



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricoprimenti per materiali strutturali per sistemi nucleari refrigerati a  
piombo

*A. Bellucci*

Report RdS/2012/043

RICOPRIMENTI PER MATERIALI STRUTTURALI PER SISTEMI NUCLEARI REFRIGERATI A PIOMBO

A. Bellucci, CSM s.p.a.

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

**Titolo**

**RICOPRIMENTI PER MATERIALI STRUTTURALI PER  
SISTEMI NUCLEARI REFRIGERATI A PIOMBO**

**Ente emittente** CSM Spa

# PAGINA DI GUARDIA

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"  
**Argomenti trattati:** Tecnologie dei Materiali  
 Caratterizzazione dei materiali  
 Generation IV Reactors

**Sommario**

I materiali strutturali convenzionali subiscono severi fenomeni di degradazione nei bagni di piombo e di LBE (lead - bismuth eutectic) sia per il verificarsi di processi di corrosione che di ossidazione. La corrosione di un materiale esposto in metallo liquido può avvenire sia per dissoluzione diretta che per attacco intergranulare. La dissoluzione interessa i vari componenti del substrato in maniera preferenziale, come nel caso dell'osservata dissoluzione selettiva di nichel e cromo negli acciai austenitici JPCA e 316SS con conseguente ferritizzazione. La

concentrazione di ossigeno nel bagno è un parametro chiave per il degrado del substrato: molti autori hanno osservato una diminuzione della resistenza a dissoluzione in piombo ed in LBE a basse concentrazioni di ossigeno. Si possono limitare i processi di dissoluzione attraverso un controllo adeguato del tenore di ossigeno nel bagno, sufficientemente alta da riuscire a passivare il substrato senza però portare alla precipitazione dell'ossido di piombo. Per le leghe base ferro, come gli acciai strutturali, la concentrazione minima di ossigeno nel bagno è definita dalla formazione della magnetite. La resistenza dei materiali strutturali può inoltre essere incrementata attraverso l'utilizzo di opportuni rivestimenti.

Particolare attenzione è qui dedicata ai rivestimenti ottenuti da processi di deposizione da fase vapore. Sono quindi di seguito descritti i principi della protezione in bagno di piombo e di LBE, sulla base dei quali sono stati sviluppati i rivestimenti oggetto della presente attività di ricerca, la crescita del film da fase vapore, descrivendo sia i processi che il meccanismo di crescita dei film ed i dettagli relativi all'impianto di deposizione CSM utilizzato per il presente progetto.

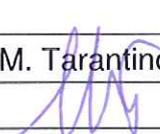
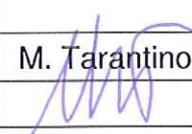
**Note**

PAR2011 LP3-B1.A.

**Autori**

A.Bellucci (CSM Spa)

**Copia n.**
**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	18/09/2011	NOME	M. Tarantino	NA	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		CONVALIDA	VISTO	APPROVAZIONE



**Centro Sviluppo  
Materiali S.p.A.**

**Committente** ENEA  
**Commessa n°** RD010092  
**Rapporto n°** 15896R

**RICOPRIMENTI PER MATERIALI STRUTTURALI PER  
SISTEMI NUCLEARI REFRIGERATI A PIOMBO**

A. BELLUCCI

GIUGNO 2012

**Capo Commessa**

F. CASADEI

**Capo Progetto**

F. CASADEI

**Resp. Area Business**

D. POCCI

**[www.c-s-m.it](http://www.c-s-m.it)**

Il contenuto di questo documento ha natura  
confidenziale ed è riservato al committente

# INDICE

<b>1. Introduzione</b>	pag. 1
<b>2. Principi della protezione dei materiali strutturali in bagno di piombo e di LBE</b>	pag. 1
2.1 Sviluppo di rivestimenti per l'incremento delle caratteristiche di resistenza a corrosione di materiali strutturali convenzionali operanti in bagno di piombo fluente	pag. 4
2.2 Crescita di film sottili attraverso processi di deposizione da fase vapore PVD ( <i>physical vapour deposition</i> )	pag. 6
- <i>I processi di deposizione da fase vapore</i>	pag. 6
- <i>I meccanismi di crescita del film</i>	pag. 9
2.3 L'impianto di deposizione PVD CSM	pag. 18
<b>3. Conclusioni</b>	pag. 26
<b>Bibliografia</b>	pag. 27

## 1. Introduzione

I materiali strutturali convenzionali subiscono severi fenomeni di degradazione nei bagni di piombo e di LBE (*lead - bismuth eutectic*) sia per il verificarsi di processi di corrosione che di ossidazione<sup>1,2,3</sup>. La corrosione di un materiale esposto in metallo liquido può avvenire sia per dissoluzione diretta che per attacco intergranulare. La dissoluzione interessa i vari componenti del substrato in maniera preferenziale, come nel caso dell'osservata dissoluzione selettiva di nichel e cromo negli acciai austenitici JPCA e 316SS con conseguente ferritizzazione<sup>2,3</sup>. La concentrazione di ossigeno nel bagno è un parametro chiave per il degrado del substrato: molti autori hanno osservato una diminuzione della resistenza a dissoluzione in piombo ed in LBE a basse concentrazioni di ossigeno.

Si possono limitare i processi di dissoluzione attraverso un controllo adeguato del tenore di ossigeno nel bagno, sufficientemente alta da riuscire a passivare il substrato senza però portare alla precipitazione dell'ossido di piombo. Per le leghe base ferro, come gli acciai strutturali, la concentrazione minima di ossigeno nel bagno è definita dalla formazione della magnetite. La resistenza dei materiali strutturali può inoltre essere incrementata attraverso l'utilizzo di opportuni rivestimenti.

Particolare attenzione è qui dedicata ai rivestimenti ottenuti da processi di deposizione da fase vapore. Sono quindi di seguito descritti i principi della protezione in bagno di piombo e di LBE, sulla base dei quali sono stati sviluppati i rivestimenti oggetto della presente attività di ricerca (**2.1**), la crescita dei film da fase vapore (**2.2**), descrivendo sia i processi che il meccanismo di crescita dei film ed i dettagli relativi all'impianto di deposizione CSM utilizzato per il presente progetto (**2.3**).

## 2. Principi della protezione dei materiali strutturali in bagno di piombo e di LBE

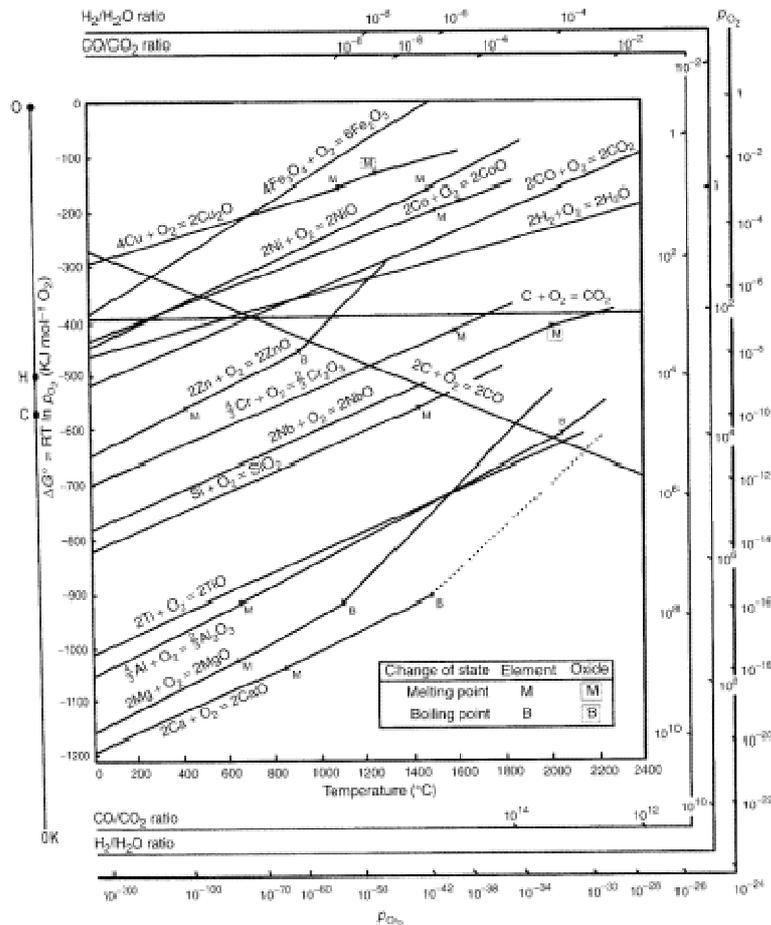
Attraverso la deposizione di opportuni rivestimenti<sup>1,7,8</sup> è possibile incrementare le prestazioni dei materiali strutturali nei bagni di piombo e di LBE proteggendoli dai fenomeni di degrado associati a tale ambiente di esercizio. La protezione offerta dai rivestimenti si può basare sia sulla loro capacità di formare film protettivi di ossido che sulla loro bassa solubilità nei bagni.

