HIMICA & MATERIALI

Roberto Orrù^{1,2,3}, Roberta Licheri^{2,3}, Antonio Mario Locci^{1,2}, Alberto Cincotti^{1,2}, Giacomo Cao^{1,2,3} ¹ Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali Università di Cagliari ² Centro LINCE del Consorzio INSTM c/o Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali Università di Cagliari ³ Promea Scarl c/o Dipartimento di Fisica Cittadella Universitaria di Monserrato cao@visnu.dicm.unica.it

SINTESI E SINTESI E

Il processo noto come Spark Plasma Sintering (SPS) rappresenta una tecnologia innovativa per l'ottenimento di materiali densi. In questo lavoro, si riportano alcuni dei principali risultati ottenuti utilizzando la tecnica SPS per la sintesi e simultanea

densificazione di WC-Co e TiC-TiB₂.

I processo noto sul mercato con l'acronimo SPS (Spark Plasma Sintering) rappresenta una tecnologia di sinterizzazione innovativa rispetto a quelle tradizionali, quali la pressatura a caldo (HP) e la pressatura isostatica a caldo (HIP), per l'ottenimento di materiali densi anche nanostrutturati. Di concezione giapponese, la tecnologia SPS è presente con oltre un centinaio di installazioni distribuite tra Giappone, Cina, Corea del Sud e Singapore, mentre nel resto del mondo non si è ancora sviluppata. Infatti, se ne contano una negli Stati Uniti, presso la University of California, Davis e 7 in Europa, distribuite tra Svezia (1), Germania (3), Francia (1) e Italia (2). Tra queste ultime, la prima fu acquisita nel 2003 dalla società Promea Scarl, attraverso un progetto di ricerca finanziato dalla legge 488 e venne installata presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università di Cagliari, dove a tutt'oggi opera.

Come mostrato in Fig. 1, la tecnica consiste essenzialmente nella simultanea applicazione ad un compatto di polveri di una corrente elettrica diretta pulsata e di un carico meccanico uniassiale. Oltre a consentire un rapido riscaldamento del campione e/o dello stampo per effetto Joule, è stato riportato in letteratura che l'applicazione di una corrente elettrica pulsata può generare un plasma all'interno dei pori inizialmente presenti nel compatto di polveri. La formazione del plasma dovrebbe favorire la rimozione degli strati di ossidi presenti sulla superficie delle polveri, i quali tipicamente possono rallentare il processo di sinterizzazione. È stato inoltre ipotizzato che la presenza della corrente elettrica incrementi i fenomeni

di trasporto materiale per effetto dell'elettromigrazione, accelerando in tal modo la sinterizzazione e, nel caso in cui durante il processo di sinterizzazione avvengano reazioni chimiche (sinterizzazione reattiva), anche la formazione delle fasi desiderate.

Nella Tabella della pagina sucessiva sono riportati a titolo di esempio alcuni tra i materiali ottenuti recentemente mediante la tecnica SPS. È interessante osservare che questa tecnica innovativa è stata utilizzata non solo per processi di sola sinterizzazione, che quindi utilizzano polveri del sistema di interesse già sintetizzate, ma anche per l'ottenimento del materiale desiderato attraverso sintesi e simultanea sinterizzazione in un unico stadio a partire da polveri reagenti. Quest'ultimo approccio, che potrebbe rivelarsi particolarmente efficiente in termini di risparmio energetico, è stato adottato nell'ambito del gruppo di ricerca dell'Università di Cagliari per la sintesi e simultanea densificazione di una vasta gamma di materiali quali MoSi₂ [40], TiC-TiB₂ [33, 34], WC-Co [24], MgB₂ [7], ZrB₂-SiC, ZrB₂-SiC-ZrC e NbAl₃ [41], che risultano particolarmente promettenti per numerose applicazioni.

