



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea in Ingegneria Gestionale

A.a. 2021/2022

Sessione di Laurea ottobre 2022

**Caratterizzazione meccanica  
avanzata multiscala tramite  
nanoindentazione di materiali  
compositi.**

Relatore:

prof. Maurizio Galetto

Candidato:

Clemente Lerre  
288977

Correlatori:

prof. Giacomo Maculotti  
prof. Gianfranco Genta

*A mia madre e a mio padre*

## Sommario.

Nelle applicazioni meccaniche i principali problemi riscontrati nell'utilizzo di componenti la cui applicazione richiede un contatto reciproco tra corpi in movimento sono l'attrito e l'usura. Per ovviare a tali problematiche, la ricerca tende a sviluppare elementi ingegneristici con ottime proprietà tecniche, quali ad esempio materiali compositi multistrato, oppure sottopone le componenti ad una serie di trattamenti, quali ad esempio trattamenti fisico-chimici della superficie. La necessità di migliorare le performance di corpi meccanici ha incentivato la ricerca a studiare tipologie di materiali finalizzati ad aumentare la scorrevolezza e facilitare lo "strisciamento" delle diverse parti meccaniche. Tali materiali trovano applicazione nella realizzazione di diversi componenti tribologici, di cui, i più comuni, sono le tenute, fasce elastiche, ingranaggi, cuscinetti volventi e cuscinetti a strisciamento (bronzine). Quest'ultimi sono componenti essenziali di qualsiasi applicazione meccanica poiché, non solo guidano il movimento dei diversi corpi a contatto sotto l'azione di diversi carichi, ma riducono ulteriormente l'attrito tra superfici striscianti, grazie anche ad un'autolubrificazione delle bronzine stesse, e ne limitano l'usura.

L'identificazione delle proprietà di tali materiali avviene solitamente attraverso tecniche di nanoindentazione e, dall'analisi delle curve di carico-profondità di indentazione, è possibile caratterizzare il prodotto e prevedere la durata del materiale e la degradazione di esso durante il suo utilizzo.

La tesi è articolata in 6 capitoli di cui il **Capitolo 1** illustra generalmente il concetto di bronzina e di tribologia definendo una classificazione dei cuscinetti effettuata per tipologia di lubrificazione, forze applicate e materiali utilizzati. Il **Capitolo 2** definisce l'indentazione strumentata, sia su materiali semplici sia su materiali multistrato, e le diverse tipologie di prove (quasi statiche, *Continuous multicycle mode* con applicazione di ECR, *Sinus mode*) eseguibili per la caratterizzazione dei materiali. Il **Capitolo 3** descrive le diverse grandezze meccaniche misurabili attraverso la tecnica di nanoindentazione, ossia la durezza, il modulo di indentazione, il creep di indentazione, il rilassamento da indentazione, il lavoro elastico e plastico e le proprietà viscoelastiche, quali *storage modulus* e *loss modulus*. Il **Capitolo 4** introduce la fase sperimentale descrivendo preliminarmente le prove eseguite, il materiale utilizzato e gli strumenti statistici applicati e settando i parametri di misura utilizzati per l'esecuzione delle diverse prove. Il **Capitolo 5** tratta lo studio effettuato e le diverse prove eseguite con l'obiettivo caratterizzare su due diversi livelli di scala, ossia scala nano (testa NHT) e scala micro (testa MCT) il materiale composito multistrato avente un substrato in acciaio ricoperto da uno strato intermedio di metallo sinterizzato poroso (bronzo) rivestito con politetrafluoroetilene (PTFE) caricato al piombo. In particolare, l'esecuzione di prove CMC, con applicazione di correnti elettriche tramite tecnologia ECR, permette di delineare il modulo di indentazione e la durezza del materiale al variare della profondità nonché di individuare lo spessore dello strato di teflon rinforzato attraverso l'analisi della resistenza elettrica. Nella configurazione dinamica (*Dynamic Mechanical Analysis*), invece, la nanoindentazione permette di profilare le proprietà di smorzamento (*storage modulus* e *loss modulus*) del PTFE+piombo.

Il **Capitolo 6** riporta le conclusioni dello studio riassumendo i risultati di modulo di indentazione e durezza del composito multistrato in funzione della profondità, il modulo di indentazione, la durezza e le proprietà viscoelastiche del PTFE+piombo e lo spessore medio del teflon rinforzato individuato tramite ECR e tecniche non convenzionali.

# Indice generale.

ELENCO DEI SIMBOLI.	1
Capitolo 1 : INTRODUZIONE.	4
1.1 CLASSIFICAZIONE DELLE BRONZINE: TIPOLOGIA DI LUBRIFICAZIONE, FORZE E MATERIALI.	7
1.1.1 Tipologia di lubrificazione ed usura.	7
1.1.2 Forze agenti sulla bronzina.	11
1.1.3 Materiali.	12
1.2 SCOPO DEL LAVORO.	21
Capitolo 2 : L'INDENTAZIONE STRUMENTATA.	25
2.1 TEST DI INDENTAZIONE STRUMENTATA (IIT) E CURVA FORZA-PROFONDITA' DI INDENTAZIONE.	25
2.2 TEST DI INDENDAZIONE SU MATERIALI MULTISTRATO.	26
2.3 SCALE DEL TEST DI INDENTAZIONE.	28
2.4 TIPOLOGIE DI TEST DI INDENTAZIONE.	28
2.4.1 Test di indentazione quasi statici ( <i>Standard mode</i> ).	28
2.4.2 Test di indentazione <i>Continuous Multicycles mode</i> (CMC).	30
2.4.2.1 Modellazione della durezza di materiali compositi multistrato: modello di Puchi-Cabrera.	31
2.4.2.2 <i>Electrical Contact Resistance</i> (ECR).	32
2.4.3 Test di indentazione <i>Sinus mode</i> .	34
Capitolo 3 : PROPRIETÀ MECCANICHE.	38
3.1 DUREZZA.	38
3.2 MODULO DI INDENTAZIONE.	40
3.3 MISURE <i>TIME-DEPENDENT</i> .	43
3.3.1 Creep di indentazione (scorrimento viscoso).	44
3.3.2 Rilassamento da indentazione.	45
3.4 LAVORO DI INDENTAZIONE ELASTICO E LAVORO PLASTICO.	46
3.5 PROPRIETÀ VISCOELASTICHE.	48
Capitolo 4 : MATERIALI E METODI.	49
4.1 TEST DI INDENTAZIONE ESEGUITI.	49
4.2 PRESENTAZIONE DEL PROVINO E MATERIALE.	49
4.2.1 Acciaio.	50
4.2.2 Bronzo sinterizzato poroso.	52
4.2.3 Politetrafluoroetilene (PTFE).	56
4.2.4 Piombo.	59
4.3 METODOLOGIA STATISTICA.	60
4.3.1 Test riguardanti la media con varianza della popolazione incognita.	60
4.3.2 Test riguardanti la differenza tra due medie.	61
4.3.3 Stima per intervalli della differenza tra due medie.	62

4.3.4	Test di ipotesi sull'uguaglianza di due varianze.	63
4.3.5	Stima per intervalli del rapporto tra due varianze (confronto tra due varianze).	63
4.3.6	Analisi della varianza (ANOVA).	64
4.3.7	Regressione.	65
4.3.7.1	Modelli statistici e regressione.	65
4.3.7.2	Analisi dei residui.	68
4.3.8	Grafico di probabilità normale ( <i>Normal Probability plot</i> ).	68
4.4	METODOLOGIA SPERIMENTALE.	69
4.4.1	Setting parametri di prova e punto di primo contatto.	69
4.4.1.1	Punto di primo contatto ( <i>zero point</i> ).	69
4.4.1.2	Setting parametri di prova per la testa MCT.	69
4.4.1.2.1	Setting velocità di avvicinamento ( <i>approach speed</i> ).	69
4.4.1.3	Setting parametri di prova per la testa NHT.	74
4.4.1.3.1	Setting velocità di avvicinamento ( <i>approach speed</i> ).	74
4.4.1.3.2	Setting carico massimo $F_{max}$ .	79
4.4.1.3.3	Setting frequenza di oscillazione ( <i>Sinus frequency</i> ).	81
Capitolo 5 : PROCESSO SPERIMENTALE E RISULTATI.		83
5.1	PROVE EFFETTUATE CON TESTA MCT.	83
5.1.1	Anomalia curva CMC.	83
5.1.2	Test di indentazione CMC con ECR.	86
5.1.2.1	Raccolta dei dati e identificazione degli <i>outlier</i> .	86
5.1.2.2	Analisi modulo di indentazione $E_{IT}$ .	94
5.1.2.3	Analisi durezza $H_{IT}$ .	97
5.1.2.4	Analisi resistenza elettrica R e determinazione dello spessore di PTFE.	99
5.2	PROVE EFFETTUATE CON TESTA NHT.	103
5.2.1	Test di indentazione quasi statici.	103
5.2.1.1	Raccolta dei dati e identificazione degli <i>outlier</i> .	103
5.2.1.2	Analisi modulo di indentazione $E_{IT}$ e durezza $H_{IT}$ con confronto con PTFE semplice.	105
5.2.2	Test di indentazione <i>Sinus mode</i> sul mantenimento.	110
5.2.2.1	Analisi $E_{IT}$ , $H_{IT}$ , $E'$ ed $E''$ per frequenze diverse.	110
5.2.2.2	Confronto prove quasi statiche con $F_{max}=7,5$ mN e $F_{max}=10$ mN.	117
Capitolo 6 : CONCLUSIONI.		122
APPENDICE A: Confronto prove <i>Standard</i> e <i>Continuous Multicycle Mode</i> per valutare l'anomalia delle curve CMC.		124
A.1	Confronto varianze e medie per $H_{IT}$ .	124
A.2	Confronto varianze e medie per $E_{IT}$ .	130
APPENDICE B: Test di indentazione CMC con ECR e de-convoluzione.		136
B.1	Punti <i>outlier</i> di EIT e HIT.	136
B.2	Grafici suddivisi per tranches di indentazione: HIT vs numero di indentazione.	137
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.		138

## ELENCO DEI SIMBOLI.

SIMBOLO	DESCRIZIONE
$E_{IT}$	Modulo di indentazione
$H_{IT}$	Durezza di indentazione
$E'$	Modulo di immagazzinamento ( <i>storage modulus</i> )
$E''$	Modulo di perdita ( <i>loss modulus</i> )
$C_{IT}$	Creep di indentazione
$R_{IT}$	Rilassamento di indentazione
$W_{tot}$	Lavoro totale
$W_{plast}$	Lavoro plastico
$W_{elast}$	Lavoro elastico
$Ra$	Rugosità
$L$	Lunghezza del profilo
$me$	Profilo medio
$z(x)$	Profilo
$a_f^{(i)}$	Frazione di volume dello strato i-esimo
$K_f^{(i)}$	Frazione di spessore dello strato i-esimo sopra il quale la durezza sarà influenzata anche dagli altri strati inferiori o dal substrato
$\beta_p^{(i)}$	Costante che dipende dalle caratteristiche del materiale dello strato i-esimo
$t_f^{(i)}$	Spessore dello strato i-esimo
$h$	Profondità di indentazione
$V$	Differenza di potenziale elettrico (o tensione elettrica)
$R$	Resistenza elettrica
$I$	Corrente elettrica
$\rho$	Resistività elettrica
$l$	Lunghezza del resistore
$A$	Area della superficie di contatto del resistore
$\dot{\epsilon}$	Tasso di deformazione
$F$	Forza applicata
$h$	Profondità di indentazione
$\dot{F}$	Derivata prima della forza rispetto al tempo, $dF/dt$
$\dot{h}$	Derivata prima della profondità di indentazione rispetto al tempo, $dh/dt$
$HM$	Durezza Martens
$A_s(h)$	Area della superficie del penetratore misurata alla profondità $h$
$\alpha$	Angolo tra le facce del penetratore rispetto all'asse di indentazione

$F_{max}$	Massima forza di carico raggiunta durante il test di indentazione
$A_p(h_c)$	Dimensione della proiezione dell'area di contatto tra provino e penetratore alla profondità $h_c$
$h_c$	Profondità di contatto
$h_{max}$	Massima profondità di indentazione
$h_r$	Intercetta, sull'asse delle ascisse ( $h$ ), della retta tangente alla curva di carico-profondità di indentazione nel punto ( $F_{max}; h_{max}$ )
$\varepsilon(m)$	Variabile dipendente dalla geometria del penetratore
$K$	Costante
$h_p$	Profondità di indentazione permanente (plastica) misurata dopo la fase di scarico
$m$	Esponente che dipende dalla geometria del penetratore e dalla plasticità del contatto
$H_{IT,0}$	Stima iniziale della durezza
$E_{r,0}$	Stima iniziale del modulo di indentazione ridotto
$\theta$	Angolo tra la superficie del penetratore e il provino
$S$	Rigidità del provino
$E_r$	Modulo di indentazione ridotto
$E_i$	Modulo di Young del penetratore
$E_s$	Modulo di Young del provino
$\nu_i$	Rapporto di Poisson del penetratore
$\nu_s$	Rapporto di Poisson del provino
$C_{tot}$	Compliance totale
$C_s$	<i>Compliance</i> del provino
$C_f$	<i>Compliance</i> del macchinario
$S_m$	Rigidità di contatto
$S$	Rigidità del provino
$\gamma$	Fattore geometrico correttivo
$\phi$	Angolo semi-incluso del penetratore
$\eta_{IT}$	Rapporto del lavoro elastico sul lavoro totale, $\frac{W_{elast}}{W_{tot}} * 100$
$\kappa$	Fattore geometrico del penetratore
$W_s$	Lavoro associato alla deformazione del substrato
$W_f$	Lavoro associato alla deformazione del <i>coating</i>
$c$	Coefficiente di smorzamento del provino
$\omega$	Velocità angolare della forza motrice

$\delta$	Angolo di sfasamento tra il carico e la deformazione durante le prove <i>Sinus mode</i>
$\alpha$	Livello di significatività
$t_{calc}$	Statistica calcolata con distribuzione t di Student
$\overline{X}_n$	Media campionaria con campione di dimensione $n$
$S$	Deviazione standard campionaria
$F_{calc}$	Statistica calcolata con distribuzione di Fisher
$L_i$	Limite inferiore dell'intervallo di fiducia
$L_s$	Limite superiore dell'intervallo di fiducia
$l_i$	Limite inferiore dell'intervallo di predizione
$l_s$	Limite superiore dell'intervallo di predizione
$SS_{TC}$	Somma dei quadrati totali corretta per la media
$SS_B$	Variabilità associata alla differenza tra le medie di diversi gruppi (campioni)
$SS_W$	Variabilità interna di ciascun gruppo (campione)
$MS_B$	Quadrato medio della variabilità associata alla differenza tra le medie di diversi gruppi (campioni)
$MS_W$	Quadrato medio della variabilità interna di ciascun gruppo (campione)
$SS_{TC}$	Devianza totale o somma dei quadrati corretti per la media
$SS_{regr}$	Devianza della regressione o somma dei quadrati dovuti alla regressione
$SS_{res}$ o $SS_{exp}$	Devianza residua o somme dei quadrati dovuti ai residui
$R^2$	Indice di determinazione multipla
$RMSE$	Errore quadratico medio
$SER$	Errore standard della regressione
$R^2$ Adjusted	Indice di determinazione multipla calcolato considerando il numero di predittori inseriti nel modello di regressione
$f$	Frequenza di oscillazione ( <i>Sinus frequency</i> )
$P$	Periodo, tempo necessario per completare un'oscillazione

## Capitolo 1 : INTRODUZIONE.

L'oggetto di studio consiste nel caratterizzare le proprietà meccaniche di un materiale multistrato in acciaio ricoperto da bronzo sinterizzato poroso e da uno strato superficiale di teflon rinforzato con particelle di piombo. L'analisi è effettuata al fine di comprendere il comportamento del multistrato sottoposto all'azione di un carico applicato con diverse tecniche di nanoindentazione.

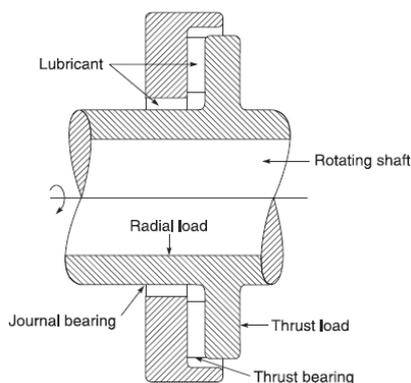
Lo studio di materiali caratterizzati da uno strato superficiale polimerico è molto importante in quanto questi prodotti, grazie alle notevoli proprietà tribologiche, sono applicati per la realizzazione di bronzine. Infatti, il teflon, essendo un materiale morbido, è facilmente deformabile e, sottoposto all'azione di un carico, genera una pellicola che si trasferisce sulla controparte (albero) in movimento. Tale pellicola, ulteriormente alimentata dal PTFE contenuto all'interno dei pori dello strato di bronzo, consente di ottenere un basso attrito all'interfaccia con miglior scorrimento della coppia albero-bronzina.

La bronzina (**Figura 1**), denominata anche cuscinetto a strisciamento o cuscinetto radente (1), è un componente cilindrico cavo (cuscinetto) impiegato nel settore delle costruzioni meccaniche ed è uno dei più importanti elementi rotanti in quanto, generalmente, il suo utilizzo è richiesto in tutte quelle applicazioni, quali automobili e macchinari industriali, caratterizzate dalla movimentazione di parti fisiche. Essa è agganciata a dei supporti ed è posta generalmente intorno ad un albero (perno) al fine di facilitarne il movimento (2). Il Dictionary of Mechanical Engineering, pubblicato dalla Oxford University Press, definisce la bronzina come "un dispositivo che supporta una componente che ruota (albero), che scorre o che oscilla al suo interno o su di esso" (3).



**Figura 1.** Esempi di bronzine (4) .

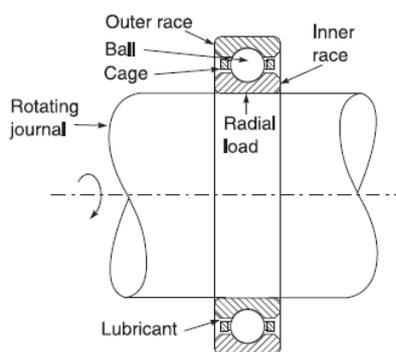
In tali cuscinetti il carico è trasmesso tra le parti mobili attraverso contatto strisciante ed il movimento può essere planare, come per i *plane slider*, oppure rotatorio, come per i cuscinetti di banco. Questi ultimi, rappresentati in **Figura 2**, sono una delle tipologie di cuscinetto maggiormente utilizzate e consistono di un manicotto avvolto parzialmente o completamente attorno ad un albero (perno rotante) al fine di sopportare l'azione di carichi radiali (5).



**Figura 2.** Schema di un albero rotante supportato da un cuscinetto di banco (5).

In meccanica, come alternativa al cuscinetto radente, si utilizza il cuscinetto volvente, il quale, a differenza della bronzina, sostituisce l'attrito di strisciamento (attrito radente che trasforma l'energia immessa in calore con il rischio di compromettere le parti in movimento) con l'attrito volvente (minore rispetto all'attrito radente) generato tra corpi volventi (sferici, cilindrici, conici); tali corpi si muovono lungo una pista posizionata su un anello interno il cui foro, di forma cilindrica o conica, ha la funzionalità di ospitare un albero rotante. È necessario che i corpi volventi siano distanziati tra loro, per cui si utilizza una gabbia (detta anche trattenuta o separatore) (5), la cui funzione è quella, non solo di evitare l'interazione tra i corpi volventi, ma anche di guidare quest'ultimi. Inoltre, il cuscinetto è dotato di un ulteriore anello (anello esterno) il quale presenta sulla superficie interna una pista finalizzata anch'essa ad ospitare i corpi volventi. (6)

Infine, in commercio sono identificabili diverse tipologie di cuscinetti volventi di cui i più utilizzati sono i cuscinetti radiali a sfera (**Figura 3**), cuscinetti a sfere a contatto obliquo, cuscinetti a rulli cilindrici o conici. (5)



**Figura 3.** Schema di un cuscinetto volvente con corpi sferici (5).

I cuscinetti giocano un ruolo di rilevante importanza nell'ingegneria in quanto la loro applicazione consente di migliorare le performance, la durabilità e l'efficienza dei prodotti in cui questi vengono applicati andando a ridurre l'attrito e la necessità di manutenzione dei prodotti stessi. Lo studio del contatto tra superfici in movimento, e quindi anche dell'attrito, ha attratto l'attenzione di molti scienziati ed ingegneri in quanto, come scrisse A.D. Roberts nel 1997, l'attrito all'interno dei processi meccanici, può essere sia "migliore amico" sia "nemico mortale" del processo stesso, per cui esso deve essere controllato e limitato in un range ottimale (5).

Il fenomeno della frizione tra corpi rotanti, in aggiunta al fenomeno della lubrificazione e del trasferimento di calore tra superfici di contatto, ha introdotto la tematica della "tribologia" il cui termine venne coniato nel 1966 dall'ingegnere meccanico inglese Peter Jost e deriva dal termine greco *tribos* (gomma) da cui traduzione letterale "scienza della gomma". Oggi, i dizionari definiscono la tribologia come la scienza e la tecnologia delle superfici interagenti in moto relativo e come l'arte di applicare l'analisi operativa a problemi di grande significato economico quali affidabilità, manutenzione e usura di apparecchiature tecniche che vanno dai veicoli spaziali agli elettrodomestici (5). Tale scienza è un "terreno" molto insidioso in cui muoversi in quanto richiede la conoscenza di varie discipline, tra cui la fisica, la meccanica applicata, la meccanica dei solidi e dei fluidi, la chimica, la scienza dei materiali, la termodinamica e trasferimento del calore, la lubrificazione, la progettazione di macchine ecc.

Mentre il termine "tribologia" è relativamente nuovo, la sua applicazione pratica risale al Paleolitico, quando l'uomo, per appiccicare il fuoco oppure per realizzare dei fori piuttosto che macinare i cereali, si serviva di cuscinetti composti da corna oppure da ossa. Anche lo stesso utilizzo della ruota, con documenti che ne attestano la presenza già dal 3500 a.C., e la necessità di trasportare blocchi in pietra per la realizzazione di opere di costruzione, richiedeva la conoscenza di strumenti lubrificanti finalizzati a ridurre l'attrito. Da allora, il problema dell'attrito incominciò ad essere affrontato da studiosi illustri, tra i quali si annoverano Leonardo da Vinci (1412-1519), ingegnere ed artista rinascimentale che postulò un primo approccio scientifico dell'attrito definendolo come rapporto tra la forza di attrito, che agisce in direzione apposta alla direzione del moto, e il carico normale, e Guillaume Amontons, fisico francese che nel 1699 rilevò come la forza di attrito che si oppone allo scorrimento su una superficie è direttamente proporzionale al carico normale ma non dipende dall'area di contatto della superficie stesse. Quest'ultima tesi venne verificata da un ulteriore fisico francese, Charles Augustin de Coulomb, il quale aggiunse una terza legge affermando come, una volta avviato il movimento, la forza di attrito risulta essere indipendente dalla velocità di scorrimento del corpo. (5)

Negli anni successivi, in particolare nel 1500, prese piede la ricerca di materiali per la realizzazione di cuscinetti, tant'è che, nel 1684, il fisico-matematico inglese Robert Hooke evidenziò come la combinazione di alberi in acciaio e boccole in metallo a campana, sarebbe stata una soluzione migliore, per la realizzazione di cuscinetti per ruote, rispetto all'utilizzo del legno rivestito con ferro. Tuttavia, nonostante le leggi essenziali del flusso viscoso postulate da Isaac Newton nel 1668, la comprensione scientifica dei cuscinetti lubrificati rimase una materia ancora inesplorata almeno fino al XIV secolo. Infatti, lo studio della lubrificazione idrodinamica dei cuscinetti e la conseguente applicazione sui macchinari incominciò nell'Ottocento con Beauchamp Tower (1884) e con Osborne Reynolds (1886) (5).

Riassunto brevemente l'evoluzione degli studi sull'attrito, occorre adesso scandagliare le ricerche riguardanti l'usura. Tale argomento è molto più moderno rispetto all'attrito e il suo studio venne avviato in particolare in Occidente con la Rivoluzione Industriale (1750-1850), con lo sviluppo di macchinari di produzione basati sulla forza del vapore, con nascita nel 1830 delle ferrovie e successivamente, nel 1940, delle automobili; tutti questi avvenimenti modificarono le necessità dell'uomo il quale incominciò a sentire l'esigenza di prodotti sempre più affidabili e di macchinari più moderni e con migliore tribologia (5).

Infine, lo studio della tribologia risulta essere un elemento molto importante non solo dal punto di vista delle applicazioni industriale ma anche all'interno dell'economia di un paese

in quanto, secondo Jost, attraverso migliori pratiche tribologiche, è possibile risparmiare circa l'1% del PIL (prodotto nazionale lordo) di una nazione, con risparmi attesi dell'ordine di 50 volte i costi impiegati per la ricerca. (5)

All'interno della tesi, l'obiettivo è quello di studiare il comportamento del materiale multistrato per mezzo di nanoindentazioni effettuate nella configurazione quasi statica attraverso l'esecuzione di prove CMC, le quali consentono di individuare la resistenza del materiale alla penetrazione (durezza  $H_{IT}$ ) e il comportamento elastico del materiale (modulo di indentazione  $E_{IT}$ ) al variare della profondità di indentazione in modo tale da individuare i contributi dei diversi strati sulle proprietà meccaniche del materiale. Inoltre, lo studio ha anche l'obiettivo di profilare il comportamento dello strato superficiale all'applicazione di carichi oscillanti al fine di valutarne lo smorzamento e la resistenza alle vibrazioni. Lo strato di PTFE+piombo è molto importante per il multistrato in quanto è l'elemento a contatto con la controparte in movimento (ad esempio un albero rotante).

L'importanza applicativa del teflon rinforzato ha incentivato, inoltre, lo studio dello spessore di questo strato superficiale, il quale è stato stimato attraverso l'utilizzo di tecniche non convenzionali quali l'applicazione di corrente costante e rilevamento della resistenza al variare della profondità di indentazione. In particolare, la profondità in cui si rileva una caduta di resistenza corrisponderebbe alla profondità in cui si verifica il passaggio tra lo strato di PTFE isolante e lo strato di bronzo conduttivo, ossia corrisponderebbe allo spessore del teflon rinforzato.

## 1.1 CLASSIFICAZIONE DELLE BRONZINE: TIPOLOGIA DI LUBRIFICAZIONE, FORZE E MATERIALI.

Di seguito sono trattati i diversi parametri da valutare per la progettazione e la realizzazione dei cuscinetti a strisciamento: lubrificazione, forze da sopportare, materiali costituenti.

### 1.1.1 Tipologia di lubrificazione ed usura.

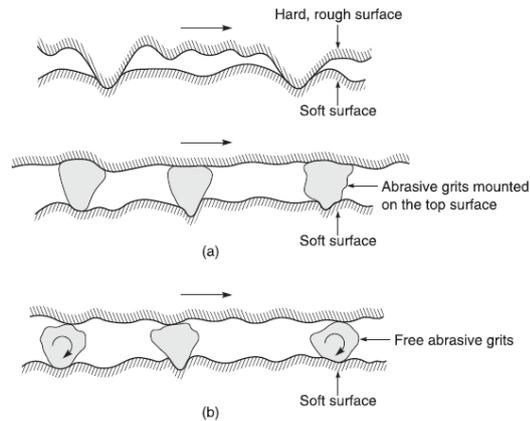
Lo scorrimento tra due superfici è generalmente caratterizzato da attrito ed usura a seconda delle proprietà dei materiali dei corpi a contatto e delle caratteristiche delle superfici striscianti.

In generale, la presenza di corpi estranei in corrispondenza dell'interfaccia non è tollerabile in quanto comporterebbe un aumento del coefficiente di attrito. Per ovviare a tale problema si applicano dei lubrificanti che facilitano lo scorrimento riducendo l'attrito e la perdita di materiale all'interfaccia (usura) (7). Sulla base di ciò, una prima classificazione delle bronzine può essere effettuata proprio a seconda della tipologia di lubrificazione ad esse applicata. Occorre innanzitutto fornire una definizione di "lubrificazione" come utilizzo di opportune sostanze viscosse atte a ridurre l'attrito che si genera tra le componenti in contatto (8), con l'obiettivo di favorirne il movimento ed aumentarne la durata riducendo l'usura.

I cuscinetti striscianti, infatti, sono solitamente soggetti a tre diversi meccanismi di usura illustrati di seguito (5):

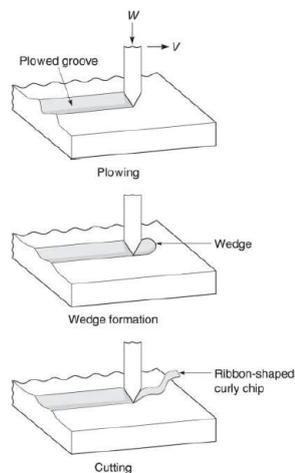
- Usura abrasiva: è causata o da asperità delle superfici di contatto che si muovono in direzione opposta (in **Figura 4**) (*two-body abrasion*, si verifica in operazioni di molatura, taglio e lavorazioni meccaniche) oppure dalla presenza di un terzo corpo,

di una particella intrappolata tra due superfici che si muovono in direzione opposta (in **Figura 4**) (*three-body abrasion*, si verifica ad esempio nella lucidatura abrasiva). (7) (5)



**Figura 4.** Schema di (a) una superficie dura e rugosa o con asperità abrasive che scorre su una superficie morbida, e (b) graniglia abrasiva libera di muoversi su una superficie più morbida (5).

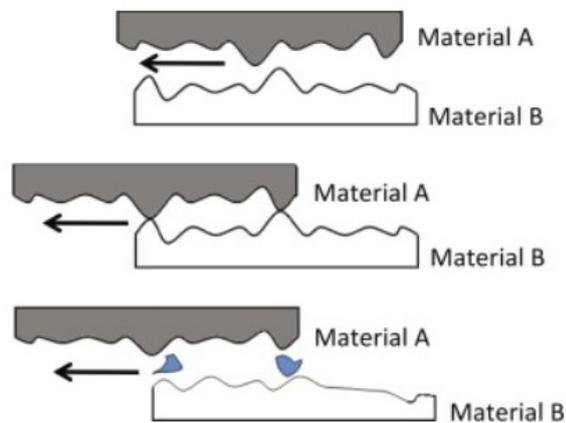
Di norma, tale tipologia di usura si genera quando le asperità di una superficie dura e rugosa, oppure particelle dure, causano delle deformazioni plastiche, oppure delle fratture, sulla superficie del materiale più morbido. (5) L'abrasione per deformazione plastica può manifestarsi in diverse forme quali *plowing* (formazione di creste per spostamento laterale di materiale senza rimozione), formazione di cuneo (creazione di una scanalatura con poco materiale rimanente sulla parte anteriore) e taglio (rimozione di una grande quantità di materiale, sottoforma di detriti o lamine simili a quelle prodotte nelle operazioni di taglio dei metalli). (5) In **Figura 5** sono schematizzate le tre tipologie di usura abrasiva per l'azione di un carico  $W$  in movimento sulla superficie con velocità  $V$ .



**Figura 5.** Schema delle tre diverse forme di un processo di abrasione per deformazione plastica (5).

- Usura adesiva: si verifica su superfici che hanno una grande forza adesiva ed è dovuta a due fattori principali, ossia la tendenza che hanno materiali diversi nel formare soluzioni solide o composti intermetallici (si predilige quindi l'uso di materiali aventi diversa struttura cristallina e diverse proprietà chimiche al fine di avere basse forze di adesione) e la pulizia della superficie (più le superfici sono pulite, più alta è la probabilità che esse si leghino tra loro). (7)

Tale forma di usura, illustrata in **Figura 6**, si genera in quanto all'interfaccia, si formano dei contatti di asperità che vengono tagliati dal movimento delle superfici con conseguente distacco di materiale. Tali detriti possono rimanere vincolati alla superficie originale oppure possono trasferirsi sulla superficie di contatto contrapposta. (5)



*Figura 6. Processo di usura adesiva (9).*

- Usura chimica (o corrosiva): si genera nei casi in cui il movimento delle superfici striscianti avviene in ambiente corrosivo, come l'aria (usura ossidativa), oppure in seguito all'esposizione a gas e liquidi (10) (5). Tale tipologia di usura, richiede sia la reazione chimica di corrosione, con formazione di un film sottile sulla superficie (ad esempio ossidi), sia l'assenza di scorrimento, in modo da facilitare l'attacco chimico e non consumare il film corrosivo precedentemente formatosi.

L'usura chimica oltre ad avvenire per interazione chimica tra superfici a contatto in ambiente corrosivo (alte temperature o alte umidità), si può verificare anche per interazione elettrochimica, ossia corrosione generata attraverso il passaggio di corrente elettrica ottenuta tra due regioni con differenza di potenziale (a basso potenziale, anodo, e ad alto potenziale, catodo). All'anodo, il metallo si dissolve in ioni e libera elettroni che si spostano al catodo riducendo ioni o ossigeno. (5)

Come dichiarato ad inizio paragrafo, l'"arma" utilizzata per combattere l'usura è il lubrificante. In genere i lubrificanti utilizzati per le bronzine sono o liquidi o grassi, ma ciò che contraddistingue le diverse bronzine, è il meccanismo attraverso cui avviene la lubrificazione (11):

- Cuscinetti a strisciamento semplici: sono bronzine non lubrificate oppure lubrificate semplicemente con del grasso (12).

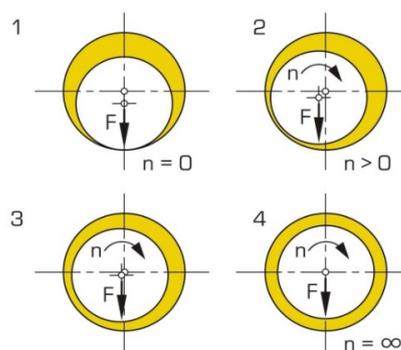
- Cuscinetti autolubrificanti: sono bronzine costituite da materiali compositi e caratterizzati da strati di materiali diversi in cui vi è uno strato portante (substrato) costituito solitamente in metallo in quanto la sua funzionalità è quella di assorbire la maggior parte delle forze meccaniche, ed uno strato interno di materiale più morbido (ad esempio PTFE) (13).

I cuscinetti autolubrificanti si suddividono in due ulteriori categorie: cuscinetti autolubrificanti che operano senza l'utilizzo di oli o grassi (ad esempio bronzine costituite da plastiche, grafite e ceramiche), e cuscinetti autolubrificanti che contengono prodotti lubrificanti all'interno della loro struttura (ad esempio cuscinetti metallici porosi realizzati attraverso processi di sinterizzazione) (14).

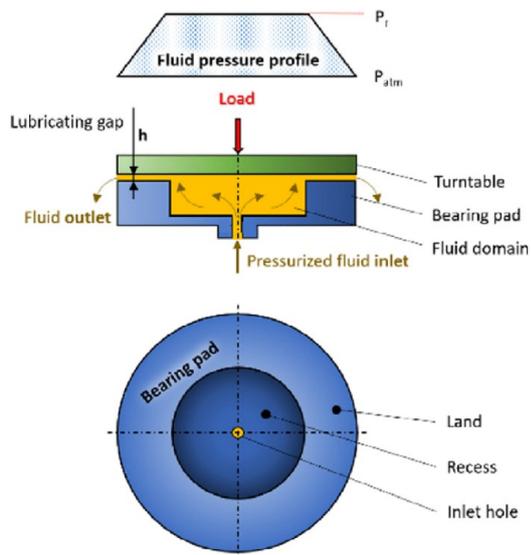
I cuscinetti autolubrificanti hanno notevoli benefici in quanto non necessitano di un sistema di erogazione di lubrificante esterno (vantaggi per l'ambiente), hanno bassi costi di manutenzione (non è necessario reintrodurre periodicamente del lubrificante), sopportano carichi maggiori ed hanno minori costi di progettazione e produzione (dovuto ad un minor spessore). (15)

- Cuscinetti regolarmente lubrificati: richiedono lubrificazione periodica.
- Cuscinetti a lubrificazione continua: richiedono il costante apporto di lubrificante e si distinguono in cuscinetti idrodinamici (**Figura 7**), in cui, con l'aumento del moto rotatorio, il film lubrificante si espande con aumento della pressione attorno all'albero, (le parti mobili creano un effetto idrodinamico) e in cuscinetti idrostatici (**Figura 8**) (12). Quest'ultimi funzionano per mezzo di un fluido, comprimibile o incompressibile, pressurizzato ed iniettato mediante una pompa esterna (sono chiamati anche cuscinetti pressurizzati esternamente). Benché abbiano il vantaggio di operare anche in assenza di movimento delle superfici di contatto, i cuscinetti idrostatici hanno lo svantaggio di necessitare di apparecchiature esterne ad alte pressioni, con aumento di costi e spazio occupato, e di generare usura corrosiva sulle superfici a causa dell'utilizzo di lubrificante (5).

A differenza dei cuscinetti idrostatici, i cuscinetti a lubrificazione idrodinamica, non richiedono una pompa esterna in quanto si utilizza un film lubrificante che, con l'aumento del moto rotatorio, si espande per mezzo del trascinamento viscoso e viene successivamente compresso tra le superfici, con creazione di una pressione (idrodinamica) sufficiente a sostenere il carico. (12) (5)



**Figura 7.** Funzionamento di un cuscinetto idrodinamico.

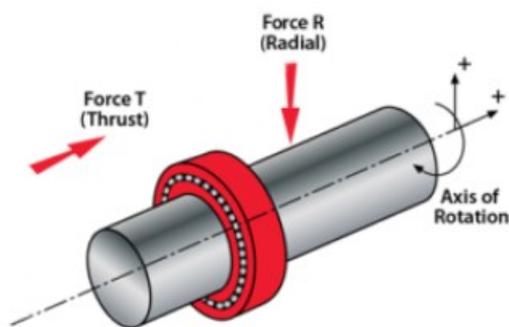


*Figura 8. Funzionamento di un cuscinetto idrostatico.*

### 1.1.2 Forze agenti sulla bronzina.

Come dichiarato ad inizio capitolo, le bronzine hanno la funzione di guidare corpi in movimento per cui, devono essere in grado di assorbire diverse forme di forze illustrate in **Figura 9**. In funzione delle tipologie di forze da sopportare, si distinguono tre tipologie cuscinetti radenti (11):

- Bronzine radiali (**Figura 10**): sono cuscinetti di forma cilindrica finalizzati a sopportare forze perpendicolari all'asse dell'albero (carichi radiali).
- Bronzine assiali (**Figura 10**): sono cuscinetti piatti finalizzati a sopportare forze parallele all'asse dell'albero.
- Bronzine flangiate o di spinta (**Figura 10**): sono cuscinetti finalizzati a sopportare carichi radiali e carichi assiali contemporaneamente.



*Figura 9. Forze agenti su un cuscinetto (16).*



**Figura 10.** Bronzine assiali (a), bronzine radiali (b), bronzine flangiate (c).

### 1.1.3 Materiali.

La scelta dei materiali per la realizzazione dei cuscinetti di strisciamento è una questione molto complessa da affrontare ed in generale, i requisiti suggeriti dalla norma, per la scelta del materiale, sono compatibilità (17), conformabilità, incorporabilità, resistenza alla compressione, resistenza a fatica, conduttività termica, resistenza all'usura, resistenza alla corrosione e costo (5). Nessun singolo materiale, è in grado di soddisfare tutti questi requisiti, per cui è necessario trovare un compromesso, sviluppare una soluzione che includa un mix di proprietà che conducano ad un prodotto con buone performance (17).

Di seguito si definiscono alcuni dei requisiti elencati precedentemente:

- **Compatibilità:** lo sfregamento dell'albero e del materiale del cuscinetto l'uno contro l'altro, non deve produrre saldature localizzate che causano rigature e sfregamenti. Questa proprietà è molto difficile da quantificare. (17)
- **Conformabilità:** quando si verifica un disallineamento nell'assemblaggio albero-cuscinetto, il materiale del cuscinetto deve subire una piccola deformazione al fine di ridurre le concentrazioni di sollecitazioni. Tale proprietà varia inversamente con la durezza (17) ossia più un materiale è duro, meno questo è in grado di deformarsi qualora si avesse un disallineamento tra l'albero e la bronzina.
- **Incorporabilità:** è la capacità di qualsiasi materiale di incorporare particelle dure nella superficie del cuscinetto in modo tale da ridurre l'abrasione sia dell'albero sia del cuscinetto stesso. Questo requisito varia inversamente alla durezza (17).
- **Resistenza alla compressione:** è la massima sollecitazione di compressione che un materiale può sopportare fino alla rottura oppure fino al raggiungimento di una certa deformazione (ad esempio deformazione dell'1% oppure del 10%) (18).
- **Resistenza a fatica:** è il livello di tensione al quale un materiale giunge a rottura se sottoposto a carichi ciclici. La rottura sotto carichi ripetuti dipende sia dall'entità del carico applicato, sia dal numero di ripetizioni del carico (19).
- **Resistenza alla corrosione:** sulla base di quanto definito nel **Paragrafo 1.1.1**, è la capacità di resistere in ambienti corrosivi e di non subire usura chimica.

Come dichiarato più volte in questa trattazione, durante il movimento di corpi interagenti per il funzionamento di un macchinario, l'attrito è un parametro molto importante da considerare in quanto esso andrà ad ostacolare lo strisciamento delle parti con impatto negativo sulle performance del macchinario stesso. Ovviamente, materiali diversi avranno

coefficienti di attrito diversi, e l'attrito che si genera durante l'interazione di più parti dipende dal materiale che costituisce ciascuna parte, dalle condizioni operative (velocità di scorrimento, pressione di contatto, temperatura, umidità) e dalle caratteristiche dell'interfaccia.

Una prima distinzione, relativa all'impiego dei diversi materiali per bronzine, deve essere effettuata tra materiali metallici e materiali non metallici, i quali possono essere utilizzati sia individualmente, sia come strato sovrapposto di un substrato più resistente (ad esempio acciaio) al fine di costituire, mediante varie tecniche di deposizione, materiali compositi multistrato utilizzati per applicazioni estremamente leggere (Sturk e Whitney 2013) in cui è richiesta l'autolubrificazione del prodotto, la resistenza ad alte temperature e la resistenza chimica (Harnoy 2002) (17).

Tra i materiali metallici maggiormente utilizzati vi sono ghisa e metalli porosi, babbitt (lega a base di stagno e piombo creata da Issac Babbitt nel 1839 (17), ottoni e bronzi (leghe a base di rame) e leghe a base di alluminio mentre, tra i materiali non metallici vi sono legno, elastomeri, ceramica, cermet (derivanti dall'unione di un materiale metallico e di un materiale ceramico) (5). Tra i non metallici, trovano grande applicazione soprattutto i materiali di natura ceramica e i materiali polimerici.

Di seguito saranno trattate le caratteristiche tribologiche dei principali materiali utilizzati per la realizzazione di bronzine:

- Metalli e leghe: l'utilizzo di materiali metallici (e leghe) per la realizzazione di cuscinetti può essere particolarmente pericoloso in quanto le superfici mostrano un'elevata forza di adesione a causa della formazione di legami chimici all'interfaccia con trasferimento di materiale, durante lo scorrimento, da un corpo all'altro. (5)

Un ulteriore problema, associato ai materiali metallici, è la loro tendenza ad ossidarsi a contatto con l'aria e a formare, in pochi minuti, un film di ossido di spessore 1-10 nm. Il film di ossido, che può separare efficacemente due superfici metalliche, modifica le proprietà superficiali determinando una maggiore resistenza al taglio ed una bassa duttilità con conseguente riduzione di attrito. Nonostante ciò, durante lo scorrimento, e soprattutto con carichi elevati, questo film di ossido può essere penetrato con generazione di coefficienti di attrito più alti. Il cromo (Cr), ad esempio, forma un film di ossido caratterizzato da basso attrito ed è possibile sfruttare tale proprietà per la realizzazione di leghe che consentono di ridurre l'usura e la corrosione dei cuscinetti; infatti, in generale, il coefficiente di attrito di una lega tende ad essere inferiore rispetto ai coefficienti dei suoi componenti puri. Esempi di leghe di Cr comunemente utilizzate per applicazioni tribologiche, sono i Hayenes Stellites (Co-Cr-W-C, leghe di cobalto e cromo con aggiunta di tungsteno) e i Triballoys (Co-Cr-Mo-Si-C, leghe di cobalto e cromo con aggiunta di molibdeno). (5)

Per ovviare al problema dell'ossidazione, è possibile utilizzare materiali preziosi quali oro (Au) e platino (Pt), i quali non formano strati di ossido ed hanno un elevato coefficiente di attrito. (5)

Vi sono, inoltre, materiali, quali metalli bianchi a base di piombo (babbitt), ottone, bronzo e ghisa grigia, caratterizzati da coefficienti di attrito bassi senza necessitare della formazione di strati di ossido. Un esempio di queste forme di materiale sono le leghe a base di piombo (babbitt), le quali durante lo scorrimento sull'acciaio, rilasciano un sottile strato di piombo che riduce l'attrito. Il loro utilizzo si è ridotto

negli ultimi anni a causa della legislazione, delle preoccupazioni ambientali e della salute dell'uomo e sono state rimpiazzate da materiali a base di stagno (Potekhin et al., 2009) (17). L'applicazione del babbitt nella realizzazione di bronzine ha il limite di avere una bassa resistenza a fatica, per cui, in generale, uno strato di metallo bianco (circa 0,4 mm) viene colato come superficie portante su manicotti in acciaio, alluminio, bronzo e ghisa al fine di migliorarne le caratteristiche (17) con formazione di materiali compositi multistrato.

In **Figura 11** sono riportati i coefficienti di attrito dei diversi materiali metallici scorrevoli su sé stessi e su acciaio dolce.

Material	Coefficient of friction	
	Self-mated	On mild steel
<i>Pure Metals</i>		
<i>Precious Metals</i>		
Au, Pt	1-1.5	0.4-0.5
Ag	0.8-1.2	0.3-0.5
<i>Soft Metals</i>		
In, Pb, Sn	0.8-2	0.5-0.8
<i>Metals</i>		
Al	0.8-1.2	0.5-0.6
Co	0.5-0.6	0.4-0.5
Cr	0.5-0.6	0.4-0.5
Cu	0.8-1.2	0.6-0.7
Fe	0.8-1.5	0.8-1.5
Mg	0.5-0.6	0.4-0.6
Mo	0.5-0.6	0.4-0.6
Ni	0.7-0.9	0.6-0.9
Sn	0.8-1	0.6-0.8
Ti	0.5-0.6	0.4-0.6
W	0.7-0.9	—
Zn	0.5-0.6	—
Zr	0.7-0.8	—
<i>Alloys</i>		
Lead-based white metal or babbitt (Pb, Sn, Sb)	—	0.25-0.6
Leaded brass (Cu, Zn, Pb)	—	0.2-0.4
Leaded bronze (Cu, Sn, Pb)	—	0.2-0.4
Gray cast iron	0.8-1	0.3-0.5
Mild steel	0.7-0.9	—
<i>Intermetallic Alloys</i>		
Co-based alloy (Stellite, Triballoys)	0.3-0.5	—
Ni-based alloys (Haynes alloy 40)	0.6-0.9	—

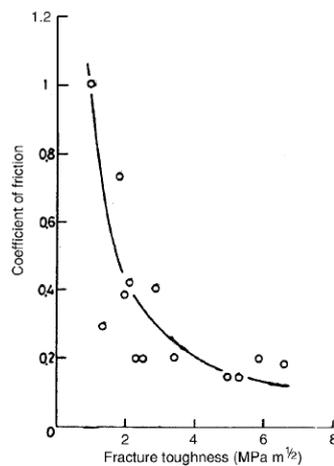
**Figura 11.** Coefficienti di attrito dinamico di metalli e leghe non lubrificati striscianti su sé stessi o su acciaio dolce a temperatura ambiente in aria.

- Materiali ceramici: sono caratterizzati da un'elevata resistenza meccanica (tensione unitaria massima che un corpo può sopportare senza rompersi (20)), da una buona resistenza all'ossidazione se sottoposti ad alte temperature e da inerzia chimica, ossia sono in grado di non degradarsi in ambienti corrosivi. Essi si distinguono dai materiali metallici (e leghe) a causa della diversa natura delle forze interatomiche (nelle ceramiche si hanno legami covalenti o ionici mentre nei metalli si hanno legami metallici) le quali rendono i ceramici meno duttili e più duri e di conseguenza impiegabili per applicazioni estreme con carichi, temperature e velocità elevate. (5)

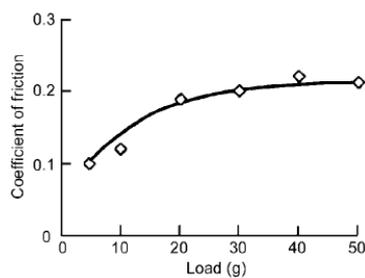
La loro larga applicazione è dovuta a buone proprietà tribologiche in quanto, nonostante la presenza di forze adesive di origine covalente, ionica o di van der Waals, il contatto tra parti ceramiche è caratterizzato da bassi coefficienti di attrito

paragonabili a quello dei metalli ossidati ed inferiori ai coefficienti misurati per i metalli in ambienti puliti e quindi privi di film di ossido. (5)

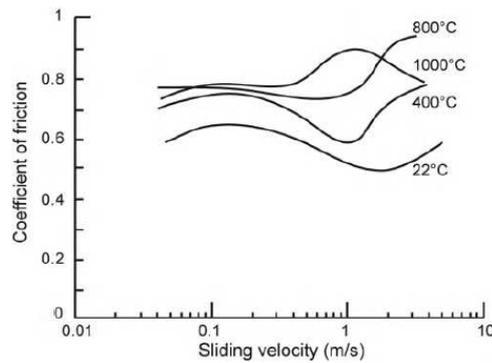
Il coefficiente di attrito di tali materiali dipende fortemente dalle diverse caratteristiche associate al materiale stesso e dalle condizioni in cui si opera. Ad esempio, come illustrato in **Figura 12** per un perno diamanto, il coefficiente di attrito diminuisce con l'aumentare della tenacità a frattura ossia della capacità del materiale di resistere, e quindi di assorbire energia durante, alla propagazione della cricca prima di arrivare a frattura (21); ciò è motivato dal fatto che durante la frattura del materiale l'energia dissipata contribuisce alla crescita dell'attrito. L'attrito dipende anche dal carico applicato (in **Figura 13** evidenzia una crescita dell'attrito all'aumentare del carico normale a causa della formazione di cricche che generano usura), e dalla velocità di scorrimento e dalla temperatura (in **Figura 14** si rileva una crescita dell'attrito all'aumentare della temperatura). (5)



**Figura 12.** Coefficiente di attrito in funzione della resistenza alla frattura di un perno diamantato affilato con raggio pari a 5  $\mu\text{m}$  su dischi in carburo di silicio, nitruro di silicio, allumina e ossido di zirconia in aria (5).



**Figura 13.** Coefficiente di attrito in funzione del carico normale di un anello diamantato sferico con raggio di 0,15 mm che scorre su un carburo di silicio in aria (5).



**Figura 14.** Coefficiente di attrito in funzione della velocità di scorrimento del nitruro di silicio che scorre sempre su nitruro di silicio a temperature diverse nell'aria (5).

Nelle applicazioni industriali, sono utilizzati una grande varietà di rivestimenti ceramici, quali ad esempio il carbonio amorfo DLC (*Diamond Like Carbon*) mentre nell'ambito medico, sono stati realizzati cuscinetti adatti alla realizzazione di articolazioni artificiali dell'anca o del ginocchio (grazie all'elevata resistenza all'usura). (17)

In **Figura 15** sono riportate le proprietà e le caratteristiche di alcuni materiali ceramici e metallici utilizzati per le bronzine.

Material	Density g/cm <sup>3</sup>	Hardness HV	Young's Modulus GPa	Flexural strength MPa	Fracture toughness MPa
Silicon nitride (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	3.1 to 3.3	1500 to 2000	250 to 330	700 to 1000	5.2 to 7.0
Silicon carbide (SiC)	3.1 to 3.2	1800 to 2500	310 to 450	500 to 900	3.0 to 5.0
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.6 to 3.9	1900 to 2700	300 to 390	300 to 500	3.8 to 4.5
Partly-stabilized Zirconia (ZrO <sub>2</sub> )	5.8 to 6.1	1300 to 1500	150 to 210	900 to 1200	8.5 to 10.0
Bearing steel	7.8	700	208	-	14 to 18

**Figura 15.** Proprietà meccaniche di alcuni materiali ceramici e metallici (22).

- Materiali polimerici: sono sostanze naturali o sintetiche composte da molecole di grandi dimensioni (macromolecole) costituite a partire da unità chimiche più semplici, dette monomeri. Tali monomeri non devono avere necessariamente la stessa composizione chimica, la stessa struttura o lo stesso peso molecolare. (23)  
I materiali polimerici, rispetto ai metalli e ai ceramici, presentano un basso coefficiente di attrito che assume, generalmente, un valore compreso nel range da 0,15 a 0,6 con l'eccezione del politetrafluoroetilene (PTFE), caratterizzato da un coefficiente di circa 0,05 (**Figura 16**) (5).