I requisiti richiesti a tali rivestimenti sono molteplici:

- prevenire la dissoluzione del substrato
- rapida formazione della scaglia protettiva
- stabilità del sistema ad alta temperatura anche in temporanee condizioni anormali di esercizio
- ridotta influenza del processo di rivestimento sulle proprietà meccaniche del substrato
- resistenza sotto irraggiamento
- stabilità meccanica del rivestimento
- fattibilità a livello industriale
- capacità degli strati protettivi di auto sigillarsi

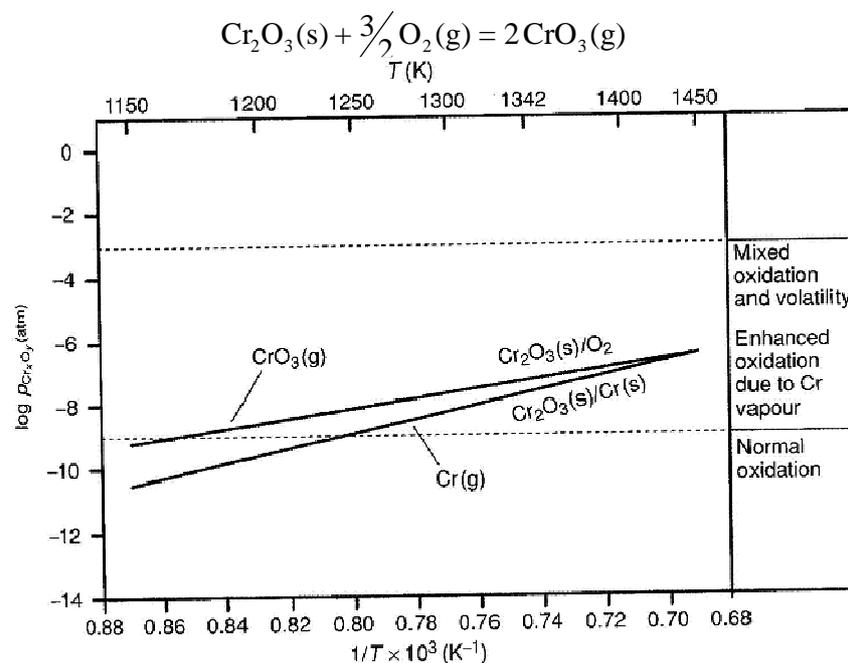
Il ricorso all'ossidazione<sup>3</sup> selettiva di elementi che formano uno strato protettivo a lenta crescita costituisce la base dei sistemi di difesa dall'ossidazione di tutte le leghe ed i rivestimenti utilizzati ad alte temperature. Queste scaglie sono un'efficace barriera contro la diffusione dei cationi e degli anioni prevenendo così la crescita veloce del film di ossido, quale si osserva ad esempio nella formazione sugli acciai FeCr degli strati di ossidi non protettivi di magnetite e di spinelli. La lenta crescita di uno film di ossido assicura una duratura protezione del substrato senza una eccessiva ossidazione dell'acciaio. Il verificarsi della rottura del film di ossido è minimizzata e se avviene esso è in grado di auto ripararsi.

Elementi in grado di generare in maniera consistente scaglie protettive di ossido sono Al (scaglia di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cr (scaglia di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), e Si (scaglia di  $\text{SiO}_2$ ). Le stabilità di vari ossidi sono confrontate nel diagramma di Ellingham, riportato in Figura 2.1.



**Figura 2.1** – energia libera standard di formazione di vari ossidi in funzione della temperatura

Gran parte dell'attività di ricerca dedicata ai materiali per impiego nelle applicazioni ad alta temperatura è stata quindi incentrata sull'individuazione di composizioni di leghe e di rivestimenti che offrano congiuntamente ad altre proprietà, quali ad es. meccaniche, la capacità di formare anche tali scaglie protettive. Non ci sono leghe strutturali che si basino sulla formazione di  $\text{SiO}_2$  per la protezione, fondamentalmente perché il Si tende ad infragilire la maggioranza delle leghe. L'ossido più stabile e con costante di velocità di ossidazione minore è  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Risulta meno stabile<sup>5,6</sup> ad alte temperature  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : in certe condizioni espositive<sup>4</sup>, hanno infatti luogo processi che sono limitanti per quei sistemi che si basano su un film di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  per la protezione dall'ossidazione, in particolare la diminuzione dello spessore della scaglia causata dall'evaporazione di  $\text{CrO}_3$ . La formazione di  $\text{CrO}_3$ , seconda la sottostante reazione, diventa significativa ad alte temperature ed alti valori della pressione parziale di  $\text{O}_2$  (Figura 2.2)



**Figura 2.2** – specie volatili per il sistema Cr – O in funzione della temperatura

Nella Figura 2.2 la linea per  $\text{Cr}(\text{g})$  si riferisce alla pressione esistente all'interfaccia  $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , mentre la linea  $\text{CrO}_3(\text{g})$  si riferisce all'interfaccia  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{gas}$ , per una pressione parziale di ossigeno pari ad 1 atm.

Numerosi lavori hanno evidenziato la capacità di incrementare la resistenza a corrosione degli acciai in bagno di LBE e di piombo offerta dai rivestimenti e dai trattamenti base alluminio<sup>7,8</sup>, come il riscaldamento di fogli di alluminio, la fusione superficiale attraverso fascio elettronico pulsato, *gas diffusion*, *pack cementation*. Quando la concentrazione superficiale di  $\text{Al}^9$  è nell'intervallo 5 - 15 wt%, esso è in grado di proteggere la superficie dell'acciaio dai fenomeni di corrosione ed ossidazione che avvengono a contatto con leghe di piombo. Tra i rivestimenti utilizzati per gli acciai particolare attenzione riceve il sistema  $\text{Al} - \text{Fe}^{3,7-9}$ , grazie alla sua capacità

di formare un film protettivo stabile di allumina. Esso<sup>8</sup> è in grado di proteggere l'acciaio da corrosione non solo in bagno di piombo e LBE, ma anche in atmosfera gassosa. La presenza di Cr nel rivestimento di  $\beta$  - FeAl accelera la trasformazione della fase metastabile  $\theta$  -  $Al_2O_3$  nella fase  $\alpha$  -  $Al_2O_3$ , forma più stabile come ossido protettivo, eliminando la formazioni di buchi ed incrementando l'adesione della scaglia di ossido.

I metalli con bassa solubilità<sup>1</sup> nei bagni di piombo, quali tantalio, molibdeno, berillio, tungsteno e niobio, sono tutti potenziali candidati per la protezione dell'acciaio. E' stato investigato il comportamento a corrosione in bagno di LBE e di piombo sia di rivestimenti di metalli refrattari che di ceramici<sup>7,8,10</sup>. Buona resistenza in leghe di piombo è stata riscontrata per<sup>7,10</sup> i depositi di tungsteno e di molibdeno e per i ceramici SiC e  $Ti_3SiC_2$ . Resistenza a corrosione è stata evidenziata anche per i rivestimenti TiN+Cr, CrN+W e DLC. Notevole interesse tecnologico è rivestito dai depositi di TiN<sup>11,12</sup>. Esso infatti risulta chimicamente inerte in molti ambienti. Incapacità di garantire adeguata resistenza a corrosione riscontrata in film sottili PVD di TiN va attribuita alla presenza di micro - e macro - difetti nel rivestimento, con possibilità del mezzo corrosivo di penetrare causando attacchi localizzati del substrato.

## **2.1 Sviluppo di rivestimenti per l'incremento delle caratteristiche di resistenza a corrosione di materiali strutturali convenzionali operanti in bagno di piombo fluente**

Sulla base dei sopra riportati principi base della protezione dei materiali strutturali in bagno di piombo e di LBE, è stata effettuata la selezione dei materiali da depositare per incrementare la resistenza alla corrosione operando nell'ambito di entrambe le tipologie di film protettivi:

- materiali inerti in bagno di piombo fuso
- materiali resistenti in bagno di piombo fuso per formazione di un film stabile di  $Al_2O_3$  ( $Al_2O_3$  *formers*)

Nella scelta delle composizioni di interesse ne è stato inoltre considerato il comportamento in presenza di irraggiamento neutronico. Nella selezione del sistema rivestimento/tecnologia di deposizione va infine considerata la necessità di protezione dei materiali strutturali non solo dalle condizioni di esercizio corrosive, ma anche<sup>8</sup> dallo stress idrodinamico e termico, dove lo stress idrodinamico è generato dal flusso pesante del bagno e lo stress termico è dovuto alla distribuzione di temperatura causata dalla generazione nucleare di calore.

I materiali scelti per la deposizione di film sottili sono stati:

1. TiN
2. Fe (67wt%)Al(33wt%)
3. FeCr(18-20wt%)Al(8-10wt%)

La prima soluzione appartiene alla famiglia dei materiali inerti, le successive a quella degli  $Al_2O_3$  formers. Nella terza composizione la presenza di Cr agevola la formazione di  $Al_2O_3$ , permettendola a tenori di Al inferiori a quelli noti in sua assenza.

Quale tecnologia di deposizione di film sottili è stato selezionato il processo di deposizione da fase vapore (*Physical Vapour Deposition*) tramite sorgente arco (*arc - PVD*), in grado di permettere elevata velocità di deposizione. Tale caratteristica, congiuntamente alle possibilità offerte dall'impianto PVD operativo presso CSM di movimentare i substrati durante il processo di deposizione e di impartire opportuni BIAS sono fattori determinanti per ottenere film di spessore uniforme e di qualità nel rivestimento di oggetti anche di grandi dimensioni, come previsto nella II fase della presente attività. Il sistema PVD di CSM consente il rivestimento di oggetti della lunghezza massima di 40 cm – 60 cm, garantendo l'uniformità del rivestimento per una lunghezza centrale di 50 cm.

Per l'attività di deposizione relativa alla messa a punto dei parametri di processo, sono stati preparati opportuni provini in acciaio sia ferritico che austenitico, rugosità superficiale 0.8 come da indicazioni provini ENEA. Nel caso delle sorgenti arco PVD per la deposizione di film di TiN si è ricorsi a sorgenti commerciali, nel caso delle sorgenti FeAl e FeCrAl, non essendo possibile la loro acquisizione sul mercato, si è proceduto alla loro preparazione presso CSM. I rivestimenti prodotti vengono sottoposti alla valutazione delle proprietà base, quali lo spessore, l'adesione, la durezza, le fasi formate.

I principi della crescita di film sottili attraverso processi di deposizione da fase vapore e la descrizione completa dell'apparato PVD ed sono riportate rispettivamente in **2.2** ed in **2.3**.

