



Università degli Studi di Politecnico di Torino

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Biomedica

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

*Caratterizzazione meccanica del carbonio pirolitico mediante
nanoindentazione*

Relatori:

Enrica Vernè
.....

Correlatori:

Giovanni Bergamasco
.....

Cristina Bignardi
.....

Candidato:

Michele Belvedere

Matricola 244270

Sommario

Il lavoro presenta uno studio dettagliato su uno dei materiali più usati nell'ambiente biomedico come rivestimento di protesi cardiache. Il materiale in questione è il carbonio pirolitico (PyC). Questo materiale presenta ottime caratteristiche meccaniche e di biocompatibilità. Nel dettaglio, si sono caratterizzati meccanicamente dodici orifce tramite la nanoindentazione. Lo scopo principale di questo lavoro è quello di creare un set up utile per validare un prodotto innovativo a base di carbonio pirolitico. Inoltre, sono stati modellizzati due algoritmi presenti nel nanoindentatore. La modellizzazione aveva lo scopo principale di comprendere esattamente le leggi alla base della nanoindentazione. Questa scelta è stata presa poiché la tecnica di nanoindentazione è una misura indiretta e dunque è utile capire le assunzioni che vengono imposte. Mi sono soffermato sulla riproduzione di due algoritmi. Il primo utile per rivalutare il valore di modulo di indentazione e la durezza. Il secondo invece cerca di replicare la calibrazione necessaria per avere una stima accurata delle caratteristiche meccaniche del substrato analizzato.

Abstract

The work shows a detailed study of one of the most important materials used like coating of biomedical cardiac valves. This material is the pyrolytic carbon (PyC). This material shows good mechanical characteristic and good emocompatibility. In this work we carактерized mechanically twelve orifice with Nanoindenter XP. The purpose of this work is to create set up that can validate a new pyrolytic carbon product. Moreover, we modeled two algorithm of the nanoindenter. The modeling is usefull to understand the fundamental law of the nanoindenter. The choice to recreate algorithms is for understanding the limit of this indirect measurement. I recreate two type of algorithms. The first recreate the value of indentation module and hardness. The second recreate one of most important step for use correctly the nanoindentation. This step is the calibration. The calibration is usefull to have accurate measurement of the mechanical features.

Indice

1	Biomateriali in ambito cardiovascolare	3
1.1	Caratteristiche generali di un biomateriale	3
1.2	Il tessuto sanguigno	4
1.2.1	Composizione del sangue	4
1.2.2	Fenomeno della coagulazione	7
1.3	Protesi valvolari	8
1.4	Emocompatibilità	10
1.5	Proprietà meccaniche	10
2	Il carbonio e le sue strutture	12
2.1	Carbonio	13
2.2	Forme allotropiche del carbonio	15
2.2.1	Diamante	15
2.2.2	Grafite	18
2.2.3	Fullerene	19
2.3	Carbonio vetroso	20
2.3.1	Precursori e processo	20
2.3.2	Tipi di carbonio vetroso	21
3	Carbonio Pirolitico	24
3.1	Struttura del carbonio pirolitico	25
3.2	Pirolisi	28
3.3	Meccanismo di deposizione	29
3.4	Metodi di produzione	30
3.5	Fluidized bed reactor	33
3.6	Parametri di controllo	34
3.7	Grafitizzazione	35
3.8	Caratteristiche meccaniche	36
3.9	Applicazioni	37
4	Carburo di silicio	39
4.1	Introduzione carburi	39
4.2	Carburo di silicio (SiC)	42
4.2.1	Caratteristiche e proprietà del carburo di silicio	43
4.2.2	Processo di fabbricazione	44
4.2.3	Applicazioni del SiC	44

5	Nanoindentatore	46
5.1	Metodo di Oliver-Pharr	48
5.2	Indentatore Berkovich	52
5.3	Calibrazione	54
6	Materiali e metodo di validazione	60
6.1	Introduzione materiale	60
6.2	Introduzione metodi	62
6.3	Test preliminari	63
6.4	Metodo di validazione	65
6.5	Risultati	67
6.6	Ottimizzazione	74
7	Conclusioni	77
A	Matrice di rigidezza	79
B	Modelli su MATLAB	83
B.1	Modello di TestWorks	83
B.2	Modello di Analyst	87

Capitolo 1

Biomateriali in ambito cardiovascolare

1.1 Caratteristiche generali di un biomateriale

Nel corso dei secoli l'uomo ha sempre ricercato materiali che portassero idealmente ad una totale assenza di interazioni tra il materiale impiantato e il corpo umano. Il prefisso "bio-" indica la capacità di non interagire negativamente con il corpo umano, rendendo così un materiale ben accetto dal sistema. Durante il secolo scorso si è cercato più volte di attribuire una definizione al termine biomateriale. Ad esempio, un'importante definizione, rivista successivamente negli anni, venne fornita nel corso del VI Simposio Annuale Internazionale sui Biomateriali del 1974 e cita:

Un biomateriale è una sostanza inerte, sia nei confronti dell'organismo che dal punto di vista farmacologico, progettata per essere impiantata o incorporata in un sistema vivente."

Successivamente, si sono perfezionate tipologie di biomateriali ricercando nuove caratteristiche che conferissero al materiale importanti proprietà. Una caratteristica essenziale è sicuramente la biocompatibilità. Innanzitutto, è bene chiarire fin da subito che l'innesto di un materiale estraneo all'interno di tessuti biologici provoca sempre una risposta, sia da parte del corpo esterno che è stato innestato e sia da parte dei tessuti interni al corpo. Queste microscopiche interazioni avvengono tra la superficie del solido e le cellule viventi e, dunque, possiamo affermare che nessun materiale è completamente inerte a contatto col corpo umano. Possiamo oggi affermare che un materiale è biocompatibile quando riesce ad esplicare la propria funzione senza interagire in modo dannoso con le attività fisiologiche del corpo ospitante. Ora è necessario entrare più nello specifico dei biomateriali e classificarli in base alle loro proprietà. La prima categoria di biomateriali, basata in relazione agli effetti che l'organismo induce sul materiale estraneo, comprende:

1. **materiali biostabili:** sono materiali che non subiscono sostanziali modifiche di natura chimica o fisica nel tempo e dunque sono predisposti a rimanere per un tempo indefinito nel corpo ospitante; presentano una scarsa tendenza a dissolversi.

2. **materiali biodegradabili:** sono materiali che subiscono notevoli trasformazioni una volta impiantati; tendono a dissolversi nel corpo rilasciando molti ioni, che verranno espulsi tramite la filtrazione renale.

Il secondo gruppo tiene conto delle mutue interazioni presenti tra il materiale e il corpo ospitante. Comprende:

1. **I materiali tossici:** sono materiali dannosi per il corpo ospitante poiché possono rilasciare ioni o particelle nocive come nichel (Ni) e cadmio (Cd) che provocano una necrosi cellulare, causando delle reazioni di rigetto.
2. **I materiali inerti:** sono materiali che non stimolano i tessuti ad interagire con esso e non danno vita a fenomeni di intolleranza.
3. **I materiali biorassorbibili:** sono materiali caratterizzati da un'alta capacità di dissolversi all'interno del corpo ospitante, poiché sono formati da sostanze metabolizzabili, che vengono espulse tramite la filtrazione renale. La presenza di queste sostanze è temporanea nell'organismo. Questi materiali possono essere utilizzati ad esempio per il rilascio controllato dei farmaci.
4. **I materiali bioattivi:** sono materiali che sollecitano una risposta biologica da parte dell'organismo, favorendo interazioni di natura biochimica con i tessuti vitali che possono aderire e proliferare sulla superficie del materiale.

A livello di impianti, utilizzati in ambito cardiaco, sono utili i materiali biostabili e inerti. Questi materiali si interfacciano sostanzialmente con due tipi di tessuti: un tessuto epiteliale, presente attorno alle pareti del vaso, e il sangue. Dunque, il diretto contatto tra il sangue e il biomateriale fa sì che sia indispensabile possedere una caratteristica aggiuntiva: l'emocompatibilità.

Nel campo biomedicale possiamo trovare una moltitudine di materiali biocompatibili: il titanio (Ti), leghe cobalto-cromo-molibdeno (CoCrMo), allumina (Al_2O_3) o zirconia (ZrO_2). Tuttavia sono rari i materiali che possiedono la caratteristica di emocompatibilità.

1.2 Il tessuto sanguigno

In ambito cardiovascolare, per un biomateriale è indispensabile possedere la caratteristica di emocompatibilità. Per tale motivo, è necessaria una breve trattazione del sangue e del fenomeno della coagulazione.

1.2.1 Composizione del sangue

Con l'aumento delle dimensioni degli organismi è stato necessario, durante l'evoluzione, creare un sistema interno di trasporto. In tutti gli organismi complessi sono nati degli apparati cardiovascolari che possiedono: una pompa, il cuore; distretti di trasporto (vene e arterie); un fluido, il sangue.

In generale si definiscono vene quei distretti vascolari che portano il sangue dalla periferia del corpo al cuore, mentre le arterie sono quelle parti anatomiche che

portano il sangue dal cuore alla periferia. Il sangue è un tessuto connettivo costituito da una sospensione di diversi elementi in una soluzione a base di acqua, che viene comunemente chiamata plasma.

Le funzioni del sangue sono suddivise in due categorie: funzioni di trasporto e funzioni di regolazione dell'omeostasi corporea. Per quanto riguarda le funzioni di trasporto si distinguono in:

- Respiratoria: avviene il trasporto di ossigeno dai polmoni alla periferia e dell'anidride carbonica dalla periferia ai polmoni, grazie all'emoglobina contenuta nei globuli rossi;
- Nutritiva: vengono trasportate fonti energetiche come zuccheri, proteine e lipidi alle cellule;
- Depuratrice: i prodotti di scarto vengono immessi in circolo e verranno eliminati tramite una purificazione sanguigna che avviene a livello renale;
- Endocrina: vengono trasportati gli ormoni secreti dalle ghiandole endocrine.

Per quanto riguarda le funzioni di regolazione dell'omeostasi del corpo avremo:

- Regolazione dell'equilibrio acido-base: il sangue, grazie alla presenza di soluzioni tampone, permette di regolare il pH, che si aggira in un intervallo ridotto: tra 7.35 e 7.40;
- Difesa: tramite i linfociti e le piastrine avremo una eliminazione degli agenti estranei al corpo, come i microrganismi;
- Regolazione della temperatura: grazie all'alto calore specifico del sangue si può controllare la temperatura di tutto il corpo;
- Emostasi: tramite le piastrine si regola l'integrità vasale;
- Regolazione della pressione osmotica, arteriosa e dell'equilibrio salino: tramite il controllo dei soluti si possono mantenere nel range di omeostasi anche queste variabili.

Il tessuto sanguigno è composto da una parte di plasma e una parte corpuscolare. Il plasma è un fluido composto dal 90% di H_2O , in cui sono disciolti diversi elettroliti e composti organici, come ad esempio glucidi (glucosio), lipidi (colesterolo, trigliceridi, fosfolipidi) proteine (globuline, albumine, fibrinogeno), glicoproteine, ormoni (gonadotropine, eritropoietine, trombopoietina), amminoacidi e vitamine. Generalmente, il plasma possiede un peso specifico di 1.030-1.033. In Tab. 1.1 vengono rappresentate le quantità principali di alcuni elementi del sangue. Le proteine disciolte nel plasma (fibrinogeno, albumine e globuline) possiedono quattro funzioni aspecifiche, che sono: il mantenimento della pressione colloidale¹, un'azione tampone², la

¹La pressione colloidale-osmotica, anche detta pressione oncologica, indica la pressione che esercitano i soluti in una soluzione. Avremo dunque, che le proteine non potendo attraversare la membrana dei capillari, permettono di richiamare l'acqua dall'interstizio poiché generano un gradiente osmotico

²Permette di andare a regolare il pH del plasma e dunque del sangue

regolazione della viscosità del sangue, una funzione metabolica³.

Per quanto riguarda le funzioni specifiche si ricordano: la coagulazione del sangue, il trasporto di O_2 , CO_2 , lipidi, metalli e farmaci, partecipazione attiva dei meccanismi di difesa immunitaria e la funzione ormonale.

Soluto	Concentrazione (g/l)	Funzione
Albumina	37	Azione tampone,veicolo plasmatico
Globuline γ	13	Immunità a lungo termine
Fibrinogeno	3	Fattore di coagulazione
Lipidi	5	Strutturale e metaboliche
Glucosio	0.8	Nutritiva

Tabella 1.1: Tabella che mostra la concentrazione fisiologica e alcuni funzioni di alcune proteine presenti nel sangue

La parte corpuscolare sarà composta da eritrociti, leucociti e piastrine, che derivano da un progenitore comune, noto come cellula staminale emopoietica (HSC), il quale si differenzia in modo diverso fino a maturare nelle tre tipologie di corpuscoli. Gli eritrociti, noti come globuli rossi, sono cellule non nucleate di diametro di $8 \mu\text{m}$ e spessi circa $2 \mu\text{m}$ e presentano una forma di disco biconcavo delimitato, da una membrana, nota come stroma. Queste cellule, essendo prive di nucleo, non possono autorigenerarsi e dunque verranno prodotte dal midollo osseo. Ogni emazia ha una vita media compresa tra i 90 e 120 giorni, possiede la particolare caratteristica di essere deformabile e inoltre è capace di incorporare quattro molecole di ossigeno, grazie ai quattro gruppi eme dell'emoglobina. Tramite quest'ultima capacità, gli eritrociti mantengono l'omeostasi del contenuto di O_2 e CO_2 all'interno del corpo. I leucociti, noti anche come globuli bianchi, sono presenti in minor quantità e di dimensioni maggiori dei globuli rossi. Vengono prodotti dalla milza, dai linfonodi e dal midollo osseo e la loro funzione generale è quella di difendere l'organismo da microrganismi, che riescono a penetrare all'interno del corpo. Sono divisi in due grandi gruppi: granulociti e cellule linfoidei (linfociti). Il termine granulociti è dovuto alla presenza di granuli nel citoplasma e si suddividono in: neutrofilo, eosinofilo, basofilo. I linfociti si distinguono per l'assenza di granuli⁴ e sono suddivisi in linfociti e monociti. Ogni tipologia di leucocita svolge precisi compiti per la difesa dell'organismo. Le piastrine o trombociti sono frammenti cellulari di un progenitore chiamato megacariocita midollare. Sono di forma sferica o ovale con un diametro compreso tra $1-4 \mu\text{m}$ e uno spessore di $1 \mu\text{m}$. Non presentano nucleo e circolano nel vaso senza aderire alle pareti e hanno una vita di circa una decina di giorni. La produzione di piastrine può aumentare notevolmente (7-8 volte in più) nel caso in cui si attivi il processo di emostasi.

In Tab. 1.2 sono proposte le concentrazioni di ogni parte corpuscolare.

³le proteine sono parte integrante del sistema amminoacidico utile alla sintesi delle proteine e alla produzione di energia

⁴Vengono anche chiamati agranulociti

Corpuscolo	Concentrazione (numero/ mm^3)
Eritrociti	4 milioni
Leucociti	4.000-10.000
Piastrine	150.000-400.000

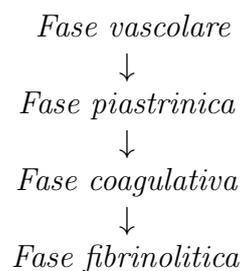
Tabella 1.2: Tabella che elenca le concentrazioni fisiologiche medie di ogni cellula del tessuto sanguigno.

1.2.2 Fenomeno della coagulazione

Il fenomeno della coagulazione del sangue, noto come processo emostatico, consiste in una serie di reazioni biochimiche in cascata finalizzate al mantenimento dell'integrità del distretto vascolare.

A livello fisiologico avremo una costante attivazione del sistema della coagulazione poiché non esiste una perfetta integrità del tessuto vascolare. Infatti avremo sempre microtraumi che causano leggere lesioni che devono essere prontamente bloccate. Avremo quindi una continua attivazione della fibrina che si tramuterà in fibrinogeno e successivamente verrà eliminata tramite il processo fibrinolitico. Questa condizione di equilibrio tra ipo e iper coagulabilità non sempre viene rispettata, e dunque causa delle patologie⁵.

I sistemi che concorrono per attuare la coagulazione sono sostanzialmente quattro: i vasi, le piastrine, i fattori della coagulazione e il fibrinogeno. Questo fenomeno è composto da quattro stadi principali:



Nella fase vascolare avremo una contrazione muscolare dei vasi che permette di limitare le perdite di fluido. Questa fase è molto importante poiché permette di ridurre il deflusso del sangue, favorisce i fenomeni di rimarginazione delle piastrine e aiuta l'accumulo locale di fattori essenziali per la coagulazione. I distretti dotati di una tonaca muscolare più sviluppata hanno un processo vasocostrittore più efficiente. Nella fase piastrinica si ha una adesione delle piastrine nella zona lesa poiché viene esposta la matrice extracellulare, vista come un corpo estraneo⁶. Si ha quindi un cambiamento della conformazione della piastrina che da discoidale, diventa

⁵Avremo due tipologie di patologie:

- malattie trombotiche: avviene per una eccessiva attivazione dell'emostasi
- sindromi emorragiche: un deficit del sistema emostatico.

⁶La zona esterna è ricca di collagene che è una proteina che scatena una reazione procoagulativa

irregolarmente sferica grazie alla presenza dei pseudopodi⁷. La modifica strutturale della piastrina comporta una degranolazione permette di rilasciare fattori (come il fattore di Von Willebrand) che richiamano altre piastrine. La nuova conformazione migliora l'adesione tra le piastrine e facilita la formazione del tappo piastrinico⁸. Tuttavia il tappo piastrinico non presenta una struttura tale da resistere al flusso sanguigno. Quindi è necessaria una fase coagulativa che porta alla formazione di una rete che stabilizza la struttura, creando un coagulo insolubile. La fase coagulativa consta di una cascata enzimatica che porta all'attivazione di vari fattori (fattori, VII, IX, X etc...) che culminano nel clivaggio della protrombina in trombina. La trombina permette la polimerizzazione finale della fibrina (derivata dal fibrinogeno non attivo).

Nell'ultima fase, la fase fibrinolitica avremo la completa guarigione della ferita e dunque si eliminerà la rete di fibrina [1].

1.3 Protesi valvolari

Le protesi valvolari servono per ripristinare il corretto funzionamento della circolazione sanguigna. Vengono applicate nel caso in cui siano presenti delle patologie valvolari come:

- Stenosi: è una complicanza che causa una diminuzione del passaggio del flusso sanguigno attraverso la valvola.
- Insufficienza: è una complicanza che genera un eccessivo flusso sanguigno retrogrado che non permette una corretta perfusione.

Le protesi valvolari attualmente in commercio possono essere di due tipologie: valvole meccaniche e valvole biologiche. Si differenziano per il materiale utilizzato per produrle: le protesi meccaniche sono composte da materiali metallici, ceramici e polimerici; le protesi biologiche sono composte da tessuti appositamente trattati. In questo elaborato non si tratteranno le protesi valvolari biologiche.

In generale le protesi valvolari meccaniche devono possedere dei requisiti di base per il loro corretto funzionamento:

- Aprirsi e chiudersi passivamente e rapidamente.
- Non produrre perdite di pressione.
- Non consentire flussi retrogradi.
- Non degradare in vivo.
- Essere radioopache

⁷Questa nuova conformazione è dovuta a una parziale depolimerizzazione dei microtubuli che formavano precedentemente il citoscheletro della piastrina e inoltre avviene una polimerizzazione e contrazione dei filamenti di actina

⁸I legami tra le varie piastrine sono permessi dalle glicoproteine GpIIb e IIIa.

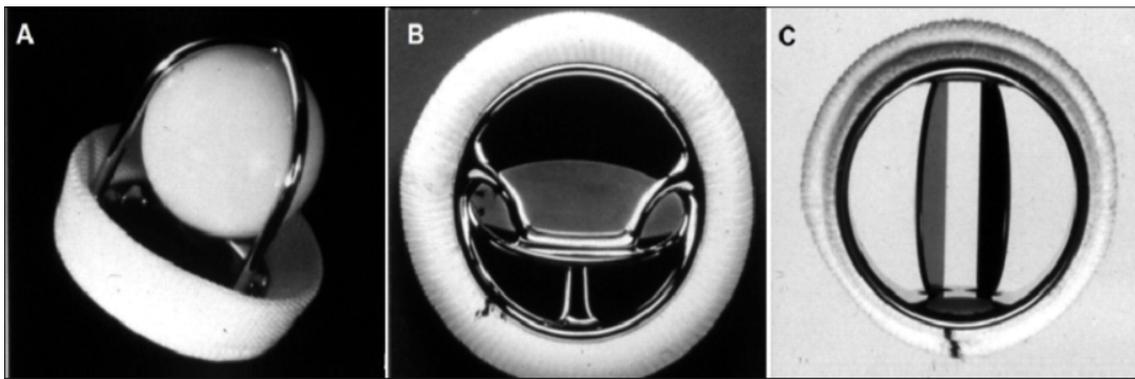


Figura 1.1: L'immagine mostra le tre tipologie di valvole meccaniche. a) *Ball and cage* b) *Strut and leaflet* c) *Strut and bileaflet*.

- Non alterare il flusso sanguigno.
- Non creare emolisi.
- Non alterare i peritessuti.
- Essere facilmente impiantabili.

Queste caratteristiche generali dipendono dalla geometria della protesi valvolare e dai materiali con cui esse vengono prodotte. Nel tempo sono state proposte una moltitudine di protesi meccaniche, che cercavano di soddisfare i requisiti per la progettazione. A livello geometrico avremo differenti tipologie di valvole meccaniche:

- *Ball and cage*.
- *Strut and leaflet*.
- *Strut and bileaflet*.

La *Ball and cage*, Fig.1.1a, è una delle prime protesi valvolari. Presenta una gabbia in cui si ha una "palla", la quale è libera di muoversi passivamente al variare della pressione che si genera tra le due zone in cui è stata posizionata la protesi.

La *Strut and leaflet*, Fig.1.1b, presenta un disco, che tramite una cerniera può liberamente aprirsi e chiudersi.

Infine la *Strut and bileaflet*, Fig.1.1c, presenta una geometria simile alla *Strut and leaflet*, ma con due occlusori anch'essi collegati tramite delle cerniere alla struttura.

Queste tre differenti geometrie daranno luogo a diverse capacità della riproduzione della valvola fisiologica. Infatti per ogni tipologia di protesi possiamo valutare una differente emodinamica, che si traduce in una differente abilità nell'evitare il problema dell'emolisi. La valvola che consente una migliore emodinamica è sicuramente la *Strut and bileaflet*. Naturalmente, non solo la geometria influisce su una corretta progettazione della protesi, ma anche le proprietà dei materiali che vengono utilizzati. Infatti queste valvole dovranno presentare caratteristiche specifiche di emocompatibilità e appropriate caratteristiche meccaniche.

1.4 Emocompatibilità

L'emocompatibilità è una proprietà di biomateriale che permette di non attivare le reazioni biochimiche della coagulazione. Queste reazioni si manifestano successivamente all'inserimento di un componente artificiale a stretto contatto con il tessuto sanguigno che non possiede la proprietà di emocompatibilità. Questa caratteristica è molto difficile da trovare nei materiali di uso comune. Tendenzialmente, un materiale emocompatibile rientra nella classe di materiali biocompatibili, ma non vale ovviamente il contrario. Questa tipologia di materiali si deve interfacciare con un tessuto molto particolare: il sangue. Questo tessuto, come visto precedentemente, presenta la peculiare caratteristica di essere molto suscettibile a corpi estranei. Infatti, se il sangue viene a contatto con un materiale differente dalle cellule epiteliali dell'intima, produce un agglomerato solido noto come trombo. Esistono materiali particolarmente inerti che riescono a limitare per un certo periodo di tempo l'attivazione di questo fenomeno. Questi sono i materiali emocompatibili, classificabili in due gruppi:

- Intrinsecamente emocompatibili
- Non intrinsecamente emocompatibili

Per quanto riguarda i materiali intrinsecamente emocompatibili possiamo citare tutti quei materiali che vengono funzionalizzati esternamente con fattori che limitano la creazione del tappo piastrinico⁹. Dall'altra parte avremo materiali che non sono intrinsecamente emocompatibili, ma che se vengono lavorati in modo opportuno possono diventarlo. Un esempio è il carbonio pirolitico, il quale se lucidato a specchio, acquista la caratteristica di emocompatibilità.

In ogni caso, dopo l'innesto di una valvola cardiaca il paziente dovrà comunque essere sottoposto ad una terapia anticoagulante per evitare la formazione di trombi che potrebbero causare ictus o infarti del miocardio.

1.5 Proprietà meccaniche

Un biomateriale possiede caratteristiche meccaniche differenti, in base al tipo di applicazione e alla zona di impianto, in quanto è utile per ripristinare le funzionalità precedentemente regolate dal tessuto. Ad esempio, in campo ortopedico si può ripristinare una funzionalità ossea oppure una funzionalità articolare. Queste due mansioni presentano notevoli differenze per quanto riguarda le proprietà meccaniche che deve possedere il biomateriale. Quindi si comprende come un biomateriale deve possedere delle caratteristiche specifiche in base al tipo di applicazione e al tipo di tessuto che deve rimpiazzare. Le zone anatomiche da trattare sono ad esempio le articolazioni, le ossa, i vasi sanguigni, i denti, gli occhi, i tessuti muscolari etc..., e per permettere una funzionalità ottimale bisogna progettare *ad hoc* la protesi. Le caratteristiche meccaniche sono fondamentali per la progettazione di un biomateriale e sono determinate in risposta a diverse tipologie di sollecitazione, quali:

⁹La funzionalizzazione permette di simulare la carica elettrica e chimica del substrato epiteliale che possiede l'intima. Oppure, viene funzionalizzato con molecole che hanno la capacità di inibire la coagulazione come l'eparina o addirittura depolimerizzare la rete fibrinica.

1. Statiche: quando vengono applicate in modo graduale e per un tempo abbastanza lungo.
2. Dinamiche: quando vengono applicate per un tempo molto breve.
3. Concentrate: quando vengono applicate su una superficie molto piccola.
4. D'attrito: si generano tra due corpi mobili fra loro striscianti (attrito radente) o rotolanti (attrito volvente).
5. Periodiche: quando si ripetono ciclicamente nel tempo con frequenza elevata.

Al variare della tipologia di sollecitazione che viene imposta al materiale, possiamo estrapolare differenti caratteristiche meccaniche, come: la resistenza meccanica, la resilienza, la durezza, la resistenza all'attrito, la resistenza a fatica. Questi parametri serviranno per selezionare la geometria e il materiale più appropriato per l'uso richiesto.

Nel campo cardiovascolare sono prodotti dispositivi medici come stent, pacemaker, canule e altri dispositivi. Nel nostro studio ci soffermeremo sulle valvole cardiache meccaniche. Le caratteristiche meccaniche da valutare per la progettazione specifica di una valvola sono: la resistenza a compressione, la trazione, gli sforzi di taglio, la durezza, la resistenza a fatica e la bassa inerzia al moto del fluido. Si evince che il materiale adatto a questo scopo deve essere molto leggero e con caratteristiche meccaniche elevate[13].

In ambito cardiovascolare, il giusto compromesso tra le caratteristiche di emocompatibilità e le proprietà meccaniche è rappresentato dal carbonio pirolitico.