Material	Coefficient of friction
<i>Polymers-Plastics</i>	
Acetal	0.2–0.3
Polyamide (Nylon)	0.15–0.3
High-density polyethylene (HDPE)	0.15–0.3
Polyimide	0.2–0.4
Polyphenyl sulfide	0.15–0.3
PTFE (Teflon)	0.05–0.10
<i>Polymers-Elastomers</i>	
Natural and synthetic rubber	0.3–0.6
Butadiene-acrylonitrile rubber (Buna-N or Nitrile)	0.2–0.6
Styrene-butadiene rubber (SBR)	0.2–0.6
Silicone rubber	0.2–0.6

**Figura 16.** Coefficienti di attrito dinamico di polimeri su una superficie dura a temperatura ambiente in aria (5).

Questa caratteristica, unita all'elevata resistenza specifica (rapporto resistenza/peso), alla resistenza alla corrosione ed alla leggerezza (80% in meno rispetto all'acciaio) (22) li rende largamente utilizzabili in applicazioni meccaniche, con lo svantaggio però di avere un'usura moderata, una scarsa resistenza ad elevate temperature (con calo della durezza) e di limitare il loro impiego a carichi bassi in quanto mancano di rigidità e di resistenza meccanica; ciò induce, la realizzazione di compositi polimerici caratterizzati da un equilibrio tra resistenza meccanica e basso attrito e usura e con riempitivi, che possono essere liquidi o solidi e presenti sottoforma di fibre o polveri, costituiti in PTFE, carbonio, grafite, vetro. (5)

Le materie plastiche comunemente utilizzate per realizzare cuscinetti radenti sono acetale, poliammide (nylon), polietilene ad alta densità (HDPE), poliimmide, polifenilsolfo (PPS) e PTFE. (5)

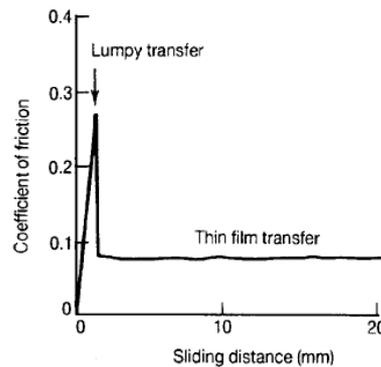
Inoltre, tra i polimeri è possibile distinguere un'ulteriore categoria di materiali che prendono il nome di "elastomeri" (polimeri caratterizzati da elevata elasticità) e, di cui, i più utilizzati, sono la gomma naturale o sintetica, la gomma butadiene-acrilonitrile (nitrile) e la gomma siliconica. Essi appartengono alla famiglia dei solidi autolubrificanti e sono impiegati in applicazioni di cuscinetti o tenute con carichi e velocità inferiori rispetto alle materie plastiche. (5)

Le materie plastiche sono solitamente impiegate all'interfaccia contro superfici dure quali metallo, in quanto, durante lo strisciamento, si verifica la formazione di una pellicola di trasferimento sulla superficie di accoppiamento. Ciò, fa sì che, le interazioni successive non saranno più tra la superficie di materiale plastico e materiale metallico, ma avverranno tra superficie plastica ed un film di materiale anch'esso plastico. Man mano che si verifica lo scorrimento, il materiale plastico continua ad usurarsi, aggiungendo materiale alla pellicola di trasferimento in quanto il legame interfacciale con la controfaccia in metallo è spesso più forte del legame presente all'interno della massa del polimero. (5)

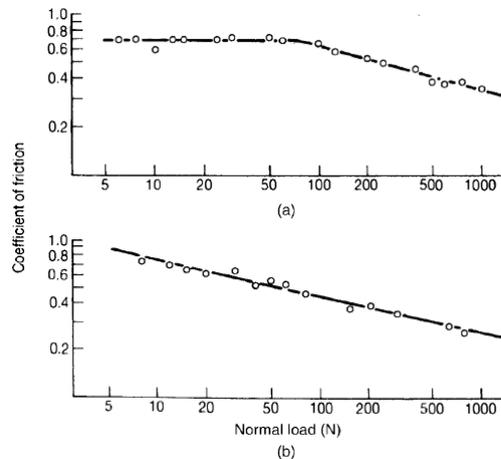
La costituzione del film di materiale plastico ha un impatto determinante sul coefficiente di attrito, infatti, come si evidenzia in **Figura 17** circa l'evoluzione del coefficiente di attrito dell'HDPE a contatto con il vetro, il materiale presenta, nello scorrimento iniziale, un coefficiente alto (scorrimento iniziale), il quale, successivamente, si riduce grazie alla formazione della pellicola di trasferimento

(caratterizzata da catene molecolari orientate parallelamente alla direzione di scorrimento). (5)

Nei materiali polimerici, il coefficiente di attrito dipende sia dalla rugosità superficiale, sia dal carico normale come riportato in **Figura 18** per cilindri in polimetilmetacrilato (PMMA). Per superfici lisce, il coefficiente di attrito diminuisce con il carico normale, mentre per superfici rugose, il coefficiente rimane inizialmente costante per poi diminuire, all'aumentare del carico normale, quando la deformazione elastica delle asperità è tanto elevata da far sì che la regione di contatto si avvicini al contatto di una singola grande asperità (contatto a singola asperità). (5)



**Figura 17.** Coefficiente di attrito in funzione della distanza di scorrimento del polietilene ad alta densità (HDPE) strisciante contro il vetro (5).

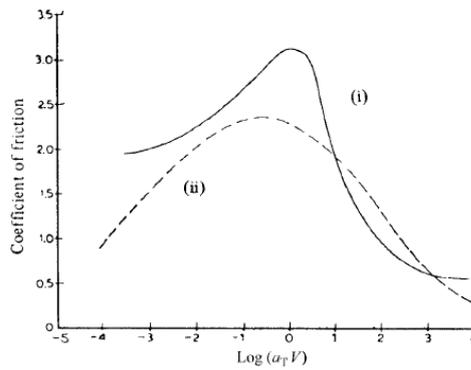


**Figura 18.** Coefficiente di attrito in funzione del carico normale per cilindri incrociati di polimetilmetacrilato (PMMA) che scorrono con due rugosità superficiali: (a) tornito e (b) liscio (5).

Anche la velocità di scorrimento (tempo di caricamento) e la temperatura, influenzano il coefficiente di attrito, in quanto i polimeri sono materiali viscoelastici. In particolare, si ha una equivalenza tra gli effetti del tempo e della temperatura sulla deformazione del materiale (principio di sovrapposizione tempo-temperatura) in quanto una deformazione effettuata a temperature elevate, coincide con una deformazione effettuata a velocità di caricamento basse (quindi tempo di caricamento alto) e ciò permette di spiegare il comportamento tribologico dei

materiali plastici (5). In particolare, si evidenzia in **Figura 19** come il coefficiente di attrito di un emisfero in acciaio dolce che scorre su gomma butadiene acrilonitrile cresce raggiungendo un picco per poi ridursi con l'incremento della velocità di scorrimento. In realtà, evidenze sperimentali sul comportamento di attrito dei polimeri indicano che, in generale, il principio di sovrapposizione potrebbe non essere applicabile alla maggior parte dei polimeri. (5)

Un esempio di materiale polimerico utilizzato per la realizzazione di cuscinetti radenti è la poliammide-immide la quale viene impiegata come rivestimento di uno strato di alluminio e con l'aggiunta di lubrificante (grafite). Tali rivestimenti, conducono male il calore e la loro applicazione è limitata proprio dalla minor capacità di trasferire calore rispetto ai rivestimenti metallici. (17)



**Figura 19.** Coefficiente di attrito in funzione della velocità di scorrimento per un emisfero in acciaio dolce che scorre su gomma butadiene acrilonitrile.

In **Figura 20** sono riportati alcuni dei polimeri utilizzati per la realizzazione di cuscinetti e le relative caratteristiche meccaniche.

Plastics	Elastic modulus (GPa)	Strength (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific elastic modulus (×10 <sup>4</sup> mm)	Specific strength (×10 <sup>4</sup> mm)	Melting point (°C)	Glass transition Temp. (°C)	Thermal deformation Temp. (°C (°))	Continuous Operating Temp. (°C)	Remarks
Polyethylene										
HDPE	0.11	0.03	0.96	12.6	3.3	132	-20	75/50	-	High creep and toughness, softening
UHMWPE	50.5	0.025	0.94	53.2	2.7	136	-20	75/50	-	
Polyamide										
Nylon 6	2.5	0.07	1.13	221.2	6.2	215	50	150/57	80to120	High water absorption and toughness
Nylon 66	3.0	0.08	1.14	263.2	7.0	264	60	180/60	80to120	

Nylon 11	1.25	0.04	1.04	120.2	3.8	180	-	150/55	Lower than Nylon 66	Low water absorption
Polytetrafluoroethylene PTFE	0.40	0.028	2.16	18.5	1.3	327	115	120/-	260	High creep, sintering low friction and adhesion, inert, stable at 290 °C
Polybutylene terephthalate PBT	2.7	0.06	1.31	206.1	4.6	225	30	230/215	155	
Polyacetal POM										
Homo-polymer	3.2	0.07	1.42	225.3	4.9	175	-13	170/120	-	High hardness and toughness, low water absorption
Co-polymer	2.9	0.06	1.41	205.7	4.3	165	-	155/110	104	
Polyether sulfone PES	2.46	0.086	1.37	179.6	6.3	-	225	210/203	180	Usable upto 200 °C chemically stable
Polysulfone PSF	2.5	0.07	1.24	201.6	5.6	-	190	181/175	150	
Polyallylate  (Aromatic polyester)	1.3	0.07	1.35	96.3	5.2	350	-	293	300	Inert, high hardness, used as filler for PTFE, stable upto 320 °C
	3.0	0.075	1.40	214.3	5.4	350	-	293	260 to 300	
Polyphenylene sulfide PPS (GF 40%)	4.2	0.14	1.64	256.1	8.5	275	94	>260	220	Hot cured at 360 °C
Polyether ether ketone PEEK	1.7	0.093	1.30	130.8	7.2	335	144	152	240	
Poly-metaphenylene Isophthalic amide	10(fiber)	0.7	1.38	724.6	50.7	375	>230	280	220	Fire retardant, heat resistance fiber
	7.7(mold)	0.18	1.33	579	13.5	415 Decomposition				
Polypromellitic imide	3 (film)	0.17	1.43	203	7.0	Heat Decomposition	417 (Decomposition)	360/250	300	No change in inert gas upto 350°C
	2.5to3.2 (mold)	0.1							260	Usable upto 300°C for bearing. Sintering no fusion

Polyamide imide PAI	4.7	0.2	1.41	333.3	14.2	-	280	260	210	Usable upto 290°C as adhesive or enamel improved polyimide of melting forming
Polyether imide PI	3.6	0.107	1.27	240.9	-	-	215	210/200	170	Improved polyimide of melting forming
Polyamino bis-maleimide	-	0.35	1.6	-	21.9	-	-	330	260	

**Figura 20.** Caratteristiche di polimeri rappresentativi (22).

## 1.2 SCOPO DEL LAVORO.

Come evidenziato anche nel **Paragrafo 1.1.3**, la selezione del materiale da utilizzare per la realizzazione delle bronzine è un'operazione molto importante in quanto influenza le performance del cuscinetto e della tecnologia all'interno del quale il cuscinetto viene applicato (24).

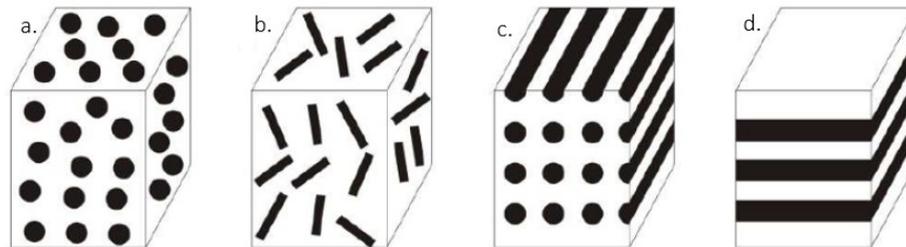
I materiali tradizionali (metalli, ceramiche e polimeri), pur trovando larga applicazione, presentano una serie di limiti in termini di caratteristiche e proprietà fisiche e meccaniche. Ad esempio, il ricorso a materiali metallici, quali acciai al cromo oppure acciai inossidabili utilizzati per realizzare bronzine finalizzate a sopportare grandi carichi, è caratterizzato da limiti applicativi. L'acciaio al cromo, ad esempio, è poco resistente alla corrosione mentre l'acciaio inossidabile, pur essendo più resistente alla corrosione e potendo operare a temperature superiori ai 250 °C, sopporta carichi minori rispetto all'acciaio con cromo ed è particolarmente sensibile alle vibrazioni con conseguente aumento dell'usura del cuscinetto (24). Anche l'utilizzo di materiali polimerici, caratterizzati da resistenza alla corrosione e bassi coefficienti di attrito, è condizionato da una scarsa resistenza ad elevate temperature, che generano rammollimento del prodotto, ed una scarsa resistenza a carichi elevati, il che limita l'applicazione per carichi di basse dimensioni.

Dunque, il problema principale associato all'utilizzo di materiali semplici è quello di dover fronteggiare degli svantaggi applicativi che potrebbero essere limitati qualora si potesse creare un nuovo materiale molto più complesso che sia in grado di combinare caratteristiche di materiali diversi. Queste tipologie di materiali sono i materiali compositi, i quali consentono di sviluppare proprietà meccaniche diverse nate dalla combinazione di matrice, riempimenti e rinforzi associati a materiali diversi (25); ad esempio materiali compositi con basso peso, alta resistenza meccanica, buona rigidità e buona resistenza alla corrosione sono utilizzati all'interno del settore navale, spaziale, militare, sportivo in sostituzione di prodotti in acciaio (26).

Un materiale composito è un materiale diverso dai materiali comuni e nasce dalla combinazione di due o più macro- o micro-costituenti che differiscono nella forma e nella composizione chimica, e che sono insolubili gli uni negli altri (27). Esso si può identificare come un materiale multifase con una fase predominante che prende il nome di "matrice"

(fase continua) e che ha la funzione di ospitare la fase rinforzante (fase discontinua) (28) (29), la quale può essere di quattro diverse tipologie (30):

- Particelle o rinforzo discontinuo (in **Figura 21**).
- Lamine (in **Figura 21**).
- Fibre corte (in **Figura 21**).
- Fibre lunghe (in **Figura 21**).



**Figura 21.** Tipi diversi di fase rinforzante: (a) particelle, (b) fibre corte, (c) fibre lunghe, (d) lamine (29).

Le fibre hanno la funzione di sopportare il carico a cui è sottoposto il prodotto (la matrice trasferisce il carico anche sulle fibre) e sono filamenti con diametro compreso tra i 5 e i 15  $\mu\text{m}$  e lunghezza variabile (31):

- fibre corte: hanno una lunghezza di pochi centimetri o frazioni di millimetri;
- fibre lunghe.

Le fibre, inoltre, possono essere (31):

- Unidimensionali: filamento unidirezionale.
- Bidimensionali: tessuti.
- Tridimensionali: tessuti tridimensionali.

La matrice (plastica, metallica o ceramica) ha la funzione di distribuire le fibre (vetro, kevlar, carbonio ecc.) e di trasmettere, ad esse, il carico mentre le fibre (fase rinforzante) sono introdotte nella matrice al fine di migliorarne le proprietà meccaniche (ad esempio durezza, resistenza alla corrosione, resistenza alla trazione ecc.) (31).

I materiali compositi appartengono alla classe dei “nuovi materiali” in quanto rispondono ai requisiti di (28):

- Resistenza meccanica e rigidità.
- Resistenza alla corrosione ed agli agenti chimici.
- Basso peso.
- Resistenza a carichi variabili, urti ed usura.
- Proprietà isolanti.

Ovviamente, nessun materiale tradizionale è in grado di includere tutte le caratteristiche precedentemente elencate e da ciò deriva proprio l’esigenza di sviluppare “artificialmente” nuove forme di materiali.

Un materiale composito, inoltre, può essere identificabile oltre che come un unico monolite, avente all’interno una fase dispersa, anche come un insieme di strati (*multilayer*

*composite*) che vanno a costituire una struttura “a sandwich” in cui le proprietà meccaniche variano nel passaggio tra i diversi strati.

L’obiettivo della tesi è proprio quello di caratterizzare un materiale composito multistrato innovativo costituito da uno substrato in acciaio, da uno strato intermedio in bronzo poroso sinterizzato e da uno strato superficiale in politetrafluoroetilene (PTFE) rinforzato con particelle di piombo. La caratterizzazione di tale materiale sarà effettuata attraverso tecniche di nanoindentazione è effettuata attraverso la nanoindentazione multiscala con *data augmentation* ottenuta per mezzo dell’utilizzo della tecnologia ECR.

A livello micro (MCT) prove di indentazioni *Continuous Multicycle Mode* (CMC) consentono di ricavare le caratteristiche meccaniche del materiale composito multistrato andando a profilare il trend del modulo di indentazione  $E_{IT}$  e della durezza  $H_{IT}$  in funzione della profondità di indentazione attraverso strumenti regressivi. L’utilizzo del CMC agevola la raccolta dei dati in quanto consente di evitare il ricorso a molteplici prove quasistatiche eseguite convenzionalmente. Inoltre, lo studio ha anche l’obiettivo di individuare attraverso tecniche innovative non distruttive lo spessore dello strato superficiale di PTFE+piombo sfruttando sempre la nanoindentazione. Di conseguenza, durante il processo di indentazione, si andrà ad applicare una corrente elettrica costante (tecnologia ECR) al fine di profilare l’andamento della resistenza elettrica del multistrato per diverse profondità sfruttando l’analisi regressiva. Da tali informazioni è possibile individuare la profondità in cui si evidenzia una caduta di resistenza elettrica a causa della transizione dallo strato di teflon rinforzato allo strato di bronzo poroso sinterizzato e tale valore di profondità dovrebbe suggerire, a grandi linee, la dimensione dello spessore di PTFE+piombo. Applicando la procedura di de-convoluzione alle grandezze meccaniche definite per il multistrato, è possibile ricavare, in termini medi, lo spessore dello strato superficiale di teflon rinforzato. L’utilizzo dell’ECR per definire lo spessore di uno strato di un materiale composito è una tecnica innovativa non presente in letteratura ed evita il ricorso a prove distruttive ed al taglio del provino.

La dimensione dello spessore di PTFE è un’informazione particolarmente importante in quanto consente di stabilire il carico di indentazione massimo da applicare al fine di caratterizzare, a livello nano (NHT), lo strato di teflon rinforzato evitando le interazioni con gli strati inferiori. La caratterizzazione su scala nano riguarda lo studio dell’ $E_{IT}$ ,  $H_{IT}$ ,  $E'$  ed  $E''$  del PTFE+piombo al variare della frequenza di oscillazione del carico applicato e lo studio di tale materiale è innovativo in quanto, in letteratura, non si rilevano analisi analoghe.

Il ricorso a questa tipologia di materiale, o in generale a materiali multistrato con strato superficiale di politetrafluoroetilene, attrae grande interesse per le applicazioni tribologiche in quanto offre il vantaggio di ottenere, durante lo strisciamento del cuscinetto, un minor attrito grazie alla capacità autolubrificante del polimero ed alla formazione di una pellicola di trasferimento per effetto elastoidrodinamico (EHD) (32); tale effetto si verifica in diverse situazioni, tra cui contatti con basso modulo elastico (5) (come per il PTFE). Queste tipologie di bronzine di materiale multistrato consentono quindi di ottenere una maggior lubrificazione e di tollerare maggiormente un disallineamento dell’albero rispetto alle bronzine metalliche. (32)

Poiché la lubrificazione del movimento delle parti avviene per generazione di un film di trasferimento prodotto dallo strato di teflon, queste tipologie di bronzine consentono di evitare il ricorso a lubrificanti liquidi con notevoli vantaggi dal punto di vista della sostenibilità ambientale del sistema. Infatti, l’utilizzo di lubrificanti liquidi richiede un

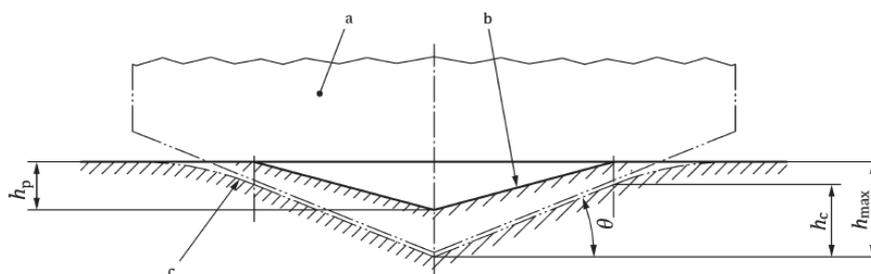
successivo processo di smaltimento generalmente critico. Inoltre, durante lo strisciamento, la bronzina potrebbe usurarsi con formazione di detriti che vanno a “sporcare” il lubrificante richiedendone di conseguenza il filtraggio. Il filtraggio, tuttavia, presenta dei limiti in quanto non sempre è possibile applicarlo ed inoltre riduce la vita del lubrificante e, se non completo, ne complica lo smaltimento.

## Capitolo 2 : L'INDENTAZIONE STRUMENTATA.

### 2.1 TEST DI INDENTAZIONE STRUMENTATA (IIT) E CURVA FORZA-PROFONDITA' DI INDENTAZIONE.

Lo studio delle proprietà meccaniche di un materiale può essere effettuato attraverso diverse prove eseguite su un provino del materiale oggetto di studio e l'indentazione strumentata è uno dei test maggiormente utilizzati in quanto non richiede una particolare forma del provino e, soprattutto, è una prova non distruttiva (33), ossia una metodologia che non altera né distrugge il materiale (34).

In base a quanto definito dalla norma ISO 14577-1:2015 (35), il test di indentazione strumentata (IIT), è una metodologia che consente di individuare la durezza  $H_{IT}$  e altre caratteristiche dei materiali, quali ad esempio modulo di indentazione  $E_{IT}$ , creep di indentazione  $C_{IT}$ , lavoro plastico  $W_{plast}$ , ed elastico  $W_{elast}$ , e le grandezze relative alle proprietà di smorzamento del materiale (descritte attraverso la norma ISO 14577-5, la quale è in stato di bozza ed in attesa di approvazione) quali moduli di immagazzinamento  $E'$  (*storage modulus*) e moduli di perdita  $E''$  (*loss modulus*), attraverso l'applicazione di una forza (o carico) con conseguente deformazione elastica e plastica del provino. L'applicazione di una forza avviene attraverso l'utilizzo di un penetratore (o testa), la cui punta, di geometria nota, si avvicina con una velocità predefinita al provino e viene spinta sulla superficie (fase di *loading*) fino al raggiungimento di un carico massimo  $F_{max}$  a cui corrisponde una profondità massima  $h_{max}$ . Simultaneamente un sensore di spostamento monitora la profondità di indentazione. Il carico, successivamente, è mantenuto costante (fase di *holding*) per un certo periodo di tempo oltre il quale poi viene rilasciato (fase di *unloading*). Tale tipologia di test riflette la procedura seguita per effettuare prove quasi statiche (si veda **Paragrafo 2.4.1**). In **Figura 22** è illustrata la sezione trasversale dell'"impronta" di indentazione rilevata sulla superficie del provino sottoposto al test.

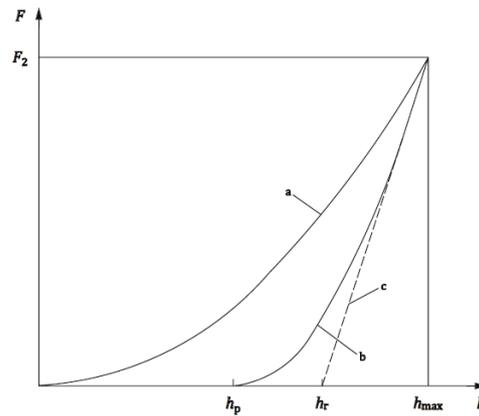


#### Key

- a indenter
- b surface of residual plastic indentation in a test piece that has a "perfectly plastic" response
- c surface of test piece at maximum indentation depth and test force
- $\theta$  maximum angle between the test piece surface and the indenter

**Figura 22.** Rappresentazione schematica della sezione trasversale di un'indentazione (35).

Analizzando i risultati del carico applicato in funzione della profondità di indentazione (curve forza-profondità di indentazione illustrata in **Figura 23**) è possibile definire la risposta meccanica del materiale e soprattutto la durezza, la quale è notevolmente influenzata dalle caratteristiche di elasticità e plasticità del materiale.



**Key**  
 a application of the test force  
 b removal of the test force  
 c tangent to curve b at  $F_{max}$

**Figura 23.** Rappresentazione schematica del test di nanoindentazione (35).

Analizzando la fase di carico di un provino, è possibile individuare 3 regimi di deformazione a cui il materiale è sottoposto (36):

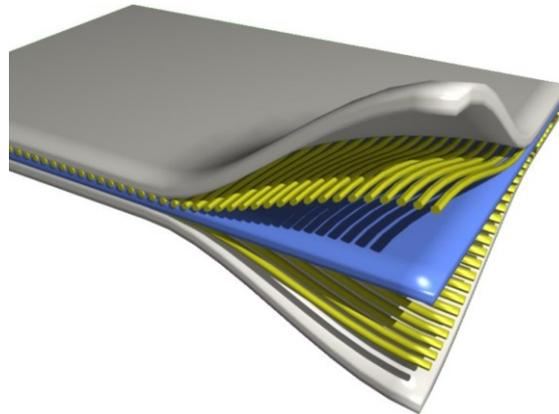
- regime elastico: il materiale sottoposto all'azione di forze, cambia la sua forma in modo reversibile, ossia, nel momento di rimozione del carico, torna alla sua forma originale; questa fase presenta un andamento lineare sulla curva di forza e profondità e non è possibile calcolare la durezza come rapporto tra la forza massima applicata e l'area di contatto ma è richiesto l'utilizzo di metodi quale il durometro Shore (tipico, infatti, per gli elastomeri), IHRD oppure il test di Buchholz.
- Regime plastico: una volta raggiunta la forza di snervamento, il materiale sopporta una deformazione irreversibile con un cambiamento di forma permanente. La curva forza-deformazione, evidenzia un andamento non lineare ed è possibile calcolare la durezza come rapporto tra forza applicata e area.
- Frattura: qualora la forza superasse un valore soglia, carico di rottura, il materiale si rompe in due o più parti.

## 2.2 TEST DI INDENAZIONE SU MATERIALI MULTISTRATO.

I test di indentazione su materiali multistrato (**Figura 24**) vengono effettuati sempre con l'obiettivo di andare a identificare le proprietà meccaniche del materiale per diverse profondità di indentazione. Al variare della profondità di indentazione, cambiano anche le caratteristiche meccaniche del materiale, in quanto esse saranno influenzate dai contributi dei diversi materiali utilizzati per i diversi strati. In particolare, come definito dalla norma ISO 14577-4:2016 (37), i parametri che influenzano le proprietà di un materiale sono:

- Durezza, modulo di indentazione e rapporto di Poisson del substrato.
- Spessore del rivestimento (*coating*) ossia degli strati superiori che rivestono il substrato.
- Rugosità della superficie.

- Forza di adesione tra il rivestimento e il substrato, ossia la quantità di energia necessaria per separare completamente due diversi strati di materiale. (38)



**Figura 24.** Esempio di materiale composito multistrato (39).

La tipologia di penetratore utilizzato per effettuare le prove di indentazione varia a seconda delle proprietà e delle grandezze che si vogliono studiare. In generale, per studiare le proprietà plastiche di un materiale, ossia la reazione di un materiale sottoposto ad uno stress che causa una deformazione permanente, si utilizza un penetratore a punta, il quale, in presenza di rivestimenti di piccolo spessore, deve essere particolarmente affilato. Quanto alle proprietà elastiche, ossia quelle grandezze studiate durante il regime di deformazione elastica, la norma ISO 14577-4:2016 (37) consiglia di utilizzare penetratori di raggio più grande oppure penetratori sferici in quanto, questi, consentono di applicare forze maggiori conservando sempre un comportamento elastico del materiale, in quanto le pressioni generate sono molto minori. Inoltre, l'utilizzo di un penetratore di raggio elevato consente anche di ovviare a quei fattori di incertezza che andrebbero ad impattare sulla misurazione delle caratteristiche meccaniche del materiale stesso.

Un esempio fattore di incertezza che influenza la misurazione delle proprietà di un materiale è la rugosità superficiale. Questa, definita come l'insieme di quelle irregolarità superficiali generate da disomogeneità del materiale stesso o dovute a processi di lavorazione del materiale (40), determina dell'incertezza nel calcolo dell'area di contatto soprattutto per basse profondità di indentazione.

La rugosità superficiale è espressa dal parametro  $Ra$  (**Formula 2.1**) come media aritmetica dei valori assoluti delle deviazioni verticali del profilo della superficie (si veda **Figura 25**) rispetto ad una linea media  $me$  (5).

$$Ra = \frac{1}{L} * \int_0^L |z - me| dx \tag{2.1}$$

$$me = \frac{1}{L} * \int_0^L z dx \tag{2.2}$$

$L$ =lunghezza del profilo.

$m_e$ =linea media.

$z(x)$ =profilo.

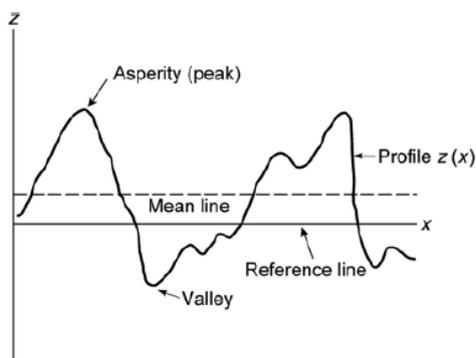


Figura 25. Schema del profilo superficiale  $z(x)$  (5).

Al fine di ridurre l'impatto della rugosità sulle misurazioni di durezza e modulo di indentazione, occorre che sia verificata la seguente relazione (37):

$$h \geq 20 Ra$$

2.3

ossia, la rugosità deve essere minore del 5% della profondità di indentazione massima.

### 2.3 SCALE DEL TEST DI INDENTAZIONE.

I test di indentazione si distinguono innanzitutto in funzione di range di forza e di profondità (scala) che caratterizzano il test. In particolare, secondo la norma ISO 14577-1:2015 (35) si identificano tre range:

- macro-range: caratterizzato da  $2 \text{ N} \leq F_{max} \leq 30 \text{ kN}$ .  
A tale livello il valore delle forze entranti in gioco è talmente alto da indurre deformazioni anche sul penetratore stesso; ciò induce l'utilizzo di penetratori di metallo duri o di diamante.
- Micro-range: caratterizzato da  $F_{max} \leq 2 \text{ N}$  e  $h_{max} > 0,2 \mu\text{m}$ .
- Nano-range: caratterizzato da  $h_{max} \leq 0,2 \mu\text{m}$ .  
A causa della bassa profondità di indentazione, la deformazione che si individua a livello nano dipende fortemente dalla geometria del penetratore, la quale di conseguenza influenza le grandezze da misurare.

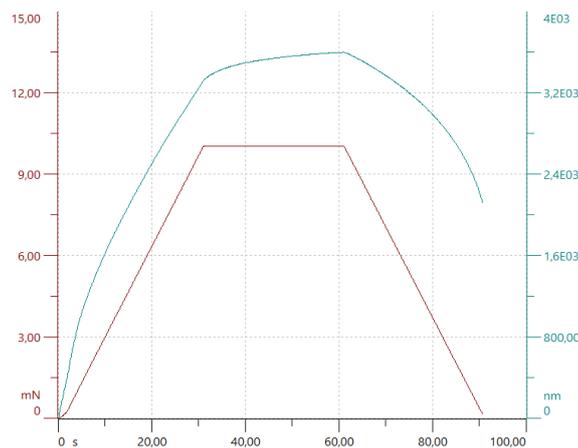
### 2.4 TIPOLOGIE DI TEST DI INDENTAZIONE.

#### 2.4.1 Test di indentazione quasi statici (*Standard mode*).

Una prova quasi statica, di cui un esempio di curva di forza-profondità di indentazione è riportata in **Figura 26**, consiste nel premere il penetratore sulla superficie di un provino

sottoposto ad analisi esercitando un carico che cresce linearmente con il tempo fino a raggiungere un carico massimo  $F_{max}$ . Successivamente il carico viene mantenuto costante al valore di  $F_{max}$  per un certo periodo di tempo oltre il quale esso decresce linearmente con il tempo e con la stessa velocità con cui è stata eseguita la fase di carico fino ad assumere un valore nullo. Infatti, il tempo di carico e il tempo di scarico coincidono ed assumono un valore pari a 30 secondi mentre il tempo di mantenimento del carico massimo è selezionato in funzione della tipologia di materiale sottoposto ad analisi in quanto esso è legato alla compensazione degli effetti di scorrimento. Ad esempio, per materiali con un basso rapporto di durezza-modulo di indentazione (principalmente metalli), il modulo di indentazione assume valori non veritieri per un tempo di mantenimento basso (41).

Durante la fase di carico, il materiale attraversa due regimi di deformazione, elastica e plastica, fino a raggiungere una profondità massima  $h_{max}$  coincidente con la profondità di indentazione misurata al termine della fase di mantenimento. Durante la fase di scarico, il materiale recupera una parte della deformazione subita (recupero elastico) ma evidenzia anche una deformazione residua  $h_p$  corrispondente alla profondità associata alla deformazione plastica della superficie.



**Figura 26.** Curve di forza (rosso) e profondità di indentazione (blu) in funzione del tempo di esecuzione di una prova quasi statica.

Attraverso le prove quasi statiche si individuano le seguenti grandezze:

- Profondità massima  $h_{max}$ .
- Rigidità di contatto del provino  $S$ , ossia la resistenza del provino ad una forza che ne causa la flessione (42).
- Profondità di contatto  $h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon F_{max}}{S} - C_f F_{max}$  (43) con  $\varepsilon$  definito nel **Paragrafo 3.1** e  $C_f$  descritto nel **Paragrafo 3.2**.

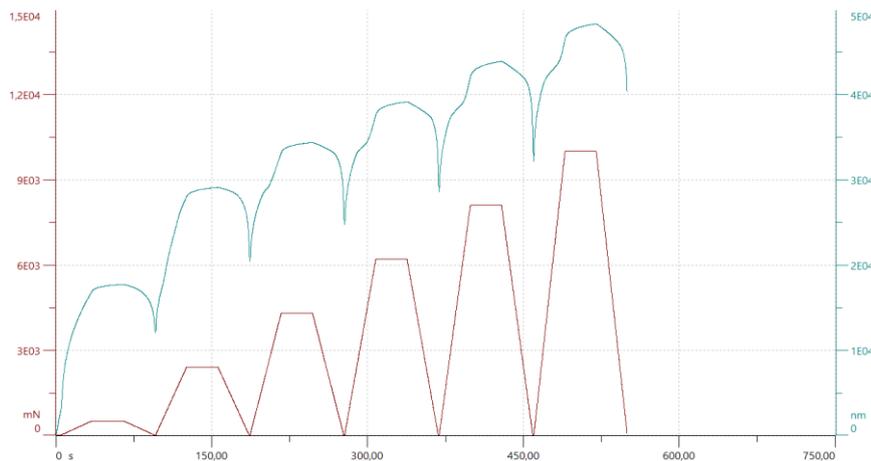
Tali parametri possono essere utilizzati per calcolare i valori di durezza (**Formula 3.3**) e il modulo di indentazione (**Formula 3.17**) del materiale.

Ovviamente, i test effettuati, riportano come elementi di output le grandezze di  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  e le profondità di indentazioni  $h_{max}$ .

### 2.4.2 Test di indentazione *Continuous Multicycles mode (CMC)*.

Una prova di indentazione del tipo *Continuous Multicycle*, di cui un esempio di curva di forza-profondità di indentazione è riportata in **Figura 27**, consente di effettuare più prove quasi statiche a carichi e profondità crescenti su uno stesso punto di indentazione. In particolare, per eseguire questa tipologia di test, occorre definire il minimo carico massimo “*First load*” a cui viene effettuata la prima indentazione, il massimo carico massimo “*Max load*” a cui effettuare l’ultima indentazione e il numero di cicli  $n_{cicli}$  da effettuare.

Ciascun ciclo corrisponde ad un’indentazione quasi statica, per cui, definiti  $n_{cicli}$ , è possibile dividere l’intervallo di forze (*First load*, *Max load*) in  $n_{cicli}$  valori di forze, ciascuna associata ad una prova quasi statica.



**Figura 27.** Curve di forza (rosso) e profondità di indentazione (blu) in funzione del tempo di esecuzione di una prova *Continuous Multicycle Mode*.

Come visto per le prove quasi statiche del **Paragrafo 2.4.1**, anche nei test CMC, dall’analisi delle curve, è possibile individuare per ogni ciclo il valore di  $S$ ,  $h_{max}$ ,  $h_c$  ed utilizzando la **Formula 3.3** e la **Formula 3.17** è possibile ottenere i valori rispettivamente i valori di  $H_{IT}$  e  $E_{IT}$  al variare della profondità di indentazione.

Le prove CMC sono utili nel definire le proprietà meccaniche di un materiale sottoposto a trattamenti termici superficiali, quali ad esempio nitrurazione (formazione di uno strato di nitruro attraverso l’esposizione a vapori di ammoniaca (44)) e carburazione (formazione di uno strato di carburo attraverso l’esposizione ad ossido di carbonio (45)) utilizzati per aumentarne la durezza, oppure di un materiale composito multistrato in quanto, tale procedura, consente di definire il contributo sequenziale dei diversi strati, ossia strato superficiale ottenuto per trattamento termico e substrato oppure strati del composito multistrato, sulle caratteristiche meccaniche del materiale a profondità diverse. Infatti, come sottolineato da Kataria et al. (46), le proprietà dei rivestimenti multistrato dipendono in modo significativo dalle proprietà dei singoli strati che compongono il multistrato. Dunque, è importante comprendere la causa dietro la variazione di  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  all’interno di un materiale composito, e per tale motivo, si sono sviluppati dei modelli che cercano di individuare il peso delle proprietà meccaniche di ciascuno strato di rivestimento sulle proprietà meccaniche generali del multistrato (ad esempio Puchi-Cabrera).

### 2.4.2.1 Modellazione della durezza di materiali compositi multistrato: modello di Puchi-Cabrera.

Il modello di Puchi-Cabrera consente di analizzare il comportamento all'indentazione di un materiale multistrato con conseguente determinazione della durezza composita dei sistemi rivestiti. Il modello ha l'obiettivo di definire  $a_f^{(i)}$ , cioè la frazione in volume dello strato i-esimo che influenza le proprietà meccaniche del multistrato, come (46):

- Per il primo strato

$$a_f^{(1)} = 1 \quad \text{se } h < K_f^{(1)} t_f^{(1)} \quad 2.4$$

$$a_f^{(1)} = \exp \left[ - \left( \frac{h - K_f^{(1)} t_f^{(1)}}{\beta_p^{(1)} t_f^{(1)}} \right)^2 \right] \quad \text{altrimenti} \quad 2.5$$

- Per lo strato j-esimo

$$a_f^{(j)} = 1 - \sum_{i=1}^{j-1} a_f^{(i)} \quad \text{se } h < \sum_{i=1}^j K_f^{(i)} t_f^{(i)} \quad 2.6$$

$$a_f^{(j)} = \exp \left[ - \left( \frac{h - \sum_{i=1}^j K_f^{(i)} t_f^{(i)}}{\beta_p^{(j)} \sum_{i=1}^j t_f^{(i)}} \right)^2 \right] - \sum_{i=1}^{j-1} a_f^{(i)} \quad \text{altrimenti} \quad 2.7$$

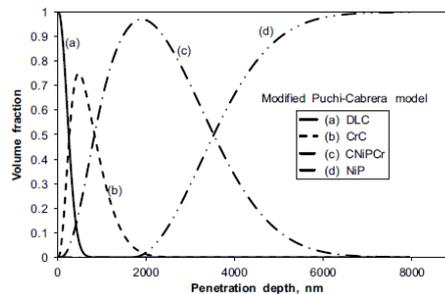
$K_f^{(i)}$  = frazione di spessore dello strato i-esimo, sopra il quale la durezza sarà influenzata anche dagli altri strati inferiori o dal substrato.

$\beta_p^{(i)}$  = costante che dipende dalle caratteristiche del materiale dello strato i-esimo.

$t_f^{(i)}$  = spessore dello strato i-esimo.

$h$  = profondità di indentazione.

Attraverso il modello di Puchi-Cabrera è possibile valutare, in termini di frazione di volume, il contributo dei diversi strati sulla durezza al variare della profondità di indentazione. In **Figura 28** si riportano graficamente i risultati relativi alle frazioni di volume dei diversi rivestimenti applicati su una lega di alluminio, in funzione della profondità di indentazione.



**Figura 28.** Frazione di volume in funzione della profondità di indentazione calcolata attraverso il modello di Puchi-Cabrera per i diversi strati di materiali che contribuiscono alla durezza del multistrato (46).

Tali valori sono stati ottenuti utilizzando i parametri in **Figura 29** e considerando come materiale una lega di alluminio 2024-T6 caratterizzata da un rivestimento intermedio di NiP e con uno strato superficiale di DLC (*Diamond Like Carbon*) ossia di un rivestimento a base di carbonio. Sulla placcatura di NiP è stato introdotto uno strato intermedio di CrC. Con la deposizione di DLC, si genera una reazione diffusiva tra DLC, CrC, e NiP con formazione di un ulteriore strato CNiPCr all'interfaccia tra CrC e NiP (46).

Parameters involved in the modified Puchi-Cabrera model.

$H_{DLC}$ , GPa	6.6
$\beta_{DLC}$	0.313
$K_f^{(DLC)}$	0.01
$H_{CrC}$ , GPa	13.7
$\beta_{CrC}$	0.428
$K_f^{(CrC)}$	0.04
$H_{CNiPCr}$ , GPa	8
$\beta_{CNiPCr}$	0.359
$K_f^{(CNiPCr)}$	0.41
$H_{NiP}$ , GPa	7.5
$\left(\frac{0}{N-N_p}\right)$ , $GPa^2$	1.20

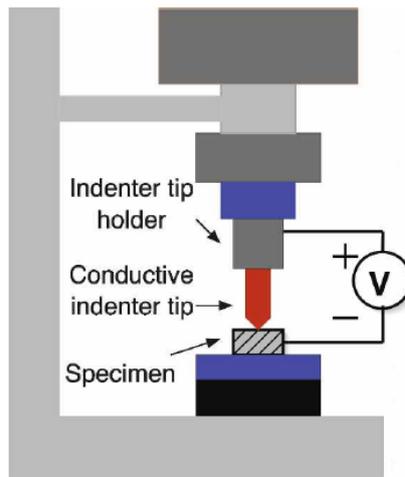
Figura 29. Parametri utilizzati nel modello di Puchi-Cabrera per i diversi materiali.

#### 2.4.2.2 Electrical Contact Resistance (ECR).

L' *Electrical Contact Resistance* (ECR) può essere definita come la resistenza ottenuta dall'applicazione di corrente elettrica all'interfaccia tra il penetratore e la superficie di contatto. Essa dipende da diversi fattori quali la topografia della superficie, proprietà del materiale, pressione di contatto, condizioni ambientali (47).

La misurazione della resistenza di un materiale può essere effettuata durante l'esecuzione di indentazioni sul provino consentendone l'identificazione simultanea sia delle proprietà elettriche sia delle proprietà meccaniche. Di conseguenza, applicando l'ECR alle prove CMC è possibile studiare la variazione delle caratteristiche meccaniche del prodotto e la variazione della resistenza elettrica in funzione di diverse profondità di indentazione. L'analisi della resistenza misurata durante un processo di indentazione è uno strumento molto importante poiché consente sia di studiare le trasformazioni di fase che subisce un materiale sottoposto ad un carico (48), sia di valutare lo spessore dei diversi strati di un materiale multistrato.

Per valutare le proprietà elettromeccaniche di un materiale occorre utilizzare un penetratore conduttivo (polo positivo) collegato ad un misuratore di resistenza ed è necessario generare un contatto Ohmico sulla parte inferiore del provino (polo negativo), il quale è connesso all'altro terminale del misuratore di resistenza (49) (si veda illustrazione in **Figura 30**). Quando il penetratore effettua l'indentazione ed entra in contatto con il materiale, ai capi del provino (resistore) si applica una differenza di potenziale, la quale genera corrente elettrica con segno positivo secondo la convenzione degli utilizzatori, ossia corrente elettrica che fluisce dal polo positivo verso il polo negativo.



**Figura 30.** Schema di un processo di indentazione effettuato con l'applicazione dell'ECR (50).

Si consideri la prima legge di Ohm:

$$V = R * I$$

2.8

$V$ =differenza di potenziale elettrico (o tensione elettrica).

$R$ =resistenza elettrica. Essa è una caratteristica del resistore, il quale è un bipolo elettrico (componente elettrico dotato di due morsetti di connessione) che converte potenza elettrica in potenza termica per effetto Joule (51).

$I$ =corrente elettrica.

Qualora si mantenga costante la corrente circolante all'interno del provino, è possibile rilevare, durante l'indentazione, una variazione di tensione imputabile, secondo la **Formula 2.8**, ad un cambiamento della resistenza elettrica. Definendo la resistenza elettrica attraverso la seconda legge di Ohm:

$$R = \rho * \frac{l}{A}$$

2.9

$\rho$  resistività elettrica.

$l$  lunghezza del resistore.

$A$  area della superficie di contatto del resistore.

È possibile associare la variazione di resistenza o a cambiamenti della resistività (dovuti ad esempio a cambiamenti di fase del materiale) oppure a variazioni dell'area di contatto durante la procedura di indentazione.

In **Figura 31** si riporta, come esempio, l'andamento della resistenza e della curva di carico-deformazione durante l'indentazione di silicio: si rileva un comportamento tipico dei materiali, i quali manifestano, durante la fase di carico, una riduzione della resistenza dovuta all'aumento dell'area di contatto e ciò causa, a parità di corrente elettrica, un abbassamento della tensione. Durante la fase di scarico, invece, si rileva il fenomeno

inverso ossia l'area di contatto si riduce con conseguente aumento della resistenza e della differenza di potenziale. In realtà, le analisi condotte da Mann et al. (49) sono molto più complesse in quanto la loro ricerca si basa sullo studio del Silicio (Si) e su come esso cambia di fase durante la procedura di indentazione. Infatti, ad una profondità di circa 180 nm si evidenzia una discontinuità della fase di scarico con una riduzione improvvisa di resistenza elettrica associato alla formazione di silicio semiconduttore a-Si (silicio amorfo), il quale, sotto determinate pressioni, diventa metallico e quindi conduttivo.

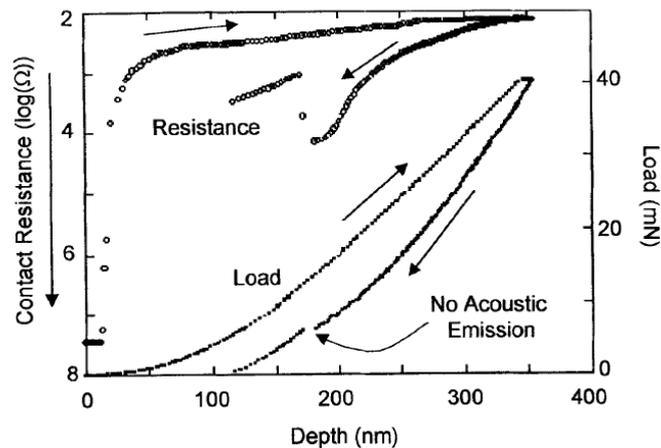


Figura 31. Curve di resistenza elettrica e di carico in funzione della profondità di indentazione per il Si (49).

Considerazioni analoghe alle precedenti possono essere fatte applicando una tensione costante ai capi del provino e valutando la conseguente variazione di resistenza, dovuta ad un cambiamento della corrente elettrica. Quest'ultima procedura è stata utilizzata, come riportato in letteratura (52), per valutare le modifiche di fase che si generano all'interno di un materiale durante l'indentazione. Walia et al. (52) studiarono il comportamento elettrico del bisolfuro di molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) e del triossido di molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) effettuando prove di indentazione con carichi diversi e monitorando l'andamento della resistenza normalizzata. La normalizzazione consisteva nel cancellare il contributo dell'area di contatto sulla variazione della resistenza. Dall'analisi dei risultati si è rilevata una dipendenza delle correnti elettriche dalle forze applicate in quanto, a parità di profondità di indentazione e diametri di contatto, per forze diverse, si sono registrate correnti elettriche diverse a testimonianza di cambiamenti che sono avvenuti all'interno del materiale e che ne hanno influenzato il comportamento elettrico a causa proprio di diverse dimensioni di carico applicate. In particolare, le deformazioni subite dal materiale, hanno ridotto le lunghezze dei legami e le distanze tra i diversi atomi modificandone i livelli energetici ed inducendo la transizione elettronica con maggiore conduttività e quindi minore resistenza.

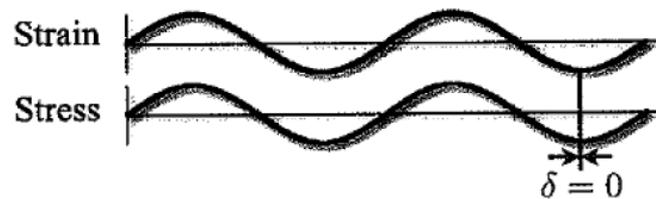
#### 2.4.3 Test di indentazione *Sinus mode*.

La *Sinus mode* è una tecnica di indentazione strumentata che sovrappone le oscillazioni armoniche ad un carico quasi statico e consente di calcolare le proprietà meccaniche di durezza e modulo di indentazione di un materiale in funzione della profondità (53). La sua

applicazione si basa sull'analisi dinamico meccanica (DMA, *Dynamic Mechanical Analysis*) consistente nell'eseguire carichi oscillanti al fine di caratterizzare, in aggiunta ad  $H_{IT}$  e  $E_{IT}$ , anche le proprietà viscoelastiche di un prodotto, ossia di delineare quelli che sono i moduli di immagazzinamento  $E'$  (*storage modulus*) e di perdita  $E''$  (*loss modulus*) di un materiale (53).

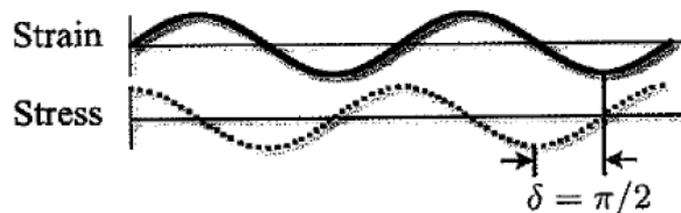
Un materiale viscoelastico, sottoposto ad un carico oscillante, ha un comportamento intermedio tra un solido perfettamente elastico ed un liquido perfettamente viscoso. Occorre quindi definire preliminarmente (53):

- Solido perfettamente elastico: la deformazione è direttamente proporzionale (è perfettamente in fase) con il carico sinusoidale applicato (**Figura 32**).



**Figura 32.** Oscillazioni meccaniche di un solido perfettamente elastico (53).

- Fluido perfettamente viscoso: la deformazione è fuori fase (angolo  $\delta = \pi/2$ ) rispetto al carico sinusoidale applicato (**Figura 33**).



**Figura 33.** Oscillazioni meccaniche di un fluido perfettamente viscoso (53).

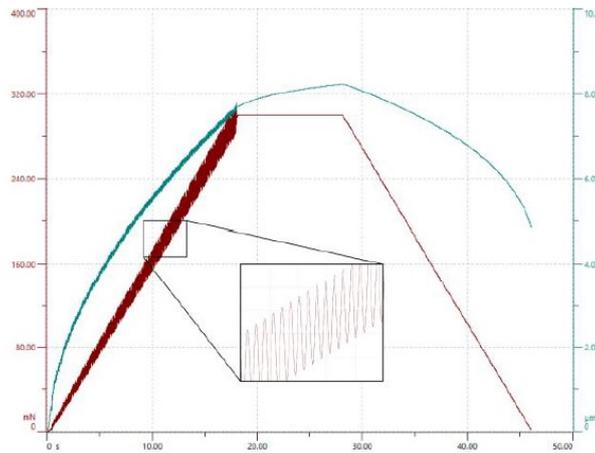
Di conseguenza, un materiale viscoelastico come i polimeri mostra uno sfasamento della deformazione rispetto al carico sinusoidale applicato associato ad un valore di  $\delta$  compreso tra 0 e  $\pi/2$ .