## **2.2 Crescita di film sottili attraverso processi di deposizione da fase vapore PVD (*physical vapour deposition*)<sup>13,14,15,16</sup>**

I processi di deposizione da fase vapore PVD (*physical vapour deposition*) appartengono al più vasto ambito dell'ingegneria delle superfici, scienza che si occupa di modificare le proprietà della superficie e della regione prossima alla superficie nel modo desiderato permettendo attraverso l'utilizzo di rivestimenti o di trattamenti superficiali la separazione, o la parziale separazione, delle proprietà relative alla superficie e di quelle relative al substrato. I sistemi di rivestimento o di trattamento superficiale sono progettati al fine di garantire la massima protezione dall'interazione con l'atmosfera operativa in termini di resistenza a corrosione, ossidazione e usura, mentre al materiale costituente il substrato sono delegati i requisiti strutturali necessari per l'esercizio del componente in termini di resistenza meccanica e di tenacità. La selezione del rivestimento o del trattamento adatto per una determinata applicazione dipende da una complessa interazione fra le proprietà della superficie, del rivestimento e del substrato. Il rivestimento od il trattamento devono infatti garantire protezione dall'ambiente operativo e stabilità durante l'esercizio del sistema, cioè limitati fenomeni di interdiffusione con il substrato e di variazione di composizione durante l'esercizio e assenza di formazione di fasi fragili, devono avere buona adesione ed essere in grado di sopportare le varie tipologie di stress (*creep*, fatica, impatto) che si creano sul componente in esercizio. Il panorama dei processi e dei trattamenti in grado di modificare le proprietà superficiali di un componente è ampio ed articolato. Esso

comprende ad esempio le deposizioni di film sottili attraverso le tecniche di deposizione da fase vapore CVD (*chemical vapour deposition*) e PVD, le deposizioni di film spessi attraverso le tecniche di deposizione Plasma Spray in aria APS (*atmospheric plasma spray*), in vuoto VPS (*vacuum plasma spray*) ed in atmosfera controllata, le tecniche galvaniche di elettrodeposizione, i processi di verniciatura e di smaltatura, i trattamenti laser ....

- *I processi di deposizione da fase vapore*

Le tecnologie innovative di rivestimento da fase vapore permettono di ridurre o di eliminare alcuni problemi legati ai processi tradizionali di deposizione, quali ad esempio i rivestimenti galvanici, come quelli di smaltimento dei liquidi esausti. Dalla loro comparsa a livello industriale nei primi anni Settanta, esse si sono perfezionate e sofisticate sia per quanto riguarda le tecnologie di processo sia per quanto riguarda il numero ed il tipo di applicazioni industriali. Si dividono principalmente nelle due grandi categorie PVD e CVD. I processi PVD consistono nella deposizione di un film su una superficie mediante evaporazione e successiva condensazione su di essa. Il materiale vaporizzato è trasportato attraverso il vuoto o un gas a bassa pressione. I processi PVD possono essere usati per depositare film di elementi e leghe così come composti, ricorrendo a processi di deposizione reattivi in cui il materiale evaporato interagisce chimicamente con il gas dell'ambiente di deposizione o anche con un materiale codepositato. I processi CVD consistono nella deposizione di un film tramite la decomposizione di reagenti gassosi sulla superficie del materiale da rivestire che catalizza la reazione..

All'interno della famiglia dei processi PVD esistono diverse tecnologie, differenziate in funzione del metodo utilizzato per vaporizzare il materiale con cui si vuole rivestire il substrato. E' comunque possibile assistere la deposizione attraverso il processo di *Ion Plating*: si parla allora di *Ion Assisted Deposition* (IAD) o *Ion Vapor Deposition* (IVD). Importanti variabili di processo sono l'energia, il flusso e la massa delle specie che bombardano, insieme al rapporto fra le specie bombardanti e le particelle depositate. Le particelle energetiche usate per il bombardamento sono di solito ioni di un gas inerte o reattivo o in alcuni casi ioni del materiale del film. L'*Ion Plating* può essere realizzato in un plasma, dove gli ioni per il bombardamento sono estratti dal plasma o può essere fatto in vuoto, dove gli ioni per il bombardamento sono formati in un cannone ionico separato. Quest'ultima configurazione è spesso definita *Ion Beam Assisted Deposition* (IBAD). Tipicamente i processi PVD sono utilizzati per depositare film con spessori nell'intervallo da pochi nanometri a migliaia di nanometri. Possono essere anche utilizzati per formare rivestimenti *multilayer* e depositi a composizione graduale. La dimensione del substrato può variare ed avere anche una geometria complessa.

La deposizione sotto vuoto è un processo di deposizione da fase vapore in cui gli atomi o le molecole che costituiranno il deposito raggiungono il substrato e ivi subiscono condensazione senza collidere con altre molecole. Uno dei vantaggi di questo tipo di deposizione consiste nella possibilità di ottenere rivestimenti di superfici piuttosto estese a partire da un grande varietà di composti. L'evaporazione subita dal materiale da depositare consente inoltre di ottenere rivestimenti di purezza più elevata rispetto al materiale di partenza. Le tecniche impiegate per ottenere l'evaporazione del materiale da depositare sono molteplici: riscaldamento resistivo, fasci elettronici ad alta e a bassa energia, riscaldamento induttivo (radiofrequenza). Le sorgenti

riscaldare tramite resistenza elettrica sono di gran lunga le più utilizzate. Si impiegano resistenze in tungsteno, tantalio, molibdeno, carbonio e BN/TiB<sub>2</sub>. Il riscaldamento tramite fascio elettronico viene utilizzato principalmente nei casi in cui sia necessaria una elevata densità di energia per consentire l'evaporazione di alcuni materiali quali i ceramici, il vetro, il carbonio ed i metalli refrattari. La possibilità di guidare il fascio elettronico permette di realizzare numerose configurazioni, le quali hanno lo scopo di impedire la condensazione dell'evaporato sugli isolamenti e di focalizzare il fascio sulla superficie da scaldare quando essa si trovi all'interno di un crogiolo raffreddato ad acqua. Il riscaldamento induttivo è utilizzato sia per scaldare direttamente la sorgente di vapore che per portare ad alta temperatura il contenitore che la racchiude. Nel primo caso il contenitore può essere raffreddato ad acqua. Ai metodi appena descritti si aggiungono la vaporizzazione tramite arco elettrico laser e campo elettrico. Nella evaporazione reattiva (*reactive evaporation*), si opera con una pressione parziale di gas reattivo in camera di deposizione: in questo modo il materiale depositato può reagire con il gas per dare origine ai composti desiderati. Con questo tipo di processo possono essere ottenuti rivestimenti a base di ossidi, nitruri o carburi metallici, utilizzando come reagenti rispettivamente ossigeno, azoto e idrocarburi. I parametri da tenere sotto controllo al fine di rendere riproducibile il processo di deposizione, sia esso sotto vuoto o in atmosfera reattiva sono: la pressione dei gas residui in camera di deposizione sia prima che durante la deposizione stessa; la temperatura del substrato e le variazioni di temperatura sulla sua superficie; la velocità di deposizione; l'angolo di incidenza del flusso; purezza della sorgente di vapore; il riscaldamento del substrato e la preparazione superficiale pre - deposizione.

Lo *sputtering* è un processo di vaporizzazione non termico attraverso il quale gli atomi superficiali sono espulsi dalla superficie di un materiale obiettivo (*target*) a causa del trasferimento di quantità di moto da parte di specie (atomi o molecole) energetiche. Tipicamente, lo *sputtering* viene realizzato con scariche a luminescenza o con fasci ionici che siano in grado di generare un flusso di ioni incidenti la superficie obiettivo. Questa metodologia ha due scopi principali: la rimozione di materiale (*sputter etching*) o la rideposizione del materiale rimosso su di un substrato (*sputter deposition*). Il caso più semplice di scarica a luminescenza (*glow discharge*) è quello che si verifica nel diodo in corrente continua. Quando uno ione colpisce il catodo, oltre alla generazione di calore e alla rimozione di atomi e ioni, c'è una certa probabilità (5÷10%) che vengano emessi elettroni secondari. Questi ultimi vengono accelerati e, passando attraverso la zona scura catodica, penetrano nella scarica negativa: qui generano ioni, in numero approssimativo di 10÷20 ioni/elettrone. In questo modo gli elettroni secondari sostengono la scarica. Nel caso di plasma auto-sostentato le regioni a valle della scarica negativa non svolgono un ruolo importante: per questo motivo si tende ad avvicinare l'anodo al catodo, eliminando la scarica anodica e restringendo la regione di scarica negativa. Di conseguenza, nella deposizione tramite *sputtering*, il substrato viene immerso in quest'ultima regione; attorno ad esso si sviluppa una ulteriore zona scura, il cui spessore è conseguenza del potenziale a cui viene mantenuto il substrato. Tale potenziale (detto *bias*) determina anche il tipo e l'energia dei portatori di carica che raggiungono il materiale da rivestire. Oltre alla configurazione a diodo, la quale ha l'indiscutibile pregio di essere costruttivamente semplice, sono state sviluppate altre tecniche di *sputter deposition*: *radio-frequency*, *triode* e *magnetron sputtering*. Il principale vantaggio dell'utilizzo delle scariche a radio-frequenza (*RF sputtering*) consiste nel poter utilizzare come *target* anche materiali non conduttori, dal momento che l'accoppiamento elettrico avviene tramite impedenza induttiva (le frequenze operative superano i

50 kHz). Inoltre gli elettroni nella regione negativa hanno energia sufficiente per ionizzare direttamente gli atomi di gas e sostenere in tal modo la scarica: si può dunque operare con minor densità elettronica e, conseguentemente ad una pressione più bassa. Una limitazione, derivante direttamente dalla possibilità di utilizzare *target* non conduttivi, consiste proprio nella scarsa conducibilità termica di questi ultimi: il cimento termico a cui vengono sottoposti durante il bombardamento può originare stress tali da portarli a rottura. Nella configurazione a triodo (*triode sputtering*), un secondo catodo (un conduttore mantenuto ad un certo potenziale di bias o una sorgente termoionica, a seconda dei casi) ha il compito di sostenere la scarica mentre il *target* estrae gli ioni dal plasma. La seconda sorgente di elettroni permette di mantenere bassa la pressione (si arriva anche a 0.001 Pa) o, in alternativa, di operare con tensioni molto contenute (40 V). Variando l'emissione della sorgente elettronica è possibile ottenere alte densità ioniche sul *target* e sul substrato, mantenendo basso il potenziale tra gli elettrodi. Il *magnetron sputtering* differisce dalle altre tecniche per il fatto che il plasma viene confinato nella regione immediatamente adiacente al target. Il confinamento è ottenuto attraverso l'instaurazione di un forte campo magnetico al di sopra della superficie del *target*, in modo da costringere gli elettroni secondari da esso emessi a percorrere traiettorie spiraliformi che si mantengono in prossimità del catodo. In questo modo la maggior parte della loro energia sarà dissipata proprio nella regione del target, aumentando la velocità di sputtering e, conseguentemente, di deposizione.