Nel presente lavoro, si riportano alcuni dei principali risultati ottenuti utilizzando la tecnica SPS per la sinfesi e simultanea densificazione di WC-Co e TiC-TiB₂. In particolare, il composito metallo ceramico WC-Co è caratterizzato da interessanti proprietà meccaniche, quali resistenza all'usura e all'abrasione, durezza e modulo elastico elevati, come pure buona tenacità a frattura, che lo rendono particolarmente adatto per la realizzazione di utensili da taglio e per lavorazioni meccaniche. D'altra parte, il composito TiC-TiB₂ riveste particolare interesse in quanto possiede elevata temperatura di fusione, bassa densità, nonché proprietà meccaniche, quali resistenza all'usura e tenacità a frattura superiori ai singoli costituenti ceramici.

La metodologia impiegata

L'apparecchiatura SPS 515S (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd), i cui dettagli sperimentali sono riportati nei riferimenti bibliografici menzionati nel paragrafo precedente, combina una pressa uniassiale da 50 kN con un generatore di corrente elettrica diretta pulsata (10 V, 1.500 A, 300 Hz) che, rispettivamente, forniscono il carico meccanico attraverso i pistoni agenti sul compatto di polveri e generano il passaggio della corrente attraverso il compatto stesso e/o lo stampo in grafite (cfr. Fig. 1).

Le polveri dei reagenti vengono dapprima miscelate e successivamente compattate a freddo all'interno dello stampo. Per proteggere lo stampo e facilitare il rilascio del campione a valle del processo di sintesi/sinterizzazione, un foglio di grafite viene interposto tra le superfici interne dello stampo e le superfici dei pistoni a contatto con il campione. Inoltre, per minimizzare le perdite di calore per irraggiamento, lo stampo è dapprima ricoperto da uno strato di feltro in grafite, e quindi posto all'interno della camera di reazione dell'apparecchiatura SPS che viene poi evacuata a 10 Pa in concomitanza con l'applicazione del carico meccanico. La temperatura della superficie dello stampo, la corrente e la tensione media applicati sono monitorati in tempo reale e registrati unitamente al carico meccanico e allo spostamento verticale dell'elettrodo inferiore. In particolare, quest'ultimo parametro rappresenta una misura indiretta del grado di densificazione del compatto di polveri, in quanto sebbene l'elettrodo superiore sia fisso, quello inferiore è libero di muoversi verticalmente spinto dal carico meccanico applicato al procedere della densificazione.

Le miscele di partenza per l'ottenimento dei compositi WC-Co e TiC-TiB₂ sono preparate a partire da reagenti in polvere, le cui caratteristiche sono riportate nei pertinenti lavori citati precedentemente, secondo le seguenti stechiometrie:

$W + C + 6 wt.\% Co \rightarrow WC-6 wt.\% Co$	(1)
$4\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow 2\text{TiC} + 2\text{TiB}_2$	(2)

Terminato il processo di sintesi e simultanea densificazione, il campione è lasciato raffreddare naturalmente e quindi rimosso dallo stampo. La densità relativa del prodotto finale è determinata mediante il metodo di Archimede, mentre l'identificazione delle fasi





è condotta per via diffrattometrica (Philips PW 1830) utilizzando la radiazione Cu K_{α} (λ = 1,5405 Å) e un filtro al Ni. La microstruttura del prodotto finale è invece esaminata attraverso microscopia elettronica a scansione (Hitachi S4000). Sono state valutate alcune proprietà meccaniche quali la microdurezza Knoop e la tenacità a frattura di entrambi i materiali compositi ottenuti.

Il sistema WC-Co

La cinetica di formazione del composito WC-Co durante il processo SPS è stata studiata applicando simultaneamente una corrente elettrica pulsata (I) ed una pressione meccanica (P) per diversi intervalli di tempo prestabiliti, di seguito indicati con t_S. In particolare, la composizione dei prodotti SPS è stata studiata nell'intervallo 30-240 s, per valori di I e P rispettivamente pari a 800 A e 40 MPa. In Fig. 2 si riportano i profili temporali della corrente media applicata, della tensione media risultante, della temperatura e dello spostamento verticale dell'elettrodo inferiore, di seguito indicato con il simbolo δ , registrati durante il processo SPS e corrispondenti all'esperimento in cui t_S è uguale a 240 s. In Fig. 2 sono indicati solo gli istanti temporali in cui l'applicazione della corrente viene interrotta al fine di evitare che la stessa risulti poco leggibile.