La *Sinus mode* per un'indentazione può essere applicata sia durante la fase di carico sia durante la fase di mantenimento.

L'applicazione di oscillazioni armoniche durante il carico, la cui curva è riportata in **Figura 34** è generalmente utilizzata per definire la durezza e il modulo elastico di un materiale al variare della profondità di indentazione nonché per definire  $E'$  e  $E''$  di un materiale viscoelastico (54). Tale procedura, richiede un tasso di deformazione costante durante la fase di carico in modo tale da poter confrontare le proprietà meccaniche di materiali diversi; supponendo che la durezza è *time-independent*, ossia  $\frac{dH}{dt} = 0$ , e definito  $\dot{\epsilon}$  il tasso di deformazione, si deve verificare (53):

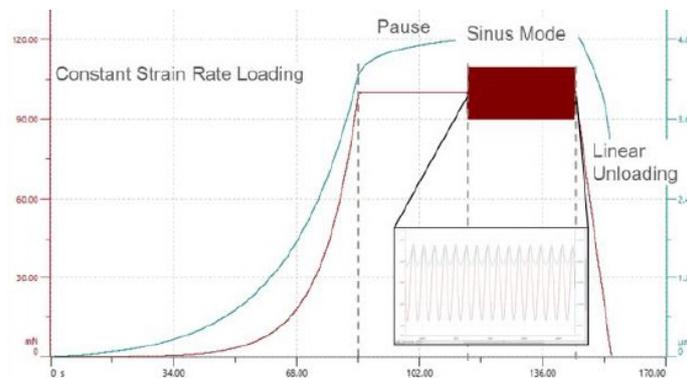
$$\frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2} * \left( \frac{\dot{F}}{F} - \frac{\dot{H}}{H} \right) = \frac{1}{2} * \frac{\dot{F}}{F} = \dot{\epsilon} = const$$

2.10



**Figura 34.** Curve di forza (rosso) e profondità di indentazione (blu) in funzione del tempo di esecuzione di una prova *Sinus mode* durante un carico lineare (54).

La *Sinus mode* sul mantenimento, di cui la curva ottenuta è riportata in **Figura 35** è una tecnica di nanoindentazione utilizzata al fine di definire le caratteristiche meccaniche e viscoelastiche di un materiale. I risultati associati a tale tipo di test di indentazione, sono ottenuti attraverso la *Means sinus mode analysis* sull' *Indentation software*, il quale calcola la media e la deviazione standard delle grandezze  $E_{IT}$ ,  $H_{IT}$ ,  $E'$  e  $E''$  (54).



**Figura 35.** Curve di forza (rosso) e profondità di indentazione (blu) in funzione del tempo di esecuzione di una prova *Sinus mode* durante la fase di mantenimento (54).

La DMA è una procedura che richiede la definizione dei parametri di indentazione rispettando dei vincoli quali un carico massimo di applicazione limitato tra i 10 mN e i 500 mN, un'ampiezza di oscillazione pari al 10% del carico massimo e una frequenza di oscillazione sinusoidale che può assumere valori da 0,1 Hz a 20 Hz (53) . Il valore assunto da quest'ultimo parametro potrebbe incidere fortemente sul modulo di indentazione per cui è importante analizzare come varia lo *store* e *loss modulus*, e quindi il comportamento viscoelastico del materiale, al variare della frequenza di oscillazione. Uno studio analogo è

stato effettuato dalla Nanovea (55), azienda produttrice di strumenti di misurazione che offre anche servizi di consulenza e di laboratorio; essa ha analizzato, attraverso test di indentazione *Sinus mode* sul mantenimento, le proprietà viscoelastiche e meccaniche di un campione di pneumatici.

## Capitolo 3 : PROPRIETÀ MECCANICHE.

### 3.1 DUREZZA.

La durezza del materiale, secondo la norma ISO 14577-1:2015, è la capacità del materiale di resistere ad una deformazione permanente (35) indotta dalla penetrazione di un materiale duro, ossia è la resistenza del materiale alla penetrazione.

In meccanica esistono diverse tipologie di durezza, le quali si distinguono tra loro in base alla tipologia di forza ed all'area su cui tale forza viene applicata. Un esempio di durezza è la durezza Martens definita come (35):

$$HM = \frac{F}{A_s(h)}$$

3.1

$F$ = forza applicata definita lungo la curva di forza-profondità.

$A_s(h)$ = l'area della superficie del penetratore misurata alla profondità  $h$ .

Tale durezza permette il confronto tra diversi materiali solamente qualora questa grandezza venisse calcolata alla stessa profondità  $h$  per entrambi i materiali sottoposti a test (35). Considerando come penetratore l'indentatore di tipo Berkovich, in quanto è la tipologia di penetratore utilizzato nella fase sperimentale descritta a partire dal **Capitolo 4**, l'area  $A_s(h)$  si può definire come (35):

$$A_s(h) = 3 * \sqrt{3} * \frac{\tan\alpha}{\cos\alpha} * h^2$$

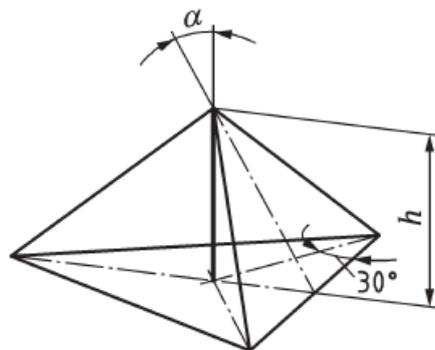
3.2

$\alpha$ =angolo tra le facce del penetratore rispetto all'asse di indentazione.

$h$ =profondità di indentazione.

L'angolo  $\alpha$  dipende dalla geometria dell'indentatore piramidale Berkovich, la cui forma è rappresentata in **Figura 36**, e può assumere due valori, i quali vanno ad influenzare il valore di  $A_s(h)$  e di conseguenza la durezza:

- I penetratori Berkovich originali sono caratterizzati da  $\alpha=65,03^\circ$  e  $A_s(h) = 26,43 * h^2$  (35).
- I penetratori Berkovich modificati sono caratterizzati da  $\alpha=65,27^\circ$  e  $A_s(h) = 26,98 * h^2$  (35).



**Figura 36.** Penetratore piramidale Berkovich (35).

Un'altra forma di durezza, la quale sarà oggetto di studio nella fase sperimentale, è la durezza di indentazione  $H_{IT}$ . Essa è definita come (35):

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)} \quad 3.3$$

$F_{max}$ =massima forza di carico raggiunta durante il test di indentazione.

$A_p(h_c)$ =dimensione della proiezione della superficie di contatto tra provino e penetratore alla profondità  $h_c$ .

La profondità di contatto  $h_c$ , si può esprimere come correzione dell' $h_{max}$  per la deformazione elastica della superficie del provino e per la deformazione elastica a cui è soggetta la macchina nel seguente modo (43):

$$h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon(m)F_{max}}{S} - C_f F_{max} \quad 3.4$$

$\varepsilon(m)$ = variabile che dipende dalla geometria del penetratore e può assumere valori compresi tra 0,6 e 0,8.

Qualora si utilizzasse un penetratore di tipo Berkovich il valore di  $\varepsilon(m)$  è pari a 0,76 (56).

$S$ =rigidità del provino.

$C_f$ = *load frame compliance* (si veda **Paragrafo 3.2**).

Inoltre, con riferimento alla norma ISO 14577-1:2015, la stima del parametro  $m$  avviene fittando la curva di scarico (35) espressa attraverso la seguente relazione di potenza (57):

$$F = K * (h - h_p)^m \quad 3.5$$

$K$ =costante.

$h_p$ =profondità di indentazione permanente (plastica) misurata dopo la fase di scarico. Di conseguenza,  $(h - h_p)$  è la deformazione che il materiale recupera qualora si avesse una profondità  $h > h_p$ .

$m$ =esponente che dipende dalla geometria del penetratore e dalla plasticità del contatto ed è utilizzato per la determinazione di  $\varepsilon(m)$ .

In aggiunta a tale parametro, anche la costante  $K$  è stimata fittando la curva di scarico espressa dalla **Formula 3.5**.

Per  $h > 6\mu\text{m}$  si ipotizza di avere un'area di contatto con forma perfetta per cui è possibile individuare una formula sintetica che consente di calcolare la durezza in funzione della profondità  $h_c$  e dell'angolo  $\alpha$  caratterizzante la tipologia di indentatore Berkovich (35):

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)} = 3 * \sqrt{3} * h_c^2 * \tan^2 \alpha \quad 3.6$$

L'angolo  $\alpha$  dipende dalla geometria dell'indentatore Berkovich e può assumere due valori che vanno ad influenzare il valore di  $A_p(h)$  e di conseguenza la durezza:

- I penetratori Berkovich originali sono caratterizzati da  $\alpha = 65,03^\circ$  e  $A_p(h) = 23,97 * h^2$  (35).
- I penetratori Berkovich modificati sono caratterizzati da  $\alpha = 65,27^\circ$  e  $A_p(h) = 24,49 * h^2$  (35).

L'ipotesi di area di contatto con forma perfetta viene meno per  $h < 6\mu\text{m}$  (35).

In realtà la **Formula 3.6** deve essere corretta per lo spostamento radiale della superficie, al fine di ottenere una durezza  $H_{IT,n}$ , dove n è il numero di iterazioni eseguite per effettuare la correzione. Dunque, la **Formula 3.6** è utilizzata per definire  $H_{IT,0}$ , con una stima iniziale dell'effettivo valore di durezza (35); tale stima iniziale è calcolata considerando un'area di contatto che, approssimata con l'area che si sarebbe ottenuta utilizzando un penetratore sferico, ha un valore  $\pi * a_0^2$ , dove  $a_0$  è il raggio dell'area di indentazione calcolata però come proiezione dalla forma reale del penetratore e misurata alla profondità  $h_c$  (35). Tale misurazione non considera gli spostamenti radiali della superficie per cui sovrastima sia il raggio dell'indentazione, il cui valore corretto è  $a$ , sia, di conseguenza, l'area di contatto, il cui valore corretto è  $\pi * a^2$  (35). In sintesi, tale correzione, che solitamente è inferiore a 0,5% per metalli ed aumento fino al 5% per materiali elastici, determina un aumento del valore di durezza di indentazione come definito dalle seguenti formule (35):

$$H_{IT,1} = H_{IT,0} * \left( 1 + K * \frac{H_{IT,0}}{E_{r,0}} \right) * H_{IT,1} = H_{IT,0} * \left( 1 + K * \frac{H_{IT,0}}{E_{IT,0}} \right)^2 \quad 3.7$$

$$E_{r,1} = E_{r,0} * \left( 1 + \frac{K * H_{IT,0}}{E_{r,0}} \right) \quad 3.8$$

$K > 0$

$H_{IT,0}$ =stima iniziale della durezza.

$E_{r,0}$ = stima iniziale del modulo di indentazione ridotto.

$\theta$ = angolo tra il penetratore e la superficie del provino (si veda **Figura 22**).

Le Formule  $H_{IT,1} = H_{IT,0} * \left( 1 + K * \frac{H_{IT,0}}{E_{r,0}} \right) * H_{IT,1} = H_{IT,0} * \left( 1 + K * \frac{H_{IT,0}}{E_{IT,0}} \right)^2$  3.7

$$e E_{r,1} = E_{r,0} * \left( 1 + \frac{K * H_{IT,0}}{E_{r,0}} \right)$$

3.8 devono essere utilizzate per n iterazioni al fine di ottenere una corretta stima della durezza di indentazione  $H_{IT,n}$ .

## 3.2 MODULO DI INDENTAZIONE.

Il modulo di indentazione è una grandezza che quantifica la risposta elastica di un materiale sottoposto ad un carico concentrato in un singolo punto della superficie del provino (58).

Occorre innanzitutto definire la rigidità del provino come (59):

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} * E_r * \sqrt{A_p(h_c)} \quad 3.9$$

Nata dagli studi condotti agli inizi del 1970 da Bulychev, Alekhin, Shorshorov ed altri ricercatori (59), tale formula esprime la  $S$  in funzione del modulo ridotto di elasticità  $E_r$  e della proiezione dell'area di contatto elastica  $A_p(h_c)$  (area di contatto tra penetratore e provino). La forza  $F$  è espressa come una legge di potenza (**Formula 3.5**) mentre  $E_r$  è dato da (43):

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} = \frac{2\sqrt{A_p(h_c)}}{S\sqrt{\pi}} \quad 3.10$$

$E_i$ =modulo di Young del penetratore.

$E_s$ =modulo di Young del provino.

$\nu_i$ = rapporto di Poisson del penetratore.

$\nu_s$ =rapporto di Poisson del provino.

$S$ =rigidità del provino.

$A_p(h_c)$ =dimensione della proiezione della superficie di contatto tra provino e penetratore alla profondità  $h_c$ .

Definita la rigidità del provino  $S$ , occorre introdurre il concetto di *compliance* come "deformazione totale del sistema" che include "non solo la *compliance* del provino" ma anche "la *machine compliance*" (associata alla *compliance* del penetratore, della cella di carico ed al supporto del provino)" (60); infatti, durante l'indentazione, le forze applicate, agiscono sia sul provino sia sulla macchina che effettua il test, e ciò causa un aumento della profondità di indentazione rilevata e quindi una sottostima sia della durezza, sia del modulo di indentazione (61). La *compliance* totale, quindi, è data dal contributo della *compliance* del provino  $C_s$  e della *compliance* del macchinario (generalmente definita *load frame compliance*)  $C_f$  (59):

$$C_{tot} = C_f + C_s \quad 3.11$$

con (43)

$$C_{tot} = \frac{1}{S_m} = \frac{1}{\left(\frac{dF}{dh}\right)_{h_{max}}} \quad 3.12$$

$S_m$ =rigidità di contatto.

La  $C_s$  si può definire come l'inverso della  $S$  (**Formula 3.9**), per cui, data la **Formula 3.11**, si avrà (43):

$$C_{tot} = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2 * E_r} * \frac{1}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad 3.13$$

Da cui (43):

$$A_p(h_c) = \frac{\pi}{4 * E_r^2 * (C_{tot} - C_f)^2} \quad 3.14$$

Individuata l'area  $A_p(h_c)$ , è possibile calcolare l' $E_r$  come **Formula 3.15** (57) e successivamente l' $E_{IT}$  attraverso la **Formula 3.16** (dove  $E^*$  corrisponde al modulo di deformazione planare (35)):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 * C_s * \sqrt{A_p(h_c)}} \quad 3.15$$

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_{r,n}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} = \frac{E_{IT}}{1 - \nu_s^2} \quad 3.16$$

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_{r,n}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad 3.17$$

$E_i$ =modulo di Young del penetratore (43).

$E_s$ =modulo di Young del provino (43).

$\nu_i$ = rapporto di Poisson del penetratore (43).

$\nu_s$ =rapporto di Poisson del provino (43).

$C_s$ = *compliance* di contatto (reciproco della rigidità di contatto) corretta per la *compliance* del penetratore. È il reciproco della rigidità del provino (35).

$A_p(h_c)$ =proiezione dell'area di contatto alla profondità di contatto  $h_c$ .

$E_{r,n}$ = modulo di indentazione ridotto misurato all'iterazione n-esima.

Come discusso per la durezza di indentazione, anche il modulo di indentazione deve essere corretto includendo nella sua stima, lo spostamento radiale della superficie del provino. La **Formula 3.15** è utilizzata per individuare una prima stima  $E_{r,0}$  che viene aggiornata, dopo n iterazioni, al fine di ottenere un valore corretto  $E_{r,n}$  (35). Tale correzione, che è solitamente inferiore allo 0,5% per metalli e cresce fino ad arrivare al 5% per materiali elastici, determina un aumento del valore del modulo di indentazione (35), il quale sarebbe

sottostimato del 5%-10% a seconda della geometria del penetratore e del rapporto di Poisson del materiale sottoposto a test (57).

In passato, le analisi effettuate dal matematico Ian N. Sneddon nel 1965, evidenziavano che gli spostamenti radiali avvenivano sempre all'interno del perimetro dell'indentatore il ché era fisicamente impossibile (57). Tale tesi, venne negata nel 1999 da Hay e *al*, i quali introdussero un fattore geometrico correttivo  $\gamma$ , dato da (57):

$$\gamma = 1 + \frac{1 - 2\nu_s}{[4 * (1 - \nu_s) * \tan\phi]} \quad 3.18$$

con  $\phi$  angolo semi-incluso del penetratore e  $\nu_s$  rapporto di Poisson del provino. Tale correzione venne introdotta nella **Formula 3.15** per ottenere (57):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 * \gamma * C_s * \sqrt{A_p(h_c)}} \quad 3.19$$

Successivamente, anche Chudoba e Jennet giunsero ad un risultato simile andando ad introdurre anch'essi un fattore correttivo per la proiezione dell'area di contatto (57).

### 3.3 MISURE TIME-DEPENDENT.

Le prove di indentazione sono eseguite anche per determinare le proprietà meccaniche dei materiali in funzione del tempo (*time-dependent*), le quali vengono studiate ad alte temperature e su piccola scala effettuando solitamente test di nanoindentazione. Il problema principale che occorre affrontare quando per lo studio di tali proprietà è la difficoltà a reperire dati sperimentali ad alte temperature durante la nanoindentazione (62). Solitamente, le caratteristiche meccaniche prese sotto osservazione sono quelle di creep e di rilassamento del materiale, e, per definire tali parametri, si sono sviluppate diverse metodologie quale il CLH (*constant load hold*), il quale è un test di indentazione caratterizzato dall'utilizzo di un carico costante, e il CDH (*constant displacement hold*), il quale è un test di indentazione con profondità di indentazione costante (62).

Il metodo CLH si usa per valutare come varia sia la durezza e sia la deformazione del materiale durante il segmento di creep, ossia come varia la profondità di indentazione. (63) Tale tecnica però presenta dei limiti associati alla tipologia di materiale utilizzato in quanto, durante la fase di mantenimento del carico il volume di provino sottoposto ad indentazione aumenta sempre di più e quindi sempre più materiale è soggetto a creep primario, e, per tale motivo, I.W. Goodall e *all* affermarono che l'utilizzo del CLH potrebbe causare delle discrepanze nel caratterizzare le proprietà di creep del materiale. Queste discrepanze possono essere ridotte, qualora si avesse a che fare con materiali che hanno un regime di creep primario più breve rispetto al creep secondario (62).

Per superare tali problematiche, si è sviluppato un metodo di misurazione di creep basato su indentazione CCP (*constant contact pressure*) (63) in cui la durezza, espressa in **Formula 3.20** ricavando  $A_p(h_c)$  dalla **Formula 3.19**, si mantiene costante attraverso il controllo della  $F_{max}/S^2$ , ossia del rapporto tra il carico applicato al provino e la rigidità di contatto (63). La costante  $\gamma$  invece è il fattore geometrico correttivo introdotto nel **Paragrafo 3.2**.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)} = \frac{4 * F_{max} * \gamma^2 * E_r^2}{\pi * S^2}$$

3.20

Per quanto riguarda i metodi CDH, sono tecniche complesse da eseguire in quanto è molto difficile mantenere una deformazione costante facendo variare la forza applicata. Tali test, sono studiati nell'ambito delle indentazioni effettuate con penetratori conici o piramidali grazie a due tipologie di vantaggi associati alla loro geometria. In primo luogo, la deformazione è mantenuta costante in funzione del cono e dell'angolo che caratterizza il cono stesso. In secondo luogo, le geometrie sono simili a quelle utilizzate negli esperimenti con tassi di deformazioni costanti (62).

### 3.3.1 Creep di indentazione (scorrimento viscoso).

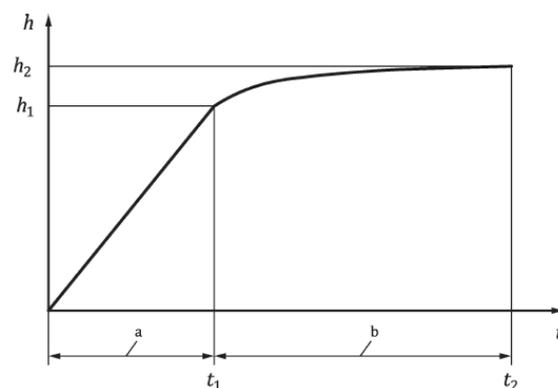
La norma ISO 14577-1:2015 (35) definisce il creep  $C_{IT}$  di indentazione come quella variazione di profondità di indentazione rilevata in un intervallo di tempo in cui la forza esercitata sul provino è costante (*force-controlled method*) (**Figura 37**). Si esprime in termini relativi attraverso:

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} * 100$$

3.21

$h_1$  = profondità di indentazione misurata al tempo  $t_1$  (tempo di inizio del creep test).

$h_2$  = profondità di indentazione misurata al tempo  $t_2$  (tempo di fine del creep test solitamente coincidente con il tempo in cui avviene la rottura del materiale).



**Key**

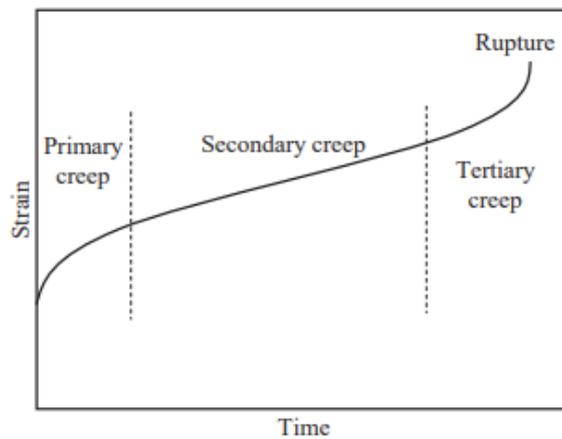
- a application of the test force
- b test force kept constant from  $t_1$  to  $t_2$

**Figura 37.** Espressione del creep di indentazione (35).

Durante il creep test è possibile individuare una curva (curva di scorrimento viscoso) che permette di individuare tre diversi stadi di danneggiamento da scorrimento del materiale (preceduti da una fase 0 di caricamento) a cui sono associate velocità di creep diverse (la velocità di creep coincide con la pendenza della curva di scorrimento viscoso). La curva di

scorrimento viscoso, illustrata in **Figura 38**, riporta i valori di deformazione  $\epsilon$  in funzione del tempo e i diversi regimi di creep sono (64) (65):

- 0) stadio di caricamento: il materiale inizialmente subisce una deformazione elastica e può raggiungere un limite di elasticità oltre il quale il materiale subisce una deformazione elasto-plastica costante per tutta la durata del caricamento.
- I) creep primario: coincide con una fase di aggiustamento del materiale ed è un periodo di transizione durante il quale la velocità di deformazione del materiale decresce all'aumentare della deformazione stessa.
- II) creep secondario: la deformazione accumulata durante questo stadio è permanente e la sua velocità si mantiene costante per un periodo di tempo abbastanza lungo. Tale velocità è definita come velocità minima di scorrimento.
- III) creep terziario: la velocità di deformazione in questa fase è crescente nel tempo e può causare la propagazione di una cricca con conseguente rottura del materiale.



**Figura 38.** Curva del processo di creep (66).

### 3.3.2 Rilassamento da indentazione.

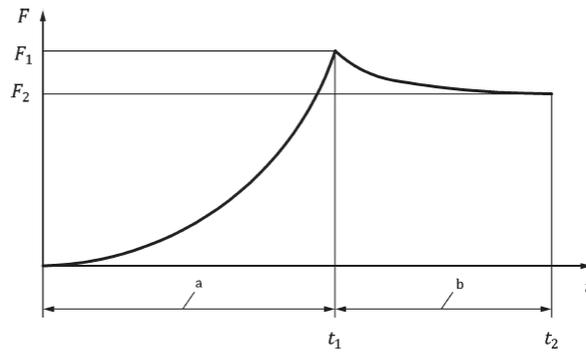
La norma ISO 14577-1:2015 (35) definisce il rilassamento  $R_{IT}$  da indentazione come la variazione relativa di forza ad una profondità di indentazione costante  $\bar{h}$  (*displacement-controlled method*) (**Figura 39**):

$$R_{IT} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} * 100$$

3.22

$F_1$ = forza di carico nell'istante di tempo in cui si raggiunge la profondità di indentazione  $\bar{h}$ .

$F_2$ = forza di carico al termine di un intervallo di tempo durante il quale la profondità di indentazione si è mantenuta costante al valore  $\bar{h}$ .



**Key**

- a application of the indentation depth
- b indentation depth kept constant from  $t_1$  to  $t_2$

**Figura 39.** Espressione del rilassamento da indentazione (35).

Il rilassamento da indentazione è un fenomeno duale a quello del creep descritto nel **Paragrafo 3.3.1**.

**3.4 LAVORO DI INDENTAZIONE ELASTICO E LAVORO PLASTICO.**

Il lavoro meccanico totale di indentazione è l'energia richiesta per effettuare un'indentazione di profondità  $h$  (67) e coincide con l'area sottostante la curva di forza-penetrazione, come riportato in **Figura 40**. Essa può essere espressa in forma di integrale come segue (67):

$$W_{tot} = \int_0^h F dx \tag{3.23}$$

Tale grandezza può essere scomposta in due contributi corrispondenti al lavoro di deformazione elastico  $W_{elast}$  e al lavoro di deformazione plastico  $W_{plast}$  (35) ossia

$$W_{tot} = W_{elast} + W_{plast} \tag{3.24}$$

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} * 100 \tag{3.25}$$

con  $\eta_{IT}$  corrispondente alla quantità di lavoro richiesto, sul lavoro totale, per deformare elasticamente un materiale.

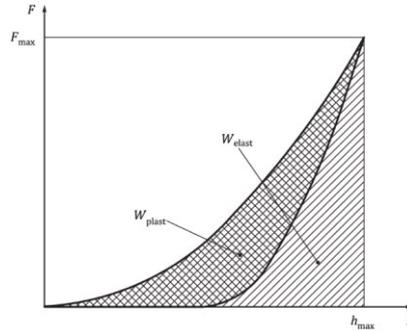


Figura 40. Lavoro di indentazione plastico ed elastico (35).

Ciò che contraddistingue il lavoro plastico dal lavoro elastico è la possibilità di quest'ultimo, di essere rilasciato durante la fase di rimozione del carico (recupero elastico) mentre il lavoro plastico non viene rilasciato con la fase di scarico.

Nelle prove di indentazioni caratterizzate dall'utilizzo di un indentatore piramidale o conico affilato, è possibile esprimere il carico massimo  $F_{max}$  in funzione della massima profondità di penetrazione  $h_{max}$  (67):

$$F_{max} = H * \frac{h_{max}^2}{\kappa} \quad 3.26$$

$H$  = durezza del materiale

$\kappa$  = parametro geometrico dell'indentatore.

Applicando la **Formula 3.23** è possibile ottenere (67):

$$W_{tot} = \int_0^{\delta} F_{max} dx = \frac{H h_{max}^3}{3\kappa} \quad 3.27$$

Da cui è possibile ricavare un valore di durezza in funzione della profondità:

$$H = 3 * \frac{\kappa * W_{tot}}{h_{max}^3} \quad 3.28$$

La **Formula 3.28** si può applicare anche a materiali multistrato sia per gli strati superiori sia per il substrato (67).

Nel caso di materiali multistrato, il partizionamento dell'energia tra strati superiori (*coating*) e substrato dipende fortemente dalla scala utilizzata per fare le prove in quanto, ad esempio, per profondità di indentazioni molto elevate, il contributo del substrato alla deformazione plastica è dominante (67). L'energia totale, quindi può essere espressa ulteriormente in funzione del contributo energetico relativo alla deformazione del substrato  $W_s$  e il contributo energetico associato al *coating*  $W_f$  (67):

$$W_{tot} = W_s + W_f \quad 3.29$$

### 3.5 PROPRIETÀ VISCOELASTICHE.

Come introdotto nel **Paragrafo 2.4.3**, un materiale viscoelastico ha un comportamento intermedio tra un solido perfettamente elastico ed un liquido perfettamente viscoso con uno sfasamento tra carico e deformazione caratterizzato da un valore di  $\delta$  compreso tra 0 e  $\pi/2$ . Tale materiale presenta un modulo di indentazione  $E^*$  (*bulk modulus*) esprimibile come un numero complesso dato da (53):

$$E^* = E' + iE'' \quad 3.30$$

$$E' = E'_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad 3.31$$

$$E'' = E''_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{c\omega}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad 3.32$$

$E'$  = *storage modulus* ed è la parte reale di  $E^*$ . È il modulo associato al comportamento elastico del materiale ed è proporzionale all'energia immagazzinata durante un ciclo di carico (54) (68).

$E''$  = *loss modulus* ed è la parte immaginaria di  $E^*$ . Esso esprime la capacità del materiale di dissipare energia durante un ciclo di carico (54) (68).

$i$ =unità immaginaria.

$S$ =rigidità del provino.

$A_p(h_c)$ = proiezione dell'area di contatto alla profondità  $h_c$ .

$c$ = coefficiente di smorzamento del provino.

$\omega$ = velocità angolare della forza motrice armonica.

In realtà, le prove effettuate per definire queste proprietà riportano come risultati i valori di  $E'$  e di  $E''$  e il modulo del numero complesso  $E^*$ .

Un'altra grandezza misurabile è l'angolo di sfasamento  $\delta$ , il quale è definito attraverso la seguente formula (54):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 3.33$$

## Capitolo 4 : MATERIALI E METODI.

### 4.1 TEST DI INDENTAZIONE ESEGUITI.

La caratterizzazione del materiale avviene attraverso l'esecuzione di prove di indentazione effettuate a due diversi livelli di scala: micro (testa MCT) e nano (testa NHT). Per entrambi i livelli di scala, il penetratore utilizzato corrisponde ad un indentare piramidale di tipo Berkovich (si veda **Paragrafo 3.1**).

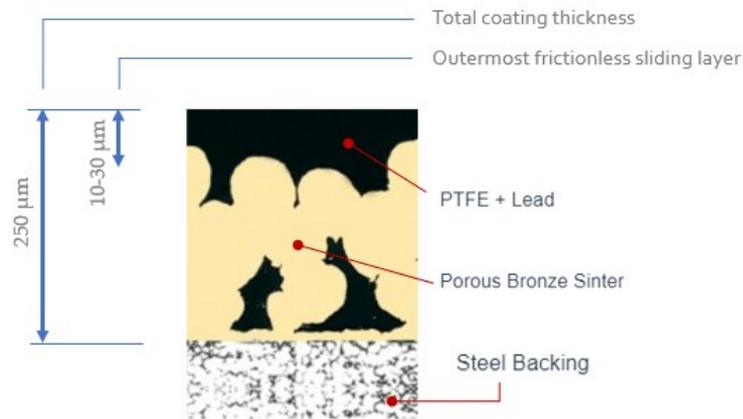
Le indentazioni su scala micro sono di tipo *Continuous Multicycle* (CMC) e sono eseguite al fine di profilare le caratteristiche meccaniche del multistrato in funzione della profondità. Le grandezze meccaniche sottoposte ad analisi per tale livello di scala corrispondono al modulo di indentazione  $E_{IT}$  e alla durezza  $H_{IT}$ .

Inoltre, l'applicazione della tecnologia ECR (**Paragrafo 2.4.2.2**) consente di misurare i valori di resistenza elettrica associati al materiale al variare della profondità di indentazione. In particolare, la corrente viene mantenuta costante ad un valore di 0,001 A (Ampere) attraverso un generatore di corrente SIGLENT® SPD3303X, il quale è in grado di erogare oppure assorbire qualunque valore di potenza mantenendo sempre costante la corrente circolante tra i suoi morsetti (51) con variazione però della tensione. La variazione di tensione è imputabile ad una variazione di resistenza elettrica (**Formula 2.8**) e la sua analisi, in funzione della profondità di indentazione, è utile per individuare lo spessore dello strato superficiale di PTFE+piombo corrispondente a quella profondità caratterizzata da un'improvvisa caduta della resistenza elettrica. La caduta della resistenza è associata alla transizione dallo strato isolante di PTFE rinforzato allo strato conduttivo di bronzo poroso sinterizzato.

Le indentazioni su scala nano sono di tipo *Standard* e di tipo *Sinus*. Le prime sono eseguite per caratterizzare il modulo di indentazione  $E_{IT}$  e la durezza  $H_{IT}$  del PTFE+piombo mentre le seconde sono effettuate per definire le proprietà viscoelastiche del materiale, ossia lo *storage modulus*  $E'$  e il *loss modulus*  $E''$ , al variare della frequenza di oscillazione del carico applicato.

### 4.2 PRESENTAZIONE DEL PROVINO E MATERIALE.

Il materiale sottoposto ad analisi è un materiale composito multistrato con un substrato in acciaio (*steel*) rivestito da uno strato intermedio di bronzo poroso sinterizzato e da uno strato superficiale di PTFE caricato con particelle di piombo (*lead*). In **Figura 41** è riportata una sezione del provino da analizzare e i relativi strati che lo compongono. È importante sottolineare come lo spessore del teflon rinforzato sia espresso attraverso un range di valori (10-30  $\mu\text{m}$ ) in quanto uno degli obiettivi dello studio è proprio quello di individuare un valore medio dello spessore attraverso prove di nanoindentazione.



**Figura 41.** Sezione trasversale del materiale composito multistrato.

L'applicazione del polimero allo strato di bronzo sinterizzato si sviluppa attraverso la deposizione di un impasto composito (PTFE+Pb) che ha l'obiettivo di ridurre l'attrito e l'usura dei materiali. L'approccio produttivo maggiormente utilizzato per la realizzazione di queste tipologie di cuscinetti è la co-coagulazione di una dispersione acquosa a base di PTFE e piombo, ossia un liquame che viene introdotto all'interno del bronzo poroso. Successivamente si è sviluppato un processo a polvere secca e un processo di impregnazione di film polimerici con costituzione di un rivestimento polimerico più spesso con migliori proprietà tribologiche (minore erosione ed usura da scorrimento) (69). Generalmente, lo spessore dello strato di PTFE rafforzato varia tra i 5 e i 25  $\mu\text{m}$ , mentre la struttura composta dei tre strati di acciaio, bronzo sinterizzato e PTFE assume dimensioni superiori a 100  $\mu\text{m}$  (69).

#### 4.2.1 Acciaio.

L'acciaio, grazie alla sua versatilità, è largamente utilizzato per la realizzazione di bronzine (**Figura 42**) ed il suo impiego e le sue proprietà, dipendono dalla composizione e dal processo di trattamento che esso ha subito (22). Esso indica una lega di ferro e carbonio con tenore di carbonio inferiore all'1,7% ed è ottenuto mediante affinazione della ghisa effettuata nei convertitori Bessemer o Thomas, oppure per affinazione della ghisa mista a rottami di ferro (processo su suola o Martin) (70).



**Figura 42.** Bronzina in acciaio (71).

La composizione dell'acciaio gioca un ruolo molto importante nella scelta delle bronzine e si distinguono:

1. *High-Carbon Chrome Bearing Steel*: sono cuscinetti in acciaio con alto tenore di Carbonio (0,85%-1,10%) e Cromo. L'acciaio impiegato è ad esempio ASTM 51100, 52100, A 485-03 (grado 1, 2, 3) e, oltre al Carbonio (C), tali materiali presentano al loro interno anche contributi di altri elementi quali Silicio (Si), Manganese (Mn), Cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Fosforo (P) e Zolfo (S), i quali influenzano le proprietà meccaniche del prodotto (22).

Il Si contribuisce ad aumentare la durezza del materiale, essendo un agente disossidante, ossia che elimina l'ossigeno durante la formazione dell'acciaio, ed è presente in diverse proporzioni quali 0,15%-0,70% per l'ASTM 51100 e 52100, e 0,40%-0,70% per l'A 485-03 (22).

Il Mn è aggiunto agli acciai di tipo ASTM 51100 e 52100 e agli acciai di tipo A 485-03 per una percentuale che varia rispettivamente tra 0,20%-0,40%, e tra 0,90%-1,20%, e la sua funzione è quella di aumentare la resistenza, la temprabilità e la tenacità del prodotto. Il suo contributo aumenta all'aumentare della dimensione del cuscinetto (22).

Il Cr è aggiunto agli acciai al fine di migliorare la resistenza alla corrosione e la risposta al trattamento termico (aumento della temprabilità dell'acciaio) e la sua percentuale varia tra lo 0,90%-1,60%, negli ASTM 51100 e 52100 e negli A 485-03 (22). La miglior temprabilità implica una maggior facilità dell'acciaio nell'aumentare la propria durezza attraverso un processo di tempra ossia attraverso il riscaldamento del materiale ad una temperatura di poco inferiore alla temperatura di fusione seguito da un brusco raffreddamento (72).

Il Mo si introduce negli acciai con l'obiettivo di aumentarne la durezza e la resistenza alle alte temperature e, solitamente, il suo tenore è inferiore allo 0,1%.

Infine, per migliorare la lavorabilità e la resistenza alla corrosione, si aggiunge anche P e S in piccole quantità che generalmente sono inferiori allo 0,025% (22).

In **Figura 43** sono riportate le composizioni chimiche e le applicazioni degli *High-Carbon Chrome Bearing Steels*.

MATERIAL	Chemical Composition (%)						APPLICATION
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Others	
51100(ASM)	0.98to1.10	0.15to0.35	.25to.45	0.90to1.20	≤0.10	*1	Not generally Used
A 295-89 52100	0.93to1.05			1.35to1.60		P≤0.025 S≤0.015	
100C6 (NF)	0.95to1.10		0.20to0.40	≤0.08	P≤0.030 S≤0.025	Typical Steel type for small and medium size bearings	
535A99 (BS)		0.10to0.35	0.40to0.70	1.20to1.60	-		*1
A 485-03 Grade 1	0.90to1.05	0.45to0.75	0.90to1.20	0.90to1.20	≤0.10	P≤0.025 S≤0.015	For large size bearings
A 485-03 Grade 2	0.85to1.00	0.50to0.80	1.40to1.70	1.40to1.80			
A 485-03 Grade 3	0.95to1.10	0.15to0.35	0.65to0.90	1.10to1.50	0.20to0.30		For ultra large size Bearings

Notes \*1 : P≤0.025, S≤0.025 Remarks ASTM: Standard of American Society of Testing Materials, NF: French Standard, BS: British Standard

**Figura 43.** Composizione chimica di alcuni High-Carbon Chrome Bearing Steel (22).

2. *Carburizing Bearing Steels*: sono cuscinetti caratterizzati da un tenore di carbonio inferiore rispetto agli *High-Carbon Chrome Bearing Steel*. Gli acciai utilizzati per tale tipologia di bronzine sono 5120H, 4118H, 8620H, 4320H e 9310H. Il contenuto di C e di Si in questi materiali varia rispettivamente tra lo 0,17%-0,23% e tra lo 0,15%-0,35% (22).

Gli acciai di tipo 5120H, 4118H e 8620H sono usati per piccoli cuscinetti e contengono 0,55%-0,95% di Mn, 0,25% di Ni, 0,30%-0,70% di Cr, 0,10%-0,30% di Mo, 0,025% di P e 0,015% di S (22).

L'acciaio 4320H è utilizzato per cuscinetti di medie dimensioni e contiene 0,40%-0,70% di Mn, 0,20%-0,30% di Mo, 1,55%-2,00% di Ni e una percentuale di C e Si identica. Il contenuto di Ni superiore per questi materiali in quanto necessitano di maggiore resistenza e tenacità alle alte temperature (22).

L'acciaio di tipo 9310H è utilizzato per cuscinetti di grandi dimensioni, dove il contenuto di C e di Si è lo stesso. Esso contiene lo 0,40%-0,70% di Mn, 2,95%-3,55% di Ni (aumenta la resistenza ad alte temperature), 1,00%-1,45% di Cr (migliora la risposta al trattamento termico aumentandone resistenza e temprabilità), mentre il P e l'S sono presenti nelle stesse percentuali (22).

In **Figura 44** sono riportate le composizioni chimiche e le applicazioni degli *Carburizing Bearing Steels*.

ASTM A 534-90	Chemical Composition (%)							Application
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Others	
5120H	0.17to0.23	0.15to0.35	0.60to1.00	-	0.60to1.00	-	P≤0.025 S≤0.015	For small size bearings
4118H					0.30to0.70	0.08to0.15		
8620H			0.60to0.95	0.35to0.75	0.35to0.65	0.15to0.25		
4320H	0.07to0.13		0.40to0.70	1.55to2.00	0.35to0.65	0.20to0.30	For medium bearings	
9310H				2.95to3.55	1.00to1.45	0.08to0.15	For large bearings	

**Figura 44.** Composizione chimica di alcuni *Carburizing Bearing Steels* (22).

#### 4.2.2 Bronzo sinterizzato poroso.

Il bronzo è una lega metallica costituita da due componenti principali: il Rame (in proporzioni superiori al 70%), il quale conferisce malleabilità, e lo Stagno, che conferisce durezza (73).

Il bronzo è stato uno dei primi materiali ad essere utilizzati per la realizzazione delle bronzine (**Figura 45**) autolubrificanti grazie allo sviluppo di metodi di produzione, come la metallurgia delle polveri, estrusione, iniezione e colata.

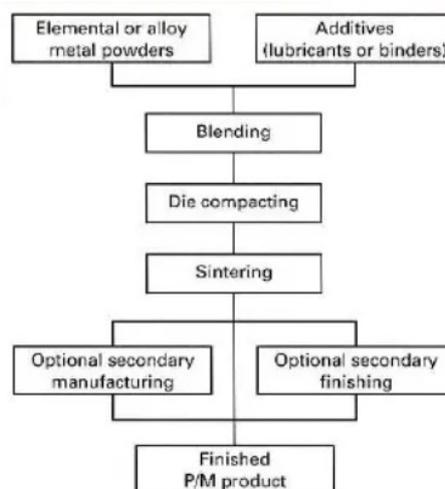


**Figura 45.** Bronzina di bronzo (74).

Nel 1870, Stuart Gwynn brevettò il precursore dei cuscinetti autolubrificanti sviluppando una miscela di polveri di zinco, bronzo e, in alcuni casi, gomma e sottoponendo le polveri ad un processo di sinterizzazione. Nel 1913, l'inventore svedese Victor Lowendahl sviluppò cuscinetti sinterizzati di bronzo mescolato con grafite. La sinterizzazione causava lo scioglimento delle particelle di stagno, le quali si dissolvevano nel rame generando un prodotto molto poroso. I pori furono successivamente riempiti con olio, cera o altro materiale lubrificante in modo da ottenere cuscinetti autolubrificanti il cui funzionamento si basava sull'espansione di lubrificante e costituzione di una pellicola idrodinamica causato dal riscaldamento per attrito del materiale (75).

La realizzazione dei cuscinetti in bronzo, oppure di cuscinetti multistrato con copertura in bronzo, avviene solitamente attraverso un processo di sinterizzazione, il quale costituisce una fase della metallurgia delle polveri. I pori, che si generano all'interno di tali cuscinetti, costituiscono il 15-30% dell'intero volume e sono utilizzati come riserve di oli o lubrificanti solidi che riducono l'attrito e l'usura e favoriscono l'autolubrificazione. Questi lubrificanti solidi, in genere sono grafite, teflon (PTFE) e bisolfuro di molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) (76). Di conseguenza, per definire la "sinterizzazione" occorre introdurre preliminarmente la "metallurgia delle polveri".

La metallurgia delle polveri è un metodo di produzione utilizzato per realizzare prodotti in metallo a partire da polveri ed è vantaggioso sia dal punto di vista economico, sia dal punto di vista della sua esecuzione (77).



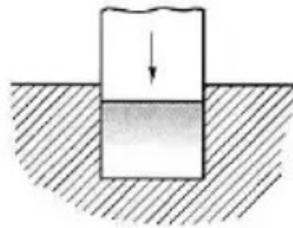
**Figura 46.** Flowchart illustrativo del processo di metallurgia delle polveri (78).

Tale metodo, come sintetizzato in **Figura 46**, si articola in più stages con una fase iniziale di *blending* e *mixing* in cui le stesse polveri di stessa composizione chimica ma di dimensioni differenti vengono miscelate tra loro (*blending*) e con polveri di altra composizione chimica (*mixing*) (78). Durante tale fase, sono aggiunti anche altri prodotti come i lubrificanti, finalizzati a ridurre l'attrito tra le particelle, e leganti, il cui obiettivo è favorire la creazione di forze che legano le diverse particelle (78).

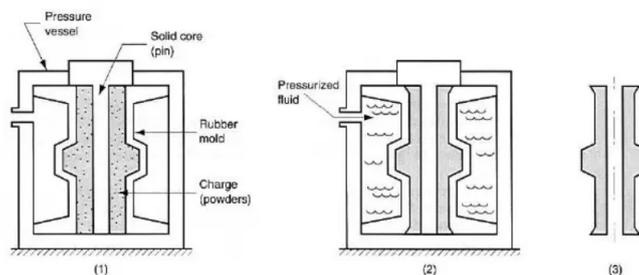
Successivamente, è eseguita la compattazione delle polveri, le quali sono introdotte all'interno di stampi al fine di ottenere la forma e alla dimensione desiderata del compatto, o verde, per mezzo dell'esercizio di una pressione meccanica o idraulica (77). Il compatto, o verde, è il prodotto ottenuto dal processo di compattazione (78).

Se la pressione è esercitata in modo uniassiale (si veda **Figura 47**) si genera dell'attrito tra la polvere e la superficie dello stampo e ciò causa una distribuzione di pressione laterale (tensione radiale proporzionale alla tensione assiale) non uniforme lungo i lati degli stampi. Di conseguenza, la pressione si riduce man mano che ci si sposta verso la base del prodotto (79) ragion per cui si crea diversa densificazione del compatto.

Nel caso di compattazione isostatica (**Figura 48**), o idraulica, la pressione, ad esempio esercitata all'interno di un ambiente gassoso, è la stessa su tutte le superfici del compatto e ciò genera una densificazione uniforme con analoghe proprietà meccaniche all'interno di tutta la struttura.



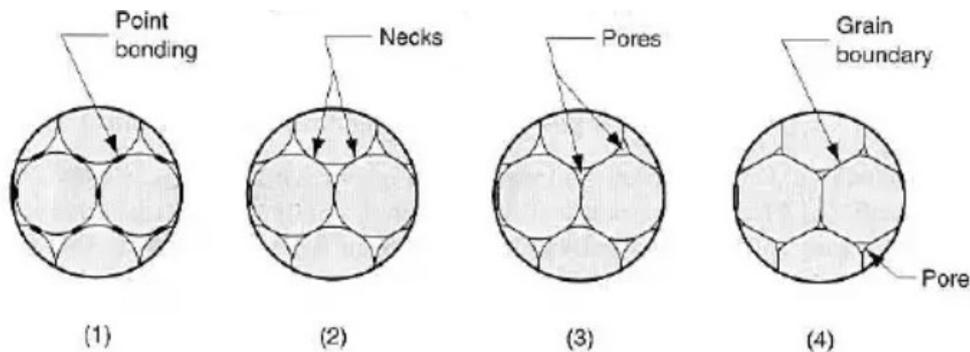
**Figura 47.** Compattazione attraverso pressatura uniassiale (78).



**Figura 48.** Compattazione attraverso pressatura isostatica (78).

Dopo la compattazione delle polveri deve essere effettuata la sinterizzazione, consistente nel consolidamento delle polveri e nella densificazione delle porosità presenti all'interno del prodotto. Tale procedura può essere implementata attraverso una pressatura delle polveri seguita da un trattamento termico (*solid-state sintering*) oppure attraverso l'applicazione simultanea di pressione e calore (*hot-pressing* o *pressure-sintering*) oppure

aggiungendo una quantità limitata di materiale fuso (*liquid-phase sintering*) (80) con l'obiettivo comune di creare legami tra le diverse particelle riducendo la di porosità, come in **Figura 49**, ed aumentando della rigidità del prodotto.



**Figura 49.** Evoluzione dei grani durante la sinterizzazione (78).

Il *solid-state sintering* è la procedura maggiormente utilizzata per la realizzazione di prodotti attraverso sinterizzazione, ed essa si basa su due fasi che si articolano in una pressione iniziale delle polveri e successivo trattamento termico (*pressureless sintering*) che genera un trasporto di materiale (flusso diffusivo) il quale riempie i punti di contatto tra le particelle e successivamente riduce lo spazio tra i pori. Ciò genera un aumento della densità del prodotto e della resistenza. In realtà tale procedura può generare delle imperfezioni all'interno del materiale quali pori, bordi del grano e dislocazioni. (80)

Il *pressure-sintering* (sinterizzazione a pressione) o *hot-pressing* (pressatura a caldo) consiste nell'applicazione simultanea di calore e pressione e si utilizza per polveri molto difficili da sinterizzare. Tale procedura, ha il vantaggio di ricorrere a temperature di sinterizzazione inferiori rispetto al *solid-state sintering* grazie proprio all'applicazione della pressione; ciò evita anche una crescita anormale dei grani. (80)

La *liquid-phase sintering* è caratterizzata da una compattazione a freddo della miscela di polveri seguita da una fase di riscaldamento del prodotto compattato al di sopra della temperatura di fusione del componente (in polvere) con bassa frazione di volume (1%-40% in volume) e minor punto di fusione. Tale procedura consente di ottenere pezzi con maggiore densificazione ma con forme meno fedeli rispetto alla sinterizzazione allo stato solido. (78)

Infine, dopo la sinterizzazione, si effettuano una serie di operazioni secondarie e di finitura come trattamenti termici, placcatura, impregnazione in olio per ridurre la porosità (78).

La metallurgia delle polveri genera notevoli benefici nella realizzazione di parti meccaniche ma ha anche degli svantaggi che ne limitano l'applicazione.

Per quanto riguarda i vantaggi, tale procedura consente in primo luogo di ridurre l'asportazione di materiale (truciolo) sul prodotto finale evitando ulteriori lavorazioni meccaniche. Inoltre, consente la realizzazione del prodotto finito nel rispetto delle tolleranze e della qualità predefinita, favorisce la realizzazione di combinazioni di materiali e leghe non producibili con altri metodi, consente la realizzazione di prodotti di materiali con punto di fusione elevato (quindi non realizzabili tramite colata), consente la realizzazione di prodotti in serie grazie all'utilizzo di stampi. (77)

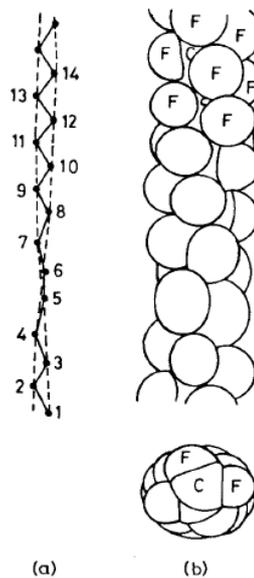
Gli svantaggi sono identificabili nell'utilizzo degli stampi con minore flessibilità nella forma, nella densità che potrebbe non essere distribuita in modo omogeneo, negli elevati costi degli stampi che ne limitano l'utilizzo alla produzione di massa, nella possibilità di effettuare fasi di lavorazione aggiuntive se il prodotto è di scarsa qualità (77).

#### 4.2.3 Politetrafluoroetilene (PTFE).

Il politetrafluoroetilene (PTFE) (**Figura 50**), o teflon, è un polimero cristallino appartenente alla classe dei fluorocarburi con formula chimica  $(C_2F_4)_n$ . La **Figura 51** riporta la struttura molecolare del PTFE caratterizzata da gruppi  $-CF_2-CF_2-$  che si susseguono lungo una catena caratterizzata da una distorsione di  $180^\circ$  su una distanza corrispondente a 13 gruppi  $CF_2$ . (5)



**Figura 50.** Bronzina in PTFE (81).

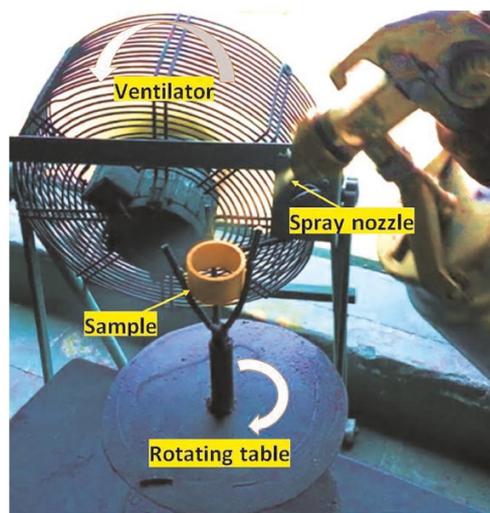


**Figura 51.** Struttura molecolare del PTFE: (a) rotazione della catena di  $180^\circ$  e (b) immagine tridimensionale della macromolecola (5).