Tipicamente, gli ioni vengono estratti dal plasma applicando al substrato un potenziale di bias negativo (da 50 a 500 V); nonostante questo, la corrente di ioni incidenti è piuttosto bassa (0.05÷0.10 ioni per atomo depositato). Se tale corrente potesse essere incrementata senza aumentare l'energia degli ioni incidenti (cioè senza aumentare la tensione di *bias*), si otterrebbero film più densi e con una struttura cristallina più regolare. A questo scopo sono state messe a punto le tecniche di *unbalanced magnetron sputtering*.

Nell'evaporazione ad arco si ha l'innesco di una scarica ad arco in vuoto tra un catodo (materiale da depositare) e le pareti della camera (anodo), mantenute a massa per ragioni di sicurezza. L'elevatissima densità di potenza (dell'ordine del milione di Ampère al millimetro quadrato) che si realizza all'interno della zona in cui è scoccato l'arco (spot catodico) causa una intensa evaporazione unita a ionizzazione del materiale in esso contenuto. La localizzazione della scarica su un'area di modeste dimensioni fa sì che la restante parte della sorgente sia al di sotto della temperatura di fusione. Ciò rende possibile l'alloggiamento delle sorgenti su tutte le pareti della camera di deposizione e consente di produrre rivestimenti uniformi su tutta la superficie del pezzo da ricoprire. Lo spot catodico si muove rapidamente sul catodo probabilmente in quanto il materiale cambia resistività a causa del riscaldamento. Lo spot, pertanto, si sposta sul catodo in cerca di zone a resistività minore (temperatura inferiore). I substrati da rivestire sono mantenuti a tensione negativa ed attirano i vapori ionizzati, accelerandoli. Si genera, in tal modo, un intenso bombardamento ionico che favorisce l'adesione del rivestimento sul substrato. Grazie alla polarizzazione dei substrati (applicazione di un *bias*) è possibile rivestire anche superfici non esposte direttamente alle sorgenti dei vapori

- I meccanismi di crescita del film

La crescita atomistica di un film avviene come risultato della condensazione di atomi mobili sulla superficie (*adatom*). Le proprietà di un film depositato da un qualunque processo PVD dipendono da quattro fattori:

- lo stato della superficie, ad esempio la morfologia (rugosità, inclusioni, particelle contaminanti), la chimica della superficie (composizione e contaminanti), i difetti superficiali, i fenomeni di *outgassing*, i siti preferenziali di nucleazione e la stabilità della superficie;
- i dettagli del processo di deposizione e della geometria del sistema, ad esempio la distribuzione dell'angolo di incidenza del flusso di adatom che si depositano, la temperatura del substrato, la velocità di deposizione, la contaminazione gassosa, il contemporaneo bombardamento energetico di particelle (flusso, massa delle particelle, energia)
- i dettagli della crescita del film sulla superficie, ad esempio la condensazione e la nucleazione degli adatom, la formazione dell'interfaccia, la generazione di difetti interfacciali, l'energia fornita al film in crescita, la mobilità superficiale degli adatom, la morfologia di crescita del film, l'intrappolamento di gas, la reazione con l'ambiente di deposizione, la variazione delle proprietà del film durante la crescita
- i processi e le reazioni post deposizione, ad esempio la reazione della superficie del film con l'ambiente, i cicli termici o meccanici, la corrosione, il degrado all'interfaccia, la deformazione di superfici morbide

Al fine di avere proprietà del film consistenti, ciascuno di questi fattori deve essere riproducibile.

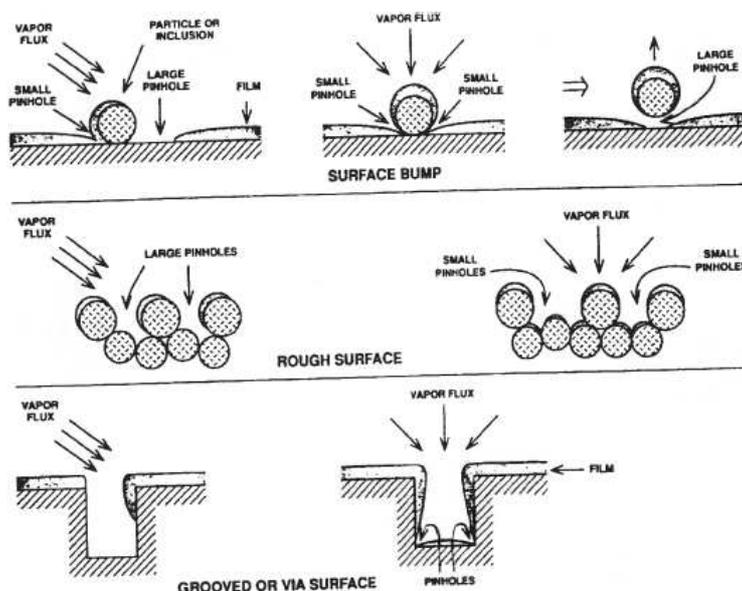
Inevitabilmente le superfici su cui si formano i film differiscono chimicamente dal materiale *bulk* perché presentano strati di materiale reagito o adsorbito, quali ossidi e idrocarburi. In alcuni casi la superficie va pulita, in altri può essere modificata attraverso mezzi chimici, meccanici, termici o altro. La chimica della superficie, la morfologia e le proprietà meccaniche possono essere importanti per l'adesione, il processo di formazione del film e le risultanti proprietà. Il materiale *bulk* sottostante può essere importante per le prestazioni della superficie: per esempio, un rivestimento duro su un substrato morbido può non funzionare bene sotto carico, fratturandosi per la deformazione del substrato. Il materiale *bulk* può anche influenzare la preparazione della superficie ed il processo di deposizione per il verificarsi di continuo *outgassing* e *outdiffusion* di costituenti dall'interno. Le proprietà della superficie possono essere influenzate e controllate dalla preparazione: per esempio, quando si lavorano superfici fragili come i ceramici, il vetro, il carbone, la lavorazione può introdurre difetti superficiali. Una volta avvenuta la deposizione del film, questi difetti si collocheranno nell'interfaccia ed in presenza di stress meccanico potranno propagarsi con facilità, determinando scarsa adesione del rivestimento. Questi difetti superficiali dovrebbero essere rimossi per *etching* chimico prima che il film sia depositato. Nella lavorazione dei metalli, se la lavorazione determina la deformazione della regione superficiale, si può generare una superficie ruvida ed i lubrificanti della lavorazione possono essere chiusi nella superficie. Per evitarlo, la profondità di taglio della lavorazione finale andrebbe controllata. L'omogeneità della chimica della superficie e della morfologia è importante per l'omogeneità del film depositato. Se la superficie è inomogenea, le proprietà del film saranno probabilmente

inomogenee. Uno degli obiettivi della pulizia e della modifica della superficie dei substrati è ottenere una superficie omogenea per la nucleazione e la crescita degli atomi che si depositano. Il materiale può anche essere controllato dalla sua storia: per esempio, l'esposizione delle superfici dei polimeri a vapor acqueo gli consente di adsorbire acqua che degassa in seguito durante la preparazione della superficie ed il processo di deposizione. Superfici riproducibili si ottengono avendo materiale *bulk* riproducibile, processi di fabbricazione riproducibili e tecniche di manipolazione ed immagazzinamento riproducibili. Proprietà critiche della superficie, quali la rugosità, andrebbero caratterizzate prima della deposizione del film.

La morfologia della superficie è importante nel determinare le proprietà del film depositato. Superfici lisce tipicamente renderanno i rivestimenti PVD più densi delle superfici ruvide per la mancanza della morfologia macro - colonnare che risulta dalla schermatura fisica di fattezze superficiali. L'irrugosimento della superficie può essere utilizzato per incrementare l'adesione del film alla superficie. Per ottenere la massima adesione del film durante la deposizione questo deve riempire la rugosità superficiale.

In molte applicazioni di rivestimenti duri il substrato deve essere in grado di sopportare il carico poiché se la superficie si deforma il film sarà stressato, anche fino al punto di rottura. Per incrementare la capacità di sopportare il carico, la superficie del substrato di alcuni materiali può essere indurita prima che il film venga depositato.

La Figura 2.3 mostra gli effetti che la morfologia della superficie e la contaminazione ha sulla ricopertura superficiale, la densità del film e la porosità. Inoltre la morfologia della superficie può influenzare l'angolo di incidenza del flusso di atomi su un'area specifica, con notevole effetto sullo sviluppo della morfologia colonnare e delle proprietà dei film depositati.