Si può osservare che la corrente viene incrementata da 0 a 800 A in circa 20 s e successivamente viene mantenuta costante a tale valore per tutta la durata dell'intervallo di tempo (t_s) prestabilito. Durante i 20 s in cui la corrente varia da 0 a 800 A, la tensione è caratterizzata da un incremento molto rapido fino al raggiungimento del suo valor massimo pari a 4,8 V. Successivamente, mentre la corrente rimane costante a 800 A, la tensione gradatamente diminuisce tendendo asintoticamente ad un valore costante. La diminuzione della tensione a seguito del raggiungimento del massimo è spiegabile con l'incremento della temperatura del sistema campione/stampo/pistoni che determina una conseguente diminuzione della sua resistività elettrica. Per quanto riguarda l'incremento della temperatura del campione al variare del tempo, esso è naturalmente la conseguenza del calore generato per effetto Joule.

Lo spostamento verticale (δ) dell'elettrodo inferiore (cfr. Fig. 2b) durante i primi 20 s, in altre parole prima che la corrente raggiunga gli 800 A, non subisce alcuna variazione. Successivamente inizia a crescere in modo poco significativo per circa 15-20 s fino a 0,08-0,10 mm, ma nei successivi 45 s non si osservano variazioni apprezzabili. In seguito (t=100 s) si assiste ad un incremento repentino, corrispondente all'intervallo di temperatura compreso tra 1.000 e 1.100 °C, che porta δ a raggiungere il suo valore finale (circa 2 mm). L'ulteriore applicazione della corrente non comporta variazioni apprezzabili di δ mentre l'incremento dello stesso quando si interrompe l'applicazione della corrente è una diretta conseguen-



Fig. 2 - Profili temporali delle grandezze misurate durante il processo di sintesi e simultanea densificazione del composito WC-Co: (a) corrente e tensione media, (b) temperatura e spostamento verticale dell'elettrodo inferiore (l=800 A, P=40 MPa); t₁=30 s, t₂=60 s, t₃=90 s, t₄=120 s, t₅=150 s, t₆=180 s, t₇=210 s, t₈=240 s

za del raffreddamento del sistema stampo/campione/pistoni. Per monitorare l'evoluzione temporale della composizione del sistema reagente durante il processo di sintesi, i campioni ottenuti nelle condizioni operative precedentemente esaminate, sono stati analizzati attraverso diffrattometria a raggi X (XRD). I risultati sono riportati in Fig. 3 per tempi di applicazione della corrente superiori o uguali a 90 s, essendo stati rilevati solo i picchi dei reagenti per tempi inferiori. A titolo di confronto, in Fig. 3 è mostrato lo spettro XRD delle polveri reagenti iniziali. I risultati mostrano che quando la corrente è applicata per 90 s si ha la prima formazione del prodotto desiderato WC unitamente all'ottenimento del carburo W₂C. Un ulteriore incremento del tempo di applicazione (120 s) della corrente comporta un aumento significativo del contenuto di WC, sebbene W₂C e grafite e tungsteno non reagiti siano ancora presenti nel prodotto finale. Tuttavia, il contenuto dei reagenti dimi-

