanga costante a 1.022 MeV. La seconda diagonale è la misura della risoluzione del sistema.

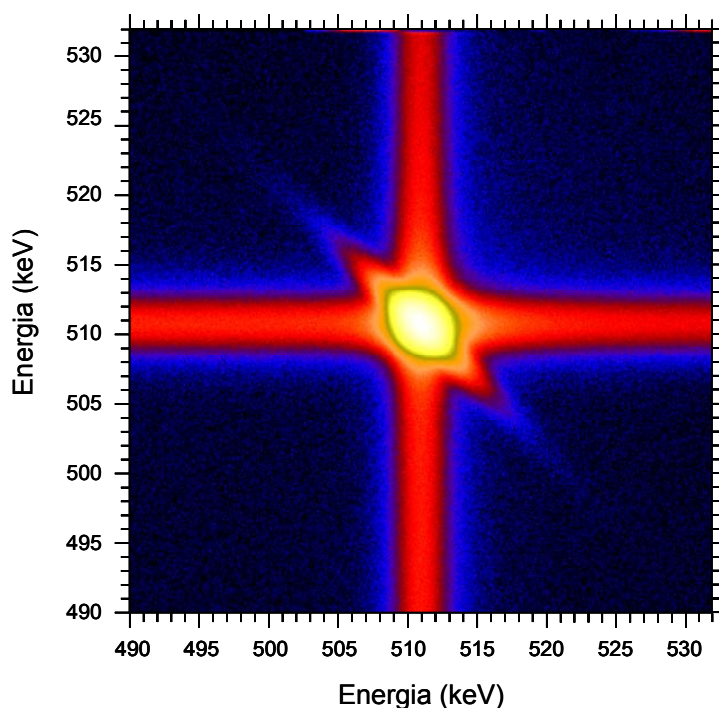


Figura 3.7: Spettro bidimensionale di eventi di annichilazione in coincidenza. Gli assi orizzontale e verticale rappresentano le energie dei raggi γ dei due rivelatori al germanio.

Lo spettro di allargamento Doppler $N_d=f(E)$ viene caratterizzato mediante parametri di forma. I più comuni sono quelli denominati S , W ed R (Figura 3.8).

Il parametro S è dato dal rapporto tra l'area della parte centrale dello spettro, A_S , e l'area sotto l'intera curva, A :

$$S = \frac{A_S}{A} \quad , \quad A_S = \int_{E_0-E_S}^{E_0+E_S} N_D dE \quad (3.19)$$

I limiti dell'intervallo sono scelti in maniera simmetrica intorno all'energia di $E_0=511$ keV.

Il parametro W è dato dal rapporto tra l'area della curva in un intervallo di energia fissato, A_W , in una regione di alto momento lontana dal centro, come indicato in figura 3.7, e l'area complessiva A :

$$W = \frac{A_W}{A} \quad , \quad A_W = \int_{E_1}^{E_2} N_D dE \quad (3.20)$$

I limiti di energia E_1 ed E_2 per il parametro W devono essere definiti in maniera tale che non ci siano effetti di correlazione con il parametro S , e devono essere gli stessi per tutti gli spettri da confrontare.

I parametri S e W sono rappresentativi del numero di annichilazioni con elettroni di basso e alto momento, rispettivamente, e dipendono dalla concentrazione di difetti nel materiale. Sia il parametro S che W sono sensibili alla concentrazione e al tipo di difetti. Il parametro W è più sensibile all'intorno chimico del sito di annichilazione rispetto al parametro S poiché gli elettroni più interni che hanno alto momento contribuiscono maggiormente nella regione di maggiori deviazioni in energia dal picco di 511 keV.

Il parametro R è indipendente dalla concentrazione, ma caratteristico del tipo di difetto responsabile dell'intrappolamento del positrone, e si definisce come:

$$R = \left| \frac{S - S_0}{W - W_0} \right| \quad (3.21)$$

Dove S_0 e W_0 sono i parametri di forma nel materiale privo di difetti.

Per ottenere una buona statistica è necessario acquisire un numero di conteggi dell'ordine di 10^7 per ciascuna misura e la durata media dell'esperimento è di circa 24 ore.

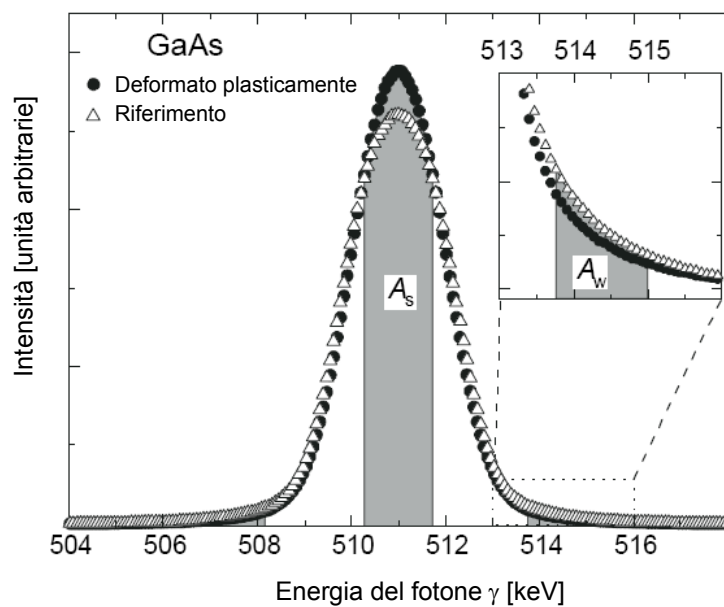


Figura 3.8: Spettro di allargamento Doppler per arseniuro di gallio drogato con zinco che mostra assenza di intrappolamento di positroni rispetto allo stesso materiale deformato plasticamente [1]. I parametri di forma S e W sono determinati dividendo le aree indicate A_s e A_w per l'area sotto l'intera curva. Le curve sono normalizzate alla stessa area.

Bibliografia

- [1] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, “Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies”, Springer-Verlag, Berlin, (1999).
- [2] R.N. West, “Positron in solids”, Ed. Hautojärvi, Springer-Verlag, Berlin, (1979).
- [3] L. Pancotti e G. Ferro, “Sviluppo di un programma per acquisizione dati in spettroscopia positronica” ENEA, Rapporti Tecnici. Tecnologie Fisiche Avanzate. ENEA, Roma, (2005).
- [4] P. Hautojärvi and C. Corbel, “Positron Spectroscopy of defects in metals and semiconductors”, E. Fermi school on positron spectroscopy of solids, Varenna, (1993).
- [5] W. Brandt, H.F. Waung e P.W. Levy, Phys. Rev. Lett. 26, 496, (1971).
- [6] T.H. Hsu, W.C. Mallard e J.K. Fu, Appl. Phys. 4, 75, (1974).
- [7] S.Y. Chuang, G.J. Jan e P.K. Tseng, J. Appl. Phys. 52, 1288, (1981)

CAPITOLO 4

MISURE PRELIMINARI DI SPETTROSCOPIA POSITRONICA

Sono state eseguite prove preliminari di Spettroscopia Positronica al fine di valutare la validità della tecnica nella caratterizzazione microstrutturale di materiali ceramici. È stata utilizzata la tecnica del tempo di vita (PALS) su campioni di zirconia tetragonale policristallina stabilizzata con ittria (YTZP), per studiare gli effetti prodotti da prove di usura sulla microstruttura dei campioni. L'analisi è stata condotta prendendo in considerazione i valori dei tempi di vita media dei positroni, e confrontando i risultati ottenuti con le osservazioni relative al comportamento tribologico dei materiali.

4.1 Procedura Sperimentale

4.1.1 *Materiali*

Il materiale utilizzato per questa parte di sperimentazione è la zirconia tetragonale policristallina drogata con il 3% in moli di ittria (3Y-TZP).

I campioni analizzati sono stati preparati per pressatura uniassiale a freddo e per *slip casting* a partire da polveri commerciali, rispettivamente indicate TZ-3YB e TZ-3YS (Tosoh, Giappone). Dopo formatura i campioni in verde sono stati sinterizzati ad una temperatura di 1500°C/2h, ottenendo compatti di densità superiore al 99,9% della densità teorica. Le superfici dei campioni sinterizzati sono state lucidate con una finitura a specchio con rugosità superficiale $Ra \leq 0,04 \mu\text{m}$. Analisi diffrattometriche a raggi X hanno indicato la presenza di sola zirconia in fase tetragonale. La dimensione media dei grani di zirconia è stata determinata tramite osservazioni al microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM) di superfici lucidate e attaccate termicamente con grani di dimensioni pari a 440 nm per TZ-3YB e 550 nm per TZ-3YS.

mediante immagini al SEM di aree campionate delle superfici lucidate e attaccate termicamente. Essendo i grani arrotondati ed equiassiali, come parametro caratteristico della dimensione dei grani è stato utilizzato il diametro di un cerchio con la stessa area del grano. Il valore medio è stato ottenuto dall'analisi di almeno 150 grani per ciascuno dei due materiali, utilizzando un software opportuno per l'analisi di immagine (Leica Qwin Imaging System). In tabella 4.1 sono riportate le caratteristiche fisico-meccaniche dei due campioni, precedentemente misurate [2].

PROPRIETA'	A	B
Metodo di formatura	pressatura uniassiale a freddo	slip casting
Densità (g cm ⁻³)	6,05	6,05
Durezza Vickers (GPa)	13,3	13,3
Resistenza a flessione (MPa)	766,2	702,9
Modulo di Weibull	11,7	17,0
Tenacità a frattura (MPa m ^{1/2})	6,0	5,7
Dimensione del grano (μm)	0,55	0,44

Tabella 4.1: Proprietà fisico-meccaniche delle due zirconie 3Y-TZP ottenute con diversi metodi di formatura [2].

I dischi di zirconia sono poi stati sottoposti a prove di usura, utilizzando un tribometro pin-on-disc, con pin in allumina, a tre diverse velocità di rotazione: 0,3, 0,7 e 1 m/s, e applicando un carico di 33 N [2]. Alla fine delle prove è stata determinata la velocità di usura. Le tracce di usura generate sui dischi in zirconia, caratterizzate da forti

tensionamenti e variazioni microstrutturali, sono state studiate, sia con osservazioni al SEM, che con misure di spettroscopia positronica PALS.

4.1.2 Test con tecnica PALS

I campioni utilizzati per le misure di spettroscopia positronica sono stati tagliati dai dischi in zirconia dopo le prove di usura secondo lo schema in Figura 4.1.

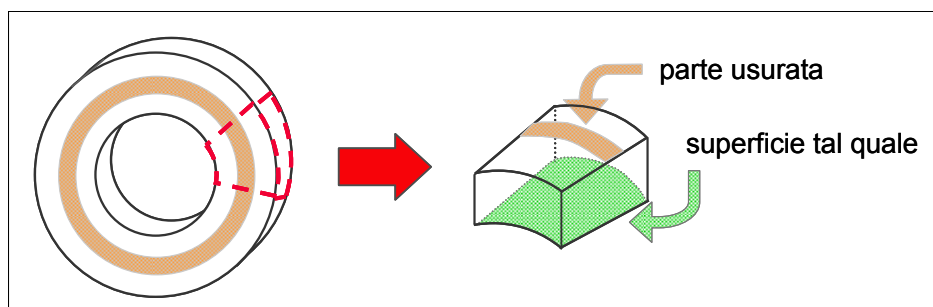


Figura 4.1. Schema rappresentativo della geometria dei provini testati per le prove PALS.

Gli spettri di annichilazione sono stati acquisiti utilizzando una sorgente di ^{22}Na depositata e racchiusa tra due fogli di kapton di spessore $10\mu\text{m}$, e accoppiata ai provini in esame tramite la configurazione “a sandwich”. Per assicurare un buon accoppiamento con la sorgente, e per uniformare le condizioni sperimentali, in tutte le misure la sorgente è stata posizionata tra il campione di silicio di spessore $650\mu\text{m}$ ed il provino adottando la disposizione Si – sorgente – provino mostrata in Figura 4.2.

La scelta del silicio come materiale per l'accoppiamento, è giustificata dal fatto che il tempo di annichilazione del positrone in questo materiale è ben noto e distinguibile da quello atteso per la zirconia in base ai dati bibliografici [3]. I positroni emessi, di energie fino a $E_{\beta\text{max}} = 0,54\text{ MeV}$, hanno profondità di penetrazione di circa $131\mu\text{m}$ nei campioni in zirconia (di densità $\rho = 6,05\text{ g/cm}^3$) e di circa $340\mu\text{m}$ nel pezzo di silicio (di densità $\rho = 2,33\text{ g/cm}^3$), tali da consentire la loro completa annichilazione all'interno dei materiali.

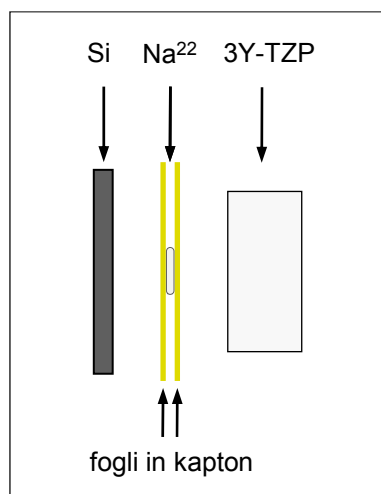


Figura 4.2: Configurazione Si – sorgente – provino

Due diverse parti del campione sono state accoppiate alla sorgente: la superficie tale quale e quella usurata. Prima di essere utilizzati, i provini sono stati puliti con acetone ed alcool per eliminare possibili tracce di impurità sulle superfici.

Gli spettri del tempo di vita dei positroni sono stati acquisiti a temperatura ambiente.

La strumentazione PALS utilizzata è un sistema elettronico *fast-fast* formato da moduli NIM ORTEC, con rilevatori al fluoruro di bario (BaF_2) disposti in maniera da formare un angolo inferiore a 180° per evitare che i fotoni possano essere riflessi ed entrare nell'altro scintillatore (effetto di *backscattering*). La risoluzione dello spettrometro nelle presenti condizioni sperimentali si è mantenuta pari a 185 ps, e il numero di coincidenze tipicamente tra 50 e 60 al secondo. Sono state effettuate misure della durata complessiva media di 5 ore, in maniera che ciascuna contenesse mediamente 1×10^6 conteggi.

Gli spettri sono stati analizzati utilizzando il programma POSITRONFIT [4] che realizza un fit ai minimi quadrati e restituisce i valori dei tempi di vita e le intensità delle singole componenti con le corrispondenti deviazioni standard. Poiché un'analisi a molte componenti si è rivelata controversa e poiché l'interesse non era rivolto allo studio dell'evoluzione di un particolare difetto, per valutare le variazioni microstrutturali nei diversi campioni, sono stati analizzati i valori dei tempi di vita medi, ottenuti mediante un fit ad una sola componente (il tempo di vita medio) con la correzione della sorgente. Nell'analisi dei dati i valori del χ^2 ridotto non sono mai stati inferiori a 1,5.

4.2 Risultati

I risultati delle misure dei tempi di vita medi dei positroni sono riportati in Tabella 4.2.

Velocità di rotazione (m/s)	A		B	
	$\bar{\tau}_{t.q.}$	$\bar{\tau}_{usura}$	$\bar{\tau}_{t.q.}$	$\bar{\tau}_{usura}$
0,3	163 ps	154 ps	166 ps	150 ps
0,7	165 ps	143 ps	177 ps	157 ps
1,0	169 ps	176 ps	159 ps	198 ps

Tabella 4.2: Risultati delle misure dei tempi di vita media

Si può osservare come $\bar{\tau}$ mostri un comportamento simile, per le due tipologie di materiale sottoposto ad usura alle velocità di rotazione più basse, 0,3 e 0,7 m/s. Accoppiando la sorgente con le superfici usurate, abbiamo misurato valori del tempo di vita medio più bassi rispetto a quelli misurati accoppiando la sorgente con le rispettive superfici tal quale.

I valori dei tempi di vita medi, dei campioni testati a velocità di 1m/s, mostrano invece un comportamento diverso: quelli misurati sulle superfici usurate sono più alti rispetto a quelli relativi alle superfici tal quale.

Una tendenza analoga si osserva nel comportamento a usura per entrambi i materiali. Per i campioni testati a 0,3 e 0,7 m/s l'usura risulta molto elevata, mentre con una velocità di 1,0 m/s l'usura è notevolmente ridotta, di un ordine di grandezza (Tabella 4.3).

Le osservazioni al SEM delle tracce di usura, per i campioni testati alle velocità di 0,3 e 0,7 m/s, hanno indicato la presenza di numerose cricche particolarmente lunghe (Figura 4.3), la cui ramificazione ha causato il distacco di relativamente spessi strati di materiale, responsabili dell'elevata usura rivelata per entrambi i materiali, in tali condizioni di prova. Tale comportamento può essere attribuito alla elevata temperatura flash che si verifica al contatto tra pin e disco ceramico durante le prove, e alla bassa resistenza agli shock termici che caratterizza tale tipologia di zirconia [5, 6].

Velocità di rotazione (m/s)	A	B
	Velocità di usura (mm ³ /mN)	Velocità di usura (mm ³ /mN)
0.3	$1,92 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-3}$
0.7	$2,52 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$
1.0	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-4}$

Tabella 4.3: Risultati delle prove di usura [2]

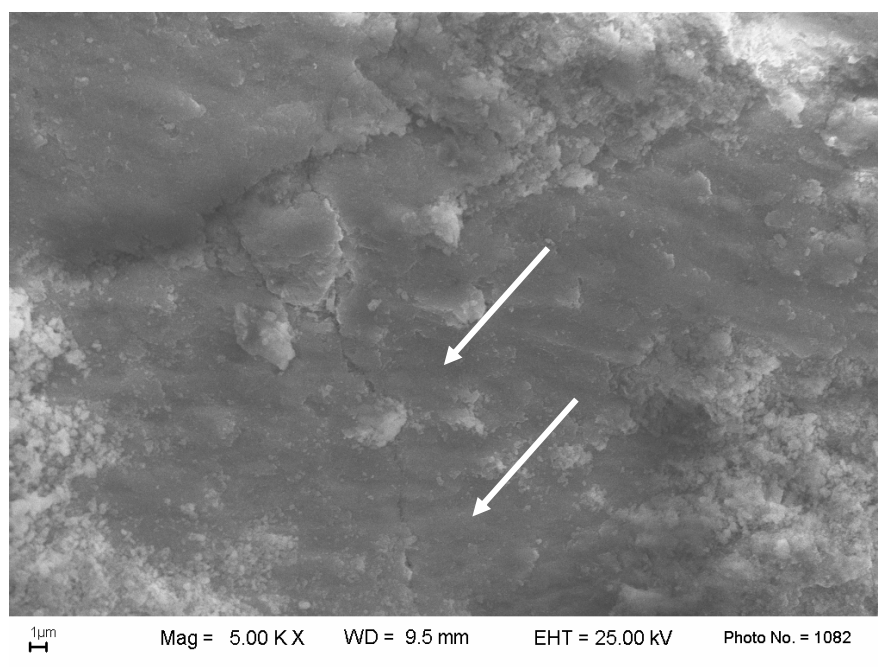


Figure 4.3: micrografia SEM SEI della superficie usurata del disco in zirconia, A, testato a 0,7m/s. Le frecce evidenziano una lunga cricca.

Tale comportamento può essere attribuito alla elevata temperatura flash che si verifica al contatto tra pin e disco ceramico durante le prove, e alla bassa resistenza agli shock termici che caratterizza tale tipologia di zirconia [5, 6]. Inoltre, parte dei detriti di usura, intrappolati tra i due contatti ceramici, viene ad essere fortemente compressa e “spalmata” lungo le tracce (figura 4.4 a) e b)). La riduzione dei cristalliti di zirconia, per effetto delle compressioni e forze di taglio che hanno agito durante la prova, viene ad essere meglio evidenziato dall’osservazione degli spettri di diffrazione di raggi X (Figura 4.5)

relativi alla superficie della zirconia e ai detriti, presenti sulle tracce di usura a 0,3 e 0,7 m/s. L'allargamento del picco corrispondente ai piani (1 1 1) della zirconia tetragonale nello spettro XRD corrispondente all'analisi dei detriti, ed è da mettersi in relazione con la riduzione della dimensione dei cristalliti. Tale fenomeno può essere correlato alla decrescita dei valori dei tempi di vita media misurati sulla superficie dei campioni testati a 0,3 e 0,7 m/s.