Il PTFE mostra una grande facilità di slittamento tra molecole poste su piani paralleli e questo spiega il basso coefficiente di attrito, con valori anche di 0,05, comparabile con il coefficiente di lubrificanti solidi. Le ragioni alla base del basso coefficiente di attrito sono da individuare nella bassa tensione superficiale del teflon, nella facilità di rompere le forze di adesione che si generano all'interfaccia, nella costituzione di una pellicola di

trasferimento che si applica sulla superficie del pezzo a contatto con il PTFE e che si traduce in un contatto PTFE-PTFE con grande facilità di scorrimento delle molecole. (5) La costituzione del film di trasferimento è chiamata anche effetto elastoidrodinamico (EHD) (32) ed esso si basa sulla deformazione elastica del solido di contatto (32), in questo caso del polimero, che avviene durante la movimentazione delle parti e che facilita lo scorrimento. Tale caratteristica, in aggiunta ad un alto punto di fusione (327 °C) che ne garantisce una grande stabilità termica e ad una buona resistenza chimica a solventi, acidi e alcali fino a 250 °C (76), rendono il teflon largamente utilizzato per la realizzazione di bronzine. Tuttavia, tale materiale, ha una scarsa resistenza all'usura, scarsa resistenza meccanica e un'eccessiva deformazione viscoelastica che ne compromettono l'utilizzo. Proprio per questo, si aggiungono dei riempitivi, quali carbonio, bronzo, fibre di vetro con l'obiettivo di aumentarne la resistenza all'usura e ridurre ulteriormente l'attrito migliorando le caratteristiche meccaniche del prodotto. (82)

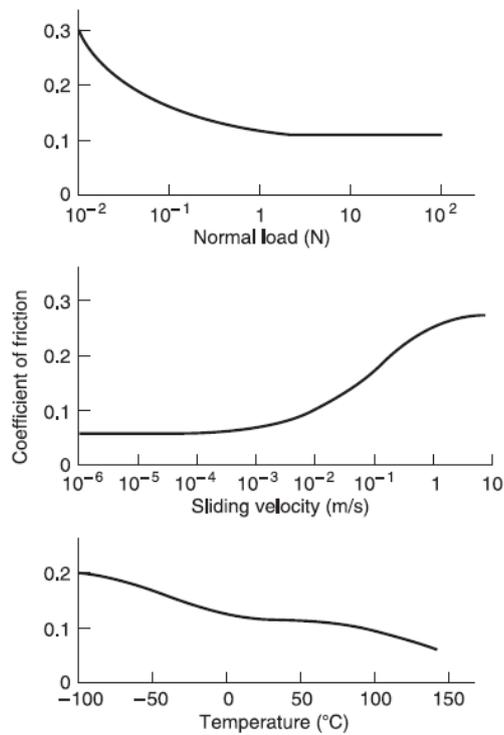
Il teflon puro, così come il teflon rinforzato, è anche impiegato come rivestimento su microstrutture porose ottenute mediante sinterizzazione dei metalli, ad esempio bronzo, al fine di sviluppare materiali con eccellenti proprietà tribologiche. Da ciò si crea un materiale composito con bronzo e polimeri con additivi (PTFE, PTFE+grafite, PTFE+piombo, PTFE+polimero ecc.) che vengono laminati e poi sinterizzati per creare un'unica struttura multistrato (76). Lo strato di PTFE rinforzato può essere realizzato anche attraverso un processo di *spray pulverization* (**Figura 52**) basato sulla rotazione, su un tavolo rotante, del substrato di bronzo, il quale viene ricoperto con teflon ed additivi, attraverso l'utilizzo di una pistola spray. Attraverso tale metodo, il materiale di rivestimento penetra anche all'interno dei pori dello strato inferiore. (76)



**Figura 52.** Spray pulverization del PTFE su tavolo rotante (76).

L'importanza delle caratteristiche tribologiche di un prodotto ha incentivato l'utilizzo di materiali polimerici puri, come il PTFE, per le loro proprietà di resistenza alla corrosione, resistenza alle vibrazioni, stabilità chimica, autolubrificazione, peso e costo ridotto. In **Figura 53** si illustrano le proprietà tribologiche del Politetrafluoroetilene in funzione del carico normale, della velocità di scorrimento e della temperatura. In particolare, si

evidenza come il coefficiente di attrito si riduce all'aumentare del carico e della temperatura, mentre aumenta con il crescere della velocità di scorrimento.



**Figura 53.** Influenza dell'intensità del carico normale, della velocità di scorrimento e della temperatura sul coefficiente di attrito (5).

Il ricorso ai materiali polimerici presenta anche dei limiti applicativi a causa della bassa conduttività termica, bassa durezza e basso modulo elastico rispetto ai materiali metallici. È necessario, quindi, sviluppare nuovi prodotti, i cosiddetti compositi, che siano caratterizzati da una matrice polimerica (PMC *polymer matrix composite*) e che siano in grado di ovviare a quei limiti definiti precedentemente conservando i benefici di stabilità termica ed inerzia chimica. Essendo materiali autolubrificanti (grazie alla costituzione di un film di trasferimento), la loro applicazione per la costituzione di cuscinetti non richiede la presenza di lubrificante liquido interposto tra la bronzina e l'albero in movimento. Ciò consente di ovviare alla problematica dello smaltimento di lubrificante con notevoli vantaggi da un punto di vista ambientale. In aggiunta a ciò, l'utilizzo di materiali polimerici consente di evitare il filtraggio del lubrificante, il quale potrebbe essere "inquinato" da detriti generati per usura della bronzina. Il filtraggio, infatti, ha lo svantaggio di non essere sempre eseguibile e di ridurre la vita del lubrificante riducendone le prestazioni.

I fattori principali che influenzano le proprietà tribologiche dei compositi polimerici sono (83):

- Carico applicato: a carichi elevati si verifica una forte usura caratterizzata da fratture e gravi deformazioni plastiche. A carichi bassi, l'usura si riduce con riduzione anche dell'attrito (83).

- Area di contatto: se il carico non può essere ridotto, è possibile ridurre lo stress a cui è sottoposto il materiale aumentando l'area di contatto. Tuttavia, se l'area di contatto è troppo elevata, parte del materiale tenderà ad accumularsi formando creste che vanno a causare maggiori sollecitazioni localizzate e maggiore adesione con aumento di usura ed attrito (83).
- Velocità di scorrimento: elevate velocità di scorrimento, generano un elevato attrito con conseguente aumento della temperatura e degradazione del polimero. Tuttavia, in alcuni casi, l'aumento di temperatura per attrito può determinare dei benefici per il processo di lubrificazione (83).  
Inoltre, lo sviluppo della pellicola di trasferimento richiede del tempo necessario per la riorganizzazione della catena molecolare per cui, se la velocità di scorrimento fosse molto elevata, queste catene non avrebbero il tempo di riorientarsi e si romperebbero portando alla produzione di particelle di usura (83).
- Topografia della controparte: se il materiale della controparte a contatto con il teflon fosse molto ruvido il composito potrebbe subire un processo di abrasione che potrebbe impedire la formazione della pellicola di trasferimento (83).
- Temperatura: per basse temperature, le proprietà di attrito ed usura dei polimeri non sono eccezionali in quanto essi perdono la capacità di rilassamento, cioè il movimento della loro catena molecolare principale non ha un grande grado di libertà per cui si ha una minor plasticità e quindi minor generazione di film autolubrificante. D'altro canto, anche le alte temperature potrebbero impattare negativamente sulle proprietà tribologiche di un polimero in quanto esse influenzano sia il legame tra la fase rinforzante e la matrice polimerica sia le proprietà lubrificanti di alcuni additivi che a determinate temperature potrebbero decomporsi. (83)

#### 4.2.4 Piombo.

Il piombo (Pb) è un elemento metallico di colore bianco bluastrato del gruppo 14 della tavola periodica (84) ed è un materiale morbido, malleabile, duttile, con bassa resistenza alla trazione, bassa conduttività elettrica ed alta resistenza alla corrosione (85).

Il Pb può costituire una fase dispersa all'interno di un materiale composito per cui esso può essere depositato, sottoforma di particelle, all'interno di una matrice di PTFE migliorando le proprietà lubrificanti del materiale. Infatti, dagli studi condotti da Zhang et al (86) sulle proprietà tribologiche del teflon rinforzato con particelle di Pb e del teflon rinforzato con Cu<sub>2</sub>O (ossido rameoso) si evidenziò come l'introduzione del piombo all'interno di una matrice di PTFE, posta su bronzo sinterizzato poroso, causi una maggiore riduzione del coefficiente di attrito all'aumentare del carico applicato rispetto sia al PTFE puro sia al PTFE+Cu<sub>2</sub>O (ossido rameoso) (**Figura 54**). Per spiegare ciò è importante comprendere il funzionamento di queste tipologie di cuscinetti: durante lo scorrimento iniziale, l'usura dello strato di PTFE fa sì che il bronzo non sia più coperto dallo strato plastico che fungeva da lubrificante e l'area di bronzo scoperta aumenta con il carico. In questa fase il film di trasferimento è molto sottile per cui il coefficiente di attrito è crescente con il carico. Con l'incremento del carico, la temperatura all'interfaccia aumenta con conseguente "spremitura", per dilatazione termica, del teflon contenuto nel bronzo poroso. Ciò causa aumento dello spessore della pellicola di trasferimento con costituzione di un contatto del

tipo PTFE-PTFE il quale offre il vantaggio di essere caratterizzato da un basso coefficiente di attrito (86). È possibile notare come il coefficiente di attrito del PTFE+Pb è minore del coefficiente di attrito del PTFE semplice quindi il contributo del piombo all'interno della matrice polimerica assume un ruolo molto importante nel migliorare le proprietà tribologiche del materiale e nel migliorare il contatto tra le parti mobili riducendone anche l'usura in quanto esso facilita l'adesione del film di trasferimento sulla controparte in acciaio (86).

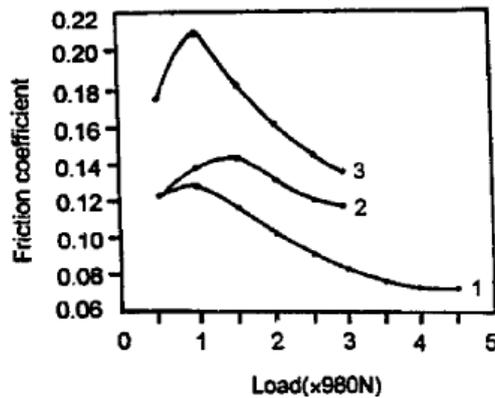


Figura 54. Coefficiente di attrito in funzione del carico normale per materiali multistrato:(1) acciaio-bronzo sinterizzato poroso-PTFE+Pb, (2) acciaio-bronzo sinterizzato poroso-PTFE, (3) acciaio-bronzo sinterizzato poroso-PTFE+ Cu<sub>2</sub>O (86).

### 4.3 METODOLOGIA STATISTICA.

Tutte le analisi statistiche effettuate sono state eseguite utilizzando come software *Minitab*<sup>®</sup> e *Matlab*<sup>®</sup>. Inoltre, tutti i test eseguiti, sono stati valutati considerando un livello di significatività  $\alpha=5\%$ .

#### 4.3.1 Test riguardanti la media con varianza della popolazione incognita.

Dato un campione casuale  $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$  di dimensione  $n$ , estratto da una popolazione avente distribuzione normale, si vuole sottoporre a test l'ipotesi di provenienza da una popolazione con media  $\mu=\mu_0$ , qualora la varianza della popolazione  $\sigma^2$  non sia nota. La statistica da utilizzare è la seguente (87):

$$T = \frac{\bar{X}_n - \mu_0}{S/\sqrt{n}}$$

4.1

$\bar{X}_n$  = media campionaria definita come  $\bar{X}_n = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ . È una variabile casuale la cui determinazione, ossia il valore assunto dalla variabile (87), coincide con  $\bar{x}_n$ .

$S$  = deviazione standard campionaria definita come  $S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X}_n)^2}{n-1}}$ . È una variabile casuale la cui determinazione coincide con  $s$ .

La statistica  $T$  segue la distribuzione  $t$  di Student con  $n-1$  gradi di libertà.

Per testare l'ipotesi nulla  $H_0: \mu = \mu_0$ , contro l'ipotesi alternativa  $H_A: \mu \neq \mu_0$ , occorre confrontare la statistica  $t_{calc} = \frac{\bar{x}_n - \mu_0}{s/\sqrt{n}}$  con  $t_{n-1, 1-\frac{\alpha}{2}}$ , ossia con quel quantile per cui l'area sottesa alla curva di densità di Student alla sua sinistra vale  $(1 - \frac{\alpha}{2})$ . L'  $\alpha$  è il livello di significatività, o errore di prima specie, ed è la probabilità di rifiutare l'ipotesi nulla quando essa in realtà è vera. (87)

Se  $|t_{calc}| > t_{n-1, 1-\frac{\alpha}{2}}$  si rifiuta l'ipotesi nulla  $H_0$ ; viceversa, non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla di uguaglianza delle medie per  $|t_{calc}| \leq t_{n-1, 1-\frac{\alpha}{2}}$ . (87)

Per valutare l'accettazione o meno di un'ipotesi nulla, è possibile ricorrere al p-value, il quale corrisponde alla più piccolo livello di significatività che conduca al rifiuto dell'ipotesi nulla  $H_0$ , ossia è il più piccolo valore di  $\alpha$  per il quale i dati osservati siano significativi (88). Quindi, qualora si avesse un  $p\text{-value} < \alpha$ , è necessario rifiutare l'ipotesi nulla.

#### 4.3.2 Test riguardanti la differenza tra due medie.

Si suppone di avere a disposizione due campioni casuali indipendenti,  $\{X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1n_1}\}$  di dimensione  $n_1$  e  $\{X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2n_2}\}$  di dimensione  $n_2$ , estratti entrambi da popolazioni normali con medie  $\mu_1$  e  $\mu_2$  e varianze  $\sigma_1^2$  e  $\sigma_2^2$  rispettivamente. Il miglior stimatore per le medie di entrambe le popolazioni è la media campionaria,  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$ , essendo uno stimatore corretto (o non distorto, ossia il suo valore atteso è uguale al parametro che deve stimare), efficiente (è lo stimatore che ha il più basso errore quadratico medio) e consistente in media quadratica (all'aumentare della dimensione del campione, l'errore quadratico medio dello stimatore tende a 0). (87)

Occorre testare l'ipotesi nulla  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$  contro l'ipotesi alternativa  $H_A: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$ . Il migliore stimatore della differenza tra le medie delle due popolazioni è  $\bar{X}_1 - \bar{X}_2$  con (87)

$$\bar{X}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} X_{1i}}{n_1} \tag{4.2}$$

$$\bar{X}_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} X_{2i}}{n_2} \tag{4.3}$$

A seconda delle informazioni disponibili relativamente alle varianze delle popolazioni da cui sono stati estratti i campioni, si possono avere tre casistiche differenti (87) caratterizzate da tre diverse procedure nell'esecuzione del test:

1. Varianze  $\sigma_1^2$  e  $\sigma_2^2$  note: in questo caso si utilizza la statistica  $z$  della normale.
2. Varianze  $\sigma_1^2$  e  $\sigma_2^2$  non note ma uguali: si utilizza la statistica  $t$  di Student.
3. Varianze  $\sigma_1^2$  e  $\sigma_2^2$  non note e non uguali: si utilizza la statistica  $t$  di Student.

La casistica 3. è quella utilizzata nell'esecuzione dei test statistici effettuati durante la fase sperimentale, per cui si riporta brevemente la metodologia utilizzata.

Dai dati campionari occorre calcolare la statistica (87):

$$T_v = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad 4.4$$

Con

$$S_1^2 = \sum_{i=1}^{n_1} \frac{(X_{1i} - \bar{X}_1)^2}{n_1 - 1} \quad 4.5$$

$$S_2^2 = \sum_{i=1}^{n_2} \frac{(X_{2i} - \bar{X}_2)^2}{n_2 - 1} \quad 4.6$$

$$v = \frac{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 + 1}} \quad 4.7$$

$v$  = gradi di libertà della statistica utilizzata (88).

$S_1^2$  = varianza campionaria del campione 1.

$S_2^2$  = varianza campionaria del campione 2.

Per effettuare il test occorre confrontare la statistica  $t_{calc}$ , calcolata con i dati empirici, con la quantità  $t_{v,1-\frac{\alpha}{2}}$ . Quest'ultima quantità è il quantile per cui l'area sottesa alla curva di densità di Student alla sua sinistra vale  $(1 - \frac{\alpha}{2})$ . (87)

Se  $|t_{calc}| > t_{v,1-\frac{\alpha}{2}}$  si rifiuta l'ipotesi nulla  $H_0$ ; viceversa, non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla di uguaglianza delle medie per  $|t_{calc}| \leq t_{v,1-\frac{\alpha}{2}}$ . (87)

### 4.3.3 Stima per intervalli della differenza tra due medie.

Un intervallo di fiducia per un generico parametro  $\Theta$  è un intervallo che include il vero valore del parametro con una prefissata probabilità chiamata livello di fiducia  $1 - \alpha$ . (87)

Definiti  $L_i$  ed  $L_s$  rispettivamente limite inferiore e limite superiore, l'intervallo di fiducia  $(L_i, L_s)$  è tale per cui (87):

$$\mathbb{P}[L_i < \theta \leq L_s] = 1 - \alpha$$

Nel caso del confronto tra due medie, sotto l'ipotesi che le varianze siano diverse tra loro (ipotesi alla base dei test effettuati nella fase sperimentale), l'intervallo di fiducia della differenza tra due medie è definito come (87):

$$(L_i, L_s) = \left( (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - t_{v,1-\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}, (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) + t_{v,1-\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} \right) \quad 4.8$$

dato un livello di significatività  $\alpha$ .

Con  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$  e  $S_1^2$  e  $S_2^2$  rispettivamente medie campionarie e varianze campionarie di due campioni di dimensioni  $n_1$  e  $n_2$  estratti da due popolazioni distribuite secondo una normale (87).

$t_{v,1-\frac{\alpha}{2}}$  è il quantile per cui l'area sottesa alla curva di densità di Student alla sua sinistra vale  $(1 - \frac{\alpha}{2})$ .

#### 4.3.4 Test di ipotesi sull'uguaglianza di due varianze.

Siano date due popolazioni distribuite normalmente con medie  $\mu_1$  e  $\mu_2$  e varianze  $\sigma_1^2$  e  $\sigma_2^2$  rispettivamente e siano  $S_1^2$  e  $S_2^2$  gli stimatori delle varianze di due campioni indipendenti  $\{X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1n_1}\}$  e  $\{X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2n_2}\}$  di dimensioni rispettivamente  $n_1$  e  $n_2$ . (87)

Si deve testare l'ipotesi nulla  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$  (coincidente con  $H_0: \sigma_1^2/\sigma_2^2 = 1$ ) contro l'ipotesi alternativa  $H_A: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ . Essendo un rapporto tra varianze, la statistica da utilizzare è la  $F$  di Fisher (87):

$$F = \frac{\frac{S_1^2}{\sigma_1^2}}{\frac{S_2^2}{\sigma_2^2}} \quad 4.9$$

con  $(n_1-1, n_2-1)$  gradi di libertà.

Sotto l'ipotesi nulla  $H_0: \sigma_1^2/\sigma_2^2 = 1$ , la statistica diventa

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad 4.10$$

Se  $F_{calc} < f_{n_1-1, n_2-1, \frac{\alpha}{2}}$ , oppure  $F_{calc} > f_{n_1-1, n_2-1, 1-\frac{\alpha}{2}}$ , rifiuto l'ipotesi nulla  $H_0$ , altrimenti non posso rifiutare l'ipotesi nulla di uguaglianza tra le varianze (87).  $f_{n_1-1, n_2-1, \frac{\alpha}{2}}$  e  $f_{n_1-1, n_2-1, 1-\frac{\alpha}{2}}$  sono i quantili per i quali l'area sottesa dalla densità di probabilità di Fisher alla loro sinistra vale rispettivamente  $\frac{\alpha}{2}$  e  $(1 - \frac{\alpha}{2})$  mentre  $F_{calc}$  è una determinazione della statistica  $F$  calcolata con i dati empirici.

#### 4.3.5 Stima per intervalli del rapporto tra due varianze (confronto tra due varianze).

Nel caso di confronto tra due varianze, l'intervallo di fiducia al livello  $1 - \alpha$  per il rapporto di varianze  $\sigma_1^2/\sigma_2^2 = 1$  è definito come (87):

$$(L_i, L_s) = \left( \frac{S_2^2}{S_1^2} f_{n_1-1, n_2-1, \frac{\alpha}{2}}, \frac{S_2^2}{S_1^2} f_{n_1-1, n_2-1, 1-\frac{\alpha}{2}} \right)$$

4.11

Con  $S_1^2$  e  $S_2^2$  varianze campionarie di due campioni di dimensioni  $n_1$  e  $n_2$  estratti da due popolazioni distribuite secondo una normale (87).  $f_{n_1-1, n_2-1, \alpha/2}$  e  $f_{n_1-1, n_2-1, 1-\alpha/2}$  sono i quantili per i quali l'area sottesa dalla densità di probabilità F alla loro sinistra vale rispettivamente  $\frac{\alpha}{2}$  e  $(1 - \frac{\alpha}{2})$ .

#### 4.3.6 Analisi della varianza (ANOVA).

Nel **Paragrafo 4.3.2** è stata descritta la procedura per valutare l'ipotesi di uguaglianza delle medie di due popolazioni ed in base a tale metodologia, qualora si avessero  $k$  popolazioni, ciascuna di dimensione  $n$ , e si dovesse testare l'ipotesi nulla  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$ , occorrerebbe effettuare  $k(k-1)/2$  test di uguaglianza delle medie, ossia si dovrebbero confrontare le medie di tutte le possibili coppie individuabili tra i  $k$  campioni (87). Si introduce così l'Analisi della varianza (ANOVA) il quale è uno strumento statistico, sviluppato da R.A. Fisher nel primo terzo del Novecento, che consente di effettuare in forma globale il test multiplo dell'ipotesi nulla  $H_0$  contro l'ipotesi alternativa che almeno una delle uguaglianze tra le medie non sia verificata. (87)

Nella fase sperimentale, l'ANOVA è stata effettuata per un solo fattore sotto controllo (la frequenza di oscillazione delle prove di indentazione Sinus mode) per cui si riporta brevemente la logica che sta alla base dell'analisi della varianza per un solo fattore sotto controllo (piani completamente casualizzati per un solo fattore controllato).

Per effettuare l'ANOVA occorre che siano verificati due requisiti (87):

- I dati relativi a ciascun gruppo  $i$ -esimo possono essere considerati come determinazioni delle variabili casuali indipendenti  $Y_i$ , con  $i=1, 2, \dots, k$ .
- La distribuzione delle variabili casuali  $Y_i$  deve essere seguire una normale con varianza  $\sigma^2$  comune per le  $k$  distribuzioni.

Il metodo ANOVA, si basa sulla scomposizione della varianza totale in due contributi di cui uno è aleatorio e un altro è associato alla variazione dovuta alle differenze reali dei dati.

Definita  $Y_{ij}$  come l'osservazione  $i$ -esima del campione  $j$ -esimo,  $\bar{Y}_{.j}$  media delle osservazioni del campione  $j$ -esimo,  $\bar{Y}_{..}$  media delle medie dei campioni, è possibile esprimere la variabilità in termini di somma di quadrati come (87):

$$SS_{TC} = SS_B + SS_w \tag{4.12}$$

$$SS_{TC} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (Y_{ij} - \bar{Y}_{..})^2 \tag{4.13}$$

$$SS_B = n \sum_{j=1}^k (\bar{Y}_{.j} - \bar{Y}_{..})^2 \tag{4.14}$$

$$SS_W = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (Y_{ij} - \bar{Y}_{\cdot j})^2 \quad 4.15$$

$$\bar{Y}_{\cdot j} = \sum_{i=1}^n Y_{ij} \quad 4.16$$

$$\bar{Y}_{\cdot\cdot} = \sum_{j=1}^k \bar{Y}_{\cdot j} \quad 4.17$$

$SS_{TC}$ =somma dei quadrati totali corretta per la media.

$SS_B$ =variabilità imputabile alla differenza tra le medie dei k campioni.

$SS_W$ =variabilità interna di ciascun gruppo (errore sperimentale).

Dividendo le Formule  $SS_B = n \sum_{j=1}^k (\bar{Y}_{\cdot j} - \bar{Y}_{\cdot\cdot})^2$

4.14 e  $SS_W = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k (Y_{ij} - \bar{Y}_{\cdot j})^2$

4.15 per i rispettivi gradi di libertà, è possibile ricavare i quadrati medi:

$$MS_B = \frac{SS_B}{k - 1} \quad 4.18$$

$$MS_W = \frac{SS_W}{k(n - 1)} \quad 4.19$$

La quantità  $MS_W$  fornisce una stima corretta della varianza comune  $\sigma^2$  della popolazione da cui sono stati estratti i k campioni, mentre  $MS_B$  fornisce una stima corretta della varianza comune  $\sigma^2$  solo se sia vera l'ipotesi nulla  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$  (87). Di conseguenza, per verificare se le medie tra i k gruppi siano uguali, occorre valutare l'uguaglianza dei quadrati medi precedentemente definiti utilizzando il test di uguaglianza delle varianze F di Fisher; infatti, la statistica  $F = \frac{MS_B}{MS_W}$  segue una distribuzione F di Fisher con k-1 e k(n-1) gradi di libertà (87).

Una volta calcolata la statistica  $F_{calc}$ , occorre confrontare questa con i quantili  $f_{k-1, k(n-1), \alpha/2}$  e  $f_{k-1, k(n-1), 1-\alpha/2}$  come definito nel **Paragrafo 4.3.4** e verificare se esista almeno una coppia di medie di due campioni diverse significativamente oppure se tutte le medie possano ritenersi coincidenti.

### 4.3.7 Regressione.

#### 4.3.7.1 Modelli statistici e regressione.

Qualora si voglia descrivere o fare previsioni su una grandezza  $Y$  (variabile dipendente o risposta) in termini di una o più grandezze  $X_1, X_2, \dots, X_p$  (variabili indipendenti o variabili esplicative o predittori) associate alla grandezza  $Y$ , si utilizza un modello statistico (**Formula 4.20**) caratterizzato da incertezza  $\varepsilon$  (variabile errore o errore casuale) relativa all'effettiva relazione esistente tra la variabile dipendente e le variabili indipendenti (87).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_p) + \varepsilon$$

4.20

Tale modello statistico è denominato "modello di regressione" e l'obiettivo è quello di stimare i parametri che definiscono la relazione tra  $Y$  e  $X_1, X_2, \dots, X_p$  a partire da  $n$  dati empirici  $(x_i, y_i)$ , con  $i=1, 2, \dots, n$ , e di individuare quali dei predittori (regressori) siano significativi, ossia quali grandezze impattano effettivamente sulla  $Y$ .

Sia  $\hat{Y} = g(X_1, X_2, \dots, X_p)$  lo stimatore del modello di regressione, è possibile definire sia l'intervallo di fiducia CI ( $L_i, L_s$ ) al livello  $1-\alpha$  per  $\hat{Y}_k$ , che considera la varianza dello stimatore  $\hat{Y}$  del valore medio previsto delle risposte dell'esperimento in  $x=x_k$  (87), sia l'intervallo di previsione IP ( $l_i, l_s$ ), che aggiunge, alla varianza dei valori medi previsti delle risposte, la dispersione dei valori singoli rispetto al valore medio (ossia la varianza comune) (87). Mentre l'IP si utilizza per prevedere il valore della risposta (il valore singolo di una distribuzione), il CI è utilizzato per prevedere il parametro  $Y$ .

Le differenze tra i valori osservati e i valori previsti dal modello prendono il nome di residui  $y_i - \hat{y}_i$  e tale quantità può essere scomposta in (87)

$$y_i - \hat{y}_i = (y_i - \bar{y}) - (\hat{y}_i - \bar{y})$$

da cui

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

4.21

$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 =$  devianza totale o somma dei quadrati corretti per la media ( $SS_{TC}$ ). È la variazione totale delle risposte osservate rispetto alla loro media. (87)

$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 =$  devianza della regressione o somma dei quadrati dovuti alla regressione ( $SS_{regr}$ ). È la variazione delle risposte previste mediante il modello rispetto alla media delle osservazioni. In realtà tale quantità dovrebbe essere calcolata come  $SS_{regr} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2$  ossia come somma dei quadrati delle deviazioni dei valori previsti rispetto alla loro media. (87)

$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 =$  devianza residua o somme dei quadrati dovuti ai residui ( $SS_{res}$  o  $SS_{exp}$ ). È una misura della variazione delle risposte osservate rispetto ai valori attraverso il modello. (87)

Una volta effettuata la regressione, occorre valutare la bontà dell'adattamento attraverso degli indici statistici, di cui i più importanti sono:

- Indice di determinazione multipla  $R^2$  (**Formula 4.22**): è definito come la frazione di variabilità totale dei dati sperimentali, rispetto al loro valore medio, spiegata dal modello di regressione (87).

$$R^2 = \frac{SS_{regr}}{SS_{TC}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

4.22

Esso è un indice normalizzato (il massimo valore che può assumere il numeratore è pari al denominatore) ed è compreso tra 0 ed 1.

Si possono individuare tre diverse casistiche limite dei valori assunti da  $R^2$ :

- $R^2=0$ : tutti i valori previsti coincidono con la media dei valori osservati per cui la regressione coincide con una retta parallela all'asse delle ascisse e non ha alcuna capacità interpretativa (87).
  - $R^2= 1$ : tutti i valori previsti coincidono con tutti i valori osservati, ossia  $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2=0$ . Ciò implica un perfetto fitting tra il modello e le osservazioni per cui è un caso ideale per un ricercatore (87).
  - $R^2=0/0$ : tutti le osservazioni e tutti i valori previsti assumono lo stesso valore, per cui sia i valori previsti sia quelli osservati si dispongono su una stessa retta (87).
- Errore quadratico medio  $RMSE$  (89): coincide con la deviazione standard dei residui:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - \hat{y}_i) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)]^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} = \sqrt{\frac{SS_{res}}{n}}$$

4.23

- Errore standard della regressione  $SER$  (89): simile all' $RMSE$  ma corretto per i gradi di libertà associati all' $SS_{res}$ :

$$SER = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p - 1}} = \sqrt{\frac{SS_{res}}{n - p - 1}}$$

4.24

con  $p$  corrispondente al numero di regressori.

L'obiettivo è quello di effettuare una regressione caratterizzata da valori di  $R^2$  elevati e bassi  $SER$ .

Essendo che l' $R^2$  aumenti all'aumentare del numero di predittori introdotti all'interno del modello indipendentemente dalla loro significatività, si ricorre all'utilizzo di un ulteriore indicatore statistico, chiamato " $R^2$  Adjusted", il quale esprime l'adeguatezza del modello regressivo considerando anche la numerosità di predittori utilizzati (87). Quest'ultimo indicatore si esprime secondo la formula (87):

$$R^2 \text{ Adjusted} = 1 - \frac{\left(\frac{SS_{res}}{n - k - 1}\right)}{\left(\frac{SS_{TC}}{n - 1}\right)}$$

4.25

Anch'esso, analogamente all' $R^2$ , può assumere valori compresi tra 0 ed 1 e deve essere preso in considerazione qualora si introducessero dei nuovi regressori in un modello per

spiegare la quota di variabilità spiegata, oppure qualora si volessero confrontare modelli con un numero diverso di predittori. (87)

#### 4.3.7.2 Analisi dei residui.

L'analisi dei residui è uno strumento molto importante per esaminare la bontà di adattamento di una regressione o di un ANOVA e *Minitab*<sup>®</sup> fornisce in output i seguenti *Residual Plots* che facilitano l'analisi:

- *Histogram*: è utilizzato per comprendere a grandi linee la forma della distribuzione di probabilità dei residui e la presenza di eventuali *outlier* (90).
- *Normal probability plot*: è utilizzato per verificare l'assunzione che i residui siano distribuiti secondo una normale (90).
- *Versus fits*: è utilizzato per verificare l'assunzione che i residui abbiano varianza costante (90).
- *Versus order*: è utilizzato per verificare l'assunzione che i residui non siano correlati tra loro e non presentino trend (90).

#### 4.3.8 Grafico di probabilità normale (*Normal Probability plot*).

Tipologia di grafico che consente di visualizzare poligoni di frequenza relativa cumulativi con una scala delle ordinate non lineare, tale da dar luogo ad un tracciato rettilineo qualora la caratteristica esaminata nel campione di riferimento si distribuisca secondo una normale; in tal caso l'ascissa e la pendenza media corrispondono ai parametri di media e varianza della distribuzione. (87)

Il grafico di probabilità lineare viene tracciato ordinando preliminarmente i dati  $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$  del campione di dimensione  $n$  e riportando questi sull'asse delle ascisse. Ad ogni  $X_i$  viene associata un'ordinata data dalla relazione  $Y_i = i/(n+1)$ . (87)

#### 4.3.9 De-convoluzione statistica di funzioni di probabilità.

Per definire la procedura di de-convoluzione di funzioni di probabilità, occorre innanzitutto introdurre il concetto di "convoluzione":

"date due funzioni di densità  $f$  e  $g$ , la loro convoluzione  $f * g$  è definita da

$$(f * g)(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(z - x)dx$$

4.26

La convoluzione è utilizzata per descrivere la funzione di densità di una somma di variabili casuali indipendenti" (91).

Di conseguenza, la de-convoluzione consiste nell'individuare, a partire da una funzione di densità iniziale, i parametri e la forma delle funzioni di densità la cui convoluzione genera la funzione di densità primaria.

## 4.4 METODOLOGIA SPERIMENTALE.

### 4.4.1 Setting parametri di prova e punto di primo contatto.

Prima di effettuare le diverse prove di indentazione finalizzate a definire le proprietà meccaniche del materiale, occorre innanzitutto settare i parametri da inserire preliminarmente all'esecuzione del test all'interno dell'*Indentation software* sviluppato da Anton Paar®. Il parametro principale da settare è la velocità di avvicinamento (*approach speed*) del penetratore al provino, la cui scelta è stata effettuata andando a valutare il punto di primo contatto rilevato automaticamente dal sensore di spostamento. Le prove effettuate per definire l'*approach speed* sono state eseguite tutte con un carico massimo predefinito, in quanto il punto di primo contatto non è influenzato dalle dimensioni della forza applicata sul provino ma dipende dalle condizioni della superficie del provino, dalla rigidità e dalla tensione superficiale del materiale (92).

#### 4.4.1.1 Punto di primo contatto (*zero point*).

Secondo la definizione riportata nella norma ISO 14577-1:2015 il punto di primo contatto coincide con il primo tocco del penetratore con la superficie del provino (35) e questo può essere individuato a partire da un set di dati di carico e profondità di indentazione attraverso due metodi diversi (35):

- Metodo 1: il punto di primo contatto viene definito attraverso l'estrapolazione di una funzione di potenza (con esponente  $m$  che può assumere valori compresi tra 1 e 2) a partire dalla curva di forza-profondità di indentazione. I dati su cui è effettuato il fitting della funzione di potenza devono assumere dei valori vincolati in un intervallo in cui il primo valore registrato deve essere associato ad un punto con carico inferiore al 2% del carico massimo, oppure con profondità inferiore al 5% della profondità massima di indentazione, mentre l'ultimo valore registrato non deve corrispondere ad un punto con profondità di indentazione superiore al 10% della profondità massima. Inoltre, i dati non devono contenere un cambiamento nella risposta all'indentazione come ad esempio un cedimento.
- Metodo 2: il punto di primo contatto coincide con quel punto in cui si registra l'aumento della forza o della rigidità di contatto.

#### 4.4.1.2 Setting parametri di prova per la testa MCT.

##### 4.4.1.2.1 Setting velocità di avvicinamento (*approach speed*).

La velocità di avvicinamento del penetratore al provino è stata individuata effettuando delle prove di indentazione quasi statiche con carico massimo  $F_{max}=500$  mN. Sulla base di alcune informazioni contenute all'interno del *Software Manual* del macchinario di indentazione (93) e sintetizzate in **Tabella 1**, sono stati selezionati sei diversi valori di *approach speed*:

- 4000 nm/min.
- 8000 nm/min.
- 16600 nm/min.
- 40000 nm/min.

- 60000 nm/min.
- 80000 nm/min.

I valori di velocità pari a 40000 nm/min e 80000 nm/min sono stati sottoposti ad analisi senza aver alcun riferimento presente in letteratura.

*Tabella 1. Valori di approach speed per le diverse scale di indentazione e valore standard (93).*

Testa penetratore	Approach speed	Fmax	Profondità di indentazione	Materiali
UNHT	1000 to 2000 nm/min	20 to 1000 $\mu$ N		Duri
NHT	1000 to 1500 nm/min	< 1000 mN		Duri
NHT	2000 nm/min	> 1000 mN		Duri
NHT	4000 nm/min			Morbidi
MHT	8000 or 16600 nm/min		100 $\mu$ m	Duri
MHT	16600 nm/min		1000 $\mu$ m	Duri
Valore standard	60000 nm/min			

Per ogni velocità di avvicinamento sono state effettuate 8 indentazioni di tipo *Standard*, ossia con tempo di carico, tempo di mantenimento e tempo di scarico coincidenti e con un valore pari a 30 s.

La scelta della velocità è stata effettuata valutando il punto di primo contatto secondo il Metodo 2 della norma ISO 14577-1:2015 descritto nel **Paragrafo 4.4.1.1**, ossia si sono analizzate le curve di forza-deformazione e si sono individuate le velocità per cui il punto di primo contatto era rilevato correttamente dalla macchina senza la necessità di intervenire manualmente per correggerlo.

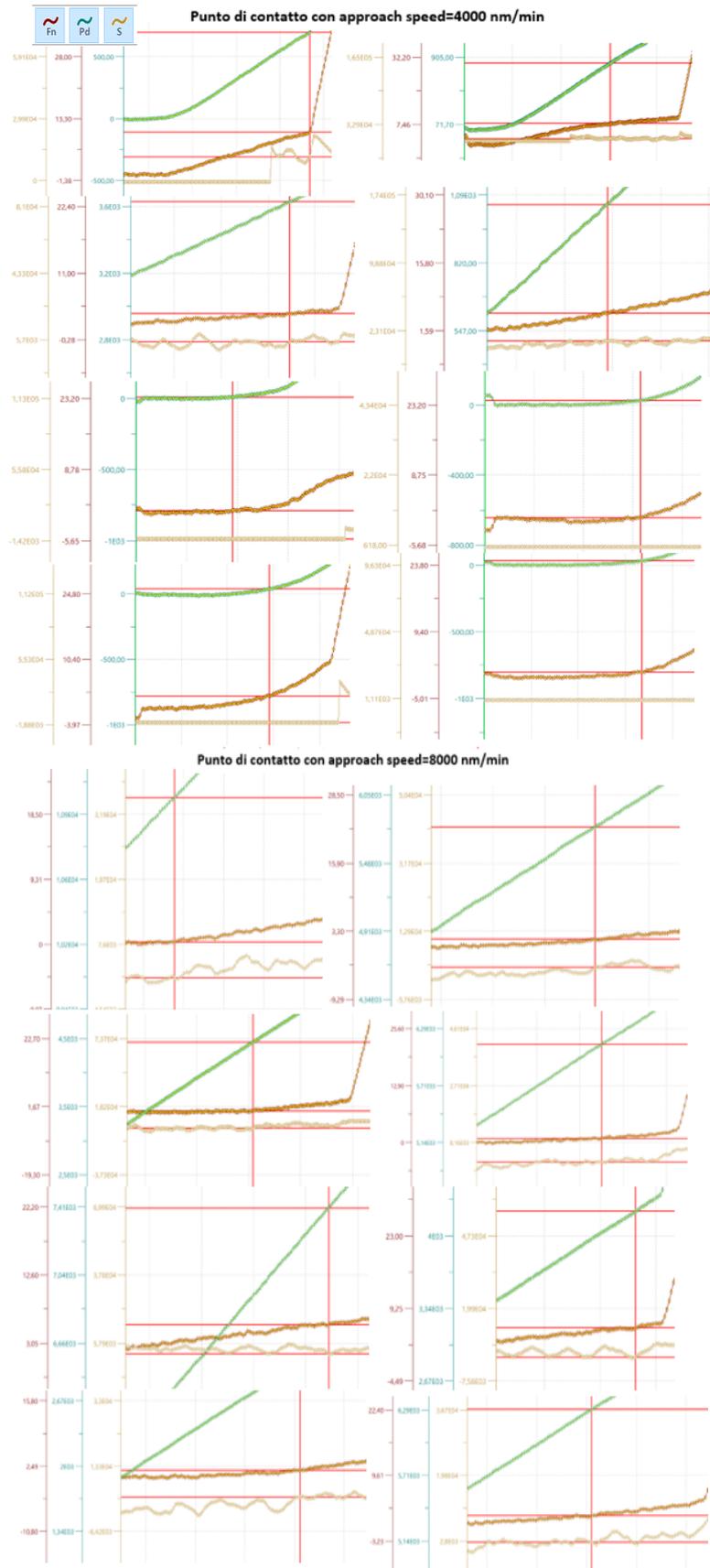
In **Figura 55**, **Figura 56** e **Figura 57** si riportano i punti di primo contatto individuati dal sensore di movimento del macchinario di indentazione per le diverse velocità di avvicinamento con le seguenti curve:

- $F_n$ = carico applicato in funzione del tempo. L'unità di misura è il millinewton (mN).
- $P_d$ = profondità di indentazione in funzione del tempo. L'unità di misura è il nanometro (nm).
- $S$ =rigidità di contatto in funzione del tempo. L'unità di misura è il millinewton per millimetro di profondità (mN/mm).

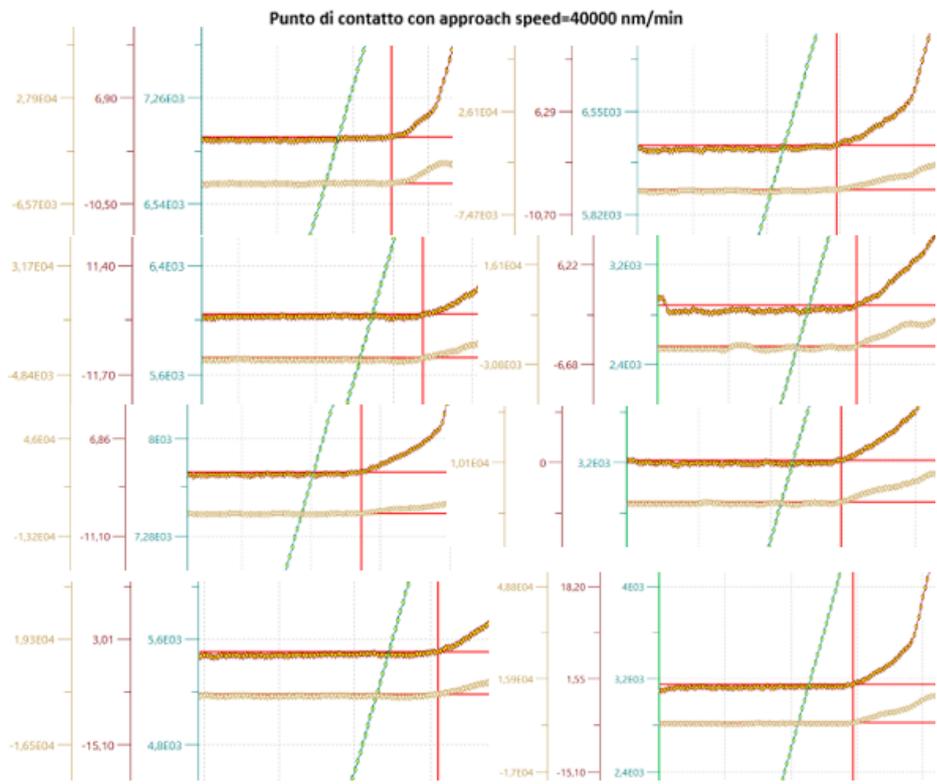
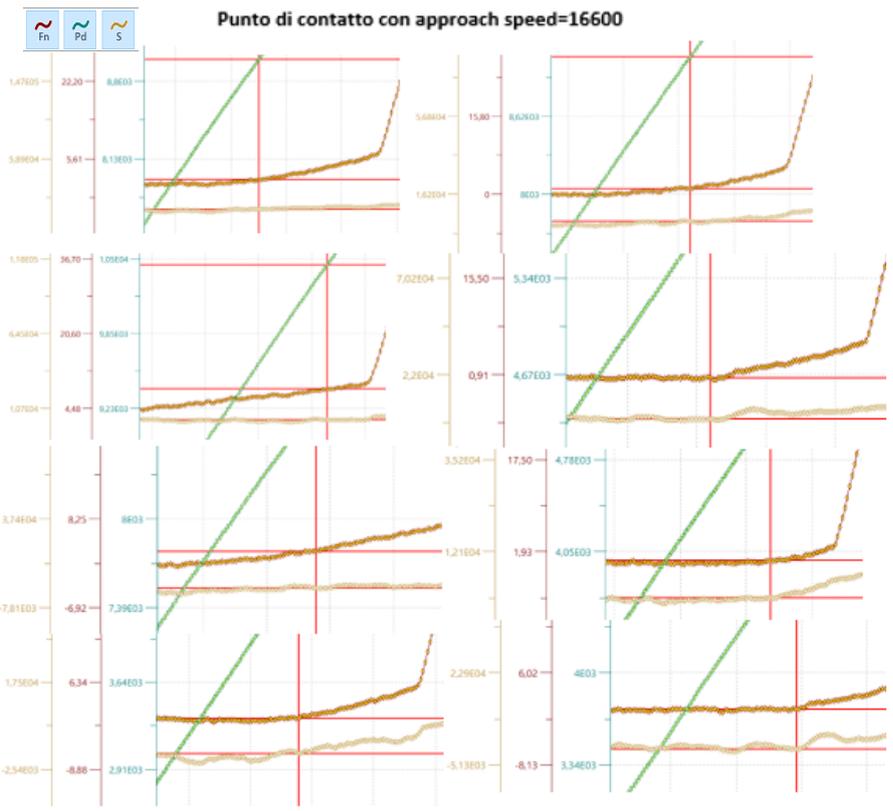
In particolare, si evidenzia come per valori di *approach speed* bassi (4000 nm/min e 8000 nm/min) il punto di primo contatto non venga individuato correttamente per la maggior parte delle indentazioni mentre già a partire dalla velocità di 16600 nm/min, per due indentazioni su otto eseguite, lo *zero point* è stato individuato correttamente.

Per velocità elevate (40000 nm/min, 60000 nm/min e 80000 nm/min), il sensore è stato in grado di selezionare il punto di primo contatto correttamente per tutte le otto indentazioni effettuate.

Di conseguenza, si è giunti alla conclusione che per effettuare le prove di indentazione con la testa MCT occorre utilizzare un'*approach speed* elevata; si è scelto di applicare una velocità di avvicinamento pari a 40000 nm/min evitando di utilizzare 60000 nm/min e 80000 nm/min in quanto, con tali valori, vi era il rischio di un "rimbalzo" del penetratore sul materiale dovuto ad un avvicinamento troppo rapido.



**Figura 55.** Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 4000 nm/min e 8000 nm/min.



**Figura 56.** Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 16600 nm/min e 40000 nm/min.

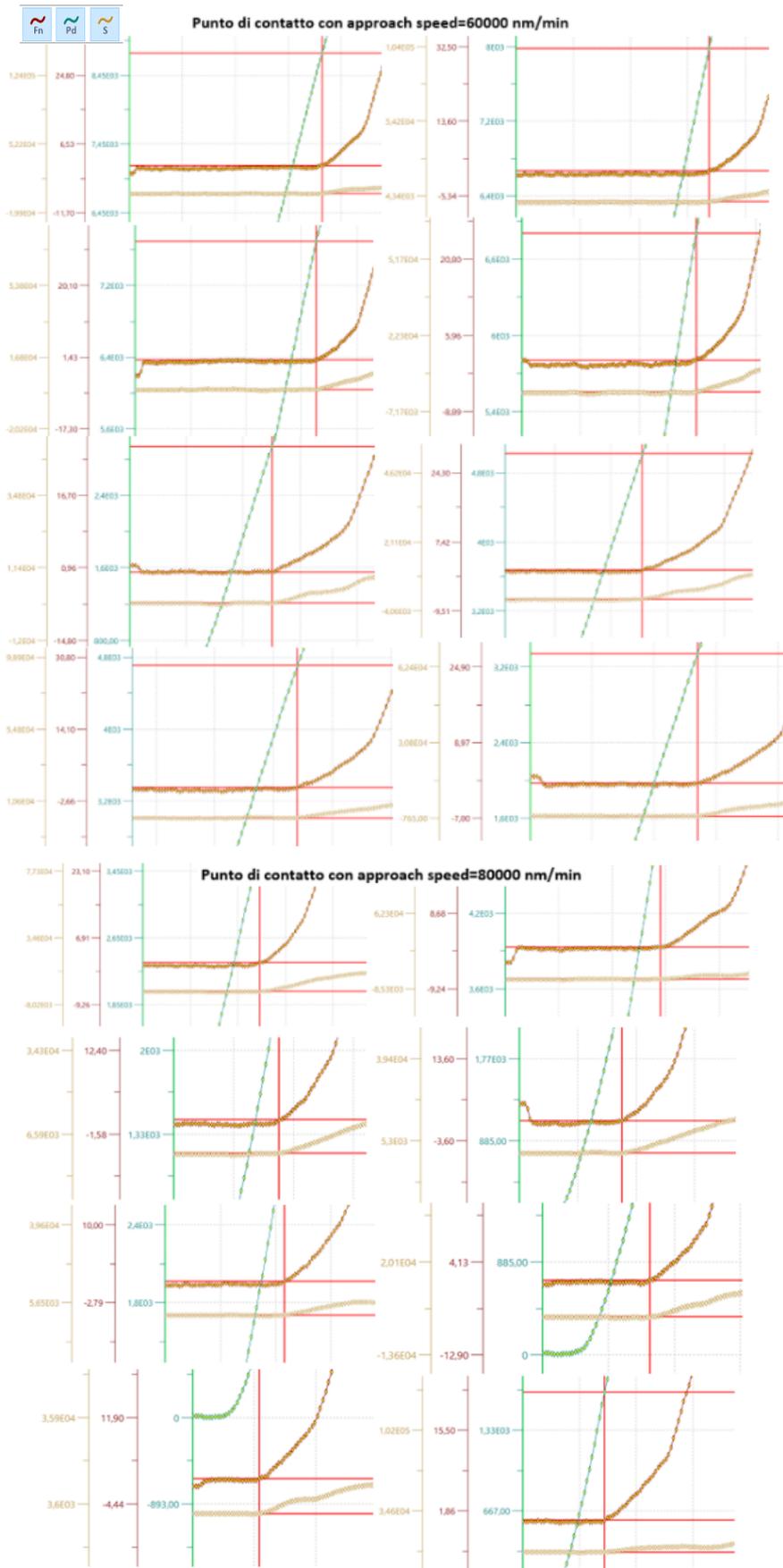


Figura 57. Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 60000 nm/min e 80000 nm/min.

#### 4.4.1.3 Setting parametri di prova per la testa NHT.

##### 4.4.1.3.1 Setting velocità di avvicinamento (*approach speed*).

L'approccio utilizzato per settare la velocità di avvicinamento dell'indentatore con testa nano NHT è analogo a quello utilizzato per la testa micro. Analogamente al caso MCT, sono state effettuate delle prove quasi statiche però con carico massimo  $F_{max}=80$  mN, rispettando cioè i vincoli imposti dalla norma ISO 14577-1:2015 e definiti nel **Paragrafo 2.3**. Oltre alle velocità di avvicinamento analizzate per la MCT (4000 nm/min, 8000 nm/min, 16600 nm/min, 40000 nm/min, 60000 nm/min, 80000 nm/min), sono state esaminate, come definito dal *Software Manual* del macchinario di indentazione (93), anche altre *approach speed* alternative (si veda **Tabella 1**):

- 1000 nm/min.
- 1500 nm/min.
- 2000 nm/min.

Analogamente a quanto visto per le prove effettuate con testa micro, anche per le prove eseguite con testa NHT, la scelta della velocità è stata effettuata valutando il punto di primo contatto secondo il Metodo 2 della norma ISO 14577-1:2015 descritto nel **Paragrafo 4.4.1.1**, ossia si sono analizzate le curve di forza-profondità di indentazione e si sono individuate le velocità per cui il punto di primo contatto risultasse rilevato correttamente dal sensore di spostamento senza la necessità di un intervento di correzione manuale.

In **Figura 58**, **Figura 59**, **Figura 60**, **Figura 61** e **Figura 62** si riportano i punti di primo contatto individuati dal sensore di movimento del macchinario di indentazione per le diverse velocità di avvicinamento con le seguenti curve:

- $F_n$ = carico applicato in funzione del tempo. L'unità di misura è il millinewton (mN).
- $P_d$ = profondità di indentazione in funzione del tempo. L'unità di misura è il nanometro (nm).
- $S$ =rigidità di contatto in funzione del tempo. L'unità di misura è il millinewton per millimetro di profondità (mN/mm).