Esempi di materiali innovativi ottenuti recentemente mediante la tecnologia SPS		
Categoria	Sistemi	Bibliografia
Metalli e leghe metalliche	W/Ni	[1]
Ceramici	SiC	[2]
	WC	[3]
	α-Sialon	[4]
	ZrN	[5]
	BaTiO ₃	[6]
	MgB ₂	[7]
	ZnO	[8]
Composti ternari e compositi	Ti ₃ AlC ₂	[9]
	Ti ₃ SiC ₂ /SiC	[10]
	Ti ₃ SiC ₂ /3Y-TZP	[11-12]
Biomateriali	SiO ₂ /HA	[13]
Materiali magnetoelettrici		
e termoelettrici	BaFe ₂ O ₄ /PZT-5A; NiFe ₂ O ₄ /PZT-5A	[14]
	Fe ₂ CoO ₄	[15]
	Ba _{0,32} Pd _x Co _{4-x} Sb ₁₂	[16]
Compositi contenenti		
nanotubi di carbonio (CNT)	CNT/Fe ₃ AI	[17]
	CNT/Cu	[18]
	CNT/SiO2	[19]
Compositi		
intermetallico-ceramici	FeAI/Y ₂ O ₃	[20]
Compositi metallo-ceramici	NbC/Co	[21]
	WC/Co	[3], [22-24]
	WC/Diamond/Co	[25]
	SiO ₂ /Fe-based	[26]
	Al ₂ O ₃ /BaSO ₄ /Ag	[27]
	WC/VC/Co; WC/VC/Cr3C2/Co	[28]
	Ti(C _{0,5} ,N _{0,5})-Mo ₂ C-Ni; Ti(C _{0,5} ,N _{0,5})-Mo ₂ C-TiAl ₃ -Ni	[29]
Compositi ceramici	TiN/Y-α-Sialon	[30]
	Al ₂ O ₃ /BaSO ₄ /SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ /BaSO ₄ ; Al ₂ O ₃ /SrSO ₄ ; Al ₂ O ₃ /BaCrO ₄ ; Al ₂ O ₃ /PbSO ₄ /SiO ₂	[31]
	HfB ₂ /SiC	[32]
	TiC/TiB ₂	[33-34]
	ZrO ₂ /TiN	[35]
Compositi rinforzati con fibre	SiC/C	[36]
Vetri metallici	Al ₈₂ La ₁₀ Ni ₄ Fe ₄ ; Al ₈₅ La ₉ Ni ₃ Fe3; Al ₈₈ La ₆ Ni ₃ Fe ₃	[37]
	Cu ₅₄ Ni ₆ Zr ₂₂ Ti ₁₈ ; Ni ₅₉ Zr ₁₅ Ti ₁₃ Nb ₇ Si ₃ Sn ₂ Al ₁	[38]
	Ni ₅₇ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₂ Sn ₃	[39]

MATERIAL



nuisce significativamente quando la corrente viene applicata per 150 s. In queste condizioni infatti, il prodotto finale è costituito principalmente dal prodotto desiderato unitamente a piccole tracce dei reagenti iniziali con la quasi totale scomparsa di W₂C. Infine, tutte le fasi indesiderate scompaiono quando la corrente è applicata per 180 s. Un ulteriore incremento del tempo di applicazione della corrente (240 s) non comporta ulteriori variazioni nella composizione del prodotto finale, il quale mostra una conversione completa dei reagenti nel composito desiderato.

È interessante osservare che il contenuto del carburo W₂C nel prodotto finale inizialmente aumenta per poi diminuire fino alla sua totale scomparsa all'aumentare del tempo di applicazione della corrente. Conseguentemente W2C può essere considerato un prodotto intermedio nel processo di sintesi per l'ottenimento mediante SPS di WC a partire da polveri elementari.

Questa considerazione è supportata da precedenti studi sul processo di carburizzazione di polveri di tungsteno. Infatti si è potuto constatare che W2C viene formato per primo per poi essere convertito nel carburo desiderato. Ora è possibile correlare i risultati mostrati in Fig. 2 con quelli riportati nella Fig. 3. Infatti, considerando i profili temporali dello spostamento verticale dell'elettrodo inferiore appare evidente come il rapido incremento di quest'ultimo nell'intervallo 90-180 s sia attribuibile alla variazione più significativa di conversione di W e C per formare WC. Consequentemente. la variazione repentina del parametro δ può essere associata alla reazione di formazione del carburo WC.

Benché finora l'attenzione sia stata rivolta unicamente alla reazione di sintesi, è bene ricordare che il consolidamento del prodotto desiderato rappresenta un'importante fase del processo SPS, che merita quindi di essere analizzata. L'evoluzione di tale fenomeno durante il processo di sintesi di WC-Co via SPS si può dedurre dalla Fig. 4, dove la densità del prodotto finale è riportata in funzione del tempo di applicazione della corrente. Si può osservare che guando guest'ultima ha luogo per tempi relativamente brevi (150 s) il campione mostra elevati livelli di porosità quale conseguenza della non completa sinterizzazione del materiale. Tuttavia, se il tempo di applicazione viene incrementato fino a 180 s, i prodotti sono caratterizzati da elevata densità, circa 15,2 g/cm³, in altre parole pari al 100% della densità teorica. Un ulteriore incremento del tempo di applicazione della corrente non comporta variazioni significative della densità del campione.