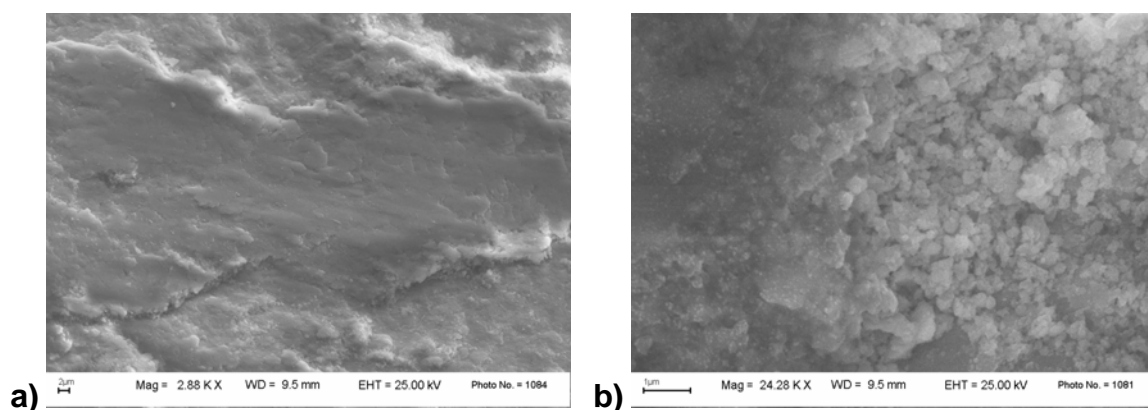


Figure 4.4: micrografie SEM SEI della superficie usurata del disco in zirconia, A, testato a 0,7 m/s: a) presenza di strati di detriti fortemente deformati e b) un maggiore ingrandimento mostra in dettaglio i detriti particolarmente fini

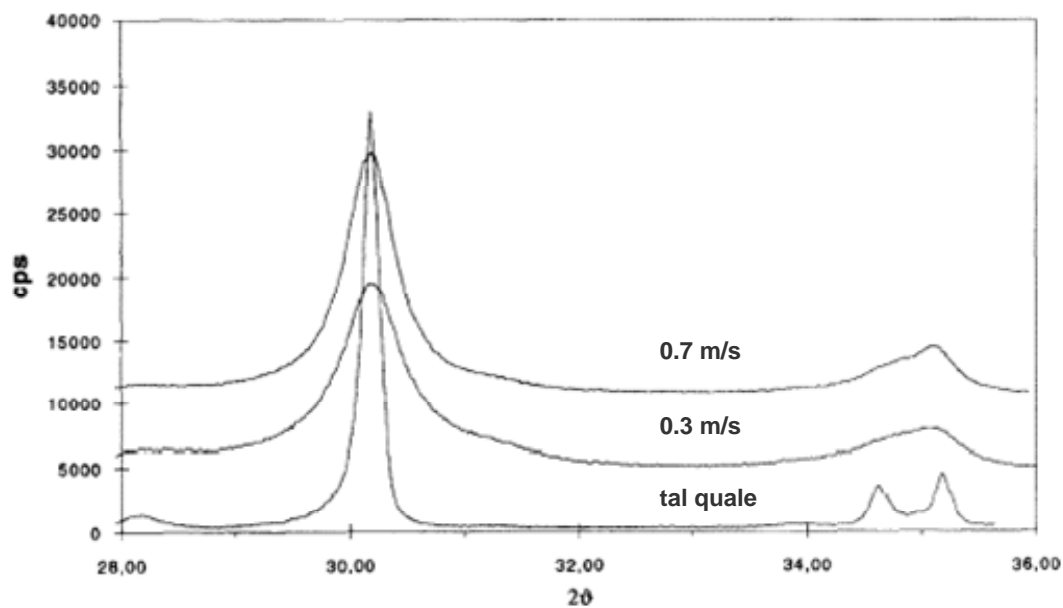


Figura 4.5: Spettri XRD corrispondenti alla superficie non usurata del disco in zirconia, B, e ai detriti raccolti dopo il test a 0,3 e 0,7 m/s.

Già in passato la tecnica PALS [7, 8, 9, 10] aveva evidenziato come l'interazione dei positroni con difetti di punto e bordi di grano nella zirconia fosse particolarmente complessa. Infatti i principali difetti di punto (le vacanze di ossigeno) e il *core* dei bordi di grano sono entrambi caratterizzati da una carica positiva piuttosto forte, che riduce la probabilità di interazione con i positroni. I tipi di difetto nella zirconia sinterizzata, che possono contribuire ai risultati, sono difetti di punto, di volume aperto e a bordo grano. In questo caso, l'ossido trivalente Y_2O_3 , aggiunto come ossido stabilizzante a ZrO_2 , produce una certa quantità di difetti reticolari. Questi possono essere espressi attraverso la notazione di Kröger-Vink (utilizzata per denotare difetti di punto [11]) e la pseudoreazione di sostituzione ionica come:



dove Y'_{Zr} indica un atomo di Y che occupa un sito reticolare di Zr ed ha una carica negativa, O^x_O rappresenta un atomo di ossigeno che occupa un sito reticolare normale, con carica neutra, e $V^{\bullet\bullet}_O$ indica una vacanza in un sito reticolare dell'ossigeno, che ha una doppia carica positiva. Le vacanze di ossigeno $V^{\bullet\bullet}_O$ e i soluti sostituzionali Y'_{Zr} , sono i principali difetti di punto nella zirconia stabilizzata con ittria. A causa della loro forte carica positiva, $V^{\bullet\bullet}_O$ non possono attrarre positroni [12] e dunque la loro presenza ostacola l'intrappolamento.

I bordi di grano di un cristallo ionico si possono descrivere come una struttura a doppio strato formata da interfaccia (*core*) e una regione di carica spaziale adiacente [8]. La rappresentazione schematica di un bordo di grano è riportata in Figura 4.6.

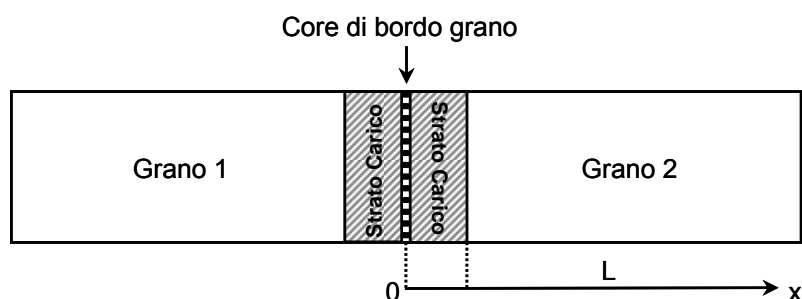


Figura 4.6: Rappresentazione schematica di un bordo di grano, formato da un core e da due strati di carica adiacenti [13].

L'interfaccia può avere un potenziale elettrico dovuto alla presenza di ioni in eccesso di un certo segno, e questo potenziale viene compensato dalla regione di carica spaziale con il segno opposto [8]. In YTZP il potenziale degli strati carichi è negativo, data la segregazione di difetti Y'_{Zr} e lo svuotamento di vacanze $V_{O}^{\bullet\bullet}$ in questa regione, mentre il potenziale all'interfaccia dovrebbe essere positivo per compensare quello negativo dello strato adiacente [8]. La concentrazione dei difetti a bordo grano può essere schematicamente rappresentata come mostrato in Figura 4.7.

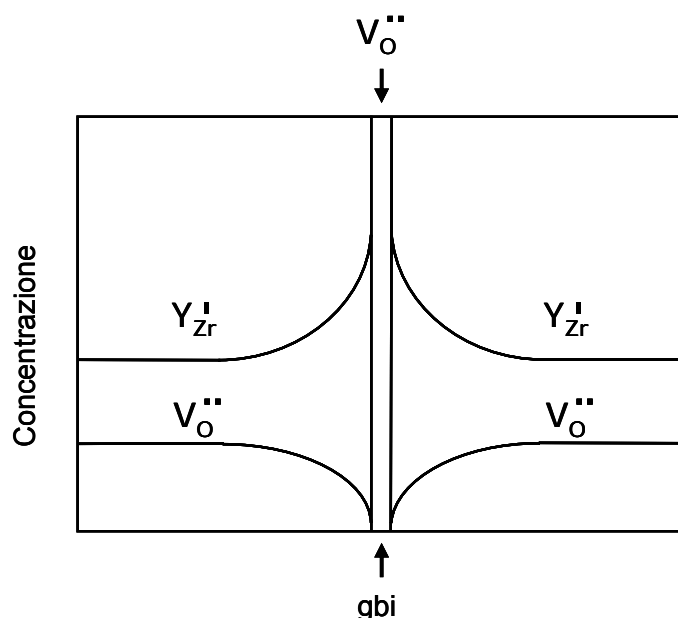


Figura 4.7: Distribuzione dei difetti nell'interfaccia a bordo grano (gbi, grain boundary interface), e negli strati carichi adiacenti [8]

Il bordo di grano è caratterizzato dunque da un *core* di carica positiva piuttosto intensa ed una regione di carica negativa, che si estende fino a diversi nanometri dall'interfaccia [12]. La carica positiva riduce il ruolo del *core* come centro di intrappolamento di positroni, mentre gli strati di carica negativa (data la bassa concentrazione di vacanze di ossigeno e l'alta concentrazione di ioni di ittrio) costituiscono una probabile regione di intrappolamento.

In uno studio sulla zirconia YTZP, Guo [13] ha calcolato l'andamento della concentrazione delle vacanze di ossigeno nelle regioni di carica spaziale negativa in funzione della dimensione del grano (Figura 4.8).

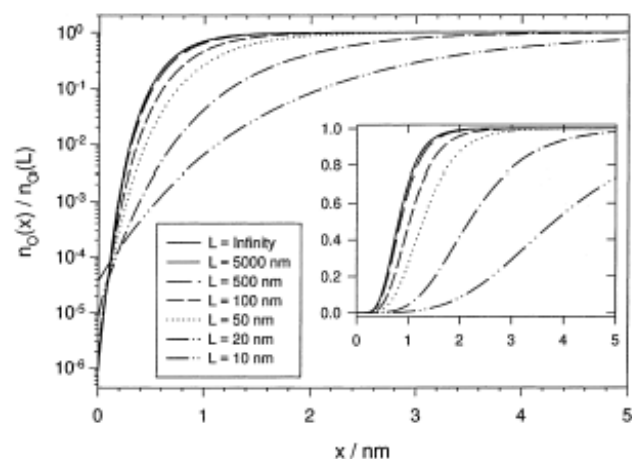


Figura 4.8: Andamento della concentrazione delle vacanze di ossigeno nella regione carica a bordo grano per diverse dimensioni del grano. Sono indicate sia la scala lineare che quella logaritmica [13].

Le valutazioni indicano che la concentrazione di difetti V_o^{**} diminuisce con la dimensione del grano, e che la variazione rimane limitata passando dall'infinito (per un monocristallo) fino a circa 100 nm, mentre diventa più significativa per un'ulteriore diminuzione della dimensione cristallina. Una minor concentrazione di difetti carichi positivamente favorisce l'intrappolamento dei positroni e l'annichilazione al bordo di grano. Guo ha osservato [13] che gli effetti sull'intrappolamento negli starti carichi, sono relativamente significativi per variazioni delle dimensioni dei grani tra circa 50 a 100 nm, e diventa meno significativa al di sopra dei 100 nm e fino a circa 700 nm.

Nel presente caso si può affermare che la diminuzione della dimensione dei cristalliti presenti nei detriti, che si trovano in strati fortemente compattati sulle tracce di usura dei campioni testati a 0,3 e 0,7 m/s, incrementa l'intrappolamento nelle regioni di carica spaziale a bordo grano, e che la riduzione dei tempi di vita media $\bar{\tau}_{usura}$ rispetto a $\bar{\tau}_{t.q.}$ è dovuta alla presenza, in tale regione, di centri di intrappolamento Y'_{Zr} con maggiore densità elettronica rispetto agli atomi della zirconia.

Per quanto riguarda i campioni testati a velocità di 1,0 m/s, i valori ridotti dell'usura osservata per i due tipi di campioni, sono stati spiegati tenendo conto delle caratteristiche morfologiche delle tracce di usura. In particolare, a causa della velocità di rotazione relativamente alta, 1,0 m/s, lo shock termico a cui è soggetta la traccia nei punti di contatto pin-disco, è piuttosto basso, e pur formandosi delle cricche, non si ramificano in maniera tale da causare una elevata perdita di materiale [2] (Figura 4.9 a)). Ciò fa sì che

pochi detriti rimangono intrappolati (Figura 4.9 b)) e sulla superficie usurata, è stata determinata la presenza di una certa quantità di fase monoclina, la cui formazione è stata favorita dagli stress dovuti alle prove di usura.

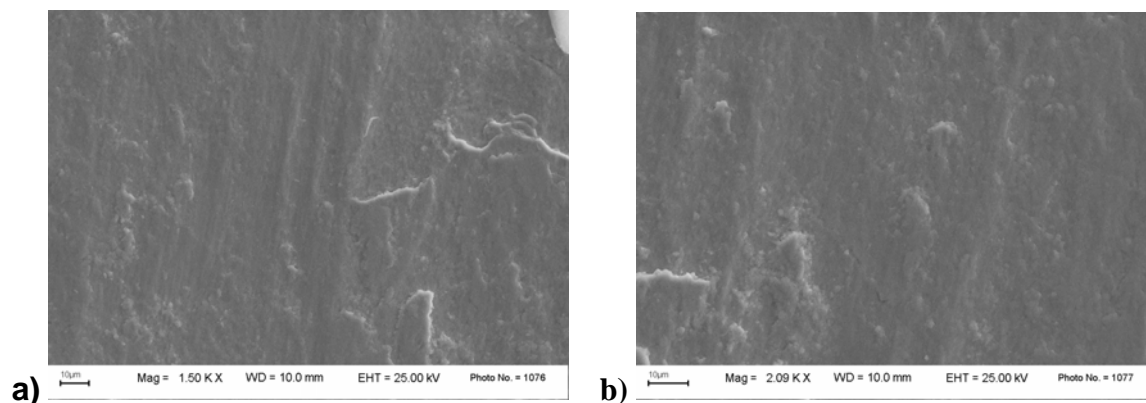


Figura 4.9: Micrografia SEM SEI delle superficie usurata del disco in zirconia, B, testato a 1,0 m/s. a) si osserva una superficie piuttosto liscia, e b) maggiori ingrandimenti mostrano l'assenza di detriti.

Tali considerazioni sono in buon accordo con i risultati delle misure PALS che per i campioni provati a 1,0 m/s, mostrano per le superfici usurate valori di $\overline{\tau}_{usura}$ più alti rispetto a quelli di $\overline{\tau}_{t.q.}$ delle superfici tal quale. Studi eseguiti sulla zirconia stabilizzata con ceria (Ce-TZP) [14] hanno evidenziato che sia i risultati relativi al parametro S del picco di allargamento Doppler, che quelli relativi ai tempi di vita indicano che la trasformazione $t - m$ causa una variazione dello stato elettronico nel cristallo di Ce-TZP. È evidente che esiste una relazione tra i parametri di annichilazione dei positroni e la trasformazione martensitica della zirconia Ce-TZP. Si può vedere (Figura 4.10) che il tempo di vita medio nella fase m ha valori più alti rispetto a quelli della fase t , e cioè la densità elettronica nella fase t è più alta rispetto a quella della fase m . [14]. I risultati dimostrano anche che il tempo di vita medio è maggiormente suscettibile allo stato iniziale della trasformazione $t - m$. Le conclusioni valide per Ce-TZP si possono attribuire ai campioni di 3Y-TZP, perché i materiali hanno microstrutture molto simili tra loro. Per cui l'aumento del tempo di vita medio misurato è relazionabile all'aumento della frazione di fase monoclina in seguito ai test tribologici.

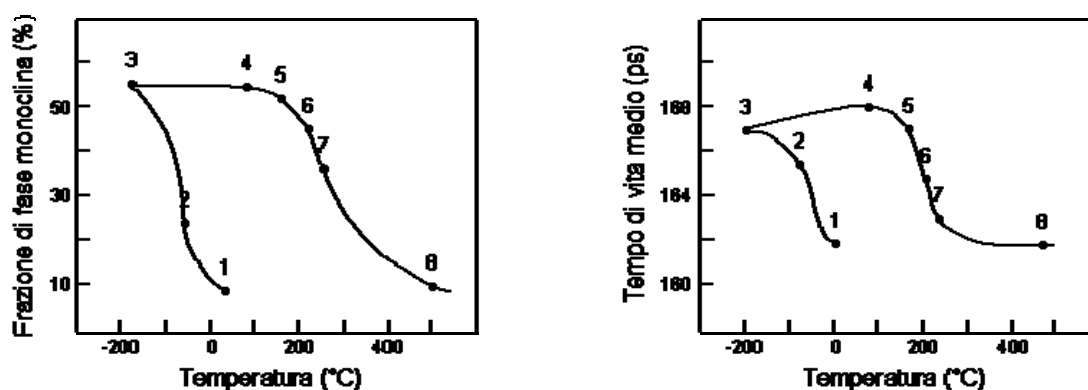


Figura 4.10: Frazione di fase monoclina in Ce-TZP in funzione della temperatura (a sinistra) e tempo di vita medio dei positroni in funzione della temperatura (a destra) [15].

4.3 Conclusioni

I risultati delle misure di Spettroscopia Positronica PALS hanno evidenziato variazioni microstrutturali causate dai complessi meccanismi di usura che hanno agito sulla superficie dei campioni. L'andamento dei valori dei tempi di vita media dei positroni si sono rivelati in accordo con i risultati di analisi diffrattometriche e morfologiche.

In particolare i dati spettroscopici sono stati correlati ai cambiamenti di equilibrio dei difetti carichi legati alla variazione della dimensione del grano e alla trasformazione tetragonale - monoclina indotta da stress durante le prove di usura.

L'andamento del tempo di vita medio è in accordo con i risultati dei test tribologici e si sono potute trarre le seguenti conclusioni:

- valori di $\bar{\tau}_{usura}$ più bassi rispetto a quelli di $\bar{\tau}_{t.q.}$, per campioni sottoposti a prove di usura a velocità 0,3 e 0,7 m/s, sono dovuti ad un aumento nella presenza, negli strati carichi negativamente, di centri di intrappolamento Y'_{Zr} con una maggiore densità elettronica rispetto agli atomi di zirconia.
- valori di $\bar{\tau}_{usura}$ più alti rispetto a quelli di $\bar{\tau}_{t.q.}$, per campioni testati a velocità di 1 m/s, possono essere dovuti ad un aumento nella frazione di fase monoclina sulla superficie usurata.

Questi risultati indicano come variazioni negli spettri dei tempi di vita dei positroni possano essere messi in relazione sia con l'evoluzione dei difetti di punto che con la

trasformazione di fase della zirconia, ed evidenziano la sensibilità dei parametri spettroscopici ai cambiamenti microstrutturali dei materiali ceramici in esame.

Bibliografia

- [1] J. Wang and R. Stevens, *Ceramic International*, 15 (1989) 15-20
- [2] Tucci, A. and Esposito, L. "Microstructure and tribological properties of ZrO₂ ceramics", *Wear*, 172 [2], 111-119, (1994).
- [3] Y. Yagi, "Analysis of Zirconia Sintering Process by Using Positron Annihilation Lifetime Measurement", master thesis of the university of Tokyo, (1999).
- [4] P. Kirkegaard, e M. Eldrup, "Positronfit: a versatile program for analysing positron lifetime spectra", *Computer Physics Communications*, 3, 240-255, (1972).
- [5] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada e H. Arashi, "Raman Microprobe Spectroscopic Studies on Thermal Shock Fracture of ZrO₂-Based Ceramics", *J. Mater. Sci. Letters*, 8, 638-640, (1989).
- [6] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo e M. Shimada, "Grain Size Dependence of Thermal Shock Resistance of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2523-2525, (1990).
- [7] Y. Yagi, S. Hirano, M. Miyayama e Y Ujihira, "Estimation of zirconia sintering behavior by positron annihilation lifetime measurement", *Mater. Sci. Forum*, 255, 433-435, (1997).
- [8] X. Guo, "Plausible role of point defects in the solid-state sintering Yttria-stabilized zirconia: a positron annihilation study", *Journal of Material Science Letters*, 15, 2017-2019, (1996).
- [9] Z. Wang, Z.Q. Chen, J. Zhu, S.J. Wang e X. Guo, "Evidence of defect associates in yttrium-stabilized zirconia. Radiat", *Radiat. Phys. Chem.*, 58, 697-701, (2000).

- [10] X. Guo e R.-Z. Yuan, “On the grain boundaries of the ZrO_2 -based solid electrolyte”, *Solid State Ionic*, 80, 159-166, (1995).
- [11] F.A. Kröger, “Chemistry of Imperfect Crystals”, North Holland, Amsterdam, 2, (1974).
- [12] J.E. Garay, S.C. Glade, P. Asoka-Kumar, U. Anselmi-Tamburini e Z.A. Munir, “Evidence of defect associates in yttrium-stabilized zirconia”, *Journal of Applied Physics*, 99, 024313-1-024313-7, (2006).
- [13] X. Guo, “Size dependent grain-boundary conductivity in doped zirconia”, *Computational Materials Science*, 20, 168-176, (2001).
- [14] X.L. Zhe, B. Li, S.H. Zhang e T.M. Wang, “Positron annihilation characterization of reversible martensitic transformation in Ce-TZP ceramics”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 137, 9-12, (1993).
- [15] A. Tucci e L. Esposito, “Microstructure and tribological properties of ZrO_2 ceramics”, *Wear*, 172, 111-119, (1994).
- [16] X.L. Zhe, B. Li, S.H. Zhang e T.M. Wang, “Positron annihilation characterization of reversible martensitic transformation in Ce-TZP ceramics”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 137, 9-12, (1993).

CAPITOLO 5

PROCESSAMENTO DI MATERIALI LAMINATI PER LO STUDIO DI TENSIONI RESIDUE

5.1 Progettazione dei laminati in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Lo scopo della presente parte sperimentale è stata la messa a punto di materiali che contenessero strati in allumina caratterizzati da tensioni residue controllate, da valutare mediante le tecniche di spettroscopia positronica.