Si evidenzia come per velocità basse, dai 1000 nm/min a 4000 nm/min, il macchinario sia in grado di individuare, nella maggior parte delle indentazioni, l'aumento del carico mentre la rigidità  $S$  risulti essere molto influenzata dalla velocità in quanto il suo andamento non è costante fino allo *zero point*. Ciò, quindi, causa l'esclusione di questi valori di *approach speed*. Al contrario, considerando le velocità superiori a 4000 nm/min si rileva una grande capacità del macchinario di individuare il punto di primo contatto con aumento del carico e della rigidità. È importante notare come per questi valori di *approach speed* la forza e la rigidità si mantengano costanti prima dello *zero point*.

Come conseguenza a tali analisi, è stata selezionata una velocità di avvicinamento di valore pari a 16600 nm/min.

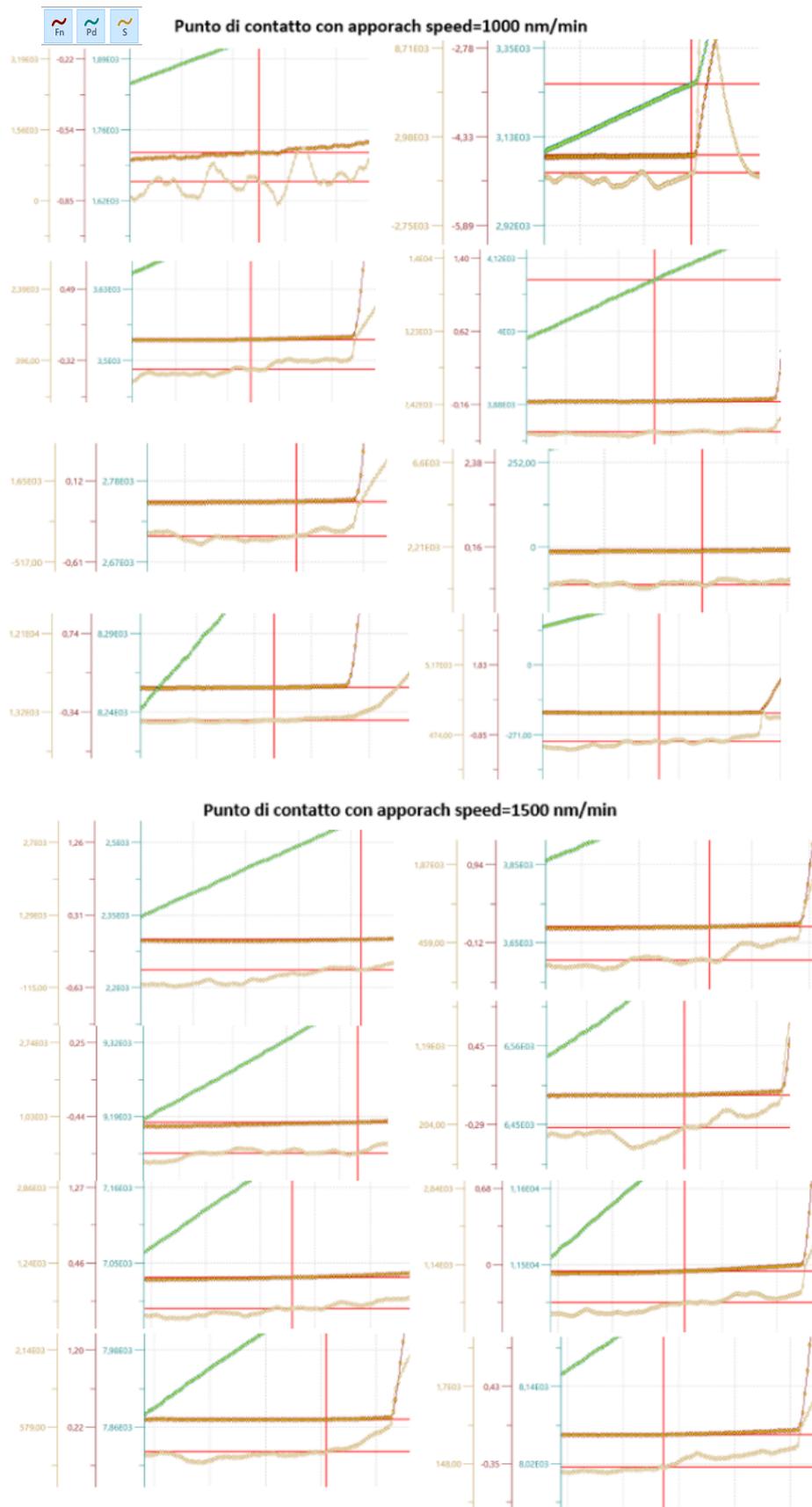
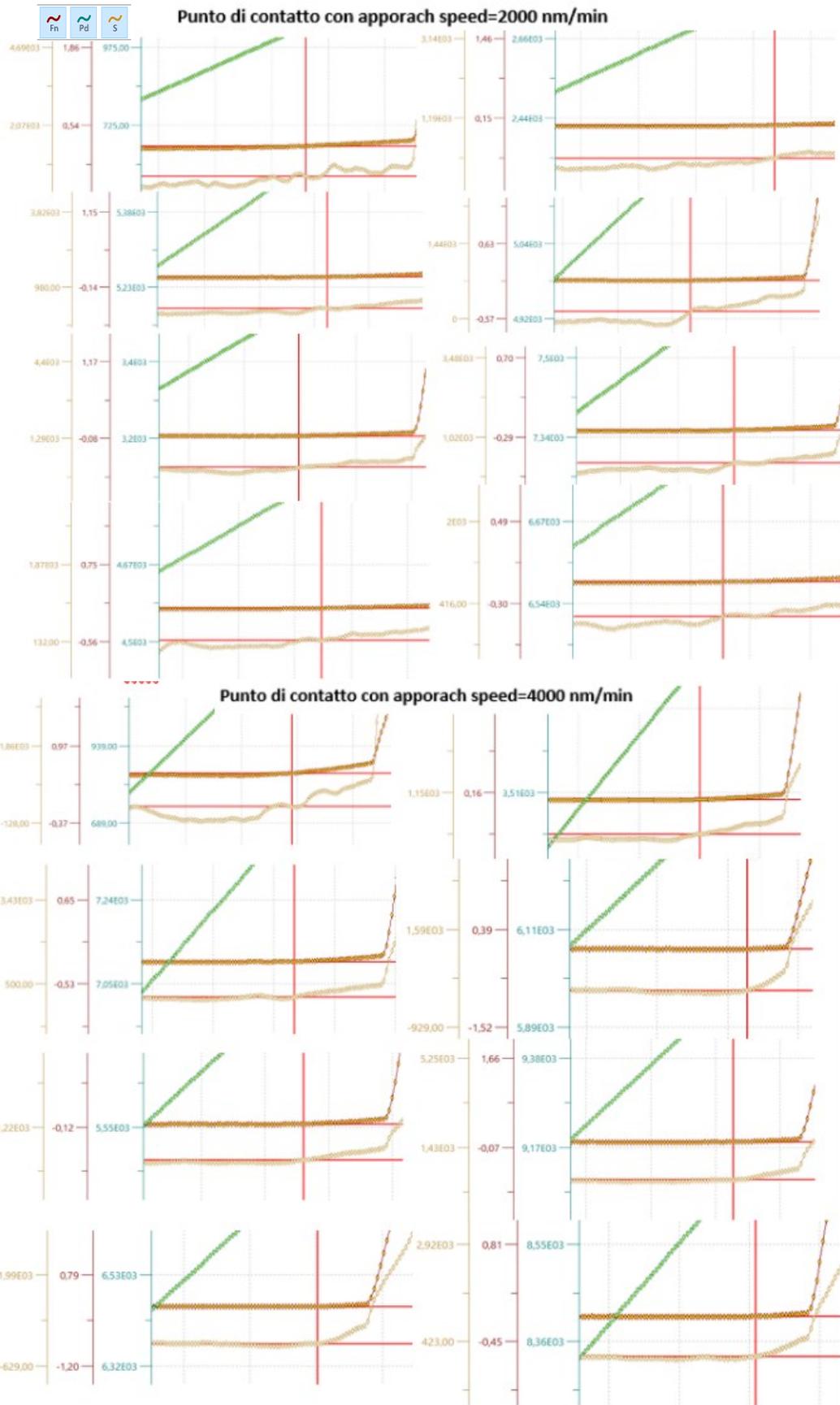


Figura 58. Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 1000 nm/min e 1500 nm/min.



*Figura 59. Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 2000 nm/min e 4000 nm/min.*

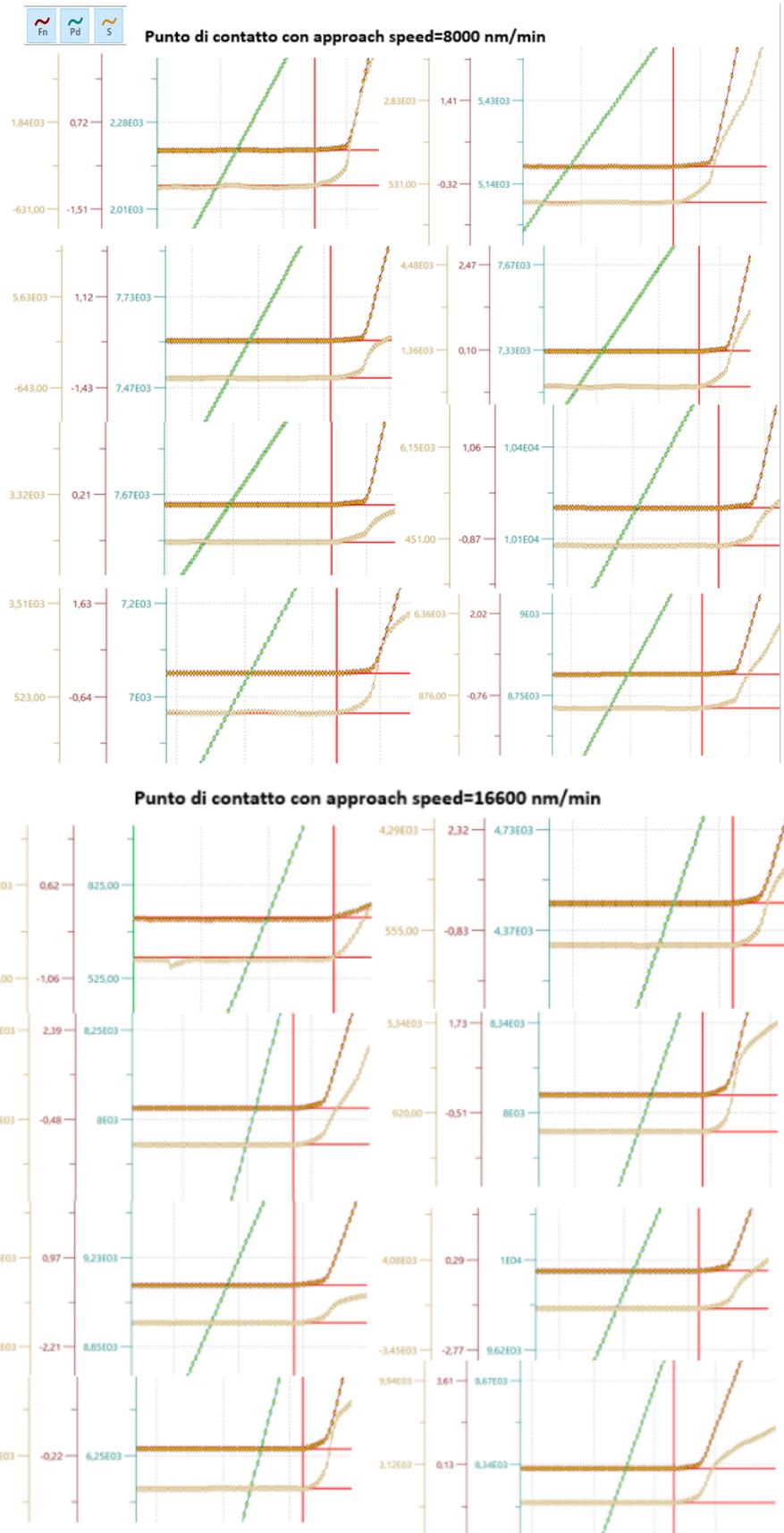


Figura 60. Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 8000 nm/min e 16600 nm/min.

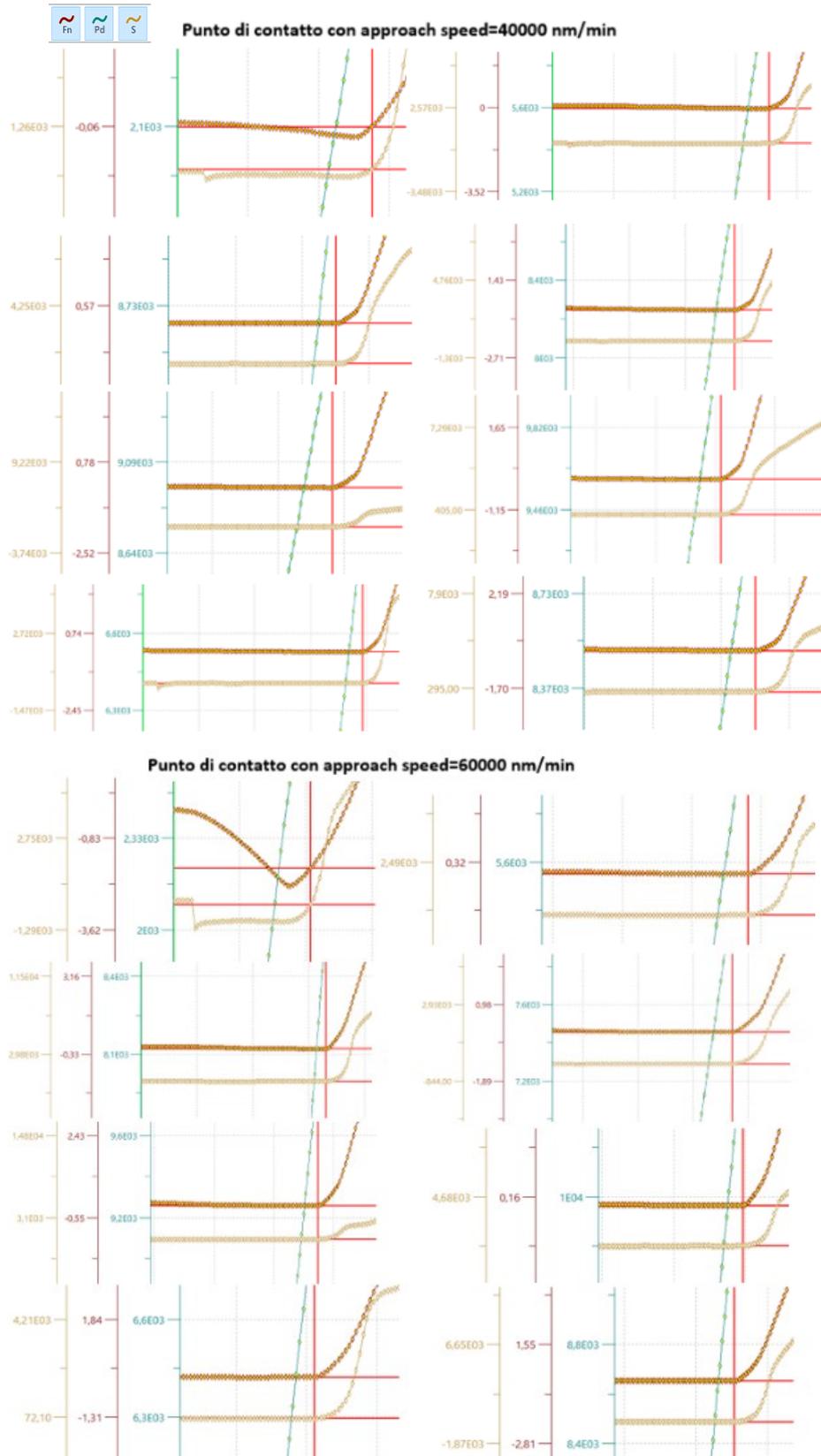


Figura 61. Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 40000 nm/min e 60000 nm/min.

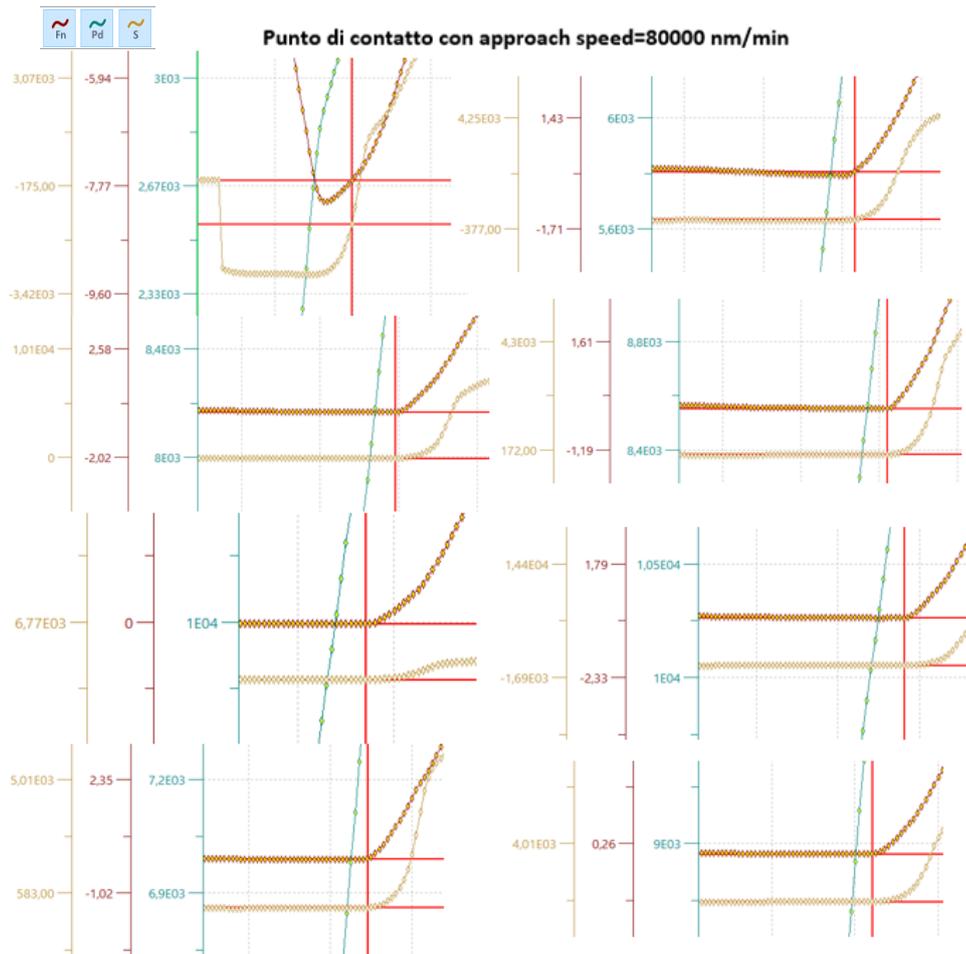


Figura 62. Punti di contatto individuati dal sensore di spostamento per velocità di avvicinamento pari a 80000 nm/min.

#### 4.4.1.3.2 Setting carico massimo $F_{max}$ .

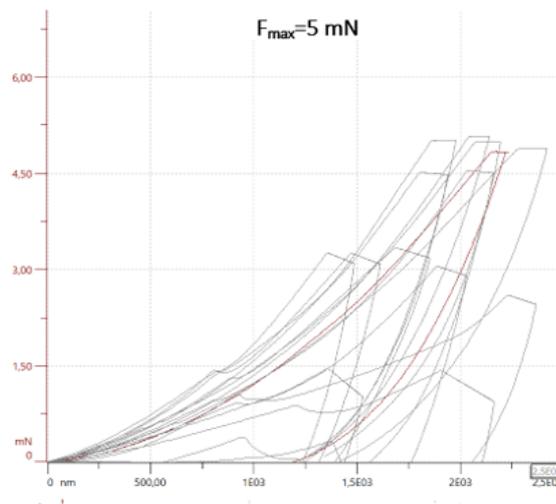
L'identificazione del carico massimo da applicare per le prove effettuate con la testa nano richiede la conoscenza preliminare dello spessore dello strato di PTFE con piombo in quanto è necessario andare ad individuare una  $F_{max}$  che determini, come richiesto dalla norma ISO 14577-4:2016, una profondità massima di indentazione che non ecceda il 10% dello spessore dello strato superficiale sottoposto ad analisi (37).

La scelta del carico massimo da applicare è stata effettuata tra 2 alternative diverse: 5 mN e 10 mN. In particolare, sono state effettuate 25 indentazioni per ogni valore di  $F_{max}$  ed in prima battuta si sono analizzate le curve di carico-profondità di indentazione da un punto di vista qualitativo andando ad individuare con quale carico le curve ottenute non presentino delle deviazioni da quello che è l'andamento medio.

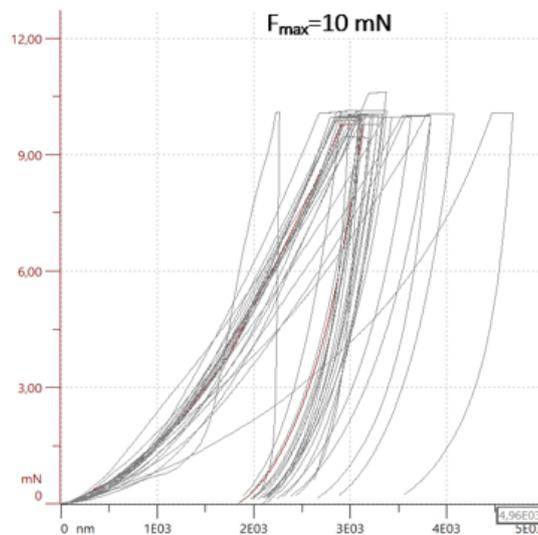
In **Figura 63** e **Figura 64** si riportano le curve registrate durante le diverse prove di indentazione evidenziando come per le prove con  $F_{max}=5$  mN e solamente 3 indentazioni raggiungono il carico massimo, mentre le restanti curve mostrano uno slittamento (esempio in **Figura 65**) durante la fase di carico che compromette l'intero test. Le indentazioni effettuate con  $F_{max}=10$  mN, rilevano 4 *outlier* associati a slittamento del penetratore durante la fase di carico, ad  $h_{max}$  elevato rispetto alla media, ad un carico

massimo registrato superiore al carico settato, ad una fase di carico con “gomito” (aumento improvviso dell’inclinazione della curva illustrato in **Figura 66**). In **Figura 66** si rileva come questa curva con inclinazione molto elevata e bassa profondità di indentazione massima sia associata ad un’indentazione che ha fornito in output valori di modulo di indentazione e di durezza molto elevati, il che potrebbe far supporre la presenza di particelle di bronzo poste a basse profondità.

Di conseguenza, come carico applicato per l’analisi nano è stato scelto  $F_{max}=10$  mN corrispondente anche al carico minimo raccomandato per l’esecuzione dei test *Sinus mode* (si veda **Paragrafo 2.4.3**).



**Figura 63.** Curve carico-profondità di indentazione con  $F_{max}=5$  mN.



**Figura 64.** Curve carico-profondità di indentazione con  $F_{max}=10$  mN.

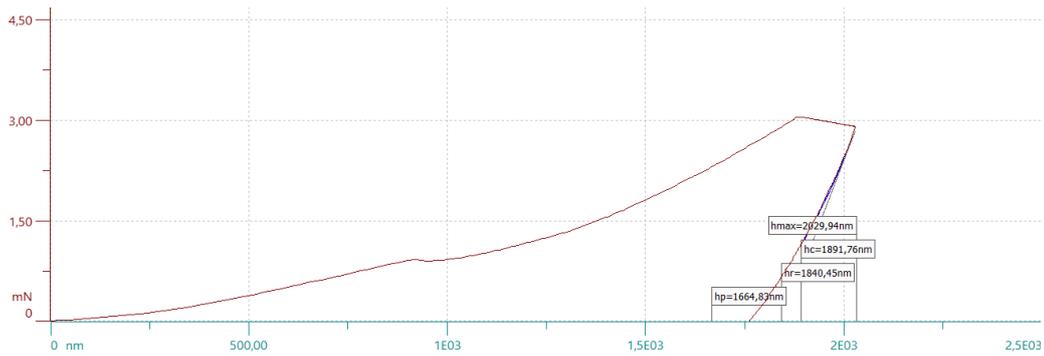


Figura 65. Curva carico-profondità di indentazione con slittamento del penetratore durante la fase di carico.

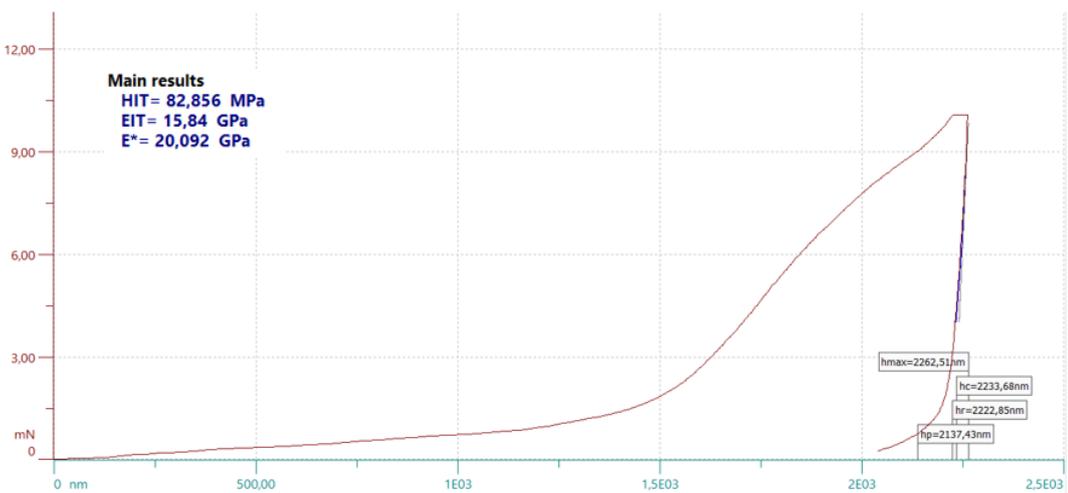


Figura 66. Curva carico-profondità di indentazione con "gomito" durante la fase di carico.

#### 4.4.1.3.3 Setting frequenza di oscillazione (*Sinus frequency*).

Un parametro da stabilire prima di effettuare un test di indentazione *Sinus mode* è la frequenza di oscillazione  $f$  (*Sinus frequency*) della forza durante il mantenimento, ossia il numero di oscillazioni che si effettuano nell'unità di tempo:

$$f = \frac{1}{P}$$

4.27

$P$ =periodo, ossia il tempo necessario per completare un'oscillazione.

Si è scelto di andare ad analizzare l'impatto della frequenza di oscillazione sulle caratteristiche viscoelastiche del materiale andando a definire le seguenti *Sinus frequency*:

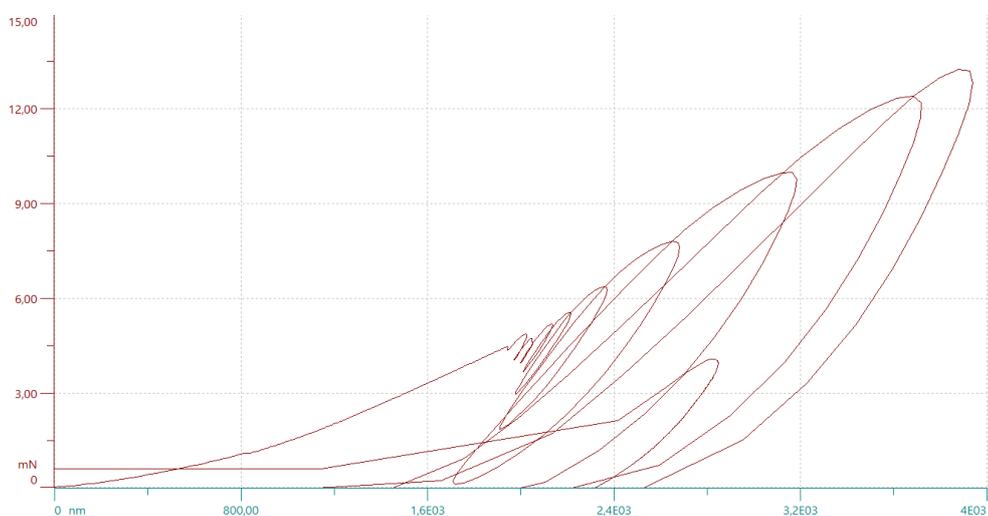
- 0,5 Hz.
- 1 Hz.
- 2 Hz.
- 3 Hz.

- 5 Hz.

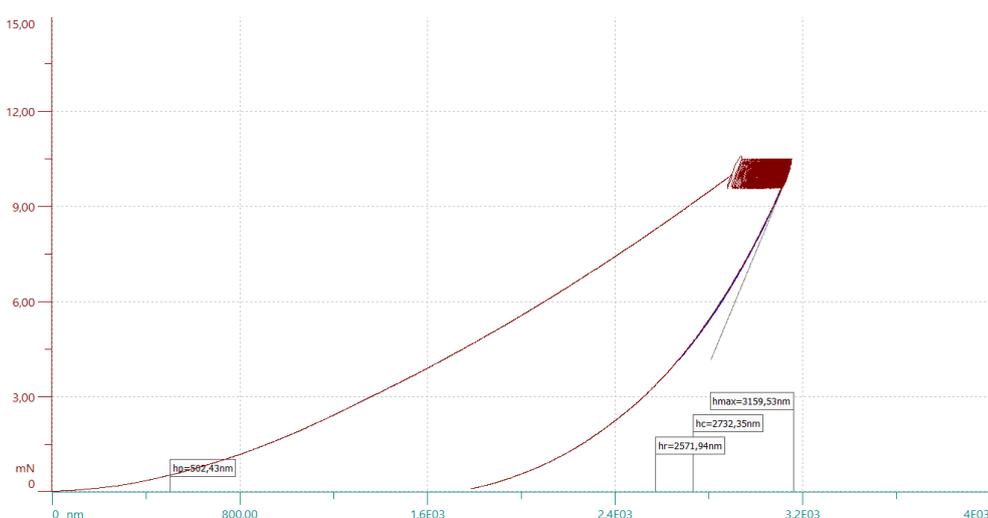
Fissato il carico massimo pari a 10 mN, sono state effettuate 8 indentazioni per ogni valore di frequenza precedentemente stabilito ed è stata eseguita una valutazione qualitativa delle curve al fine di individuare quale frequenza escludere dall'analisi.

La valutazione qualitativa della curva segue gli stessi principi considerati per il setting della  $F_{max}$  avvenuto nel **Paragrafo 4.4.1.3.2** escludendo, di conseguenza, l'alternativa di 0,5 Hz. Infatti, tutte le 8 indentazione eseguite con frequenza di 0,5 Hz mostrano un andamento anomalo (**Figura 67**) con una fase di *holding* priva di oscillazione sinusoidale e con una forma irregolare dovuta all'incapacità del sensore del macchinario di seguire delle oscillazioni di dimensioni così piccole.

In **Figura 68** si riporta invece un esempio di curva di carico-profondità di indentazione *Sinus mode* sul mantenimento caratterizzata da un corretto andamento.



**Figura 67.** Curva carico-profondità di indentazione con frequenza di oscillazione pari a 0,5 Hz.



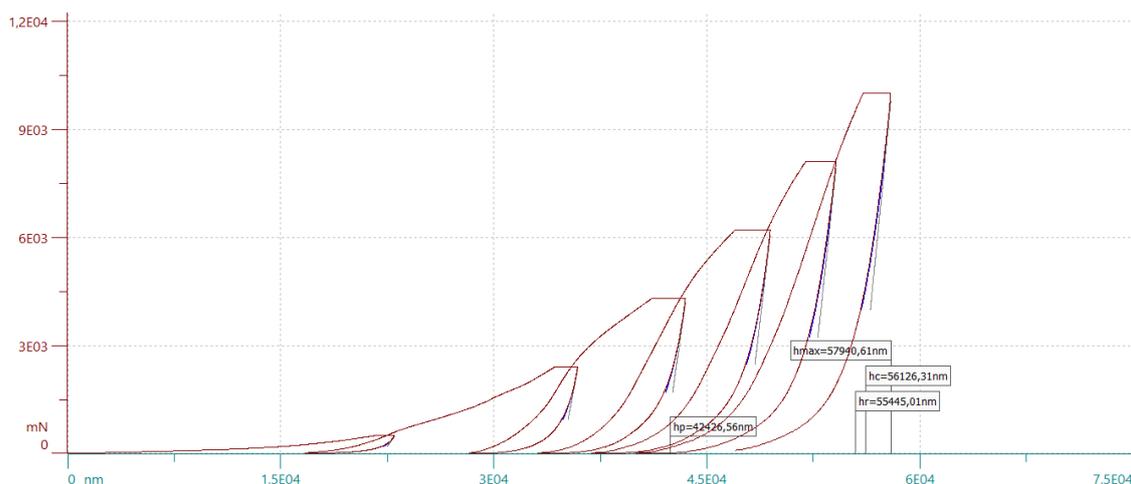
**Figura 68.** Curva di carico-profondità di indentazione *Sinus mode* sul mantenimento con andamento corretto.

## Capitolo 5 : PROCESSO SPERIMENTALE E RISULTATI.

### 5.1 PROVE EFFETTUATE CON TESTA MCT.

#### 5.1.1 Anomalia curva CMC.

Prima di passare all'effettiva analisi delle caratteristiche meccaniche del materiale, è stata presa in esame un'anomalia che si osserva durante l'esecuzione di prove di indentazione *Continuous Multicycle mode*. In **Figura 69** si riporta una curva carico-profondità di indentazione associata ad una prova CMC ed è possibile notare come durante ogni ciclo di carico la curva evidenzi una "gobba" caratterizzata da un improvviso aumento del carico.



**Figura 69.** Anomalia della curva carico-profondità di indentazione nel caso di prove CMC.

Di conseguenza, occorre verificare quale fattore possa determinare tale forma della curva e se tale fenomeno influisca sulle grandezze  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$ .

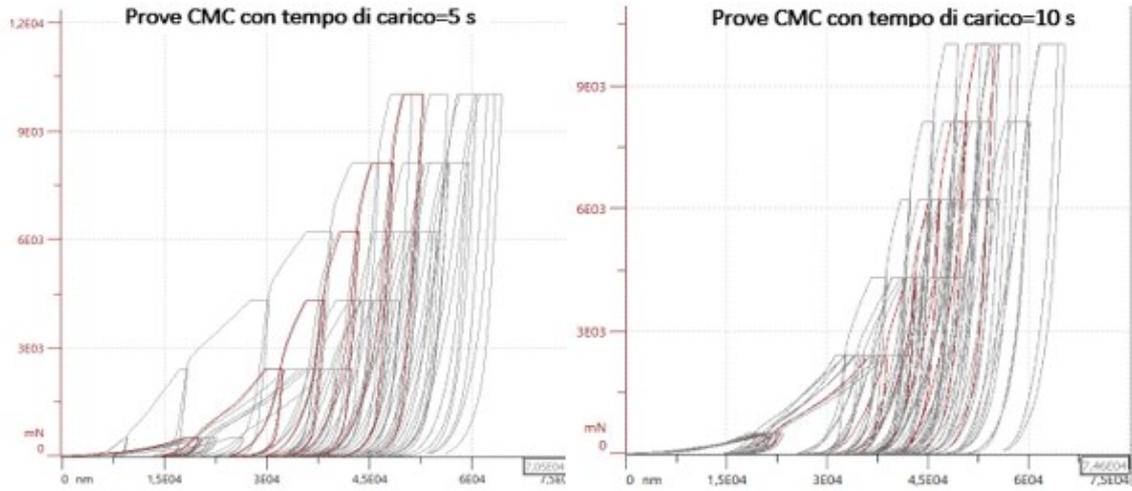
Il tempo di carico, ossia il tempo necessario per raggiungere il carico massimo, è stato il fattore sottoposto ad analisi e sono stati esaminati sette diversi valori di tempi di carico:

- 5 s.
- 10 s.
- 20 s.
- 30 s.
- 40 s.
- 50 s.
- 60 s.

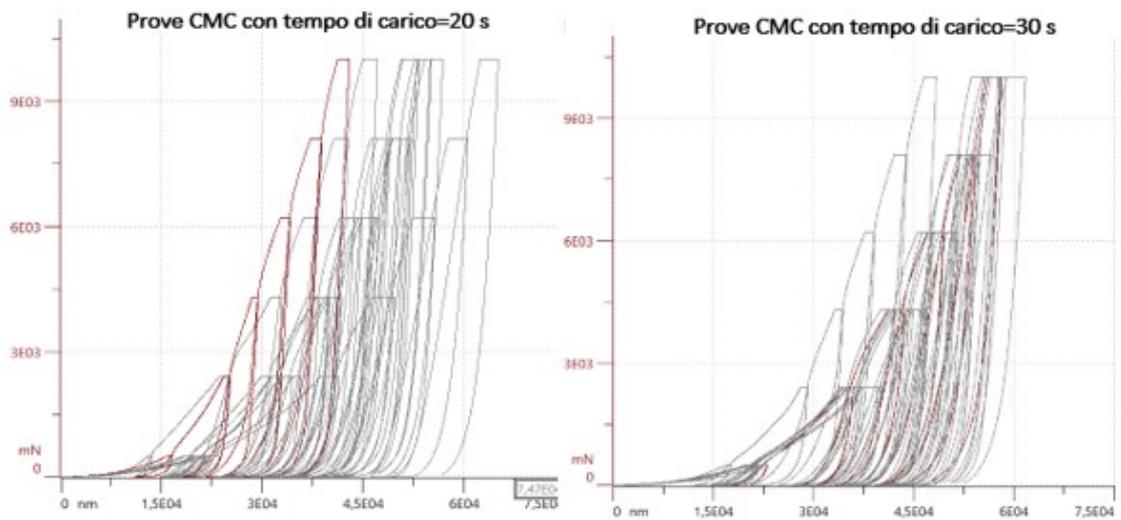
In particolare, per ogni tempo di carico precedentemente definito, sono state effettuate 8 indentazioni CMC, con i seguenti parametri:

- *First load*=500 mN.
- *Max load*=10000 mN.
- $n_{cicli}$ =8.
- *approach speed*=40000 nm/min (si veda **Paragrafo 4.4.1.3.1**).
- Tempo di mantenimento=30 s.
- Tempo di scarico=30 s.

Le diverse curve ottenute sono riportate in **Figura 70**, **Figura 71** e **Figura 72** e si evidenzia come le modifiche del tempo di carico non correggano l'anomalia in quanto, al variare di tale fattore, la forma della curva non cambia.



*Figura 70. Curve carico-profondità di indentazione per tempi di carico pari a 5 s e 10 s.*



*Figura 71. Curve carico-profondità di indentazione per tempi di carico pari a 20 s e 30 s.*

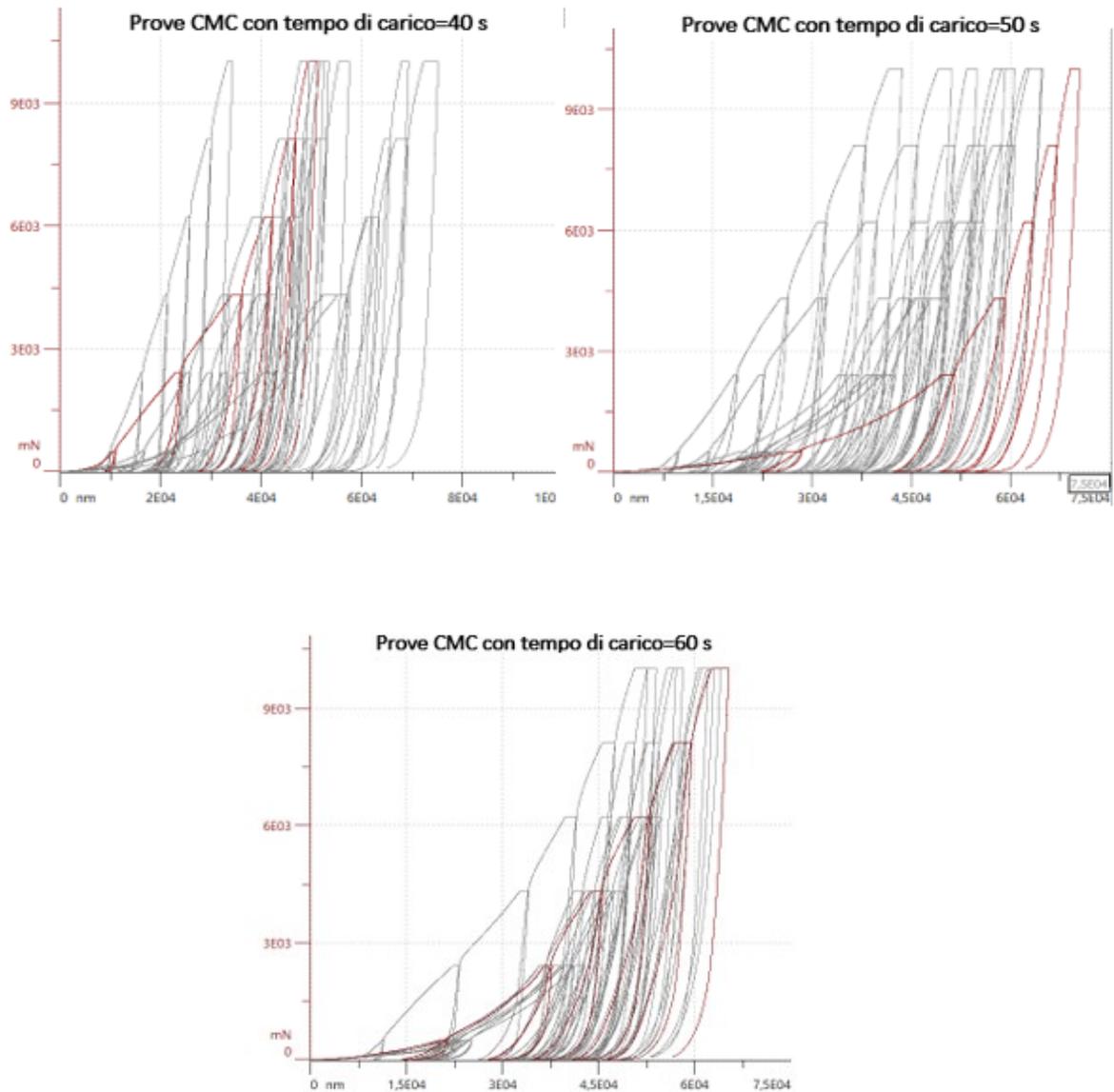


Figura 72. Curve carico-profondità di indentazione per tempi di carico pari a 40 s, 50 s e 60 s.

Occorre di conseguenza valutare se tale andamento delle curve dipenda semplicemente dalla tipologia di test di indentazione effettuata, ossia dal *CMC mode*, e ciò lo si fa andando a verificare se la scelta del *Continuous Multicycle* influenzi le grandezze di modulo di indentazione e di durezza individuate per ogni ciclo di indentazione e se queste siano significativamente diverse dalle analoghe grandezze meccaniche misurate però con prove quasi statiche (*Standard mode*) in cui il carico massimo coincide con i carichi massimi associati ai diversi cicli della CMC. Poiché le prove quasi statiche sono caratterizzate da un tempo di carico di 30 s, è poiché si è precedentemente dimostrato che il tempo di carico non impatti sulle curve CMC, al fine di effettuare il confronto tra le due tipologie di prove, sono state scelte le grandezze calcolate con tempo di carico di 30 s tra i diversi output ottenuti attraverso il *Continuous Multicycle*.

Avendo definito  $n_{cicli}=8$ , l'intervallo di forze (500 mN, 10000 mN) è stato diviso in 8 parti andando ad individuare 8 carichi massimi  $F_{max}$ :

- 500 mN.
- 2400 mN.
- 4300 mN.
- 6200 mN.
- 8100 mN.
- 10000 mN.

Di conseguenza, per ogni carico massimo individuato, sono state effettuate 8 indentazioni quasi statiche con l'obiettivo di ottenere in output i valori di  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$ . L'obiettivo è quello di valutare se le grandezze ottenute differiscano significativamente a parità di carico massimo applicato tra le misure ottenute con le prove CMC e quelle ottenute con le prove *Standard*. Di conseguenza occorre effettuare il test di ipotesi di uguaglianza delle varianze e delle medie dei moduli di indentazioni e delle durezza per le due tipologie di prove effettuate a parità di carico attraverso il ricorso del software *Minitab*®.

Dagli output riportati in **A.1** e **A.1A.2 (Appendice A)** si evidenzia come le varianze delle grandezze  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  misurate con le prove quasi statiche e misurate con le prove CMC non differiscono significativamente in quanto la  $F$  calcolata, con gradi di libertà pari a 7 e 7 (avendo due campioni con 8 osservazioni ciascuno), ha associato un p-value > 0,05 per cui non si può rifiutare l'ipotesi nulla di uguaglianza delle varianze. Anche dall'analisi degli intervalli di confidenza, si vede come il valore  $\sigma_1^2/\sigma_2^2 = 1$  è incluso all'interno dell'intervallo di confidenza calcolato per ogni test effettuato.

Per quanto riguarda il confronto tra le medie, gli output in **A.1** e **A.1A.2 (Appendice A)** evidenziano come per i valori medi di  $H_{IT}$  non si possa rifiutare l'ipotesi nulla di uguaglianza mentre per la grandezza  $E_{IT}$  si rileva una differenza significativa al 5% per una  $F_{max}=6200$  mN in quanto il p-value è pari a  $0,049 < 0,05$ . Questa differenza significativa, in realtà, non è stata reputata particolarmente rilevante in quanto per tutti gli altri test è stata accettata l'ipotesi nulla di uguaglianza delle medie, sia per il modulo di indentazione sia per la durezza.

Di conseguenza è possibile affermare che l'andamento anomalo delle curve CMC sia dovuto semplicemente alla tipologia di test indentazione senza che questa influenzi significativamente la misurazione delle proprietà meccaniche del materiale.

### 5.1.2 Test di indentazione CMC con ECR.

L'obiettivo di questa fase è studiare l'evoluzione del modulo di indentazione  $E_{IT}$ , della durezza  $H_{IT}$  e della resistenza  $R$  in funzione della profondità. Inoltre, dall'analisi della resistenza, attraverso la regressione e la de-convoluzione, occorre individuare lo spessore dello strato di PTFE rinforzato con particelle di piombo, al fine poi di effettuare un'analisi, a livello nano, di questo primo strato.

#### 5.1.2.1 Raccolta dei dati e identificazione degli outlier.

La raccolta dei dati sperimentali è avvenuta attraverso l'esecuzione di prove CMC associate all'ECR in modo tale da rilevare, oltre le grandezze di modulo di indentazione  $E_{IT}$  e di durezza  $H_{IT}$ , anche i valori di resistenza elettrica  $R$  in funzione della profondità. In particolare, la tecnologia ECR è stata impiegata per valutare la profondità a cui si è rilevata

una discontinuità nella resistenza, ossia una caduta di resistenza associata ad una transizione dallo strato isolante di PTFE, con valore di resistenza molto elevato, allo strato conduttivo di bronzo caratterizzato da un valore di resistenza più basso.

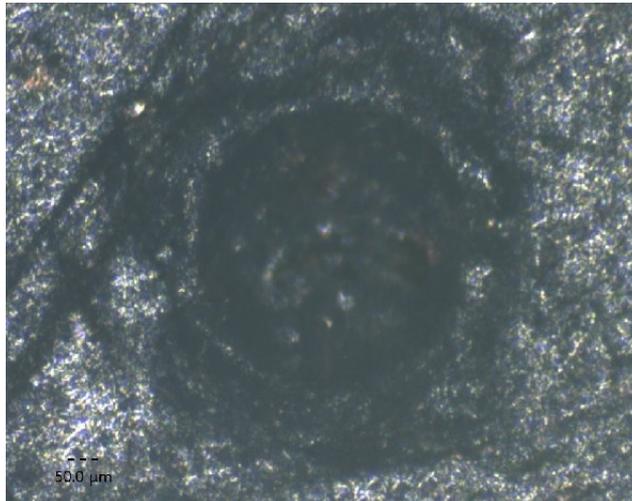
La tecnologia ECR è stata applicata esclusivamente per la caratterizzazione a livello micro (MCT) del materiale in quanto la testa NHT non è dotata di un penetratore conduttivo che consentisse l'applicazione di correnti elettriche.

L'analisi effettuata attraverso test *Continuous Multicycle mode* è stata suddivisa in tre tranche di indentazioni:

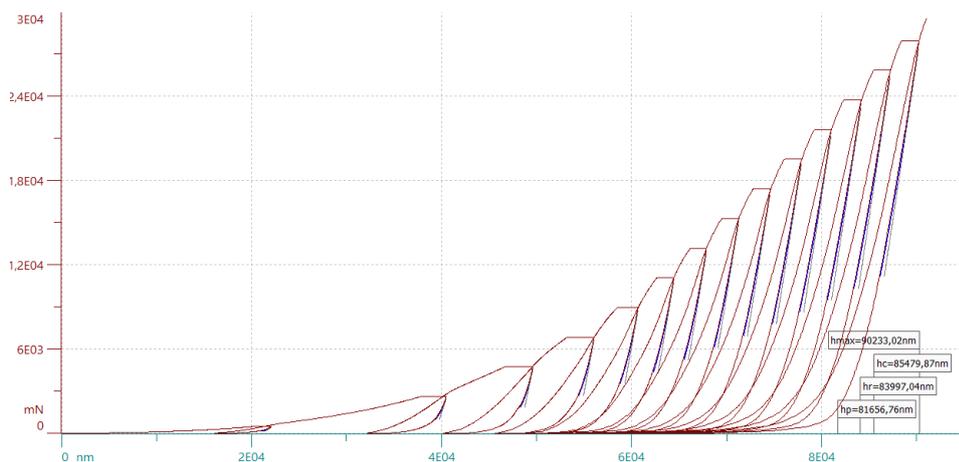
1. Sono state effettuate 18 indentazione con i seguenti parametri:
  - *First load*=500 mN.
  - *Max load*=30000 mN.
  - $n_{cicli}=15$ .
  - *approach speed*=40000 nm/min (si veda **Paragrafo 4.4.1.2.1**).
  - Tempo di carico=30 s.
  - Tempo di mantenimento=30 s.
  - Tempo di scarico=30 s.

Per definire la distanza tra un'indentazione e la successiva, è stata effettuata una prova di indentazione che ha generato un'impronta (**Figura 73**) con un diametro di circa 680  $\mu\text{m}$ . Da ciò, in base alla norma ISO 14577-1:2015, si è scelto una distanza di 3400  $\mu\text{m}$ , pari cioè a cinque volte il diametro dell'impronta.

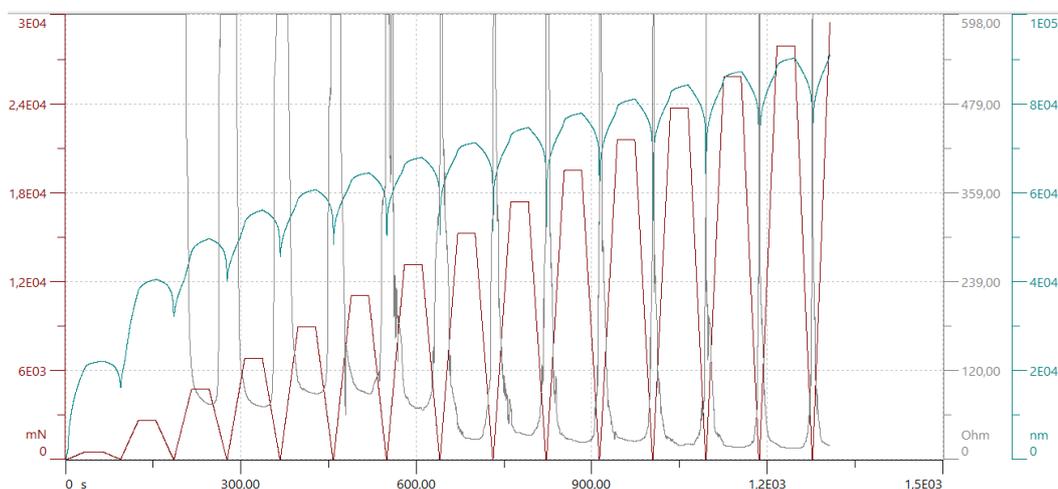
In **Figura 74** e **Figura 75** è riportato rispettivamente un esempio di curva CMC forza-profondità di indentazione e la resistenza rilevata tramite ECR in funzione del tempo.