Capitolo 2

Il carbonio e le sue strutture

Il carbonio è un elemento interessante poiché presenta molte forme polimorfe. Questa caratteristica gli conferisce la possibilità di generare differenti strutture cristalline al variare della temperatura e della pressione alla quale avviene la crescita del cristallo. Le forme polimorfe (o allotropiche) del carbonio sono tutte formate interamente da carbonio, ma presentano una struttura fisica della materia differente. Infatti, le proprietà fisiche di ogni allotropo del carbonio variano considerevolmente. Basti pensare alle due forme allotropiche del carbonio più note: il diamante, il materiale più duro al mondo e la grafite, che presenta una durezza notevolmente inferiore. Bisogna considerare che, oltre alle forme cristalline prodotte dal carbonio, sono presenti anche delle strutture amorfe del carbonio, come il carbonio vetroso o lo stesso carbonio pirolitico. L'allotropia, cioè la capacità di cristallizzare o vetrificare con diverse strutture, non è una peculiarità esclusiva del carbonio ma è presente anche nel germanio, stagno e silicio. Tuttavia, il carbonio è unico nel suo genere poiché è l'elemento che può creare il maggior numero di strutture polimorfe. Gli allotropi del carbonio non rientrano nella normale classificazione dei materiali, in quanto non sono considerati né metalli, né ceramici, né polimeri. Nonostante ciò, possiamo considerarli ceramici, date le affinità di caratteristiche meccaniche che si riscontrano.

Il prodotti a base carbonio sono ad esempio la grafite, il diamante i fullereni, i nanotubi di carbonio e il carbonio turbostatico (amorfo, pirolitico). Inoltre, esistono i compositi carbonio-carbonio. Sono materiali con una matrice a base carbonio che viene rinforzata con delle fibre sempre a base di carbonio e possiedono importanti proprietà fisiche. I prodotti finali possono essere: fibre con un'ottima resistenza, ottimi lubrificanti (grafite), cristalli durissimi (diamante), ottimi assorbitori di gas (*activated charcoal*), barriere per l'elio in forma gassosa (*vitreous carbon*), carbonio non cristallino (carbonio vetroso) e altre forme come i fullereni.

In natura possiamo trovare esclusivamente prodotti come la grafite e il diamante mentre tutte le altre forme allotropiche o vetrose del carbonio non sono presenti in natura, ma vengono prodotti con processi industriali. Bisogna inoltre ricordare che il carbonio è l'elemento base di tutti i composti organici.

2.1 Carbonio

La parola carbonio deriva da una parola latina *carbo* e indica il sesto elemento della tavola periodica. Il carbonio è il quarto elemento più abbondante dopo idrogeno, elio e ossigeno, fa parte del gruppo dei non metalli insieme all'ossigeno e al cloro. La massa atomica del carbonio è stata calcolata come un dodicesimo della massa atomica di 12 atomi dell'isotopo C_{12} . Questa definizione di massa atomica del carbonio è stata adottata nel 1961 dall'*International Union of Pure and Applied Chemistry*. Il carbonio presenta ben sette isotopi (C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16}) in cui solo il C_{12} e C_{13} sono stabili, mentre i restanti cinque sono radioattivi e decadono spontaneamente emettendo particelle β . Solo il C_{14} ha una latenza abbastanza lunga per essere utilizzato nella pratica, mentre i restanti isotopi decadono troppo rapidamente. Questo atomo nella tavola periodica viene indicato dal simbolo C e possiede un numero atomico pari a 6. Il numero atomico indica quanti elettroni e dunque anche quanti protoni sono presenti nell'elemento¹. Questi sei elettroni sono disposti seguendo i tre principi utili per determinare la configurazione elettronica di un qualsiasi atomo. I tre principi sono:

Principio di Aufbau secondo il quale gli elettroni si disporranno ordinatamente partendo dall'orbitale a minor energia.

Principio di esclusione di Pauli secondo il quale in ogni orbitale possono essere presenti due elettroni che devono avere spin opposto.

Regola di Hund secondo la quale, quando sono disponibili orbitali della stessa energia, la configurazione elettronica di energia più bassa ha il numero massimo di elettroni spaiati con spin paralleli

Secondo questi principi la configurazione elettronica del carbonio è $1s^2 2s^2 2p^2$, come mostrato in Tab. 2.1.

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↓	↓	

Tabella 2.1: Tabella che raffigura la struttura elettronica dell'atomo del carbonio.

Con questa disposizione degli elettroni si può notare come il carbonio presenti due orbitali p semipieni e uno completamente vuoto. I legami che si possono generare teoricamente potrebbero essere due legami covalenti, ma evidenze sperimentali dimostrano come il carbonio abbia la capacità di creare quattro legami covalenti con la medesima energia. Questo è spiegato tramite la teoria dell'ibridazione.

¹Il numero di elettroni e protoni sono di egual numero essendo che in totale l'atomo deve possedere una carica neutra, nei vari isotopi l'unica quantità che varia è il numero di neutroni che sono presenti nel nucleo dell'atomo che fanno cambiare la massa atomica mantenendo costanti sia il numero di elettroni e sia il numero di protoni.

Definiamo il concetto di orbitale attraverso l'equazione di Schrödinger in tre dimensioni, Eq. 2.1:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}[E - V(x, y, z)]\psi(x, y, z) = 0 \quad (2.1)$$

Dove ψ è la funzione d'onda; m_e è la massa dell'elettrone; E è l'energia quantizzata totale del sistema atomico; V è l'energia potenziale nel punto (x,y,z) .

Ogni soluzione dell'equazione permette di ricavare ψ che rappresenta l'orbitale atomico. Di per se l'orbitale è una funzione matematica priva di significato fisico. Invece, il valore ψ^2 è molto interessante, poiché ci permette di stabilire una densità di probabilità di permanenza dell'elettrone in una determinata posizione nello spazio.

In sintesi, l'orbitale è un espediente matematico derivante dalla meccanica quantistica che indica la probabilità dell'elettrone di trovarsi in un determinato punto nello spazio. Noto il significato di orbitale, possiamo vedere come si possono disporre gli orbitali, e dunque gli elettroni di valenza, nello spazio e come essi possano generare determinati tipi di legami.

La teoria dell'ibridazione si comprende a partire dalla teoria VSEPR (*valence-shell electron-pair repulsion*). La VSEPR afferma che *ciascuno gruppo degli elettroni di valenza attorno a un atomo centrale è situato il più lontano possibile dagli altri gruppi per minimizzare la repulsione*. Per gruppo si intende qualsiasi gruppo di elettroni che possa formare un qualsiasi tipo di legame. Questa teoria ci permette di affermare che le nuvole elettroniche si disporranno in maniera tale da minimizzare l'interazione tra di loro.

La teoria dell'ibridazione afferma che gli orbitali che contengono gli elettroni di valenza si possono mescolare e mescolandosi creano nuovi tipi di orbitali, che presentano un morfologia differente. Questa unione di orbitali è dettata da fattori energetici, che hanno lo scopo di unire differenti nuvole elettroniche al fine di creare dei legami tra molecole più stabili. Il processo di mescolamento degli orbitali è detto ibridazione e i nuovi orbitali che si generano sono detti orbitali ibridi. Sono presenti due caratteristiche essenziali riguardo al numero e al tipo di orbitali:

- il numero degli orbitali ibridi è uguale al numero degli orbitali mescolati.
- la forma degli orbitali creati varia in base al tipo di orbitali mescolati.

La teoria dell'ibridazione è una regola che è stata dedotta matematicamente da studi di meccanica quantistica. Questo ci è utile per comprendere come il carbonio possa avere tre tipi di ibridazione:

- sp : generano due orbitali ibridi che si dispongono con un angolo di 180° (geometria lineare); gli orbitali p non coinvolti nell'ibridazione sono disposti perpendicolarmente tra loro e sono perpendicolari ai due orbitali ibridi sp .
- sp^2 : si ottengono tre orbitali ibridi che si dispongono su un piano formando angoli di 120° (geometria triangolare planare). L'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione si dispone perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali ibridi sp^2 .

- sp^3 : si hanno quattro orbitali identici di forma, energia e disposizione nello spazio del tutto diverse da quelle originarie. I quattro orbitali ibridi sp^3 puntano verso i vertici di un tetraedro, disponendosi a $109^\circ 28'$ l'uno dall'altro.

Queste ibridizzazioni sono utili per capire i tipi di legame che si possono creare tra gli atomi di carbonio che compongono il materiale [2].

2.2 Forme allotropiche del carbonio

Il carbonio è noto per essere un elemento allotropico. Questo termine, come abbiamo visto precedentemente, indica la capacità del carbonio di creare strutture cristalline di diversa morfologia al variare della disposizione dei legami.

Tra le forme perfettamente cristalline trovate in natura abbiamo la grafite e il diamante.

Il diagramma di fase² del carbonio permette di comprendere la morfologia del carbonio assunta al variare della temperatura e della pressione, Fig. 2.1. La pressione e la temperatura sono due variabili molto importanti che possono influire sull'impacchettamento atomico e dunque sugli stessi legami che si generano. Questo diagramma permette di visionare alcune tipologie di prodotti che si creano tramite il carbonio al variare dei parametri ambientali. Oltre alle zone in cui è possibile trovare un unico prodotto, sono presenti delle zone in cui è possibile avere due o più prodotti. Le linee di confine tra una zona e l'altra rappresentano le zone bifasiche che mostrano le pressioni e le temperature alle quali possono coesistere due o più strutture del carbonio. Inoltre, in questo specifico grafico possiamo notare un punto preciso che permette idealmente la nascita contemporanea di tutte e cinque le fasi mostrate (ad una determinata pressione e temperatura). Questo punto di equilibrio si può trovare ricercando il punto di intersezione di tutte le linee bifasiche del diagramma.

La trattazione di questi due materiali (diamante e grafite) è interessante poiché possiamo riscontrare delle somiglianze con il carbonio pirolitico.

2.2.1 Diamante

Il diamante è una forma polimorfa metastabile³ del carbonio. Questo composto allotropico del carbonio viene prodotto ad alte pressioni e alte temperature. La struttura del diamante presenta un'ibridazione sp^3 e dunque ogni atomo di carbonio presenterà quattro legami covalenti che si disporranno in modo da creare un tetraedro. La struttura del carbonio presenta un reticolo continuo nel quale ogni atomo possiede quattro legami covalenti di energia e lunghezza identica. La cella unitaria del

²Un diagramma di fase è un diagramma cartesiano in cui si può visionare lo stato termodinamico di una sostanza pura o una miscela. Nel caso in cui si tratti una sostanza pura si ha un diagramma temperatura-pressione, mentre se stiamo analizziamo una miscela potremmo trovare altri tipi di variabili come la composizione chimica. Inoltre, il diagramma di fase può essere mostrato a tre variabili indipendenti, creando il diagramma di stato ternario.

³In fisica una condizione metastabile indica una condizione di equilibrio non corrispondente a un minimo assoluto di energia. Questo sottintende il fatto che se viene fornita una quantità sufficiente per vincere la zona di equilibrio metastabile, avverrà una trasformazione del materiale che giungerà a una forma di minima energia assoluta che è nota come condizione stabile

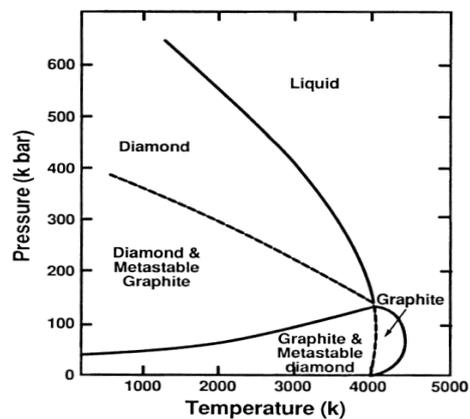


Figura 2.1: Figura che mostra il diagramma di fase del carbonio al variare della temperatura e della pressione. L'immagine proposta proviene da un manuale scritto da Hugh [3]



Figura 2.2: Immagine che raffigura schematicamente la struttura del diamante. Si possono notare tre strutture tetragonali a base carbonio.

diamante forma un tetraedro. Questa forma è dovuta ai legami che si instaurano tra i vari atomi di carbonio e viene chiamata struttura cristallina cubica del diamante, Fig. 2.2. Il legame che si genera è covalente di tipo σ e possiede una lunghezza pari a 0.154nm.

Il diamante è classificabile in quattro categorie:

1. Diamante naturale
2. Diamante sintetizzato ad alte pressioni
3. Diamante prodotto tramite *chemical vapour deposition* (CVD)
4. *Diamond-like-carbon*

Questa classificazione sottintende diverse tipologie di diamante al variare del metodo di produzione. Il diamante può essere trovato sia in natura sotto particolari condizioni di temperatura e pressione, ma è anche possibile produrlo industrialmente. Avremo delle differenze tra il diamante prodotto industrialmente e quello che viene trovato in natura.

Il diamante possiede una struttura semplice che gli conferisce delle proprietà isotropiche, al contrario della grafite. Inoltre, rispetto alla grafite, presenta molte forme cristalline (diamante cubico, esagonale, ottaedrico, dodecaedrico, e altre forme più complicate) e anche vari politipi (Diamante 2H,6H, e altri).

E' un materiale molto suscettibile alle impurità: al variare della percentuale di impurità genera dei cambiamenti significativi della struttura. Solitamente, le impurità maggiormente riscontrate sono l'azoto e il boro che possono incorporarsi alla struttura, oppure possono essere delle semplici inclusioni non inserite tramite legami chimici. Come molti materiali, anche il diamante possiede una classificazione che si basa sul grado di purezza e presenta le classi:

- I_a : presenta una percentuale di azoto attorno al 0.1%, non è paramagnetico.
- I_b : presenta una percentuale di azoto attorno al 0.05%, è paramagnetico
- II_a : presenza pochissimo azoto, solitamente è trasparente.
- II_b : presenza pochissimo azoto, meno rispetto alla classe II_a . Con l'aggiunta di boro diventa un semiconduttore ed è di colore blu.

Le caratteristiche dei due materiali, quello trovato naturalmente e quello prodotto dall'uomo, non sono del tutto uguali, ma sono simili. In natura troviamo il diamante sotto forma di monocristalli, quindi con un elevatissimo ordine, mentre per quanto riguarda i diamanti prodotti industrialmente abbiamo una struttura policristallina e quindi con grani cristallini più piccoli (possono anche esserci delle inclusioni di carbonio amorfo e grafite).

Tuttavia, a livello di proprietà fisiche del diamante prodotto in laboratorio tramite la tecnica di deposizione allo stato vapore (CVD), non ci sono differenze apprezzabili rispetto al diamante naturale.

Alcune delle più note proprietà fisiche del diamante sono la sua elevata durezza (è il materiale più duro conosciuto oggi) e una bassa conduttività elettrica.

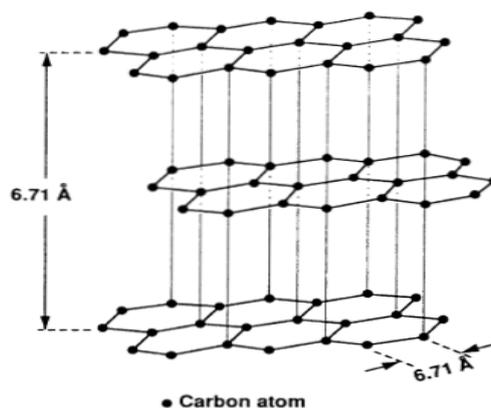


Figura 2.3: Immagine che raffigura schematicamente la struttura della grafite. Si può notare come questa struttura è composta da una ripetizione di strati -ABA-. Questa immagine è stata prelevata dal manuale di Hüge [3].

Queste caratteristiche sono dovute dal posizionamento degli atomi e dai legami covalenti presenti. Inoltre, possiede un'alta conduttività termica, è otticamente trasparente nelle regioni del visibile e dell'infrarosso e possiede un alto indice di rifrazione. Le applicazioni di questo materiale possono essere nell'ambito di trapani, seghe diamantate, rivestimenti, ingranaggi e testine ottiche [3][4][2].

2.2.2 Grafite

Il termine grafite deriva dal greco *graphein*, che significa scrivere. Storicamente era un materiale utilizzato per la produzione di matite. La grafite è un'altra forma polimorfa del carbonio. Le strutture degli atomi di carbonio della grafite presentano un'ibridizzazione sp^2 . La struttura è molto diversa rispetto a quella del diamante e in aggiunta è molto più stabile a temperatura e pressioni ambientali.

Idealmente, abbiamo una disposizione degli atomi di carbonio tale da formare sottili strati. La grafite è composta da vari piani disposti uno sopra l'altro. I piani sono legati tramite interazioni deboli⁴. La struttura planare della grafite la si può notare in Fig. 2.3, dove è possibile apprezzare la composizione in vari strati di forma esagonale, in cui ogni singolo atomo presenta tre legami covalenti e un legame debole. I tre legami covalenti servono per creare la struttura esagonale del carbonio e formare legami con le altre strutture esagonali. I legami deboli, invece, servono per stabilire delle interazioni deboli con i vari piani di grafite che conferiranno una scarsa resistenza alle forze di taglio.

La struttura risultante è una struttura planare e dunque dimensionale formata da celle unitarie di forma esagonale distribuiti in modo omogeneo. La grafite possiede due tipi di impilamento dei piani:

- Esagonale: la struttura esagonale presenta un'impilamento dei piani cristallini con un ordine (-ABABAB-). Questa struttura è termodinamicamente stabile e si può trovare in tutte le forme sintetiche della grafite.

⁴Le interazioni deboli sono delle interazioni di Van der Waals

- Romboedrica: la struttura romboedrica presenta un'impilamento dei piani cristallini con un ordine (-ABCABCABC-). Questa struttura è termodinamicamente instabile e non viene mai trovata in una forma pura ma sempre in combinazione con la forma esagonale. Solitamente partendo da una grafite, che presenta una forma romboedrica, si può effettuare un trattamento a 1300°C per riportarla nella sua forma più stabile, cioè quella esagonale.

La grafite ideale non presenta nessun tipo di imperfezione, quindi è composta in tutta la sua struttura da piani perpendicolari di forma esagonale. Naturalmente questa struttura ideale non è presente né in natura e nemmeno industrialmente. Ci sono vari tipi di imperfezioni che possono essere presenti nella grafite reale e possono essere sostanzialmente di tre tipi:

- vacanze: indica l'assenza di un atomo del reticolo cristallino
- disinclinazione: produce l'effetto di non avere perfettamente gli strati perpendicolari tra di loro
- errori di impilamento durante la sequenza -ABAB-: generano una distorsione del reticolo.

Possiamo individuare una grandezza dei cristalli della grafite, tramite una misura del raggio L_c , pari a 1000Å. La grafite possiede come caratteristica principale, a causa della sua peculiare struttura, una considerevole anisotropia, che permette di spiegare il motivo per cui le sue proprietà variano al variare della direzione in cui si effettua la misura. L'anisotropia va a modificare sia le proprietà meccaniche-elettriche e sia le proprietà di conduzione termiche. Quindi le proprietà meccaniche, la conduzione termica o elettrica saranno differenti in base al piano di riferimento.

A causa del legame debole presente, risulta migliorato lo scorrimento inter-planare e inoltre insorgono peculiari caratteristiche fisiche del materiale, come l'elevata conduttività elettrica. Altre proprietà fisiche sono ad esempio: alta conduttività termica, elevata resistenza, buona stabilità chimica, basso coefficiente di espansione termica, alta resistenza agli shock termici, elevato assorbimento di gas e buona lavorabilità.

Le applicazioni della grafite sono: lubrificante, assorbitore di gas, barriera sottile contro i gas, fibre molto resistenti [3][4][2].

2.2.3 Fullerene

Nel 1985 è stato scoperta da R. Buckminster Fuller un'altra forma polimorfa del carbonio nota con il nome di fullerene. La struttura del carbonio del fullerene presenta sia una configurazione sp^2 che sp^3 . Questa struttura possiede 60 atomi di carbonio che formano sia esagoni che pentagoni e che si racchiudono in una forma circolare, Fig. 2.4. Questa struttura prende il nome anche di C_{60} ed è costituita da 20 esagoni e da 12 pentagoni disposti in modo tale che due pentagoni non condividano nessun lato. Questo materiale, a differenza del diamante e della grafite, non crea un solido reticolato, ma bensì crea una sfera di 60 atomi di carbonio. Allo stato solido il C_{60} crea una struttura cristallina compattando le unità secondo una disposizione a

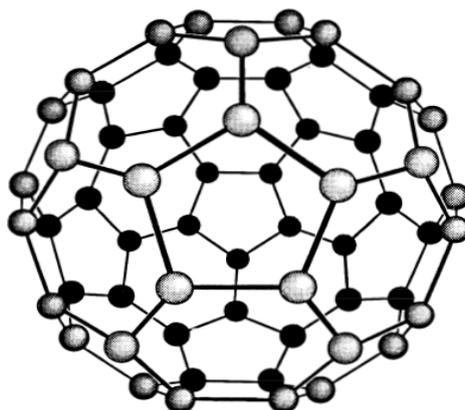


Figura 2.4: Immagine che mostra schematicamente la morfologia del fullerene e la disposizione atomica. Immagine prelevato dal manuale di Hüge [3].

facce centrate.

Questo materiale è un ottimo isolante che, se opportunamente drogato, può trasformarsi in un semiconduttore [3].

2.3 Carbonio vetroso

Il carbonio vetroso presenta un basso ordine a corto raggio e dunque presenta una struttura disorganizzata e apparentemente simile a un vetro. Il diamante, la grafite e il fullerene, visti nella sezione precedente, presentano una microstruttura ordinata e molto simile a un ceramico.

Il carbonio vetroso è creato tramite pirolisi di prodotti organici, non è un prodotto grafitizzato e presenta proprietà pressoché isotropiche. Viene solitamente chiamato carbonio polimerico poiché viene prodotto solitamente da prodotti organici. Presenta delle caratteristiche quali: alta durezza, alta resistenza all'attacco chimico e permeabilità estremamente bassa all'elio.

2.3.1 Precursori e processo

Il carbonio vetroso viene prodotto solitamente da plastiche, che sono sostanzialmente dei polimeri. I precursori del carbonio pirolitico devono possedere le seguenti caratteristiche:

- La struttura delle molecole deve essere tridimensionali e cross-linkate.
- La pirolisi deve avvenire allo stato solido, senza le trasformazioni mesofasiche.
- Il peso molecolare e il grado di aromaticità deve essere alto.

Queste caratteristiche dei precursori permetteranno di generare un carbonio vetroso che rispetta le caratteristiche meccaniche e di inerzia chimica che lo contraddistinguono. Alcuni esempi di precursori sono: fenoli, poliammidi, poliacrilici e cellulosa.

Per quanto riguarda il processo, questo è composto da tre step principali: un primo step di fusione del precursore, un secondo step di carbonizzazione e infine una trasformazione del materiale [3]. Più nel dettaglio, avremo:

Fusione il precursore viene combinato solitamente con altri materiali come solventi per ottenere le giuste caratteristiche di malleabilità. Viene sciolto nella forma desiderata tramite diverse tecniche come *Injection molding*⁵. Come alternativa si hanno l'estrusione o altre comuni metodologie industriali.

Carbonizzazione la carbonizzazione è accompagnata da un largo restringimento del materiale. La parte sciolta è carbonizzata tramite un processo⁶ lento dove avviene una riduzione in un ambiente inerte. Il meccanismo proposto genera delle componenti volatili come l' H_2 , CO , CO_2 , CH_2 e H_2O che diffondono all'esterno. A $1300^\circ C$ il materiale è sostanzialmente composto solo da carbonio.

Trasformazione del materiale la perdita di peso è dettata dal fatto che si eliminano le parti non carboniose. Le variazioni di volume sono dettate dal fenomeno di restringimento e inoltre avremo una densificazione del materiale.

2.3.2 Tipi di carbonio vetroso

Dopo la carbonizzazione, il materiale residuo è pressoché tutto carbone e la struttura sarà quella di un carbone vetroso. Non è presente un'apprezzabile ordine cristallino, il che implica esclusivamente un ordine a piccolo raggio. Una caratteristica del carbonio vetroso è di possiede un reticolo molto stabile grazie a dei nastri di carbonio. Questi nastri sono stabilizzati da legami carbonio-carbonio. La struttura del carbonio vetroso presenta delle ibridazioni sia sp^2 e sia sp^3 , quindi possiede dei legami simili sia alla grafite e sia al diamante. Questo potrebbe contribuire alla natura isotropica del materiale, dell'alta durezza e alta resistenza.

Il carbonio vetroso può essere diviso in tre tipologie diverse: solido, schiuma(reticolato) e sfere (particelle).

Carbonio solido Il carbonio solido, a causa della struttura disorganizzata, possiede delle proprietà sostanzialmente isotrope. Nel dettaglio, possiede una bassa porosità e una struttura uniforme che generalmente non presenta difetti. Le caratteristiche meccaniche sono solitamente alte e la conduttività termica bassa, rispetto alle altre forme di carbonio. La conduzione termica, il coefficiente di espansione termico e la resistenza elettrica varia al variare della temperatura. Le proprietà chimiche sono molto simili a quelle della grafite. Si evince che è molto più resistente agli attacchi chimici rispetto alle altre forme di carbonio come ad esempio il carbonio pirolitico. Data la bassa permeabilità del materiale non si riscontrano porosità e

⁵Stampaggio a iniezione: tecnica utilizzata in ambito industriale nella quale il materiale viene precedentemente fuso e iniettato ad elevata pressione in uno stampo

⁶Un tipico processo termico è il seguente: arrivare a $800^\circ C$ con un passo di $1-5^\circ C$ e poi passare da 800 a $1000^\circ C$ con un passo di $5-10^\circ C$ al minuto. Il rate di riscaldamento è una funzione del rate di diffusione dei prodotti volatili, e deve essere lento per evitare la rottura della struttura. Per le parti molto sottili (10 micron) sono necessari pochi minuti di trattamento. Invece, per parti più spesse sono necessarie settimane. Per questo motivo lo spessore è limitato a 4mm.

inoltre vi è un'assenza di impurità. La presenza di impurità è un aspetto critico in quanto comporta un aumento di impurità comporta un aumento del *rate* di ossidazione. Il materiale, durante la produzione, subisce un restringimento che causa la necessità di effettuare dei trattamenti per ricreare la forma desiderata tramite dei macchinari appositi. A causa della sua durezza le macchine devono usare come materiale il diamante poiché è l'unico materiale abbastanza duro da poter modificare la morfologie. Le applicazioni rientrano nell'ambito chimico, metallurgico e per la produzione di elettrodi per batterie.

Carbonio vetroso sotto forma di schiuma Il carbonio viene prodotto sotto forma di schiuma presenta un'alta porosità ed è conosciuto anche come carbonio vetroso reticolato (RVC). I precursori di questo materiale sono essenzialmente gli stessi polimeri precedentemente citati, ma con la differenza che vengono espansi. Questo materiale possiede molte porosità interconnesse e dunque avrà una densità bassa. Il carbonio vetroso spugnoso è suscettibile all'ossidazione a causa della sua grossa area a disposizione. Le caratteristiche vengono elencate nella Tab. 2.2.

Caratteristiche fisiche	Valore
Densità strutturale ⁷ , $\frac{g}{cm^3}$	1.49
Massa vuota nel volume, %	97
Densità di massa, $\frac{g}{cm^3}$	0.05
Resistività strutturale, MPa	0.07-3.4
Superficie di area, $\frac{m^2}{g}$	1.62

Tabella 2.2: Tabella che raffigura le caratteristiche del carbonio vetroso sotto forma di schiuma.

Le applicazioni rientrano nell'ambito degli elettrodi, poiché è un materiale chimicamente inerte e la presenza di pori permette una migliore idrodinamica, o come isolanti termici, poiché possiedono una frazione volumica molto bassa della parte solida che limita la conduzione termica. La dimensione ridotta delle celle elimina i fenomeni convettivi e riduce le radiazioni e la conducibilità del gas incorporato nei pori. Inoltre, possiede un'eccellente resistenza agli shock termici e può essere usato come materiale atto ad assorbire idrocarburi o altri gas, dunque utile per creare filtri per particelle.

Sfere di carbone vetroso o particelle Il precursore è un polimero parzialmente polimerizzato, come ad esempio alcool furfurilico, catalizzato con acido p-toluensolfonico e miscelato con acetone per ottenere la viscosità voluta. Viene inoltre aggiunto un agente porogeno che può essere di natura organica. Successivamente avviene l'atomizzazione tramite un trattore termico. Le microsfeere sono trattate termicamente a 530-1330°C.