A tal fine sono stati progettati materiali laminati con struttura simmetrica a tre strati: i due esterni in allumina e lo strato intermedio costituito da un composito particellato in allumina-zirconia.

Sono stati realizzati due tipi di laminati, distinti per il tipo di zirconia aggiunta all'allumina nello strato intermedio, rispettivamente in fase monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) ed in fase tetragonale stabilizzata con ittria al 3%mol ($t\text{-ZrO}_2$). Le differenze nei coefficienti di espansione termica degli strati e le variazioni volumetriche legate alla trasformazione tetragonale-monoclinica della zirconia, generano, nel sistema laminato, tensionamenti residui in seguito a sinterizzazione. Le due serie di materiali sono caratterizzate rispettivamente da stress di trazione e di compressione negli strati esterni in allumina.

Una progettazione opportuna della geometria e della composizione dei campioni ne ha consentito l'indagine mediante tecniche spettroscopia PALS e CDB. Lo spessore degli strati è stato scelto in maniera che l'annichilazione dei positroni avvenisse tutta e solo negli strati esterni in allumina e restituisse un'informazioni relativa ad una regione sufficientemente tensionata e lontana dall'interfaccia con lo strato intermedio. Un rapporto di 1:10 tra gli spessori degli strati, ha consentito di ottenere tensioni residue apprezzabili negli strati esterni e trascurabili in quello interno. Tenendo presente che la

densità dell'allumina è di 4g/cm^3 e che un positrone viene emesso con energia massima $E_{\beta\text{max}}=0,54\text{MeV}$, in base alla (3.17) il coefficiente di assorbimento è dato da:

$$\alpha \approx 16 \frac{\rho}{E_{\beta\text{max}}^{1.4}} = 151,65\text{cm}^{-1} \quad (5.1)$$

e la profondità di penetrazione dei positroni in allumina risulta pari a circa $198\ \mu\text{m}$. È stato quindi stabilito uno spessore di $400\ \mu\text{m}$ per gli strati esterni (circa il doppio della profondità di penetrazione), e di $4\ \text{mm}$ per quello interno (vedi Figura 5.1).

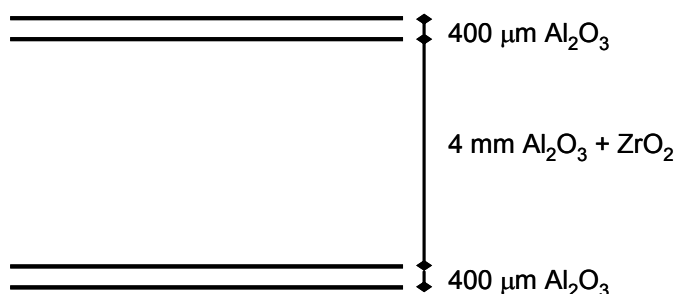


Figura 5.1: rappresentazione schematica della struttura dei campioni laminati

Poiché un diverso contenuto in zirconia produce stati di trazione - compressione differenti, al fine di testare la sensibilità dei parametri spettroscopici alle variazioni in intensità delle tensioni residue in allumina, è stata variata la percentuale in volume di zirconia dispersa in allumina, realizzando due serie di campioni, rispettivamente con m-ZrO₂ nel range tra 0 e 30%vol e t-ZrO₂ nel range tra 0 e 50%vol (vedi Tabella 5.1). Le percentuali sono state scelte in maniera da produrre variazioni apprezzabili dei tensionamenti.

tipo di ZrO ₂	%vol ZrO ₂				
	m-ZrO ₂	5	10	15	20
t-ZrO ₂	30		40		50

Tabella 5.1: valori delle percentuali in volume di zirconia dispersa in allumina, rispettivamente in fase monoclinica e tetragonale stabilizzata con ittria per le due serie di laminati

5.2 Formatura dei campioni laminati

I campioni laminati sono stati realizzati mediante la tecnica dello *colaggio*, scelta per la sua versatilità e per la possibilità di mantenere un buon controllo dello spessore degli strati.

5.2.1 Tecnica del colaggio

Il *colaggio* di sospensioni (*slip casting*) è una delle più antiche tecniche di processamento dei materiali ceramici. È stato il metodo più comune per la produzione di oggetti ornamentali e stoviglie a partire da sospensioni argillose, ed è il metodo più comune per la produzione di sanitari, componenti di macchine termiche e crogioli refrattari.

L'applicazione del colaggio di sospensioni in materiali non argillosi risale al 1910, e si è concentrata principalmente su materiali ossidi (come allumina e zirconia).

Nello *slip casting*, una sospensione stabile di polvere ceramica in un liquido (solitamente acqua), viene versata in uno stampo poroso che assorbe il liquido per azione capillare lasciando uno strato di solido di particelle compatto.

La Figura 5.2 mostra i passaggi principali del processo:

- Si prepara la sospensione, detta *barbottina*.
- Si versa la *barbottina* in uno stampo poroso, (gesso o materiali polimerici organici) che permette alla porzione liquida della sospensione di essere parzialmente assorbita dallo stampo. L'assorbimento della porzione liquida della *barbottina*, causa la formazione di uno strato di materiale semiindurito sulla superficie dello stampo.
- Rimozione della *barbottina* in eccesso dalla cavità, una volta formato uno spessore sufficiente sulla parete dello stampo. Si parla di colaggio per drenaggio. In alternativa si può ottenere un componente “pieno”, lasciando avvenire il colaggio fino a che l'intera cavità dello stampo viene riempita. Si parla di colata solida [1].
- Una volta che il materiale sia sufficientemente secco da possedere una resistenza meccanica adeguata da consentire l'estrazione, si rimuove il pezzo dallo stampo.

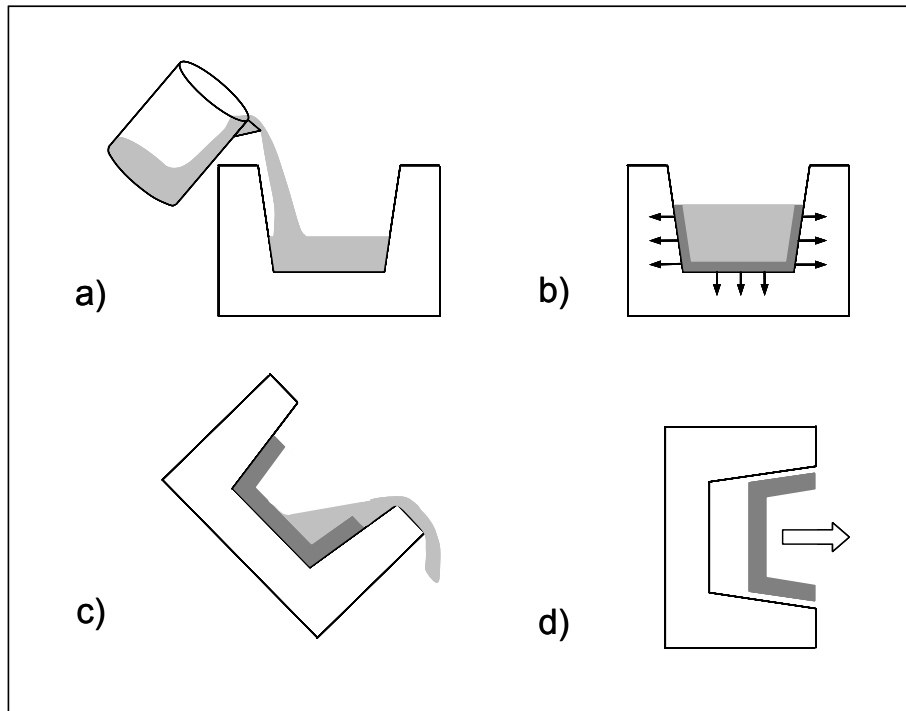


Figura 5.2: Rappresentazione schematica dei passaggi principali del colaggio: a) della barbotina in uno stampo poroso, b) formazione di uno strato di materiale semiindurito sulla superficie dello stampo per drenaggio, c) rimozione della barbotina in eccesso dalla cavità, d) rimozione del pezzo consolidato dallo stampo.

Il pezzo in verde così ottenuto è pronto per essere sinterizzato, così da raggiungere la microstruttura e le proprietà richieste.

La tecnica del colaggio presenta numerosi vantaggi: consente la realizzazione di forme complesse attraverso opportuna progettazione dello stampo, un'elevata omogeneità del materiale ottenuto, il controllo dello spessore dei pezzi, è un processo piuttosto economico.

Variazioni del processo di colaggio sono il colaggio in pressione e sotto vuoto [1].

5.2.2 *Cinetica di colaggio*

Per ciò che riguarda il processo di drenaggio, sono stati sviluppati vari modelli, sia basati su osservazioni empiriche, che teoriche. Secondo la teoria di Hind [2], i fattori che controllano la velocità di crescita dello spessore del materiale sulle pareti dello stampo, sono:

- la permeabilità dello strato colato;
- la densità della sospensione;
- la capacità di assorbimento dello stampo.

Mantenendo costanti tali fattori, la velocità di formazione dello strato è funzione della radice quadrata del tempo. Considerando il colaggio come un processo di diffusione, è stato dimostrato sperimentalmente [3] che il fattore più determinante nella velocità di crescita dello strato, è la permeabilità dello strato formato, che è lineare rispetto alla radice quadrata del tempo. In base alla teoria del filtraggio colloidale [4], lo spessore delle pareti solide che si formano nello stampo, è legato al tempo di colaggio mediante una relazione quadratica:

$$e^2 = \frac{2Ct}{\eta} \quad (5.2)$$

dove e è lo spessore del compatto, η è la viscosità della sospensione e C è una costante di proporzionalità, che dipende dalle caratteristiche dello stampo (permeabilità e pressione capillare) e dello strato consolidato (porosità, permeabilità, ecc...), dalla frazione in volume del solido della sospensione e dallo spessore dello strato di materiale semiindurito. Un modello matematico sviluppato per il processo di colaggio [5], ha dimostrato che l'andamento del processo è indipendente dalla forma dello stampo.

5.3 Preparazione delle sospensioni

Per la realizzazione dei campioni laminati sono state utilizzate come polveri iniziali, α -Al₂O₃ (Condea AHPA 0.5, USA), indicata con A₁, e ZrO₂ pura in fase monoclina (TZ-O TOSOH, Japan), indicata con MZ, e α -Al₂O₃ (Condea HPA 0,5, USA), indicata con A₂, e ZrO₂ in fase tetragonale stabilizzata con ittria al 3% (TZ-3YS TOSOH, Japan), indicata con TZ. Le caratteristiche principali sono riportate in Tabella 5.2.

Si può osservare che le proprietà delle allumine A₁ e A₂, sono del tutto simili ai fini dello studio da condurre e pertanto in seguito verranno denotate indistintamente con la sigla A.

Sono stati denominati con A-A(MZ)_{x%vol} i laminati della serie in allumina – zirconia monoclina, e con A-A(TZ)_{x%vol}, quelli della serie in allumina – zirconia tetragonale.

Polvere	A ₁	MZ	A ₂	TZ
Composizione chimica	>99,9% Al ₂ O ₃	99,9% ZrO ₂	>99,9% Al ₂ O ₃	99,9% ZrO ₂
d ₅₀ (μm)	0,3	0,3	0,4	0,4
Area superficiale (m ² /g)	7,0	14,0	9,0	6,7
Densità (g/cm ³)	3,96	5,88	3,96	6,05

Tabella 5.2: Caratteristiche chimico-fisiche delle polveri usate per la preparazione dei laminati.

Sono state preparate sospensioni contenenti il 38% in volume di solido disperso in acqua distillata e lo 0,8% del peso del solido di un dispersante polielettrolita (Duramax D-3005, Rohm & Haas, USA). L'elevato contenuto in solido, corrispondente ad una percentuale in peso superiore al 70% è necessaria per di ottenere buoni compatti con elevate densità del verde, pur garantendo una buona omogeneità e dispersione delle polveri ed una buona fluidità della barbotina. La percentuale del dispersante è stata scelta perché studi preliminari [6, 7] avevano evidenziato una stabilità ottimale delle sospensioni contenenti dispersante in tale quantitativo.

Le sospensioni per il set di laminati A-A(MZ)_{x%vol}, sono state omogeneizzate mediante ultrasuoni (sonda UP400S, Hielscher, 400W, 24kHz) per un minuto, agitazione magnetica per due ore, e di nuovo ultrasuoni per un minuto. Per i laminati A-A(TZ)_{x%vol}, l'omogeneizzazione della barbotina ha previsto l'utilizzo di un mulino centrifugo per mezz'ora, con giara e corpi macinanti in zirconia. Per ottimizzare l'effetto stabilizzante dell'elettrolita organico in acqua distillata, alla soluzione sono state aggiunte in successione prima le polveri di zirconia, e poi quelle di allumina, rappresentando quest'ultima il componente maggioritario.

5.4 Studio della cinetica di colaggio delle sospensioni

Per ottenere i campioni di laminati con la geometria desiderata, la fase di formatura è stata preceduta dallo studio della cinetica di colaggio delle singole sospensioni.

In base alla equazione (5.2) lo spessore delle pareti dei compatti dipende dal tempo di colaggio secondo una relazione del tipo:

$$e^2 = mt \tag{5.3}$$

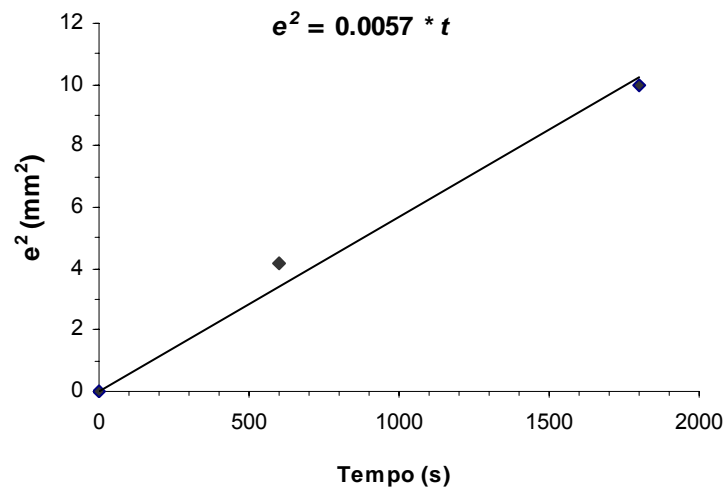
dove m è la costante di colaggio. Come si è visto, questa costante dipende da fattori variabili a seconda della sospensione utilizzata e delle condizioni di preparazione, che non si possono stimare a priori, e pertanto va determinata di volta in volta per ciascuna barbottina e per lo specifico uso. Noto m , è possibile conoscere la cinetica di colaggio e quindi individuare le condizioni per uno stretto controllo dimensionale dei singoli strati colati. Per ciascuna tipologia di barbottina, sono state eseguite prove di colaggio con differenti tipi di drenaggio. Le misure degli spessori, corrispondenti a tempi di colaggio noti, sono state fittate sulla base dell'equazione (5.3), come riportato in Figura 5.3 e 5.4.

I risultati ottenuti dai best fit per le costanti m delle sospensioni A_1 , A_2 , $A_1(MZ)_{30\%vol}$ e $A_2(TZ)_{50\%vol}$ sono riportati in Tabella 5.3, con i corrispondenti valori della costante k dell'equazione:

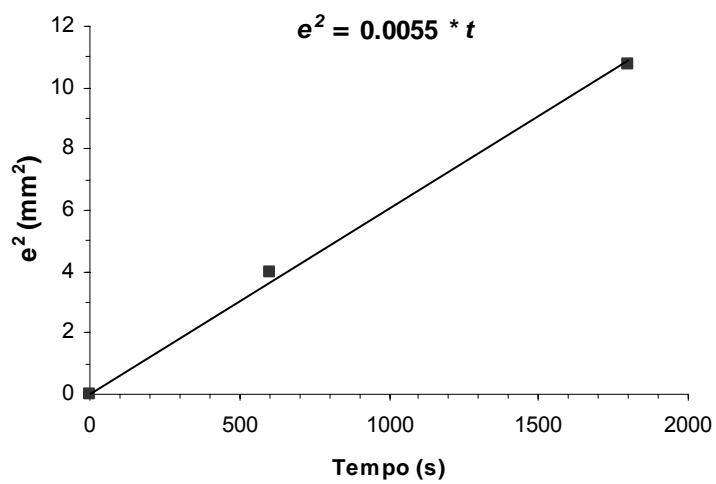
$$e = k\sqrt{t} \quad , \quad k = \sqrt{m} \tag{5.4}$$

Gli spessori sono stati misurati mediante uno spessimetro con precisione al centesimo di millimetro e sono il risultato della media di 8 misure campionate sull'intera superficie dei campioni in verde.

Occorre osservare che i valori calcolati per le barbottine in allumina-zirconia sono quelli relativi ai compositi con maggior contenuto di zirconia, assunti come rappresentativi di tutti i compositi, non essendo necessaria ai fini del presente studio una estrema precisione nello spessore dello strato intermedio.

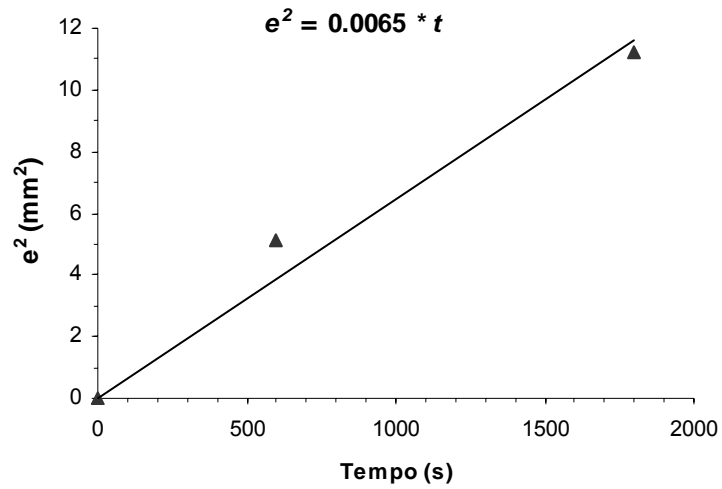


a)

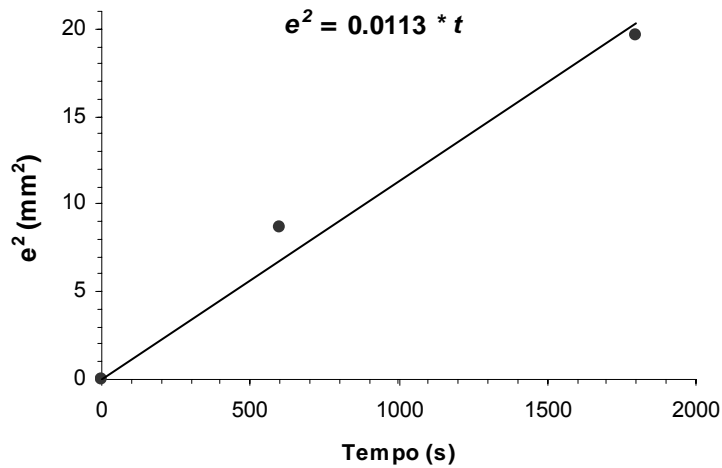


b)

Figura 5.3: Spessore al quadrato dei campioni monolitici in verde in funzione del tempo di colaggio delle barbotine a) A_1 e b) $A_1(\text{MZ})_{30\% \text{vol}}$. La linea retta rappresenta il risultato del best fit.



a)



b)

Figura 5.4: Spessore al quadrato dei campioni monolitici in verde in funzione del tempo di collaggio delle barbotine a) A₂ e b) A₂(TZ)_{50%vol}. La linea retta rappresenta il risultato del best fit.

Barbottina	A ₁	A ₁ (MZ) _{30%vol}	A ₂	A ₂ (TZ) _{50%vol}
<i>m</i> (mm ² /sec)	0,0057	0,0055	0,0055	0,0112
<i>k</i> (mm/sec ^{1/2})	0,0754	0,0743	0,0804	0,1061

Tabella 5.3: Valori delle costanti *m* e *k* ottenuti dai best fit degli spessori misurati in funzione dei tempi di collaggio

5.4.1 Colaggio dei materiali laminati

Una volta determinate le curve di cinetica per i campioni monolitici, sono state realizzate le strutture laminate mediante colaggi successivi delle sospensioni di allumina e allumina-zirconia, utilizzando lo stesso stampo e con i tempi di colaggio prestabiliti fino ad ottenere le strutture laminate a tre strati progettate. I tempi e i corrispondenti spessori sono stati rappresentati graficamente nelle Figure 5.5 e 5.6.