**Figura 2.3** - Effetti della morfologia della superficie sulla ricopertura e sulla formazione di fori

Ciascuna delle tecniche PVD ed il suo sistema di deposizione associato, i parametri e l'attrezzatura hanno aspetti peculiari che influenzano la crescita del film. Per esempio, nella *vacuum deposition* si può avere un ambiente di deposizione dove il livello di contaminazione ed i flussi di particelle gassose incidenti sulla superficie possono essere attentamente controllate e monitorate. L'ambiente plasma fornisce ioni che possono essere accelerati ad alte energie per permettere un contemporaneo bombardamento energetico di particelle del film in crescita per consentire modifiche delle proprietà del rivestimento. L'ambiente di deposizione plasma è principalmente costituito da specie gassose non cariche. Nei plasmi ad alta pressione (>5 mtorr) la collisione in fase gassosa porterà alla termalizzazione e allo scattering delle specie energetiche al loro passaggio nell'ambiente. Nei plasma a bassa pressione (<5 mtorr) questi fenomeni saranno meno predominanti. Nella deposizione reattiva il plasma attiva i gas reattivi rendendoli chimicamente più reattivi. Questa attivazione avviene per: 1) dissociazione delle molecole; 2) eccitazione delle specie molecolari e atomiche; 3) ionizzazione delle specie e 4) generazione di nuove specie. Inoltre, il plasma 1) emetterà radiazione UV che può aiutare nella reazione chimica e generare foto adsorbimento e 2) ricombinazione e de - eccitazione delle specie plasma alla superficie che fornirà un flusso di energia superficiale.

La distribuzione angolare (angolo di incidenza) del flusso di atomi che impingono sulla superficie è un fattore importante nella crescita dei film. Questa distribuzione angolare varierà per ciascuna geometria di deposizione e per ciascun tipo di sorgente. Quando la sorgente di vapore è una sorgente puntuale, e la distanza sorgente - substrato è grande, la distribuzione angolare in un punto della superficie del substrato è piccola, ma molto non isotropica con la posizione. Se il vapore si origina da un'area larga, la distribuzione angolare in un punto della substrato sarà larga e spesso non isotropica con la posizione. Il flusso e la sua distribuzione può essere resa maggiormente omogenea utilizzando opportuni dispositivi di movimentazione.

La deposizione reattiva è la formazione di un film di composto sia per codeposizione e reazione dei costituenti che per reazione delle specie depositate con l'ambiente gassoso. Se le specie che reagiscono formano un composto volatile, si ha *etching*. Se formano specie non volatili, si ha formazione di un film di composto. Film di ossidi, di carburi, di nitruri e di carbonitruri depositati reattivamente vengono comunemente usati in applicazioni ottiche, elettroniche, decorative e meccaniche. La stechiometria del composto depositato può dipendere dalla quantità di reattivi che sono disponibili e/o dalla probabilità di reazione degli atomi depositati con il gas prima che la superficie sia ricoperta. Nella deposizione quasi reattiva un materiale composto viene vaporizzato in una pressione parziale di gas reattivo che aiuta nel ricostituire le specie perse nel trasporto dalla sorgente di vaporizzazione al substrato. La deposizione quasi reattiva non richiede tipicamente una concentrazione di gas reattivo alta come una deposizione reattiva perché la maggioranza del gas reattivo è fornito dalla sorgente vaporizzante di materiale.

Le fasi di crescita del film sono:

- condensazione e nucleazione degli adatomii sulla superficie
- crescita dei nuclei
- formazione dell'interfaccia

- crescita del film - nucleazione e reazione con il materiale precedentemente depositato
- variazioni post deposizione dovuti a trattamenti post deposizione, esposizione all'ambiente, *step* di processo successivi, variazioni nella fase di conservazione o in servizio

Variazioni nel film possono verificarsi durante il processo di deposizione. Questo può essere dovuto al riscaldamento del film e del substrato durante la deposizione.

Gli atomi che impingono su una superficie in vuoto possono essere immediatamente riflessi, rievaporati dopo un tempo di permanenza o condensare sulla superficie. Il rapporto fra gli atomi che condensano e quelli che impingono è detto coefficiente di *sticking*. Se gli atomi non reagiscono immediatamente con la superficie essi avranno un certo grado di mobilità superficiale sulla superficie prima di condensare: gli atomi mobili sulla superficie sono detti adatomi. La ri-evaporazione è una funzione dell'energia di legame tra adatomo e superficie, la temperatura della superficie e il flusso di adatomi mobili. La mobilità di un atomo su una superficie dipenderà dall'energia dell'atomo, dalle interazioni atomo - superficie e dalla temperatura della superficie. La mobilità può variare per variazioni nella chimica o nella cristallografia. I diversi piani cristallografici di una superficie hanno infatti diverse energie libere superficiali che influenzano la diffusione superficiale. Questo significa che i diversi piani cristallografici cresceranno a differenti velocità durante la condensazione degli adatomi. Varie tecniche sono state sviluppate per studiare la mobilità superficiale e la velocità di diffusione superficiale degli adatomi su una superficie. La mobilità superficiale degli adatomi può essere incrementata con un bombardamento ionico a bassa energia durante la deposizione e questo effetto è utilizzato nella crescita a bassa temperatura di film epitassiali.

Gli atomi condensano su una superficie attraverso perdita di energia e legandosi ad altri atomi. Essi perdono energia per reazione chimica con gli atomi della superficie del substrato, trovando siti preferenziali di nucleazione (difetti reticolari, *step* atomici, impurezze), per collisione con altri atomi superficiali in diffusione e per collisione con specie adsorbite. Gli atomi che si condensano reagiscono con la superficie per formare legami chimici atomo - atomo. Se l'interazione atomo - atomo è forte, la mobilità superficiale è bassa e ciascun atomo superficiale può agire come sito di nucleazione. In alcuni casi l'atomo chemisorbito sposta gli atomi superficiali dando origine ad una struttura superficiale pseudomorfa. In molti casi la composizione della superficie può differire in maniera significativa da quella del *bulk* del materiale e/o la superficie può avere una composizione non omogenea. Quando si deposita una lega binaria, i due materiali possono reagire diversamente con la superficie dando segregazione di fase sulla superficie. Se l'interazione adatomo-superficie è debole, l'adatomo avrà un'elevata mobilità superficiale e condenserà ai siti preferenziali di nucleazione dove c'è un legame più forte, sia per la variazione della chimica che per un aumento del numero di coordinazione. Siti preferenziali di nucleazione possono essere le discontinuità morfologiche superficiali, come gradini o graffi, i difetti reticolari nella superficie, come difetti puntuali o bordigrano, gli atomi estranei nella superficie, i siti carichi in superfici di isolanti, o aree superficiali che hanno una differente chimica o orientazione cristallografica.

In generale il numero di nuclei per unità di area o densità di nucleazione dovrebbe essere alto al fine di formare un film denso, di ottenere una completa copertura superficiale a basso spessore del film ed avere un buon contatto con la superficie.

Ci sono vari modi per modificare la densità di nucleazione degli atomi che si depositano:

- variare la temperatura di deposizione: aumentandola aumenta la reazione con la superficie e la mobilità superficiale, diminuendola diminuisce la mobilità superficiale
- aumentare la velocità di deposizione per aumentare la probabilità di collisione degli atomi
- modificare la chimica della superficie per renderla più reattiva
- generare siti di nucleazione sulla superficie attraverso bombardamento con particelle ad alta energia per produrre difetti reticolari, incorporazione di specie sulla superficie per impiantazione ionica o sostituzione chimica, bombardamento elettronico/fotonico per siti carichi su superfici isolanti;
- codeposizione o assorbimento di specie reattive
- morfologia superficiale: irrugosimento o *smoothing*
- creazione di una nuova superficie (*basecoat* o *glue layer*)

Specie reattive adsorbite o codepositate possono influenzare la chimica della superficie e così la nucleazione delle specie depositate. La rugosità superficiale può anche giocare un ruolo importante nella densità di nucleazione. I *basecoat* possono fornire una nuova e migliore superficie per la deposizione del materiale desiderato. Questo è spesso utilizzato nei sistemi di metallizzazione utilizzati in microelettronica e per le interconnessioni nella tecnologia dei circuiti integrati. In questi casi, un materiale viene depositato sulla superficie dell'ossido/semiconduttore che forma un ossido interfacciale desiderabile. Poi si deposita uno strato superficiale che forma una lega con il primo strato e fornisce la desiderata conducibilità elettrica, possibilità di legame, resistenza a corrosione. La nuova superficie può anche essere usata per ridurre la rugosità o rendere piana la superficie iniziale.