L'applicazione principale è come supporto catalitico. Le sfere di carbonio vetroso sono considerati degli attivatori catalitici degli ioni ferrosi e altri materiali. Questo materiale offre le caratteristiche di basse impurità e strutture con pori uniformi.

Altre applicazioni includono schiume, filler a bassa densità per plastiche e isolanti termici ad alta temperatura [3].

Materiale	Modulo di Young (GPa)	Durezza (HV)	Densità($\frac{g}{cm^3}$)
Carbonio vetroso	35	340	1.54
Grafite	35	230	1.42
Grafite fusa	5-10	40-100	1.72-1.90
Carbonio pirolitico	28-31	240-370	2.10-2.24

Tabella 2.3: Tabella che raffigura le caratteristiche di alcuni materiali provenienti dal carbonio.

Capitolo 3

Carbonio Pirolitico

Il carbonio pirolitico (PyC) è un prodotto chimico a base di carbonio. Questo materiale, come per la grafite e il diamante, non rientra in nessun tipo di classificazione generale e dunque non fa parte dei macro gruppi quali polimeri, ceramici o metalli. Tuttavia, possiede caratteristiche meccaniche simili ai ceramici. A livello teorico il carbonio pirolitico è affine alla famiglia dei vetri, a causa della microstruttura disorganizzata. Sinteticamente, ci riferiremo a questo materiale con la sigla PyC. Il PyC non si trova in natura, ma viene prodotto artificialmente dall'uomo. Nel 1960 l'azienda *General Atomic* [3], tramite l'utilizzo di un reattore a letto fluido è riuscita a generare un deposito di PyC. Questo materiale, noto come carbonio pirolitico, deve il termine "pirolitico" alla reazione che serve per generarlo: la reazione di pirolisi. La reazione di pirolisi si verifica ad alte temperature, comporta un'eliminazione violenta di molti degli atomi legati nel composto e permette la stabilizzazione solo di quei legami energeticamente forti. La pirolisi solitamente avviene in un reattore a letto fluido, dove il reagente della reazione è un idrocarburo che viene trattato in modo tale da avere come prodotto di reazione finale il carbonio pirolitico. Il PyC prodotto si deposita su un substrato che generalmente è grafite, ma possono essere anche di tantalio o composti molibdeno-renio. I substrati devono essere formati da materiali refrattari a causa delle alte temperature a cui avviene la deposizione. Nonostante ciò, anche i materiali non refrattari possono possedere un rivestimento di carbonio pirolitico grazie all'utilizzo di tecniche differenti come la deposizione chimica al plasma.

Le caratteristiche del PyC sono l'elevata durabilità, ottime caratteristiche meccaniche e fisiche, la biocompatibilità e l'emocompatibilità.

La microstruttura del PyC è simile a un aggregato di cristalli di grafite, ma la dimensione dei cristalli del PyC è molto più piccola. Come visto nel precedente capitolo, la grafite presentava dei domini cristallini L_c maggiori di 1000\AA , mentre nel carbonio pirolitico si hanno dei cristalli con dimensioni al massimo di 100\AA [3]. La dimensione dei cristalli può essere facilmente valutata tramite un'analisi diffrattometrica tramite l'Eq. 3.1 .

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos(\theta)} \text{\AA} \quad (3.1)$$

Dove avremo che:

- λ è la lunghezza d'onda dell'onda incidente

- β è la larghezza della linea a mezza altezza (002)
- θ è l'angolo di Bragg

Solitamente, nell'Eq 3.1 si apporta una correzione denominata correzione di Lorentz. Questa correzione sul calcolo della dimensione L_c si esegue nel caso in cui i grani siano molto piccoli. Questo materiale presenta una reticolazione di piccoli domini cristallini. Questa tipologia di struttura viene denominata turbostatica. Questa struttura turbostatica può essere considerata una struttura non cristallina con un alto grado di disordine dei domini cristallini.

Il processo produttivo di questo materiale è noto come *chemical vapour deposition* (CVD) e prevede l'utilizzo di un reattore a letto fluido. Questo reattore permette di monitorare e controllare la temperatura e i parametri del gas in inlet (tipo di idrocarburo, tipo di gas carrier, percentuale di idrocarburo e flusso dell'idrocarburo), impostare delle variabili come la superficie disponibile del letto e altri parametri.

Le principali applicazioni sono nel campo nucleare come rivestimenti di particelle di carburante e come rivestimenti di prodotti utilizzati nel campo cardiovascolare.

3.1 Struttura del carbonio pirolitico

La struttura di questo materiale si potrebbe facilmente confondere con famiglie di diversi prodotti a base carbonio, poiché sono strutture molto simili tra loro. Un esempio può essere il carbonio vetroso. Il carbonio vetroso possiede una struttura molto simile a quella del PyC ma non totalmente uguale. Queste diversità portano successivamente a caratteristiche fisiche e meccaniche differenti. Il termine carbonio turbostatico non indica un materiale ma bensì come una famiglia di materiali. Il prodotto che ci interessa maggiormente di questa famiglia è il carbonio pirolitico. La struttura del carbonio pirolitico non è facilmente analizzabile, poiché come vedremo sono presenti diverse strutture. Queste si formano in base al processo che si intende effettuare durante la produzione. Supponendo di usare sempre un reattore a letto fluido, si possono modificare molti parametri di processo come ad esempio la temperatura e la portata di gas allo scopo di creare prodotti differenti.

Inoltre, possiamo notare la presenza di molti difetti nel reticolo cristallino, causate da vacanze o da inclusioni di impurità. Il carbonio turbostatico possiede dei legami trasversali tra i piani che permettono di avere anche un'alta resistenza alla tensione di taglio, a differenza della grafite. Inoltre, avremo che il modulo di Young del carbonio pirolitico è molto simile a quello dell'osso (circa 21 Gpa). Questo materiale possiede un basso modulo di Young e un alto carico di rottura e un'alta energia accumulabile prima che si verifichi la frattura.

La struttura del PyC si può suddividere in due gruppi in base alla microstruttura:

- Strutture che presentano globuli: strutture globulari
- Strutture che non presentano globuli:
 - strutture lamellari
 - strutture isotropiche

Queste tre strutture possiedono caratteristiche diverse che si generano variando diversi parametri di processo, come ad esempio temperatura, pressione, percentuale e tipo di idrocarburo in ingresso, area del letto fluido disponibile. Inoltre, queste strutture presenteranno caratteristiche fisiche e meccaniche differenti.

Struttura lamellare La struttura lamellare del PyC è un aggregato di cristalli di carbonio disposti parallelamente alla superficie di deposizione. Questa struttura presenta molte somiglianze con la struttura della grafite ed è dovuta ad una crescita ininterrotta di grani a partire da un nucleo di cristallizzazione. Si può pensare di migliorare l'impacchettamento dei cristalli eseguendo un trattamento termico noto come grafitizzazione, che verrà trattato successivamente nella sezione 3.7. Questo trattamento permette, in linea generale, di rendere il PyC ancora più simile alla grafite.

Il deposito solitamente avviene a un range di temperature basse e alte pressioni. La struttura presenta un alto grado di orientazione preferenziale e un alto grado di disordine interno, che si traduce in piccoli valori di L_c . Alla fine questi atomi di carbonio saranno organizzati in una struttura esagonale planare imperfetta.

Studi sperimentali hanno proposto delle teorie dove si puntava l'attenzione su determinati prodotti secondari che permettevano la produzione di questo tipo di carbonio. Tuttavia, ricordo che l'esatto processo di ricombinazione non è ancora chiaro, infatti il processo sembra variare notevolmente in base alle variabili di processo e dalle variabili di reazione. Un primo studio [3] indicava la relativa importanza di alcuni frammenti, come ad esempio l'acetilene che sembra rivestire un ruolo molto importante come intermediario. Altri studi [3] suggeriscono che gli atomi di carbonio subiscono un'istantanea trasformazione in forma esagonale, mentre altri che la ricombinazione avviene a più step dove è presente un intermezzo di reazione che poi si tramuterà in carbone. La presenza dei composti aromatici è un'evidenza a favore della seconda ipotesi.

Per quanto riguarda le proprietà che mostra il materiale si può dire che complessivamente questo materiale è anisotropo. Per una trattazione più specifica riguardo all'anisotropia andare nell'appendice A. Le caratteristiche comuni con la grafite sono molteplici e possono essere ad esempio la temperatura di fusione, il punto di sublimazione, il calore di vaporizzazione, l'entropia, l'entalpia, il calore specifico e le proprietà chimiche. Le proprietà meccaniche sono del tutto simili a quelle delle grafite e avremo una densità pari a $2.10-2.24 \frac{g}{cm^3}$ e un modulo di Young pari a 21 GPa. Questo materiale è considerato un ottimo conduttore termico anche se possiede una conduzione inferiore rispetto alla grafite ma simile a quella del rame. L'espansione termica è anisotropa, infatti sarà bassa nella direzione ab mentre sarà maggiore di un ordine di grandezza nella direzione c , vedere Fig. 3.1. La direzione ab rappresenta il piano di deposizione, mentre la direzione c la direzione normale al piano di deposizione. A causa di questa forte anisotropia si potrebbero causare dei problemi alla struttura come ad esempio la delaminazione¹ tra i piani, specialmente

¹La delaminazione è costituito dalla separazione dei vari strati di materiale che si è accumulato durante il processo di deposizione e si riscontra preferenzialmente nelle prossimità dei bordi liberi dei pezzi, dove sono presenti elevati picchi di tensione. Come conseguenza di questo processo, si ha uno "sfilacciamento" dei pezzi, con conseguente perdita delle proprietà meccaniche del laminato.

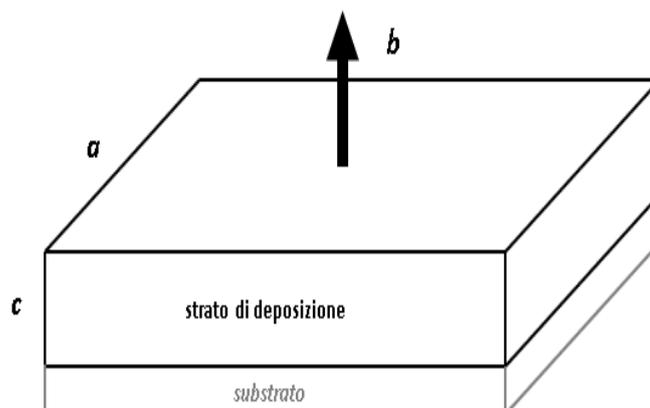


Figura 3.1: Immagine che raffigura schematicamente la stratificazione del carbonio pirolitico. Avremo che il piano ab rappresenta il piano di deposizione, mentre c rappresenta la normale al piano di deposizione.

in regioni sottili o quando il materiale è depositato attorno a una superficie molto acuta. Anche le proprietà elettriche sono fortemente anisotrope, infatti abbiamo una considerevole differenza rispetto la resistività lungo ab e lungo c . Il carbonio pirolitico può essere considerato un ottimo conduttore nella direzione ab mentre un ottimo isolante nella direzione c . La resistività varia al variare della temperatura. Queste strutture sono otticamente attive alla luce polarizzata.

Struttura isotropica Un altro tipo di struttura che si può generare è quella isotropica. Le proprietà chimico-fisiche del materiale sono indipendenti dal piano in cui vengono calcolate e dunque non è più anisotropo. Questa struttura è composta da grani molto fini dove non è possibile distinguere un orientamento preferenziale. Solitamente viene prodotta a temperature maggiori rispetto a quelle raggiunte per la produzione del carbonio pirolitico lamellare. Questo trattamento, che avviene a temperature maggiori, può causare la formazione di fuliggine all'interno del reattore². Il meccanismo di deposizione è differente, infatti abbiamo una deposizione di particelle di carbonio e non di carbonio molecolare. E' caratterizzato da un'elevata durezza. Questo materiale è considerato un'ottima barriera contro i gas.

Struttura granulare Questa struttura si raggiunge a temperature ancora superiori rispetto a quelle che permettono la formazione di carbonio pirolitico isotropico, ma le concentrazioni di idrocarburo possono essere inferiori. Abbiamo un valore più alto di L_c e cresce anche la densità teorica raggiungibile.

Dunque, il PyC non è di per se esprimibile con caratteristiche precise, ma avremo

²La fuliggine è un prodotto indesiderato della reazione che può produrre problemi di processo come ad esempio un blocco del reattore. Per questa ragione bisogna far attenzione a non amplificare la creazione di fuliggine durante il processo di produzione

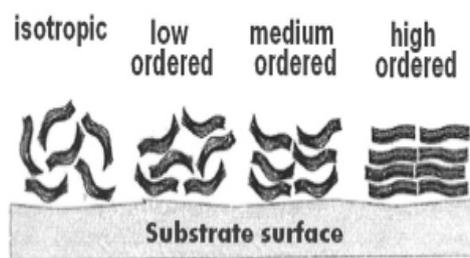


Figura 3.2: L'immagine mostra i quattro tipi di carbonio pirolitico presentati in base alla classificazione proposta da Reznik e Huttinger. Immagine prelevata dall'articolo di Barbara K. [8].

differenti strutture che si possono generare le quali presentano ognuno con precise proprietà e caratteristiche.

Reznik e Huttinger hanno proposto un metodo per classificare i tipi di carbonio pirolitico in base a due parametri: l'angolo di estinzione e l'angolo di orientazione. Più nello specifico hanno correlato i diversi tipi di strutture del carbonio pirolitico con l'angolo di estinzione A_e ottenuto tramite microscopia a luce polarizzata (PLM) e l'angolo di orientazione (OA) ottenute tramite la tecnica SAED (*selected area electron diffraction*). Le varie tipologie di carbonio pirolitiche possono essere riconosciute tramite questi due parametri, come possiamo vedere in Tab. 3.1 [8]. Nell'immagine 3.2 viene mostrato lo schema qualitativo della deposizione per le quattro classi di carbonio pirolitico identificate da Reznik e Huttinger.

Angolo di estinzione (in gradi)	Angolo di orientazione (in gradi)	Carbonio pirolitico
$A_e = 0$	$AO = 180$	Isotropico
$0 < A_e < 12$	$80 < AO < 180$	Basso strutturato
$12 < A_e < 18$	$80 < AO < 50$	Medio strutturato
$A_e > 18$	$AO < 50$	Altamente strutturato

Tabella 3.1: Tabella che presenta una tipologia di classificazione del carbonio pirolitico in base all'angolo di estinzione e all'angolo di orientazione [8].

3.2 Pirolisi

Il processo di pirolisi è un processo chimico che avviene in un range di temperatura tra i 1000°C e i 2400°C e coinvolge soprattutto l'idrocarburo che viene immesso nel reattore a letto fluido. Ricordiamo che, per produrre PyC, avremo generalmente in ingresso un idrocarburo e un gas carrier. Il gas carrier non interviene nella reazione

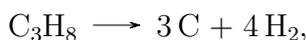
chimica poiché è termodinamicamente³ stabile. Tuttavia, è necessario ai fini della reazione poiché permette di trasferire l'energia cinetica al sistema per farlo fluttuare.

Gli idrocarburi maggiormente usati sono il metano (CH_4), il propano (C_3H_8) o il propilene (C_3H_6).

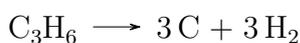
In modo approssimativo possiamo mostrare la tipica reazione chimica di pirolisi che avviene al metano:



per il propano avremo la reazione:



per il propilene avremo:



Queste reazioni chimiche non sono ben descrivibili. Infatti, tutt'ora non sappiamo esattamente cosa avvenga all'interno del reattore, ma tramite esperimenti si suppone che si generino degli intermezzi di reazione che possono essere acetilene, benzene, poliaromatici, idrocarburi come meftalene, anfracene, fenantrene, pirene, fluoro-etilene. Si ritiene che i prodotti di reazione siano:

metano \longrightarrow benzene \longrightarrow idrocarburi poliaromatici \longrightarrow carbone

Questa spiegazione [3] è soltanto un'ipotesi del processo chimico di pirolisi che avviene all'interno di un reattore a letto fluido.

3.3 Meccanismo di deposizione

Il meccanismo di deposizione è molto importante da analizzare poiché, al variare della tipologia di deposizione, si possono generare strutture differenti. I fattori che influenzano il meccanismo di deposizione sono il cambiamento di forma delle particelle e il riarrangiamento cristallino. Per quanto riguarda il cambiamento di forma del deposito avremo due possibili conformazioni. Il carbonio pirolitico può depositarsi inizialmente tramite piccoli agglomerati cristallini sotto forma di lamelle, oppure possono formarsi degli agglomerati sferici di dimensioni maggiori che si depositano sul substrato, Fig. 3.3.

Presumibilmente a basse concentrazioni del gas si avrà una minor probabilità di deposizione di piccoli agglomerati di carbonio e dunque si tenderà a depositare il carbonio in forma molecolare. Al contrario, ad una concentrazione maggiore di idrocarburo si avrà una probabilità più elevata che si formino agglomerati di dimensioni maggiori nell'ambiente gassoso del reattore. Si forma in questo modo una deposizione particellare.

Questi due tipi di deposizione modificano la struttura finale, e dunque si modificheranno sia le caratteristiche chimico-fisiche e sia quelle meccaniche del materiale. Il

³Per stabilità termodinamica si intende un'assenza di alterazioni chimiche della molecola all'interno del reattore.

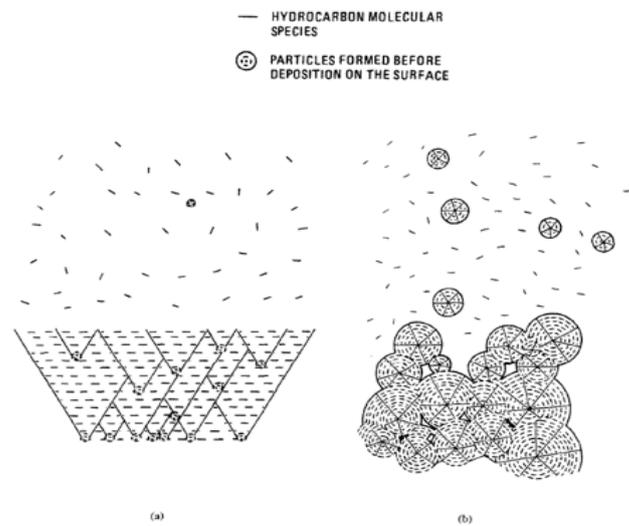


Figura 3.3: Meccanismi di deposizione. a) deposizione molecolare, mentre b) deposizione particellare. Immagine prelevata dall'articolo [5].

deposito molecolare tenderà a formare una struttura lamellare, mentre un deposito particellare potrà creare una struttura isotropica. La reazione reale che avviene all'interno di un reattore prevede una compartecipazione di questi due meccanismi. Un altro fenomeno può essere il riarrangiamento dei cristalli, che dipende soprattutto dalla temperatura alla quale si esegue il trattamento. Il trattamento consiste in un riarrangiamento dei cristalli in fase di deposizione o in una fase successiva alla deposizione.

Il riarrangiamento dei cristalli in fase iniziale implica il fatto che si generino dei nuclei immediatamente ordinati. Tuttavia, è anche possibile che il riarrangiamento avvenga in un secondo momento. La deposizione, inizialmente casuale, si riarrangia diventando ordinata. Questi due meccanismi, sebbene operino in tempi diversi, giungono alla stessa struttura finale.

Alla temperature di 1300°C e 1700°C gradi si avrà una struttura ordinate, mentre a temperature intermedie si avrà una struttura disorganizzata e non orientata. Dunque, la temperatura è un parametro essenziale che permette di monitorare la struttura di deposizione finale [3][13] [5].

3.4 Metodi di produzione

Il PyC si può produrre o depositare mediante vari metodi che possiedono tecnologie e parametri differenti. Un elenco delle tecnologie adottabili sono:

- *Chemical vapour deposition (CVD)*
- *Cold-wall-reactor*
- *Chemical vapour infiltration (CVI)*
- *Plasma chemical vapour deposition*

Nella *Chemical vapour deposition* (CVD) avviene una pirolisi dell'idrocarburo gassoso. Questa deposizione si effettua all'interno di un reattore a letto fluido. Il reattore a letto fluido solitamente consiste di un tubo verticale, che può essere riscaldato tramite induzione o tramite una resistenza a una temperatura che si aggira tra i 1000-2000°C (range di temperatura in cui avviene la reazione di pirolisi). Il diametro del reattore può variare tra i 2 e i 25 cm, ma i più comuni sono i reattori di 10 cm. La dimensione del reattore limita anche i tipi di oggetti che si possono ricoprire di un determinato materiale. Nel reattore vengono inserite delle particelle solide di un materiale refrattario, solitamente in ZrO_2 . Queste particelle, in seguito al flusso di gas, incominciano a fluttuare nel reattore (da qui il nome del reattore a letto fluido). Per fluidizzare il letto è usato un gas inerte come azoto (N_2) o argon (Ar). Un'importante caratteristica è la totale assenza di H_2O e di O_2 che comprometterebbero la reazione. La CVD può essere definita come una deposizione di materiale derivante da una reazione chimica avvenuta in un ambiente gassoso su un substrato opportunamente riscaldato. Possiede molti vantaggi:

- Può ricoprire qualsiasi tipo di geometria
- Il rate di deposizione può essere settato a varie velocità, che potrebbero rendere il processo meno costoso
- Solitamente non bisogna effettuare il vuoto.

Possiede alcune limitazioni: è un trattamento termico al di sopra dei 600°C e non tutti i substrati riescono a resistere a queste temperature. Questa problematica è stata superata tramite l'introduzione del plasma CVD, che permette di lavorare ad una temperatura inferiore.

La deposizione chimica in fase vapore⁴ è un processo molto versatile che serve per produrre rivestimenti, particelle, fibre e componenti monolitici. Questa tecnologia è essenziale per la produzione di semiconduttori, componenti elettronici e altri tipi di prodotti.

La *Cold-wall-reactor* non fa uso di una fornace ma è lo stesso substrato che viene direttamente riscaldato inducendo un surriscaldamento.

Questo processo permette di far avvenire la reazione in modo preferenziale nei pressi del substrato, così da non rivestire superfici del reattore. Il reattore è formato da vari ingressi che permettono l'inserimento dei vari precursori (idrocarburo e gas carrier) e una termocoppia centrale che serve a monitorare la temperatura del substrato da rivestire. Solitamente, il substrato possiede una rotazione che permette omogeneizzare il rivestimento. Il riscaldamento avviene ad alte frequenze (450 kHz) tramite una bobina a induzione, Fig. 3.4. Questo metodo evita la produzione di fuliggine e di depositi all'interno del reattore.

La *Chemical vapour infiltration* (CVI) è un processo particolare di CVD in cui il reagente gassoso entra nel materiale poroso e si deposita nella struttura interna del composito densificando il materiale. La CVI ha la stessa chimica e termodinamica di una CVD convenzionale, ma la cinetica è differente in quanto i reagenti devono

⁴Tecniche che vanno a dialogare con piccole particelle alla volta sono anche lo sputtering, l'evaporazione, la crescita epitassiale molecolare e l'impianto ionico.

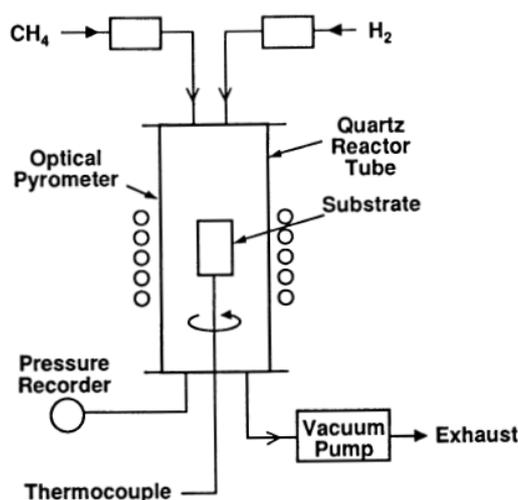


Figura 3.4: Figura che mostra uno schema semplificato di un cold-wall-reactor. L'immagine proviene dal manuale scritto da Hugh intitolato Handbook of carbon graphite, diamond and fullerenes

diffondere all'interno della porosità. Questa tecnica è molto usata per densificare i prodotti come composti carbonio-carbonio.

La *Plasma chemical vapour deposition* (Plasma CVD) è un'altra tecnica che può essere utilizzata per la deposizione di PyC. Possiede le seguenti caratteristiche:

- Temperature: 300-500°C
- Gas: propilene-argon o metano-argon
- Plasma: radio frequenze a 0.5 MHz
- Pressione: inferiore di 1300Pa

La Plasma CVD è una reazione che viene attivata dal plasma⁵. Permette di raggiungere una temperatura del substrato minore rispetto alla classica tecnica di CVD. Questo procedimento permette un rivestimento su materiali sensibili alle alte temperature, come ad esempio i polimeri. Le caratteristiche di deposizione sono simili a quelle che avvengono ad alte temperature (superiori di 1000°C).

Una limitazione di questa tecnica consiste nel fatto che è difficile ottenere un composto totalmente puro. Infatti si possono trovare inclusioni di gas, a causa delle basse temperature di trattamento (300-500°C). Il trattamento al plasma può creare stress di compressione nei depositi, soprattutto se effettuato a basse frequenze.

Il processo maggiormente utilizzato per produrre il PyC, necessario a ricoprire le valvole cardiache meccaniche, è la *Chemical vapour deposition* [3][13] [14] [15].

⁵Il plasma è considerato il quarto stato della materia e viene rappresentato da un insieme di elettroni e ioni che globalmente possiedono una carica neutra. Il plasma, quindi è un gas ionizzato che può essere prodotto andando a applicare un campo elettromagnetico sufficientemente intenso.

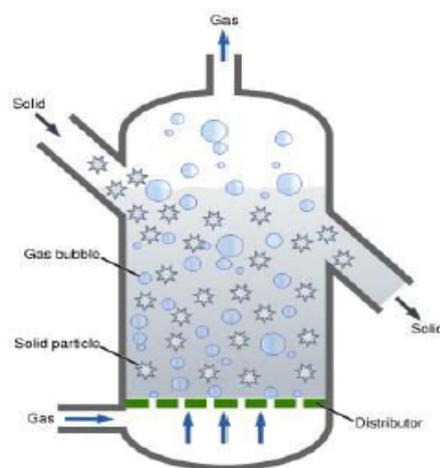


Figura 3.5: Figura che mostra uno schema semplificato di un reattore a letto fluido

3.5 Fluidized bed reactor

Il reattore a letto fluido, noto come *Fluidized bed reactor*, è stato progettato nel 1930 per applicazioni nel campo nucleare. Questa tipologia di reattore è stata utilizzata su scala industriale per oltre cinquant'anni e durante questo periodo sono stati effettuati lavori di ottimizzazione. Questi reattori sono di particolare interesse nella conduzione di processi chimici industriali eterogenei solido-gas [16]. In generale, un reattore a letto fluido è composto da un corpo centrale cilindrico, formato da un materiale refrattario. Il reattore viene riscaldato tramite delle bobine poste attorno al corpo centrale, Fig. 3.5.

Il corpo centrale presenta delle zone di inlet, che permettono l'inserimento dei gas, e delle zone di outlet, che eliminano i prodotti volatili di scarto. I gas inseriti possono essere dei reagenti, come il metano, che servono per produrre il PyC, o dei gas inerti, come l'argon, che hanno lo scopo di fluidizzare⁶ il letto del reattore. I fattori da considerare per ottenere una giusta fluidizzazione sono la densità, la grandezza delle particelle, la velocità, la densità e la viscosità dei gas in ingresso. Se la velocità è troppo bassa, le particelle cadranno nel tubo di inlet; se è troppo alta, saranno spazzate via dal letto. Queste particelle sono continuamente in moto e ciò garantisce una dissipazione rapida di tutti gli "hot spots" (picchi di calore). La dissipazione rapida di calore permette al reattore di lavorare in condizioni isoterme. Sono presenti degli svantaggi nell'operare con questo tipo di reattore. Innanzitutto abbiamo un'erosione causata dalla sabbatura, che viene effettuata dalle particelle in moto. L'erosione porta a un deterioramento delle parti che sono a contatto con il letto (come le valvole, il muro del reattore, le bobine che generano il calore, etc...). Un altro problema è il fatto che non si possa sapere con certezza il tipo di prodotto

⁶La fluidizzazione è un'operazione che permette a un letto composto da particelle di acquisire caratteristiche tipiche di un fluido (come la viscosità) grazie a un apporto di un fluido, che può essere sia di natura liquida e sia di natura gassosa.

che viene creato all'interno del reattore a letto fluido. Questa problematica deriva dallo scarso controllo e dalla limitata conoscenza della fluidodinamica e chimica del processo di CVD.