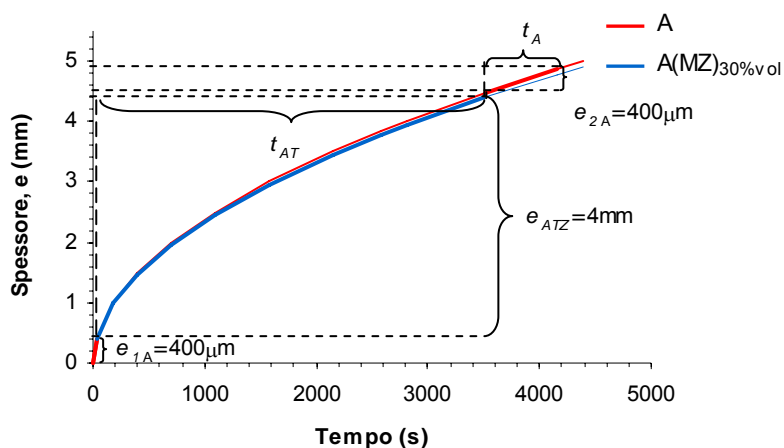


Figura 5.5: Curve della cinetica di A_1 e $A_1(MZ)_{30\%vol}$ e rappresentazione dei tempi previsti per ottenere gli spessori desiderati

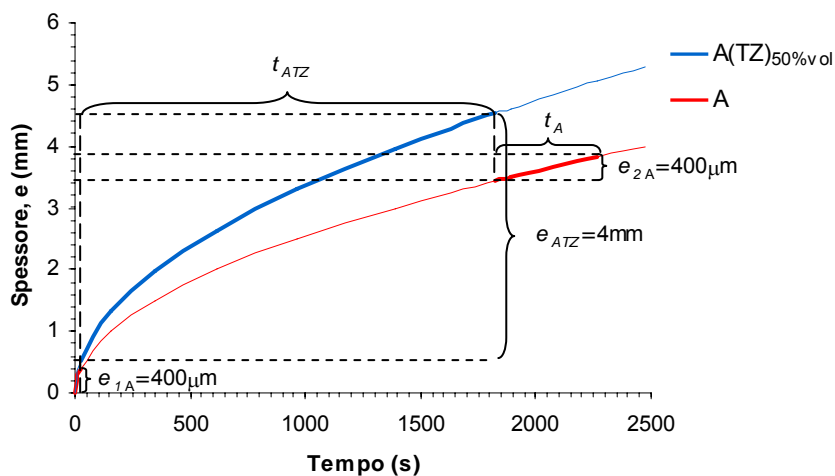


Figura 5.6: Curve della cinetica di A_2 e $A_2(TZ)_{50\%vol}$ e rappresentazione dei tempi previsti per ottenere gli spessori desiderati

Per formare il primo strato in allumina di spessore 400 μm è stato stabilito il tempo di colaggio secondo la cinetica dell'allumina (curva in rosso in Figura 5.5 e 5.6); successivamente, all'istante fissato, è stata rimossa la barbotina in eccesso dallo stampo e, sullo stato di allumina già formato, è stata versata la sospensione di allumina-zirconia per formare lo strato intermedio del laminato. È stata utilizzata la stessa metodologia per tutte le percentuali di allumina – zirconia, rispettivamente, per ciascun set di campioni, $A(\text{MZ})_{x\%vol}$ e $A(\text{TZ})_{x\%vol}$. Trascorso il tempo necessario per ottenere lo spessore desiderato di 4 mm (seguendo la curva in azzurro in Figura 5.5 e 5.6) è stata ripetuta la procedura precedente rimuovendo la barbotina e colando in successione la sospensione di allumina per formare il terzo ed ultimo strato di spessore 400 μm . Nelle Figure 5.5 e 5.6 sono stati indicati con t_A , t_{AMZ} e t_{ATZ} rispettivamente gli intervalli di tempo corrispondenti agli spessori desiderati di allumina, $A(\text{MZ})_{x\%vol}$ e $A(\text{TZ})_{x\%vol}$, indicati con e_A , e_{AMZ} e e_{ATZ} .

I laminati così formati sono stati fatti essiccare in aria per 24 ore, rimossi ed essiccati per altre 24 ore, sempre in aria.

Sono stati così ottenute due serie di compatti multistrato delle dimensioni di $7 \times 7 \text{cm}^2$ distinti per la composizione dello stato intermedio, e comprendenti rispettivamente:

- un monolitico in allumina pura e cinque laminati A- $A(\text{MZ})_{x\%vol}$, $x = 5, 10, 15, 20, 30$
- un monolitico in allumina pura e tre laminati A- $A(\text{TZ})_{x\%vol}$, $x = 30, 40, 50$

5.5 Sinterizzazione e tensioni residue

I campioni laminati sono stati presinterizzati in aria alla temperatura di 900°C per un'ora (rampa di salita $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e discesa $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 40°C), in maniera tale da acquisire una consistenza sufficiente da poter essere lavorati meccanicamente. Con una seghetto sono stati ricavati provini di dimensioni di circa $1 \times 1 \text{cm}^2$ e di circa $1,5 \times 1,5 \text{cm}^2$. I primi sono stati utilizzati per lo studio morfologico tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), ed i secondi per misure di spettroscopia positronica. I pezzi ottenuti sono stati sinterizzati in aria a 1550°C per 2 ore (rampa di salita $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e discesa $5^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 40°C).

Per uniformare le condizioni di sinterizzazione i provini appartenenti alla stessa serie sono stati sinterizzati contemporaneamente e sono stati schermati con lastre in allumina in modo da omogeneizzare la temperatura e ridurre gli effetti legati alla differente collocazione dei campioni nel forno.

È stata valutata la densità dei campioni sinterizzati, mediante il metodo di Archimede è risultata pari a circa il 98% della densità teorica per tutti i campioni.

Ai meccanismi che si verificano in fase di sinterizzazione è dovuta la comparsa di tensionamenti residui all'interno nei campioni laminati. In questa fase i materiali, che densificano in fase solida, si ritirano per effetto della formazione di “colli” tra le particelle e per crescita dei grani con eliminazione dei vuoti. Le contrazioni volumetriche dei materiali che compongono il laminato, diverse a seconda della tipologia di materiale, danno luogo a stati di trazione – compressione che dipendono dalla composizione e dalle proprietà degli strati adiacenti.

La natura dei tensionamenti residui è principalmente legata alla differenza nei rispettivi coefficienti di espansione termica ($\alpha_{Al_2O_3} < \alpha_{t-ZrO_2}$ e $\alpha_{Al_2O_3} > \alpha_{m-ZrO_2}$). Inoltre per la presenza di zirconia, si ha, in aggiunta, un'espansione volumetrica dovuta alla trasformazione di fase tetragonale - monoclina.

Gli studi condotti sul ciclo di sinterizzazione di campioni monolitici in allumina e compositi in allumina - zirconia monoclina (AMZ) e allumina-zirconia tetragonale stabilizzata con ittria (ATZ), hanno rivelato che le differenze più significative negli andamenti delle curve dilatometriche si hanno in corrispondenza della fase di raffreddamento [9]. In particolare, mentre l'allumina pura e la ATZ contraggono in maniera lineare al diminuire della temperatura, per la AMZ si osserva una dilatazione in corrispondenza della temperatura di trasformazione da tetragonale a monoclina, dovuta all'espansione della zirconia pura contenuta nella matrice di allumina [1, 8] (vedi Figure 5.7 e 5.8). Nella curva della AMZ in Figura 5.8 si possono distinguere due regioni in base ad un aumento della pendenza, per cui si può osservare una riduzione del coefficiente di espansione termica [6].

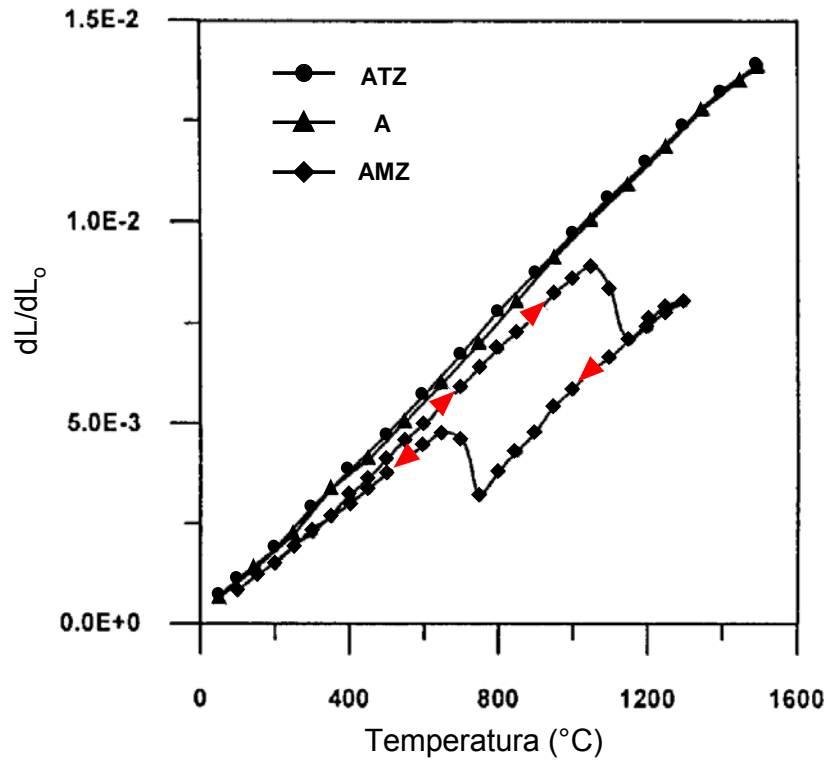


Figura 5.7: Curve dilatometriche della fase di raffreddamento dei compatti monolitici in Al_2O_3 (A) e $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{vol. m-ZrO}_2$ (AMZ), e dell'intero ciclo di sinterizzazione (segendo il verso della freccia, in rosso) di $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{vol. 3Y-TZP}$ [8].

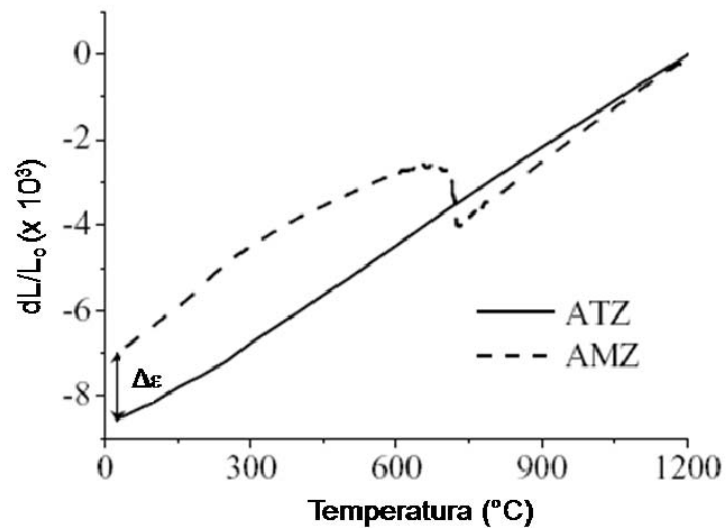


Figura 5.8: Curve dilatometriche in fase di raffreddamento dei materiali monolitici in $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{t-ZrO}_2$ (ATZ) e $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{m-ZrO}_2$ (AMZ), a partire dalla temperatura di 1200°C [2]. I valori degli sforzi sono stati traslati a zero per ottenere la differenza totale degli sforzi $\Delta\varepsilon$ a temperatura ambiente.

Ai fini del presente studio è sufficiente affermare che, essendo il coefficiente di espansione termica dell'allumina maggiore rispetto a quello della zirconia monoclina [10] e minore rispetto a quello della zirconia tetragonale stabilizzata con ittria [11, 12] (vedi Tabella 5.4), risulta [15]:

$$\alpha_{Al_2O_3} < \alpha_{A(TZ)_{x\%vol}} \quad \text{e} \quad \alpha_{Al_2O_3} > \alpha_{A(MZ)_{x\%vol}} \quad (5.4)$$

La differenza tra i coefficienti di espansione termica di $A(MZ)_{x\%vol}$ e $A(TZ)_{x\%vol}$ e quello dell'allumina, sarà tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto di zirconia [10].

$\alpha_{Al_2O_3} (x 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_{m-ZrO_2} (x 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_{3Y-TZP} (x 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$
7,99 – 8,3 [10, 13]	5,32 [10]	10,4 [11, 12]

Tabella 5.4: Coefficienti di espansione termica di Al_2O_3 , $m-ZrO_2$ e 3Y-TZP. Quello della zirconia monoclina si riferisce alla fase successiva alla trasformazione durante il raffreddamento.

A tal proposito è utile osservare che la differenza nelle pendenze delle curve dilatometriche di A ed ATZ in Figura 5.7, non è evidente, dato il basso contenuto di zirconia (15%vol), e che nel presente studio la percentuale minima di zirconia tetragonale aggiunta (30%vol) è stata scelta opportunamente al fine di ottenere differenze apprezzabili.

Durante la fase di raffreddamento dello stadio di sinterizzazione, gli strati che compongono i campioni laminati, sperimentano variazioni volumetriche diverse, ma essendo uniti tra loro, non possono avere cambi dimensionali differenti. Di conseguenza gli strati che contrarrebbero maggiormente rimarranno sottoposti a trazione, gli altri a compressione. Gli stati di trazione – compressione prodotto nei campioni realizzati sono rappresentati in Figura 5.9, che schematizza i seguenti meccanismi:

- nei laminati $A-A(MZ)_{x\%vol}$ gli strati in allumina tendono a contrarsi e quello in allumina-zirconia ad espandersi; pertanto gli strati esterni saranno soggetti a trazione e quello interno a compressione
- nei laminati $A-A(TZ)_{x\%vol}$, lo strato in allumina – zirconia che tenderebbe a contrarsi maggiormente, rimane in trazione, e quelli esterni in allumina in compressione.

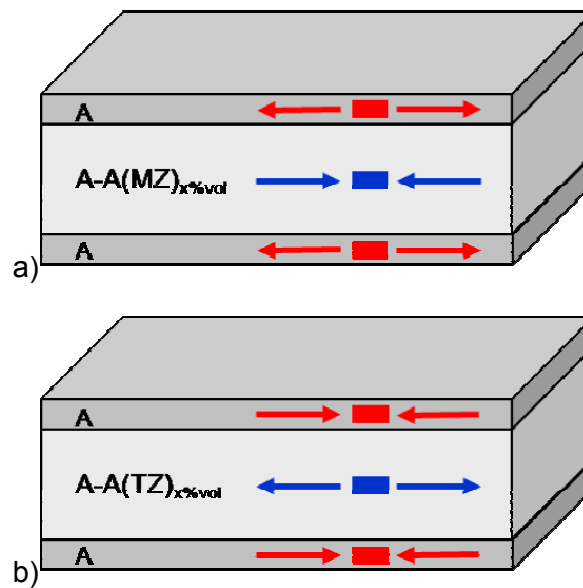


Figura 5.9: rappresentazione schematica degli stati di trazione compressione nelle due serie di laminati: a) $A-A(MZ)_{x\%vol}$ e b) $A-A(TZ)_{x\%vol}$

Bibliografia

- [1] W.F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering", seconda edizione, McGraw-Hill Publishing Company, New York, (1990).
- [2] S.R. Hind, "Study of factors involved in slip casting", Trans. Ceram. Soc., 22, 90-104, (1923).
- [3] E. Deeg, "Die Scherbebuild beim schilcher-giessprozess als diffusionsproblem", Ber. Deut. Keram. Ges., 30, (1953).
- [4] T.M. Tiller e C. Tsai, "Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting", J. Am. Ceram. Soc., 69, 882-7, (1986).
- [5] B. Kostić, D. Kićević M. Gašić, "Mathematical modelling of ceramic slip-casting", Int. Ceram., 16, 281-284, (1990).
- [6] R. Bermejo, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, L. Llanes, "Tensiones residuales en cerámicas multicapa de $Al_2O_3-ZrO_2$:naturaleza, evaluación y consecuencias sobre la integridad estructural", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid., 45, 352-357, (2006).
- [7] R. Bermejo, Y. Torres, A. J. Sanchez-Herencia, C. Baudin, M. Anglada and L. Llanes, "Fracture behaviour of an $Al_2O_3-ZrO_2$ multi-layered ceramic with residual

- stresses due to phase transformations”, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, 29, 71-78, (2006).
- [8] J.S. Moya, A.J. Sánchez-Herencia, J. Bartolomé e T. Tanimoto, "Elastic Modulus in Rigid Al₂O₃/ZrO₂ Layered Ceramics" *Scripta Mater.*, 37, 1095-103, (1997).
- [9] R. Bermejo, C. Baudín, R. Moreno, L. Llanes, A.J. Sánchez-Herencia, “Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers”, *Composites Science and Technology*, 67, 1930-1938, (2007).
- [10] G. Pontin, M.P. Rao, A.J. Sánchez-Herencia e F.F. Lange, “Laminar ceramics utilizing the zirconia tetragonal-to-monoclinic phase transformation to obtain a threshold strength”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 3041-48, (2002).
- [11] R.A. Haber e P.A. Smith, “Ceramics and Glasses”, *Engineered Materials Handbooks vol. 4*, ASM International, (1991).
- [12] M.L. Baucio, “Ceramics: Single Oxides”, in *ASM Engineering Materials Reference Book, Seconda Edizione*, ASM International, (1994).
- [13] R.G. Munro, “Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1919-1928, (1997).
- [14] H. Hayashia, T. Saitoua, N. Maruyamaa, H. Inabaa, K. Kawamurab e M. Mori “Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents”, *Solid State Ionics* 176, 613-619, (2005).
- [15] R. Bermejo, J. Pascual, T. Lube, R. Danzer, “Optimal strength and toughness of Al₂O₃-ZrO₂ laminates designed with external or internal compressive layers”, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1575-1583, (2008).

CAPITOLO 6

CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI LAMINATI

I materiali laminati realizzati sono stati caratterizzati mediante analisi morfologiche con la microscopia elettronica, misure di microindentazione, di nanoindentazione, e misure di spettroscopia positronica, al fine indagare gli effetti dei tensionamenti residui sulle proprietà microstrutturali degli strati in allumina ed in particolare la correlazione con i parametri spettroscopici.

6.1 Procedura sperimentale

Per indagare la composizione di fase sono state realizzate misure di diffrazione a raggi X con un diffrattometro Philips PW 3830, NL con radiazione Cu $K_{\alpha 1,2}$, che hanno indicato la presenza di α -Al₂O₃ e m-ZrO₂ monoclina nella serie di laminati A-A(MZ)_{x%vol} e di α -Al₂O₃ and t-ZrO₂ nei campioni di tipo A-A(TZ)_{x%vol}.

La microstruttura degli strati laminati è stata analizzata mediante l'osservazione al microscopio elettronico a scansione delle superfici lucidate delle sezioni trasversali dei campioni. Per entrambe le serie è stato utilizzato un SEM (rispettivamente Zeiss EVO 40 e Philips XL-30), dotato di spettrometro a dispersione di energia a raggi X, che ha consentito di realizzare la microanalisi chimica EDX.

La dimensione media dei grani è stata determinata mediante l'analisi di immagini di aree campionate delle sezioni. Essendo i grani arrotondati ed equiasiali, come parametro caratteristico, D , è stato utilizzato il diametro del cerchio con area uguale a quella del grano. I valori medi sono stati ottenuti dall'analisi di almeno 150 grani per ciascuna fase, utilizzando un software opportuno per l'analisi di immagine (Leica Qwin Imaging System).

Sono state eseguite misure di microdurezza mediante indentazione Vickers (microdurometro Zwick 3212, Germany per la prima serie e durometro Wolpert Wilson 930, USA per la seconda) applicando un carico di 49N a temperatura ambiente. Sono state realizzate serie di 5 indentazioni ad una distanza minima di circa 350 μm una dall'altra sulle sezioni trasversali degli strati intermedi dei laminati, in posizione centrale rispetto alle interfacce e lungo la direzione ad esse parallela. La microdurezza è stata valutata calcolando il rapporto fra il carico applicato perpendicolarmente mediante il penetratore e la superficie dell'impronta, mediante la relazione:

$$H_V = \frac{2P \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (6.1)$$

dove P indica il carico e d il valore medio delle diagonali dell'impronta prodotta dal penetratore Vickers, a forma di piramide retta a base quadrata con un angolo di 136° . Le dimensioni delle diagonali sono state misurate al microscopio ottico (Nikon Eclipse ME600) a 50 ingrandimenti

Misurando le cricche superficiali prodotte agli apici dell'impronta in seguito all'indentazione, è stata calcolata la tenacità a frattura mediante l'equazione di Anstis-Chantikul-Lawn-Marshall [1]. Nell'ipotesi che il sistema di cricche sia in equilibrio sia durante che successivamente al contatto del materiale con il penetratore, il fattore critico di intensificazione degli sforzi nel materiale si può esprimere mediante la relazione [2]:

$$K_{IC} = \delta \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (6.2)$$

che è l'equazione basica per determinare la tenacità a frattura e dove δ è una costante adimensionale e indipendente dal materiale, con un valore pari a 0,016 [2], E il modulo di Young, H la durezza del materiale, e c la dimensione delle cricche radiali che si propagano a partire dagli apici dell'impronta. Il valore di c , è stato calcolato come semilunghezza dell'intera estensione $2c$ della cricca intorno all'indentazione misurata al microscopio ottico, come mostrato in Figura 6.1. Per il modulo di Young sono stati presi in considerazione i dati riportati in bibliografia [3, 4] inerenti a misurazioni su compositi realizzati in condizioni sperimentali analoghe.