È importante notare che il rilevante incremento della densità del prodotto ha luogo in corrispondenza del significativo aumento della conversione dei reagenti nel carburo desiderato. Questa considerazione consente di ipotizzare che la sintesi e la sinterizzazio-



ne durante il processo di fabbricazione del composito WC-Co mediante SPS a partire da polveri elementari abbiano luogo simultaneamente, in altre parole che i tempi di applicazione della corrente necessari per il loro completamento siano uguali. Inoltre, sulla base di quanto mostrato in Fig. 2, si può affermare che il raggiungimento da parte dello spostamento verticale dell'elettrodo inferiore di un valore costante può essere considerato come un'indicazione dell'avvenuta sintesi e densificazione del prodotto.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i valori di microdurezza e tenacità a frattura ottenuti sui campioni del composito sintetizzato mediante SPS (I=800 A, P=40 MPa, t_S=180 s) sono pari rispettivamente a 14,97±0,35 GPa e 12,5 MPa m^{0,5}, che risultano molto simili e in alcuni casi migliori dei corrispondenti valori riportati in letteratura per i prodotti WC-Co densi aventi la stessa composizione nominale, e prodotti con altre tecniche.

Il sistema TiC-TiB₂

Analogamente all'approccio seguito nel caso del sistema WC-Co, il meccanismo di formazione del composito TiC-TiB₂ durante il processo SPS è stato studiato applicando simultaneamente una corrente elettrica pulsata di 800 A e una pressione meccanica di 20 MPa per diversi intervalli di tempo (t_s) compresi tra 1 e 10 min. La corrente media applicata, la tensione media, la temperatura e lo spostamento verticale dell'elettrodo inferiore (δ) misurati durante il processo per il caso in cui t_s=10 min. sono mostrati in Fig. 5. Si può osservare che la corrente viene aumentata da 0 a 800 A in circa 20 s per poi mantenerla costante per il tempo prestabilito. Corrispondentemente, la tensione mostra un rapido incremento sino al raggiungimento di un valore massimo pari a circa 6,4 V in circa 20 s seguito da un graduale decremento fino a stabilizzarsi ad un valore costante pari a circa 4,5 V. Anche in questo caso, la diminuzione della tensione è il risultato di un incremento di temperatura del sistema che comporta un aumento della sua conducibilità elettrica.

Nelle condizioni sperimentali adottate, la temperatura aumenta rapidamente durante i primi due minuti fino al raggiungimento con velocità sempre minori di un valore pari a circa 1.800 °C dopo 10 min. di applicazione della corrente. Relativamente al profilo temporale del parametro δ , non si osservano significative variazioni durante i primi 60 s. Successivamente si assiste ad un incremento lineare dello spostamento verticale fino a circa 0,5-0,6 mm, che ha luogo durante i successivi 60-120 s, seguito da un incremento repentino fino a 1,25 mm nell'intervallo di tempo 120-150 s. Lo spostamento verticale dell'elettrodo inferiore inizia quindi a diminuire gradualmente fino a raggiungere un valore approssimativamente costante dopo circa 300 s dall'inizio del-



Fig. 5 - Profili temporali delle grandezze misurate durante il processo di sintesi e simultanea densificazione del composito TiC-TiB₂: a) corrente e tensione media,

b) temperatura e spostamento verticale dell'elettrodo inferiore (l=800 A, P=20 MPa); t₁=1 min., t₂=2 min., t₃=3 min., t₄=4 min., t₅=5 min., t₆=6 min., t₇=7 min., t₈=8 min.

l'applicazione della corrente. Analogamente al caso del sistema WC-Co, l'incremento di δ a seguito dell'interruzione della corrente (Fig. 5b) rappresenta l'indicazione della contrazione dell'insieme stampo/pistoni/campione dovuta al raffreddamento del sistema. Un comportamento qualitativamente simile si osserva anche per valori di corrente diversi da 800 A.