Il carbonio pirolitico è ottenuto dalla decomposizione del propano (C_3H_8) o propilene (C_3H_6) a 1350°C , o metano (CH_4) a 1800°C . La struttura che si ottiene è tendenzialmente isotropica.

Le applicazioni di questi prodotti sono soprattutto nell'ambito biomedico e nucleare[16].

3.6 Parametri di controllo

Il processo di pirolisi avviene all'interno di un reattore a letto fluido che permette di regolare molti parametri. Sono stati identificati alcuni parametri che influiscono notevolmente sul processo e permettono di generare le strutture volute e dunque di prevedere il materiale che verrà prodotto. I parametri possono essere suddivisi in due tipologie differenti: parametri di processo o parametri di reazione.

I parametri di processo regolano le condizioni in cui il reattore deve lavorare. Possono essere impostati e alcuni anche monitorati. I parametri di processo sono:

- Temperatura di lavoro del reattore;
- Flusso del gas di inlet;
- Area disponibile;
- Tempo di permanenza nel reattore;
- Dimensioni delle particelle del letto;
- Coating rate.

La temperatura è un parametro di processo molto semplice da impostare e da mantenere costante. Il reattore a letto fluido è progettato per lavorare in condizioni isoterme e dunque a temperature pressoché costanti. La temperatura permette di creare solitamente differenti tipi di strutture. A basse temperature si produrrà un PyC di tipo lamellare e al crescere delle temperature si creeranno strutture prima isotropiche e successivamente granulari. Inoltre, la temperatura controlla la densità del prodotto finale. La densità minima si raggiunge intorno ai 1600°C [5].

Il flusso di gas è una variabile da settare in modo tale da fornire un'energia cinetica al letto fluido e alle particelle inserite all'interno del reattore, per evitare un collasso del letto e quindi la possibilità che particelle precipitino nel tubo. Un flusso inadeguato può generare un letto stazionario che produce un PyC anisotropo. Inoltre, in base alla pressione a cui avviene la reazione possiamo usare o meno un gas carrier. Se si è in un ambiente pressurizzato, si può usare esclusivamente un idrocarburo. Mentre, se siamo in un ambiente non pressurizzato, bisogna usufruire di un gas carrier. Il gas carrier non interviene nella reazione e ha l'unico scopo di trasferire energia cinetica in modo tale da garantire che il letto fluido non collassi. Comuni gas carrier possono essere azoto, argon o elio.

Il tempo di permanenza è il tempo in cui si lasciano le particelle nel reattore. Un

aumento del tempo di permanenza causa un aumento dello spessore del rivestimento. Auriol *et all* hanno osservato che il diametro delle particelle è un parametro importante che influenza il trasferimento di calore. Sostengono che un aumento di diametro delle particelle diminuisca l'area superficiale disponibile. Ciò implica un minore trasferimento di calore alla fase gassosa, che può generare un gradiente di temperatura molto alto tra fase solida e gas. Come risultato le particelle che si formeranno saranno sotto forma di granuli. Inoltre, andando a controllare esclusivamente il rate di deposizione non si può controllare la crescita delle strutture, quindi non si può sapere con esattezza se con un determinato rate di rivestimento si vada a creare una struttura laminare o granulare.

Il coating rate è un parametro che dipende da più parametri di processo. Ad esempio, all'aumentare della superficie disponibile del letto avremo un decremento del coating rate. Tendenzialmente all'aumento del coating rate si creeranno strutture più disorganizzate e con maggiore porosità. Per bassi coating rate avremo delle strutture laminari, mentre per alti coating rate avremo strutture isotropiche.

I parametri di reazione sono:

- Concentrazione dell'idrocarburo
- Tipo di idrocarburo usato
- Efficienza della reazione

La concentrazione dell'idrocarburo è un'importante variabile di reazione che influisce sulla tipologia di deposizione. Aumentando la concentrazione dell'idrocarburo avremo una deposizione di particelle e dunque la creazione di strutture isotropiche. Mentre, a basse concentrazioni avremo una deposizione diretta di molecole di carbonio che generano strutture lamellari.

Il tipo di idrocarburo usato può influire sul prodotto finale. Solitamente, come idrocarburi sono usati il metano CH_4 , propano C_3H_8 o il propilene C_3H_6 . Si può calcolare il rapporto $\frac{C}{H}$: bassi valori generano strutture laminari, alti valori favoriscono la produzione di strutture isotropiche.

L'efficienza è una grandezza che indica quanto PyC si è depositato rispetto al idrocarburo inserito [3][13].

3.7 Grafitizzazione

La grafitizzazione ha lo scopo di trasformare il carbonio turbostatico in un prodotto che presenta un ordine cristallino maggiore. Prevede che al di sopra dei 1800°C avvenga una lenta conversione della struttura turbostatica in una struttura grafitica. Se il trattamento viene effettuato sopra i 2200°C ⁷ avremo un aumento della velocità di riarrangiamento cristallino.

⁷Il materiale grafitizza a 2500°C per 90 minuti.

La grandezza dei cristalli passa da 5nm a cristalli di 100nm e la distanza *intra-layer* passa da 0.344 a 0.335, che è la distanza caratteristica della grafite. Questo processo può essere velocizzato da una pressurizzazione, che permette di ridurre le temperature da usare per il trattamento e causa una riorganizzazione della struttura.

I piani di base si uniscono e si posizionano in modo più parallelo e più vicino tra di loro. Tutti difetti e imperfezioni come le vacanze e le dislocazioni tendono a scomparire e avremo un aumento delle dimensioni dei cristalli.

Per quanto riguarda il carbonio pirolitico colonnare e laminare si effettua una grafitizzazione al di sopra dei 2700°C e sotto una pressione di alcune atmosfere. Questo processo genera un prodotto noto come "carbonio pirolitico molto ordinato" (HOPG). Per il carbonio pirolitico isotropico non si verifica il fenomeno di grafitizzazione poiché è simile al carbonio vetroso. Si assiste comunque ad una riduzione dello spazio *intra-layer*, ma la distanza non diminuisce al di sotto di 0.344nm e dunque le dimensioni dei cristalli sono ridotte. Durante il processo di grafitizzazione ci può essere un effetto di deidrogenazione che comporta un'eliminazione di idrogeno (H), rimanente nella struttura, che comporta un aumento del raggio dei cristalli. Pertanto, il processo di grafitizzazione porta alla: riduzione dei difetti, l'aumento delle dimensioni del cristallo, la rimozione dei legami di cross link, l'evoluzione della struttura -ABABAB- (forma esagonale della grafite) e lo spostamento dei cerchi di carbonio per riempire le vacanze e eliminare le dislocazioni [3].

3.8 Caratteristiche meccaniche

Il PyC è un materiale molto interessante dal punto di vista delle proprietà meccaniche poiché presenta una durezza elevata, dovuto ai forti legami che si generano tra gli atomi di carbonio, e un modulo di Young basso confrontato con i ceramici. Il modulo di Young del PyC è di circa 30 GPa, Tab. 3.2. Questo modulo di Young, che è simile a quello presente nell'osso umano (21 GPa), conferisce al carbonio pirolitico la possibilità di essere utilizzato in campo ortopedico. Inoltre, una caratteristica che deriva dal suo basso modulo di Young è una spiccata elasticità, che consente al materiale di poter essere deformato fino al 5% .

Proprietà	PyC Puro	Si-PyC	Grafite	Carbonio vetroso
Resistenza flessione (MPa)	493.7±12	407.7±14.1	90	175
Durezza, DPH,500g	235.9±3.3	287±10	120	150
Modulo di Young (GPa)	29.4±0.4	30.5±0.65	11	21
Densità, $\frac{g}{cm^3}$	1.93±0.01	2.12±0.01	< 1.78	1.54
Resistenza all'usura	Eccellente	Eccellente	Scarsa	Scarsa

Tabella 3.2: Proprietà del carbonio pirolitico [3].

Dalla tabella 3.2 possiamo notare importanti caratteristiche del carbonio pirolitico. Facendo un confronto tra le proprietà del carbonio pirolitico puro e il Si-PyC notiamo

come l'aggiunta di Si migliori la durezza del materiale ma peggiori la resistenza alla flessione. Inoltre risulta evidente, dalla Tab. 3.2, la considerevole differenza tra le proprietà delle varie forme allotropiche del carbonio. Ad esempio, la grafite ed il carbonio vetroso hanno proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelle del carbonio pirolitico. In aggiunta, si può notare come il carbonio vetroso e la grafite possiedono scarsa resistenza a fatica. Il PyC, sia puro che in combinazione al silicio, presenta una bassa densità. Le componenti protesiche cardiovascolari, come i *leaflet* delle valvole cardiache meccaniche, sono azionate passivamente dal flusso sanguigno. Questo movimento passivo deve essere rapido e istantaneo e dunque i *leaflet* devono presentare un'inerzia minima al moto di apertura e chiusura. Ciò è possibile grazie alla bassa densità del materiale. La valvola cardiaca compie molti cicli (circa 60 al minuto) durante il suo impianto. L'alta resistenza all'usura del PyC permette al componente protesico di lavorare in questo regime a lungo (circa 100 anni).

Concludendo il carbonio pirolitico possiede importanti caratteristiche che gli conferiscono la base meccanica per svolgere i compiti di una protesi valvolare.

3.9 Applicazioni

Le applicazioni del carbonio pirolitico sono molto varie. Questo materiale presenta interessanti caratteristiche meccaniche, infatti è molto leggero e allo stesso tempo molto resistente e presenta un'ottima elasticità utile ad assorbire energia.

Le principali applicazioni sono:

Elementi refrattari: questo materiale viene utilizzato nelle fornaci poiché resiste alle alte temperature.

Ambito nucleare: il carbonio pirolitico isotropico mostra un'eccellente stabilità alle radiazioni. Questa caratteristica, in combinazione con la sua enorme durezza, impermeabilità ai gas e struttura densa, lo rendono il materiale d'elezione per ricoprire i combustibili nucleari (*pellet*). Solitamente i rivestimenti di questi carburanti sono costituiti da quattro strati successivi. Dall'interno verso l'esterno avremo: uno strato noto come *buffer*, che è composto da carbonio poroso; uno strato interno di PyC noto come IPyC (*inner pyrolytic carbon*); uno strato di carburo di silicio SiC; uno strato di PyC noto come OPyC (*outer pyrolytic carbon*). [12]

Applicazione biomedica: nell'ambito biomedico è necessario un materiale che possieda delle ottime caratteristiche di durezza, resistenza a fatica, alta resistenza alla corrosione, chimicamente inerte e emocompatibilità. Il carbonio pirolitico possiede queste caratteristiche e per questo motivo viene usato nell'ambito biomedico per la produzione di valvole cardiache meccaniche o impianti dentali. In base alle applicazioni saranno necessarie diverse lavorazioni.

Carbon-carboninfiltration: serve per densificare una struttura composita carbone-carbone. Infatti, tramite la tecnica di *chemical vapour infiltration* si può far depositare il PyC in un composto carbonio-carbonio allo scopo di riempire le

zone porose e densificare il prodotto finale. Le applicazioni includono schermi di riscaldamento di rientro, ugelli per razzi, freni a disco per aeromobili e altri componenti aerospaziali.

Capitolo 4

Carburo di silicio

La trattazione del carbonio pirolitico, come unico materiale presente nel rivestimento di protesi valvolari, non è totalmente corretta. I rivestimenti delle protesi valvolari meccaniche non sono interamente composti dal PyC. Infatti, il materiale utilizzato come rivestimento delle protesi è un composito noto come LTI carbon.

Questo prodotto è composto da due materiali: il carbonio pirolitico (PyC) e il carburo di silicio (SiC).

Il SiC viene inserito per aumentare la durezza del prodotto finale, rendendolo maggiormente affidabile dal punto di vista meccanico.

4.1 Introduzione carburi

I carburi refrattari sono dei materiali molto duri e resistenti, possiedono un punto di fusione generalmente molto alto e sono chimicamente inerti. Il termine refrattario indica che il punto di fusione del materiale è al di sopra di 1800°C. Inoltre, la refrattarietà implica un alto grado di stabilità chimica. Il carbonio può creare molte tipologie di molecole come ad esempio: idrocarburi, molecole organiche, gas (come CO_2), diamante e grafite. Un'altra classe può essere rappresentata dai carburi. Per rientrare nella classe dei carburi, gli elementi che si legano al carbonio devono possedere un'alta elettronegatività¹. La formazione del carburo dipende da alcune caratteristiche dell'elemento che si lega con il carbonio, queste sono:

- Elettronegatività
- Raggio atomico: il carbonio è quello che possiede il raggio atomico minore rispetto ai materiali con cui può formare un carburo, a eccezione del boro;
- Natura del legame: può possedere lunghezze di legame diverse ed energie di legame differenti. Questa caratteristica è influenzata ovviamente dall'elettronegatività. I tipi di legame possono essere ionico, metallico, covalenti o combinazioni di questi tre tipi.

¹L'elettronegatività indica l'abilità di un certo atomo di acquistare un elettrone e caricarsi quindi negativamente leggermente più bassa o uguale al carbonio.

- soddisfano pienamente i criteri refrattari di punto di fusione elevato e stabilità termica e chimica;
- sono composti non metallici;
- il loro legame elettronico è essenzialmente covalente;
- hanno una bassa densità rispetto agli altri carburi;
- i loro costituenti elementari hanno un basso peso atomico;
- hanno proprietà dei semiconduttori;
- sono materiali estremamente duri e resistenti che esibiscono caratteristiche tipiche del ceramico;

Questi carburi refrattari possiedono una differenza di elettronegatività bassa tra i due atomi che generano il legame chimico. Il carbonio presenta una dimensione leggermente inferiore rispetto agli altri due elementi con cui può generare i carburi covalenti, quali silicio e boro. Il legame generato è un legame covalente e dunque molto stabile e forte. Queste molecole sono difficili da far reagire. I carburi covalenti, insieme ai carburi interstiziali, fanno parte del gruppo dei carburi refrattari.

Carburi intermedi I carburi intermedi non sono carburi refrattari e di conseguenza non possiedono le caratteristiche di refrattarietà utili in ambito industriale.

Il raggio atomico degli elementi che si legano con il carbonio è inferiore rispetto al raggio atomico del carbonio. Questi elementi si posizionano tra i legami carbonio-carbonio come elementi interstiziali. I carburi non sono generalmente stabili, ma sono idrolizzati nell'acqua o diluiti in acidi per produrre idrocarburi e idrogeno.

Carburi simil-sali Questi carburi, come per i carburi intermedi, non presentano la caratteristica di refrattarietà. Tuttavia, sono formati con gli elementi più elettropositivi del I, II e III gruppo. I carburi simil-sali possiedono caratteristiche tipiche dei sali, come una composizione chimica fissa, e caratteristiche diverse rispetto ai loro elementi precursori. Le caratteristiche fisiche di questi carburi sono la trasparenza alle radiazioni ottiche e le ottime proprietà di isolamento elettrico. Sebbene molti carburi simil-sali possiedono un alto punto di fusione, si diluiscono facilmente nell'acqua. Il legame è di tipo ionico.

In conclusione, i carburi presentano caratteristiche differenti in base al gruppo di appartenenza. Ad esempio, i carburi covalenti possiedono caratteristiche di refrattarietà elevate, mentre i carburi simil-sale sono facilmente diluibili in un solvente.

4.2 Carburo di silicio (SiC)

Il carburo di silicio, noto con la sigla SiC, è stato sintetizzato per la prima volta nel 1891 da *Acheson* durante un esperimento che prevedeva il passaggio di corrente tra un miscuglio di carbone e argilla.

Il carburo di silicio, insieme al carburo di boro, fa parte dei carburi covalenti. Oggigiorno, riveste una notevole importanza come agente corrosivo.

La struttura atomica del carburo di silicio è ben conosciuta. Il silicio è un elemento che è situato a cavallo tra i metalli e i non metalli, possiede una elettronegatività inferiore rispetto al carbonio, ma un raggio atomico maggiore. Le differenze tra il carbonio e il silicio non sono differenze significative e dunque sono elementi con caratteristiche molto simili.

A livello atomico il carbonio e il silicio sono ibridizzati e presentano specifici orbitali. L'ibridazione del carbonio crea una geometria tetragonale che possiede quattro orbitali $2sp^3$ con un angolo di $109^\circ 28'$ tra un orbitale e l'altro. Lo stato ibridizzato del silicio è simile all'ibridazione tetragonale del carbonio, ma possiede quattro configurazioni $3sp^3$ ordinate come un tetragono regolare.

La cella cristallina che si genera è costituita da un tetraedro, nella quale sono presenti otto atomi per cella. La media dell'energia dei legami è circa di 300 kJ/mol. Il legame è leggermente ionico a causa della non perfetta uguaglianza dell'elettronegatività dei due atomi. Le energie del legame covalente e del legame ionico sono rispettivamente 9.42 eV e 1.41 eV.

Note le principali caratteristiche della cella cristallina del carburo di silicio e dei legami che genera, possiamo trattare i vari tipi di carburi di silicio che possono essere prodotti. Il carburo di silicio si può trovare sotto due forme:

- β carburo di silicio
- α carburo di silicio

Il carburo di silicio β è una struttura cubica a facce centrate (cfc) e si forma quando il carburo è prodotto ad una temperatura inferiore a 2100°C . La struttura è del tutto simile a quella del diamante, poiché è composta da una ripetizione -ABCABC-.

Il carburo di silicio α possiede circa 250 politipi, a differenza del carburo di silicio β che non presenta politipi. Questi politipi possiedono una struttura esagonale o romboedrica, vengono prodotti alle stesse temperature e hanno le medesime proprietà e strutture. I politipi si distinguono dalle strutture polimorfe in quanto sono strutture eterogenee, formate da una differente struttura di impilatura unidimensionale. Tutti i politipi del carburo di silicio sono caratterizzati da una struttura tetraedrica.

La grande mole di politipi ha fatto nascere l'esigenza di creare un sistema di nomenclatura per i vari prodotti. In realtà sono presenti diverse tipologie di notazioni per i politipi, come:

- Notazione ABC
- Notazione Zhdanov: questa notazione prende l'ordine delle lettere nella notazione ABC. In questa notazione, SiC β è rappresentato da (infinito), mentre il politipo *wurtzite* è (11).

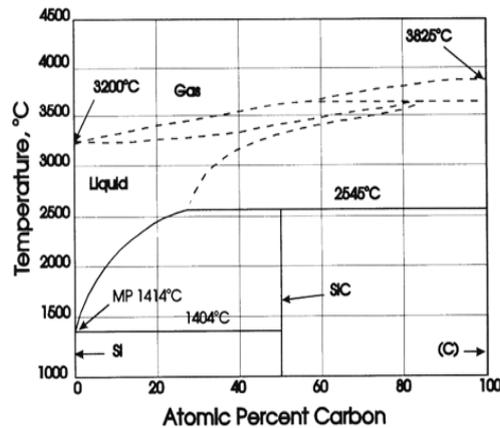


Figura 4.2: Diagramma di fase del carburo di silicio

- Notazione di Ramsdell: in base alla struttura a cui fanno parte si indicano con diverse lettere i vari politipi:
 - C rappresenta il sistema cubico
 - H rappresenta il sistema esagonale
 - R rappresenta il sistema romboedrico

I *layer* di impacchettamento sono i medesimi, ma possiedono una diversa sequenza di impilamento. La struttura nelle due dimensioni è costante, mentre varia nella terza dimensione.

Nel diagramma di fase del carburo di silicio, Fig. 4.2, possiamo notare i parametri (T, percentuale dei componenti) che permettono la creazione di differenti strutture. In questo diagramma di fase non si distinguono i β dagli α , ma studi confermano che i β siano più stabili a temperature inferiori di 2545°C [17].

4.2.1 Caratteristiche e proprietà del carburo di silicio

Il carburo di silicio viene considerato un materiale pressoché isotropo poiché le sue caratteristiche non dipendono dal piano in cui si va a effettuare la misura. Le caratteristiche meccaniche sono molto varie in quanto dipendono dalla porosità, dalla densità, dalla presenza di impurità, dalla dimensioni dei grani cristallini, dall'orientazione dei grani e dai difetti strutturali. Il SiC è molto duro, la sua struttura varia leggermente tra i vari politipi e possiede un elevato valore del modulo di Young. La conducibilità termica è inferiore rispetto a quella dei migliori conduttori, come il diamante, l'argento, il rame e l'ossido di berillio. Il cristallo è di colore giallo-trasparente e una variazione del colore è indice della presenza di impurità. L'intensità della variazione del colore indica il grado di impurità.

Il carburo di silicio non possiede un punto di fusione, ma a 2830°C in condizioni di atmosfera pressurizzata, si decompone in silicone fuso e grafite. Questo materiale inoltre è resistente alla corrosione e all'ossidazione. È considerato un materiale semi-conduttivo.

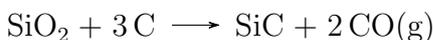
4.2.2 Processo di fabbricazione

Il carburo di silicio non esiste in natura, sebbene sia stato trovato in un meteorite in Arizona, nel canyon del diavolo. La sintesi di questo materiale può essere costosa.

Le tecniche possono variare in base al tipo di prodotto che si vuole ottenere. Nello specifico, possiamo generare: fibre, *bulk* e *coating*. Le principali tecniche di produzione sono:

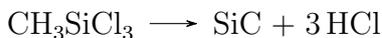
1. Processo *Achenson*
2. *Chemical vapour deposition*(CVD)

Il processo di *Achenson* è una reazione di riduzione carbo-termica prodotta tramite una reazione elettrochimica tra il silicio puro e il carbone in una fornace elettrica. La reazione generale è:



Il SiC α viene prodotto sopra i 2100°C e il SiC β tra i 1500 e 1600°C.

La tecnica di *chemical vapour deposition* (CVD) consiste nella decomposizione di un precursore del SiC all'interno di un reattore. Solitamente il precursore è il metiltriclorosilano (MTS) e la reazione avviene in un ambiente ricco di idrogeno e ad una temperatura tra i 900 e i 1400°C. La reazione chimica è:



Il rate di deposizione aumenta con l'aumentare della pressione parziale del reagente (MTS). Utilizzando altri tipi di reagenti avremo differenti reazioni, che hanno in comune la produzione di SiC. Ad esempio, possiamo citare la decomposizione del silano e del propano:



Tramite la tecnica (CVD) si producono prevalentemente rivestimenti.

4.2.3 Applicazioni del SiC

Le applicazioni di del carburo di silicio sono vaste. Si possono produrre polveri, *coating* e *bulk*.

Per quanto riguarda le polveri, esse vengono utilizzate come polveri abrasive o come riempimenti di cementi refrattari.

I prodotti *bulk* vengono usati nella fabbricazione di mattoni, tubi, resistenze elettriche e sensori di irraggiamento.

Infine, *coating* sono utilizzati per rivestire rifiuti nucleari o rivestimenti per reattori a fusione. I rivestimenti di carburi ricoprono una grande importanza nelle applicazioni industriali per quanto riguarda la produzione di semiconduttori, componenti elettronici, strumenti di taglio, turbine a gas, estrusori e protesi. Nel caso delle protesi

utilizzate in ambito cardiovascolare, i componenti non saranno rivestiti da SiC puro, ma verrà usato in combinazione con il carbonio pirolitico [17].

Capitolo 5

Nanoindentatore

Il nanoindentatore utilizzato in questo studio è il Nano Indenter XP MTS, situato presso il dipartimento DIMEAS del Politecnico di Torino, Fig. 5.1.

Oggigiorno, le nanotecnologie hanno permesso una comprensione della materia più approfondita, poiché l'attenzione è stata spostata su scala nanometrica. Le caratteristiche che vengono percepite a livello nanometrico possono differire da quelle su scale maggiori. La nanoindentazione introdotta da Doerner e Nix è stata perfezionata da Warren C. Oliver e George M. Pharr in un articolo del 1992 intitolato *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Ad oggi, la nanoindentazione è la tecnica riconosciuta dal mondo scientifico per la nano caratterizzazione delle proprietà meccaniche di modulo di indentazione¹ e durezza dei materiali, ma è anche una tecnica le cui potenzialità di utilizzo sono in continua evoluzione. Questo strumento è stato progettato per studiare anche il comportamento al graffio, di cui non tratteremo. Per il calcolo del modulo di indentazione e della durezza si possono usare due diverse tecnologie:

- DCM(*dynamic contact module*): avviene una misura dinamica in cui la *stiffness* viene valutata nel tratto di *unloading*. Inoltre permette di avere risoluzioni più elevate rispetto al modulo XP, sia in spostamento che in forza.;
- CSM(*continuous stiffness measurement*): avviene un calcolo continuo della *stiffness* del provino, che permette un calcolo della durezza(H) e del modulo di indentazione (E) e inoltre delle caratteristiche dinamiche del materiale.

Questo strumento, in Fig. 5.2 è stato progettato per studiare piccoli volumi di materiale su scala nanometrica, in modo da catturare caratteristiche sempre più puntuali del materiale. E' utile per caratterizzare sottili strati di materiale, rivestimenti o *layer* superficiali.

Il nanoindentatore è equipaggiato con un sistema di isolamento alle vibrazioni meccaniche e alle fluttuazioni termiche, necessario per avere una misura più accurata possibile senza incorrere in misurazioni errate e poco precise. Il sistema fornisce

¹Il modulo di indentazione è un parametro che è molto prossimo al modulo di Young del materiale, ma differisce solamente per il fatto che il valore di coefficiente di Poisson utilizzato per calcolare il modulo di indentazione è un parametro che viene imposto empiricamente.

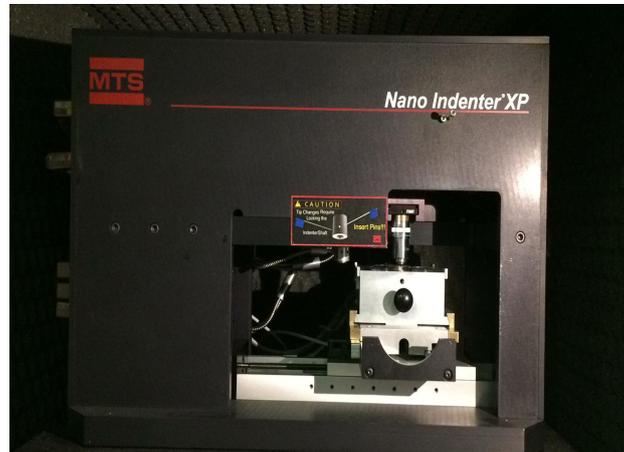


Figura 5.1: Immagine del Nano Indenter XP situato presso il laboratorio del dipartimento DIMEAS del Politecnico di Torino.