**Figura 73.** Indentazione della prima tranche di indentazioni.



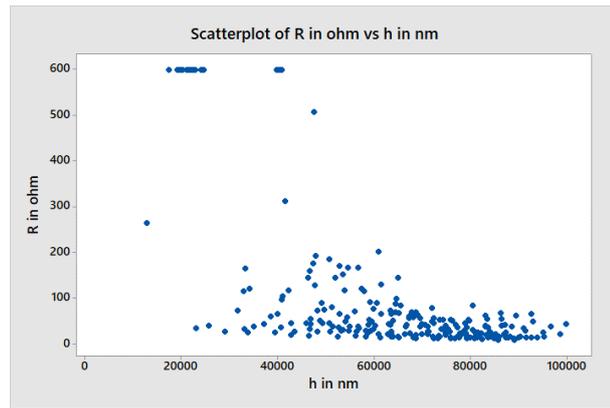
**Figura 74.** Esempio di curva di carico-profondità di indentazione per la prima tranche di indentazioni.



**Figura 75.** Esempio di carico (rosso), profondità di indentazione (blu) e resistenza elettrica (grigia) in funzione del tempo di esecuzione della prova.

Analizzando la resistenza riportata in **Figura 76** è possibile osservare come vi sia un salto improvviso, dopo i 20000 nm, da un valore di 600 ohm a valori inferiori ai 200 ohm. È importante specificare come 600 ohm è il massimo valore di resistenza che il macchinario è in grado di rilevare e corrisponde a quei punti in cui l'indentazione è effettuata a profondità corrispondenti allo strato di PTFE il quale, essendo un materiale isolante, dovrebbe avere resistenza infinita.

La presenza di pochi punti con valori di resistenza intermedi ha portato ad un'analisi più approfondita per quelle profondità superiori ai 20000 nm le quali dovrebbero corrispondere all'interfaccia tra PTFE e bronzo. Di conseguenza, si esegue la seconda tranche di indentazioni.

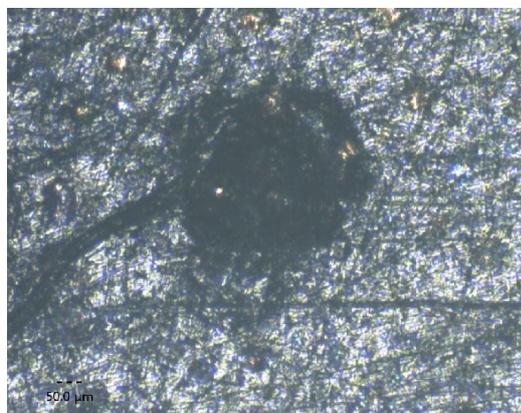


**Figura 76.** Resistenza elettrica in funzione della profondità di indentazione per la prima tranche di indentazioni.

2. Sono state effettuate 18 indentazioni con i seguenti parametri:

- *First load*=500 mN.
- *Max load*=4714 mN.
- $n_{\text{cicli}}=15$ .
- *approach speed*=40000 nm/min (si veda **Paragrafo 4.4.1.2.1**).
- Tempo di carico=30 s.
- Tempo di mantenimento=30 s.
- Tempo di scarico=30 s.

Il carico di 4714 mN coincide con la forza applicata nel secondo ciclo delle prove CMC effettuate nella tranche 1. Dalla **Tabella 2** è possibile verificare come in media la profondità raggiunta durante l'esecuzione del secondo ciclo delle prove CMC sia pari a 35851 nm, per cui, scegliendo un *Max load* di 4714 mN, si andrà ad analizzare quel tratto intermedio di profondità non esaminate nella tranche 1. Per definire la distanza tra un'indentazione e la successiva, è stata effettuata una prova di indentazione che ha generato un'impronta (**Figura 77**) con un diametro di circa 280  $\mu\text{m}$ . Da ciò, in base alla norma ISO 14577-1:2015, si è scelto di utilizzare una distanza di 1400  $\mu\text{m}$ , pari cioè a cinque volte il diametro dell'impronta.

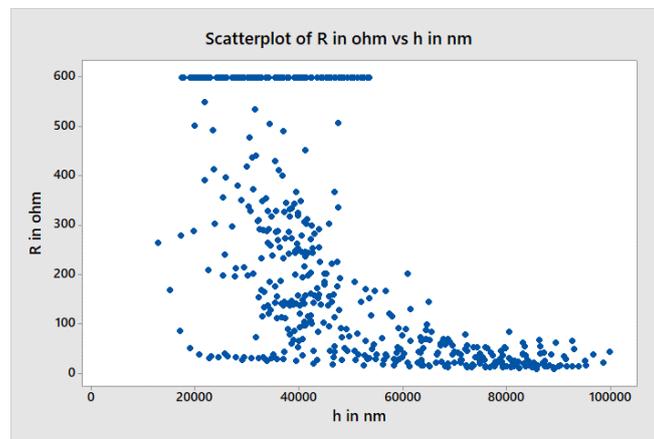


**Figura 77.** Indentazione della seconda tranche di indentazione.

Analizzando la resistenza in **Figura 78** è possibile notare come, per basse profondità non sono state rilevate alcune misure in quanto sono state eseguite delle prove su scala micro. Di conseguenza, per analizzare il materiale anche per profondità inferiori è necessario il ricorso a prove di indentazione eseguite con la testa NHT (tranche 3).

**Tabella 2.** Profondità di indentazioni raggiunte per il secondo ciclo di prove CMC effettuate durante la prima tranche di indentazione.

Indentazione n	h secondo ciclo in nm
1	40463,31
2	40283,17
3	40256,1
4	39933,05
5	40143,19
6	29103
7	35051,9
8	25645,91
9	31681,22
10	40328,45
11	39839,59
12	23118,92
13	34134,56
14	40891,2
15	33012,46
16	33047,06
17	33201,16
18	41622,16
<b>media h secondo ciclo in nm</b>	<b>35653,1339</b>



**Figura 78.** Resistenza elettrica in funzione della profondità di indentazione per la prima e seconda tranche di indentazioni.

3. Sono state effettuate 18 indentazioni su scala nano di tipo CMC con i seguenti parametri:

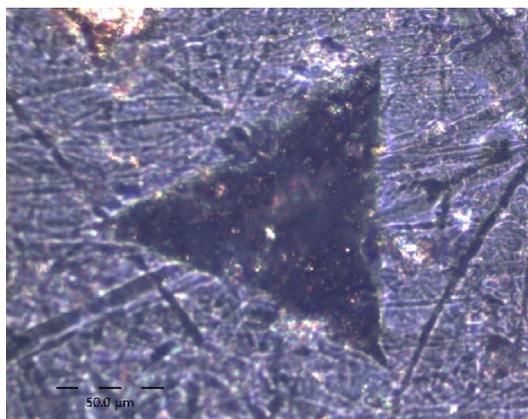
- *First load*=10 mN.
- *Max load*=500 mN.
- $n_{\text{cicli}}=15$ .
- *approach speed*=16600 nm/min (si veda **Paragrafo 4.4.1.2.1**).
- Tempo di carico=30 s.
- Tempo di mantenimento=30 s.

- Tempo di scarico=30 s.

Effettuando tali prove, è possibile analizzare le proprietà del materiale anche per basse profondità.

Per definire la distanza tra un'indentazione e la successiva, è stata effettuata una prova di indentazione che ha generato un'impronta (**Figura 79**) con un diametro di circa 145  $\mu\text{m}$ . Da ciò, in base alla norma ISO 14577-1:2015, si è scelto una distanza di 725  $\mu\text{m}$ , pari cioè a cinque volte il diametro dell'impronta.

Tale tranches di indentazioni è caratterizzata dal limite di non poter applicare l'analisi ECR in quanto la testa NHT non è dotata di penetrato conduttivo. Per tale motivo, essendo delle prove effettuate a profondità talmente basse (la massima profondità raggiunta per queste indentazioni è in media pari a 19,210  $\mu\text{m}$ ) da assumere l'assenza di sfondamento dello strato superficiale di teflon, si è ipotizzato che le resistenze associate a tali punti siano approssimabili ai valori di resistenza associati al PTFE, ossia circa 600 ohm (limite massimo che la macchina può rilevare).



**Figura 79.** Indentazione della terza tranche di indentazione.

Considerando le diverse tranche di indentazione, sono state registrate 735 osservazioni corrispondenti a 735 misure di profondità  $h$ ,  $E_{IT}$ ,  $H_{IT}$  e  $R$  da cui è possibile individuare, attraverso analisi regressive, il comportamento meccanico del materiale e lo spessore dello strato superficiale.

Preliminarmente allo studio delle caratteristiche meccaniche del materiale, occorre individuare quali dati registrati debbano essere esclusi dalle analisi in quanto non rappresentativi della popolazione da cui sono stati estratti (*outlier*).

L'identificazione degli *outlier* è avvenuta attraverso l'esecuzione di regressioni con predittore coincidente con la profondità  $h$  e risposta corrispondente alla variabile  $E_{IT}$ , oppure  $H_{IT}$ , a seconda della caratteristica da esaminare. Le regressioni, eseguite attraverso il software statistico *Minitab*<sup>®</sup>, consentono di definire l'intervallo di predizione IP (si veda **Paragrafo 4.3.7**) e di identificare come *outlier* quei punti che fuoriescono dal limite superiore e dal limite inferiore di tale intervallo.

Per le grandezze  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  è stata effettuata una regressione cubica della forma:

$$Y = a + b * h + c * h^2 + d * h^3 \text{ con } Y = E_{IT}, H_{IT}$$

5.1

Inoltre, negli output forniti da *Minitab*<sup>®</sup> sono stati considerati solamente i regressori significativi.

L'output relativo alla regressione del modulo di indentazione (**Figura 80**) evidenzia come il modello regressivo utilizzato non è in grado di delineare efficacemente il profilo dell' $E_{IT}$  in quanto  $R^2=35,18\%$  è particolarmente basso. Tale valore deriva dal rapporto tra la devianza della regressione e la devianza totale (**Formola 4.22**) ma è influenzato dal numero di regressori utilizzati all'interno del modello. Di conseguenza, come descritto nel **Paragrafo 4.3.7**, al fine di valutare l'adeguatezza della regressione, occorre analizzare  $R^2$  *Adjusted*. In questo caso, anche quest'ultimo indicatore è molto basso, in quanto assume un valore del 35%, e ciò denota come gran parte della variabilità totale dei dati osservati non venga spiegata dal modello di regressione. Tale affermazione è supportata anche da un  $SS_{res}$  molto elevato che testimonia, oltre che un'elevata dispersione dei residui, anche un grande divario esistente tra le risposte osservate e i valori previsti.

È possibile, inoltre, effettuare anche considerazioni sui termini della regressione evidenziando una significatività del termine costante (intercetta) e del termine lineare e cubico ( $p\text{-value}<0,05$ ) (i valori dei coefficienti sono riportati in **Tabella 3**). La significatività di un predittore viene analizzata attraverso il test della media valutando, nel caso in esame, l'ipotesi di uguaglianza del valore medio del coefficiente del regressore ad un valore nullo (si veda **Paragrafo 4.3.2**). Ad esempio, in **Figura 80**, la statistica calcolata  $t_{calc}$  relativa al coefficiente lineare di  $h$ , è calcolata effettuando il rapporto del valor medio del coefficiente per la relativa deviazione standard, ossia  $1,535/0,340=4,51$ .

Dall'analisi della curva di regressione riportata in **Figura 81** si osserva la presenza di alcuni punti che fuoriescono dall'intervallo PI e che sono identificabili come degli *outlier*; le informazioni relative a tali osservazioni anomale sono riportate in **B.1 (Appendice B)**.

### Regression Analysis: Eit in GPa versus h in nm

#### Stepwise Selection of Terms

$\alpha$  to enter = 0,15;  $\alpha$  to remove = 0,15

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	4643	2321,44	198,65	0,000
h in nm	1	3522	3521,97	301,39	0,000
h in nm*h in nm*h in nm	1	1590	1589,76	136,04	0,000
Error	732	8554	11,69		
Total	734	13197			

#### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
3,41847	35,18%	35,00%	34,66%

#### Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	1,535	0,340	4,51	0,000	
h in nm	0,000220	0,000013	17,36	0,000	5,70
h in nm*h in nm*h in nm	-0,000000	0,000000	-11,66	0,000	5,70

#### Regression Equation

Eit in GPa = 1,535 + 0,000220 h in nm - 0,000000 h in nm\*h in nm\*h in nm

**Figura 80.** Output di *Minitab*<sup>®</sup> dell'analisi di regressione dell' $E_{IT}$ .

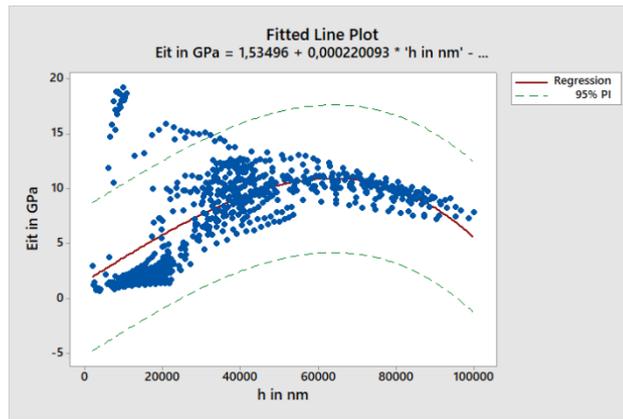


Figura 81.  $E_{IT}$  in funzione della profondità di indentazione e relativa regressione.

Tabella 3. Coefficienti della regressione di  $E_{IT}$ .

Coefficienti regressione Eit	
a	1,5350
b	2,2009E-04
d	-1,7956E-14

Quanto alla durezza  $H_{IT}$ , si rileva come il modello regressivo coincida con una retta (Figura 83) i cui coefficienti significativi ( $p$ -value < 0,05) sono riportati in Tabella 4. Le considerazioni circa la dispersione dei residui, la differenza tra quelli che sono i dati predetti e i dati osservati e la capacità del modello di spiegare la variabilità dei dati osservati, sono analoghe a quelle dichiarate per l' $E_{IT}$  in quanto si rileva sempre un valore di  $R^2$  Adjusted basso ( $R^2$  Adjusted = 54%) ed un valore di  $SS_{res}$  elevato (si veda output in Figura 82). Anche in questo caso, confrontando la curva di regressione con i dati osservati, si evidenziano degli outlier le cui informazioni sono riportate in B.1 (Appendice B).

#### Regression Analysis: Hit in MPa versus h in nm

##### Stepwise Selection of Terms

$\alpha$  to enter = 0,15;  $\alpha$  to remove = 0,15

##### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	777718	777718	862,54	0,000
h in nm	1	777718	777718	862,54	0,000
Error	733	660915	902		
Total	734	1438633			

##### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
30,0276	54,06%	54,00%	53,80%

##### Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	39,04	2,10	18,57	0,000	
h in nm	0,001370	0,000047	29,37	0,000	1,00

##### Regression Equation

Hit in MPa = 39,04 + 0,001370 h in nm

Figura 82. Output di Minitab® dell'analisi di regressione dell' $H_{IT}$ .

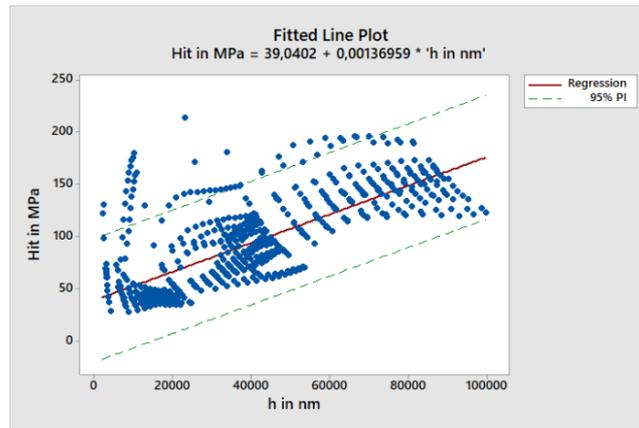


Figura 83.  $H_{IT}$  in funzione della profondità di indentazione e relativa regressione.

Tabella 4. Coefficienti della regressione di  $H_{IT}$ .

Coefficienti regressione Hit	
a	39,0402
b	1,3696E-03

È importante evidenziare come sia  $E_{IT}$  sia  $H_{IT}$  abbiano in comune molti punti di *outlier*, i quali sono associati a valori di durezza e di modulo di indentazioni elevati rispetto all'andamento medio dei dati osservati. Ciò fa sì che sia possibile ipotizzare che tali osservazioni derivino da indentazioni effettuate in zone della superficie del provino caratterizzate dalla presenza di particelle di bronzo a basse profondità (il bronzo, quindi, sembra non essere distribuito in modo uniforme).

I punti di *outlier*, essendo delle osservazioni anomale, non consentono di definire correttamente le proprietà meccaniche del materiale, per cui occorre eliminarli in modo tale da effettuare un'analisi più veritiera delle caratteristiche in esame. Tale operazione viene considerata lecita dal punto di vista tecnico in quanto, l'obiettivo è caratterizzare il comportamento medio del materiale.

Le analisi seguenti quindi si baseranno su 665 osservazioni in quanto sono stati eliminati 70 punti di *outlier*.

### 5.1.2.2 Analisi modulo di indentazione $E_{IT}$ .

L'analisi di regressione effettuata senza *outlier* offre in output (Figura 84) i seguenti risultati: si nota innanzitutto un miglioramento della variabilità associata ai dati empirici in quanto si assiste ad una riduzione della variabilità totale  $SS_{TC}$ , la quale è spiegata per la maggior parte dal modello regressivo. Infatti, si registra un  $R^2$  Adjusted più che raddoppiato rispetto all'analisi effettuata nel paragrafo precedente (tale indicatore è passato dal 35,00% al 79,02%). La riduzione della variabilità totale è imputabile anche ad una riduzione dell' $MS_{error}$ , a testimonianza di una minor varianza dei residui e di una minor distanza tra quelli che sono i valori osservati e i valori previsti. Inoltre, per quanto riguarda i regressori, i cui coefficienti sono riportati in Tabella 5, l'analisi del p-value

evidenzia come termine il quadratico acquisisca significatività a discapito del termine cubico mentre la costante e il termine lineare sono significativi analogamente al caso descritto nel **Paragrafo 5.1.2.1**.

Dall'analisi dei residui (**Figura 85**), in particolare nel *Normal Probability Plot*, è possibile verificare come i residui, salvo per la coda inferiore, si dispongano lungo una retta; ciò ci permette di affermare che questi seguano una distribuzione normale centrata in 0 (si veda *Histogram*).

Prendendo in esame il *Versus Fits*, si individua un trend decrescente dei residui per valori di  $E_{IT}$  previsti bassi; ciò è facilmente deducibile andando ad analizzare la curva fittata e i dati empirici illustrati in **Figura 86**: si nota come per basse profondità, da 0 a 20000 nm circa, la curva di regressione presenti un'inclinazione maggiore rispetto all'andamento dei dati osservati con incapacità di effettuare un fitting corretto dei valori di  $E_{IT}$  empirici. In particolare, si evidenzia un primo tratto (profondità inferiori a 10000 nm) in cui i dati si avvicinano alla curva di regressione con conseguente riduzione dei residui. Successivamente, per profondità da 10000 nm a 20000 nm, si verifica un aumento del divario esistente tra i valori previsti e i valori osservati con conseguente aumento, in valore assoluto, dei residui.

Inoltre, dal *Versus Fits* si rileva come i residui non abbiano una deviazione standard costante in quanto la dispersione è bassa per valori previsti (*Fitted value*) bassi ed assume un valore pressoché costante ma di dimensione maggiore per *Fitted value* superiori a 5 GPa.

### Regression Analysis: Eit in GPa versus h in nm

#### Stepwise Selection of Terms

$\alpha$  to enter = 0,15;  $\alpha$  to remove = 0,15

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	7402	3700,82	1251,48	0,000
h in nm	1	4616	4616,20	1561,03	0,000
h in nm*h in nm	1	2737	2736,71	925,45	0,000
Error	662	1958	2,96		
Total	664	9359			

#### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,71964	79,08%	79,02%	78,93%

#### Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-2,866	0,222	-12,93	0,000	
h in nm	0,000440	0,000011	39,51	0,000	15,51
h in nm*h in nm	-0,000000	0,000000	-30,42	0,000	15,51

#### Regression Equation

Eit in GPa = -2,866 + 0,000440 h in nm - 0,000000 h in nm\*h in nm

**Figura 84.** Output di Minitab® dell'analisi di regressione dell' $E_{IT}$ .

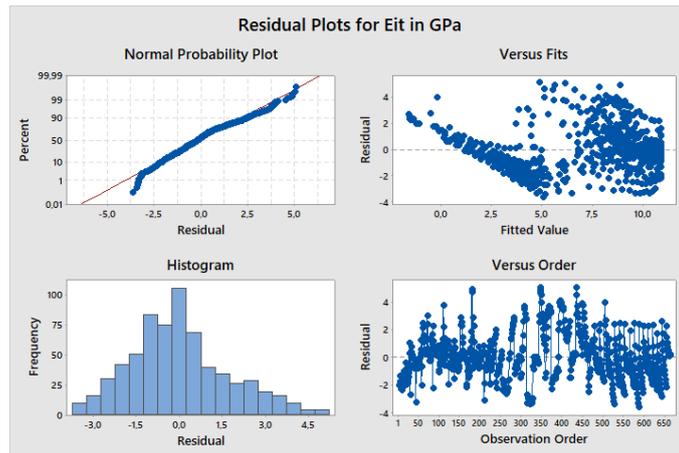


Figura 85. Output di Minitab® relativo ai residui della regressione di  $E_{IT}$ .

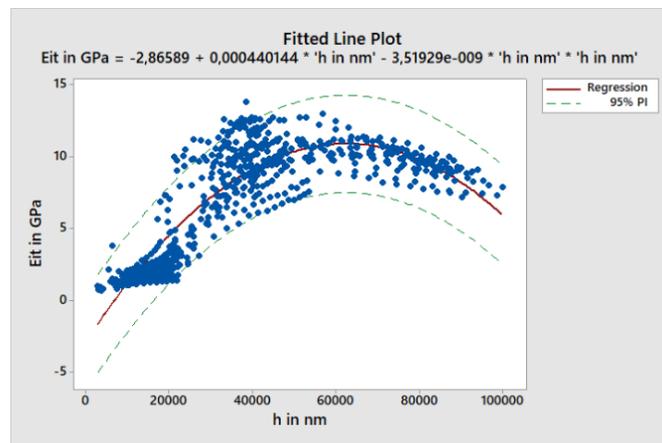


Figura 86.  $E_{IT}$  in funzione della profondità di indentazione e relativa regressione.

Tabella 5. Coefficienti della regressione di  $E_{IT}$ .

Coefficienti regressione Eit	
a	-2,8659
b	4,4014E-04
c	-3,5193E-09

Analizzando la **Figura 86** è possibile rilevare come il modulo di indentazione sia descrivibile attraverso una funzione quadratica; inizialmente l' $E_{IT}$  manifesta un andamento crescente in funzione della profondità e ciò è facilmente comprensibile in quanto, man mano che aumenta la profondità di indentazione, il PTFE, che ha generalmente bassi valori di  $E_{IT}$ , influisce in misura minore sulle proprietà meccaniche del materiale mentre il modulo di indentazione incomincia a risentire della presenza dello strato intermedio di bronzo poroso sinterizzato il quale ha valori di  $E_{IT}$  maggiori. La presenza del bronzo, quindi, tende a ridurre la risposta elastica del materiale a sollecitazioni esterne.

Raggiunta una profondità di 50000 nm circa, il modulo di indentazione tende a stabilizzarsi per poi diminuire leggermente e tale riduzione è possibile che sia dovuta alla presenza di teflon presente all'interno dei pori situati al di sotto delle particelle di bronzo.

### 5.1.2.3 Analisi durezza $H_{IT}$ .

L'analisi regressiva della durezza fornisce un risultato nettamente diverso rispetto al caso descritto nel **Paragrafo 5.1.2.2**: innanzitutto si evidenzia come in realtà come l'andamento dell' $H_{IT}$  non possa essere descritto con una funzione lineare ma debba essere rappresentato attraverso una funzione cubica in cui sia l'intercetta sia il termine lineare, quadratico e cubico sono significativi (p-value<0,05).

I coefficienti stimati assumono, in termini medi, i valori definiti in **Tabella 6**.

La scelta della funzione cubica come buon modello di regressione è comprovata dall'aumento dell' $R^2$  *Adjusted*, il quale assume un valore maggiore rispetto al caso del **Paragrafo 5.1.2.1**, passando dal 54,00% all'81,16%. Analogamente a quanto visto per il modulo di indentazione  $E_{IT}$ , anche per la durezza si verifica una riduzione della variabilità totale.

Dall'analisi dei residui (**Figura 88**) si evidenzia come questi ultimi seguano una distribuzione normale (*Normal Probability Plot*) con valore medio che non sembra essere centrato in 0 (*Histogram*) e ciò non è positivo per il modello di regressione utilizzato. Il *Versus Fits* mette in risalto due problematiche: in primo luogo la parte inferiore del grafico è caratterizzato da un trend decrescente dei residui (aumento dei residui in valore assoluto); tali errori sono associati ai punti corrispondenti a quelle osservazioni di durezza situate al di fuori del limite inferiore dell'intervallo di predizione PI (si veda **Figura 89**). In secondo luogo, per *Fitted Value* compresi tra i 90 MPa e i 140 MPa circa, i residui sembrano assumere degli andamenti decrescenti che si ripetono per diversi intervalli di *Fitted Value*. Quest'ultimo fenomeno è imputabile ad una distribuzione anomala dei dati empirici, in particolare per le durezza associate a profondità superiori a 50000 nm individuabili in **Figura 89**. Innanzitutto, si nota come a parità di ciclo di indentazione (e quindi di carico applicato) la durezza decresca all'aumentare della profondità e ciò è facilmente comprensibile in quanto la crescita della profondità di indentazione causa anche un aumento della superficie di contatto proiettata  $A_p(h_c)$  con conseguente riduzione di  $H_{IT}$  (data la **Formula 3.3**). Occorre verificare però se tale trend sia imputabile alla sequenza di indentazione ossia se la durezza registrata per una determinata indentazione, dipenda dall'indentazione precedentemente effettuata. Per analizzare tale fenomeno occorre valutare l'andamento della durezza raggruppata per i diversi cicli e plottata in funzione dell'indentazione effettuata. Qualora si verificasse una decrescita della durezza tra un'indentazione e la successiva, sarà possibile affermare che la sequenza di indentazione influenzi l' $H_{IT}$ . Dalla **Figura 90** relativa alla prima tranches di indentazione (si veda **Paragrafo 865.1.2.1**) è possibile osservare come in realtà l'andamento delle durezza, a parità di ciclo e al variare dell'indentazione effettuata, non sia monotono decrescente ma cambi passando per tratti crescenti, decrescenti e costanti. I grafici relativi a tutte le tranches di indentazione sono riportati in **B.1B.2 (Appendice B)**.

## Regression Analysis: Hit in MPa versus h in nm

### Stepwise Selection of Terms

α to enter = 0,15; α to remove = 0,15

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	3	877464	292488	954,25	0,000
h in nm	1	3753	3753	12,25	0,000
h in nm*h in nm	1	30418	30418	99,24	0,000
h in nm*h in nm*h in nm	1	35174	35174	114,76	0,000
Error	661	202605	307		
Total	664	1080069			

### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
17,5075	81,24%	81,16%	81,05%

### Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	47,53	3,45	13,77	0,000	
h in nm	-0,001049	0,000300	-3,50	0,000	108,29
h in nm*h in nm	0,000000	0,000000	9,96	0,000	600,47
h in nm*h in nm*h in nm	-0,000000	0,000000	-10,71	0,000	228,08

### Regression Equation

$$\text{Hit in MPa} = 47,53 - 0,001049 \text{ h in nm} + 0,000000 \text{ h in nm}^2 \text{ in nm} - 0,000000 \text{ h in nm}^3 \text{ in nm}^3$$

Figura 87. Output di Minitab® dell'analisi di regressione dell' $H_{IT}$ .

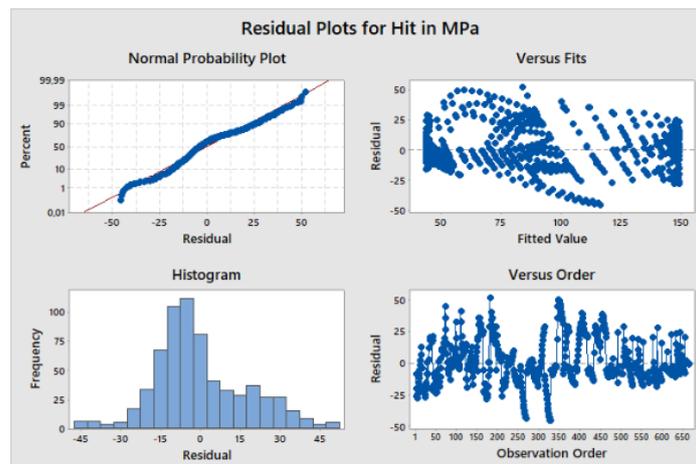


Figura 88. Output di Minitab® relativo ai residui della regressione di  $H_{IT}$ .

Tabella 6. Coefficienti della regressione di  $H_{IT}$ .

Coefficienti regressione Hit	
a	47,5331
b	-1,0488E-03
c	7,3009E-08
d	-5,5022E-13

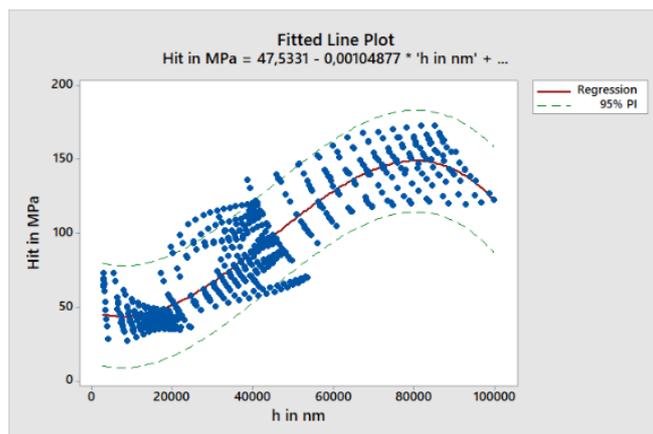


Figura 89.  $H_{IT}$  in funzione della profondità di indentazione e relativa regressione.

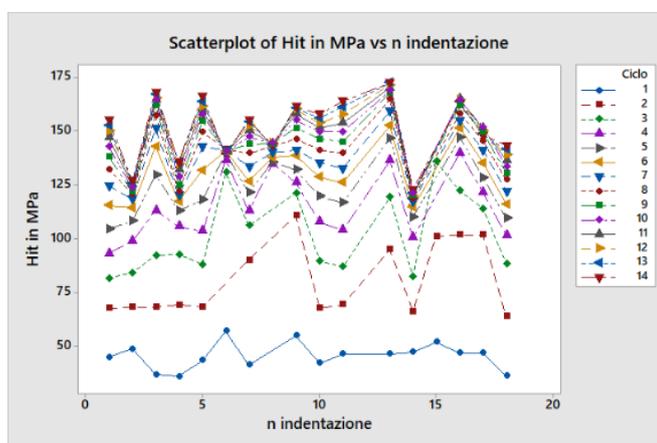


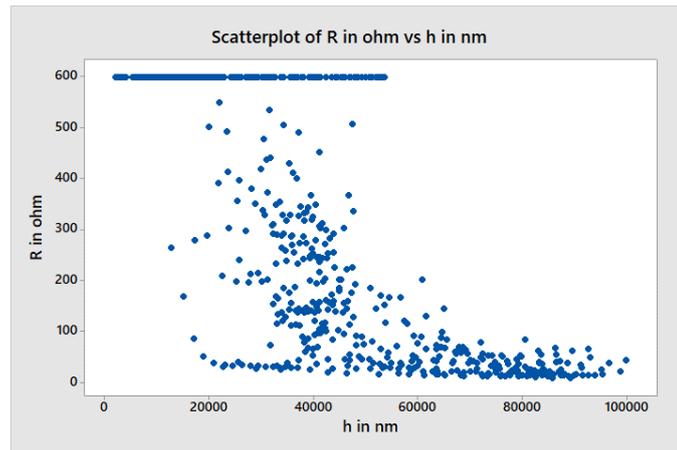
Figura 90.  $H_{IT}$ , raggruppati per numero di ciclo di carico, in funzione del numero di indentazione effettuata (prima tranche di indentazioni).

Analizzando la **Figura 89** è possibile rilevare come la durezza del materiale sia esprimibile attraverso una funzione cubica e sia crescente all'aumentare della profondità. Considerando quanto descritto dal modello di Puchi-Cabrera nel **Paragrafo 2.4.2.1**, all'aumentare della profondità si riduce il volume dello strato di PTFE che impatta sulla durezza del materiale con aumento del contributo dello strato intermedio di bronzo, il quale è caratterizzato da una durezza superiore a quella del teflon. La presenza del bronzo, quindi, aumenta la resistenza del materiale alla penetrazione e a subire deformazioni permanenti man mano che aumenta la profondità di indentazione.

#### 5.1.2.4 Analisi resistenza elettrica R e determinazione dello spessore di PTFE.

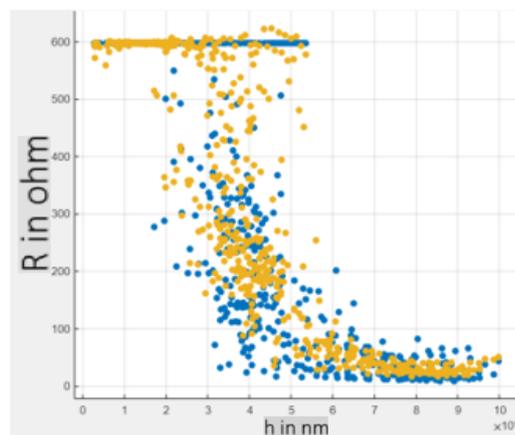
L'analisi regressiva della resistenza ha come obiettivo quello di determinare a grandi linee lo spessore del primo strato di PTFE rinforzato. Il PTFE, essendo un materiale isolante, ha una resistenza elettrica elevatissima non influenzata dall'interazione con lo strato intermedio di bronzo. Di conseguenza, lo spessore di teflon dovrebbe coincidere con quella profondità in cui la curva di regressione manifesti una caduta di resistenza.

Innanzitutto, in **Figura 91** si rileva come la resistenza abbia un andamento decrescente all'aumentare della profondità per poi appiattirsi assumendo un valore costante. In particolare, la resistenza  $R$  assume inizialmente un valore di 600 ohm per basse profondità per poi diminuire, secondo la **Formula 2.9**, a causa dell'aumento dell'area della proiezione della superficie di contatto. Successivamente, per profondità superiori a 60000 nm, la  $R$  assume un valore costante corrispondente alla resistenza del solo bronzo sinterizzato. Tale trend è correlabile al passaggio dallo strato di PTFE (materiale isolante) allo strato di piombo (materiale conduttivo).



**Figura 91.**  $R$  in funzione della profondità di indentazione.

La regressione della resistenza  $R$  è stata effettuata utilizzando il modello *Coarse Gaussian SVM* del *Regression Learner* di *Matlab*®. In **Figura 92** è possibile visualizzare una caduta della resistenza ad una profondità di circa 20  $\mu\text{m}$ . Per poter verificare tale ipotesi, è stata effettuata una de-convoluzione della funzione di densità di probabilità del modulo di indentazione. Dalla **Figura 93** è possibile osservare come l' $E_{IT}$  segua infatti una distribuzione bimodale a cui applicare una de-convoluzione al fine di definire due distribuzioni gaussiane con una determinata media e varianza. Il punto di intersezione tra le due gaussiane dovrebbe corrispondere a quel valore di  $E_{IT}$  a cui si verifica il passaggio dallo strato di PTFE rinforzato a quello di bronzo.



**Figura 92.** Regressione di  $R$ .

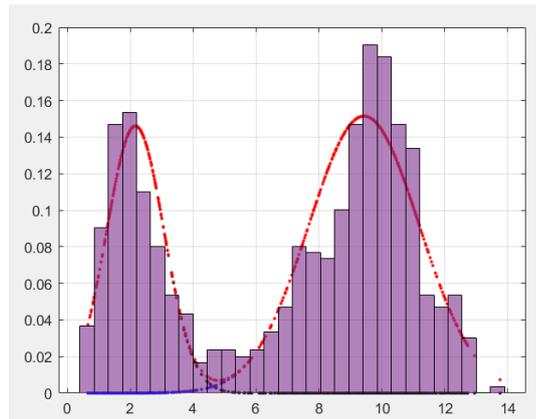


Figura 93. Funzione di distribuzione di probabilità dell' $E_{IT}$ .

Applicando la de-convoluzione, attraverso l'esecuzione di un codice in *Matlab*<sup>®</sup>, si sono ottenute due distribuzioni gaussiane  $N_1$  (curva nera in **Figura 93**) e  $N_2$  (curva blu **Figura 93**) con media campionaria pari rispettivamente a  $\bar{X}_1 = 2,1623$  GPa e  $\bar{X}_2 = 9,4303$  GPa e varianza campionaria pari rispettivamente a  $S_1^2 = 0,8306$  GPa<sup>2</sup> e  $S_2^2 = 3,0794$  GPa<sup>2</sup>. I pesi delle due distribuzioni normali sulla distribuzione di probabilità iniziale sono stati rispettivamente 0,3337 per  $N_1$  e 0,6663 per  $N_2$ .

Il punto di intersezione tra le due funzioni di densità corrisponde ad un valore di  $E_{IT}$  che si aggira intorno ai 4 GPa.

Successivamente, sono state considerate quelle osservazioni di modulo di indentazione caratterizzate dal 95% la probabilità di essere associabili allo strato di PTFE. Tra le diverse osservazioni, è stata individuata quella corrispondente ad un valore  $E_{IT}$  maggiore, ossia 3,9255 GPa. Introducendo tale valore all'interno della funzione di regressione di  $E_{IT}$  individuata nel **Paragrafo 5.1.2.2** e definita come

$$E_{IT} = -2,8658901 + 0,0004401 * h - 3,529 * 10^{-9} * h^2 \quad 5.2$$

è stato possibile individuare lo spessore medio del PTFE pari a  $\bar{X}_h = 18,029$   $\mu\text{m}$  risolvendo l'equazione:

$$3.9255 = -2,8658901 + 0,0004401 * h - 3,529 * 10^{-9} * h^2$$

La  $\bar{X}_h$  calcolata è coerente con quella profondità individuata per mezzo della funzione di regressione di  $R$ .

Per calcolare la varianza dello spessore del teflon rinforzato si è applicata la legge di propagazione dell'incertezza alla **Formola 5.2**.

La legge di propagazione dell'incertezza è definita nel seguente modo: sia data la funzione  $f = f(x_1, \dots, x_n)$ , con  $x_i$  variabile indipendente  $i$ -esima, e sia  $\delta x_i$  una stima dell'errore (deviazione standard) della variabile  $x_i$ , allora è possibile definire l'errore  $\delta f$  come (94)

$$\delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \left| \frac{\delta f}{\delta x_i} \right| * \delta x_i \right)^2}$$

5.3

La deviazione standard dello spessore di PTFE rinforzato è quindi pari a  $S_h=1,4425 \mu m$ . Di conseguenza, ipotizzando che lo spessore del PTFE rinforzato segua una distribuzione gaussiana ed assumendo, per convenzione, un livello di fiducia pari al 95% è possibile esprimere lo spessore del teflon in termini di intervallo di confidenza come segue:

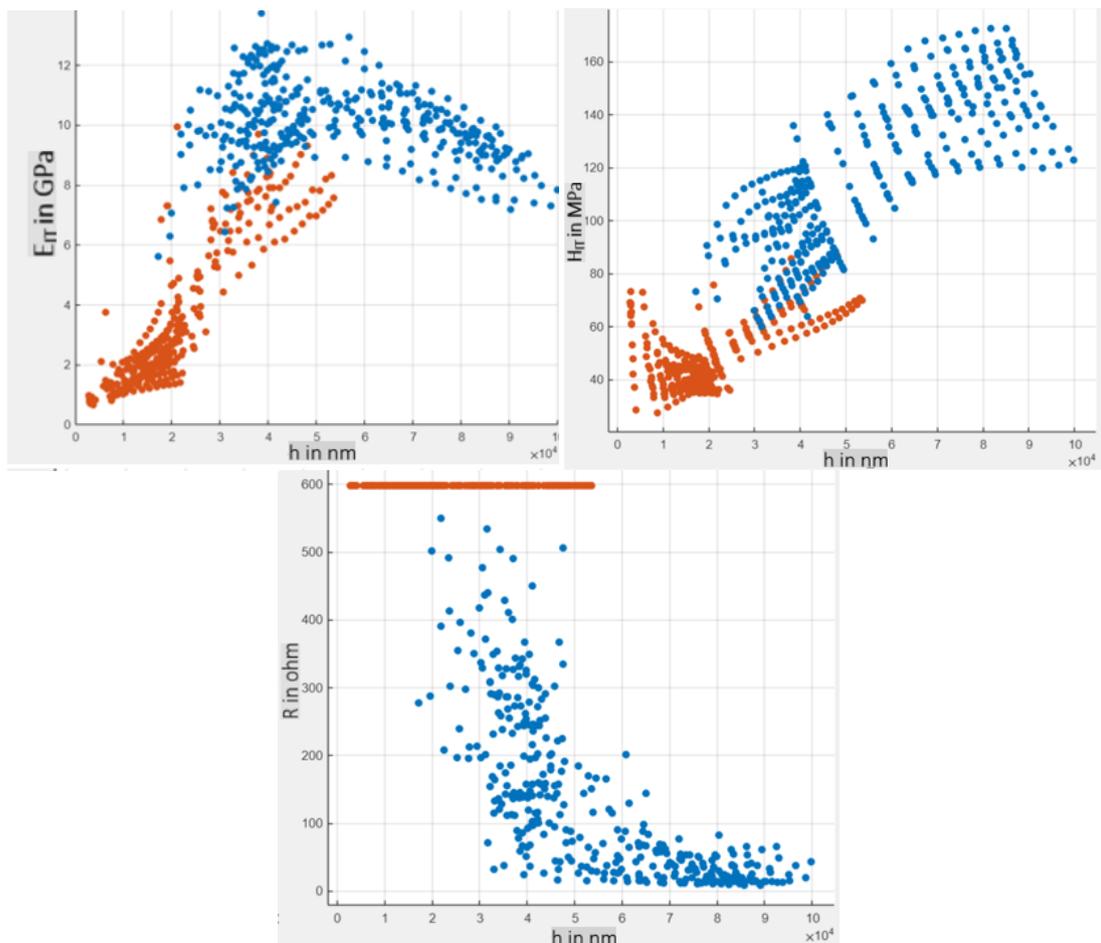
$$(L_i, L_s) = (\bar{X}_h - 2S_h, \bar{X}_h + 2S_h) = (18,029 - 2,885, 18,029 + 2,885) \mu m$$

ossia, lo spessore del PTFE+piombo può assumere un valore incluso nell'intervallo:

$$(L_i, L_s) = (15,144, 20,914) \mu m$$

5.4

Applicando la *Classification Learner* di *Matlab*®, con attribuzione al primo strato di PTFE rinforzato di quei punti che soddisfano la condizione di avere resistenza  $R > 560$  ohm oppure di avere valori di  $E_{IT} < 3,9255$  GPa, si denota, dalla **Figura 94**, come, per profondità inferiori ai 20  $\mu m$  circa, tutti i punti individuati appartengano allo strato di PTFE mentre, per profondità dai 20  $\mu m$  a valori superiori ai 50  $\mu m$ , si ha una zona intermedia con punti associati al PTFE misti ad altri punti in cui si rileva la presenza di bronzo; ciò induce ad affermare che il bronzo non sia distribuito in modo omogeneo al di sotto dello strato di PTFE e di conseguenza lo spessore dello strato di teflon assume valori variabili a seconda della zona in cui è stata eseguita l'indentazione.



**Figura 94.** Classificazione dell' $E_{IT}$ ,  $H_{IT}$ ,  $R$ : valori associati allo strato di PTFE+Pb (rosso) e valori associati allo strato di bronzo sinterizzato poroso (blu).

La presenza di questa zona intermedia induce a considerare il rivestimento del materiale multistrato come tre strati diversi in cui il primo strato è caratterizzato dal teflon, lo strato intermedio eterogeneo con proprietà sia del PTFE sia del bronzo ed infine il terzo strato caratterizzato dal solo bronzo poroso sinterizzato.

## 5.2 PROVE EFFETTUATE CON TESTA NHT.

Per estrarre le proprietà meccanica dello strato superficiale di un materiale composito multistrato, è buona norma seguire la regola empirica secondo la quale occorre effettuare i test di indentazione ad una profondità massima inferiore al 10% dello spessore del rivestimento (37) in modo tale da evitare l'interazione del substrato. Di conseguenza, avendo individuato lo spessore medio e lo scarto tipo del PTFE con piombo pari rispettivamente a  $\bar{X}_h=18,029 \mu\text{m}$  e a  $S_h=1,4425 \mu\text{m}$ , l'analisi del politetrafluoroetilene rinforzato dovrebbe essere effettuata entro una profondità massima di circa  $1,0829 \mu\text{m}$ . Tuttavia, questa regola non deve essere applicata rigorosamente in quanto dipende in modo significativo dalla differenza tra le proprietà elastiche e plastiche del film e del supporto (nel caso di rivestimento monostrato) oppure tra le proprietà dei diversi strati che costituiscono il rivestimento multistrato (46).

Uno degli obiettivi delle prove di nanoindentazione eseguite su scala nano è la caratterizzazione delle proprietà viscoelastiche del materiale attraverso l'applicazione di un carico oscillante (*Sinus mode*) durante la fase di *holding*. Di conseguenza, in base a quanto definito nel **Paragrafo 2.4.3**, occorre applicare un carico massimo almeno pari a 10 mN con il rischio di raggiungere delle profondità che eccedano quel 10% di spessore dichiarato dalla norma ISO 14577-4:2016. Per tale motivo, tutte le indentazioni effettuate in questa fase, ossia quelle *Standard mode* e quelle *Sinus mode*, sono state eseguite applicando un  $F_{max}=10 \text{ mN}$ .

Successivamente, si è voluto verificare se per profondità minori associati ad un carico massimo pari a  $F_{max}=7,5 \text{ mN}$ , le proprietà meccaniche del materiale non cambino significativamente.

### 5.2.1 Test di indentazione quasi statici.

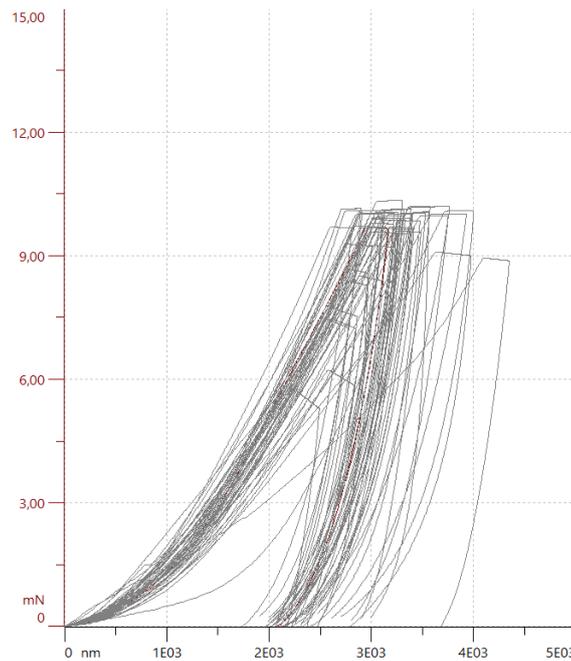
#### 5.2.1.1 Raccolta dei dati e identificazione degli *outlier*.

La raccolta dei dati sperimentali, necessari per condurre un'analisi del modulo di indentazione e della durezza del PTFE rinforzato con particelle di piombo, è stata effettuata attraverso test di indentazioni quasi statici con i seguenti parametri:

- $F_{max}=10 \text{ mN}$ .
- *Approach speed*=16600 nm/min (si veda **Paragrafo 4.4.1.3.1**).
- Tempo di carico=30 s (essendo *Standard mode*).
- Tempo di mantenimento=30 s.
- Tempo di scarico=30 s (essendo *Standard mode*).

In particolare, sono state eseguite 49 indentazioni attraverso la realizzazione di una matrice 7x7, la quale consente di valutare come le grandezze meccaniche siano distribuite sulla superficie del provino.

Attraverso un'analisi qualitativa delle curve forza-profondità di indentazione riportate in **Figura 95** sono state individuate 13 curve da escludere di cui 10 caratterizzate da un mancato raggiungimento del carico massimo dovuto ad uno slittamento del penetratore, 2 caratterizzate da un andamento lineare della fase di carico il quale non riflette l'andamento medio e 1 caratterizzata dalla presenza di un "gradino" durante la fase di carico associabile al cedimento di materiale dovuto ad un'eventuale presenza di spazio vuoto al di sotto del PTFE.



**Figura 95.** Curve di carico-profondità di indentazione ottenute da prove quasi statiche con  $F_{max}=10$  mN.

In totale, quindi, sono state conservate 36 curve da cui, estraendone  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$ , è stato possibile individuare la funzione di distribuzione di densità di probabilità e la distribuzione sulla superficie del materiale delle proprietà meccaniche attraverso il tool di *Gaussian fit* disponibile nell'*Indentation software*. L'applicazione di tale strumento fornisce in output i risultati riportati in **Figura 96** e **Figura 97** per le quali è possibile effettuare le seguenti valutazioni: il modulo elastico sembra essere distribuito secondo una normale con valore medio e moda inferiore ad 1 GPa ed una bassa dispersione dei dati che fa presupporre una distribuzione superficiale omogenea del teflon. È possibile identificare anche un *outlier*, corrispondente ad un valore di  $E_{IT}$  superiore a 2,5 GPa, il quale potrebbe causare il rifiuto dell'ipotesi di normalità della distribuzione di probabilità del modulo di indentazione (tale test sarà effettuato successivamente nel **Paragrafo 5.2.1.2**).

La durezza, invece, assume un valore medio di 45 Mpa con dati maggiormente dispersi e ciò porterebbe ad ipotizzare una distribuzione disomogenea dello strato superficiale del materiale; per valutare quest'ultima ipotesi occorre testare la normalità dell' $H_{IT}$  (tale test sarà effettuato successivamente nel **Paragrafo 5.2.1.2**) e valutare se sia identificabile una moda.

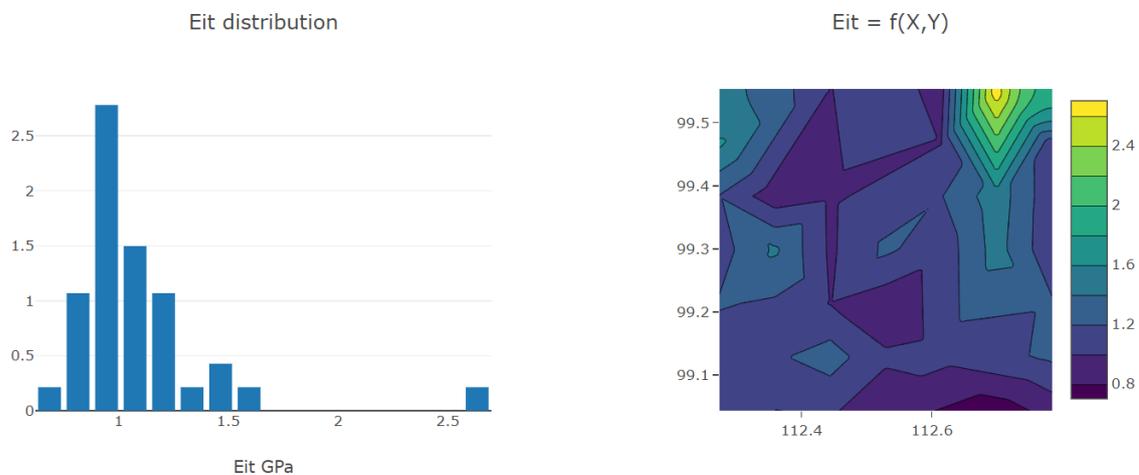


Figura 96. Output di  $E_{IT}$  ottenuto mediante il tool Gaussian fit dell'Indentation Software.