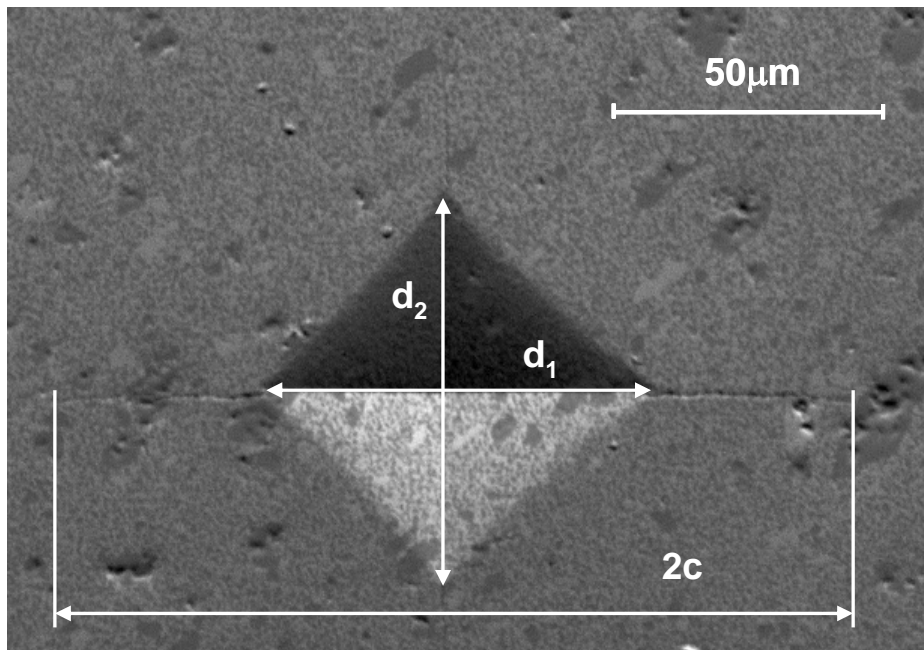


Figura 6.1: Micrografia al SEM di una indenzazione Vickers e misura della lunghezza delle cricche che si propagano dagli apici dell'impronta.

Sono state realizzate prove di nanoindentazione usando un penetratore Berkovich in un Nanoindenter IIs (MTS Systems, USA). I test sono stati realizzati a temperatura ambiente, utilizzando una tecnica di misura di rigidità continua sviluppata da Oliver and Pethica [5]. Sono state realizzate serie di 12 indenzazioni con un intervallo di 0,25 μm una dall'altra, sulle sezioni dei campioni lungo la direzione perpendicolare all'interfaccia tra gli stati in allumina e in allumina/zirconia. Il carico massimo applicato è stato di 700mN.

Le tecniche di Spettroscopia Positronica del Tempo di Vita (PALS) e di Doppler in Coincidenza (CDB) sono state utilizzate per rivelare la natura e le variazioni nella concentrazione dei difetti microstrutturali negli strati in allumina in seguito alla comparsa di tensionamenti residui. Le misure di annichilazione dei positroni sono state realizzate a temperatura ambiente, utilizzando una sorgente di ^{22}Na di attività pari a circa 50 μCi sigillata tra due fogli di Kapton di spessore 10μm. Per tutte le misure è stata adottata una disposizione a sandwich, collocando la sorgente tra due campioni laminati identici, a contatto con gli stati esterni in allumina (vedi Figura 6.2).

Le misure PALS sono state realizzate con uno spettrometro convenzionale in coincidenza *fast-fast* formato da moduli elettronici NIM ORTEC, con due scintillatori plastici Pilot-U tronco-conici disposti sullo stesso asse ed accoppiati a fotomoltiplicatori

XP2020 Philips. La risoluzione temporale del sistema nelle presenti condizioni sperimentali è risultata pari a 280 ps e il numero di coincidenze mediamente comprese tra 10 e 20 al secondo. Il sistema di acquisizione è stato impostato in maniera tale che ciascuno spettro contenesse mediamente 1×10^6 conteggi.

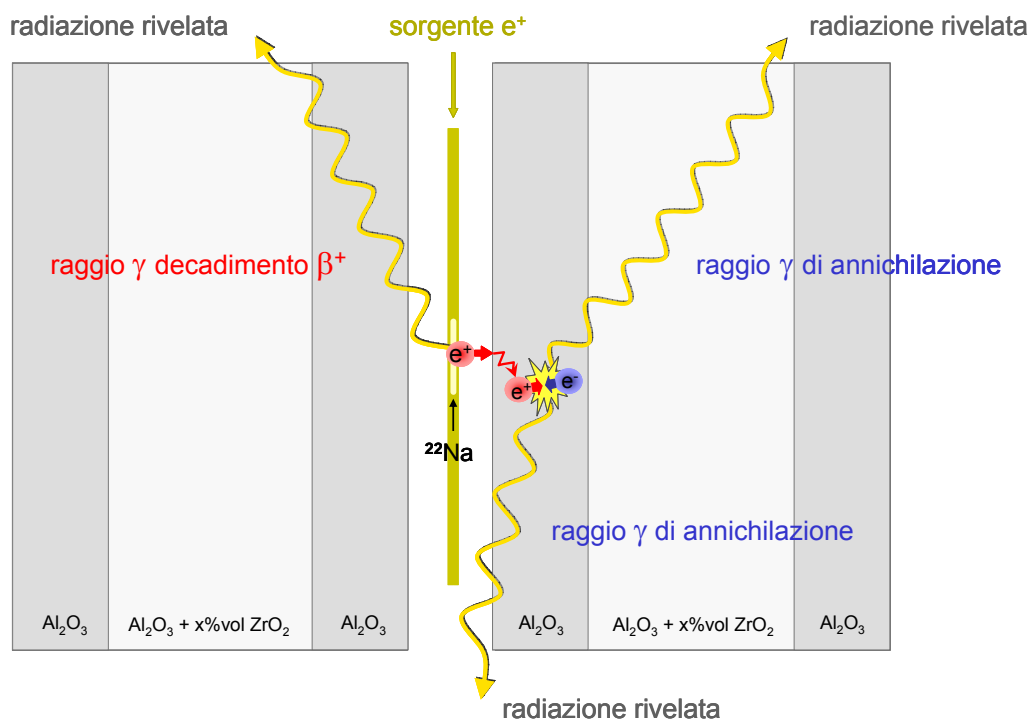


Figura 6.2: Rappresentazione schematica dell'accoppiamento sorgente-campione e del processo di annichilazione elettrone-positrone nello strato in allumina.

Gli spettri del tempo di vita sono stati analizzati utilizzando il programma POSITRONFIT [6] che realizza un fit ai minimi quadrati e restituisce i valori dei tempi di vita e le intensità delle singole componenti con le corrispondenti deviazioni standard. In questo caso, è stato realizzato un fit ad una sola componente (il tempo di vita medio) con la correzione della sorgente. Nell'analisi dei dati i valori del χ^2 ridotto non sono mai stati superiori a 1.2.

Gli spettri CDB sono stati acquisiti utilizzando due rivelatori al germanio (GEM 15180 ORTEC) in coincidenza temporale, disposti faccia a faccia e separati uno dall'altro di 40 cm. La coppia di campioni, uniti alla sorgente di ^{22}Na , è stata posizionata al centro tra i due rivelatori. Ciascun rivelatore è collegato ad un amplificatore ORTEC-572 con una

costante di tempo di 2 μ s. Il guadagno di ogni amplificatore è stato regolato in maniera che entrambi i rivelatori avessero esattamente lo stesso fattore di calibrazione di 81,1 eV per canale. I segnali provenienti dagli amplificatori vengono immagazzinati in un analizzatore multicanale bidimensionale (2D-MCA). Sono stati utilizzati due convertitori analogico - digitali con un intervallo di conversione di 16 K, e il multicanale è stato regolato in modo che il picco di 511 keV fosse al centro di una matrice di 512×512 . Le curve CDB analizzate sono spettri cumulativi formati dalla somma di oltre 20 spettri che non presentano *drift* elettronico, ciascuno con più di 10^6 conteggi nella matrice delle coincidenze 512×512 . Sono stati analizzati spettri cumulativi contenenti 10^7 conteggi nella striscia centrata sulla matrice diagonale che soddisfa la condizione $2m_0c^2 - 1,6 \text{ keV} < E_1 + E_2 < 2m_0c^2 + 1,6 \text{ keV}$, dove E_1 ed E_2 indicano l'energia dei raggi gamma di annichilazione, m_0 la massa a riposo dell'elettrone, e c la velocità della luce. Per accentuare la differenza tra gli spettri CDB, e visualizzare l'effetto dei difetti sull'intensità dei picchi, gli spettri sono stati normalizzati rispetto allo spettro acquisito per l'alluminio puro, dividendo i conteggi ad una determinata energia per quella corrispondente al campione di alluminio. In precedenza, le aree sotto gli spettri CDB sono state normalizzate all'unità.

6.2 Analisi morfologiche

6.2.1 Osservazioni al SEM dei laminati A-A(MZ)_{x%vol}

L'osservazione della sezione del campione monolitico in allumina mostra una microstruttura fine ed omogenea, con una dimensione media dei grani di circa 2,49 μ m (vedi Figura 6.3). La figura 6.4 mostra un'immagine al SEM della sezione trasversale dello strato A(MZ)_{15%vol}. I grani di zirconia appaiono omogeneamente distribuiti tra grani di Al₂O₃ di maggiori dimensioni. Le dimensioni medie dei grani di Al₂O₃ e ZrO₂ negli strati intermedi per ciascun laminato sono riportate in Tabella 6.1.

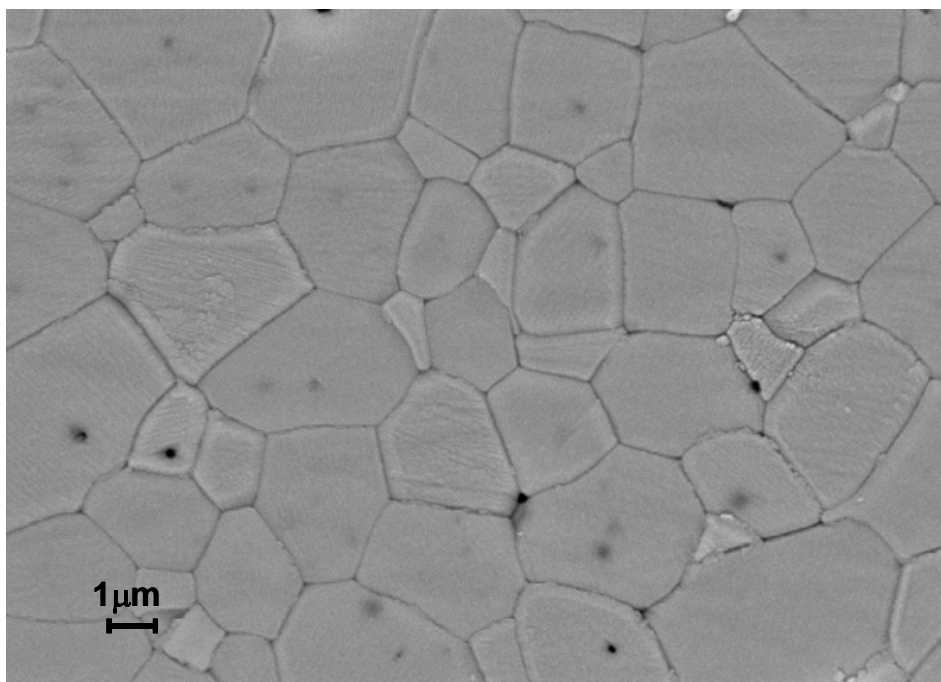


Figura 6.3: Micrografia al SEM della sezione trasversale del campione monolitico in Al₂O₃

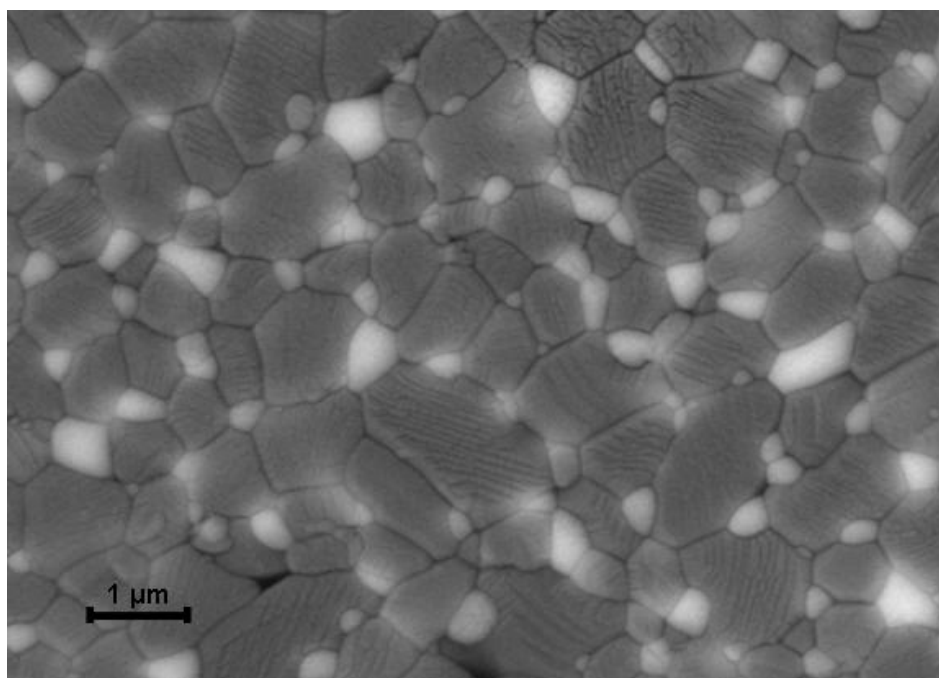


Figura 6.4: Micrografia al SEM della sezione trasversale dello stato centrale A(MZ)_{15%vol}

	Contenuto di m-ZrO ₂ (%vol)				
	5	10	15	20	30
D_{ZrO_2} (μm)	0,20	0,29	0,30	0,35	0,41
$D_{Al_2O_3}$ (μm)	0,96	0,72	0,79	0,68	0,62

Tabella 6.1: Dimensioni medie dei gani di Al₂O₃ e ZrO₂ negli strati intermedi per ciascun laminato sono riportate in tabella 6.1.

Gli strati esterni in Al₂O₃ presentano una dimensione del grano maggiore, pari a $2,36 \pm 0,5 \mu\text{m}$, simile a quella nell'allumina monolitica. La minore dimensione del grano misurata per l'allumina nello strato centrale in allumina-zirconia è dovuto all'inibizione della crescita dei grani causata dalla presenza della seconda fase di zirconia, che favorisce inoltre la densificazione riducendo la porosità [7].

Dalle immagini al SEM delle sezioni lucidate e attaccate termicamente dei laminati A-A(MZ)_{X%vol} è stato possibile misurare gli spessori degli strati laminati e confrontarli con i valori desiderati nella progettazione. Gli strati esterni in allumina misurano mediamente $456,8 \pm 20,5 \mu\text{m}$ per un valore atteso di $400 \mu\text{m}$. È inoltre possibile osservare per tutti i campioni della serie, un'interfaccia ben definita tra gli strati, ed una buona dispersione della zirconia in allumina nello strato centrale, a parte la formazione sporadica di agglomerati di allumina e zirconia, omogeneamente distribuiti (Figura 6.5 a) e b)).

Dalle immagini al SEM delle sezioni lucidate e attaccate termicamente dei laminati A-A(MZ)_{X%vol} è stato possibile misurare gli spessori degli strati laminati e confrontarli con i valori desiderati nella progettazione. Gli strati esterni in allumina misurano mediamente $456,8 \pm 20,5 \mu\text{m}$ per un valore atteso di $400 \mu\text{m}$. È inoltre possibile osservare per tutti i campioni della serie, un'interfaccia ben definita tra gli strati, ed una buona dispersione della zirconia in allumina nello strato centrale, a parte la formazione sporadica di agglomerati di allumina e zirconia, omogeneamente distribuiti (Figura 6.5 a) e b)).

L'osservazione delle sezioni evidenzia in generale una buona aderenza tra gli strati esterni ed i diversi substrati. In particolare i laminati con un contenuto di ZrO₂ nello strato centrale fino al 20%vol, non presentano alcun segno di delaminazione (Figura 6.6), mentre per un maggiore contenuto di zirconia, si può osservare una parziale delaminazione, come mostrato in Figura 6.7.

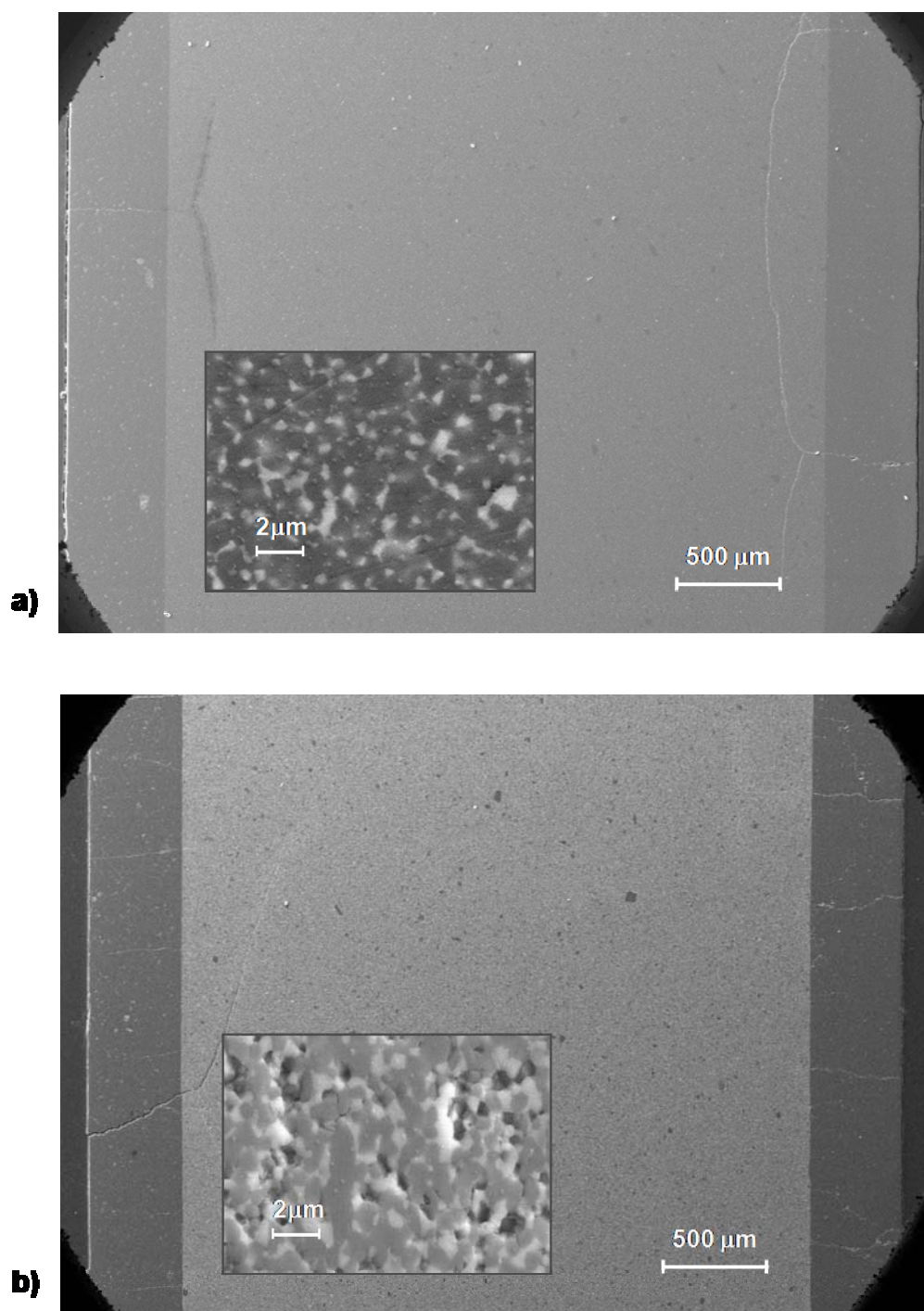


Figura 6.5: Micrografie al SEM delle sezioni trasversali dei laminati a) A-A(MZ)_{10%vol}. e b) A-A(MZ)_{30%vol} con particolare SEI della microstruttura dei rispettivi strati intermedi.

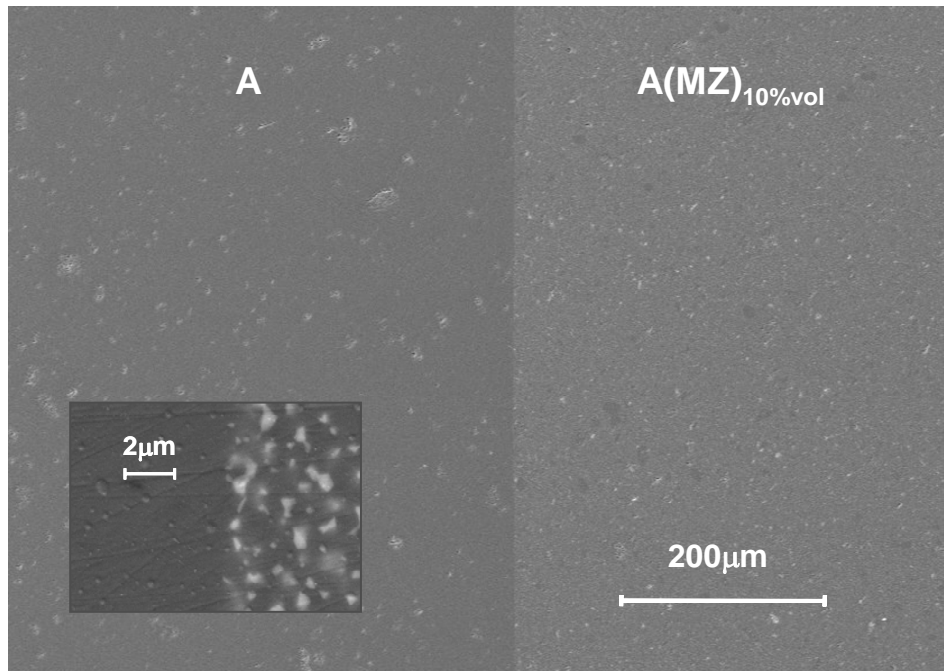


Figura 6.6: Micrografia al SEM della sezione trasversale dei laminato A-A(MZ)_{10%vol} che mostra la buona aderenza tra gli strati. Particolare SEI dell'interfaccia.