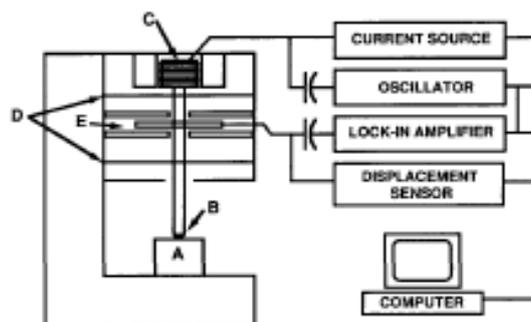


Figura 5.2: Schema delle componenti di un nanoindentatore. (a) campione; (B) indentatore; (C) bobina utile per applicare il carico; (D) guida di indentazione (*column guide spring*); (E) sensore capacitivo della deformaione. Immagine prelevata dall'articolo di Oliver-Pharr [20].

un supporto ottico a vari ingrandimenti, che permette di osservare il campione e scegliere le zone su cui effettuare l'indentazione. In aggiunta, sono presenti diversi tipi di indentatori che differiscono per le caratteristiche geometriche, che influiscono sull'abilità della nanoindentazione. Tra gli indentatori avremo: *Berkovich*, *Vickers*, *Cube Corner*, *Knoop*, *Conical Spherical*, *Wedge*. Nel nostro studio utilizzeremo l'indentatore Berkovich.

Nella Tab. 5.1 sono elencati i valori di risoluzione teorica per i vari parametri: la

Grandezza	Specifica
Risoluzione dell'allineamento con il sistema ottico	45 nm
Risoluzione forza	50 nN
Risoluzione spostamento	<0,01 nm
Risoluzione forza laterale	2 μ m
Massimo carico	500 mN
Massima profondità di indentazione	500 μ m
Massima forza laterale	250 mN

Tabella 5.1: Tabella che mostra le specifiche tecniche del Nanoindenter XP situato presso il laboratorio del dipartimento DIMEAS situato presso il Politecnico di Torino.

traslazione dei campioni e la forza imponibile. Questi valori possono indicativamente farci capire il range di errore in cui la misurazione può incorrere. L'errore che si genera dipende anche dalle caratteristiche superficiali del provino, come ad esempio la rugosità. Il nanoindentatore presenta i seguenti componenti meccanici atti al funzionamento:

- Cuscinetti incrociati: permettono il movimento di indentazione, che è un movimento verticale. I cuscinetti incrociati sono altamente precaricati e ciò garantisce un'eccellente linearità e rigidità.
- Bobina: permette di regolare la forza in maniera molto fine tramite un meccanismo elettrico.
- Il dispositivo di *sensing* dello spostamento: consiste in tre piatti capacitivi di forma circolare. Con questo meccanismo i campi elettromagnetici possono interferire nella misurazione.

Questo strumento è fornito di una struttura di elaborazione, che permette di elaborare i dati secondo delle leggi fisiche e permette di visualizzare i risultati e esportarli in un formato Excel.

5.1 Metodo di Oliver-Pharr

Il metodo di Oliver-Pharr consiste in una procedura algebrica che permette di ricavare in modo univoco i parametri di interesse, come la durezza (H) e il modulo

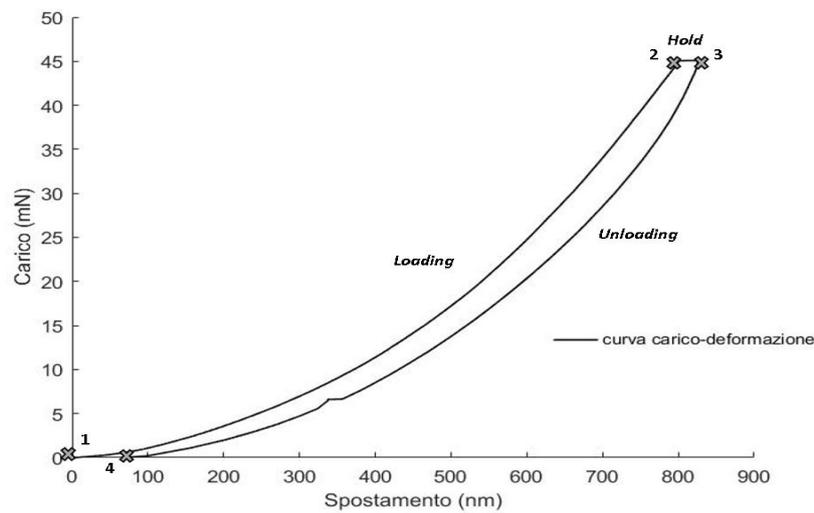


Figura 5.3: Immagine che rappresenta una curva carico-deformazione del carbonio pirolitico. Vengono identificate le tre zone: zona di carico (*loading*), zona di *hold* e zona di scarico (*unloading*).

di indentazione (E). Questa tecnica prevede una misura indiretta² dei parametri. I dati vengono generati partendo da un'analisi della curva carico-deformazione (P-h), la quale è stata prodotta da una prova di indentazione.

Una tipica curva P-h, Fig. 5.3, è caratterizzata da:

- tratto di carico (*loading*): si hanno deformazioni di tipo elasto-plastico, il cui l'ammontare relativo varia al variare del carico massimo applicato
- tratto di *hold*: viene mantenuto per un certo tempo la forza massima
- tratto di scarico (*unloading*): si ha il recupero elastico del materiale a seguito della rimozione controllata della forza imposta dall'indentatore

Da notare che, se non avvengono fenomeni di plasticità inversa, in questa ultima fase si ha unicamente una deformazione di tipo elastico e possono quindi essere usate le soluzioni analitiche della meccanica del contatto elastico applicate all'inizio della fase di scarico, con opportuni accorgimenti. Le due proprietà meccaniche più frequentemente misurate tramite nanoindentazione sono:

- Durezza (H)
- Modulo di indentazione (E)

Questo metodo prevede delle importanti ipotesi che devono essere ben note per interpretare correttamente i risultati che verranno proposti. Le ipotesi in questione sono:

- Il materiale deve essere isotropo

²Questa tecnica è una misura indiretta dei parametri poiché stimiamo il valore di area e non lo calcoliamo.

- Il comportamento del materiale non deve dipendere dalla velocità di deformazione
- Ai bordi della zona indentata il comportamento sarà puramente elastico, mentre all'interno dell'area avremo un comportamento puramente plastico
- La superficie deve essere piana

Se una di queste ipotesi venisse a meno allora i dati estrapolati presenterebbero degli errori e necessiteranno di una correzione [18] [19] [20] [21].

Estrazione ed Elaborazioni dati Il nanoindentatore, durante la prova di indentazione, va a misurare determinate grandezze che vanno sotto il nome di *row data*. Queste grandezze sono: spostamenti verticali, forze, *frame stiffness*, tempo di indentazione. I dati, che vengono misurati con degli appositi strumenti, saranno la base per generare inizialmente la curva P-h, necessaria per estrapolare i dati di interesse.

A differenza dei *row data*, che rappresentano i dati puri che sono stati misurati dallo strumento, il software va a generare altre tipologie di dati attraverso appositi 'canali'. I canali in questione sono appositi algoritmi che permettono di rielaborare i *row data* estrapolando i dati necessari per ricreare la curva P-h del campione analizzato. Avremo differenti canali che permetteranno di calcolare la durezza e il modulo di indentazione, come ad esempio la *stiffness* del campione, la deformazione, il carico sulla superficie, il tempo di indentazione e la profondità di contatto.

Esistono diversi tipi di modelli algebrici che ci permettono di estrapolare i dati di interesse. Nel nostro caso vengono eseguiti i calcoli facendo riferimento all'equazione di Oliver e Phaar, Eq. 5.5.

Nella pratica la *stiffness* (S) viene calcolata tramite una interpolazione del 50% della curva di scarico con un'equazione del tipo:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (5.1)$$

dove B e m sono parametri di interpolazione e h_f è la profondità finale raggiunta nella curva di scarico. A questo punto, avendo calcolato questa funzione interpolante, viene imposta la derivata nel punto di massima profondità utile per calcolare la *stiffness*, dunque la derivata sarà:

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{max}} = Bm(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (5.2)$$

Nota la *stiffness* del campione, bisogna determinare l'area di affondamento residua, nota come *contact depth*. Questo parametro viene calcolato:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P}{S} \quad (5.3)$$

dove h_c rappresenta la profondità di contatto, h_{max} rappresenta la profondità massima raggiunta dall'indentatore, ϵ rappresenta un coefficiente correttivo dello spostamento, P rappresenta il carico e S rappresenta la rigidità del campione.

Solitamente ϵ è impostato per indentatori sferici pari a 0.75, mentre per indentatori conici a 0.72. Questo calcolo viene effettuato per una stima più precisa dell'area di contatto e per eliminare il comportamento elastico del materiale. La profondità massima raggiunta durante l'indentazione dipende dai parametri visti nell'Eq. 5.3. L'area di indentazione stimata viene calcolata grazie a una funzione d'area, Eq. 5.4, la quale dipende dalla profondità di indentazione. Avremo la necessità di conoscere la profondità di indentazione per calcolare il valore di area, 5.3. L'area viene calcolata tramite un'equazione che dipende dalla profondità³:

$$A_{prjc} = f(h_c) \quad (5.4)$$

Questa funzione viene chiamata funzione d'area ed è una funzione che caratterizza il tipo di indentatore. Avremo differenti funzioni d'area per differenti geometrie dell'indentatore perché quest'ultime provocano una morfologia differente dell'impronta. La funzione d'area viene di norma calcolata successivamente a una calibrazione della punta su un provino di SiO_2 amorfo. Nota anche l'area dell'impronta generata successivamente all'indentazione, possiamo ricavare il modulo ridotto, tramite l'equazione:

$$E_r = S \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \quad (5.5)$$

dove E_r è il modulo ridotto, la S è la rigidezza (*stiffness*) del campione, β è un coefficiente che dipende dalla geometria della punta⁴ e A è una funzione d'area. Per un indentatore Berkovic β sarà uguale a 1.034.

Il vero e proprio modulo di indentazione viene calcolato sapendo che:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu^2)}{E} \quad (5.6)$$

dove ν_i e E_i rappresentano il coefficiente di Poisson e il modulo Young del materiale dell'indentatore che solitamente è il diamante, quindi ν_i è uguale a 0.07 e E_i è uguale a 1141 GPa. I valori ν e E rappresentano i coefficienti di Poisson e il modulo di Young del materiale, ν sarà impostato come dato iniziale e sarà preso solitamente da dati in letteratura. Tramite questa relazione possiamo ricavare il modulo di indentazione del provino. Infine, un'altra grandezza di interesse, come la durezza, viene ricavata semplicemente tramite l'Eq 5.7.

$$H = \frac{P_{max}}{A_{prjc}|_{h=h-max}} \quad (5.7)$$

dove P_{max} è la forza applicata nella zona alla massima profondità e A è il valore della funzione d'area che abbiamo per quella profondità.

Queste relazioni sono le relazioni più importanti che vengono implementate nell'algoritmo del nanoindentatore e che permettono al medesimo di estrapolare dati fondamentali del materiale [18][19] [20] [21].

³La profondità che permane non è la massima profondità raggiunta, poiché bisogna considerare anche il ritorno elastico del materiale.

⁴L'equazione 5.5 è calcolata facendo riferimento a un indentatore assialsimmetrico, dunque è valida per geometrie circolari. Il fattore correttivo β serve a tener conto della geometria dell'indentatore. Per normativa ISO 14577-1 prevede comunque l'utilizzo di un coefficiente $\beta=1$.

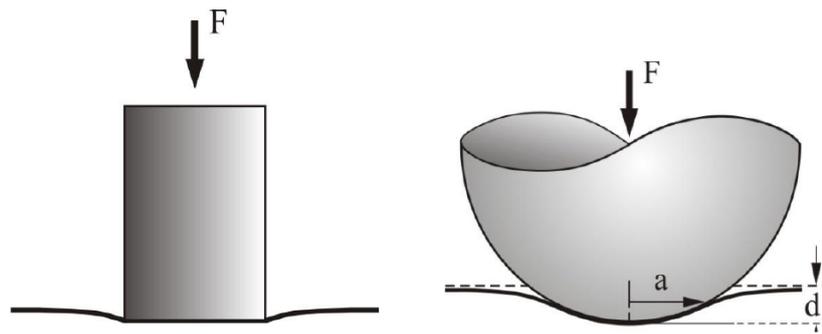


Figura 5.4: Immagine che rappresenta a sinistra un indentatore con contatto conforme e a destra un indentatore con contatto non conforme.

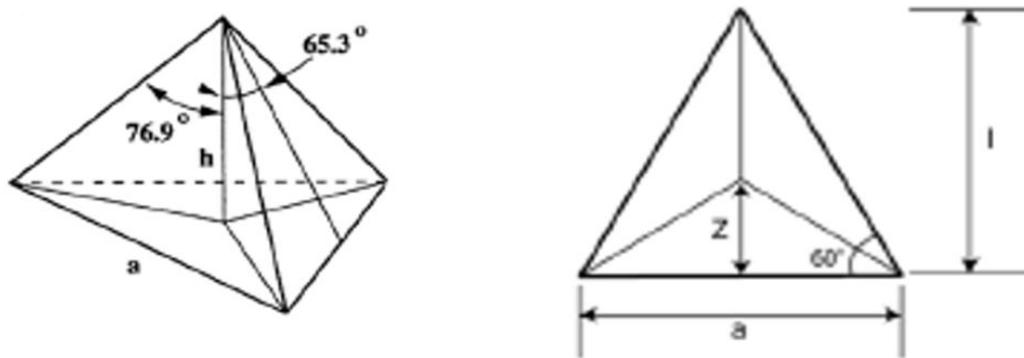


Figura 5.5: Immagine che rappresenta a sinistra la geometria dell'indentatore Berkovich e destra la vista dall'alto dell'indentatore. Immagine prelevata dall'articolo di Hay [24].

5.2 Indentatore Berkovich

Durante un'indentazione svolgono una notevole importanza la geometria degli indentatori. A livello geometrico avremo due classi di indentatori:

- Contatto conforme: l'area di contatto non dipende dalla profondità di indentazione
- Contatto non conforme: l'area di contatto dipende dalla profondità raggiunta

Questi due classi di indentatori sono raffigurati in Fig. 5.4.

L'indentatore Berkovich appartiene alla classe di indentatore non conforme poiché l'area cambia al variare della profondità.

Per calcolare la *projected area*⁵ dell'indentatore si parte dalla vista dall'alto dell'indentatore Berkovich, Fig. 5.5 e si ricavano i valori dell'altezza al variare del

⁵La *projected area* rappresenta l'area dell'impronta visibile sul piano parallelo alla superficie del provino.

lato del triangolo equilatero. In questo modo è possibile calcolare il valore di area dell'impronta in funzione del lato.

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2}a \quad (5.8)$$

$$A_{prjec} = \frac{al}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \quad (5.9)$$

Ora, ricavando il valore di area al variare del lato, bisogna relazionare il lato alla profondità di indentazione.

Avendo noto il valore dell'angolo compreso tra l'altezza del tetraedro e l'altezza del triangolo, il quale genera una faccia del tetraedro, l'altezza del triangolo raffigurato in una faccia dell'indentatore sarà:

$$b = \frac{h}{\cos(\alpha)} \quad (5.10)$$

Tuttavia, il valore del cateto del triangolo rettangolo, formato dall'altezza del tetraedro e dell'altezza b appena ricavata, sarà esprimibile al variare di a , tramite la nota relazione tra le bisettrici di un triangolo equilatero.

$$z = \frac{1}{3}l = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{3}}{2}a \quad (5.11)$$

Esprimiamo z prendendo in considerazione i parametri l e l'angolo α .

$$b \operatorname{sen}(\alpha) = z \quad (5.12)$$

Il tutto permette di ricavare una relazione tra a e h .

$$\frac{h}{\cos(\alpha)} \operatorname{sen}(\alpha) = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{3}}{2}a \quad (5.13)$$

Esplicitando rispetto a avremo:

$$a = 2h\sqrt{3}\operatorname{tg}(\alpha) \quad (5.14)$$

Il valore di area che dipende dalla profondità, andando a sostituire l'Eq 5.14 nell'Eq. 5.9, permette di calcolare l'area di un indentatore Berkovich come:

$$A_{prjc} = 3\sqrt{3}\operatorname{tg}(\alpha)^2h^2 \quad (5.15)$$

Inserendo il valore caratteristico dell'indentatore di Berkovich di α pari 65.3 avremo:

$$A_{prjc} = 24.56h^2 \quad (5.16)$$

Inoltre, nota l'area d'ingombro di ogni impronta, potrà essere stimata e la distanza minima al fine di avere garanzia di non avere sovrapposizione tra le aeree di indentazioni attigue. Quindi si può stimare la distanza tra un'indentazione e la successiva in base alla direzione di indentazione e alla posizione dell'indentatore. Supponendo che l'indentatore sia disposto con la punta verso l'alto, si può ricavare una generica

equazione al variare dell'angolo di inclinazione delle indentazioni. Esprimiamo questa equazione come:

$$d_{min}(\alpha) = d_0 - \frac{\text{sen}(60)}{\text{sen}(10 - \alpha)} a \quad (5.17)$$

dove $d_{min}(\alpha)$ è la distanza minima tra un indentazione e l'altra, d_0 è la distanza che si vuole imporre tra i centri, α è l'angolo formato tra un'indentazione e l'altra e a è il lato del triangolo equilatero. Questa formula si può ricavare considerando le relazioni tra i triangoli e imponendo che l'area proiettata abbia una geometria a triangolo equilatero. Quanto sopra esposto vale per un indentatore ideale Berkovich. Viceversa per un indentatore reale è presente un raggio di raccordo che genera una sfericità alla punta di circa 20nm (per le punte nuove). Quindi, per stimare l'area effettiva, bisogna effettuare una calibrazione che permette di valutare analiticamente, tramite un processo iterativo, il valore di area effettivo per piccole profondità [19].

5.3 Calibrazione

La calibrazione della punta dell'indentatore consiste nella calibrazione di due parametri:

- Funzione d'area;
- Rigidezza dello strumento (*frame stiffness*).

Solitamente questa procedura viene effettuata per un punta nuova e serve a creare una funzione d'area $A(h_c)$ tale per cui i difetti della punta, come ad esempio gli arrotondamenti, vengano adeguatamente corretti. Nella pratica costruiremo una funzione tale per cui i difetti della punta vengono presi in considerazione per effettuare una stima sempre più precisa delle caratteristiche del materiale.

Durante la calibrazione viene anche regolata la *frame stiffness*. Questa grandezza rappresenta la rigidezza dello strumento. La calibrazione della *frame stiffness* si traduce in un fittizio spostamento della punta percepito dallo strumento. Questo spostamento percepito dallo strumento nella realtà è una deformazione che l'intero sistema subisce a causa della rigidezza del substrato, quindi maggiore sarà la rigidezza del substrato e maggiore sarà l'entità della deformazione dello strumento. Lo strumento misura una rigidezza totale del sistema la quale deve essere accuratamente suddivisa in due parti: una parte riferita alla rigidezza dello strumento e una seconda parte alla rigidezza del campione, in Fig. 5.6. Dal punto di vista analitico i reciproci delle rigidezze (*compliance*) si possono sommare, Eq. 5.18

$$C = C_f + C_s \quad (5.18)$$

$$C = \frac{1}{K^*}, C_f = \frac{1}{K_f}, C_s = \frac{1}{S} \quad (5.19)$$

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{S} + \frac{1}{K_f} \quad (5.20)$$

dove K^* rappresenta la rigidezza totale del sistema, S rappresenta la rigidezza del campione e K_f rappresenta la rigidezza dello strumento. La rigidezza S può essere

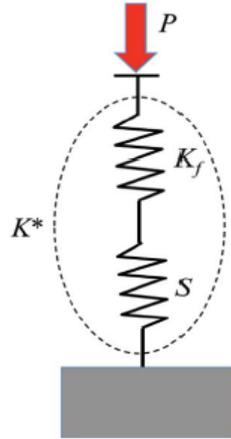


Figura 5.6: Immagine che rappresenta in modo schematico come la rigidezza totale del sistema che viene misurata è una somma di due rigidezze poste in serie.

espressa ricavando S dalla Eq. 5.5. Dunque, la rigidezza del campione è funzione delle caratteristiche del materiale e della funzione d'area come possiamo vedere dall'Eq. 5.21.

$$\frac{1}{S} = \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r\beta} \frac{1}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (5.21)$$

Il processo di calibrazione, per una punta Berkovich, presuppone due possibili ipotesi iniziali:

- Il modulo elastico viene considerato costante e indipendente dalla profondità di indentazione.
- Per profondità elevate la funzione d'area avrà il coefficiente C_1 pari a 24.5^6 e gli altri coefficienti pari a 0.

Queste due condizioni servono per ricreare l'algoritmo necessario a calibrare i valori di area a profondità minori. Faremo riferimento alla Eq. 5.22 che rappresenta l'area al variare della profondità di indentazione. Questa funzione permetterà di adattare i dati ricavati a profondità differenti. A profondità minori sono apprezzabili gli errori di forma della geometria dell'indentatore, come ad esempio gli arrotondimenti della punta. Avendo ancora nota l'Eq. 5.5 possiamo ricavare l'area impostando altri parametri noti, così da avere un valore di area noto su più indentazioni a profondità differenti.

$$A(h_c) = C_1 h_c^2 + C_2 h_c + C_3 h_c^{\frac{1}{2}} + C_4 h_c^{\frac{1}{4}} + C_5 h_c^{\frac{1}{8}} + \dots + C_8 h_c^{\frac{1}{128}} \quad (5.22)$$

Questa funzione di area è valida esclusivamente per un indentatore Berkovich.

$$A = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2} \frac{1}{(C - C_f)^2} \quad (5.23)$$

Il processo di calibrazione avviene a più step e ci permette di impostare in modo opportuno le varie grandezze quali $A(h_c)$ e S_f .

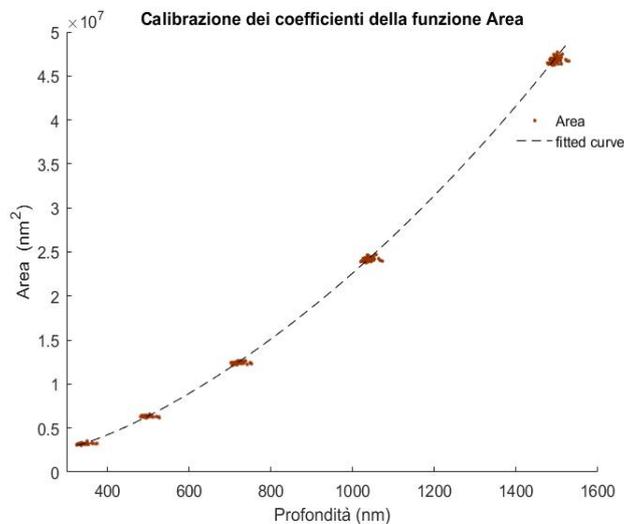


Figura 5.7: Immagine che rappresenta la curva di interpolazione dei dati di area, necessaria per impostare i coefficienti della curva. Sono state effettuate nel medesimo punto cinque indentazioni a profondità variabile che ci permetteranno di adattare i valori di area al variare della profondità.

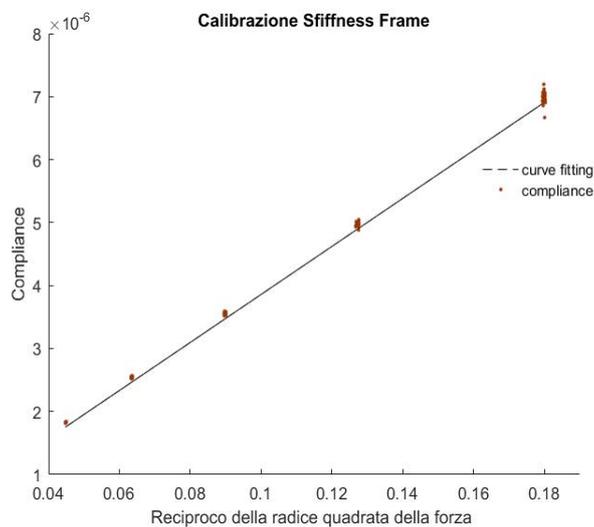


Figura 5.8: Immagine che rappresenta la retta che viene creata per calcolare il valore di stiffness del frame tramite le cinque indentazioni eseguite a profondità differenti. La retta possiede un valore di traslazione verticale che indica la *stiffness* dello strumento.

L'algoritmo di calibrazione dei coefficienti di area può essere eseguito in due modi differenti:

- Fissando il primo coefficiente della funzione d'area
- Fissando il valore di modulo ridotto del materiale analizzato

Con la prima tipologia di algoritmo imponiamo che le indentazioni a profondità elevate valutino il corretto modulo di indentazione del materiale. Questo poiché assumiamo che a profondità elevate la geometria dell'indentatore è uguale a quella ideale.

Con la seconda tipologia di algoritmo imponiamo il valore del modulo di indentazione del materiale e non imponiamo il primo coefficiente della funzione d'area. Questa assunzione indica che non siamo sicuri che la geometria per profondità elevate sia quella di un indentatore Berkovich ideale, ma siamo certi del modulo ridotto del materiale testato [18][20] [24].

Viene proposto lo schema dell'algoritmo che è stato su MATLAB nel caso in cui venga fissato il valore del primo coefficiente d'area:

1. Prelevazione dei dati iniziali su cui calibrare la punta su foglio di calcolo in formato *.xlsx*.
2. Calcolo della rigidezza della struttura, effettuata interpolando linearmente il valore $\frac{1}{5}$ rispetto a $\frac{1}{P}$, Fig. 5.8.
3. Modifica dei dati influenzati dalla *frame stiffness*.
4. Stima del valore di modulo ridotto, generandolo tramite i valori impostati inizialmente di funzione d'area per la profondità raggiunta nel punto di massima profondità⁷ (5.23).
5. Calcolo dei valori di area relativi ad ogni profondità, usando il valore del modulo ridotto, calcolato nel punto precedente.
6. Esecuzione di un *fitting* dei parametri di area, usando come funzione d'area l'equazione 5.22, Fig. 5.7, imponendo come primo coefficiente 24.5.
7. Definizione dei nuovi coefficienti della funzione d'area.
8. Ricalcolo dei valori influenzati dalla nuova funzione d'area, come ad esempio il modulo ridotto valutato alla profondità maggiore.
9. Iterazione fino alla generazione una funzione d'area che si adatta in modo appropriato tutti i campioni.

⁶Questo valore deriva da considerazioni geometriche che sono state trattate nella precedente sezione.

⁷Andremo a calcolare il modulo ridotto nel punto di massima profondità poiché è il punto in cui abbiamo minor incertezza del valore di area. Inoltre la funzione d'area sarà impostata assumendo come unico coefficiente diverso da zero il coefficiente C_1 e pari a 24,5.

Viene proposto lo schema dell'algoritmo che è stato creato su MATLAB nel caso in cui fissiamo il valore del modulo ridotto del materiale:

1. Prelevazione dei dati iniziali su cui calibrare la punta in formato *.xlsx*.
2. Calcolo della rigidità della struttura, effettuata interpolando linearmente il valore $\frac{1}{5}$ rispetto a $\frac{1}{P}$, Fig. 5.8.
3. Modifica dei dati influenzati dalla *frame stiffness*.
4. Calcolo dei valori di area relativi ad ogni profondità, usando il valore del modulo ridotto imposto⁸.
5. Esecuzione di un *fitting* dei parametri di area, usando come funzione d'area l'equazione 5.22, Fig. 5.7.
6. Definizione dei nuovi coefficienti della funzione d'area.
7. Ricalcolo dei valori influenzati dalla nuova funzione d'area, come ad esempio il modulo ridotto alla profondità maggiore.
8. Iterazione fino alla generazione di una funzione d'area che *fitta* in modo appropriato tutti i campioni.

Come suggerito da W.C. Oliver, il test di calibrazione della funzione d'area e della rigidità dello strumento è indipendente dal tipo di materiale che viene usato come provino. Bisogna elaborare i dati selezionando i coefficienti della funzione d'area e la rigidità dello strumento che descrivono meglio differenti tipi di materiali. Questo tipo di algoritmo dovrebbe rappresentare quello che è presente nel software noto come Analyst e ci permette di effettuare una calibrazione corretta, quando viene effettuata su una punta nuova e non usurata [21]. In questo lavoro sono stati riprodotti su MATLAB gli algoritmi precedentemente discussi per dimostrare che l'algoritmo di Analyst esegue questo processo.