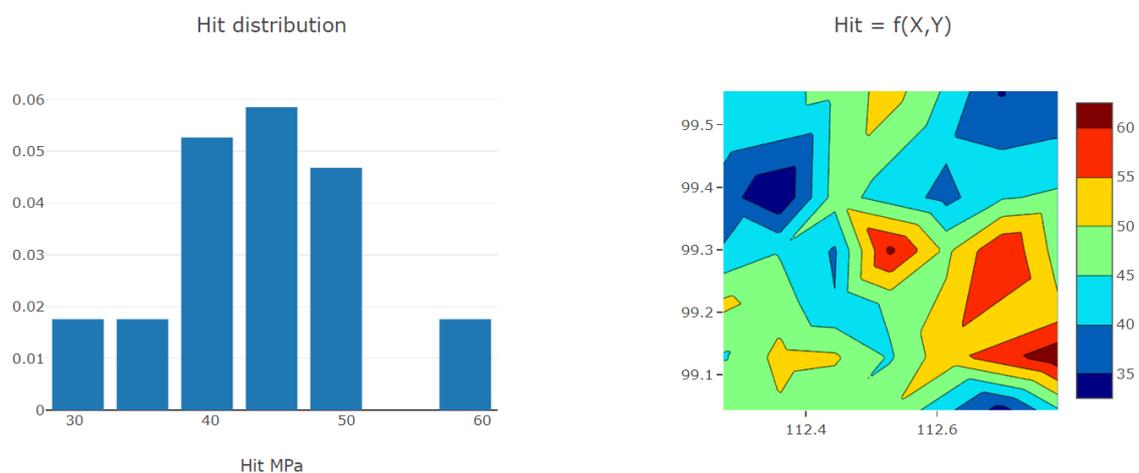


Figura 97. Output di  $H_{IT}$  ottenuto mediante il tool Gaussian fit dell'Indentation Software.

### 5.2.1.2 Analisi modulo di indenzazione $E_{IT}$ e durezza $H_{IT}$ con confronto con PTFE semplice.

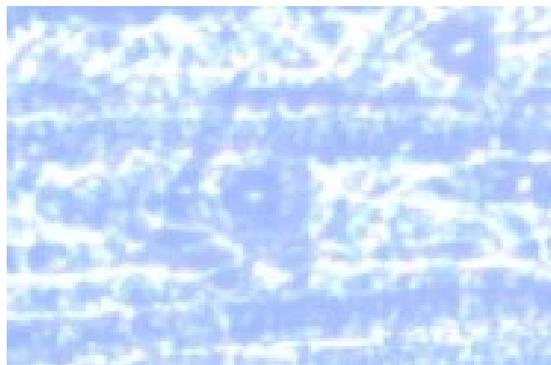
Per studiare il PTFE rinforzato, e valutare l'impatto delle particelle di piombo all'interno della matrice di politetrafluoroetilene, è necessario confrontare le grandezze registrate per il PTFE rinforzato con le proprietà meccaniche del PTFE semplice. Di conseguenza, attraverso una matrice di indenzazione 7x7, sono state effettuate 49 prove quasi statiche a livello nano sul PTFE puro utilizzando gli stessi parametri definiti nel **Paragrafo 5.2.1.1**.

Occorre definire inizialmente la distanza tra le diverse indenzazioni secondo la norma ISO 14577-1:2015 (35): la dimensione del diametro dell'indenzazione riportata in **Figura 98** è pari a 22,32  $\mu\text{m}$  per cui la distanza tra le diverse indenzazioni è stata definita pari a 112  $\mu\text{m}$ . Il confronto tra PTFE+piombo e PTFE semplice è stato effettuato attraverso i test di uguaglianza delle varianze e delle medie, i quali richiedono preliminarmente la normalità

dei campioni relativi alle osservazioni di modulo di indentazione e durezza di entrambi i materiali. Sono state definite le seguenti grandezze:

- Eit=modulo di indentazione del PTFE+Pb.
- Hit=durezza del PTFE+Pb.
- Eit\_1= modulo di indentazione del PTFE puro.
- Hit\_1= durezza del PTFE puro.

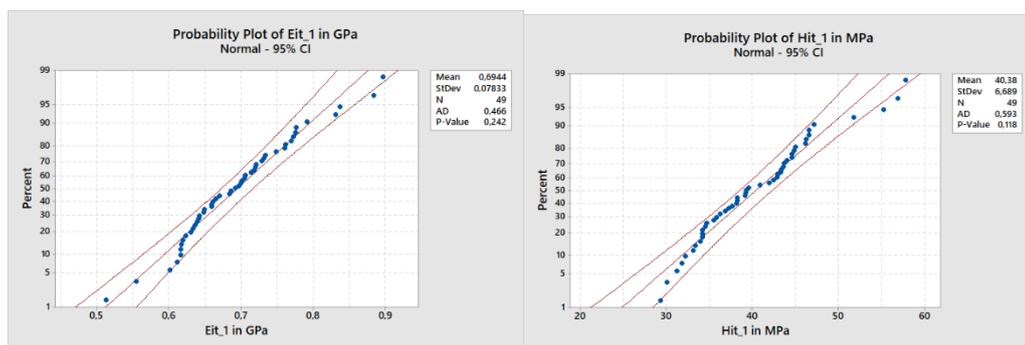
Effettuando il test di normalità per il modulo di indentazione e la durezza del PTFE puro, dai grafici *Probability Plot* (**Figura 99**) è possibile verificare come non si possa rifiutare l'ipotesi nulla ( $p\text{-value}>0.05$ ) di distribuzione gaussiana di Eit e Hit con media e deviazione standard riportati in **Tabella 7**. Inoltre, è possibile rilevare la presenza di alcuni punti *outlier* soprattutto lungo la coda superiore dell'Hit\_1.



**Figura 98.** Indentazione del PTFE semplice.

**Tabella 7.** Media e deviazione standard dell' $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  del PTFE semplice.

	Eit_1 in GPa	Hit_1 in MPa
<b>Media</b>	0,6944	40,3832
<b>Dev Std</b>	0,0783	6,6893



**Figura 99.** Probability Plot dell' $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  del PTFE semplice.

È stato eseguito anche il test di normalità per il modulo di indentazione e la durezza del teflon rinforzato e il relativo output è riportato in **Figura 100**. Il *Probability Plot* relativo ad Hit suggerisce l'accettazione dell'ipotesi nulla ( $p\text{-value}>0,05$ ) di normalità della distribuzione di probabilità della durezza mentre il test eseguito per l'Eit fornisce un

risultato opposto. Il p-value di quest'ultimo test è inferiore a 0,05 per cui è necessario rifiutare l'ipotesi nulla di normalità della distribuzione di probabilità del modulo di indentazione a causa della presenza di un punto in coda che assume un valore di  $E_{IT}$  molto elevato, circa 2,7 GPa. Tale punto coincide con l'outlier individuato attraverso il *Gaussian Fit* del **Paragrafo 5.2.1.1**. L'outlier, visto il valore di caratterizzazione meccanica, è ascrivibile ad una particella di bronzo superficiale.

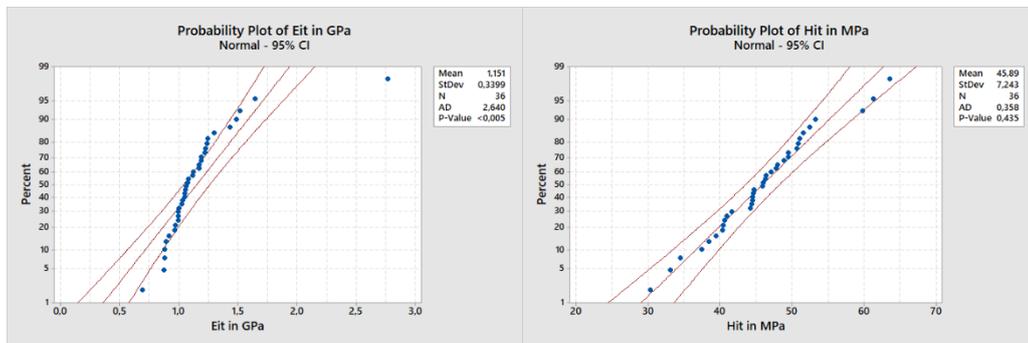


Figura 100. Probability Plot dell' $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  del PTFE+Pb.

Eliminando tale osservazione anomala e rieffettuando il test di normalità (**Figura 101**), avendo a disposizione 35 dati sperimentali, è possibile affermare come le caratteristiche meccaniche del PTFE+piombo seguano entrambe una distribuzione gaussiana con parametri riportati in **Tabella 8**. Infatti, i p-value relativi a tali test sono entrambi superiori al livello di significatività del 5%.

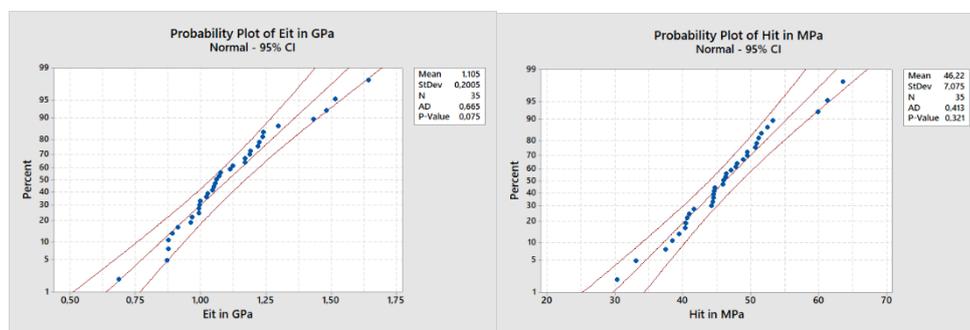


Figura 101. Probability Plot dell' $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  del PTFE+Pb.

Tabella 8. Media e deviazione standard dell' $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  del PTFE+Pb.

	Eit in GPa	Hit in MPa
<b>Media</b>	1,1047	46,2163
<b>Dev Std</b>	0,2005	7,0755

Dopo aver verificato la normalità dei campioni, è possibile effettuare il test di uguaglianza delle varianze e delle medie delle caratteristiche meccaniche del PTFE semplice e del PTFE+piombo.

Considerando inizialmente il modulo di indentazione  $E_{IT}$ , si è effettuato preliminarmente il confronto delle varianze tra i campioni Eit e Eit\_1 e, dal test si rileva, in **Figura 102**, una differenza significativa tra gli scarti tipi della grandezza in esame ( $p\text{-value} < 0,05$ ). La statistica calcolata è la  $F_{calc}$  (si veda **Paragrafo 4.3.4**) con 34 e 48 gradi di libertà ed è data dal rapporto tra la varianza campionaria dell'Eit (*Sample 1*) e la varianza campionaria dell'Eit\_1 (*Sample 2*). L'analisi dell'intervallo di fiducia, calcolato per il rapporto tra le varianze, conduce allo stesso risultato ottenuto dal test d'ipotesi in quanto l'intervallo (1,884, 3,539) non include il valore richiesto dall'ipotesi nulla  $H_0: \sigma_1^2 / \sigma_2^2 = 1$ . Occorre notare che *Minitab*<sup>®</sup>, in realtà, non fornisce l'intervallo di confidenza del rapporto tra varianze, ma fornisce l'intervallo di confidenza del rapporto tra deviazioni standard.

Anche per le medie (**Figura 102**), il cui confronto è stato effettuato utilizzando la statistica  $t_{calc}$  (si veda **Paragrafo 4.3.2**), si evidenzia una differenza significativa tra i due i moduli di indentazione dei due materiali ( $p\text{-value} < 0,05$ ). La statistica  $t_{calc}$  è ottenuta dalla **Formula 4.4** come

$$4.4 \text{ come } \frac{(1,105 \text{ GPa} - 0,6944 \text{ GPa}) - 0}{\sqrt{\frac{(1,105 \text{ GPa})^2}{35} + \frac{(0,6944 \text{ GPa})^2}{49}}}$$

e segue una distribuzione di Student con 41 gradi di libertà. L'analisi dell'intervallo di fiducia, calcolato per la differenza tra le medie, conduce allo stesso risultato ottenuto dal test d'ipotesi in quanto l'intervallo (0,3382, 0,4824) non include il valore richiesto dall'ipotesi nulla  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$ .

## Test and CI for Two Variances

### Method

$\sigma_1^2$ : variance of Sample 1  
 $\sigma_2^2$ : variance of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	35	0,201	0,040	(0,162; 0,263)
Sample 2	49	0,078	0,006	(0,065; 0,098)

### Ratio of Standard Deviations

95% CI for	
Estimated Ratio	Ratio using F
2,56018	(1,884; 3,539)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Test				
Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	6,55	34	48	0,000

## Two-Sample T-Test and CI: Eit in GPa; Eit\_1 in GPa

### Method

$\mu_1$ : mean of Eit in GPa  
 $\mu_2$ : mean of Eit\_1 in GPa  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Eit in GPa	35	1,105	0,201	0,034
Eit_1 in GPa	49	0,6944	0,0783	0,011

### Estimation for Difference

95% CI for	
Difference	Difference
0,4103	(0,3382; 0,4824)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
11,50	41	0,000

**Figura 102.** Output di *Minitab*<sup>®</sup> relativo al test di uguaglianza delle varianze e delle medie dell' $E_{IT}$  tra il PTFE+Pb e il PTFE semplice.

Analizzando i campioni delle durezze Hit e Hit\_1 relativi rispettivamente a PTFE rinforzato e PTFE semplice, si rileva come per le varianze, il cui output è riportato in **Figura 103** non è possibile rifiutare l'ipotesi nulla di uguaglianza ( $p\text{-value} > 0,05$ ) mentre le medie (**Figura 103**) differiscono significativamente ( $p\text{-value} < 0,05$ ) tra i due materiali. Il calcolo della statistica  $F_{calc}$  e della statistica  $t_{calc}$ , nonché la definizione degli intervalli di confidenza, per

entrambe le tipologie di test coincide con quanto visto per il modulo di indentazione e le relative formule sono riportate in **Paragrafo 4.3.2**, **Paragrafo 4.3.3**, **Paragrafo 4.3.4**, **Paragrafo 4.3.5**.

### Test and CI for Two Variances

#### Method

$\sigma_1^2$ : variance of Sample 1  
 $\sigma_2^2$ : variance of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1^2/\sigma_2^2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

#### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	35	7,075	50,062	(5,723; 9,270)
Sample 2	49	6,689	44,746	(5,578; 8,357)

#### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,05773	(0,778; 1,462)

#### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,12	34	48	0,711

### Two-Sample T-Test and CI: Hit in MPa; Hit\_1 in MPa

#### Method

$\mu_1$ : mean of Hit in MPa  
 $\mu_2$ : mean of Hit\_1 in MPa  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

#### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Hit in MPa	35	46,22	7,08	1,2
Hit_1 in MPa	49	40,38	6,69	0,96

#### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
5,83	(2,78; 8,89)

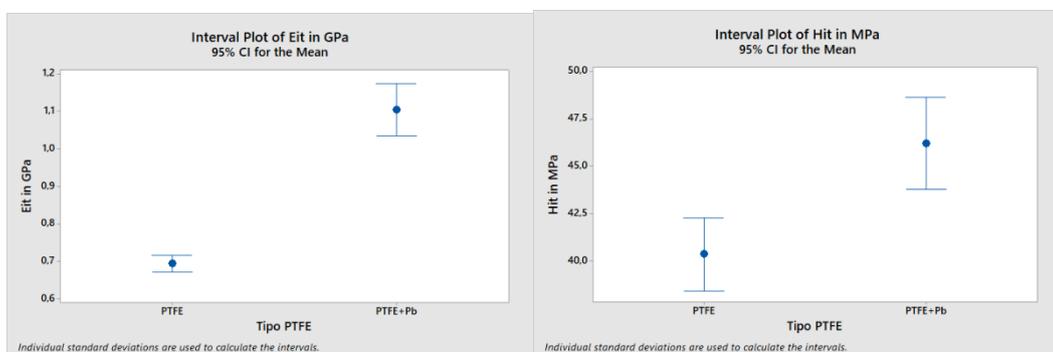
#### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
3,81	70	0,000

**Figura 103.** Output di Minitab® relativo al test di uguaglianza delle varianze e delle medie dell' $H_{IT}$  tra il PTFE+Pb e il PTFE semplice.

I risultati derivanti dai test precedentemente effettuati consentono di affermare che le particelle di piombo depositate sulla superficie di politetrafluoroetilene hanno un impatto significativo sulle caratteristiche meccaniche del materiale in quanto esse riducono la risposta elastica del materiale sottoposto all'azione di un carico (aumento modulo di indentazione) ed aumentano la resistenza del materiale a subire deformazioni permanenti dopo l'applicazione di un carico (aumento della durezza). Il confronto in termini di medie, tra le due tipologie di materiali sottoposti ad analisi, è sintetizzato in **Figura 104**.



**Figura 104.** Interval plot della media dell' $E_{IT}$  e dell' $H_{IT}$  del PTFE+Pb e del PTFE semplice.

## 5.2.2 Test di indentazione *Sinus mode* sul mantenimento.

### 5.2.2.1 Analisi $E_{IT}$ , $H_{IT}$ , $E'$ ed $E''$ per frequenze diverse.

Al fine di studiare il comportamento del materiale sottoposto all'azione di un carico oscillante, e quindi definirne le proprietà meccaniche e viscoelastiche, si è ricorso a prove di tipo *Sinus* sul mantenimento. In particolare, si è voluto analizzare la risposta del materiale al variare della frequenza di oscillazione del carico.

L'analisi è stata eseguita attraverso la raccolta di un campione di 25 dati sperimentali, cioè 25 indentazioni, per ogni frequenza  $f$  (gruppo) analizzata:

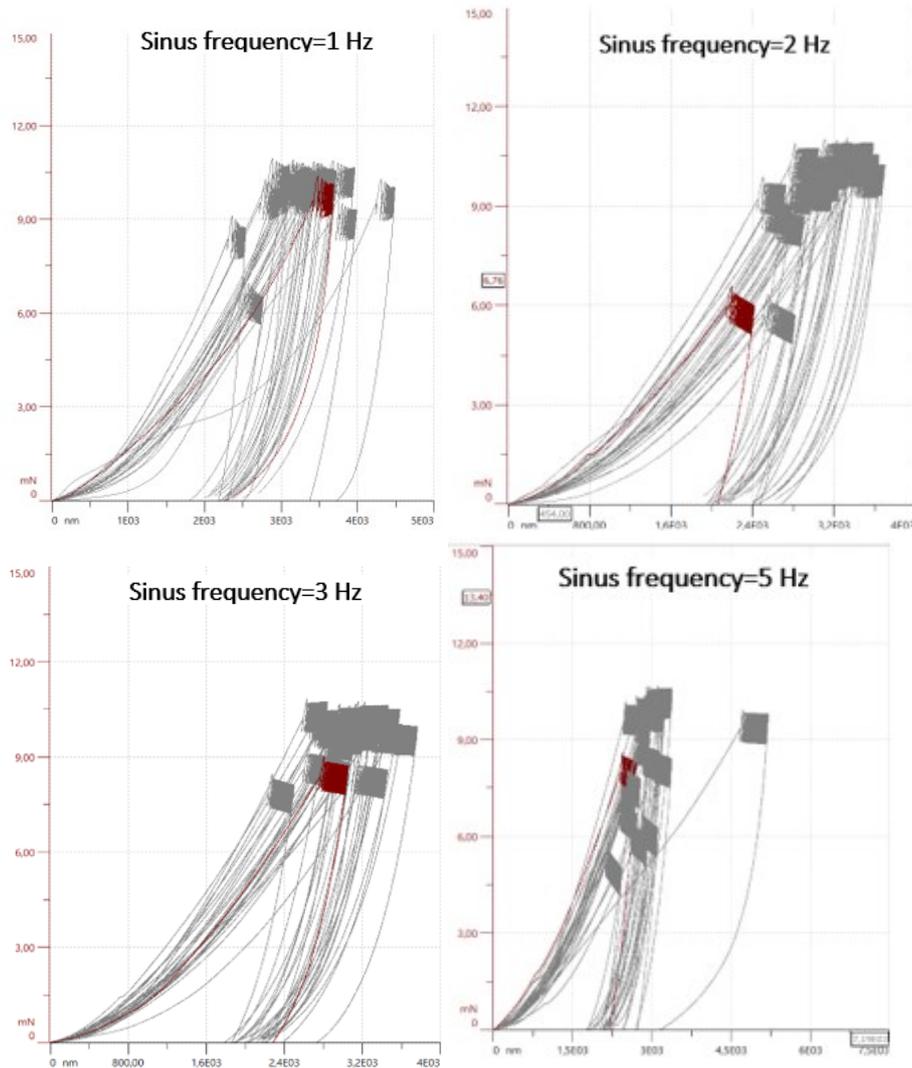
- 1 Hz.
- 2 Hz.
- 3 Hz.
- 5 Hz.

I parametri utilizzati per queste prove sono:

- $F_{max}=10$  mN.
- *approach speed*=16600 nm/min (si veda **Paragrafo 4.4.1.3.1**).
- Velocità di carico=20 mN/min in modo tale da avere un tempo di carico pari a 30 s.
- Velocità di scarico=20 mN/min in modo tale da avere un tempo di scarico pari a 30 s.

Attraverso un'analisi qualitativa delle curve di carico-profondità di indentazione ottenute dalle diverse prove, si sono rilevati i seguenti risultati:

- Per la *Sinus frequency*=1 Hz (**Figura 105**) sono state eliminate 8 curve di cui 1 caratterizzata da un valore di  $E_{IT}$  troppo elevato, 3 caratterizzate da un andamento lineare della fase di carico, 4 caratterizzate da un mancato raggiungimento del carico massimo dovuto ad uno slittamento del penetratore
- Per la *Sinus frequency*=2 Hz (**Figura 105**) sono state eliminate 11 curve di cui 9 caratterizzate da un mancato raggiungimento del carico massimo dovuto ad uno slittamento del penetratore, 1 caratterizzata da un valore di  $E_{IT}$  troppo elevato, 1 caratterizzata da un "ingobbimento" all'inizio della fase di carico.
- Per la *Sinus frequency*=3 Hz (**Figura 105**) sono state eliminate 10 curve di cui 2 caratterizzate da un andamento lineare della fase di carico e 8 caratterizzate da un mancato raggiungimento del carico massimo dovuto ad uno slittamento del penetratore.
- Per la *Sinus frequency*= 5 Hz (**Figura 105**) sono state eliminate 13 curve di cui 10 caratterizzate da un mancato raggiungimento del carico massimo dovuto ad uno slittamento del penetratore, 2 caratterizzate da un andamento lineare della fase di carico, 1 caratterizzata da un valore di durezza  $H_{IT}$  troppo elevato.



**Figura 105.** Curve di carico-profondità di indentazione ottenute da prove Sinus mode sul mantenimento con frequenze di oscillazioni diverse: 1 Hz, 2 Hz, 3 Hz, 5 Hz.

Al fine di valutare l'impatto della frequenza di oscillazione sulle proprietà del materiale è necessario applicare l'analisi della varianza ANOVA con il supporto del software statistico *Minitab*<sup>®</sup>. Definite  $E_{IT}$ ,  $H_{IT}$  e  $E'$  e  $E''$  come delle variabili casuali, occorre innanzitutto verificare che la distribuzione di tali grandezze segua una normale con varianza  $\sigma^2$  comune per i 4 diversi gruppi di frequenze.

Testando preliminarmente la normalità delle grandezze al variare della frequenza di oscillazione è possibile verificare, all'interno del *Probability Plot* in **Figura 106** e **Figura 107** come sia la durezza, sia il modulo di indentazione, sia il *loss modulus*  $E''$  (definito come  $E_{loss}$ ), sia lo *storage modulus*  $E'$  (definito come  $E_{stor}$ ) seguano una distribuzione gaussiana ( $p\text{-value} > 0.05$ ) con medie e deviazioni standard riportate sempre in **Figura 106** e **Figura 107**.

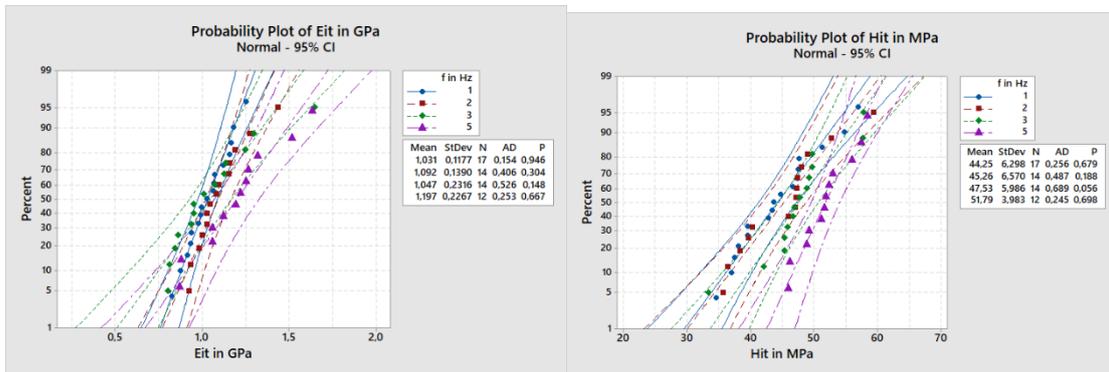


Figura 106. Probability plot dell' $E_{IT}$  e dell' $H_{IT}$  del PTFE+Pb per le diverse frequenze.

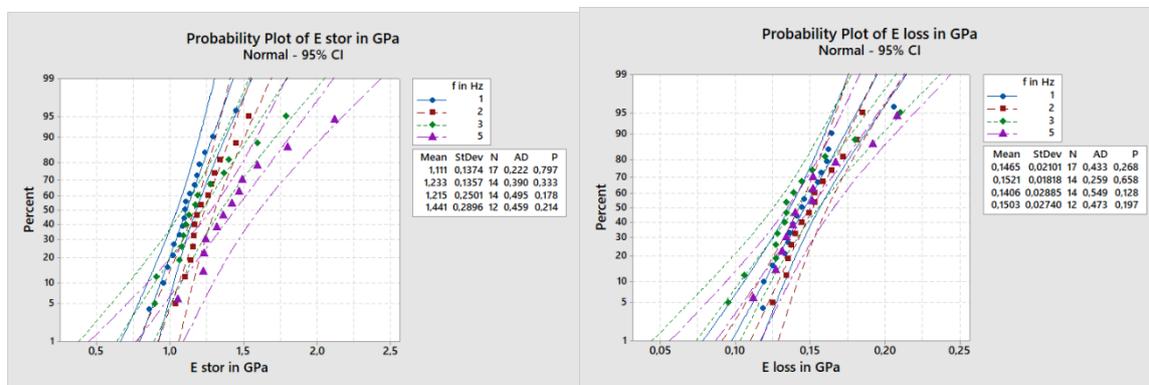


Figura 107. Probability plot dell' $E'$  e dell' $E''$  del PTFE+Pb per le diverse frequenze.

Inoltre, occorre verificare l'ipotesi di uguaglianza delle varianze tra i diversi gruppi, per le diverse caratteristiche meccaniche, sempre con un livello di significatività  $\alpha=5\%$ . L'output riportato in **Figura 108** evidenzia come il p-value per il test effettuato sia superiore allo 0,05 per le diverse grandezze per cui è possibile accettare l'ipotesi nulla di uguaglianza delle varianze tra i diversi gruppi di frequenze. È possibile affermare, quindi, che non esista alcun gruppo caratterizzato da una varianza significativamente diversa dalle varianze degli altri gruppi di frequenza. Qualora si avesse avuto un p-value inferiore al 5% allora sarebbe stato necessario affermare che almeno un gruppo di frequenza abbia una varianza significativamente diversa dalla varianza dei dati associati ad un valore di  $f$  diverso.

### Test for Equal Variances: Eit in GPa versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All variances are equal  
 Alternative hypothesis At least one variance is different  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

#### 95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

f in Hz	N	StDev	CI
1	17	0,117739	(0,083455; 0,194715)
2	14	0,138957	(0,069256; 0,339349)
3	14	0,231572	(0,106321; 0,613901)
5	12	0,226707	(0,131474; 0,493677)

Individual confidence level = 98,75%

#### Tests

Method	Test Statistic	P-Value
Multiple comparisons	—	0,131
Levene	1,58	0,206

### Test for Equal Variances: Hit in MPa versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All variances are equal  
 Alternative hypothesis At least one variance is different  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

#### 95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

f in Hz	N	StDev	CI
1	17	6,29775	(4,21885; 11,0202)
2	14	6,56983	(4,02755; 13,0440)
3	14	5,98611	(3,08504; 14,1375)
5	12	3,98292	(2,55428; 7,8431)

Individual confidence level = 98,75%

#### Tests

Method	Test Statistic	P-Value
Multiple comparisons	—	0,430
Levene	0,71	0,548

### Test for Equal Variances: E stor in GPa versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All variances are equal  
 Alternative hypothesis At least one variance is different  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

#### 95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

f in Hz	N	StDev	CI
1	17	0,137376	(0,080146; 0,276028)
2	14	0,135702	(0,074678; 0,300139)
3	14	0,250108	(0,132502; 0,574613)
5	12	0,289588	(0,126925; 0,834382)

Individual confidence level = 98,75%

#### Tests

Method	Test Statistic	P-Value
Multiple comparisons	—	0,305
Levene	1,92	0,137

### Test for Equal Variances: E loss in GPa versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All variances are equal  
 Alternative hypothesis At least one variance is different  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

#### 95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

f in Hz	N	StDev	CI
1	17	0,0210123	(0,0105555; 0,0490320)
2	14	0,0181780	(0,0117383; 0,0342635)
3	14	0,0288463	(0,0145157; 0,0697727)
5	12	0,0274005	(0,0134295; 0,0706010)

Individual confidence level = 98,75%

#### Tests

Method	Test Statistic	P-Value
Multiple comparisons	—	0,618
Levene	0,39	0,761

**Figura 108.** Output di Minitab<sup>®</sup> relativo al test di uguaglianza delle varianze dell' $E_{IT}$ ,  $H_{IT}$ ,  $E'$ ,  $E''$  tra le diverse frequenze di oscillazione.

Verificati i requisiti definiti nel **Paragrafo 4.3.6**, è possibile effettuare l'analisi ANOVA tra  $k=4$  gruppi di frequenze: prendendo come esempio di riferimento il modulo di indentazione  $E_{IT}$  (**Figura 109**) si nota come la somma dei quadrati totali, corretta per la media, sia pari a  $SS_{TC}=1,9588$  con il contributo della variabilità imputabile alle differenze tra le medie dei 4 gruppi pari a  $SS_B=0,2235$  e la variabilità interna di ciascun gruppo  $SS_W=1,7353$ . Utilizzando **Formula 4.18** e **Formula 4.19** ed effettuando il rapporto tra queste due quantità si ricava la statistica  $F_{calc}$ . Tale statistica calcolata per il modulo di indentazione è pari a  $0,07449 \text{ GPa} / 0,03274 \text{ GPa}=2,27$  ed essa segue una distribuzione di Fisher con 3 e 53 gradi di libertà. L'ANOVA dell' $E_{IT}$  evidenzia un  $p\text{-value}>0,05$  e ciò conduce ad accettare l'ipotesi nulla di uguaglianza delle medie dei moduli di indentazione dei 4 gruppi di  $f$  con conseguente influenza non significativa del valore di frequenza sull' $E_{IT}$  del teflon rinforzato.

In sintesi, quindi, è possibile affermare, dagli output in **Figura 109** e **Figura 110**, come la frequenza non incida significativamente sulle grandezze  $E_{IT}$  e  $E''$  mentre la parte reale  $E'$  del modulo di indentazione e la durezza dipendono significativamente dalla frequenza di

oscillazione del carico. Per queste ultime due grandezze è possibile affermare che esiste almeno un gruppo per il quale la media è significativamente diversa dalla media di un altro gruppo di frequenza.

In particolare, per la durezza (**Figura 109**) si evidenzia una differenza significativa del valor medio calcolato per la frequenza di 5 Hz, ossia 51,79 MPa, con il valor medio calcolato per le frequenze di 1 Hz e 2 Hz, ossia 44,25 MPa e 45,26 MPa. Lo *storage modulus* (**Figura 110**), invece, denota una differenza significativa tra le medie del gruppo di frequenza 1 Hz e di frequenza 5 Hz, ossia tra 1,1110 GPa e 1,4407 GPa. L'incremento del valore medio di  $E'$  per una frequenza di 5 Hz implica che per tali oscillazioni il materiale abbia una maggiore resistenza alla deformazione, ossia è necessario immettere più energia per deformarlo. L'ANOVA per il modulo  $E''$  (**Figura 110**), invece, evidenzia un  $p\text{-value} > 0,05$  e ciò denota un'analogia capacità del PTFE+piombo a dissipare energia per attrito viscoso e ad assorbire le vibrazioni al variare delle frequenze di oscillazione.

### One-way ANOVA: Eit in GPa versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
f in Hz	4	1; 2; 3; 5

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
f in Hz	3	0,2235	0,07449	2,27	0,090
Error	53	1,7353	0,03274		
Total	56	1,9588			

#### Means

f in Hz	N	Mean	StDev	95% CI
1	17	1,0306	0,1177	(0,9426; 1,1186)
2	14	1,0922	0,1390	(0,9952; 1,1892)
3	14	1,0465	0,2316	(0,9495; 1,1435)
5	12	1,1974	0,2267	(1,0926; 1,3022)

### One-way ANOVA: Hit in MPa versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

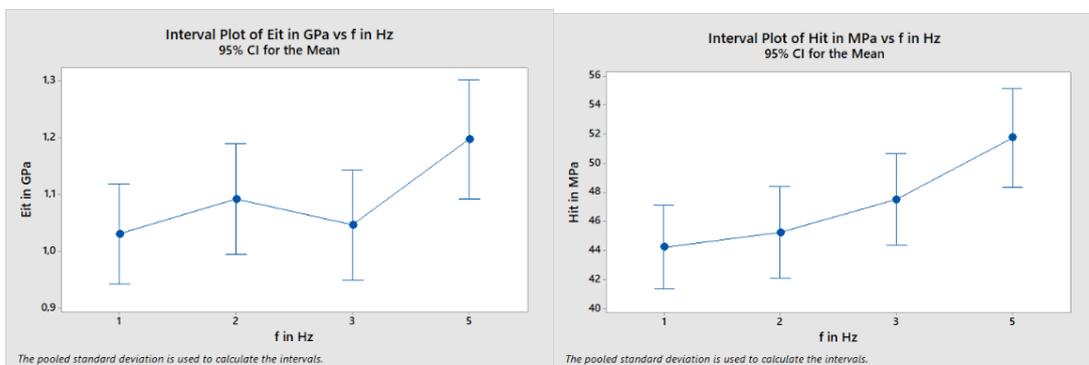
Factor	Levels	Values
f in Hz	4	1; 2; 3; 5

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
f in Hz	3	449,0	149,67	4,32	0,008
Error	53	1836,0	34,64		
Total	56	2285,0			

#### Means

f in Hz	N	Mean	StDev	95% CI
1	17	44,25	6,30	(41,39; 47,11)
2	14	45,26	6,57	(42,10; 48,41)
3	14	47,53	5,99	(44,37; 50,68)
5	12	51,79	3,98	(48,38; 55,19)



**Figura 109.** Output di Minitab<sup>®</sup> relativi all'analisi ANOVA e Probability Plot dell' $E_{IT}$  e dell' $H_{IT}$  al variare dei gruppi di frequenze di oscillazione.

## One-way ANOVA: E stor in GPa versus f in Hz    One-way ANOVA: E loss in GPa versus f in Hz

### Method

Null hypothesis    All means are equal  
 Alternative hypothesis    Not all means are equal  
 Significance level     $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

### Factor Information

Factor	Levels	Values
f in Hz	4	1; 2; 3; 5

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
f in Hz	3	0,7745	0,25818	6,01	0,001
Error	53	2,2770	0,04296		
Total	56	3,0516			

### Means

f in Hz	N	Mean	StDev	95% CI
1	17	1,1110	0,1374	(1,0102; 1,2118)
2	14	1,2331	0,1357	(1,1220; 1,3443)
3	14	1,2151	0,2501	(1,1040; 1,3262)
5	12	1,4407	0,2896	(1,3207; 1,5607)

### Method

Null hypothesis    All means are equal  
 Alternative hypothesis    Not all means are equal  
 Significance level     $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

### Factor Information

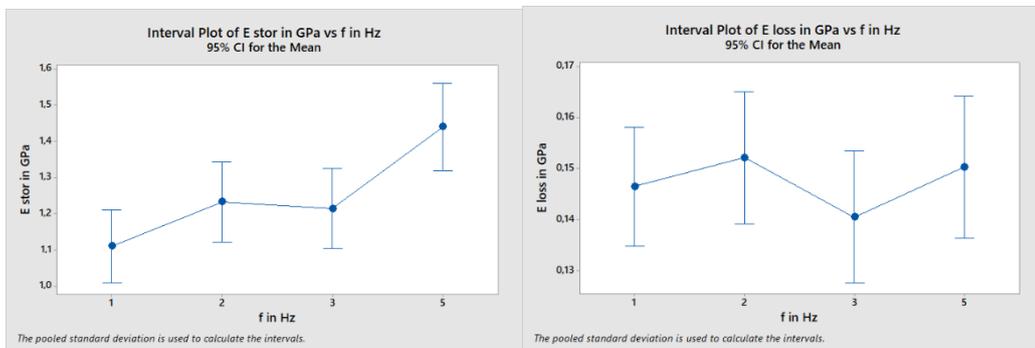
Factor	Levels	Values
f in Hz	4	1; 2; 3; 5

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
f in Hz	3	0,001083	0,000361	0,63	0,600
Error	53	0,030436	0,000574		
Total	56	0,031519			

### Means

f in Hz	N	Mean	StDev	95% CI
1	17	0,14653	0,02101	(0,13407; 0,15819)
2	14	0,15214	0,01818	(0,13930; 0,16499)
3	14	0,14057	0,02885	(0,12773; 0,15342)
5	12	0,15033	0,02740	(0,13646; 0,16421)



**Figura 110.** Output di Minitab<sup>®</sup> relativi all'analisi ANOVA e Probability Plot dell' $E'$  e dell' $E''$  al variare dei gruppi di frequenze di oscillazione.

La variazione significativa dell' $E'$ , con l' $E''$  che non cambia significativamente con la frequenza di oscillazione, potrebbe indurre ad ipotizzare, secondo la **Formula 3.33**, un cambiamento dell'angolo di sfasamento tra carico e deformazione durante l'oscillazione. Per studiare ciò, occorre applicare l'ANOVA alla grandezza  $\tan \delta$  con  $\delta$  coincidente con l'angolo di sfasamento.

Testando preliminarmente la normalità delle grandezze al variare della frequenza di oscillazione è possibile verificare, all'interno del *Probability Plot* in **Figura 111** come  $\tan \delta$  segua una distribuzione gaussiana ( $p\text{-value} > 0,05$ ) con medie e deviazioni standard riportate sempre in **Figura 111**.

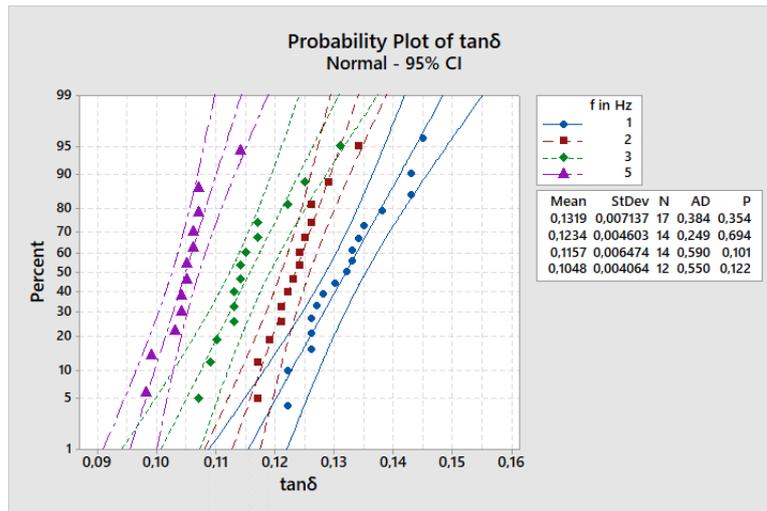


Figura 111. Probability plot di  $\tan\delta$  per le diverse frequenze di oscillazione.

Inoltre, occorre verificare l'ipotesi di uguaglianza delle varianze tra i diversi gruppi, per le diverse caratteristiche meccaniche, sempre con un livello di significatività  $\alpha=5\%$ . Il p-value per il test effettuato (si veda **Figura 112**) è superiore allo 0,05 per le diverse grandezze per cui è possibile accettare l'ipotesi nulla di uguaglianza delle varianze tra i diversi gruppi di frequenze.

### Test for Equal Variances: $\tan\delta$ versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All variances are equal  
 Alternative hypothesis At least one variance is different  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

#### 95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

f in Hz	N	StDev	CI
1	17	0,0071368	(0,0049403; 0,0120856)
2	14	0,0046029	(0,0025657; 0,0100509)
3	14	0,0064740	(0,0032804; 0,0155509)
5	12	0,0040639	(0,0020045; 0,0104049)

Individual confidence level = 98,75%

#### Tests

Method	Test Statistic	P-Value
Multiple comparisons	—	0,232
Levene	1,72	0,175

Figura 112. Output di Minitab<sup>®</sup> relativo al test di uguaglianza delle varianze di  $\tan\delta$  al variare delle frequenze di oscillazione.

Una volta verificati i requisiti definiti nel **Paragrafo 4.3.6**, occorre applicare l'ANOVA tra  $k=4$  gruppi di  $f$  per la grandezza  $\tan\delta$  ottenendo i seguenti risultati riportati in **Figura 113**: i valori medi di  $\tan\delta$  sono significativamente diversi al variare della frequenza applicata ( $pvalue<0,05$ ) e presentano, in **Figura 113**, un andamento decrescente all'aumentare della frequenza di oscillazione. Ciò implica che per frequenze maggiori, l'angolo di sfasamento tra carico e deformazione si riduce a causa della crescita dell' $E'$  e la risposta del PTFE+Pb al

carico oscillante si avvicina a quella di un solido perfettamente elastico (per il quale si ha  $\tan \delta=0$ ) (si veda **Paragrafo 3.5**).

Inoltre, osservando l'output in **Figura 113**, si nota come il valore  $\tan \delta$  è comunque basso al variare della frequenza di oscillazione e ciò testimonia come tale materiale abbia un maggior potenziale ad immagazzinare energia piuttosto che a dissiparla, ragion per cui agisce elasticamente (68).

### One-way ANOVA: $\tan \delta$ versus f in Hz

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

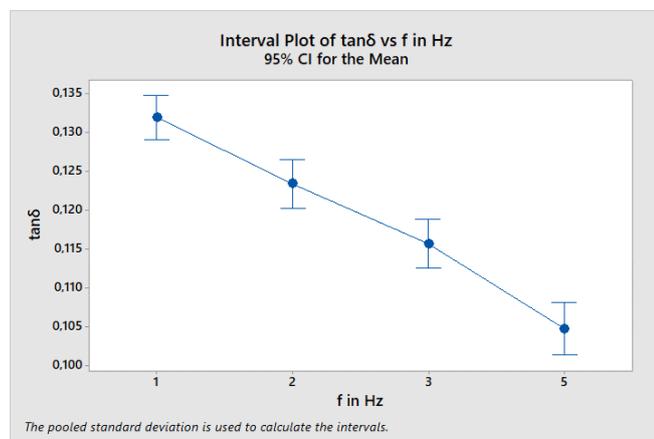
Factor	Levels	Values
f in Hz	4	1; 2; 3; 5

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
f in Hz	3	0,005605	0,001868	54,50	0,000
Error	53	0,001817	0,000034		
Total	56	0,007422			

#### Means

f in Hz	N	Mean	StDev	95% CI
1	17	0,13194	0,00714	(0,12909; 0,13479)
2	14	0,12343	0,00460	(0,12029; 0,12657)
3	14	0,11571	0,00647	(0,11258; 0,11885)
5	12	0,10483	0,00406	(0,10144; 0,10822)



**Figura 113.** Output di Minitab<sup>®</sup> relativi all'analisi ANOVA e Probability Plot di  $\tan \delta$  al variare dei gruppi di frequenze di oscillazione.

#### 5.2.2.2 Confronto prove quasi statiche con $F_{max}=7,5$ mN e $F_{max}=10$ mN.

L'esecuzione di prove quasi statiche con un carico massimo di 10 mN, consentivano di raggiungere delle profondità di indentazioni in media pari a 3285,3 nm il quale eccede il 10% dello spessore del PTFE rinforzato (si veda **Paragrafo 5.1.2.4**). Dunque, quanto richiesto dalla norma ISO 14577-4:2016 (37) non è rispettato e si corre il rischio che vi sia un'influenza dello strato intermedio di bronzo sulle caratteristiche meccaniche del PTFE rinforzato.

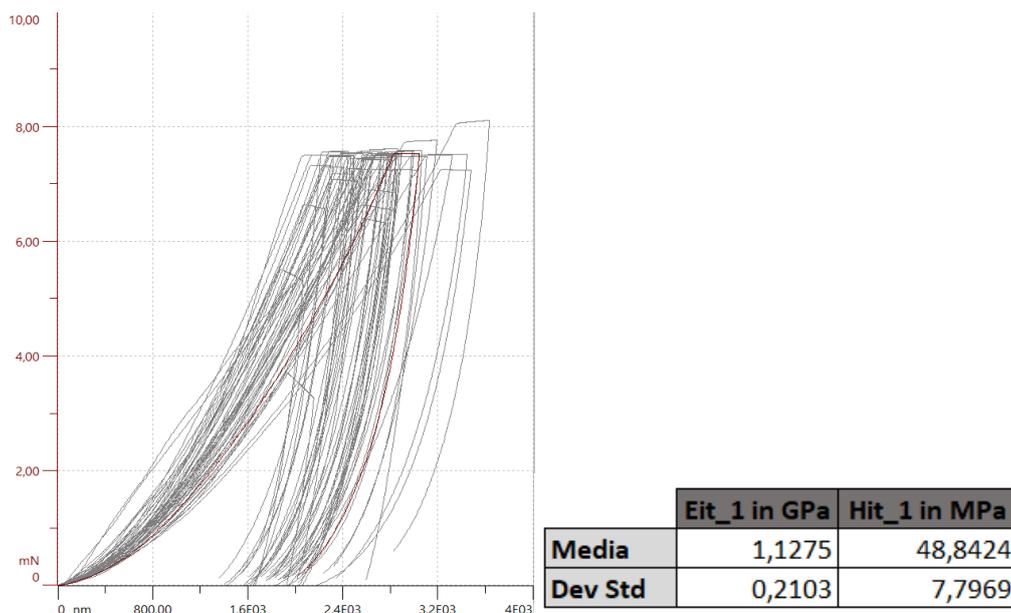
Di conseguenza, si è pensato di ridurre il carico massimo applicato in modo tale da ridurre la profondità di indentazione media raggiunta e valutare se le caratteristiche meccaniche di modulo di indentazione e durezza per profondità minori siano analoghe a quelle calcolate con  $F_{max}=10$  mN. Il confronto tra le caratteristiche ottenute per mezzo di prove quasi statiche permette di definire l'analogia o meno tra le prove effettuate con carichi diversi. Pertanto, è stata realizzata una matrice di indentazione 7x7 con i seguenti parametri:

- $F_{max}=7,5$  mN.

- Approach speed=16600 nm/min. (si veda **Paragrafo 4.4.1.3.1**)
- Tempo di carico=30 s (essendo *Standard mode*).
- Tempo di mantenimento=30 s.
- Tempo di scarico=30 s (essendo *Standard mode*).

Attraverso un'analisi qualitativa delle curve carico-profondità di indentazione, delle 49 indentazioni realizzate, e riportate in **Figura 114**, sono state eliminate 23 curve di cui 7 curve caratterizzate da un andamento lineare durante la fase di carico, 7 curve caratterizzate dal mancato raggiungimento del carico massimo per slittamento del penetratore, 3 indentazioni con registrazione di durezza troppo elevata, 1 indentazione effettuata su un solco superficiale del materiale, 1 curva caratterizzata da ingobbimento durante il carico, 1 curva con gomito durante il carico, 1 curva con superamento del carico massimo e 1 curva con modulo di indentazione troppo elevato.

Le 26 curve rimanenti forniscono una profondità massima di indentazione pari in media a 2794,35 nm ed un modulo di indentazione e una durezza con valori medi e deviazione standard riportati in **Figura 114**. La profondità individuata è effettivamente inferiore a quella individuata con il carico di 10 mN e ciò potrebbe determinare una miglior caratterizzazione dello strato superficiale.



**Figura 114.** Curve di carico-profondità di indentazione ottenute da prove quasi statiche su PTFE+Pb con  $F_{max}=7,5$  mN e media e deviazione standard dei rispettivi  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$ .

Per verificare se il carico di 10 mN sia in grado di caratterizzare il PTFE rinforzato evitando le interazioni con il bronzo, occorre valutare se le grandezze misurate con  $F_{max}=10$  mN siano diverse significativamente dalle misure registrate per mezzo di prove quasi statiche con  $F_{max}=7,5$  mN.

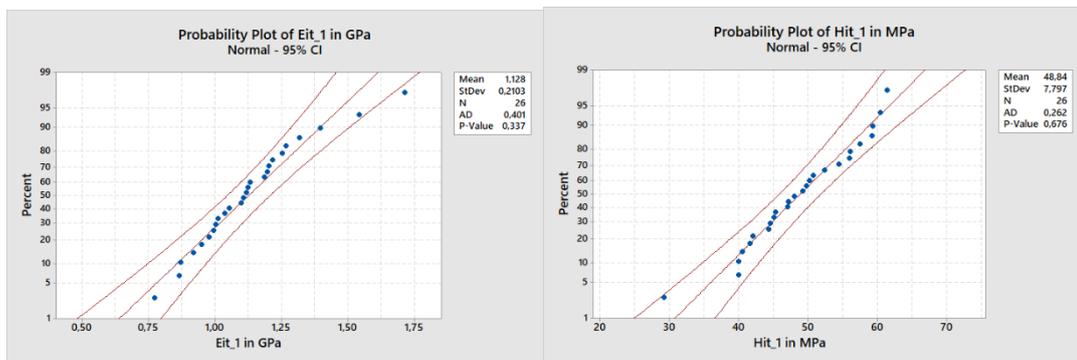
Definite le seguenti grandezze:

- Eit= modulo di indentazione del PTFE+piombo misurato con  $F_{max}=10$  mN, con media e deviazione standard riportata in **Tabella 8**.

- Hit= durezza del PTFE+piombo misurato con  $F_{max}=10$  mN, con media e deviazione standard riportata in **Tabella 8**.
- Eit\_1= modulo di indentazione del PTFE+piombo misurato con  $F_{max}=7,5$  mN, con media e deviazione standard riportata in **Figura 114**.
- Hit\_1= durezza del PTFE+piombo misurato con  $F_{max}=7,5$  mN, con media e deviazione standard riportata in **Figura 114**.

occorre effettuare il test di uguaglianza delle medie (si veda **Paragrafo 4.3.2**) e delle varianze (si veda **Paragrafo 4.3.5**).

Innanzitutto, è necessario verificare preliminarmente che le grandezze, per entrambi i carichi massimi applicati, siano distribuiti secondo una gaussiana. Effettuando il test di normalità, dagli output ottenuti con *Minitab*<sup>®</sup> (**Figura 115**), si rileva come per un carico massimo applicato pari a 7,5 mN, sia la durezza sia il modulo di indentazione risulti distribuito secondo una gaussiana con media e deviazione standard riportati in **Figura 114**. La normalità delle grandezze misurate con  $F_{max}=10$  mN è stata testata nel **Paragrafo 5.2.1.2**.



**Figura 115.** Probability Plot dell' $E_{IT}$  e dell' $H_{IT}$  del PTFE+Pb calcolati con  $F_{max}=7,5$  mN.

Dopo aver verificato la normalità delle diverse grandezze, è possibile effettuare il confronto tra le varianze e le medie dei moduli di indentazione e delle durezza.

Il confronto tra le varianze è effettuato sempre attraverso il calcolo della statistica  $F_{calc}$  la quale in questo caso segue una distribuzione di Fisher con 35 e 26 gradi di libertà sia per  $E_{IT}$  sia per  $H_{IT}$ . La statistica  $F_{calc}$  è stata calcolata sempre in base a quanto definito nel **Paragrafo 4.3.5** e l'output fornito da *Minitab*<sup>®</sup> (**Figura 116** e **Figura 117**) riporta un p-value > 0,05 con non significatività della differenza tra le varianze per entrambe le grandezze.

Il confronto tra le medie è effettuato sempre attraverso il calcolo della statistica calcolata  $t_{calc}$  la quale segue una distribuzione di Student con 52 gradi di libertà. La statistica  $t_{calc}$  è calcolata seguendo la procedura definita nel **Paragrafo 4.3.2** ed anche in questo caso l'output fornito da *Minitab*<sup>®</sup> (**Figura 116** e **Figura 117**) fornisce un p-value > 0,05 con non significatività della differenza tra le medie sia per  $E_{IT}$  sia per  $H_{IT}$ .