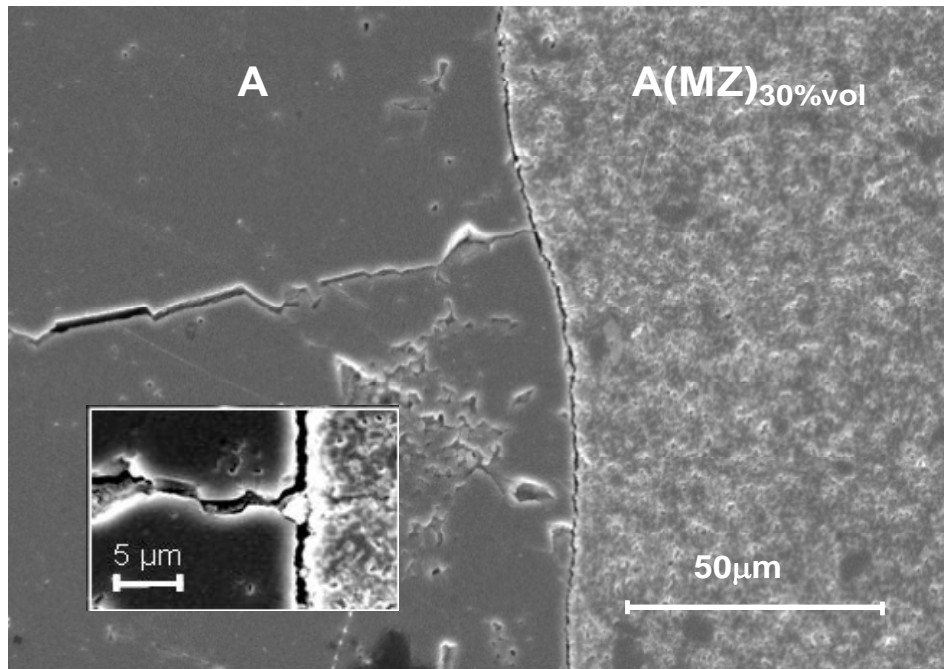


Figura 6.7: Micrografia al SEM della sezione trasversale dei laminato A-A(MZ)_{30%vol} che mostra la parziale delaminazione. Particolare SEI dell'interfaccia.

La perdita di adesione tra gli strati adiacenti del laminato è causata dalla comparsa di tensioni residue a livello delle interfacce dovuta sia al diverso coefficiente di espansione termica degli strati, sia alla trasformazione tetragonale - monoclina della zirconia pura presente nello strato centrale, che si accompagna ad una espansione in volume di circa il 5%. Come si è già detto, in seguito a sinterizzazione si producono stress di compressione nello strato centrale in $A(MZ)_{x\%vol}$ mentre gli strati esterni in Al_2O_3 rimangono in trazione, e l'entità delle tensioni è correlata al contenuto di zirconia [8]. A partire da percentuali pari al 10%vol. di ZrO_2 , ed in misura maggiore all'aumentare del contenuto di zirconia, sono state osservate cricche che si originano alla superficie e si propagano attraverso il laminato, penetrano nel substrato e si biforcano vicino e parallelamente all'interfaccia. In Figura 6.8 si possono osservare i laminati con il 20 ed il 30%vol. ZrO_2 . Si può osservare inoltre che il meccanismo di propagazione è intergranulare (vedi dettaglio della Figura 6.8 a)). Queste osservazioni sono in accordo con lo sviluppo di tensioni di compressione nello strato centrale. Per un contenuto di ZrO_2 inferiore al 10%vol, gli stress a trazione negli strati superficiali non sono sufficientemente intensi da generare cricche.

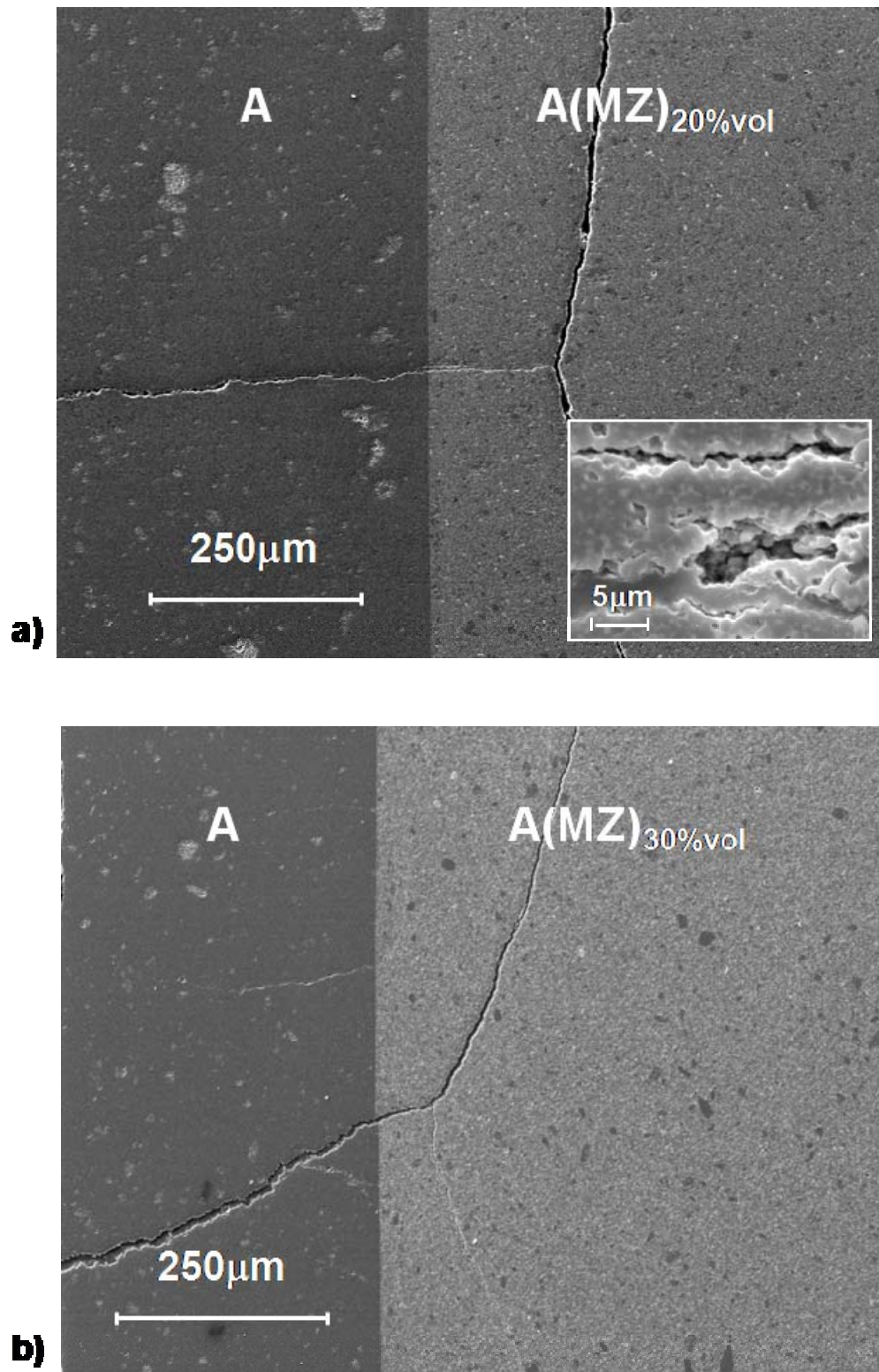


Figura 6.8: Micrografia al SEM di una cricca che si propaga e bifirca in prossimità dell'interfaccia nei laminati A-A(MZ)_{20%vol} e A-A(MZ)_{30%vol}; in Figura a) è riportato il particolare in SEI della cricca nello strato A(MZ)_{20%vol}.

6.2.2 Osservazioni al SEM dei laminati A-A(TZ)x%vol

Le immagini acquisite al microscopio a forza atomica (AFM, atomic force microscope) delle sezioni dei campioni lucidate e attaccate termicamente mostra una microstruttura fine ed omogenea (vedi Figura 6.9 e 6.10). Anche per questa serie di materiali l'osservazione delle sezioni dei laminati ha evidenziato per gli strati esterni in Al_2O_3 una morfologia analoga a quella nell'allumina monolitica, con grani di dimensione media di circa $1,33 \mu\text{m}$.

Le dimensioni medie misurate per i grani di Al_2O_3 e ZrO_2 negli strati intermedi per ciascun laminato sono: $D_{\text{ZrO}_2} = 0,6 \mu\text{m}$ e $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,2 \mu\text{m}$.

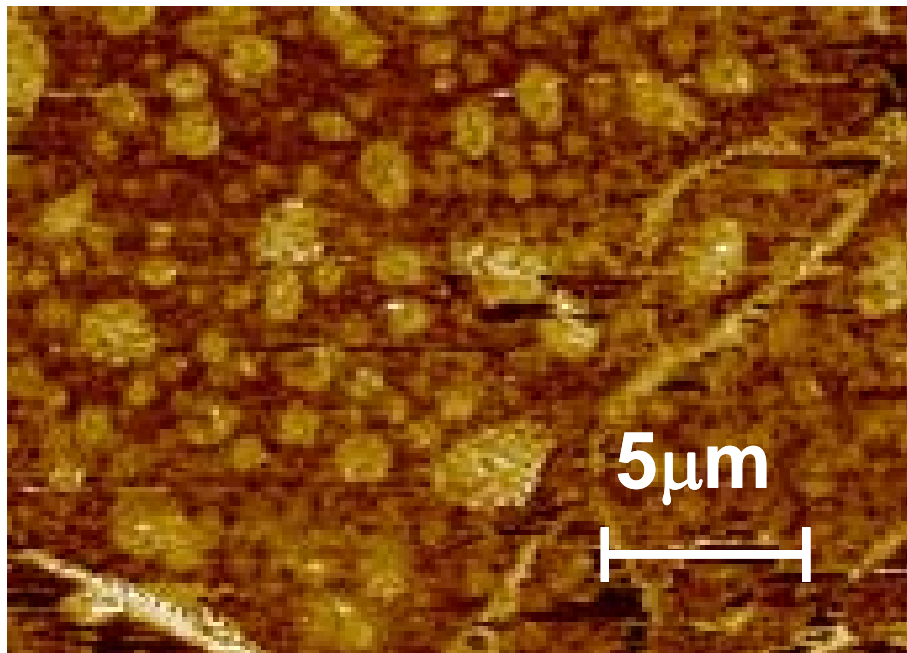


Figura 6.9: Immagine AFM (modalità immagine di fase) della sezione trasversale del campione monolitico in Al_2O_3

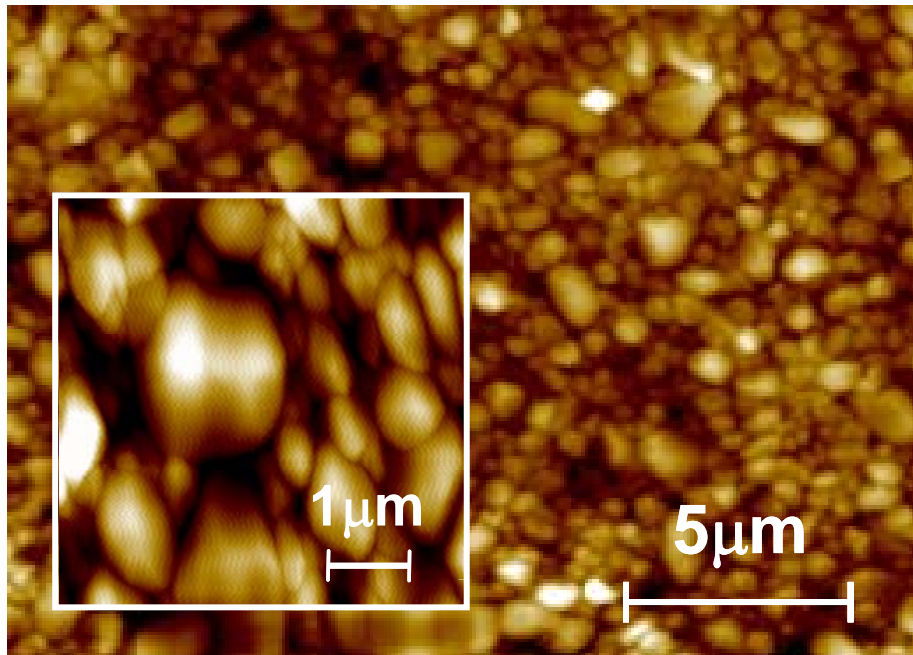


Figura 6.10: Immagine AFM della sezione trasversale dello stato centrale A(TZ)_{40%vol}

Le osservazioni al SEM delle sezioni lucidate dei laminati A-A(TZ)_{x%vol} hanno evidenziato, anche per questa serie, interfacce ben definite tra gli strati. È osservabile nello strato centrale una buona dispersione della zirconia tetragonale in allumina, con agglomerati delle due fasi, omogeneamente distribuiti ed in concentrazione ridotta (Figura 6.11).

Anche in questo caso sono stati misurati gli spessori degli strati laminati realizzati e confrontati con quelli attesi. Lo spessore dello strato inferiore del laminato (intendendo come tale quello formato per primo), mediamente pari a $534,8 \pm 44,2 \mu\text{m}$ è quello che maggiormente si discosta dal valore progettato, e ciò è attribuibile al fatto che il controllo della cinetica è maggiormente difficoltoso nella fase iniziale del colaggio, in cui, come si può osservare dalla elevata pendenza del tratto iniziale delle curve di cinetica mostrate nel capitolo 5. Lo spessore dello strato intermedio è di $3,2 \pm 0,3 \text{ mm}$, e quello dello strato superiore è di $482,9 \pm 37,2 \mu\text{m}$. Diversamente dal caso precedente, in nessun campione, è stata osservata delaminazione, come è evidente dalle micrografie delle interfacce dei laminati con contenuto minimo e massimo di zirconia (in Figura 6.12). Non si riscontra inoltre, la presenza di cricche, né negli strati in allumina, né negli strati intermedi. È evidente invece una frattura che attraversa trasversalmente lo strato centrale del laminato A-A(TZ)_{50%vol} fino agli strati adiacenti (Figura 6.13), la cui formazione è dovuta agli

intensi stress a trazione legati all'elevato contenuto di zirconia. Lo stato di compressione degli strati in allumina arresta l'avanzamento della frattura, e agli apici si innescano lunghe cricche che avanzano fino a circa metà degli strati esterni, come si può osservare in Figura 6.14.

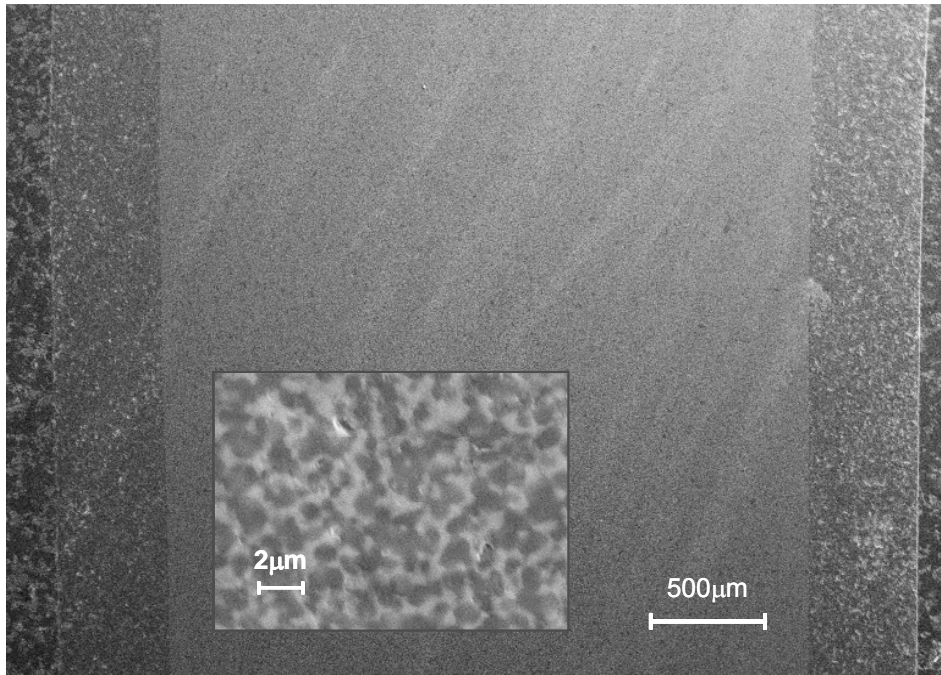


Figura 6.11: Micrografia al SEM della sezione trasversale del laminato A-A(TZ)_{30%vol} con particolare BEI della microstruttura dello strato intermedio.

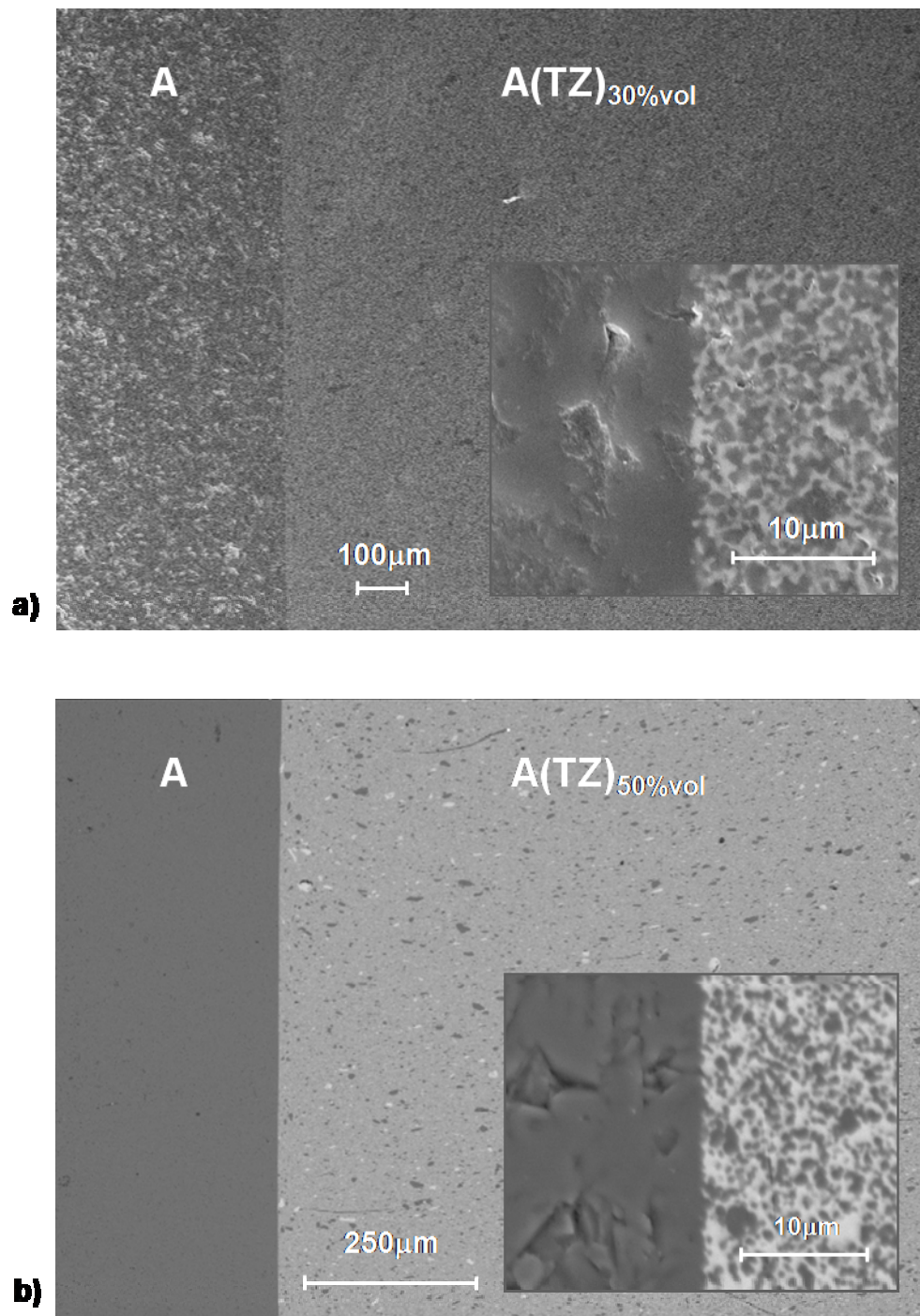


Figura 6.12: Micrografia al SEM delle interfacce tra gli strati aderenti dei laminati A-A(TZ)_{30%vol} e A-A(TZ)_{50%vol}. Particolari BEI delle interfacce.