Sistema CMS Il sistema CMS permette un costante calcolo della *contact stiffness* (S) durante tutta la fase di carico. Questo procedimento serve per avere una funzione continua della durezza (H) e del modulo di indentazione (E). E' necessario avere anche una misura continua della *stiffness* (S) durante tutta l'indentazione, tramite l'imposizione di una piccola oscillazione (69Hz). Questa piccola oscillazione viene aggiunta al segnale della forza applicata. L'amplificazione del segnale della forza è sufficientemente piccola da non alterare in maniera significativa il processo di deformazione. Questo sistema può essere modellizzato come in Fig. 5.9. Il modello permette di calcolare la *stiffness*, S, tramite due metodi differenti tramite l'ampiezza del segnale di spostamento, Eq. 5.24,

$$\frac{P_{os}}{h(w)} = \sqrt{[(S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - mw^2]^2 + w^2 D^2} \quad (5.24)$$

⁸Il valore del modulo ridotto per la silicie amorfa vien impostato a 69 GPa

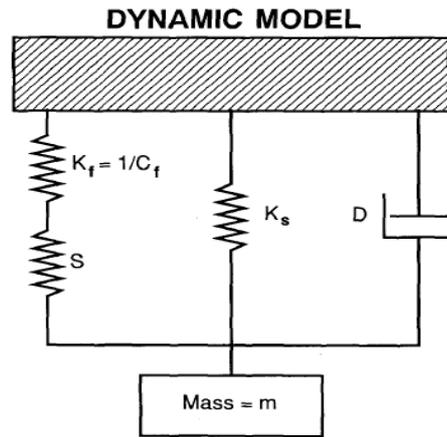


Figura 5.9: Schema che rappresenta il sistema molle-smorzatori che intervengono per il calcolo della *stiffness* tramite CSM. Avremo che K_f rappresenta la *stiffness* del nanoindentatore, K_s è la rigidezza del *column support spring*, D è il coefficiente di smorzamento, S la rigidezza dl campione e m la massa del campione. Immagine prelevata dall'articolo di Oliver-Pharr [20].

oppure tramite la differenza della fase dei segnali della forza e dello spostamento, Eq. 5.25.

$$\tan(\phi) = \frac{wD}{(S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - mw^2} \quad (5.25)$$

dove C_f è la *compliance* del sistema, K_s è la rigidezza del *column support spring*, D è il coefficiente di smorzamento, P_{os} è l'ampiezza della forza oscillante, $h(w)$ è la quantità di spostamento dovuto dall'oscillazione, w è la frequenza di oscillazione, ϕ è l'angolo tra il segnale della forza applicata e quello dello spostamento e m è la massa analizzata.

Questa tecnica può essere utile per analizzare sottili *film* o substrati, che presentano delle caratteristiche variabili al variare della penetrazione, oppure polimeri. Durante lo studio, che si può eseguire con sottili film di deposizione, bisogna far attenzione a prevedere l'influenza del substrato sulla misurazione [21][20].

Capitolo 6

Materiali e metodo di validazione

6.1 Introduzione materiale

Il materiale analizzato in questo lavoro è il LTI carbon, depositato sugli *orifice*. L'*orifice* è un componente che presenta una forma cilindrica cava della valvola cardiaca meccanica con lo scopo di impalcatura per gli elementi occlusori chiamati *leaflet*. L'*orifice*, noto anche come *housing*, viene circondato da un supporto suturabile al fine di poter ancorare la protesi valvolare zona di impianto. L'immagine 6.1 mostra una tipica valvola meccanica prodotta dalla dalla SORIN Group Italia s.r.l. (LivaNova Group) della famiglia Carbomedics-Sorin. L'*orifice* presenta delle zone a stretto contatto con i *leaflet*, note come cerniere. Queste zone sono critiche, in quanto devono permettere la normale apertura e chiusura dei *leaflet* in ogni ciclo cardiaco. Le cerniere sono le zone maggiormente sollecitate a fatica e quindi sono le zone più studiate nella fase di progettazione. Il materiale che viene depositato deve essere scelto accuratamente, in modo tale che non si usuri nella cerniera e che non permetta al sangue di coagulare in quella zona, poiché comporterebbe un blocco della protesi. Il materiale usato per questo tipo di componente meccanico è il PyC. Il carbonio pirolitico in questione è rappresentato da un composito di carbonio pirolitico e di carburo di silicio. Questo composito viene prodotto tramite *chemical vapour deposition* nei reattori a letto fluido presenti presso l'azienda LivaNova.

All'interno dell'azienda sono stati eseguiti degli studi sperimentali atti ad ottimizzare la "ricetta"¹ per creare un materiale che possa presentare meno difetti e meno sprechi in fase di produzione. Al giorno d'oggi, molte valvole cardiache meccaniche vengono scartate per la presenza di porosità e difetti della matrice di carbonio pirolitico. Si è voluto modificare determinati parametri per ottimizzare la buona riuscita del prodotto. Tra questi, due tipologie di parametri variati sono:

- Flussi di gas: MTS, propano e azoto.
- Dimensioni delle particelle del letto fluido

Diminuendo le percentuali di MTS (metiltetraclorosilano) e di propano si è abbassato il valore di *coating rate*², che permette di creare una superficie, in teoria, meno

¹Si sono ottimizzati tutti quei parametri (temperatura, flussi di gas, dimensioni del letto, coating rate) che influiscono sulle caratteristiche del materiale

²Per coating rate si intende la velocità di deposizione del materiale, nel processo CVD.

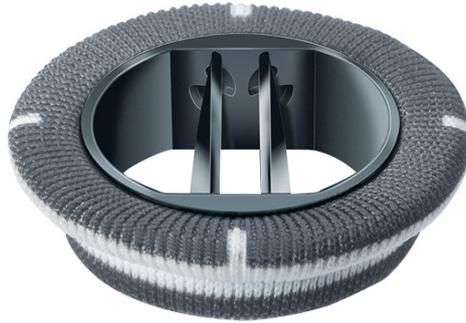


Figura 6.1: L'immagine mostra la protesi meccanica Mitral Standard Carbomedics-SORIN. Questa valvola è composta da emidischi occlusori basculanti (leaflets) ancorati all'orifice.

difettosità e una minore porosità. Questo cambio di parametri di flusso è stato applicato soltanto durante la prima ora di processo, in modo tale da non aumentare troppo i tempi di produzione, che avrebbero generato delle problematiche per il reattore³. Le prime fasi di deposizione sono del resto le più importanti in quanto creano lo strato di carbonio pirolitico corrispondente alla superficie interna dell'orifice stesso e quindi a contatto con il tessuto sanguigno. La deposizione che avviene durante le ore successive, sarà relativa a porzioni del componente non a contatto con il sangue o porzioni asportate in fasi di lavorazioni successive.

Nelle prove sperimentali è stato fatto variare un altro parametro: la dimensione delle particelle del letto del reattore.

Questa variazione ha lo scopo di diminuire il *coating rate* in modo da creare un materiale con meno difetti. Andando a diminuire le dimensioni del letto non si fa altro che aumentare, a parità di massa inserita, il rapporto tra superficie e volume. Aumentando questo rapporto il *coating rate* diminuirà dato che sarà presente una maggior superficie da dover ricoprire. Matematicamente, al diminuire del raggio delle particelle avremo un aumento di superficie libera all'interno del reattore. Supponendo come ipotesi iniziali la massa del letto, la densità di ogni particella, la superficie del reattore costanti, la forma delle particelle sferica e con il medesimo raggio, possiamo dimostrare che al variare del raggio delle particelle, varierà la superficie di deposizione disponibile:

$$M = cost = \rho_{materiale} V_{particelle} = \rho_{materiale} n \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (6.1)$$

M è la massa totale delle particelle, che è una quantità costante, $\rho_{materiale}$ è la densità delle particelle del letto che solitamente sono in ZrO_2 , n è il numero di particelle e r è il raggio delle sfere delle particelle. Possiamo esplicitare il numero di particelle al

³All'aumentare del tempo di lavoro del reattore avremo una maggiore propensione del reattore ad accumulare polveri che potrebbero bloccare l'intero processo di deposizione. Quindi il tempo di deposizione è un importante parametro da non modificare eccessivamente.

variare del raggio.

$$n = \frac{M}{\rho_{materiale}} \frac{3}{4\pi r^3} \quad (6.2)$$

Possiamo calcolare la superficie al variare del raggio delle particelle.

$$S = n4\pi r^2 \quad (6.3)$$

Sostituendo il numero di particelle presenti al variare del raggio si ha:

$$S = \frac{M}{\rho_{materiale}} \frac{3}{r} \quad (6.4)$$

Questa breve dimostrazione ci permette di affermare come una dimensione minore delle particelle influisce sul calcolo della superficie totale del sistema. L'aumento di superficie dovuto a una diminuzione delle dimensioni delle particelle permette di diminuire il *coating rate* della reazione poiché avremo una maggior superficie disponibile su cui far depositare il PyC prodotto durante la pirolisi.

I provini a disposizione sono i seguenti:

- O29000: prima ora con flussi di MTS e propano diminuiti
- O29002: prima ora con flussi di MTS e propano diminuiti
- O29003: prima ora con flussi di MTS e propano diminuiti
- O21IBF1: variazione delle dimensioni del letto
- O25IBF1: variazione delle dimensioni del letto
- O29IBF1: variazione delle dimensioni del letto

dove la *O* indica che è un *orifice*, il numero successivo a due cifre (es: 29) indica la dimensione dell'*orifice* e i valori successivi indicano la tipologia di cambiamento nella "ricetta" effettuata. Saranno effettuate anche delle indentazioni per quanto riguarda dei bianchi⁴.

Riassumendo avremo due tipologie di provini sperimentali a disposizione. Tuttavia sono stati scelti soltanto i provini con la variazione del metodo produttivo poiché una variazione del letto non implica una nuova validazione.

6.2 Introduzione metodi

I provini che devono essere indentati vengono appositamente creati con una superficie bel levigata, che permette una misura corretta dei parametri di interesse riducendo al minimo gli errori dovuti a fattori esterni. Nell'immagine 6.2 possiamo vedere il risultato finale che si vuole ottenere.

Inizialmente l'*orifice* appena uscito dal reattore a letto fluido viene sezionato a metà tramite una sega diamantata, ottenendo un cilindro cavo che espone il

⁴I bianchi sono degli *orifice* considerati perfetti e dunque sono rappresentativi di lotti che hanno superato tutte le fasi di controllo (microdurezza, metallografia e percentuale di silicio)

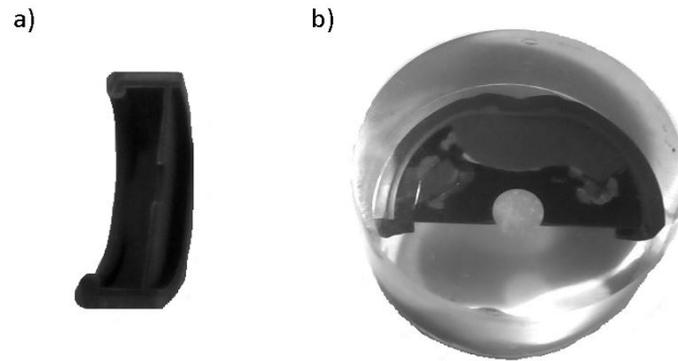


Figura 6.2: L'immagine mostra il provino O29002. L'immagine *a* rappresenta la metà non inglobata e l'immagine *b* rappresenta la metà inglobata, pronta per essere analizzata. In questa immagine si può notare in entrambi i provini una colorazione differenti dell'*orifice*. Questa differente colorazione è dovuta alla presenza del mandrel in grafite che possiede un colore meno scuro rispetto all'estrato di PyC che viene successivamente depositato tramite CVD all'interno del reattore a letto fluido. Questo *orifice* presenta molto materiale d'esubero che deve essere eliminato durante varie lavorazioni che si susseguiranno.

carbonio pirolitico. Successivamente viene diviso ulteriormente a metà, creando un semi-cilindro cavo che permetterà l'inserimento del campione in uno strumento, che permette l'inglobazione in una resina. L'inglobazione nella resina permette di mantenere fermo il provino durante le varie prove a cui è sottoposto, come ad esempio l'indentazione. Successivamente all'inglobazione del campione, bisogna levigare tramite una pasta abrasiva (pasta diamantata) il provino in modo da ottenere un campione con una bassa rugosità superficiale. Questa levigatura permette di eliminare errori di misura legati a una superficie rugosa. Dopo questi passaggi avremo il provino pronto per essere analizzato.

Inizialmente, tramite microscopio ottico è stata mostrata la morfologia del carbonio pirolitico. Come possiamo notare dalle immagini 6.3 il PyC è composto da strati che rappresentano gli strati di deposizione del carbonio pirolitico e sono facilmente riconoscibili. I test preliminari, utili per settare i parametri, sono stati eseguiti tramite nanoindentazione per valutare le caratteristiche meccaniche.

6.3 Test preliminari

Inizialmente è stato analizzata la variazione dei valori di modulo di indentazione al variare della profondità di indentazione, Tab. 6.1. Prendendo tre provini differenti abbiamo eseguito venti indentazioni su una cucitura⁵. Ogni indentazione per ogni cucitura era distanziata di 80 μm e la prima indentazione è stata effettuata sullo strato di grafite. Inoltre, nei vari test avremo dei punti su cui il nanoindentatore non è riuscito a effettuare l'indentazione. Queste prove preliminari servono per studiare

⁵Per cucitura si intende una serie di indentazioni che parte dallo strato di grafite fino allo strato esterno di carbonio pirolitico.

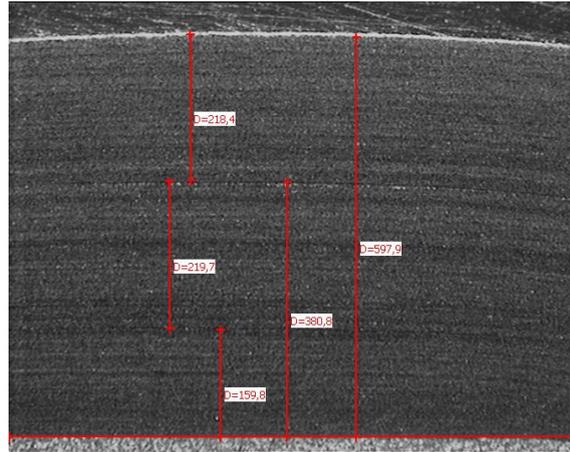


Figura 6.3: L'immagine, prelevata con un ingrandimento 50x, mostra la morfologia del deposito di PyC del campione 01229P20. Questo campione presenta un trattamento STOP and GO. Sono state anche misurate le distanze di ogni zona in cui è stato effettuato lo STOP and GO, le misure sono in μm .

l'influenza della profondità sulla stima delle proprietà meccaniche del carbonio pirolitico.

Modulo di indentazione e Deviazione standard				
Provino	Parametro	200 nm	800 nm	2000 nm
O29000	E (GPa)	37.61	30.88	27.94
	dev.st	3.55	1.39	2.68
O29002	E (GPa)	33.98	34.78	31.04
	dev.st	13.15	2.70	1.18
O29003	E (GPa)	40.60	32.64	29.86
	dev.st	4.03	1.65	0.80

Tabella 6.1: Tabella che mostra il modulo di indentazioni dei tre provini (O29000, O29002, O29003) in cui sono state effettuare diciannove indentazioni lungo una cucitura a differenti profondità. In questa tabella sono mostrate le medie per ogni profondità di indentazione.

In questi primi test, sono stati anche calcolati i valori di durezza dei provini che proponiamo nella Tab. 6.2. I dati di durezza presentano un andamento simile a quello proposto per il modulo di indentazione. Infatti, come si è visto nel capitolo 5, i due parametri sono calcolati tramite delle relazioni che sono strettamente correlate. Successivamente abbiamo effettuato delle nanoindentazioni dei provini O21IBF1 e O25IBF1, che presentavano una variazione del letto mantenendo la ricetta "standard". Per questi provini sono stati effettuate 10 cuciture sulla zona della cerniera del provino e altre 10 cuciture sulla zona circonferenziale. Per ogni cucitura sono state effettuate

Durezza e Deviazione standard				
Provino	Parametro	200 nm	800 nm	2000 nm
O29000	H (GPa)	5.47	4.60	4.18
	dev.st	0.808	0.375	0.691
O29002	H (GPa)	3.23	4.57	4.7
	dev.st	12.988	0.636	0.243
O29003	H (GPa)	6.65	5.06	4.50
	dev.st	1.318	0.399	0.262

Tabella 6.2: Tabella che mostra i valori di durezza in GPa dei tre provini (O29000, O29002, O29003) in cui sono state effettuate diciannove indentazioni lungo una cucitura a differenti profondità. In questa tabella sono mostrate le medie per ogni profondità di indentazione.

20 indentazioni, dove la prima indentazione viene eseguita vicino al *mandrel*⁶ di grafite e le successive 19 nel carbonio pirolitico. Abbiamo settato un controllo in profondità, selezionando come profondità 200 nm e come spazio tra una indentazione e le altre 80 μm . Da queste indentazioni possiamo estrarre determinate informazioni riguardo i vari strati di accrescimento e un confronto anche tra le diverse cuciture.

A fronte dei risultati mostrati, Tab. 6.1 e 6.2, è stata selezionata la profondità di indentazione pari a 800 nm. Questa profondità permetteva un giusto bilancio tra risoluzione spaziale e variabilità della misura.

Questi test preliminari ci hanno permesso di capire i vantaggi della nanoindentazione e le sue potenzialità e sono servite per decidere i parametri da imporre per le prove di validazione del processo.

6.4 Metodo di validazione

Lo scopo finale di questo lavoro è quello di creare un metodo in grado di valutare le caratteristiche meccaniche del materiale in zone precise della sezione dell'*orifice*, abbinate a fasi temporali differenti del processo stesso. Questa esigenza è nata dalla necessità di riuscire a valutare ed apprezzare eventuali differenze associate a variazioni dei parametri di processo che potrebbero influire sul risultato finale in termini di coating rate e di caratteristiche meccaniche (per es. E,H).

La caratterizzazione meccanica, nella sua localizzazione di misura, deve quindi essere precisa poiché lo strato con i parametri di processo modificati potrebbe corrispondere ad aree dimensionalmente limitate, essendo correlate ad un intervallo temporale limitato.

⁶Il *mandrel* è il substrato in grafite utile per ricreare la forma della protesi meccanica. Questo verrà eliminato successivamente.

A fronte di questa necessità, si è deciso di usare il nanoindentatore in grado di garantire la necessaria capacità di discriminazione spaziale.

Il tipo di metodo per validare i provini ottenuti con i parametri modificati (sperimentali) si basa su un processo di confronto tra provini di riferimento e provini sperimentali. Nel nostro studio preliminare sono stati prelevati 12 provini in totale, di cui 9 sono i riferimenti e i restanti tre sono dei campioni sperimentali. Inoltre tra i 9 bianchi avremo una suddivisione in base a tre *size* differenti:

- *Size* 21: avremo tre bianchi e uno sperimentale;
- *Size* 25: avremo tre bianchi e uno sperimentale;
- *Size* 29: avremo tre bianchi e uno sperimentale.

Inizialmente sono state effettuate le indentazioni in due zone distinte: nel centro cerniera e lungo la circonferenza dell'*orifice*. Successivamente, è stato concordato di effettuare per ogni zona 5 cuciture. E' stata impostata una matrice di indentazione che possedeva 5 cuciture e per ogni cucitura avevamo almeno 16 indentazioni, di cui le prime 10 a una distanza di 12 μm e le restanti a una distanza di 24 μm . Il passo minimo selezionato è stato impostato calcolando la minima distanza di sicurezza tra un'indentazione e l'altra e raddoppiandola a scopo conservativo. La minima distanza di sicurezza, tale da non incorrere in potenziale interferenze di misura, dipende dalla profondità di indentazione. Si è calcolato, che con una profondità di 800nm, il passo minimo che poteva essere effettuato era di circa 6 μm .

Imponendo questa cucitura si possono raggruppare le sedici indentazioni effettuate in 4 zone differenti:

- Zona calibrazione: grafite (una indentazione)
- Prima zona: 0-70 μm (cinque indentazioni)
- Seconda zona: 70-140 μm (cinque indentazioni)
- Terza zona: 140-252 μm (cinque indentazioni)

La zona di calibrazione è rappresentata da un'indentazione nella grafite. Eseguendo la prima indentazione nella grafite avremo delle caratteristiche meccaniche differenti rispetto a quelle riscontrate mediamente nel carbonio pirolitico e dunque, sarà facile capire la zona dell'indentazione successiva. In Fig. 6.4 sono presenti i diversi grafici carico-deformazione che si generano nei due materiali.

La prima zona è quella di maggiore interesse poiché rappresenta l'intervallo di tempo relativo al cambio di processo. Questa zona è quella che ci attendiamo possa avere delle differenze rispetto agli altri strati, essendo una zona che presenta un metodo produttivo differente, per i provini sperimentali.

La seconda zona rappresenta la zona di transizione tra il metodo produttivo innovativo e quello standard.

La terza zona dovrebbe corrispondere ad un'area riferita ad una fase di processo standard.

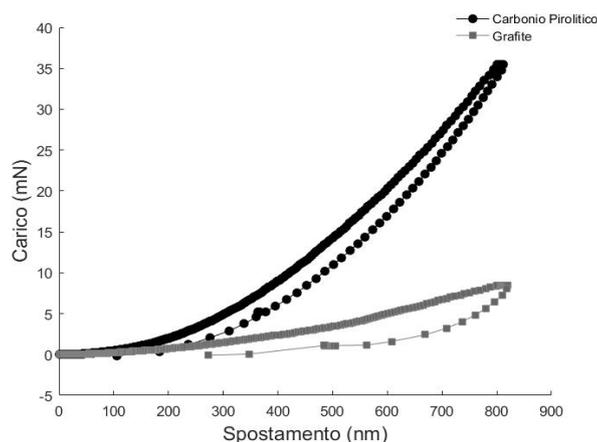


Figura 6.4: L'immagine mostra i due tipi di grafici carico-deformazione che vengono generati (il carbonio pirolitico e la grafite).

6.5 Risultati

I valori di modulo di indentazione e durezza sono stati elaborati allo scopo di effettuare delle considerazioni tra i campioni che presentano la stessa *size* e anche tra gli stessi campioni. La divisione dei provini in base alla *size* viene effettuata poiché, differenti dimensioni dell'*orifice*, possono causare una differente deposizione del carbonio pirolitico. Questa differente deposizione può provocare una variazione delle caratteristiche meccaniche del materiale depositato ed è necessario valutare separatamente i dati ricavati per *size* diverse. Verranno mostrati i risultati ottenuti per le diverse *size*. I grafici sono stati depurati dalla prima indentazione, che è stata effettuata sulla grafite. Infatti, la prima indentazione ha esclusivamente lo scopo di calibrazione spaziale delle indentazioni.

Per quanto riguarda i provini analizzati, abbiamo ricavato i valori di modulo di indentazione e durezza eseguendo le indentazioni a una profondità di 800nm. Il nanoindentatore è stato settato con un metodo che prevede un controllo in spostamento. L'algoritmo che va a valutare il valore di modulo e di durezza prevede che i coefficienti ε , ν e β siano pari a 0.72, 0.3 e 1. Il metodo di validazione non confronta i dati con la letteratura, ma effettua un confronto diretto con i campioni di riferimento e bisogna accertarsi che il metodo usato per calcolare i parametri di interesse non sia diverso tra un'indentazione e l'altra.

Il criterio con cui sono stati imposti i valori di cui sopra non sono di interesse sostanziale, dal momento che l'analisi avrà una valenza di tipo comparativa tra i test effettuati sui provini di riferimento e quelli sperimentali.

I dati sono stati rielaborati, per quanto riguarda il modulo di indentazione⁷, tramite quattro tipologie di grafici.

La prima tipologia di grafico mostra il confronto dei valori medi associati a una medesima distanza dalla grafite, considerando le zone di circonferenza e cerniera

⁷L'andamento dei dati di durezza è il medesimo del modulo di indentazione e dunque per semplicità verranno proposti in questa sezione soltanto i risultati che riguardano i valori di modulo di indentazione

separate.

La seconda tipologia di grafico mostra la media su ogni cucitura nelle tre zone di ogni provino che permette di notare se sono presenti apprezzabili differenza tra il materiale che è stato depositato in cerniera e il materiale depositato in circonferenza nello stesso provino.

Il terzo grafico esegue una media al variare della distanza dalla grafite considerando sia la cerniera e sia la circonferenza.

La quarta tipologia di grafico ci permette di vedere la media e la deviazione standard nelle tre diverse zone di deposizione. Le tre diverse zone sono:

- Prima zona: 0-70 μm
- Seconda zona: 70-140 μm
- Terza zona: maggiore di 140 μm

Questo grafico ci può far notare l'influenza del cambio dei parametri di processo nella prima fase del processo stesso. a prima ora.

Size 21 Per quanto riguarda i provini di *size* 21 abbiamo ricavato i valori di modulo di indentazione e durezza. I dati sono stati prelevati in due zone differenti: lungo la cerniera e in circonferenza. La matrice che viene generata in ogni zona prevedere cinque cuciture di 19 indentazioni di cui le prime 9 hanno un passo di 12 μm e le restanti 10 con un passo di 24 μm . I grafici che si riferiscono ai provini di *size* 21 sono 6.5,6.6,6.7,6.8.

Size 25 Per quanto riguarda i provini di *size* 25 abbiamo ricavato i valori di modulo di indentazione e durezza. I dati sono stati prelevati in due zone differenti: lungo la cerniera e in circonferenza. La matrice che viene generata in ogni zona prevedere cinque cuciture di 15 indentazioni di cui le prime 9 hanno un passo di 12 μm e le restanti 6 con un passo di 24 μm . I grafici che si riferiscono ai provini di *size* 21 sono 6.9,6.10,6.11,6.12.

Size 29 Per quanto riguarda i provini di *size* 29 abbiamo ricavato i valori di modulo di indentazione e durezza. I dati sono stati prelevati in due zone differenti: lungo la cerniera e in circonferenza. La matrice che viene generata in ogni zona prevedere cinque cuciture di 19 indentazioni di cui le prime 9 hanno un passo di 12 μm e le restanti 10 con un passo di 24 μm . I grafici che si riferiscono ai provini di *size* 29 sono 6.13,6.14,6.15,6.16.

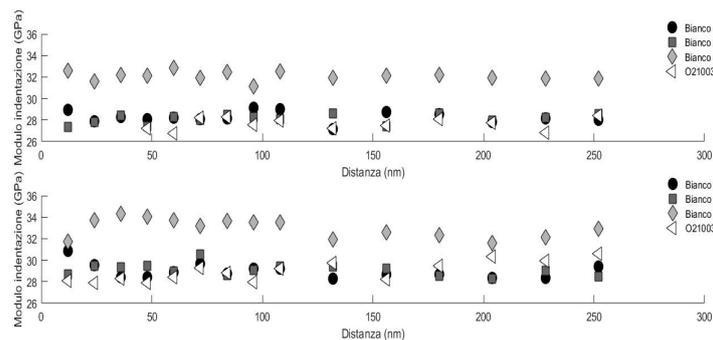


Figura 6.5: I grafici mostrano le medie del modulo di indentazione su ogni dato prelevato alla medesima distanza dalla grafite, dei campioni di *size* 21. Sono stati separati i dati calcolati in cerniera e in circonferenza. Il grafico in alto rappresenta i dati calcolati in cerniera, mentre i dati in basso sono stati ricavati dai valori calcolati in circonferenza.