I nuclei crescono attraverso l'aggregazione degli atomi che si impingono direttamente sui nuclei o che migrano attraverso la superficie verso i nuclei. Sono stati identificati tre diversi meccanismi di nucleazione, a seconda della natura dell'interazione tra gli atomi depositati ed il materiale substrato: il meccanismo van der Waals, che porta alla crescita monostrato per monostrato; il meccanismo Volmer-Weber caratterizzato da una nucleazione e crescita tridimensionale; il meccanismo Stranski-Krastanov (S-K) dove uno strato superficiale alterato è formato per reazione con il materiale depositato e successivamente si ha una nucleazione in *cluster* su questo strato alterato. La nucleazione S-K è comune con la deposizione metallo su metallo e a bassa temperatura, dove la mobilità superficiale è bassa. L'interazione del materiale che si deposita con la superficie può formare una struttura su cui gli atomi che si depositano successivamente nucleano e crescono in maniera diversa dal materiale che si deposita inizialmente. Questo può alterare la successiva struttura del film. Nuclei isolati su una superficie possono crescere principalmente lateralmente sulla superficie (*wetting growth*) o perpendicolarmente alla superficie (*de-wetting growth*) per formare un film continuo: maggiore la densità dei nuclei, maggiore la crescita di tipo *wetting* e minore la quantità di materiale necessaria per formare un film continuo. La crescita e la coalescenza dei nuclei può lasciare buchi all'interfaccia o discontinuità, in particolare se non c'è interazione chimica tra i nuclei ed il

materiale del substrato, determinando la crescita *dewetting*. Nei casi in cui c'è poca interazione chimica tra gli atomi che nucleano ed il substrato, i nuclei isolati crescono insieme producendo la cosiddetta *island channel continuous film growth stages*. Prima della coalescenza, i nuclei possono avere un comportamento tipo liquido che permette loro di ruotare e allinearsi cristallograficamente l'uno con l'altro dando una *overgrowth* orientata. L'agglomerazione dei nuclei avviene quando la temperatura dei nuclei è sufficientemente alta da permettere la diffusione atomica ed il riarrangiamento per minimizzare l'area superficiale. Quando c'è una forte interazione tra gli atomi ed il substrato, ma poca diffusione o formazione di composto l'orientazione cristallografica del materiale depositato può essere influenzata dall'orientazione cristallografica del substrato, producendo un'orientazione preferenziale nei nuclei. Questo tipo di crescita orientata è detta crescita epitassiale. *Mismatch* reticolare tra i nuclei ed il substrato può essere accomodato con deformazione reticolare o con formazione di reti di dislocazioni. In condizioni opportune si può crescere un film epitassiale *single crystal*. Questo è spesso obiettivo nella crescita di film sottili di semiconduttori. All'altro estremo di crescita ci sono i materiali amorfi, dove un *quenching* rapido, la saturazione dei legami, la limitata diffusione e la mancanza di influenza del substrato portano ad un materiale fortemente disordinato. La nucleazione su una superficie può essere modificata da uno stato disordinato ad uno ordinato attraverso un bombardamento ionico simultaneo attentamente controllato.

Ad alte velocità di deposizione, l'energia di condensazione può produrre un apprezzabile riscaldamento del substrato. Quando un atomo vaporizzato termicamente condensa su una superficie rilascia energia da molte sorgenti incluse:

- calore di vaporizzazione o di sublimazione (entalpia di vaporizzazione)
- energia per raffreddamento a temperatura ambiente - funzione della capacità termica e della variazione di temperatura
- energia di reazione
- calore di soluzione

Se l'energia cinetica dell'atomo che si deposita è superiore all'energia termica acquisita nella vaporizzazione sia per essere vaporizzato per *sputtering* (e non per termalizzazione) sia per essere accelerato come ione, l'energia cinetica che esso rilascia sarà superiore a quella termica.

Il tipo e l'estensione della regione interfacciale può variare al procedere del processo di deposizione o può essere modificato da trattamenti post deposizione. Le regioni interfacciali sono classificate come:

- *abrupt*
- *diffusion*
- *compound*
- *pseudodiffusion*
- *reactively graded*

o una loro combinazione

La regione interfacciale *abrupt* è caratterizzata da una brusca variazione dal materiale del film a quello del substrato, nell'ordine della distanza atomica (2 - 5 angstrom). Si forma quando non c'è diffusione con il substrato e generalmente comporta debole interazione chimica tra gli atomi che si depositano ed il substrato, una bassa temperatura di deposizione, contaminazione superficiale, assenza di solubilità fra il film ed il substrato. La formazione di questo tipo di interfaccia generalmente significa che la densità di nucleazione è bassa ed il film dovrà raggiungere uno spessore apprezzabile prima di diventare continuo. Questo determina la formazione di buchi all'interfaccia. In questi sistemi tipicamente l'adesione è bassa perchè le cavità interfacciali forniscono una facile via di frattura. In presenza di una superficie rugosa, se il materiale depositato forma un film conforme, la superficie viene riempita per dare aggancio meccanico: la frattura lungo l'interfaccia implica seguire un cammino tortuoso e l'adesione del film alla superficie può essere elevata. Se la rugosità non è riempita, l'adesione sarà bassa per l'assenza di contatto e le cavità interfacciali. Il riempimento della rugosità può essere aiutato da una distribuzione del flusso degli adatom dispersa, un contemporaneo bombardamento con particelle energetiche, elevata mobilità superficiale del materiale depositato.

La tipologia *diffusion interface* si forma quando c'è solubilità solida tra il film ed il substrato e la temperatura ed il tempo sono sufficienti a far avvenire la diffusione. Se è presente contaminazione superficiale, si può avere limitazione della diffusione o soppressione. Diverse velocità di diffusione tra il materiale del film e quello del substrato determinano la formazione di porosità all'interfaccia (*kirkendall porosity*). La *diffusion interface* generalmente ha buona adesione, ma se la regione di reazione è troppo spessa lo sviluppo di porosità può determinare cattiva adesione.

Il substrato prossimo all'interfaccia può essere indebolito dalla diffusione di un costituente del substrato. Ad esempio, la diffusione del carbonio dagli acciai alto carbonio può determinare la formazione della fase debole beta all'interfaccia.

La diffusione unita alla reazione chimica determina la *compound interface*. In genere è caratterizzata da elevata adesione, ma nel caso di uno spessore troppo alto lo sviluppo di porosità e la formazione di composti fragili con microfrattura può generare scarsa adesione. Al procedere della diffusione il confine all'interfaccia diventa rugoso: diffusione rapida ha luogo ai confini di grano e alle dislocazioni generando *spike* all'interfaccia (es. *pegs* nei rivestimenti MCrAl sulle pale di turbina).

La composizione dell'interfaccia, la struttura e lo spessore possono essere modificati da:

- preparazione e pulizia della superficie del substrato
- variazione della temperatura del substrato e del tempo di deposizione
- apporto di energia alla superficie per bombardamento ionico, riscaldamento laser

La crescita del film così, come la nucleazione, determina molte proprietà del film, come la densità, l'area superficiale, la morfologia della superficie e la dimensione del grano. Importanti aspetti nella crescita del film sono:

- rugosità della superficie del substrato
- temperatura del substrato, iniziale ed al crescere del film
- la mobilità degli adatomii sulla superficie
- effetti di schermature geometriche (effetti degli angoli di incidenza)
- reazione e trasporto di massa durante la deposizione, come effetti di segregazione e agglomerazione di cavità

Generalmente al crescere del film la rugosità superficiale aumenta perché alcune formazioni o piani cristallografici crescono più velocemente di altri. La rugosità può non essere uniforme sulla superficie o ci possono essere aree locali di rugosità dovute a graffi, particelle inglobate, contaminazioni ....

La morfologia del film è determinata dalla rugosità superficiale e dalla mobilità superficiale degli atomi che si depositano, con schermatura geometrica e diffusione superficiale in competizione nel determinare la morfologia del materiale che si deposita. Quando la superficie è rugosa, i picchi ricevono il flusso degli adatomii da tutte le direzioni e se la mobilità degli adatomii è bassa i picchi crescono più velocemente delle valli a causa della schermatura geometrica. L'effetto della schermatura è amplificato se il flusso degli adatomii non è perpendicolare, cosicché le valli sono in ombre più profonde che non in caso di flusso perpendicolare. Specie gassose adsorbite rallentano la mobilità superficiale degli adatomii.

Tipicamente la regione del film prossima all'interfaccia è influenzato dal substrato e/o dal materiale all'interfaccia e assume un apprezzabile spessore prima che il film stabilisca un determinato meccanismo di crescita. Una volta che si sia stabilito un certo meccanismo di crescita, la morfologia di crescita può essere descritta dal modello *structure zone* (SZM). Tale modello è stato applicato inizialmente ai rivestimenti depositati in vuoto da Movchan&Demchishin nel 1969 (Figura 2.4). In seguito fu esteso ai film cresciuti per deposizione *sputtering*, dove il contemporaneo bombardamento con particelle neutre ad elevata energia riflesse dalla superficie del *target sputtering* può influenzare la crescita del film (Thornton model) ed in seguito modificato da Meissier per includere le agglomerazione su difetti puntuali e l'agglomerazione delle cavità (Figura 2.5).

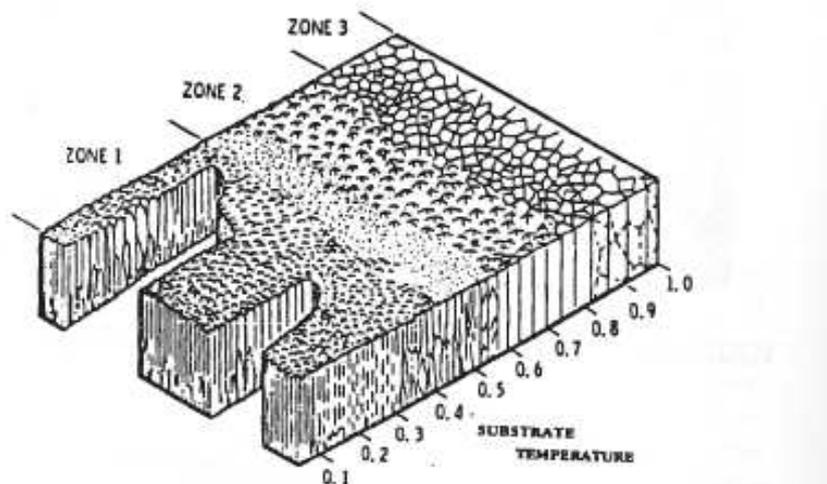
Numerosi sono i fattori coinvolti nel crescita del film che ne determinano la morfologia. In vuoto:

- angolo di incidenza del flusso di adatomii
- rapporto fra la temperatura di deposizione e la temperatura di fusione del materiale del film
- energia rilasciata in condensazione
- mobilità superficiale degli adatomii sulle superfici e sui diversi piani cristallografici
- rugosità superficiale
- velocità di deposizione
- coalescenza delle cavità
- trasporto di massa e crescita dei grani durante la deposizione