Per comprendere la cinetica della reazione (2) associata alla sintesi via SPS del composito TiC-TiB₂, la composizione del sistema reagente è stata monitorata in funzione del tempo. In particolare, i diffrattogrammi a raggi X dei campioni ottenuti per diversi valori di t_S (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 min.) sono riportati in Fig. 6. L'intervallo angolare (20) in questi diffrattogrammi (33°-46°) è tale da includere i picchi principali sia dei prodotti TiB₂ e TiC sia dei reagenti Ti e B₄C, mentre, essendo presente in forma amorfa, il carbonio non è

CHIMICA & MATERIALI



rig. 6 - Analisi Arb dei campioni SPS dei composito Tic-Tib₂ in funzione del tempo di applicazione della corrente (I=800 A, P=20 MPa): a) reagenti; b) t_s=1min.; c) t_s =2 min.; d) t_s =3 min.; e) t_s =4 min.; f) t_s =5 min.; g) t_s =6 min.; h) t_s =7 min.; i) t_s =8 min.; j) t_s =10 min.

facilmente identificabile. A titolo di confronto, il diffrattogramma della miscela di polveri iniziali è mostrato in Fig. 6a.

La Fig. 6b mostra come in conseguenza dell'applicazione della corrente (800 A) per 60 s non si determini alcuna significativa interazione tra i reagenti, in quanto il diffrattogramma del campione ottenuto mostra soltanto i picchi di Ti e B₄C. Questo risultato è attribuibile alle basse temperature raggiunte durante il processo SPS di tale durata, essendo esse inferiori a 600 °C (cfr. Fig. 5) e quindi troppo basse per attivare processi di diffusione allo stato solido necessari per la reazione di sintesi. Viceversa, quando il tempo di applicazione della corrente è incrementato fino a 2 min., si osserva una prima evidenza delle fasi desiderate, cioè TiB₂ e di TiC, nel prodotto finale, con un contenuto del carburo maggiore, in termini di intensità di segnale, rispetto a quello del boruro (Fig. 6c). Tuttavia, la conversione completa dei reagenti non risulta essere ancora raggiunta, come si può dedurre dalla presenza dei picchi di titanio e carburo di boro, oltre ai picchi attribuibili alle fasi intermedie TiB e Ti₃B₄. La maggiore interazione tra reagenti osservata in questo caso è il risultato dell'incremento di temperatura fino a circa 1.200 °C (Fig. 5b).

Incrementando ulteriormente il tempo di applicazione della corrente fino a 3 min. il prodotto contiene elevate quantità di TiC e TiB₂ oltre a piccole tracce di B₄C e dei prodotti secondari TiB e Ti₃B₄ (Fig. 6d), mentre la presenza del titanio elementare non è più riscontrabile nel prodotto finale. Questo risultato è in buon accordo con le evidenze sperimentali riportate da Zhao e Cheng [42] che hanno studiato la formazione del composito TiC-TiB₂ durante il processo di sinterizzazione reattiva. Infatti, è stato evidenziato come l'interazione tra Ti e B₄C diventi significativa per temperature superiori a 1.300 °C. Analogamente, i risultati ottenuti durante questo studio mostrano come la conversione completa del titanio abbia luogo nell'intervallo temporale 2-3 min., durante il quale il sistema raggiunge questi livelli di temperatura (cfr. Fig. 5b).

Incrementando ulteriormente il tempo di applicazione della corrente fino a 4 min. (Fig. 6e), la quantità relativa di TiC e TiB₂ aumenta mentre i contenuti delle fasi TiB e Ti₃B₄ presenti nel prodotto SPS sembrano subire rispettivamente una diminuzione ed un incremento. Inoltre si continuano a riscontrare tracce di B₄C nel prodotto finale. Tuttavia, quando il tempo di applicazione della corrente è portato a 5 min., dallo spettro scompare completamente il segnale del B₄C, mentre il contenuto di TiB₂ e Ti₃B₄ aumenta a spese di TiB. Quest'ultimo scompare completamente guando il tempo di applicazione della corrente è portato a 6 min. (Fig. 6g), mentre il contenuto della fase Ti₃B₄ risulta ora inferiore con piccole quantità residue nel prodotto finale. Un'ulteriore diminuzione di questa fase si ha all'aumentare del tempo di applicazione della corrente fino a 7 min., in corrispondenza del quale solo tracce di Ti₃B₄ si ritrovano nel prodotto finale (Fig. 5h). Infine, il boruro Ti₃B₄ scompare completamente quando la corrente è applicata per 8 min., come mostrato dal diffrattogramma di Fig. 5i, nel guale solo i picchi relativi ai composti TiC e TiB₂ sono presenti.