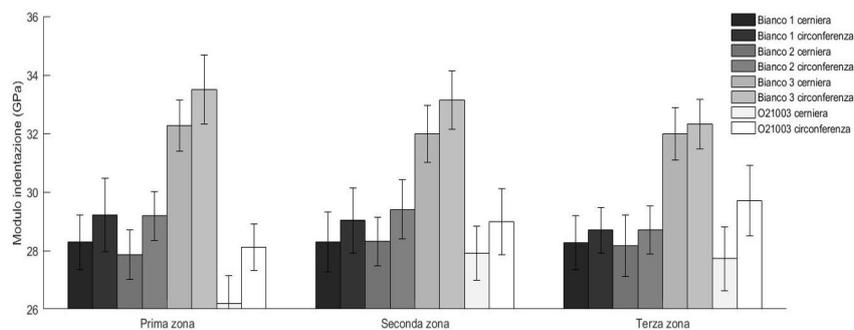


Figura 6.6: Il grafico mostra le medie e deviazioni standard del modulo di indentazione su ogni cucitura, dei campioni di *size* 21 per ogni zona. Vengono divisi i dati prelevati in circonferenza e in cerniera e nelle tre zone.

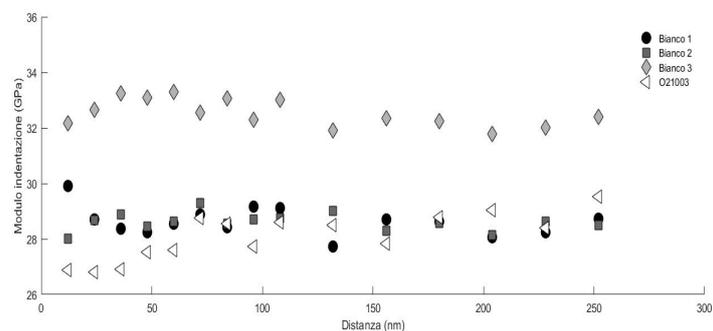


Figura 6.7: Il grafico rappresenta la media del modulo di indentazione su ogni dato appartenente alla medesima distanza dalla grafite, dei campioni di *size* 21. Sono stati prelevati i dati calcolati in cerniera e in circonferenza.

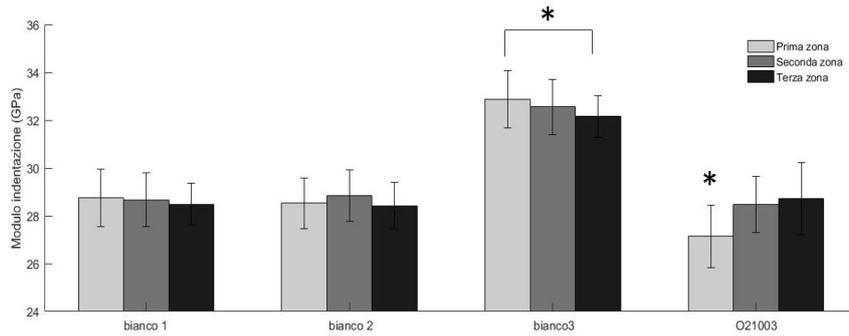


Figura 6.8: Il grafico rappresenta la media e la deviazione standard del modulo di indentazione dei provini di *size* 21 per le tre zone. La prima zona rappresenta lo strato di carbonio pirolitico compreso tra 0 e 70 μm , la seconda zona rappresenta lo strato tra 70 e 140 μm e la terza zona rappresenta i dati rimanenti.

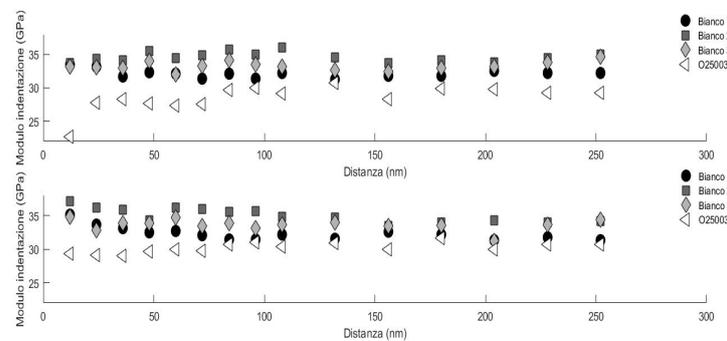


Figura 6.9: I grafici mostrano le medie del modulo di indentazione su ogni dato prelevato alla medesima distanza dalla grafite, dei campioni di *size* 25. Sono stati separati i dati calcolati in cerniera e in circonferenza. Il grafico in alto rappresenta i dati calcolati in cerniera, mentre i dati in basso sono stati ricavati dai valori calcolati in circonferenza.

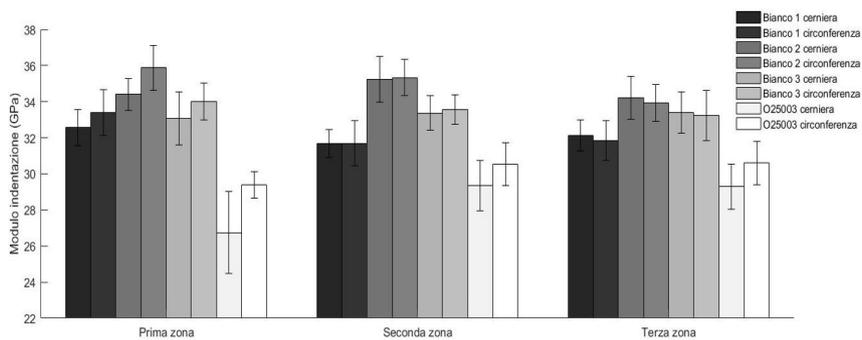


Figura 6.10: Il grafico mostra le medie del modulo di indentazione su ogni cucitura, dei campioni di *size* 25 per ogni zona. Vengono divisi i dati prelevati in circonferenza e in cerniera e nelle tre zone.

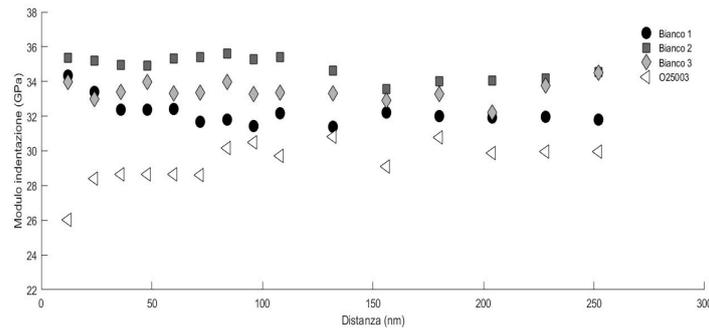


Figura 6.11: Il grafico rappresenta la media e deviazione standard del modulo di indentazione su ogni dato appartenente alla medesima distanza dalla grafite, dei campioni di *size* 25. Sono stati prelevati i dati calcolati in cerniera e in cucitura.

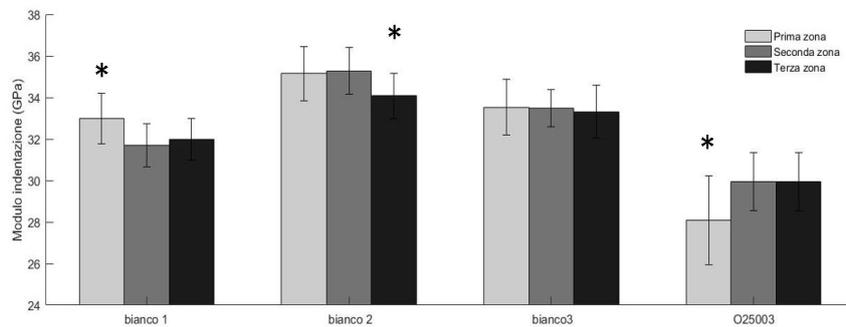


Figura 6.12: Il grafico rappresenta la media e la deviazione standard dei provini di *size* 25 per le tre zone. La prima zona rappresenta lo strato di carbonio pirolitico compreso tra 0 e 70 μm , la seconda zona rappresenta lo strato tra 70 e 140 μm e la terza zona rappresenta i dati rimanenti.

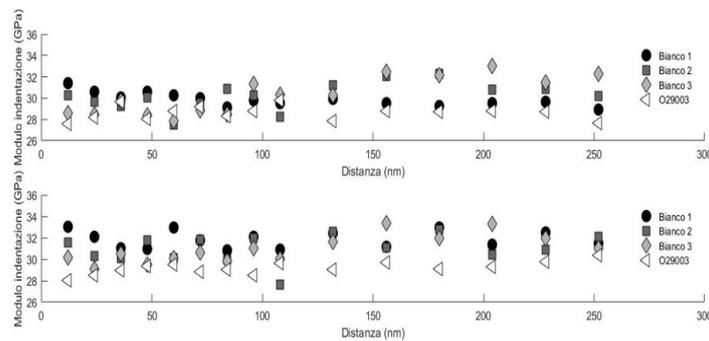


Figura 6.13: I grafici mostrano le medie del modulo di indentazione su ogni dato prelevato alla medesima distanza dalla grafite, dei campioni di *size* 29. Sono stati separati i dati calcolati in cerniera e in circonferenza. Il grafico in alto rappresenta i dati calcolati in cerniera, mentre i dati in basso sono stati ricavati dai valori calcolati in circonferenza.

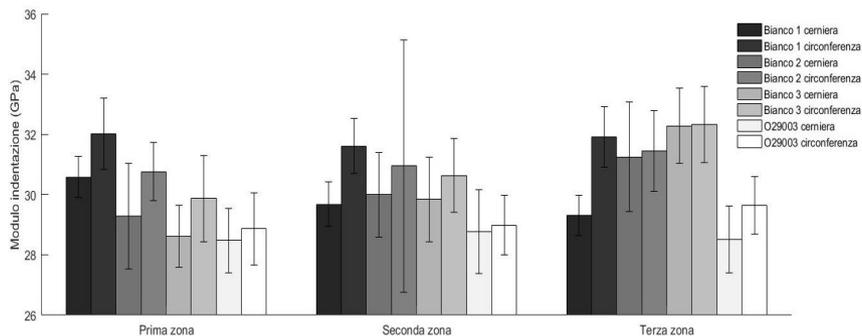


Figura 6.14: Il grafico mostra le medie del modulo di indentazione su ogni cucitura dei campioni di *size* 29 per ogni zona. Vengono divisi i dati prelevati in circonferenza e in cerniera e nelle tre zone.

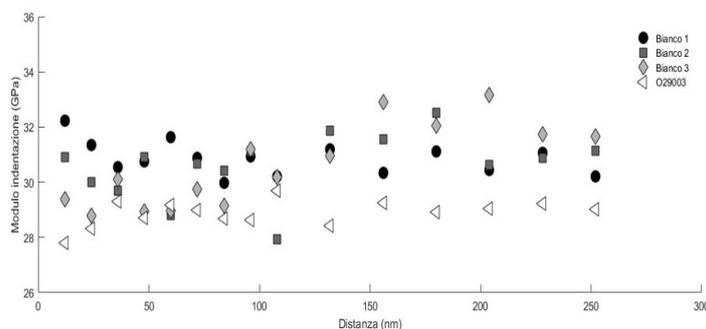


Figura 6.15: Il grafico rappresenta la media e deviazione standard del modulo di indentazione su ogni dato appartenente alla medesima distanza dalla grafite, dei campioni di *size* 29. Sono stati prelevati i dati calcolati in cerniera e in cucitura.

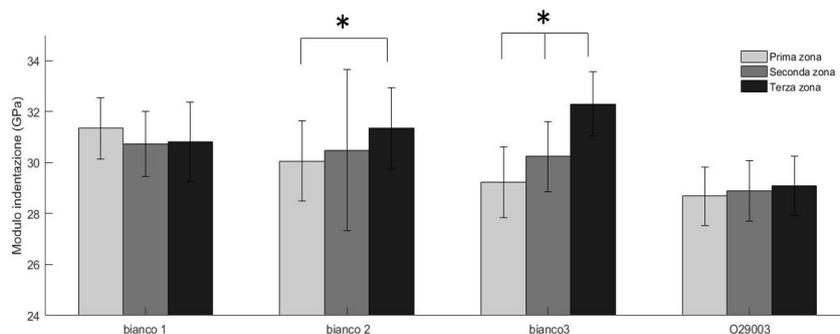


Figura 6.16: Il grafico rappresenta la media e la deviazione standard del modulo di indentazione dei provini di *size* 29 per le tre zone. La prima zona rappresenta lo strato di carbonio pirolitico compreso tra 0 e 70 μm , la seconda zona rappresenta lo strato tra 70 e 140 μm e la terza zona rappresenta i dati rimanenti.

I risultati proposti sono stati suddivisi nelle varie *size*, ma presentano delle caratteristiche comuni.

Sono state mostrate qualitativamente gli andamenti del modulo di indentazione al variare della distanza dalla grafite. Questi primi grafici, 6.5, 6.9, 6.13, ci permettono di valutare l'andamento delle caratteristiche meccaniche. Sono presenti due andamenti

differenti per i provini di riferimento avremo un andamento decrescente e per i provini sperimentali avremo un andamento crescente.

I grafici 6.6, 6.10, 6.14 presentano l'assenza di un'apprezzabile differenza tra le differenti cuciture prelevate nelle due zone (circonferenziale e centro cerniera). Per dimostrare l'assenza di un'apprezzabile differenza tra i dati prelevati in circonferenza e in cerniera è stata effettuata un'analisi statistica (*ANOVA*) tra le indentazioni eseguite in cerniera e in circonferenza dividendoli nelle tre zone. Questo risultato ci permette di affermare che non è presente una differenza sistematica della deposizione di carbonio pirolitico, dettata dalla geometria. Si poteva pensare, che a causa della geometria della cerniera, il carbonio pirolitico depositato in cerniera era differente dal carbonio pirolitico depositato lungo la circonferenza dell'*orifice*.

Inoltre, possono essere effettuate, analizzando i grafici 6.8,6.12,6.16, importanti considerazioni. Inizialmente, questi dati ci permettono di notare che la seconda zona (zona di transizione) non presenta delle differenze significative con la terza zona. Inoltre si può notare come, per i provini di riferimento, avremo delle caratteristiche meccaniche che sono leggermente superiori o identiche per tutte le tre zone, mentre per i campioni, con la variazione del processo produttivo della prima ora, avremo delle caratteristiche meccaniche inferiori rispetto alla altre due zone. Le tre zone di deposizione presentano alle volte delle differenze tra i campioni che sono state valutate grazie a un'analisi statistica (*ANOVA*). Per quanta riguarda i bianchi ci aspetteremo delle dei valori di modulo nelle tre zone statisticamente uguali. Tuttavia, in alcuni provini sono state riscontrate delle differenze che possono essere causate da:

- Differenze di concentrazione di silicio localizzate;
- Porosità più accentuate;
- Particolari aspetti morfologici dei cristallini localizzati nella zona di indentazione.

Per quanto riguarda i provini sperimentali sono state riscontrate delle differenze apprezzabili tra la prima zona e le altre due, avvalorando quindi la capacità del sistema di misura di rilevare eventuali differenze.

6.6 Ottimizzazione

I risultati proposti precedentemente, ottenuti su 12 campioni, possiedono per ogni campione almeno 160 indentazioni. Il grosso numero di indentazioni permette di effettuare un'analisi statistica significativa per ogni campione e nel caso specifico effettuare un'analisi significativa per ogni zona. Le matrici (circonferenziale e cerniera) delle indentazioni sono state suddivise in tre regioni nelle quali sono presenti determinate ipotesi:

- Prima zona: parametri sperimentali (0-70 μm)
- Seconda zona: zona transizione (70-140 μm)
- Terza zona: parametri tradizionali (>140 μm).

In queste zone nella matrice proposta sono presenti per ogni cucitura 5 indentazioni. Essendo che per ogni matrice sono presenti 5 cuciture avremo che per ogni zona abbiamo 25 indentazioni disponibili. A livello statistico abbiamo che 25 indentazioni sono una quantità apprezzabile di misure per caratterizzare una singola zona.

Tuttavia, in ambito industriale, è utile selezionare il minor numero di indentazioni necessarie allo scopo di ridurre i tempi. Sarà utile effettuare una stime delle indentazioni minime per caratterizzare in modo attendibile il campione. Sono state ipotizzate delle semplificazioni:

- Eliminazione zona di transizione: i dati mostrano come la zona di transizione non presenta caratteristiche che si discostano molto dalla terza zona, quindi possiamo pensare di valutare le caratteristiche meccaniche soltanto in due zone e non in tre.
- Equivalenza dei dati raccolti in zona cerniera e circonferenziale: i dati mostrano come non siano presenti apprezzabili differenze fra le due zone analizzate.

Queste due semplificazioni ci permettono di ridurre le indentazioni del 65% (da 160 a 55 indentazioni). Inoltre volendo ridurre maggiormente il numero di indentazioni si può modificare il numero di indentazioni necessarie per ogni zona. Possiamo passare da 25 indentazioni (matrice 5x5) a 12 indentazioni (matrice 4x3).

Si vuole dimostrare l'attendibilità dei dati che si preleveranno con una riduzione significativa delle indentazioni per ogni provino. Per dimostrarlo abbiamo rielaborato i dati prelevati eliminando i dati superflui, Fig. 6.17, 6.18, 6.19.

Una riduzione significativa dei dati non genera una stima del modulo medio e della deviazione standard differente, Fig. 6.17 6.18 6.19. Quindi, in conclusione, si può sostenere che è possibile caratterizzare l'*orifice* utilizzando un minor numero di indentazioni.

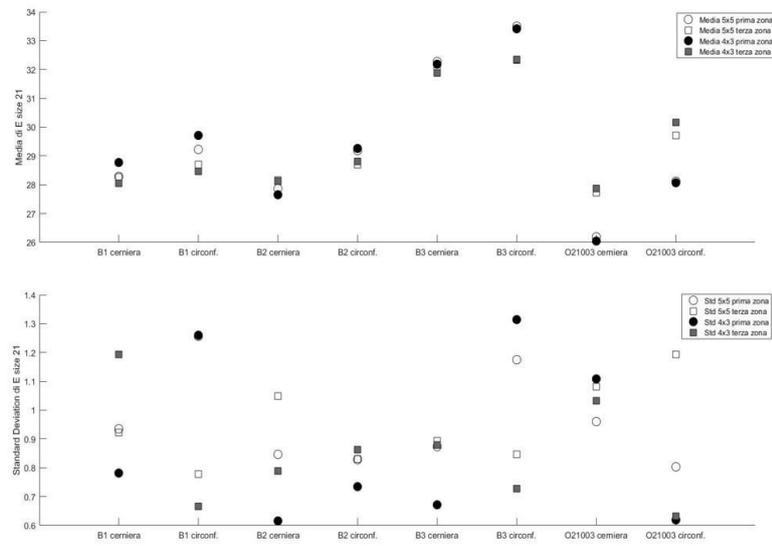


Figura 6.17: Immagine che riporta le differenze della media, sopra, e della deviazione standard, sotto, per due tipologie diverse di matrici (5x5 e 4x3) nella prima e terza zona di indentazione per il size 21.

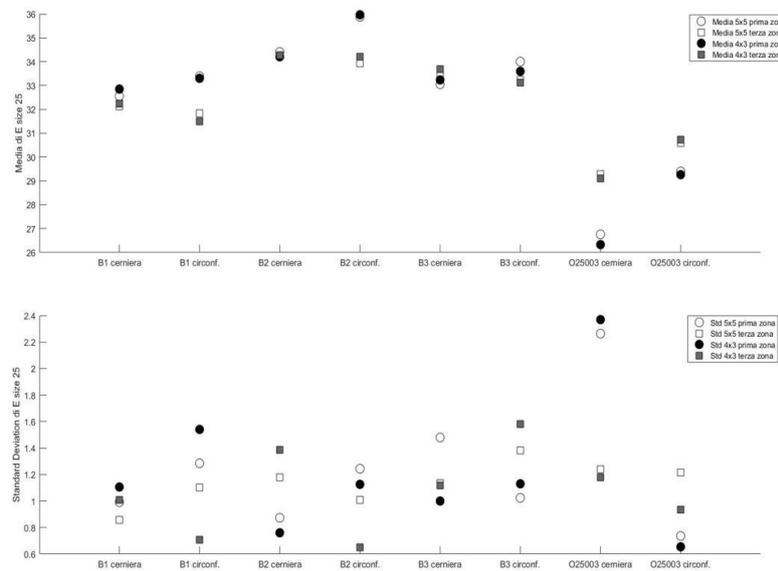


Figura 6.18: Immagine che riporta le differenze della media, sopra, e della deviazione standard, sotto, per due tipologie diverse di matrici (5x5 e 4x3) nella prima e terza zona di indentazione per il size 25.

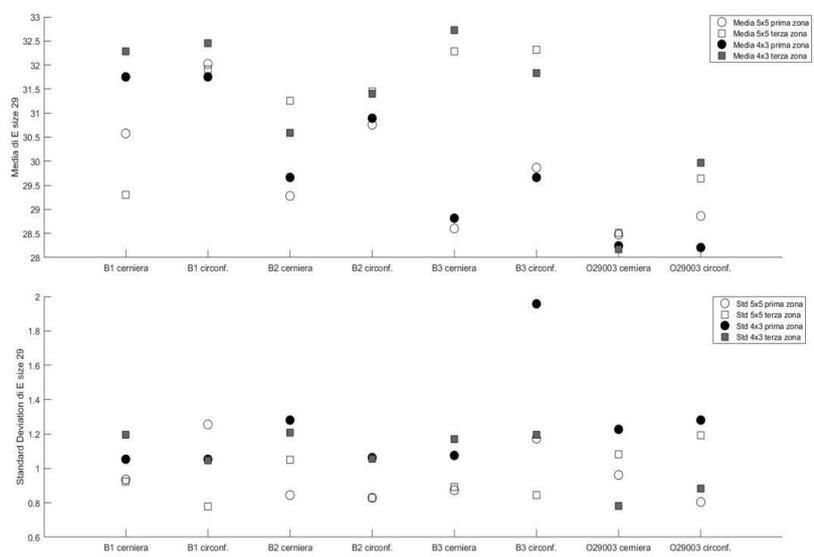


Figura 6.19: Immagine che riporta le differenze della media, sopra, e della deviazione standard, sotto, per due tipologie diverse di matrici (5x5 e 4x3) nella prima e terza zona di indentazione per il size 29.

Capitolo 7

Conclusioni

In questo lavoro ci siamo concentrati su due aspetti: gli algoritmi alla base della nanoindentazione e le caratteristiche meccaniche del carbonio pirolitico. Gli algoritmi ci hanno permesso di approfondire la tecnica di nanoindentazione, studiando approfonditamente quali sono i vantaggi e gli svantaggi di questa tecnica. Inoltre, l'algoritmo ci ha permesso di scavare più a fondo sul significato di determinati parametri e soprattutto ci ha permesso di capire quali sono esattamente le leggi che utilizza l'algoritmo. Le leggi che regolano l'algoritmo sono essenziali per il calcolo dei parametri di interesse, quali modulo di indentazione e durezza. Gli algoritmi prodotti sono stati essenzialmente due:

- Testworks: algoritmo che permette di rielaborare i dati e ricavare i valori di modulo di indentazione e durezza.
- Analyst: algoritmo che permette di calibrare la *frame stiffness* e i coefficienti di area.

Per quanto riguarda il primo algoritmo ci siamo basati sulla teoria proposta da Oliver-Pharr [20].

Questo algoritmo può essere utile per comprendere a pieno come vengono elaborati i dati per generare il modulo di indentazione e la durezza. Aver riprodotto l'algoritmo di rielaborazione dei dati, per calcolare i parametri di durezza e modulo, può essere utile per effettuare modifiche stesse dell'algoritmo a seconda delle esigenze. In questo modo è possibile effettuare differenti tipi di elaborazioni modificando parametri o leggi costitutive poter vedere l'influenza di questi cambiamenti sui valori di modulo e durezza. Questo può rappresentare un buon modo per vedere l'influenza di determinati parametri come β , ϵ , μ , etc... .

Il secondo algoritmo [18] [20] permette di comprendere la logica dietro a un processo di calibrazione per la nanoindentazione. Tuttavia, saranno necessarie delle prove di verifica per stabilire l'idoneità nell'utilizzo.

Dopo aver compreso la teoria della nanoindentazione, abbiamo effettuato delle prove di nanoindentazione atte a proporre un metodo utile per la caratterizzazione del carbonio pirolitico in determinate aree, di dimensioni ridotte, dove metodi di analisi su scala micrometrica avrebbero fornito dati troppo mediati, senza la necessaria definizione e precisione dei valori sotto esame. Una possibile applicazione pratica, a livello industriale, potrebbe essere quella di impiegare tale metodo in fase di

validazione di eventuali variazioni di processo finalizzati al miglioramento della qualità del componente finale (*orifice*). Nello specifico, sono stati analizzati e messi a confronto i dati raccolti su *orifice* di produzione standard e realizzati in modo sperimentale.

I dati raccolti mostrano come metodo sia stato in grado di rilevare le differenze in termini di caratteristiche meccaniche. Infine è stata valutata la possibilità di ottimizzare il numero di indentazioni per campione, passando da 160 a 24 indentazioni. Le semplificazioni sono state:

- Eliminazione zona di transizione: i dati mostrano come la zona di transizione non presenta caratteristiche che si discostano molto dalla terza zona, quindi possiamo pensare di valutare le caratteristiche meccaniche soltanto in due zone e non in tre.
- Equivalenza dei dati raccolti in zona cerniera e circonferenziale: i dati mostrano come non sono presenti apprezzabili differenze fra le due zone analizzate.
- Riduzione della matrice: si è dimostrato che una matrice 4x3 mantiene le stesse informazioni che possono essere ricavate da una matrice 5x5.

In questo modo abbiamo una riduzione dell'85% delle indentazioni per provino, che può tradursi in un risparmio di tempo di analisi molto importante soprattutto nell'ipotesi dell'utilizzo ai fini di una validazione di processo.

Appendice A

Matrice di rigidezza

I materiali in campo elastico presentano una relazione che lega lo sforzo alla deformazione. In forma matriciale questa relazione sarà detta *legge di Hooke generalizzata* e presenterà la seguente formula:

$$\{\epsilon\} = [M]\{\sigma\} \quad (\text{A.1})$$

il vettore ϵ rappresenta il vettore deformazioni nello spazio, il vettore σ rappresenta il vettore tensioni nello spazio e la matrice M rappresenta la matrice di rigidezza del materiale¹.

Isotropo Il caso più semplice da descrivere è un materiale isotropo. Questa tipologia di materiali vengono accomunati da una interessante caratteristica che è quella di possedere le proprietà meccaniche identiche in tutte le direzioni su un piano tridimensionale. Questo si traduce in una matrice tridimensionale a 36 componenti, Mat. A. A livello teorico avremo che al crescere del disordine cristallino avremo un aumento di isotopia del materiale, viceversa se l'ordine cristallino aumenta notiamo una diminuzione di isotropia.

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{bmatrix}$$

In questa matrice A, possiamo notare esclusivamente 2 variabili indipendenti che sono ν e E, che rappresentano il coefficiente di Poisson e il modulo di Young del materiale. In realtà è presente una quantità indicata con la sigla G, questo apparentemente è un valore indipendente da ν e E. Tuttavia, il coefficiente prende il nome di modulo elastico tangenziale ed è dipendente dalle due variabili ν e E come si può notare nell'Eq. A.2

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{A.2})$$

¹La notazione utilizzata è quella di Voigt, quindi una rappresentazione matriciale e non tensoriale. La notazione tensoriale, introdotta da Einstein, sarebbe $\sigma_{ij} = E_{ijkl}\epsilon_{kl}$.