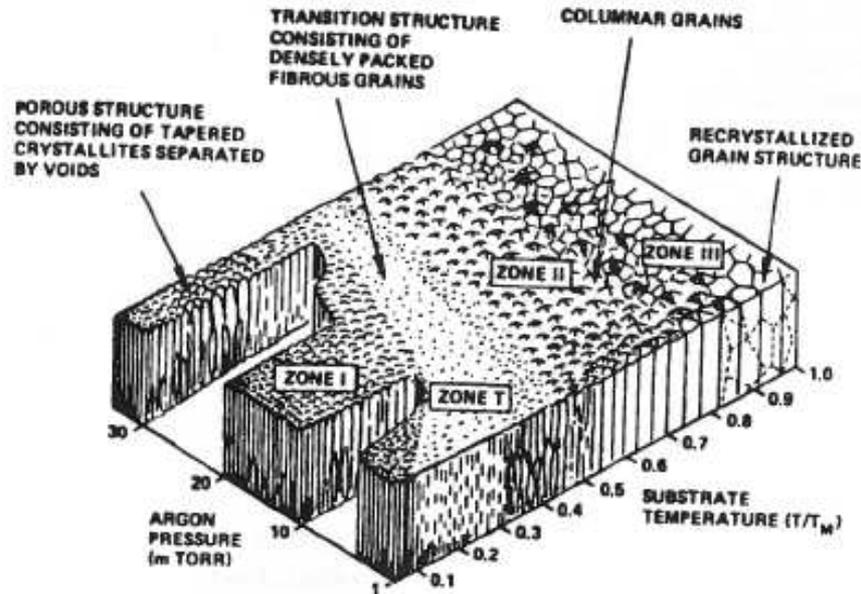
Nel caso di bombardamento con particelle neutre ad alta energia riflessi (*low pressure sputter deposition*) e nel caso di deliberato bombardamento con particelle ad alta energia (*ion plating*) si hanno fattori addizionali:

- adsorbimento di specie gassose inerti e reattive sulla superficie in crescita
- *scattering* gassoso delle particelle vaporizzate
- bombardamento simultaneo di particelle ad alta energia

Nella Zona 1 del modello MD e del modello Thornton, la diffusione superficiale degli adatomii è insufficiente a superare la schermatura geometrica. Questo genera confini aperti tra le colonne che si formano, producendo un film con elevata area superficiale e una superficie del film che ha un aspetto muschioso. Pressioni del gas più alte estendono questa zona a temperature più alte a causa dello *scattering* del gas e della diminuita mobilità superficiale dovuta ad adsorbimento del gas e a collisioni sulla superficie. Nel modello a zona per i film depositati da *sputtering* Thornton introdusse la zona T: nella zona T il rivestimento ha morfologia fibrosa ed è considerato di transizione tra la zona 1 e la zona 2. La formazione della zona T è dovuta al bombardamento energetico da parte di particelle neutre ad alta energia riflesse dal *target sputtering* a bassa pressione del gas. Queste particelle ad alta energia erodono i picchi e riempiono le valli. Nella zona 2 il processo di crescita è dominato dalla diffusione superficiale degli adatomii. In questa regione, la diffusione superficiale permette la densificazione dei confini tra le colonne. Tuttavia la morfologia di base colonnare permane. La dimensione del grano cresce. Nella zona 3 la diffusione di *bulk* permette la ricristallizzazione, la crescita del grano e la densificazione.



**Figura 2.4** - Modello *structure zone* di crescita di un film (da rif. 13)



**Figura 2.5** - Modello Thornton di crescita di un film (da rif. 13)

I film depositati sono soggetti a *stress* residuo, che può essere di natura tensile o compressiva e può raggiungere il limite di frattura del materiale. Le origini possono essere varie. In generale lo *stress* di tipo tensile si determina quando gli atomi divengono immobili (*quenching*) a distanza a quelle che sarebbero proprie in funzione della temperatura del substrato, lo *stress* compressivo è invece dovuto a distanze fra gli atomi inferiori a quelle proprie, spesso per il martellamento atomico o per la presenza nel reticolo di atomo sostituzionali o interstiziali. *Stress* può essere generato da cambiamenti di fase sia determinati da reazioni sulla superficie o durante il processo di raffreddamento post deposizione. In molti casi, lo *stress* nel film è anisotropico, dovuto alla distribuzione nell'angolo di incidenza del flusso di atomi e/o del flusso ionico di bombardamento. Se la deposizione è realizzata a temperatura elevata, si può generare *stress* sia tensile che compressivo determinato dalle differenze nel coefficiente di espansione termica tra film e substrato. I film soggetti a compressione cercheranno di espandersi. Se il substrato è sottile, il film piegherà il substrato, con il film posizionato nel lato convesso. Se il film è soggetto a *stress* tensile, esso cercherà di contrarsi, piegando il substrato così che il film si trovi nel lato concavo. Lo *stress* tensile si rilascia attraverso la formazione di microcricche nel film.

### 2.3 L'impianto di deposizione PVD CSM

L'impianto PVD operativo presso CSM è un sistema innovativo di deposizione progettato per svolgere attività di ricerca nell'ambito dei rivestimenti sottili.

La camera di deposizione è dotata di due diverse tecnologie di deposizione:

- arco catodico;
- sputtering a radio frequenza (RF *sputtering*);

In particolare, sono presenti quattro sorgenti ad arco catodico ed una sorgente *sputtering*.

La camera di deposizione ha una geometria ad asse verticale con le sorgenti disposte sulle superfici laterali. Tale soluzione progettuale ha consentito di contenere le dimensioni del piatto base e di disporre le sorgenti ad arco e *sputtering* sul fasciame della camera. In tal modo è possibile effettuare processi di ricoprimento impiegando diverse tecnologie di deposizione contemporaneamente. La geometria ad asse verticale, inoltre, permette di scaricare tutto il peso del telaio e dei particolari da rivestire su un asse verticale, che può essere supportato in modo da poter reggere carichi elevati. Al fine di consentire il raggiungimento di temperature elevate all'interno della camera di deposizione evitando il surriscaldamento della stessa, è stata realizzata una camera a vuoto a doppia parete con raffreddamento mediante circolazione forzata



di acqua. La

Figura 2.6 mostra una vista esterna della camera di deposizione PVD.

La Figura 2.7 mostra una vista dell'interno della camere di deposizione contenente la giostra porta pezzi. Il porta substrato ha una geometria ed una movimentazione di tipo planetario al fine di garantire una adeguata uniformità dei rivestimenti. Le aste sono libere di ruotare intorno al loro asse. Durante la deposizione è possibile realizzare la rotazione contemporanea della giostra e dei porta campioni. E' possibile impiegare opportuni porta campioni per garantire anche la rotazione dei pezzi da rivestire durante la deposizione. Il portasubstrati è alloggiato sull'asse di un passante rotante a tenuta di vuoto posto in corrispondenza dell'asse verticale della camera. Tale passante è in grado di reggere un carico fino a 600 kg, è isolato fino a 1250 V e può trasportare correnti fino a 30 A. La Figura 2.8 mostra la giostra porta pezzi.



**Figura 2.6 – Camera PVD**

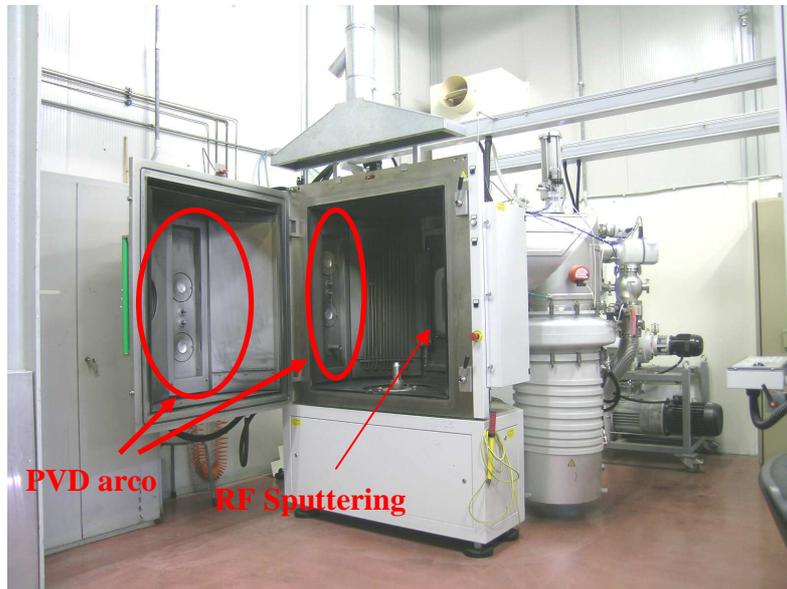


**Figura 2.7 – Interno della camera di deposizione**



**Figura 2.8** – Giostra porta pezzi

Le sorgenti PVD ad arco sono state disposte in due gruppi contrapposti (Figura 2. 9) al fine di garantire una omogenea distribuzione del plasma all'interno della camera di deposizione. La sorgente RF *sputtering*, in considerazione delle sue dimensioni, è stata posizionata su una flangia dedicata (Figura 2. 10). La Figura 2. 11 mostra un particolare di due sorgenti PVD ad arco. La foto mostra le astine dei dispositivi che garantiscono l'accensione della scarica ad arco (trigger) azionate da attuatori elettropneumatici (Figura 2. 12).