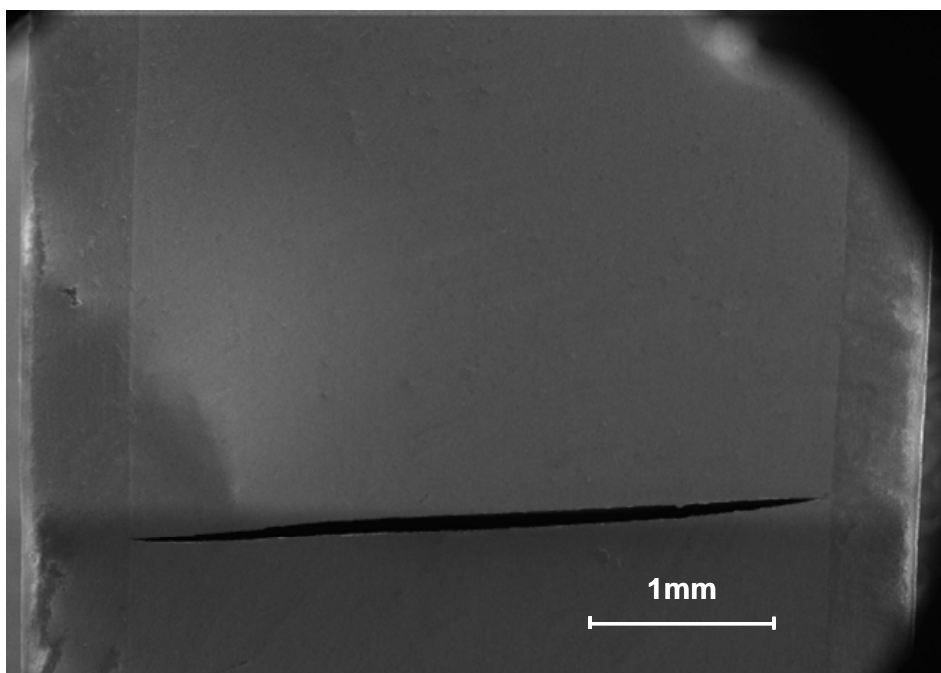


Figura 6.13: Micrografia al SEM della frattura nello strato centrale del laminato A-A(TZ)_{50%vol.}

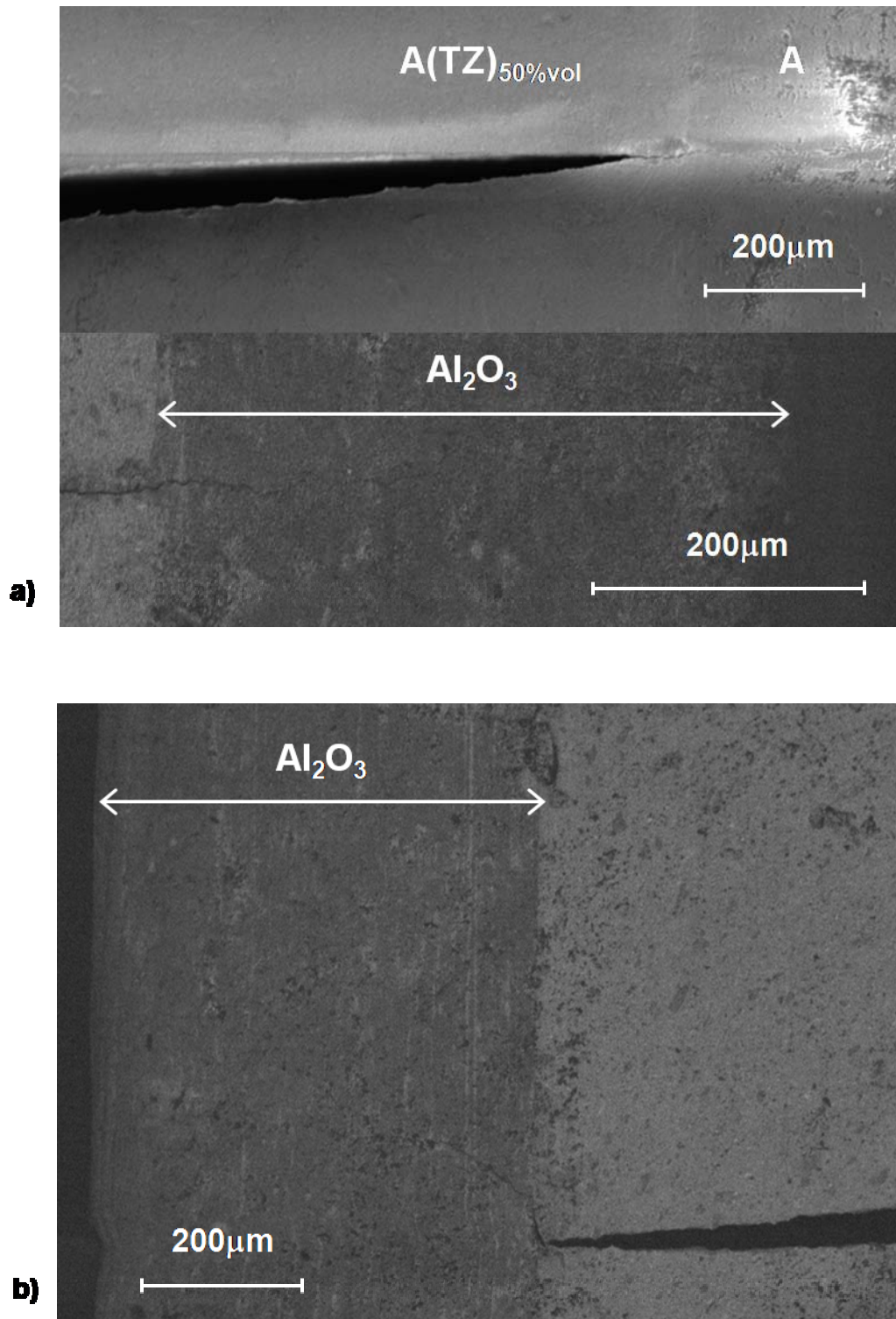


Figura 6.14: Micrografia al SEM della frattura nello strato centrale del laminato A-A(TZ)_{50%vol} e propagazione delle cricche negli stati in Al₂O₃

6.3 Misure di durezza e K_{IC}

I valori della durezza Vickers, HV, e della tenacità a frattura, K_{IC} , dell'allumina pura e di ciascun composito $A(MZ)_{x\%vol}$ e $A(TZ)_{x\%vol}$ misurati per gli strati intermedi delle due serie di laminati, sono riportati rispettivamente in Tabella 6.2 e 6.3.

	Contenuto di m-ZrO ₂ (%vol)					
	0	5	10	15	20	30
HV (GPa)	15,6 ± 0,5	15,7 ± 0,4	14,5 ± 0,6	14,8 ± 0,5	13,8 ± 0,4	10,9 ± 0,5
K_{IC} (MPa√m)	4,6 ± 1,3	3,3 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,1 ± 0,2	4,9 ± 0,3	5,8 ± 0,5

Tabella 6.2: Durezza Vickers (HV) e tenacità a frattura K_{IC} misurate sulle sezioni trasversali dei laminati, al centro degli strati $A(MZ)_{x\%vol}$

	Contenuto di 3Y-TZP (%vol)			
	0	30	40	50
HV (GPa)	20,3 ± 3,9	16,8 ± 0,2	16,7 ± 0,2	15,8 ± 0,7
K_{IC} (MPa√m)	-	6,3 ± 0,8	7,2 ± 0,4	7,4 ± 0,6

Tabella 6.3: Durezza Vickers (HV) e tenacità a frattura K_{IC} misurate sulle sezioni trasversali dei laminati, al centro degli strati $A(TZ)_{x\%vol}$

Si può osservare che in generale per la prima serie di materiali il valore della durezza diminuisce all'aumentare del contenuto di ZrO₂, mentre la tenacità a frattura aumenta per effetto dell'aggiunta di zirconia. Questa relazione inversa tra durezza e tenacità a frattura è già stata precedentemente studiata [9]. Il valore della durezza obbedisce ad una legge lineare dei compositi, dal momento che la durezza della zirconia è inferiore rispetto a quella dell'allumina.

Per $x = 5$, nel composito $A(MZ)_{x\%vol}$ questo comportamento non è evidente, e può essere spiegato tenendo conto del fatto che la dimensione dei grani di allumina nel materiale composito è inferiore alla metà di quella in allumina monolitica, e che la durezza è inversamente correlata alla dimensione del grano [10].

L'aumento della tenacità a frattura del composito $A(MZ)_{x\%vol}$ con il contenuto di zirconia è in gran parte dovuto alla trasformazione tetragonale – monoclina della zirconia. L'espansione in volume porta alla formazione di microcricche a bordo grano nella matrice; queste, grazie alla loro capacità di estendersi nel campo degli stress di una cricca macroscopica, assorbono e dissipano energia all'apice della cricca che si sta propagando, riducendo l'intensità degli stress e inibendone la crescita [11, 12], con conseguente incremento della tenacità del materiale. Per percentuali di ZrO_2 inferiori al 20%vol., la tenacità a frattura dell'allumina monolitica è più elevata rispetto a quella del composito, e ciò è attribuibile all'effetto della maggiore dimensione dei grani.

Nella seconda tipologia di campioni, $A-A(TZ)_{x\%vol}$, il valore della durezza del monolitico in allumina è accompagnato da un valore dello scarto corrispondente ad un'incertezza relativa di circa il 19%. Per tale materiale si è avuto, a seguito delle indentazioni, una estesa fratturazione del materiale, causata probabilmente dalla sua bassa tenacità che, oltre ad aumentare l'imprecisione delle misure non ha permesso l'individuazione e la misurazione delle cricche per il calcolo del K_{IC} .

Non si osservano in generale variazioni apprezzabili della durezza e della tenacità a frattura, data l'assenza della trasformazione tetragonale – monoclina della zirconia.

6.4 Misure di nanoindentazione

Le misure di nanoindentazione sono state eseguite per il set di compositi $A-A(MZ)_{x\%vol}$ sulle sezioni trasversali dei laminati lungo la direzione perpendicolare all'interfaccia.

I risultati, riportati in Figura 6.15, mostrano le curve carico-profondità di penetrazione per nanoindentazioni eseguite negli strati in allumina in diverse posizioni rispetto all'interfaccia, nei laminati contenenti rispettivamente il 5 e il 20%vol di ZrO_2 negli strati centrali. I valori di d rappresentano le distanze misurate lungo un asse orientato dallo strato esterno verso quello interno del laminato e con origine all'intefaccia.

Le curve mostrano l'effetto delle tensioni residue sull'andamento carico – profondità di penetrazione. È noto che per una determinata profondità di indentazione, il carico nelle aree sottoposte a compressione è maggiore rispetto a quello in un'area non tensionata, mentre si riduce in aree sottoposte a trazione [13, 14]. Per il laminato con un contenuto di

ZrO₂ del 20%, il diverso andamento delle curve in Figura 6.15 b), corrispondenti a diverse distanze dall'interfaccia, evidenzia l'effetto delle tensioni residue nello strato in Al₂O₃, ed in particolare quello di stress a trazione localmente intensi in prossimità dell'interfaccia.

Non si osservano invece variazioni per le curve relative al laminato A-A(TZ)_{x%vol}, in Figura 6.15 a). Ciò è attribuibile al fatto che, mentre nel primo caso il tipo di tensionamento residuo cambia con la distanza dall'interfaccia, nel caso del laminato con un contenuto in ZrO₂ del 5% le tensioni residue generate non sono abbastanza intense perché si possano osservare variazioni.

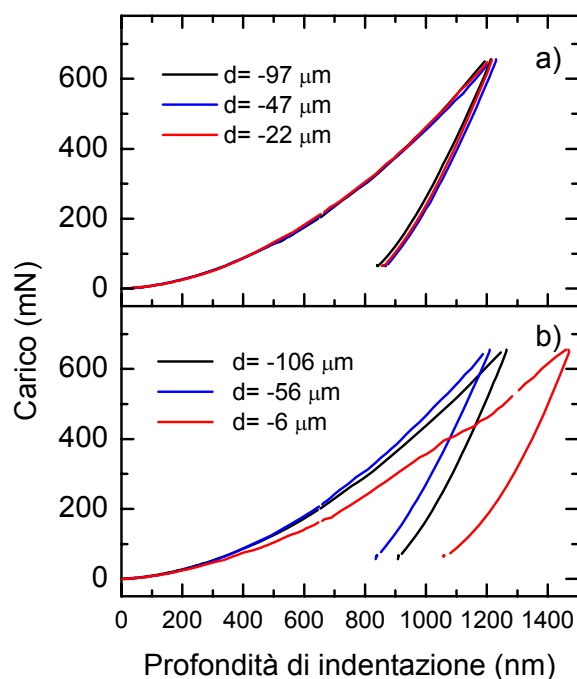


Figura 6.15: Curve di nanoindentazione carico – profondità di penetrazione misurate sugli strati in Al₂O₃ dei laminati a) A-A(MZ)_{5%vol} e b) A-A(MZ)_{10%vol}. I valori di d rappresentano le distanze dall'interfaccia.

La Figura 6.16 mostra le curve carico - profondità di penetrazione in funzione della distanza dall'interfaccia, misurate nello strato centrale del laminato con un contenuto di ZrO₂ del 20%. Lontano dalla interfaccia, ossia ad una distanza di 143 μm, l'andamento

coincide con quello corrispondente ad un zona priva di stress. Spostandosi verso l'interfaccia, il comportamento osservato è compatibile con quello di zone in compressione di intensità sempre maggiore. Questa tendenza cambia per distanze ancora minori dall'interfaccia, $d = 18 \mu\text{m}$, in cui la curva carico-profondità di penetrazione ha un andamento compatibile con quello di una regione con tensioni residue di minore intensità.

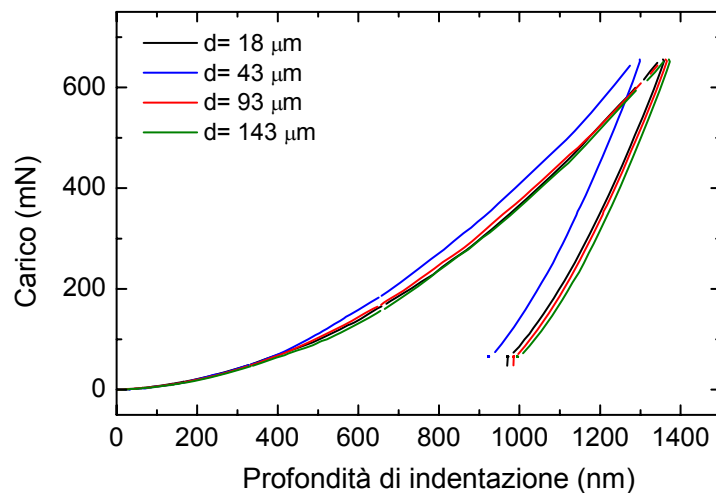


Figura 6.16: Curve di nanoindentazione carico – profondità di penetrazione misurate sullo strato intermedio del laminato A-A(MZ)_{20%vol}. I valori di d rappresentano le distanze dall'interfaccia.

Per i campioni con basso contenuto di zirconia le variazioni negli andamenti delle curve sono meno evidenti e si riducono per percentuali minori di ZrO_2 , come è deducibile anche dall'osservazione degli andamenti della nanodurezza.

La Figura 6.17 mostra i valori della nanodurezza ad una profondità di contatto di 800 nm lungo la sezione trasversale dei campioni con strato centrale contenente 5, 10, 15 e 20%vol di ZrO_2 . È evidente che le variazioni dei dati in funzione della distanza dall'interfaccia sono maggiormente apprezzabili per un contenuto di zirconia più elevato, pari al 20%vol. Lontano dall'interfaccia, l'andamento della nanodurezza dello strato in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ è in accordo con il valore corrispondente della composizione: la durezza si riduce all'aumentare del contenuto di ZrO_2 . L'andamento della nanodurezza vicino all'interfaccia è compatibile con quello delle curve carico-profondità di penetrazione, che

è legato al tipo e all'intensità delle tensioni residue nei laminati: di compressione nello strato interno Al_2O_3 , e di trazione nello strato esterno in Al_2O_3 .

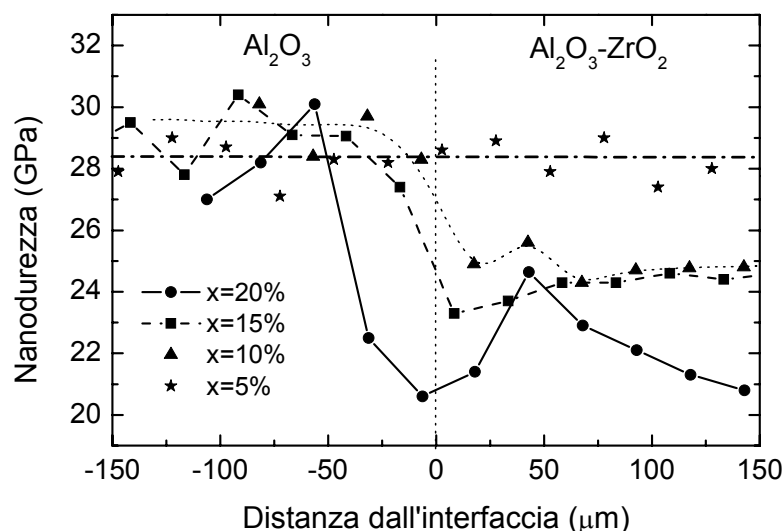


Figura 6.17: Valori della nanodurezza in funzione della distanza dall'interfaccia, ad una profondità di contatto di 800 nm lungo la sezione trasversale dei laminati

È noto, che la durezza diminuisce con tensioni interne a trazione e aumenta con tensioni interne a compressione, e che l'effetto degli stress di compressione è inferiore rispetto a quello degli stress di trazione [13]. Diversi approcci teorici sono stati proposti per spiegare la dipendenza della nanodurezza dalle tensioni residue [14, 15-17] e alcuni di essi hanno rivelato l'importanza dell'effetto delle deformazioni di *pile-up* e *sink-in* intorno alla indentazione, nella determinazione dei valori di nanodurezza. La distribuzione microscopica delle tensioni residue nei sistemi multistrato è stata valutata per mezzo della piezo-spettroscopia Raman e di fluorescenza, che hanno evidenziato un profilo parabolico delle tensioni vicino all'interfaccia tra gli strati [18]. Ciò spiega l'andamento della nanodurezza osservato, che evidenzia un effetto dominante delle tensioni residue in prossimità dell'interfaccia.

Per un sistema composto da n strati di composizione A e spessore t_A , e (n-1) strati di composizione B e spessore t_B , l'intensità delle tensioni residue in uno strato è correlato allo stress in quello adiacente dalla relazione [19]:

$$\sigma_B = -\sigma_A \frac{nt_A}{(n-1)t_B} \quad (6.3)$$

Nel nostro caso $n = 2$, e indicando con A lo strato in allumina di spessore $400 \mu\text{m}$, e con B quello in allumina-zirconia di spessore 4 mm , abbiamo che

$$\sigma_{A(MZ)_{x\%vol}} = -0,2 \cdot \sigma_{Al_2O_3} \quad (6.4)$$

In base a questo risultato, l'effetto delle tensioni residue sui valori della nanodurezza dovrebbe essere più elevato negli strati esterni, che in quelli interni, come confermano le misure sperimentali.

6.5 Misure di spettroscopia positronica

Al fine di correlare le variazioni del tempo di vita positronico con i cambiamenti microstrutturali indotti dalle tensioni residue, sono state eseguite misure di spettroscopia PALS sugli strati esterni in Al_2O_3 per entrambe le serie di campioni laminati. Misure di Allargamento Doppler (CDB) hanno consentito di ottenere informazioni riguardo gli ioni che circondano i siti di annichilazione dei positroni negli strati in allumina.

Gli spettri del tempo di vita sono stati analizzati come spettri ad una sola componente perché la grande varietà di difetti microstrutturali intrinseci ed indotti dai impurezze presenti in questo tipo di materiali [20], non consente la deconvoluzione degli spettri in più componenti, essendo i tempi di vita caratteristici dei diversi difetti simili tra loro. Il tempo di vita medio è stato assunto dunque come parametro statisticamente accurato per monitorare i cambiamenti negli spettri del tempo di vita, come indica il piccolo valore del χ^2 (sempre inferiore ad 1,2) ottenuto nell'analisi degli spettri del tempo di vita realizzata con il programma POSITRONFIT [6].

La Figura 6.18 mostra l'andamento della vita media dei positroni misurata per i campioni $A-A(MZ)_{x\%vol}$ in funzione del contenuto di zirconia nello strato centrale. Il valore del tempo di vita medio per un monocristallo di allumina di elevata purezza (anch'esso riportato in Figura 6.18) è stato misurato come riferimento, e risultato pari a $161 \pm 1 \text{ ps}$. La vita media misurata per il campione monolitico di allumina sinterizzata è

di 170 ± 2 ps. La Figura 6.18 mostra come l'aggiunta di ZrO_2 nello strato centrale determini un aumento del valore del tempo di vita medio dei positroni. Infatti, per il laminato con il più alto contenuto di zirconia, A-A(MZ)_{30%vol}, $\bar{\tau}$ raggiunge un valore di 190 ± 2 ps.