Nello specifico possiamo discutere il significato fisico di questi coefficienti. Il coefficiente E possiede il nome di rigidezza del materiale noto anche come modulo di Young, questo rappresenta il coefficiente angolare positivo della retta passante per l'origine che descrive il comportamento elastico del materiale. Avremo, inoltre, che E è un valore sempre positivo e dunque maggiore di zero. Il coefficiente ν viene detto coefficiente di contrazione trasversale o coefficiente di Poisson, rappresenta il rapporto tra le dilatazioni indotte delle direzioni ortogonali rispetto a quella di sollecitazione, mentre rappresenta la dilatazione nella direzione di sollecitazione. Fisicamente avremo che ν assumerà valori sempre positivi e sempre minori di 0,5. Il valore di ν pari a 0,5 è un limite estremo che corrisponde fisicamente al caso in cui per una tensione monoassiale la deformazione non provoca nessuna variazione del volume. Il coefficiente G , noto come modulo elastico tangenziale, risulta essere il coefficiente angolare positivo della retta di caricamento nel piano $\gamma_{xy} - \tau_{xy}$.

Il materiale con queste caratteristiche viene chiamato isotropo, ma per possedere la caratteristica di omogeneità deve possedere in più la caratteristica per la quale E e ν siano costanti in tutto il volume del solido. L'omogeneità è la condizione per cui le caratteristiche del materiale non variano in base alla zona in cui estrapoliamo i dati. Naturalmente, l'isotropia non esclude la possibilità di omogeneità del materiale, infatti possono esistere materiali che possiedono caratteristiche differenti al variare del piano ma non in base alla zona in cui viene effettuata la misura. Le tre costanti E , ν e G sono dette anche costanti ingegneristiche e legano le tensioni monoassiali alle deformazioni misurate nella stessa direzione in cui agisce la tensione oppure in direzione ortogonale e possono essere anche valutate sperimentalmente. Sono presenti dei range di deformazione e tensione che variano in base al tipo di materiale preso in considerazione, motivo per cui un materiale può essere considerato isotropo e omogeneo. Questo però al crescere di determinati valori soglia il materiale subisce trasformazioni meccaniche che influiscono sulle caratteristiche del materiale, ad esempio possiamo notare zone in cui avviene una plasticizzazione del materiale che cambia le caratteristiche stesse del materiale. L'isotropia non incide esclusivamente sulle caratteristiche meccaniche del materiale ma anche sulle caratteristiche elettriche, ottiche e magnetiche. L'isotropia ci permette di studiare le caratteristiche di un materiale non dovendoci preoccupare del piano su cui preleviamo i valori, purtroppo non tutti i materiali possiedono questa caratteristica. Infatti avremo che il PyC non presenta un comportamento isotropo [25].

Anisotropia Il caso estremo per un materiale è l'anisotropia, che si oppone fortemente al caso isotropo. L'anisotropia totale di un materiale è molto difficile da trovare, poiché ogni materiale possiede una certa simmetria che diminuisce il grado di anisotropia del materiale preso in considerazione. Questa caratteristica si attribuisce a materiali che possiedono un ordine cristallino elevato che gli conferisce caratteristiche fisiche differenti in base al piano su cui effettuiamo la misura. Sono presenti diversi tipi di anisotropia in base al grado di anisotropia. Ad esempio nella matrice A possiamo notare 13 parametri indipendenti chiamati C_{ij} . Questo è il caso di un

solido monoclinico.

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & 0 & 0 \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{bmatrix}$$

Una caratteristica importante delle matrici di rigidezza è la simmetria² intrinseca che possiede. Infatti avremo che il materiale totalmente anisotropo possiede al massimo 21 parametri indipendenti. Possiamo avere diversi tipi di materiali che possiedono diversi gradi di anisotropia. Questi possono variare in base alle simmetrie presenti nel materiale e possono essere ad esempio:

- Monoclinico: 13 variabili indipendenti
- Ortotropo: 9 variabili indipendenti
- Trasversalmente isotropo: 5 variabili indipendenti

Questo esempio serve per farci capire che un materiale può possedere caratteristiche differenti al variare del piano su cui effettuiamo i test e come sia importante sapere esattamente il grado di anisotropia [25].

Ortotropo Nel nostro studio, ci siamo concentrati a studiare il PyC, questo materiale viene considerato un materiale anisotropo e più nello specifico un materiale ortotropo. Nella realtà alcuni studi effettuati in letteratura viene citato il fatto che il PyC possiede delle caratteristiche non ortotrope ma trasversalmente isotrope. Mostriamo il caso in cui viene considerato ortotropo, essendo un caso più generale rispetto al trasversalmente isotropo. Innanzitutto la matrice di rigidezza di un materiale ortotropo generica è mostrata nella matrice A

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{bmatrix}$$

Come già sappiamo le variabili indipendenti sono 9 e naturalmente la matrice è simmetrica. Avremo che la simmetria sarà data:

$$\nu_{ij}E_i = \frac{\nu_{ji}}{E_j} \tag{A.3}$$

²La matrice di rigidezza è simmetrica in base al Teorema di Maxwell che afferma che il lavoro fatto dal sistema delle forze F_1 per gli spostamenti ϵ_2 provocati dal sistema delle forze F_2 è uguale al lavoro fatto dal sistema delle forze F_2 per gli spostamenti ϵ_1 provocati dal sistema delle forze F_1 .

dove ν_{ij} rappresenta la dilatazione trasversale nella direzione j , quando il materiale è sollecitato nella direzione i . Per T.S. Gross e N.Timoshchuk il PyC viene considerato un materiale trasversalmente isotropo e dunque avremo che i valori dei parametri calcolati sono mostrati nella Tab. A.1 ricavati tramite un modello a elementi finiti. In questo studio sono stati stimati i valori tramite un modello analitico che simulava

Variabili	Normali al piano di isotropia	Paralleli al piano di isotropia
E_3	5.20 GPa	18.8 GPa
$E_1 = E_2$	18.8 GPa	5.20 GPa
G_{12}	7.64 GPa	2.11 GPa
$G_{32} = G_{31}$	3.00 GPa	10.0 GPa
ν_{32}	0.27 GPa	0.99 GPa
ν_{21}	0.23 GPa	0.23 GPa
ν_{13}	0.99 GPa	0.27 GPa

Tabella A.1: Tabella che indica i parametri del carbonio pirolitico ricavati tramite simulazioni matematiche su due piani. I dati sono stati prelevati dall'articolo [26].

e calcolava i valori delle varie variabili nel momento in cui si imponevano le forze in modo normale al piano di isotropia e successivamente in modo perpendicolare al piano di isotropia. Possiamo notare una stima sicuramente errata della variabile ν_{13} poiché è un valore non compreso tra 0 e 0,5. Gli altri valori sono abbastanza vicini rispetto a quelli trovati in letteratura da altri autori. Rifacendoci al capitolo 3 possiamo vedere che il carbonio pirolitico può possedere differenti tipi di struttura (lamellare, isotropica e globulare) e dunque per ogni tipologia di PyC possiamo avere differenti tipologie di matrici di rigidezza. Nel caso di carbonio pirolitico isotropico avremo una matrice di rigidezza classica di una materiale isotropico, dunque possiede solamente due variabili E e ν [25] [26].

Appendice B

Modelli su MATLAB

Vengono proposti i due algoritmi creati su MATLAB utili per modellizzare i due software commerciali:

- TestWorks;
- Analyst;

Questi due algoritmi sono dei modelli utili a comprendere come viene effettuata la misura indiretta di durezza e del modulo di indentazione.

I dati utilizzati per modellizzare questi due algoritmi derivano da test di calibrazione sulla silice amorfa. Nella Fig. B.1 possiamo notare un tipico test effettuato sulla silice amorfa. Nella Fig. B.1 possiamo notare che per ogni test sono state effettuate cinque indentazioni a profondità crescente. Questa tipologia di test si presta bene a effettuare una calibrazione dei parametri di punta poichè permette di estrapolare valori di *stiffness* del provino a differenti profondità.

B.1 Modello di TestWorks

Ora viene proposto il modello creato su MATLAB di TestWorks. Questo modello termina con una funzione che ha lo scopo di fittare i parametri. La funzione serve a calibrare i coefficienti della funzione dell'area e della *frame stiffness*. Questo algoritmo verrà trattato successivamente.

```
1 %Algoritmo creato da Michele Belvedere, tesista magistrale
  %di ingegneria biomedica 2018\2019.
3
4 close all
5 clear all
  pack
7 clc
9 % valido per calibrazione sul silicio. Cambiare i parametri
  %di  $v$  e  $E$  se viene effettuata su un altro materiale
11 % Questo algoritmo differisce da Textworks solo nel calcolo
  %della stiffness come algoritmo. Settare bene i punti su
13 %cui eseguire il calcolo della pendenza per avere un risultato
```

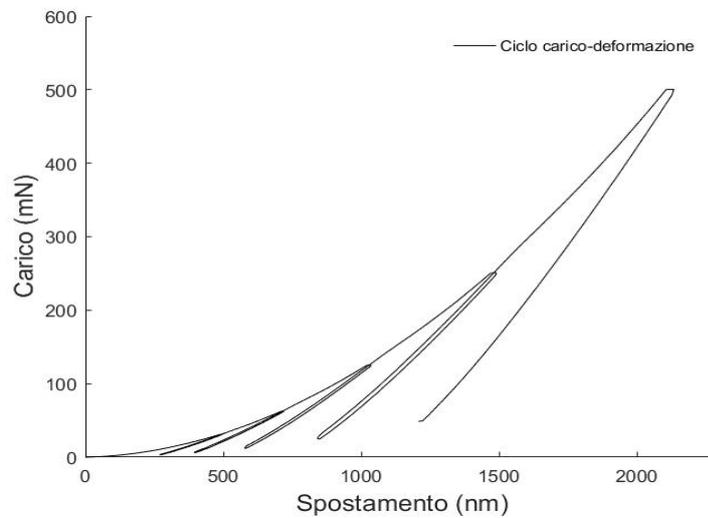


Figura B.1: Immagine di un tipico test effettuato su silice amorfa

```

%identico a quello di Textworks.
15 % Oppure calcolarlo in un altromodo.

17 %% Definizione e caricamento delle variabili

19
20 diamante=[1141,0.07];
21 silica=[72,0.18];
22 Sf_i=8100000;
23 A_in=zeros(6,1);
24 R_d=(1-diamante(2)^2)/diamante(1);
25 epsilon=0.75;

27

29 %% Input variabili e prelevazione dati.

31
32 n_test= input('Inserire il numero di test effettuati\n\n');
33 n_punti= 72;      % tutti i punti su cui e' calcolata la stiffness
34 S_correction= input('Inserire la Stiffness Correction\n\n');
35 n_indent_cicliche= 5;
36 for m=1:5
37     fprintf('Inserire il %d coefficiente della funzione d'area \n',m)
38     A_in(m,1) = input('Coefficiente: \n');
39 end

41 [file1,path1]=uigetfile('*.xlsx','Load');
42 dati=xlsread(fullfile(path1,file1),'B3:F100');
43

```

```

45 %% Drift correction

47 drift_correction=dati(1:n_test,3);

49 %Prelevare i valori di S per le varie profondita' e non le massime
    %profondita' e calcolo matrice indici
51
    [M,I]=indici(path1,file1,n_test,n_punti);
53
    % calcolo dei valori di Stiffness del provino nei
55 % 5 punti per ogni test

57 for s=1:n_test
    for v=1:5
59         Stiffness=polyfit(M(s,v).D(1:15),M(s,v).L(1:15),1);

61         S_c(s,v)=Stiffness(1).*10^6;

63     end
65 end

67 % calcolo dei valori di spostamento per ogni zona.
    % Prelevo il massimo spostamento effettuato per ogni zona.
69 % Questo valore di spostamento massimo per ogni zona e'
    % rappresentato dal primo valore in cui avviene lo scarico.
71
    for v=1:5
73         for k=1:n_test

75                 load(k,v)=(M(k,v).L(1));           %in mN
                    h_max(k,v)=(M(k,v).D(1));         %in nm

77         end

79     end

81

83 for v=1:5
    for k=1:n_test
85
        h_cm(k,v)=h_max(k,v)*10^-9-epsilon*(load(k,v)*10^-3./S_c(k,v));
87         %in m

89     end
91 end

93 h_c=h_cm*10^9;           % in nm

```

```

95  %% Calcolo del valore di area alle diverse profondita'
    %% l'area dipende anche dal valore della stiffness essendo
97  %% che hc dipende da essa

99
    A_function=@(h) A_in(1)*h^2+A_in(2)*h+A_in(3)*h^(1/2)
101  +A_in(4)*h^(1/4) +A_in(5)*h^(1/8);

103  for to=1:n_test
        for ti=1:5
105            A_hc(to,ti)=A_function(h_c(to,ti));    %%valore in nm^2
        end
107  end

109  %% Calcolo modulo elastico per le maggiori profondita'
111

113  beta=1.034;
    %%Valore che bisognerebbe inserire per un indentatore berckovic
115  %%beta=1;

117
    Er_hc=(S_c.*sqrt(pi))./(2*beta.*sqrt(A_hc));
119  %% Modulo Ridotto

121  E_sample=(1./Er_hc-(1-diamante(2)^2)/diamante(1)).^-1.*
    ((1-silica(2)^2));
123

125  %%Modulo Elastico
    Er_silica=72;
127

129  H=load./A_hc;
    %% durezza

131
    %% Ciclo analyst per stima piu' corretta della
133  stiffness correction e della funzione d'area.

135  [coeff_analyst,S_correction_analyst,Er_analyst,n_iter_analyst]=
    Analyst_Modulo(M ,Er_silica,drift_correction ,n_indent_cicliche,
137  n_test , S_correction )

139
    E_sample_analyst=(1./Er_analyst-(1-diamante(2)^2)/diamante(1)).^-1.*
141  ((1-silica(2)^2))

143  %%Modulo Elastico nei vari cicli su analyst

```

B.2 Modello di Analyst

Ora viene proposto il modello si Analyst creato su MATLAB. Questa è una funzione che preleva i dati precedentemente rielaborati sull'algoritmo che modella Textworks. Questo algoritmo prevede la calibrazione della *frame stiffness* e dei coefficienti di area. Per quanto riguarda la calibrazione della *frame stiffness* viene effettuata una sola volta. Invece la calibrazione dei coefficienti di di area viene effettuata tramite più cicli. Inoltre la calibrazione della funzione d'area si può eseguire imponendo tre tipologie di condizioni:

- Fissando il primo coefficiente della funzione d'area;
- Fissando il valore di modulo di elastico;
- Fissando entrambe le condizioni viste precedentemente.

Nel momento in cui viene fissato il primo coefficiente della funzione d'area avremo una stima del modulo di indentazione del materiale per i dati raccolti a profondità maggiori. Questo valore di modulo sarà utilizzato per calcolare i valori di area per tutte le profondità e successivamente saranno *fittati* i valori di area al variare della profondità di indentazione. Invece nel secondo caso avremo che il modulo di indentazione viene imposto e dunque si possono calcolare direttamente i valori delle aree alle differenti profondità su cui verrà eseguito un *fitting* del coefficienti della funzione d'area. Questo algoritmo di *fitting* non lavora con una media dei valori trovati durante le indentazioni, ma bensì con tutti i dati che ha a disposizione.

```

%% M matrice con i dati exel sui test
2  %Facciamo variare Stiffness coefficienti e modulo elastico

4  function [coeff_f,S_correction_it,Er_f ,t] = Analyst_LOAD (M ,
    Er_stimato, drift_correction, n_indent_cicliche ,
6   n_test,S_correction )

8   if S_correction==[]
    S_correction(1,1000)=0;
10  end

12  epsilon=0.75;
    Frame_stiffness=8100000;
14
    t=1;
16  coeff_f(t,:)= [24.5 0 0 0 0];
    %% Generazione dei row data
18
    mat=struct('L',[],'D',[]);
20

```

```

%generazione carichi
22 for j=1:n_test
    for i=1:n_indent_cicliche
24 mat(j,i).L=M(j,i).L + M(j,i).D .* M(j,i).SSS*10^-6;
        end
26 end

28 %generazione spostamenti
    for j=1:n_test
30 for i=1:n_indent_cicliche
        mat(j,i).D= M(j,i).D+ mat(j,i).L./(Frame_stiffness +
32 S_correction)*10^6+ drift_correction(j)*M(j,i).T;
        end
34 end

36
    % stima di Er, assunzione: e' un valore non variabile
38 % in base alla profondita' e dunque costante lungo tutto
    % lo spessore devo mettere in ingresso piu dati oppure
40 % andare a prelevarlo direttamete da testwork
    % visto che l'ho calcolato
42
    Er_it=72;
44

46 %%
    %% INIZIO CICLO
48 %%

50 n_iter_in=10;
    for t=1:n_iter_in
52 % Ricreo i DATAONSAMPLE che dipendono dalla
        stiffness correction, salvarli nella STRUTTURA M_it
54 % Con i valori calcolati di Stiffness correcton
        nuovi e valori area nuovi
56 % La stiffness correction varia al variare
        dei cicli di ottimizzazione
58

60 %generazione spostamenti into the surface
    for i=1:n_indent_cicliche
62 for j=1:n_test
            M_it(j,i,t).D= mat(j,i).D- mat(j,i).L./
64 (Frame_stiffness+S_correction)
            *10^6 - drift_correction(i)*M(j,i).T;
66 end
        end
68

70 %generazione carichi

```

```

for i=1:n_indent_cicliche
72 for j=1:n_test
    M_it(j,i,t).L= mat(j,i).L-
74    M_it(j,i,t).D.*M(j,i).SSS*10^-6;
    end
76 end

78

80 % Creo la nuova STIFFNESS dai nuovi valori
%di spostamento e carico
82
    for s=1:n_test
84        for v=1:5
Stiffness=polyfit(M_it(s,v,t).D(1:10),M_it(s,v,t).L(1:10),1);
86
S_c_it(s,v,t)=Stiffness(1).*10^6;
88
        end
90 end

92    S_c_it_m(t,:)=mean(S_c_it(:,: ,t) );

94
%% generazione dei nuovi valori di Stiffness correction
96
for v=1:n_indent_cicliche
98    for k=1:n_test
        load_it(k,v,t)=(M_it(k,v,t).L(1));
100        %in mN
        h_max_it(k,v,t)=(M_it(k,v,t).D(1));
102        %in nm
    end
104 end

106
sqrtload(:,: ,t)=1./sqrt(load_it(:,: ,t)); %in mN^1/2
108 C_s(:,: ,t)=1./S_c_it(:,: ,t); %in m/N

110
z=1;
112 for i=1:n_test
    for j=1:5
114 sqrtload_v(z,1,t)=sqrtload(i,j,t);
z=z+1;
116 end
    end
118
z=1;
120 for i=1:n_test

```

```

    for j=1:5
122 C_s_v(z,1,t)=C_s(i,j,t);
    z=z+1;
124 end
    end
126
    retta=polyfit(sqrtload_v(:,:,1),C_s_v(:,:,1),1);
128 yretta=polyval(retta,sqrtload_v);

130
    sqrtload_v_t=sqrtload_v(:,:,t);
132 C_s_v_t=C_s_v(:,:,t);
    yretta_t=yretta(:,:,t);
134
    figure(2)
136 plot(sqrtload_v_t,yretta_t,sqrtload_v_t,C_s_v_t,'.')
    title('Calibrazione Siffness Frame')
138 xlabel('1/sqrt(P)')
    ylabel('1/S')
140
    S_correction_it(t)=0;
142
    S_correction_a=1/retta(2)-8100000;
144 % calcolo della stiffness correction tramite grafico

146 S_correction_it(t)=S_correction_a;

148 S_correction= S_correction_it(1);
    % somma della stiffness correction precedenti cosi'
150 %da avere un valore sempre piu' vicino alla realta'

152
    %generazione spostamenti into the surface con la
154 STIFFNESS CORRECTION
    for i=1:n_indent_cicliche
156 for j=1:n_test
        M_it(j,i,t).D= mat(j,i).D- mat(j,i).L./
158 (Frame_stiffness+S_correction)*10^6 -
            drift_correction(i)*M(j,i).T;
160 end
    end
162

164 %generazione carichi
    for i=1:n_indent_cicliche
166 for j=1:n_test
        M_it(j,i,t).L= mat(j,i).L- M_it(j,i,t).D.*M(j,i).SSS*10^-6;
168 end
    end
170

```

```

172
173 % Creo la nuova STIFFNESS dai nuovi valori di spostamento e
174 % carico corretti dalla STIFFNESS CORRECTION

175
176 for s=1:n_test
177     for v=1:5
178 Stifness=polyfit(M_it(s,v,t).D(1:10),M_it(s,v,t).L(1:10),1);
179
180 S_c_it(s,v,t)=Stifness(1).*10^6;
181
182     end
183 end
184
185     S_c_it_m(t,:)=mean(S_c_it(:,: ,t) );
186
187
188 %% determinazione della contact depht
189
190 for v=1:n_indent_cicliche
191     for k=1:n_test
192         load_it(k,v,t)=(M_it(k,v,t).L(1));
193         %in mN
194         h_max_it(k,v,t)=(M_it(k,v,t).D(1));
195         %in nm
196     end
197 end
198
199
200 for v=1:n_indent_cicliche
201     for k=1:n_test
202
203         h_cm(k,v,t)=(h_max_it(k,v,t)*10^-9) -
204         epsilon*(load_it(k,v,t)*10^-3./S_c_it(k,v,t));
205         %in m
206
207     end
208 end
209
210 h_c(:,: ,t)=h_cm(:,: ,t)*10^9;
211
212
213 % Generazione della nuova area
214 % definizione funzione. i coefficienti dovrei prelevarli
215 % da quelli calcolati nella funzione di fit.
216
217 Function=@(h_c_v) coeff_f(t,1)*h_c_v^2+coeff_f(t,2)
218 *h_c_v+coeff_f(t,3)*h_c_v^(1/2)+
219 coeff_f(t,4)*h_c_v^(1/4)+coeff_f(t,5)*h_c_v^(1/8);
220

```

```

222   for i=1:n_test
           for j=1:n_indent_cicliche
224             A_it(i,j,t)=Function(h_c(i,j,t));    %valore in nm^2
           end
226   end

228   A_it_m(t)= mean(A_it(:,n_indent_cicliche,t));

230   %% generazione dei valori di MODULO RIDOTTO

232   beta=1.034;

234   Er_it = (sqrt(pi)*S_c_it_m(t,5))/(2*beta*sqrt(A_it_m(t)));

236   Er_it_tot= (sqrt(pi).*S_c_it)./(2.*beta.*sqrt(A_it(:,:,t)));

238   %% determinazione delle aree a diverse profondita'

240   for i=1:n_test
           for j=1:n_indent_cicliche
242             A_ff(i,j,t)=(pi.*S_c_it(i,j,t)^2)./(4*(Er_it)^2);
           end
244   end

246
           %% creazione array ordinati
248   k=1;
           for i=1:n_test
250             for j=1:n_indent_cicliche
               h_c_v(k,1)=h_c(i,j);
252             k=k+1;
           end
254   end

256
           p=1;
258   for i=1:n_test
           for j=1:n_indent_cicliche
260             A_ff_v(p,1)=A_ff(i,j);
           p=p+1;
262   end
           end

264
           %%determinazione di coefficienti di area che approssimano
266   %% meglio i valori di area
           %% I nuovi coefficienti di area faranno variare il valore di modulo
268   %%che lo calcolo alla fine e i valori di Stiffness
           AFunction=@(p1,p2,p3,p4,p5,x) p1*x.^2+ p2*x+ p3*x.^(1/2)+
270   p4*x.^(1/4)+ p5*x.^(1/8);

```

```

272  afittype=fittype(AFunction);

274  inicial_v=randi([0,1000],1,5);
      fo = fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',
276  [0,0,0,0,0],'Upper',
      [Inf,Inf,Inf,Inf,Inf],'Normalize','off','StartPoint',
278  [inicial_v],'Robust','Bisquare','MaxIter',[1000])

280  [A_function, errore, opzioni] = fit(h_c_v,A_ff_v,afittype, fo)

282
      figure(1)
284  plot(A_function,h_c_v,A_ff_v,'.')
      title('Calibrazione dei coefficienti della funzione Area')
286  ylabel('A(hc)')
      xlabel('hc')
288  coeff_f(t+1,:)= coeffvalues(A_function);

290  %% Generazione della nuova area
      % definizione funzione. i coefficienti dovrei prelevarli da quelli
292  calcolati nella funzione di fit

294  Function=@(h_c_v) coeff_f(t,1)*h_c_v^2+coeff_f(t,2)*h_c_v
      +coeff_f(t,3)*h_c_v^(1/2)+coeff_f(t,4)*h_c_v^(1/4)+coeff_f(t,
296  5)*h_c_v^(1/8);

298
      for i=1:n_test
300          for j=1:n_indent_cicliche
              A_it(i,j,t)=Function(h_c(i,j,t));    %valore in nm^2
302          end
      end

304
      A_it_m(t)= mean(A_it(:,n_indent_cicliche,t));

306
      %% generazione dei valori di MODULO RIDOTTO
308
      beta=1.034;

310
      Er_it = (sqrt(pi)*S_c_it_m(t,5))/(2*beta*sqrt(A_it_m(t)));
312
      Er_it_tot= (sqrt(pi).*S_c_it)./(2.*beta.*sqrt(A_it(:,:,t)));
314

316  end % Fine iterazioni per trovare la S_correction
      appropriata e Il valore di area approssimata Er variabile
318
      end

```

Bibliografia

- [1] Fiorenzo Conti (2005), *Fisiologia Medica, Vol. 2*, Seconda Edizione
- [2] Martin S.Silberberg (2008) , *CHIMICA, la natura molecolare della materia e delle sue trasformazioni*, Seconda Edizione
- [3] Hüge O. Pierson (1993), *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*.
- [4] William D. Callister David G.Rethwisch (2012), *Scienza e ingegneria dei materiali*, Terza Edizione
- [5] J. L Kaae (1985), *The mechanism of the deposition of pyrolytic carbon*
- [6] E. Lopez-Honoratoa, P.J. Meadows , P. Xiaoa, G. Marshb, T.J. Abramb (2008), *Structure and mechanical properties of pyrolytic carbon produced by fluidized bed chemical vapour deposition*
- [7] L. C. Blackman, G. Saunders and A. R. Ubbelohde, (1961), *Defect structure and properties of pyrolytic carbons*
- [8] Barbara K. Kwiecińska, Sławomira Pusz (2016), *Pyrolytic carbon — Definition, classification and occurrence*
- [9] Hüge O. Pierson (1996), *Handbook of refractory carbide and nitride: properties, characteristics, processing and applications*
- [10] Robert B. More, Axel D. Haubold, Jack C. Bokros, *Pyrolytic carbon for long-term medical implants*, Chapter 1.2.8
- [11] E. López-Honorato et other (2008) *Structure and mechanical properties of pyrolytic carbon produced by fluidized bed chemical vapor deposition*
- [12] T. Lowe, R.S. Bradley et other (2015), *Microstruttural analysis of TRISO particles using multi-scale X-ray computed tomography*
- [13] J.C. Bokros (1965), *The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed*
- [14] R.J.Price, J.C Bokros (1966), *Structure and properties of pyrolytic carbons prepared in a fluidized bed between 1900°C and 2400°C*
- [15] Jack C. Bokros (1989), *Carbon in prosthetic heart valves*

- [16] J. G. Yates (1986), *Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes*, 3rd Edition
- [17] Hugh O. Pierson (1996), *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications*
- [18] ISO/WD 14577-2 , Annex D *Frame compliance calibration procedure*
- [19] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation* 3rd Edition
- [20] W.C. Oliver (1992), *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*
- [21] MTS Systems Corporation (1999 - 2002). *handbook nanoindentation*
- [22] Mercer D. (2018). *NIMS Documentation*, Release 3.1.0
- [23] Zhi-Qiang Feng, Qi-Chang He, Qingfeng Zeng, Pierre Joli (2010) . *Theory of nanoindentation*
- [24] Jennifer Hay (2012). *Rapid calibration of area function and frame stiffness with express test.*
- [25] Alberto Carpinteri (1992), *Scienza delle costruzioni, Vol 1.*
- [26] T. S. Gross¹, N. Timoshchuk, I. I. Tsukrov¹, R. Piat, and B. Reznik (2012), *On the ability of nanoindentation to measure anisotropic elastic constants of pyrolytic carbon.*