Dai risultati precedentemente descritti appare evidente come la composizione del prodotto finale dipenda dal tempo di applicazione della corrente elettrica pulsata. Inoltre, le velocità con cui si formano i due componenti ceramici del composito a partire dai reagenti è diversa. Infatti, sulla base dei risultati mostrati in Fig. 6 è evidente come la reazione principale che ha luogo durante i primi stadi del processo SPS è l'interazione tra titanio e carbonio amorfo per formare il carburo di titanio. Analizzando inoltre il profilo di temperatura riportato in Fig. 5b, è possibile affermare che nelle condizioni sperimentali utilizzate, il titanio reagisce completamente allo stato solido, in quanto la temperatura raggiunta è considerevolmente inferiore al suo punto di fusione. Questa conclusione, unitamente al fatto che la temperatura massima misurata durante il processo è circa 1.800 °C e che la temperatura dell'eutettico del sistema TiC-TiB₂ è pari a circa 2.500 °C, consente di dire che la formazione del composito desiderato attraverso il processo SPS è governato da un meccanismo di diffusione che avviene unicamente in fase solida.

Analizzando la formazione del composito 2TiB₂-TiC per sinterizzazione reattiva sulla base della seguente reazione:

$$3Ti + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + TiC$$
 (3)

Zhao e Cheng [42] hanno suggerito che il primo stadio reattivo che ha luogo durante la transizione dalle polveri di partenza al composito finale, è rappresentato dalla formazione di TiB e TiC attraverso la seguente reazione:

$$5Ti + B_4C \rightarrow 4TiB + TiC$$
 (4)

Quindi due reazioni sono proposte come stadi reattivi seguenti. Il primo coinvolge la formazione di Ti_3B_4 e la sua successiva trasformazione a TiB₂ secondo le seguenti reazioni:

$$16\text{TiB} + \text{B}_{4}\text{C} \rightarrow 5\text{Ti}_{3}\text{B}_{4} + \text{TiC}$$
(5)
$$3\text{Ti}_{3}\text{B}_{4} + \text{B}_{4}\text{C} \rightarrow 8\text{TiB}_{2} + \text{TiC}$$
(6)

Nel secondo, il monoboruro di titanio è convertito direttamente nel diboruro secondo la reazione:

$$6\text{TiB} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 5\text{TiB}_2 + \text{TiC}$$
(7)

Sebbene la reazione studiata da Zhao e Cheng [42] sia diversa da quella considerata nel presente lavoro (si veda la reazione (2)), quest'ultima può essere considerata come la somma della reazione (3) e della seguente:

$$Ti + C \rightarrow TiC$$
 (8)

che rappresenta la carburazione diretta del titanio elementare da parte del carbonio amorfo.

Sulla base dei risultati ottenuti durante lo studio cinetico del processo SPS, è possibile assumere che la reazione (8) sia il primo stadio della sintesi mediante SPS del composito TiC-TiB₂, mentre è verosimile che la successiva formazione del prodotto finale TiB₂, così come quella delle fasi intermedie TiB e Ti_3B_4 avvenga attraverso le reazioni (4)-(6). Questa ipotesi è confermata dal fatto che, mentre la possibilità della formazione di Ti_3B_4 è esclusa dallo schema cinetico che prevede la reazione (7), questa fase è l'ultima a scomparire dal campione SPS (Figure 6g-6h).