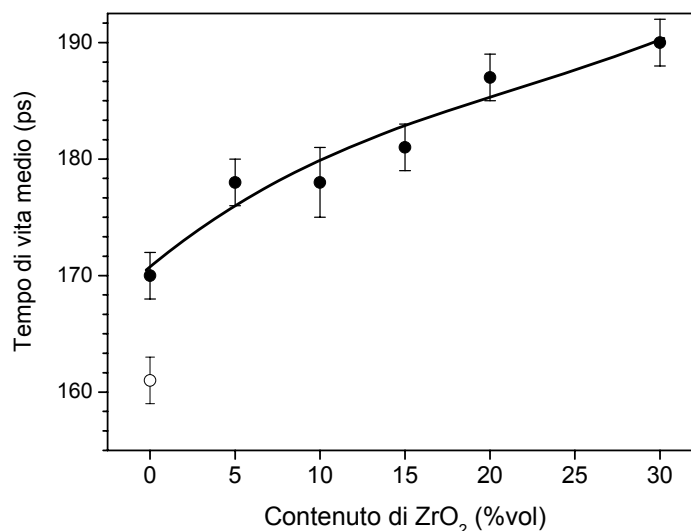


Figura 6.18: Tempo di vita medio positronico nel monocristallo di Al_2O_3 (○) e negli stati laminati in Al_2O_3 in funzione del contenuto di ZrO_2 in A(MZ)_{x%vol} (●)

Questo incremento è legato alla riduzione della densità elettronica [21] dovuta ad una deformazione della rete cristallina associata al più intenso stato di tensionamento a cui è soggetto lo strato di allumina, e all'intrappolamento del positrone in difetti strutturali dello strato di Al_2O_3 . Tutti i valori di $\bar{\tau}$ sono maggiori rispetto a quelli misurati in altri studi su vacanze in monocristalli di Al_2O_3 [22, 23]. Pertanto, evidentemente, oltre all'intrappolamento in monovacanze di alluminio V_{Al} , si ha intrappolamento in difetti più complessi come bivacanze ($V_{Al} - V_{Al}$), ($V_O - V_{Al}$) o complessi vacanza – impurezze, che contribuiscono tutte al tempo di vita medio $\bar{\tau}$.

La Figura 6.19 mostra gli spettri CDB per il campione monolitico di Al_2O_3 e per i laminati con differenti contenuti di ZrO_2 della serie A-A(MZ)_{x%vol}. In aggiunta, è riportato lo spettro del monocristallo di Al_2O_3 , di riferimento.

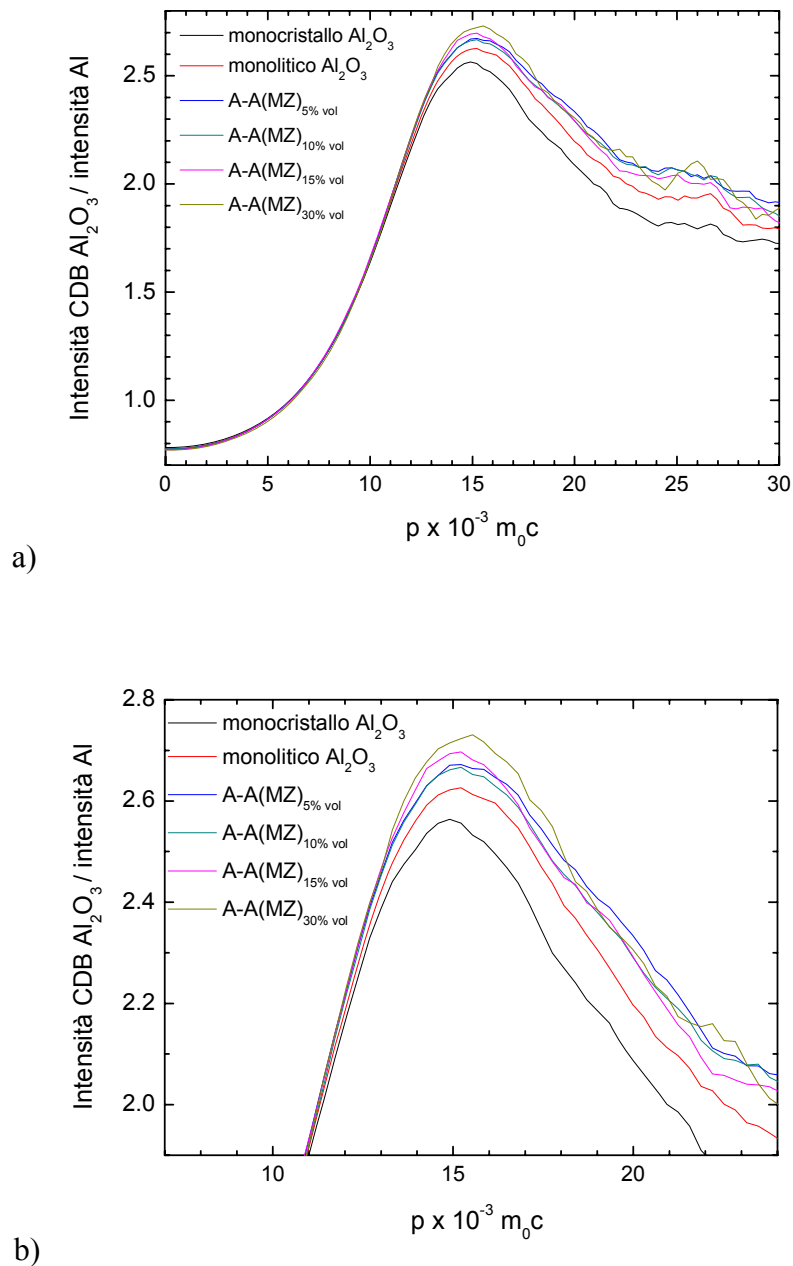


Figura 6.19: Spetto CDB per la serie A-A(MZ)_x%vol. In figura b): particolare del picco che evidenzia le variazioni in intensità

Tutti gli spettri mostrano un picco centrato intorno a $\sim 14,8 \times 10^{-3} m_0c$, che è caratteristico delle annichilazioni dei positroni con gli elettroni di valenza degli anioni O^{2-} . Si può osservare che, nella regione di basso momento, l'intensità di tutti gli spettri CDB si mantiene inferiore ad 1 e non ci sono differenze significative tra i diversi spettri. L'intensità del picco aumenta leggermente con il contenuto di ZrO_2 nello strato centrale

dei campioni, e rimane al di sopra del corrispondente valore per il monocristallo di Al_2O_3 . Questi risultati delle misure CDB, e il corrispondente incremento del tempo di vita medio dei positroni da 170 a 190 ps, indicano chiaramente un aumento della concentrazione dei difetti strutturali associati agli anioni O^{2-} , come vacanze cationiche. Essi non possono essere attribuiti all'annichilazione dei positroni in agglomerati di vacanze, perché l'annichilazione dei positroni in questo tipo di difetti indurrebbe un forte aumento della intensità nella regione di basso momento ($p \approx 0$), rispetto alla intensità dello spettro del monocristallo di Al_2O_3 [24]. Inoltre lo spettro del tempo di vita dovrebbe presentare una componente di 300-400 ps, caratteristiche di questo tipo di difetti [22], che non è stata osservata. Pertanto, i risultati possono essere attribuiti all'annichilazione dei positroni in difetti cationici o dislocazioni indotte dalle tensioni residue di trazione [25].

I risultati delle misure del tempo di vita sugli strati di allumina in compressione in Figura 6.20, mostrano che i valori dei tempi di vita sono inferiori a quello misurato per l'allumina monocristallina preso come riferimento. Si può osservare una tendenza alla decrescita del tempo di vita da 153 ± 1 ps a 148 ± 1 ps, passando da un contenuto di zirconia pari a zero ad una percentuale pari al 40%vol (Figura 6.20). Per un'ulteriore aggiunta di zirconia si osserva un incremento di $\bar{\tau}$ (Figura 6.20), che per $x = 50$ assume un valore pari a 152 ± 1 ps.

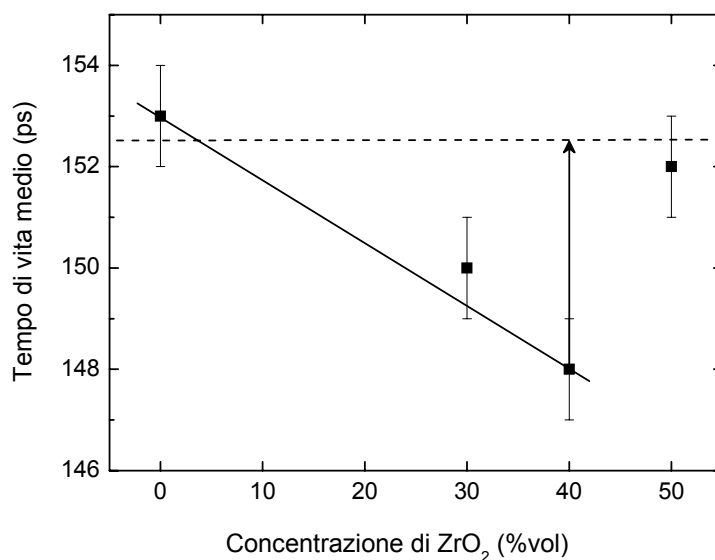


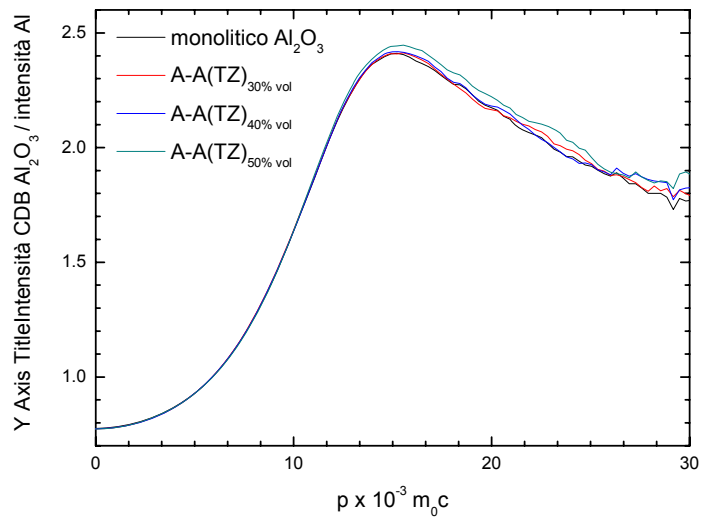
Figura 6.20: Tempo di vita medio positronico nel monocristallo di Al_2O_3 (□) e negli stati laminati in Al_2O_3 in funzione del contenuto di ZrO_2 in $\text{A}(\text{TZ})_{x\% \text{vol}}$ (■).

Questo andamento è giustificato dalla presenza di stress a compressione che inducono una riduzione dei parametri della rete cristallina, che provoca un aumento della densità elettronica del materiale all'aumentare dell'impacchettamento degli atomi. La formazione di cricche osservata negli strati di allumina del campione A-A(TZ)_{50%vol}, libera le tensioni abbassando l'intensità dello stato di compressione. In tal caso il materiale riacquista un parametro di rete più simile a quello del campione monolitico ed il tempo di vita medio risulta prossimo a quello del materiale monolitico (Figura 6.20).

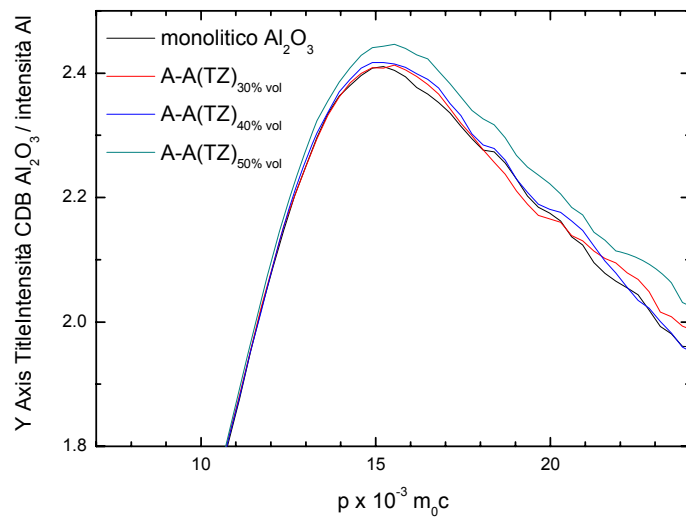
La Figura 6.21 riporta gli spettri CDB per la serie di laminati A-A(TZ)_{x%vol}. Anche in questo caso, si osserva il picco di annichilazione dei positroni con gli elettroni di valenza degli ioni O²⁻, centrato intorno a $\sim 14,8 \times 10^{-3}$ m₀c. Come nel caso precedente, nella regione di basso momento, l'intensità di tutti gli spettri CDB si mantiene inferiore ad 1 e non ci sono differenze significative tra i diversi spettri. Nella regione centrale del picco non si hanno variazioni apprezzabili al variare della percentuale di zirconia nello strato centrale del laminato, e si osserva un piccolo aumento dell'intensità per il laminato con maggior contenuto di ZrO₂ che mantiene una buona coesione del laminato.

Questi risultati insieme a quelli dei tempi di vita indicano che lo stato di compressione inibisce la formazione di difetti strutturali, e pertanto i parametri spettroscopici saranno principalmente influenzati dalle variazioni dei parametri di rete. Il fatto che le variazioni associate al parametro di rete siano molto limitate, spiega le ridotte variazioni dei valori dei tempi di vita e dell'andamento dei picchi doppler.

Questi risultati indicano come variazioni negli spettri dei tempi di vita dei positroni possano essere messi in relazione sia con l'evoluzione dei difetti di punto che con la trasformazione di fase della zirconia, ed evidenziano la sensibilità dei parametri spettroscopici ai cambiamenti microstrutturali dei materiali ceramici in esame.



a)



b)

Figura 6.21: Spetto CDB per la serie A-A(TZ)_{x%vol}. In figura b): particolare del picco che evidenzia le variazioni in intensità.

Bibliografia

- [1] J. Wang and R. Stevens, *Ceramic International*, 15, 15-20, (1989).
- [2] Tucci, A. and Esposito, L. "Microstructure and tribological properties of ZrO₂ ceramics", *Wear*, 172, 111-119, (1994).
- [3] Y. Yagi, "Analysis of Zirconia Sintering Process by Using Positron Annihilation Lifetime Measurement", master thesis of the university of Tokyo, (1999).
- [4] P. Kirkegaard, e M. Eldrup, "Positronfit: a versatile program for analysing positron lifetime spectra", *Computer Physics Communications*, 3, 240-255, (1972).
- [5] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada e H. Arashi, "Raman Microprobe Spectroscopic Studies on Thermal Shock Fracture of ZrO₂-Based Ceramics", *J. Mater. Sci. Letters*, 8, 638-640, (1989).
- [6] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo e M. Shimada, "Grain Size Dependence of Thermal Shock Resistance of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2523-2525, (1990).
- [7] Y. Yagi, S. Hirano, M. Miyayama e Y Ujihira, "Estimation of zirconia sintering behavior by positron annihilation lifetime measurement", *Mater. Sci. Forum*, 255, 433-435, (1997).
- [8] X. Guo, "Plausible role of point defects in the solid-state sintering Yttria-stabilized zirconia: a positron annihilation study", *Journal of Material Science Letters*, 15, 2017-2019, (1996).
- [9] Z. Wang, Z.Q. Chen, J. Zhu, S.J. Wang e X. Guo, "Evidence of defect associates in yttrium-stabilized zirconia. Radiat", *Radiat. Phys. Chem.*, 58, 697-701, (2000).
- [10] X. Guo e R.-Z. Yuan, "On the grain boundaries of the ZrO₂-based solid electrolyte", *Solid State Ionic*, 80, [1-2], 159-166, (1995).
- [11] F.A. Kröger, "Chemistry of Imperfect Crystals", North Holland, Amsterdam, 2, (1974).

- [12] J.E. Garay, S.C. Glade, P. Asoka-Kumar, U. Anselmi-Tamburini e Z.A. Munir, “Evidence of defect associates in yttrium-stabilized zirconia”, *Journal of Applied Physics*, 99, 024313-1-024313-7, (2006).
- [13] X. Guo, “Size dependent grain-boundary conductivity in doped zirconia”, *Computational Materials Science*, 20, 168-176, (2001).
- [14] X.L. Zhe, B. Li, S.H. Zhang e T.M. Wang, “Positron annihilation characterization of reversible martensitic transformation in Ce-TZP ceramics”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 137,9-12,(1993)

CONCLUSIONI

La finalità del presente lavoro di ricerca è stata quella di testare la validità delle tecniche del Tempo di Vita (PALS) e dell'Allargamento Doppler in Coincidenza (CDB) come strumento di analisi delle proprietà microstrutturali delle ceramiche tecniche.

In particolare sono state eseguite indagini di Spettroscopia Positronica su materiali ceramici in allumina e zirconia soggetti a variazioni microstrutturali indotte da stress.

Misure di spettroscopia PALS sono state realizzate su campioni di zirconia tetragonale policristallina stabilizzata con ittria (3Y-TZP), e sono state studiate le variazioni del tempo di vita medio dei positroni in relazione agli effetti prodotti da prove di usura sulle caratteristiche microstrutturali dei campioni in esame. I risultati sono stati correlati ai cambiamenti di equilibrio dei difetti carichi legati alla variazione della dimensione del grano ed alla trasformazione di fase tetragonale – monoclina indotta da stress durante i test di usura.

Questi esperimenti hanno costituito le prove preliminari del lavoro, mostrando l'applicabilità della spettroscopia positronica allo studio dell'evoluzione microstrutturale dei materiali avanzati.

Sono state eseguite misure PALS e CDB su strati di allumina diversamente tensionati, al fine di correlare le variazioni dei parametri spettroscopici a quelle microstrutturali indotte dalle tensioni residue generate in fase di sinterizzazione.

Pertanto sono stati appositamente progettati materiali laminati con tensioni residue controllate, formati da tre strati e con struttura simmetrica: due strati esterni in Al_2O_3 e stato interno costituito da un composito particellato di Al_2O_3 e ZrO_2 . Sono stati realizzati due serie di campioni, distinti per la composizione dello strato intermedio, variando il contenuto di zirconia in allumina, rispettivamente:

- ZrO_2 monoclina in percentuale in volume variabile tra 0 e 30%vol;
- ZrO_2 tetragonale stabilizzata con ittria in percentuale in volume variabile tra 0 e 50%vol.

Variando la composizione dello strato interno, si introducono variazioni nello stato di tensione – compressione totale e di conseguenza diversi stati di tensionamento vengono

generati negli strati esterni. Gli stress residui generati durante la fase di raffreddamento della sinterizzazione, e legati alla differenza nel coefficiente di espansione termica (α) tra strati adiacenti ($\alpha_{Al_2O_3} > \alpha_{Al_2O_3+m-ZrO_2}$ e $\alpha_{Al_2O_3} < \alpha_{Al_2O_3+t-ZrO_2}$) e alla trasformazione di fase tetragonale – monoclina della zirconia pura, determinano tensioni di trazione negli strati esterni della prima serie, e di compressione in quelli della seconda.

Sono stati acquisiti gli spettri del tempo di vita e quelli di allargamento doppler in coincidenza sugli strati in allumina tensionati.

I dati ottenuti sono stati analizzati avvalendosi di indagini morfologiche al SEM e misure di micro e nanoindentazione.

L'analisi degli spettri ha indicato che i parametri spettroscopici sono sensibili a:

- variazioni dei parametri della rete cristallina legate alle tensioni di trazione e compressione a cui sono soggetti i materiali analizzati;
- formazione di difetti microstrutturali associati agli ioni O^{2-} ed in particolare difetti cationici e dislocazioni.

Per quanto riguarda i risultati delle misure sugli strati di allumina in trazione, l'incremento dei valori dei tempi di vita medi e dell'intensità del picco doppler con il contenuto di zirconia nello strato intermedio dei laminati, è attribuibile sia alle variazioni dei parametri della rete cristallina soggetta a trazione, che determinano una riduzione della densità elettronica che influenza prevalentemente l'andamento dei tempi di vita, che alla formazione di difetti cationici o dislocazioni indotte dalle tensioni residue di trazione.

I risultati ottenuti per gli strati di allumina in compressione rivelano un effetto inibitore delle tensioni sulla formazione di difetti strutturali. Le variazioni di parametri spettroscopici sono pertanto legate alla deformazione dei parametri della rete cristallina, e pertanto meno evidenti rispetto al caso precedente. Si osserva una tendenza alla decrescita del tempo di vita medio col contenuto di zirconia, dovuta all'aumento della densità elettronica. Negli spettri doppler, solo per il contenuto più alto di zirconia si può notare un incremento apprezzabile dell'intensità del picco, evidentemente legata alla formazione di cricche che rilassano le tensioni abbassando l'intensità dello stato di compressione.

Si prevede di approfondire lo studio realizzato, eseguendo le misure di spettroscopia positronica a profondità variabili negli strati tensionati ed in particolare nelle zone prossime all'interfaccia, maggiormente interessate dagli stress residui.