## Test and CI for Two Variances

### Method

$\sigma_1^2$ : variance of Sample 1  
 $\sigma_2^2$ : variance of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1^2/\sigma_2^2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	35	0,201	0,040	(0,162; 0,263)
Sample 2	26	0,210	0,044	(0,165; 0,290)

### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
0,953519	(0,650; 1,369)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test			
	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	0,91	34	25	0,785

## Two-Sample T-Test and CI: Eit in GPa; Eit\_1 in GPa

### Method

$\mu_1$ : mean of Eit in GPa  
 $\mu_2$ : mean of Eit\_1 in GPa  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Eit in GPa	35	1,105	0,201	0,034
Eit_1 in GPa	26	1,128	0,210	0,041

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,0229	(-0,1300; 0,0843)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-0,43	52	0,670

Figura 116. Output di Minitab<sup>®</sup> relativo al test di uguaglianza delle varianze e delle medie tra gli  $E_{IT}$  calcolati con  $F_{max}=10$  mN e  $F_{max}=7,5$  mN.

## Test and CI for Two Variances

### Method

$\sigma_1^2$ : variance of Sample 1  
 $\sigma_2^2$ : variance of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1^2/\sigma_2^2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	35	7,075	50,062	(5,723; 9,270)
Sample 2	26	7,797	60,792	(6,115; 10,763)

### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
0,907470	(0,619; 1,303)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test			
	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	0,82	34	25	0,591

## Two-Sample T-Test and CI: Hit in MPa; Hit\_1 in MPa

### Method

$\mu_1$ : mean of Hit in MPa  
 $\mu_2$ : mean of Hit\_1 in MPa  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Hit in MPa	35	46,22	7,08	1,2
Hit_1 in MPa	26	48,84	7,80	1,5

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-2,63	(-6,53; 1,27)

### Test

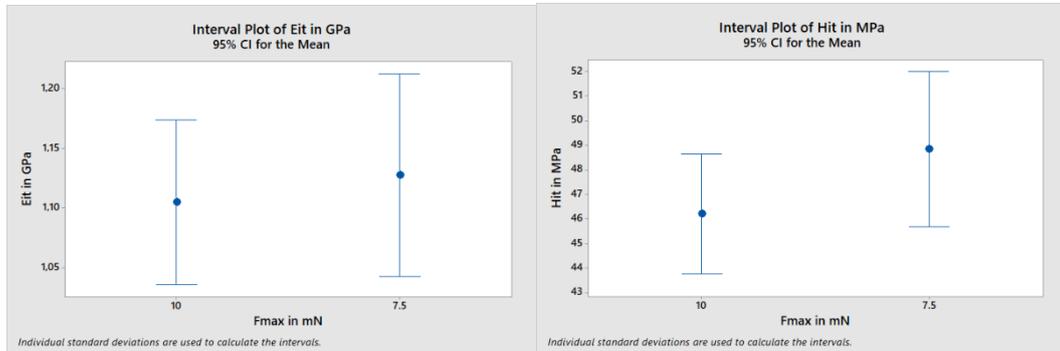
Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-1,35	50	0,182

Figura 117. Output di Minitab<sup>®</sup> relativo al test di uguaglianza delle varianze e delle medie tra gli  $H_{IT}$  calcolati con  $F_{max}=10$  mN e  $F_{max}=7,5$  mN.

Di conseguenza, considerando i test precedentemente effettuati, è possibile affermare come entrambe le grandezze di modulo di indentazione e durezza seguano una distribuzione normale con media e varianza uguali per entrambi i carichi applicati.

Il carico di 7,5 mN consente di ottenere delle misure di  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  statisticamente analoghe quelle ottenute con carico di 10 mN (si veda il confronto in termini medi in **Figura 118** per cui l'utilizzo di  $F_{max}=10$  mN si può ritenere adeguato nel caratterizzare lo strato superficiale di PTFE+piombo in quanto anche a profondità minori, le caratteristiche misurate sono uguali.



**Figura 118.** Interval Plot per confrontare l' $E_{IT}$  e l' $H_{IT}$  calcolati con  $F_{max}=10$  mN e  $F_{max}=7,5$  mN.

## Capitolo 6 : CONCLUSIONI.

I test di nanoindentazione sono un importante strumento che consente di studiare le proprietà meccaniche di un materiale composito multistrato caratterizzato da un substrato in acciaio con strato intermedio in bronzo poroso sinterizzato e strato superficiale di politetrafluoroetilene (PTFE) rinforzato con particelle di piombo. Lo studio aveva come obiettivo principale quello di caratterizzare le proprietà meccaniche del multistrato per mezzo di nanoindentazioni multiscala, effettuato in questo caso su scala micro (testa MCT) e su scala nano (testa NHT), con informazioni aggiuntive (*data augmentation*) circa le proprietà elettriche del multistrato ottenute per mezzo della tecnologia ECR.

L'esecuzione di prove di tipo CMC su scala micro ha permesso la caratterizzazione del materiale a diverse profondità evitando l'utilizzo convenzionale di singole prove quasistatiche con vantaggi in termini di tempo e di superficie di provino richiesta per effettuare le indentazioni. Tali prove sono state effettuate non solo per ricavare le caratteristiche meccaniche del materiale, ma anche per individuare le proprietà elettriche, in particolare la resistenza elettrica, in funzione della profondità attraverso l'applicazione di una corrente elettrica costante (ECR) fatta fluire all'interno del provino. Si è pensato, di sfruttare i dati relativi alla resistenza elettrica al fine di ricavare in modo non convenzionale, evitando prove distruttive e taglio del provino, la dimensione dello spessore dello strato superficiale del materiale multistrato. La dimensione dello spessore del PTFE+piombo è rilevante nello studio in quanto, in base ad essa, occorre settare la dimensione del carico da applicare per caratterizzare il teflon rinforzato su scala micro evitando l'interazione del bronzo e dell'acciaio. Proprio la caratterizzazione delle proprietà meccaniche e di smorzamento del PTFE+piombo, è un elemento innovativo in quanto in letteratura non sono presenti documenti relativi allo studio di tale materiale.

In questa tesi sono state analizzate, innanzitutto, le grandezze di modulo di indentazione e durezza in funzione della profondità di indentazione attraverso l'esecuzione di prove di indentazione CMC. In particolare, si è rilevato un andamento crescente sia per  $E_{IT}$ , sia per  $H_{IT}$  del materiale multistrato costituito da un substrato in acciaio rivestito con bronzo sinterizzato poroso e con PTFE rinforzato con del piombo. Per basse profondità, la durezza e il modulo di indentazione assumono valori bassi associati a dati relativi ad indentazioni effettuate all'interno dello strato di PTFE+piombo (materiale molto morbido e facile da deformare). All'aumentare della profondità, il modulo di indentazione e la durezza aumentano a causa dell'interazione del teflon con il bronzo, il quale è un materiale più duro. Per profondità superiori a 50  $\mu\text{m}$ , l' $E_{IT}$  decresce leggermente a causa della presenza di PTFE presente a profondità maggiori e "conservato" all'interno della struttura porosa del bronzo.

L'applicazione dell'ECR alle prove di indentazione CMC ha consentito la misurazione della resistenza elettrica  $R$  in funzione della profondità di indentazione. L'analisi della funzione di regressione della resistenza ha rilevato una prima caduta intorno ai 20  $\mu\text{m}$  e ciò ha condotto ad ipotizzare ad uno spessore del PTFE+piombo la cui dimensione si aggira, in media, intorno a questo valore.

La de-convoluzione applicata alla funzione di distribuzione di probabilità bimodale dell' $E_{IT}$  ha individuato due distribuzioni gaussiane la cui intersezione avviene per un valore di modulo di indentazione pari a circa 4 GPa. La profondità associata a tale valore di  $E_{IT}$  corrisponderebbe allo spessore medio dello strato superficiale. Considerando le osservazioni di  $E_{IT}$  caratterizzate dal 95% di probabilità di essere associabili allo strato di PTFE, il massimo valore di modulo di indentazione registrato è pari a 3,9255 GPa a cui

corrisponde una profondità  $\overline{X}_h=18.029 \mu\text{m}$ . Quest'ultimo valore può essere associabile allo spessore medio del PTFE rinforzato in quanto coerente con la caduta di resistenza individuata a circa  $20 \mu\text{m}$ . Considerando una stima della deviazione standard pari a  $S_h=1,4425 \mu\text{m}$  e un livello di fiducia pari al 95% è possibile esprimere lo spessore del teflon in termini di un intervallo di confidenza definito come  $(L_i, L_s) = (15,144, 20,914) \mu\text{m}$ .

L'analisi delle proprietà meccaniche e di smorzamento dello strato di PTFE+Pb è stata effettuata attraverso l'applicazione di un carico massimo  $F_{max}=10 \text{ mN}$ . Le prove quasi statiche hanno rilevato dei valori medi di  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$  pari rispettivamente a  $1,1047 \text{ GPa}$  e  $46,2163 \text{ MPa}$  e tali valori differiscono significativamente da quelli relativi al PTFE semplice; ciò evidenzia l'impatto rilevante delle particelle di piombo sulle proprietà del teflon.

Le proprietà di smorzamento del PTFE+piombo sono state studiate variando la frequenza di oscillazione del carico applicato. In particolare, per la  $H_{IT}$  si evidenzia una differenza significativa del valore medio calcolato per la frequenza di  $5 \text{ Hz}$ , ossia  $51,79 \text{ MPa}$ , dal valore medio calcolato per le frequenze pari ad  $1 \text{ Hz}$  e  $2 \text{ Hz}$ , ossia  $44,25 \text{ MPa}$  e  $45,26 \text{ MPa}$  rispettivamente. Lo *storage modulus*  $E'$ , invece, è caratterizzato da una differenza significativa della media del gruppo di frequenza  $1 \text{ Hz}$  con la media del gruppo di frequenza  $5 \text{ Hz}$ , ossia tra  $1,1110 \text{ GPa}$  e  $1,4407 \text{ GPa}$  rispettivamente. Poiché il *loss modulus*  $E''$  non cambia significativamente, il comportamento viscoso del materiale è lo stesso al variare delle frequenze, mentre ciò che cambia è il comportamento elastico con una maggior resistenza alla deformazione da parte del materiale per una frequenza di oscillazione più elevata ( $5 \text{ Hz}$ ). Analizzando la grandezza  $\tan \delta$ , questa si riduce all'aumentare della  $f$  e ciò consente di affermare che per frequenze elevate vi sia un minor sfasamento tra carico e deformazione con proprietà di smorzamento del PTFE+Pb simili a quelle di un solido perfettamente elastico sottoposto ad un carico oscillante.

# APPENDICE A: Confronto prove *Standard* e *Continuous Multicycle Mode* per valutare l'anomalia delle curve CMC.

## A.1 Confronto varianze e medie per $H_{IT}$ .

- $F_{max}=500$  mN.

### Test and CI for Two Variances

#### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

#### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,009	0,000	(0,006; 0,019)
Sample 2	8	0,009	0,000	(0,006; 0,019)

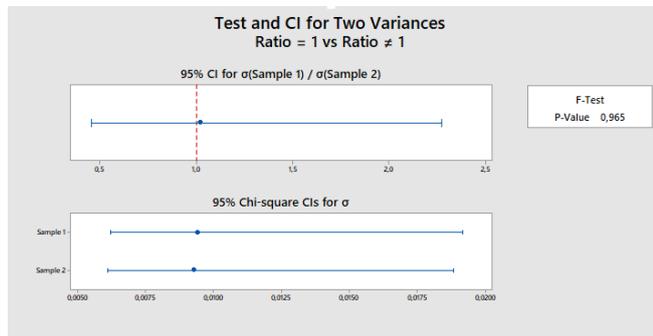
#### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,01750	(0,455; 2,274)

#### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,04	7	7	0,965



**Figura 119.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra  $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=500$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=500$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 500\_STAND  
 $\mu_2$ : mean of 500\_CMC  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
500_STAND	8	0,04509	0,00942	0,0033
500_CMC	8	0,05000	0,00926	0,0033

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,00491	(-0,01500; 0,00518)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-1,05	13	0,312

**Figura 120.** Test di uguaglianza delle medie tra  $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=500$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=500$  mN.

- $F_{max}=2400$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,016	0,000	(0,010; 0,032)
Sample 2	8	0,025	0,001	(0,016; 0,050)

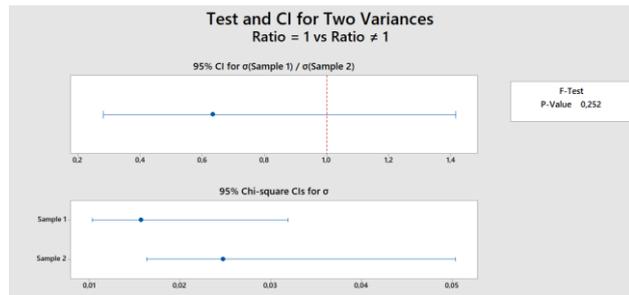
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
0,633884	(0,284; 1,417)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Test				
Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	0,40	7	7	0,252



**Figura 121.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=2400$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=2400$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 2400\_STAND  
 $\mu_2$ : mean of 2400\_CMC  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
2400_STAND	8	0,0716	0,0150	0,0053
2400_CMC	8	0,0788	0,0181	0,0064

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,00714	(-0,02508; 0,01079)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-0,86	13	0,405

**Figura 122.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=2400$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=2400$  mN.

- $F_{max}=4300$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,048	0,002	(0,032; 0,098)
Sample 2	8	0,027	0,001	(0,018; 0,054)

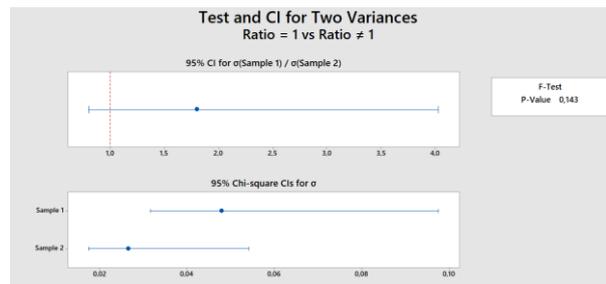
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,80238	(0,806; 4,028)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	3,25	7	7	0,143



**Figura 123.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra  $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=4300$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=4300$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 4300\_STAND  
 $\mu_2$ : mean of 4300\_CMC  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
4300_STAND	8	0,1020	0,0157	0,0055
4300_CMC	8	0,1012	0,0247	0,0087

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
0,0007	(-0,0221; 0,0235)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
0,07	11	0,947

**Figura 124.** Test di uguaglianza delle medie tra  $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=4300$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=4300$  mN.

- $F_{max}=6200$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,032	0,001	(0,021; 0,066)
Sample 2	8	0,022	0,000	(0,014; 0,044)

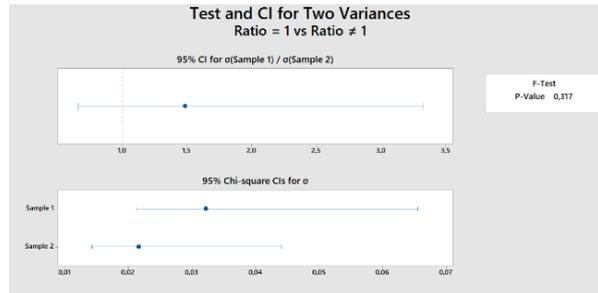
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,48729	(0,665; 3,324)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Test				
Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	2,21	7	7	0,317



**Figura 125.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=6200$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=6200$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 6200\_STAND  
 $\mu_2$ : mean of 6200\_CMC  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
6200_STAND	8	0,1335	0,0479	0,017
6200_CMC	8	0,1175	0,0266	0,0094

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
0,0160	(-0,0272; 0,0592)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
0,83	10	0,428

**Figura 126.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=6200$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=6200$  mN.

- $F_{max}=8100$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,031	0,001	(0,021; 0,064)
Sample 2	8	0,023	0,001	(0,015; 0,047)

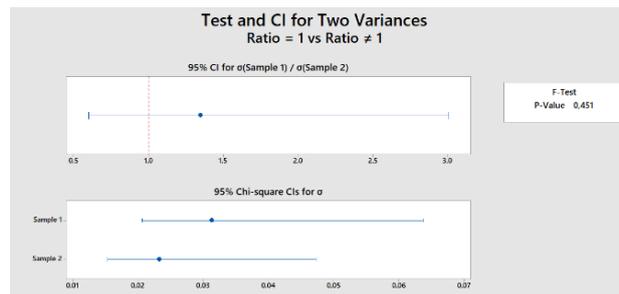
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,34612	(0,602; 3,008)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test			
	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,81	7	7	0,451



**Figura 127.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=8100$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=8100$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 8100\_STAND  
 $\mu_2$ : mean of 8100\_CMC  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
8100_STAND	8	0,1265	0,0322	0,011
8100_CMC	8	0,1287	0,0217	0,0077

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,0023	(-0,0322; 0,0276)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-0,17	12	0,870

**Figura 128.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=8100$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=8100$  mN.

- $F_{max}=10000$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,663	0,440	(0,438; 1,349)
Sample 2	8	0,302	0,091	(0,200; 0,615)

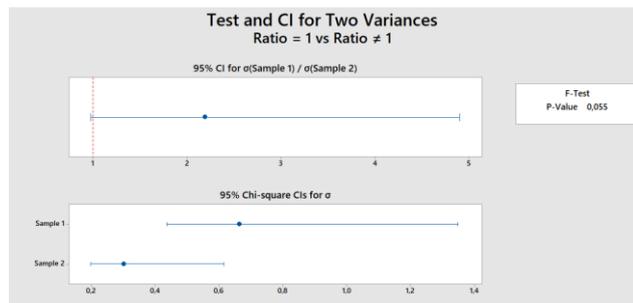
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
2,19275	(0,981; 4,901)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	4,81	7	7	0,055



**Figura 129.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=10000$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=10000$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 10000\_STAND  
 $\mu_2$ : mean of 10000\_CMC  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
10000_STAND	8	0,1348	0,0313	0,011
10000_CMC	8	0,1362	0,0233	0,0082

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,0015	(-0,0315; 0,0286)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-0,11	12	0,916

**Figura 130.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $H_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=10000$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=10000$  mN.

## A.2 Confronto varianze e medie per $E_{IT}$ .

- $F_{max}=500$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	1,354	1,833	(0,895; 2,756)
Sample 2	8	1,330	1,768	(0,879; 2,706)

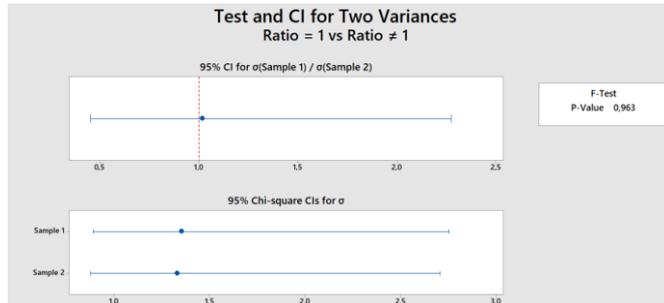
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,01827	(0,456; 2,276)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,04	7	7	0,963



**Figura 131.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra  $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=500$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=500$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 500\_STAND\_1  
 $\mu_2$ : mean of 500\_CMC\_1  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
500_STAND_1	8	3,366	0,663	0,23
500_CMC_1	8	3,422	0,302	0,11

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,056	(-0,639; 0,526)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-0,22	9	0,831

**Figura 132.** Test di uguaglianza delle medie tra  $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=500$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=500$  mN.

- $F_{max}=2400$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	1,252	1,568	(0,828; 2,548)
Sample 2	8	1,197	1,432	(0,791; 2,435)

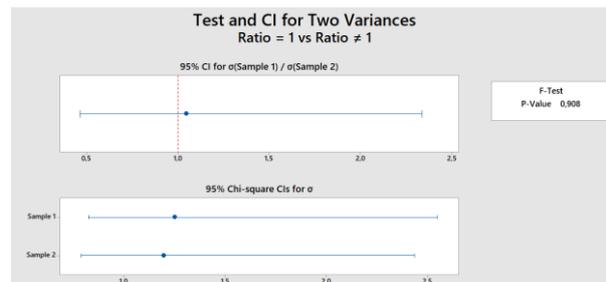
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,04630	(0,468; 2,338)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,09	7	7	0,908



**Figura 133.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=2400$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=2400$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 2400\_STAND\_1  
 $\mu_2$ : mean of 2400\_CMC\_1  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
2400_STAND_1	8	9,09	2,27	0,80
2400_CMC_1	8	8,92	1,99	0,70

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
0,17	(-2,13; 2,48)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
0,16	13	0,875

**Figura 134.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=2400$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=2400$  mN.

- $F_{max}=4300$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	1,854	3,437	(1,226; 3,773)
Sample 2	8	1,027	1,056	(0,679; 2,091)

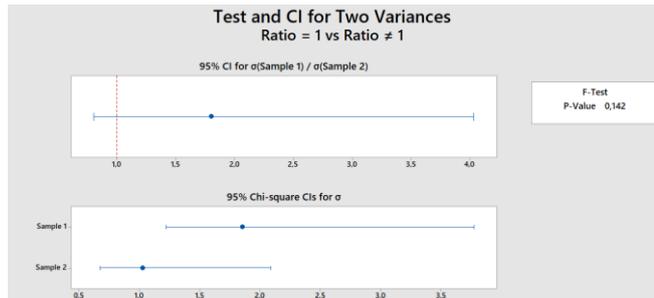
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,80456	(0,807; 4,033)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test			
	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	3,26	7	7	0,142



**Figura 135.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=4300$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=4300$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 4300\_STAND\_1  
 $\mu_2$ : mean of 4300\_CMC\_1  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
4300_STAND_1	8	11,20	1,35	0,48
4300_CMC_1	8	10,01	1,33	0,47

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
1,193	(-0,256; 2,643)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
1,78	13	0,099

**Figura 136.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=4300$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=4300$  mN.

- $F_{max}=6200\text{mN}$ .

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,906	0,821	(0,599; 1,844)
Sample 2	8	0,969	0,938	(0,640; 1,971)

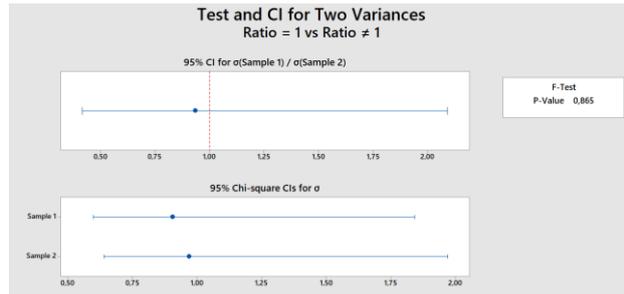
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
0,935467	(0,419; 2,091)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	0,88	7	7	0,865



**Figura 137.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra  $l'E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=6200\text{ mN}$  e il ciclo CMC tale per cui  $F=6200\text{ mN}$ .

### Method

$\mu_1$ : mean of 6200\_STAND\_1  
 $\mu_2$ : mean of 6200\_CMC\_1  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
6200_STAND_1	8	11,41	1,25	0,44
6200_CMC_1	8	10,08	1,20	0,42

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
1,333	(0,010; 2,656)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
2,18	13	0,049

**Figura 138.** Test di uguaglianza delle medie tra  $l'E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=6200\text{ mN}$  e il ciclo CMC tale per cui  $F=6200\text{ mN}$ .

- $F_{max}=8100$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	0,015	0,000	(0,010; 0,031)
Sample 2	8	0,018	0,000	(0,012; 0,037)

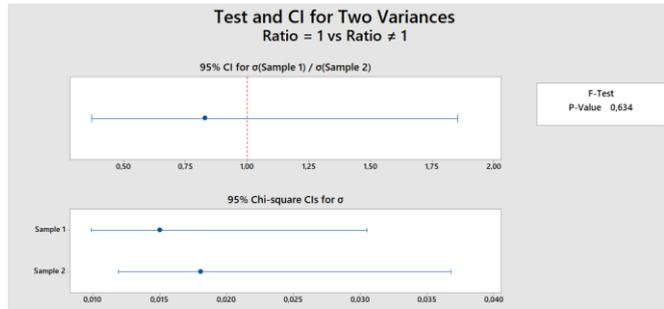
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
0,829452	(0,371; 1,854)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test			
	Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	0,69	7	7	0,634



**Figura 139.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra l' $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=8100$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=8100$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 8100\_STAND\_1  
 $\mu_2$ : mean of 8100\_CMC\_1  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

Equal variances are not assumed for this analysis.

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
8100_STAND_1	8	10,99	1,84	0,65
8100_CMC_1	8	9,85	1,03	0,36

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
1,143	(-0,521; 2,806)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
1,53	10	0,157

**Figura 140.** Test di uguaglianza delle medie tra l' $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=8100$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=8100$  mN.

- $F_{max}=10000$  mN.

### Method

$\sigma_1$ : standard deviation of Sample 1  
 $\sigma_2$ : standard deviation of Sample 2  
 Ratio:  $\sigma_1/\sigma_2$   
 F method was used. This method is accurate for normal data only.

### Descriptive Statistics

Sample	N	StDev	Variance	95% CI for $\sigma$
Sample 1	8	2,267	5,139	(1,499; 4,614)
Sample 2	8	1,992	3,969	(1,317; 4,055)

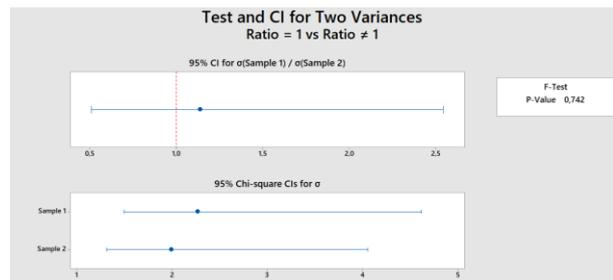
### Ratio of Standard Deviations

Estimated Ratio	95% CI for Ratio using F
1,13794	(0,509; 2,543)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$   
 Significance level  $\alpha = 0,05$

Method	Test Statistic	DF1	DF2	P-Value
F	1,29	7	7	0,742



**Figura 141.** Test di uguaglianza delle varianze e intervallo di confidenza del rapporto delle deviazioni standard tra  $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=10000$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=10000$  mN.

### Method

$\mu_1$ : mean of 10000\_STAND\_1  
 $\mu_2$ : mean of 10000\_CMC\_1  
 Difference:  $\mu_1 - \mu_2$

*Equal variances are not assumed for this analysis.*

### Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
10000_STAND_1	8	9,340	0,906	0,32
10000_CMC_1	8	9,670	0,968	0,34

### Estimation for Difference

Difference	95% CI for Difference
-0,330	(-1,343; 0,683)

### Test

Null hypothesis  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$   
 Alternative hypothesis  $H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$

T-Value	DF	P-Value
-0,70	13	0,494

**Figura 142.** Test di uguaglianza delle medie tra  $E_{IT}$  calcolato con  $F_{max}=10000$  mN e il ciclo CMC tale per cui  $F=10000$  mN.

APPENDICE B: Test di indentazione CMC con ECR e de-convoluzione.

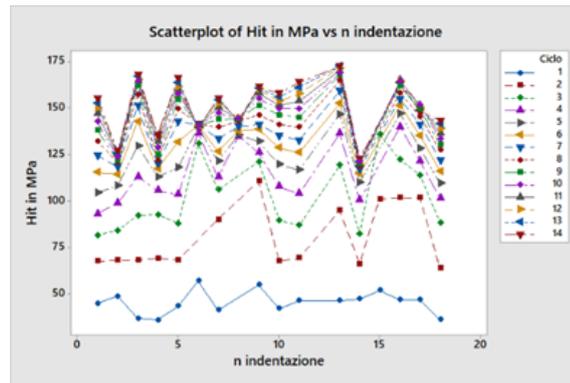
B.1 Punti *outlier* di EIT e HIT.

Tabella 9. Punti di outlier di  $E_{IT}$  e  $H_{IT}$ .

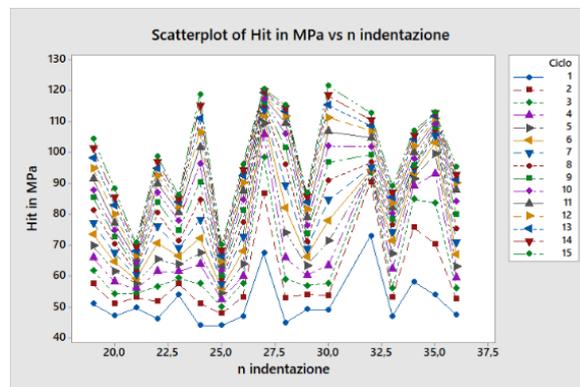
OUTLIER EIT				
n indentazione	h in nm	Eit in GPa	Hit in MPa	R in ohm
38	6044,3	11,852	51,409	598
38	6558,7	14,717	77,952	598
38	7000,9	15,833	98,794	598
38	7375,2	17,912	116,22	598
38	7739,9	17,172	131,04	598
38	8081,5	18,793	142,8	598
38	8418,5	18,759	153,01	598
38	8772,1	18,674	160,62	598
38	9114,2	18,536	167,1	598
38	9451,2	18,006	172,88	598
38	9812,6	19,174	175,24	598
38	10138	18,189	179,51	598
40	7274	10,526	63,567	598
40	7813,5	15,349	78,842	598
40	8226,3	16,745	92,956	598
40	8601,6	17,146	105,15	598
40	8925,1	17,617	116,4	598
40	9201,5	17,34	127,38	598
40	9441,4	17,981	137,81	598
40	9763,9	18,162	144,61	598
40	10031	18,027	152,1	598
40	10308	18,248	158,22	598
40	10669	18,601	160,76	598
12	12833	12,959	129,76	264,0003
12	23119	14,5	213,45	33,6514
31	15156	13,213	91,664	167,6924
31	17143	14,871	115,25	84,9714
31	18993	15,363	129,6	49,9361
31	20855	15,87	136,99	37,9167
31	22733	15,542	140,27	31,1156
31	24530	15,251	141,95	32,8601
31	26252	15,149	142,63	33,4782
31	27868	15,006	143,16	32,4513
31	29387	14,914	143,68	31,9568
31	30836	15,068	143,95	30,0647
31	32203	14,875	144,48	30,9117
31	33450	14,3	145,72	29,0977
31	34645	14,504	146,51	29,6592
31	35776	14,328	147,59	28,9555
8	17449	9,9375	69,103	598,2461
8	25646	14,651	170,76	40,2292

OUTLIER HIT				
n indentazione	h in nm	Eit in GPa	Hit in MPa	R in ohm
42	2381,35	1,4787	97,797	598
38	7000,94	15,833	98,794	598
38	7375,19	17,912	116,22	598
38	7739,94	17,172	131,04	598
38	8081,46	18,793	142,8	598
38	8418,5	18,759	153,01	598
38	8772,07	18,674	160,62	598
38	9114,23	18,536	167,1	598
38	9451,2	18,006	172,88	598
38	9812,57	19,174	175,24	598
38	10137,68	18,189	179,51	598
41	2036,97	2,9535	121,58	598
52	2250,87	1,2073	130,76	598
40	7813,51	15,349	78,842	598
40	8226,27	16,745	92,956	598
40	8601,59	17,146	105,15	598
40	8925,09	17,617	116,4	598
40	9201,53	17,34	127,38	598
40	9441,44	17,981	137,81	598
40	9763,88	18,162	144,61	598
40	10031,37	18,027	152,1	598
40	10308,32	18,248	158,22	598
40	10668,74	18,601	160,76	598
12	12832,99	12,959	129,76	264,0003
12	23118,92	14,5	213,45	33,6514
12	33791,07	12,246	180,51	24,2972
12	42709,22	11,79	162,77	19,4219
12	48216,29	11,85	167,43	26,201
12	53125,12	11,608	170,95	28,5377
12	58868,16	11,516	178,31	34,0882
12	60187,37	11,12	186	40,363
12	63421,46	10,952	191,39	41,318
12	66881,66	10,75	194,84	41,3022
12	71204,13	10,387	189,46	27,348
12	74789,91	10,2	188,8	23,9527
12	78000,68	9,983	189,54	23,6111
12	81175,19	9,578	190,43	18,2001
31	17142,59	14,871	115,25	84,9714
31	18993,25	15,363	129,6	49,9361
31	20854,5	15,87	136,99	37,9167
31	22733,41	15,542	140,27	31,1156
31	24530,12	15,251	141,95	32,8601
31	26251,74	15,149	142,63	33,4782
31	27868,39	15,006	143,16	32,4513
31	29387,4	14,914	143,68	31,9568
31	30835,89	15,068	143,95	30,0647
31	32203,44	14,875	144,48	30,9117
31	33450,27	14,3	145,72	29,0977
31	34645,12	14,504	146,51	29,6592
31	35776,27	14,328	147,59	28,9555
31	36902,81	13,759	148,53	28,0933
8	25645,91	14,651	170,76	40,2292
8	37083,15	11,373	148,67	42,4843
6	29103	11,022	132,84	26,6037
15	42741	13,34	161,34	45,8008
15	46897	13,25	178,47	54,8474
15	50710,11	13,06	187,49	45,7204
15	54868,46	13,08	190,84	37,114
15	58780,65	12,742	193,6	25,0946
15	62762,94	12,336	193,85	21,9806
15	66336,86	11,868	195,44	21,1045
15	69920,54	11,522	195,49	20,9253
15	73547,62	10,938	194,95	16,3341
15	77280,95	10,606	192,54	14,7584
15	81281,83	10,131	188,78	13,1378

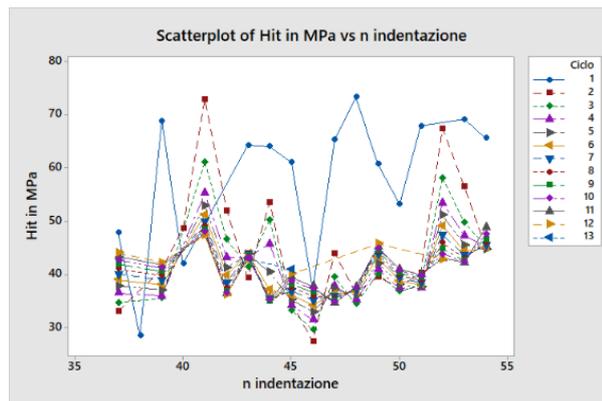
## B.2 Grafici suddivisi per tranches di indentazione: HIT vs numero di indentazione.



**Figura 143.**  $H_{IT}$ , raggruppati per numero di ciclo di carico, in funzione del numero di indentazione effettuata (prima tranches di indentazioni).



**Figura 144.**  $H_{IT}$ , raggruppati per numero di ciclo di carico, in funzione del numero di indentazione effettuata (seconda tranches di indentazioni).



**Figura 145.**  $H_{IT}$ , raggruppati per numero di ciclo di carico, in funzione del numero di indentazione effettuata (terza tranches di indentazioni).

## BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.

1. <http://www.veneto-aziende.net/blog/bronzine.html>.
2. <https://www.meccanicavga.it/project/bronzina/>.
3. <https://www.meccanicavga.it/project/bronzina/>.
4. <https://www.lyrabearing.com/cuscinetti-volventi-e-a-strisciamento-in-acciaio>.
5. B.Bhushan. *Introduction to Tribology*. 2 ed. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
6. <https://www.bertosrl.com/approfondimenti/cuscinetti-volventi/>.
7. W.F. Gale, T.C. Totemeier. *Smithells Metals Reference Book*. 8 ed. s.l. : Elsevier, 2004.
8. <https://www.treccani.it/vocabolario/lubrificare/>.
9. M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani. Chapter 5 - Sterilization and Degradation. *Foundations of Biomaterials Engineering*. s.l. : Academic Press, 2019, p. 289-328.
10. <https://www.britannica.com/science/wear>.
11. <https://clr.es/blog/en/plain-bearings/>.
12. <https://www.maschinenmarkt.international/the-plain-bearing--function-types-and-applications-a-832022/>.
13. <https://toolbox.igus.com/motion-plastics-blog/how-the-dry-run-works-in-self-lubricating-plain-bearings>.
14. A. Marinkovic, M. Stankovic, L. Milovic, T. Lazovic, S. Markovic. EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SELF-LUBRICATING SLIDING BEARINGS. [aut. libro] T. Mankovitas S. Bodzas. *INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ON ADVANCES IN MECHANICAL ENGINEERING*. Hungary : s.n., 2014.
15. <https://www.astbearings.com/bushings-and-plain-bearings-overview.html>.
16. <https://www.linearmotiontips.com/how-axial-and-radial-loads-affect-linear-motion-systems/>.
17. *Review of Journal Bearing Materials and Current Trends*. M.V.S. Babu, A. Rama Krishna, K.N.S. Suman. 2, s.l. : Columbia International Publishing, 2015, American Journal of Materials Science and Technology, Vol. 4.
18. D. Prajapati, S. Majhi, A. Mishra. Material Selection for Plastic Products. [aut. libro] M.S.J. Hashmi. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*. s.l. : Elsevier, 2022.
19. <https://www.academia.edu/5352477/Fatigue>.
20. [https://www.treccani.it/enciclopedia/resistenza-dei-materiali\\_res-3b77fc6c-8bb6-11dc-8e9d-0016357eee51\\_%28Enciclopedia-Italiana%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/resistenza-dei-materiali_res-3b77fc6c-8bb6-11dc-8e9d-0016357eee51_%28Enciclopedia-Italiana%29/).
21. S. Zinelis, W. Brantley. Structure/property relationships in orthodontic ceramics. [aut. libro] W.A. Brantley T. Eliades. *Orthodontic Applications of Biomaterials*. s.l. : Woodhead Publishing, 2017.

22. *A REVIEW ON THE MATERIALS USED FOR BEARING AND FAILURE BEHAVIOR*. N.J. Rubens, R. Seshagiri, P. Harihara Sakthi Sudhan. 05, 2013, International Journal of Students Research in Technology & Management, Vol. 1, p. 528-546.
23. <https://www.britannica.com/science/polymer>.
24. *An explicit literature review on bearing materials and their defect detection techniques*. E. Yadav, V.K. Chawla. 6, s.l. : Elsevier, 2022, materialstoday:PROCEEDINGS, Vol. 65, p. 1637-1643.
25. *An Experimental Study of Composite Plain Bearings: The Influence of Clearance on Friction Coefficient and Temperature*. D.Miler, S. Škec, B. Katana, D. Žežel. 10, 2019, Journal of Mechanical Engineering, Vol. 65.
26. *Study on Mechanical Bearing Strength and Failure Modes of Composite Materials for Marine Structures*. D-U. Kim, H-S. Seo, H-Y. Jang. 7, 2021, Journal of Marine Science and Engineering, Vol. 9.
27. M. I. Pech-Canul, S. Valdez. *UPDATING THE DEFINITION AND CONCEPTS IN THE FIELD OF COMPOSITE MATERIALS*. Columbus, Ohio, USA : Greater Columbus Convention Center, 2005.
28. *Experimental measurements of composite materials from the bearing structure of railway vehicles*. I. Sebesan, L.M. Babici, D. Floroiu. s.l. : IOP Publishing, 2016, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol. 161.
29. *Application of Composite Materials in Modern Constructions*. P.D. Pastuszak, A. Muc. Switzerland : Trans Tech Publications, 2013, Key Engineering Materials, Vol. 542, p. 119-129.
30. —.P.D. Pastuszak, A. Muc. Switzerland : Trans Tech Publications, 2013, Key Engineering Materials, Vol. 542, p. 119-129.
31. D. Gay, S.V. Hoa, S.W. Tsai. *COMPOSITE MATERIALS: DESIGN AND APPLICATION*. s.l. : CRC Press LLC, 2003.
32. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=21216>.
33. J. Gubicza, A. Juhász, P. Tasnádi, P. Arato, G. Voros. Determination of the hardness and elastic modulus from continuous Vickers indentation testing. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 1996.
34. [https://www.aipnd.it/le\\_prove\\_non\\_distruttive\\_07012987#:~:text=Le%20Prove%20non%20Distruttive%20\(PnD\),la%20definizione%20di%20non%20Distruttive](https://www.aipnd.it/le_prove_non_distruttive_07012987#:~:text=Le%20Prove%20non%20Distruttive%20(PnD),la%20definizione%20di%20non%20Distruttive).
35. ISO. *ISO/FDIS 14577-1:2014(E)*. 2014.
36. *Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview*. E.Broitman. 23, s.l. : Springer, 2016, Vol. 65.
37. ISO. *ISO/FDIS 14577-4:2015(E)*. 2015.
38. *A review on adhesion strength of single and multilayer coatings and the evaluation method*. S.Farhan. 1, 2016, Wasit Journal of Engineering Science, Vol. 4.
39. [https://www.esa.int/ESA\\_Multimedia/Images/2013/12/Multi-layered\\_composite\\_material](https://www.esa.int/ESA_Multimedia/Images/2013/12/Multi-layered_composite_material).

40. <https://www.treccani.it/enciclopedia/rugosita#:~:text=rugosit%C3%A0%20In%20tecnologia%20meccanica%2C%20si,alla%20eventuale%20presenza%20di%20vibrazioni>.
41. *Investigation of creep behaviour under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results*. T. Chudoba, F. Richter. s.l. : Elsevier, 2001, Surf Coatings Technol, Vol. 148, p. 191-198.
42. W.E.Scott. PULPING | Physical Properties. [aut. libro] J.Burley. *Encyclopedia of Forest Sciences*. s.l. : Elsevier, 2004, p. 924-932.
43. *Instrumented Indentation Test in the Nano-range: Performances Comparison of Testing Machines Calibration Methods*. M. Galetto, G. Maculotti, G. Genta, G. Barbato, R. Levi. 2, s.l. : Springer, 2019, Nanomanufacturing and Metrology, Vol. 2, p. 91-99.
44. [https://www.treccani.it/enciclopedia/nitrurazione\\_%28Dizionario-delle-Scienze-Fisiche%29/#:~:text=di%20nitruro%2C%20composto%20del%2DI,nitruro%20del%20metallo%2C%20Oper%20es](https://www.treccani.it/enciclopedia/nitrurazione_%28Dizionario-delle-Scienze-Fisiche%29/#:~:text=di%20nitruro%2C%20composto%20del%2DI,nitruro%20del%20metallo%2C%20Oper%20es).
45. <https://www.treccani.it/vocabolario/carburazione/>.
46. *Modeling the composite hardness of multilayer coated systems*. E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost. s.l. : Elsevier, 2015, Thin Solid Films, Vol. 578, p. 53-72.
47. *A micro contact model for electrical contact resistance prediction between roughness surface and carbon fiber paper*. D. Qiu, L. Peng, P. Yi, X. Lai. 2017, International Journal of Mechanical Sciences, Vol. 124–125, p. 37-47.
48. *Table top experimental setup for electrical contact resistance measurement during indentation*. S. Dutta, G.N.V.R Vikram, M.S. Bobji, S. Mohan. 152, s.l. : Elsevier, 2020, Measurement.
49. *Contact resistance and phase transformations during nanoindentation of silicon*. A. B. Mann, D. van Heerden , J. B. Pethica , P. Bowes, T. P. Weihs. 10, s.l. : Taylor & Francis Ltd, 2002, Philosophical Magazine A, Vol. 82, p. 1921-1929.
50. *Continuous electrical in situ contact area measurement during instrumented indentation*. 9, s.l. : Springer, 2008, J. Mater. Res., Vol. 23.
51. F. Piglion, G. Chicco. *Sistemi Elettrici Industriali-Parte I: Fondamenti*. Torino : Epics Edizioni, 2019.
52. S. Walia, H. Nili, S. Balendhran, D.J. Late, S. Sriram, M. Bhaskaran. *In situ characterisation of nanoscale electromechanical properties of quasi-two-dimensional MoS2 and MoO3*.
53. CSM-Instruments. *Sinus Mode Advanced Guide R0.0.2*. s.l. : CSM Instruments, 2009.
54. AntonPaar. *Dynamic mechanical analysis by nanoindentation*. s.l. : Anton Paar TriTec SA.
55. D.Li. *DMA Frequency Sweep On Polymer Using Nanoindentation*. s.l. : NANOVEA, 2015.
56. *Nanoindentation of zirconium based bulk metallic glass and its nanomechanical properties*. K.P. Marimuthu, K. Lee, J. Han, F. Rickhey, H. Lee. 1, s.l. : Elsevier, 2020, Journal of Materials Research and Technology, Vol. 9, p. 104–114.
57. *Nanoindentation: Measuring methods and applications*. D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein. s.l. : Elsevier, 2010, CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol. 59, p. 803–819.

58. *Indentation Modulus, Indentation Work and Creep of Metals and Alloys at the Macro-Scale Level: Experimental Insights into the Use of a Primary Vickers Hardness Standard Machine*. A. Schiavi, C. Origlia, A. Germak, A. Prato, G. Genta. 11, s.l. : MDPI, 2021, *Materials* (Basel), Vol. 14.
59. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus*. W.C. Oliver, G.M. Pharr. 6, 1992, *Journal of Materials Research*, Vol. 7.
60. <https://www.instron.com/-/media/literature-library/whitepapers/2010/12/compliance-correction.pdf>.
61. *DETERMINATION OF THE COMPLIANCE OF AN INSTRUMENTED INDENTATION TESTING MACHINE*. A.L.M. Costa, D.J. Shuman, R.R. Machado, M.S. Andrade. 2004, IMEKO TC5 Conference on Hardness Measurements Theory and Application in Laboratories and Industries, HARDMEKO 2004.
62. *Theoretical and experimental analysis of indentation relaxation test*. P. Baral, G. Guillonéau, G. Kermouche, J-M. Bergheau. s.l. : Springer, 2017, *Journal of Materials Research*, Vol. 32.
63. *Nanoindentation creep testing: Advantages and limitations of the constant contact pressure method*. C. Minnert, K. Durst. s.l. : Springer, 2022, *Journal of Materials Research*, Vol. 37, p. 567-579.
64. [http://www.aimnet.it/allpdf/pdf\\_pubbli/9/mercling.pdf](http://www.aimnet.it/allpdf/pdf_pubbli/9/mercling.pdf).
65. <https://www.bureauveritas.it/magazine/scorrimento-viscoso-e-tempo-di-vita-dei-componenti>.
66. *A Phenomenological Primary–Secondary–Tertiary Creep Model for Polymer-Bonded Composite Materials*. X. Duan, H. Yuan, W. Tang, J. He, X. Guan. 14, s.l. : MDPI, 2021, *Polymers*, Vol. 13.
67. *Work of indentation approach to the analysis of hardness and modulus of thin coatings*. A. Korsunsky, A. Constantinescu. s.l. : Elsevier, 2019, *Materials Science and Engineering: A*, pp. 28-35.
68. *Investigating the effect of silver nanorods embedded in polydimethylsiloxane matrix using nanoindentation and its use for flexible electronics*. Y. Maithani, B.R. Mehta, J.P. Singh. s.l. : Wiley Periodicals LLC, 2021, *J Appl Polym Sci*.
69. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=21218>.
70. <https://www.treccani.it/vocabolario/acciaio/>.
71. <https://www.rever.store/it/steel-bushing-80x90x40-mm-inner-and-outer-smooth-oem-quality-idadl80b>.
72. [https://www.treccani.it/enciclopedia/tempra#:~:text=\(o%20tempera\)%20In%20tecnologia%2C,al%20materiale%20stesso%20\(per%20es](https://www.treccani.it/enciclopedia/tempra#:~:text=(o%20tempera)%20In%20tecnologia%2C,al%20materiale%20stesso%20(per%20es).
73. <https://www.treccani.it/vocabolario/bronzo/>.
74. <https://www.norelem.com/us/en/Products/Product-overview/Systems-and-components-for-machine-and-plant-construction/23000-Couplings-Rigid-couplings-Conical-clamping-rings-Cardan-joints-Quick-fit-couplings-Bearings/Plain-bearing/23760-Plain-bearing-sintered->.
75. R.M.German. *Sintering Science: An Historical Perspective*. Princeton, New Jersey : Metal Powder Industries Federation, 2017.

76. *Effects of impregnating PTFE filled with added graphite on wear behavior of sintered bronze*. K. Güngör, A. Demirer. 8, Berlin/Boston, Germany : Walter de Gruyter GmbH, 2021, Int. J. Mater. Res., Vol. 112, p. 623–635.
77.  
[https://www.researchgate.net/publication/344884511\\_Powder\\_Metallurgy\\_Processes\\_and\\_Making\\_Metal\\_Powder](https://www.researchgate.net/publication/344884511_Powder_Metallurgy_Processes_and_Making_Metal_Powder).
78. [https://www.academia.edu/14406139/POWDER\\_METALLURGY\\_PROCESS](https://www.academia.edu/14406139/POWDER_METALLURGY_PROCESS).
79. H.A. Kuhn, A. Lawley. *Powder Metallurgy Processing: New Techniques and Analyses*. s.l. : Academic Press, Inc, 1978.
80. H.E. Exner, E. Arzt. CHAPTER 31 - SINTERING PROCESSES. [aut. libro] P. Haasen R.W. Cahn. *Physical Metallurgy*. 4 ed. s.l. : North-Holland, 1996, Vol. 3, p. 2627-2662.
81. <https://www.webstaurantstore.com/marshall-air-503908-teflon-bearing/HP503908.html>.
82. *TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF PTFE COMPOSITES – A REVIEW*. T. Prakash, H.S. Avinash, K. Santhoshkumar, V. Abhilash, H. Amitkumar. 4, 2018, IJRAR- International Journal of Research and Analytical Reviews, Vol. 5, p. 501-505.
83. *A REVIEW OF THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PTFE COMPOSITES FILLED WITH GLASS, GRAPHITE, CARBON OR BRONZE REINFORCEMENT*. M. Stankovic, A. Vencel, A. Marinkovi. [a cura di] Faculty of Engineering in Kragujevac Serbian Tribology Society. Serbia : s.n., 2013.
84. J.S. Casas, J. Sordo. *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*. Netherland, United Kingdom : Elsevier, 2006.
85. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125077514500264>.
86. *Tribological properties of metal-plastic multilayer composites under oil lubricated conditions*. Z-Z. Zhang, Q-J. Xue, W-M. Liu, W-C. Shen. s.l. : Elsevier, 1997, Wear, Vol. 210, p. 195-203.
87. G. Vicario, R. Levi. *Metodi statistici per la sperimentazione*. s.l. : Società Editrice Esculapio, 2008.
88. D.C. Montgomery. *Controllo statistico della qualità*. II ed. Milano : McGraw-Hill, 2006.
89. J.H. Stock, M.W. Watson. *INTRODUZIONE ALL'ECONOMETRIA*. I ed. Milano : Pearson Education Italia Srl, 2005.
90. <https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/supporting-topics/residuals-and-residual-plots/residual-plots-in-minitab/>.
91. [https://people.brandeis.edu/~igusa/Math56aS08/Math56a\\_S08\\_notes06c.pdf](https://people.brandeis.edu/~igusa/Math56aS08/Math56a_S08_notes06c.pdf).
92. *Zero-Point Correction Method for Nanoindentation Tests to Accurately Quantify Hardness and Indentation Size Effect*. J. Marteau, P-E. Mazeran, S. Bouvier, M. Bigerelle. s.l. : Wiley Publishing, 2012, Strain, Vol. 48, p. 491-497.
93. Anton Paar. *Software Manual Indentation*. s.l. : Anton Paar TriTec SA.
94.  
[https://www.academia.edu/54942067/Error\\_Propagation\\_in\\_Software\\_Measurement\\_and\\_Estimation](https://www.academia.edu/54942067/Error_Propagation_in_Software_Measurement_and_Estimation).

95. <https://wiki.anton-paar.com/it-it/test-dindentazione-strumentata-iit/>.

## **RINGRAZIAMENTI.**

Si è concluso questo percorso di studi ed è necessario ringraziare tutte le persone che mi hanno supportato e che mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo.

I miei ringraziamenti vanno innanzitutto a mia madre e a mio padre. La loro vicinanza è stata determinante per portare avanti questo percorso e spero che i loro sacrifici siano stati ricompensati al meglio. Spero di avervi reso felici ed orgogliosi.

Vorrei ringraziare i miei nonni, nonno Michele e nonna Nina, per l'aiuto che hanno fornito a mia madre e per la forza data anche attraverso delle semplici chiamate. Sono contento che questa sia stata l'occasione che vi ha permesso di tornare a Torino.

Vorrei ringraziare mia sorella Alessandra, sempre presente nonostante la lontananza, e Claudia, la quale è stata importante per il raggiungimento di questo obiettivo in quanto ha dovuto sopportare i miei complessi e le mie ansie ed è stata da supporto soprattutto durante i momenti più difficili.

Un ultimo pensiero va anche a chi non c'è più, gli amici Antonello e Giovanni e nonna Ada. La vostra assenza è stata colmata ogni qualvolta tornavo da Torino e spero di essere stato un motivo di orgoglio anche per voi.

Infine, vorrei ringraziare i professori Maurizio Galetto, Giacomo Maculotti e Gianfranco Genta per avermi dato la fiducia e l'opportunità di svolgere questo lavoro di tesi. Un ringraziamento particolare è rivolto soprattutto al professore Giacomo Maculotti per la disponibilità, l'aiuto e per la pazienza dimostrata durante la fase sperimentale.