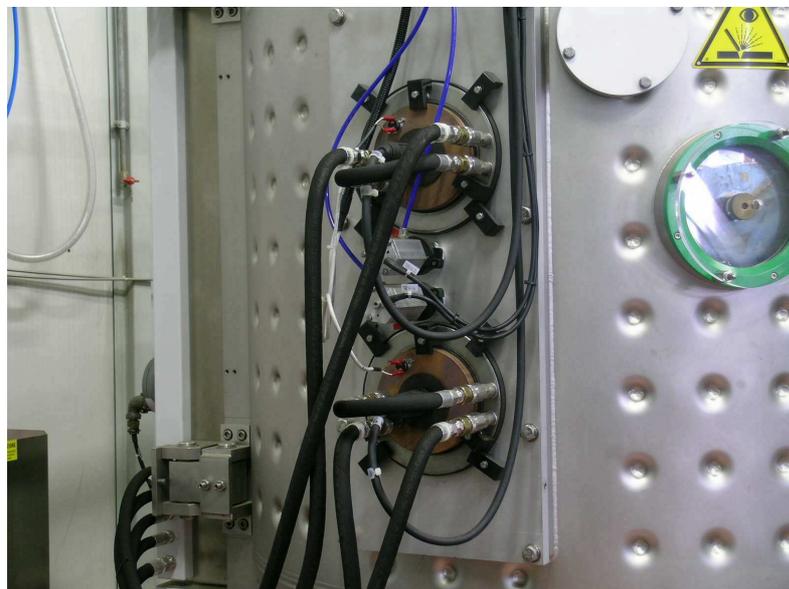
**Figura 2. 9** - Disposizione delle sorgenti all'interno della camera di deposizione



**Figura 2. 10** – Sorgenti ad arco, riscaldatore e target RF-*sputtering*



**Figura 2. 11** – Sorgenti ad arco



**Figura 2. 12** – Sorgenti ad arco, vista esterna

I due riscaldatori radianti a resistenza corazzata (15 kW, 1000 V) permettono di riscaldare la camera di deposizione (massima temperatura: 400 °C). La temperatura di ciascun riscaldatore è

controllata mediante termocoppie. La Figura 2. 13 mostra il gruppo pirometro caratterizzato dallo snodo sferico a tenuta di vuoto che consente di orientare lo strumento durante i processi di deposizione. La Figura 2. 14 mostra l'alloggiamento della termocoppia di un riscaldatore.

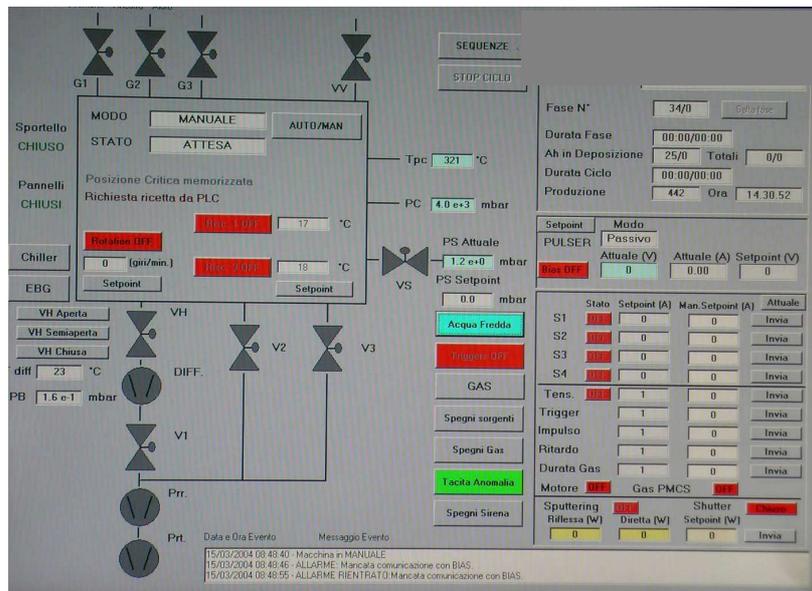


**Figura 2. 13 - Pirometro**



**Figura 2. 14 - Termocoppia di uno dei riscaldatori**

Il software di controllo consente di effettuare i processi di deposizione in modalità automatica o manuale. Le deposizioni possono essere programmate e visualizzate sullo schermo di un computer come mostrato in Figura 2.15.



**Figura 2.15 - Sistema di acquisizione**

### 3. Conclusioni

La selezione dei depositi da utilizzare per il rivestimento dei materiali strutturali operanti in sistemi nucleari refrigerati a piombo è stata sviluppata sulla base dei principi base dei sistemi di protezione, considerando i molteplici aspetti di *coating design* coinvolti nel sistema di interesse. In particolare, la selezione è stata operata nell'ambito sia degli  $Al_2O_3$  - *formers* che dei materiali inerti in tali condizioni di esercizio. La scelta del sistema rivestimento/tecnologia di deposizione è stata sviluppata considerando la necessità di protezione dei materiali strutturali non solo da condizioni di esercizio corrosive, ma anche da stress idrodinamico e termico, dovendo inoltre valutare il comportamento del materiale in presenza di irraggiamento neutronico.

Numerosi lavori hanno evidenziato la capacità dei rivestimenti base alluminio di incrementare la resistenza degli acciai. Tra i rivestimenti utilizzati particolare attenzione riceve il sistema Al - Fe. Tutti potenziali candidati per la protezione dell'acciaio sono inoltre i metalli con bassa solubilità nei bagni di piombo. Notevole interesse tecnologico è rivestito dai depositi di TiN.

I materiali scelti per la deposizione di film sottili sono dunque stati:

- TiN
- Fe (67wt%)Al(33wt%)
- FeCr(18-20wt%)Al(8-10wt%)

Quale tecnologia di deposizione di film sottili è stato selezionato il processo di deposizione da fase vapore (*Physical Vapour Deposition*) tramite sorgente arco (arc - PVD), in grado di permettere elevata velocità di deposizione. Tale caratteristica, congiuntamente alle possibilità offerte dall'impianto PVD operativo presso CSM di movimentare i substrati durante il processo di deposizione e di impartire opportuni BIAS sono fattori determinanti per ottenere film di spessore uniforme e di qualità nel rivestimento di oggetti anche di grandi dimensioni, come previsto nella II fase della presente attività.

Per l'attività di deposizione relativa alla messa a punto dei parametri di processo, sono stati preparati opportuni provini in acciaio sia ferritico che austenitico, rugosità superficiale 0.8 come da indicazioni provini ENEA. Nel caso delle sorgenti arco PVD per la deposizione di film di TiN si è ricorsi a sorgenti commerciali, nel caso delle sorgenti FeAl e FeCrAl, non essendo possibile la loro acquisizione sul mercato, si è proceduto alla loro preparazione presso CSM. I rivestimenti prodotti vengono sottoposti alla valutazione delle proprietà base, quali lo spessore, l'adesione, la durezza, le fasi formate.

## **BIBLIOGRAFIA**

- (1) Nuclear Energy Agency OECD/NEA Nuclear Science Committee *Handbook on Lead - Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermalhydraulics and Technologi*s (2007)
- (2) Y. Kurata, S. Saito *Materials Transactions vol. 50 No. 10* (2009)
- (3) E. Yamaki - Irisawa, S. Numata, M. Takahashi *Progress in Nuclear Energy*, vol. 53, 7 (2011) 1066 - 1072
- (4) N. Birks, G.H. Meier and F.S. Pettit, "Introduction to the High – Temperature Oxidation of Metals" Cambridge University Press (2006)
- (5) F. Wu, H. Muratami, A. Suzuki, *Surface and Coating Technology* 168 (2003) 62 – 69
- (6) F.J. Perez, M.P. Hierro, C. Carpintero, F. Pedraza, C. Gomez, *Surface and Coating Technology* 140 (2001) 93 – 98
- (7) A.K. Rivai, M. Takahashi *Journal of Nuclear Materials* 398 (2010) 146 - 152
- (8) E. Yamaki, M. Takahashi *Journal of Nuclear Science and Technology* vol. 48, No. 5, 797 - 804 (2011)
- (9) A. Weisenburger, A. Heinzl, G. Muller, H. Muscher, A. Rousanov *Journal of Nuclear Materials* 376 (2008) 274 - 281
- (10) A.K. Rivai, M. Takahashi *Progress in Nuclear Energy*, vol. 50, 2 - 6 (2008) 560 - 566
- (11) B.F. Chen, W.L. Pan, G.P. Yu, J. Hwang, J.H. Huang *Surface and Coating Technologies* 111 (1999) 16 - 21
- (12) E. Lunarska, N. Ageeva, J. Michalski *Surface and Coating Technology* 85 (1996) 125 - 130
- (13) Donald M. Mattox *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* Noyes Publications Westwood, New Jersey USA (1998)
- (14) J.R. Nicholls *JOM* January (2000)
- (15) Luigi Paracchini *Manuale di trattamenti e finiture* Tecniche Nuove (2003)
- (16) A. Mubarak, E. Hamzah, M.R.M. Toff *Journal Mekanikal* 20, 42 - 51 (2005)

#### **DICHIARAZIONE DI PROTEZIONE**

**Il contenuto del presente documento ha natura confidenziale e di informazione ed esperienza tutelata ai sensi degli artt. 98-99 del Codice della proprietà industriale (D. Lgs. n. 30 del 10.02.2005).**

**La conoscibilità e la conoscenza di quanto contenuto nel presente documento é riservata al suo destinatario ufficiale, così come individuato da Centro Sviluppo Materiali (C.S.M.) S.p.a. e riportato sulla copertina del presente documento.**

**L'uso del contenuto nel presente documento é riservato al suo destinatario individuato da C.S.M. S.p.a. e comunque deve intendersi espressamente limitato a quanto previsto nel contratto stipulato da C.S.M. S.p.a. con il destinatario stesso.**

#### **STATEMENT ON DATA PROTECTION**

***The contents of this document are confidential as information and know-how protected in accordance with articles 98-99 of the Code of industrial property (Legislative Decree no. 30 of 10.02.2005).***

***The disclosure and the knowledge of the contents of this document is restricted to its official addressee as identified by Centro Sviluppo Materiali (C.S.M.) S.p.a. and written on the cover of this document.***

***The use of the contents of this document is restricted to its addressee as identified by C.S.M. S.p.a. and it must be considered in any case limited to the extent set forth in the agreement signed by C.S.M. S.p.a. and the same addressee.***