A tal proposito è importante osservare che per garantire la completa trasformazione di TiB e Ti₃B₄ in TiB₂ attraverso lo schema cinetico proposto è necessaria la presenza del reagente B₄C. Pertanto, è importante far notare che il fatto che il carburo di boro non sia rilevato nei diffrattogrammi XRD per tempi di applicazione della corrente superiori a 5 min. può essere spiegato sulla base della bassa intensità che caratterizza il segnale anche quando il suo contenuto è massimo, cioè nella miscela iniziale (Fig. 6a).

È ora possibile correlare i risultati mostrati in Fig. 6 con quelli riportati in Fig. 5b in cui sono mostrati gli andamenti temporali del parametro δ durante il processo di sintesi e simultanea densificazione. In particolare, si osserva che l'incremento di δ osservato nell'intervallo 60-150 s corrisponde alla formazione del carburo di titanio. Conseguentemente, lo spostamento dell'elettrodo registrato durante questo stadio può essere posto in relazione principalmente al processo di carburazione del titanio elementare da parte del carbonio amorfo. Sebbene si abbia anche una prima evidenza della formazione dei boruri di titanio (TiB, Ti₃B₄ e TiB₂), visto il



CHIMICA & MATERIALI



basso contenuto relativo, è verosimile che il corrispondente contributo alla variazione di δ sia trascurabile.

Si osservi inoltre come questo stadio corrisponda alla massima velocità di trasformazione dei reagenti iniziali. Tuttavia, la completa conversione dei reagenti iniziali nelle fasi desiderate è ottenuta soltanto come conseguenza della lenta trasformazione dei boruri TiB e Ti_3B_4 nel composto finale TiB_2 . Il completamento della reazione ha luogo dopo 8 min. di applicazione della corrente (Fig. 5i) che quindi rappresenta il tempo necessario per la formazione del composito desiderato TiC-TiB₂.

È stato inoltre studiato l'effetto dell'applicazione della corrente sulla densificazione del prodotto, cioè sul processo di sinterizzazione. La Fig. 7 mostra l'andamento della densità relativa dei campioni SPS al variare dell'intensità della corrente elettrica applicata, dove t_S corrisponde, per ogni valore di corrente, al tempo necessario per l'ottenimento della conversione completa. Si osserva come l'applicazione di correnti elevate consente l'ottenimento di prodotti più densi. Specificatamente, mentre la densità relativa del prodotto finale ottenuta quando una corrente di intensità pari a 800 A è applicata per 8 min. risulta pari a 84%, la densità relativa aumenta fino all'87% applicando 1.100 A per 3 min. L'incremento della densità relativa osservato può essere giustificato sulla base del fatto che, quando sono applicate correnti relativamente più elevate, i livelli di temperatura e la velocità di riscaldamento aumentano, facilitando pertanto il processo di sinterizzazione. È tuttavia evidente che i livelli di densità del prodotto ottenuti come descritto sopra sono ancora modesti. A questo proposito si può notare che un ulteriore aumento della corrente applicata non è stato preso in considerazione perché potrebbe causare problemi in relazione alle maggiori temperature di processo, legati ad aspetti di sicurezza così come pure alle difficoltà nell'estrazione del campione dallo stampo di grafite per effetto della maggiore usura dello stesso. Tuttavia con l'obiettivo di migliorare la densificazione del composito TiC-TiB₂, è stato investigato l'effetto del tempo di applicazione della corrente (t_S) sulla densità del campione ottenuto.

In particolare, l'analisi è stata condotta applicando una corrente elettrica pari a 1.100 A, in guanto guest'ultimo rappresenta il valore di corrente che ha consentito il raggiungimento del livello di densità più elevato. Inoltre, dal momento che in gueste condizioni si è raggiunta la composizione desiderata dopo 3 min., si è ritenuto utile considerare, ai fini dello studio della densificazione, l'intervallo temporale 3-8 min. I risultati ottenuti sono riportati in Fig. 8 dove è mostrato come incrementando il tempo di applicazione della corrente da 3 a 4 min. la densità relativa del prodotto aumenta notevolmente da circa 87% a 98%. Un ulteriore incremento del tempo di sintesi fino a 8 min., non ha comportato variazioni significative della densità del prodotto SPS. I risultati ottenuti consentono di evidenziare come la sintesi del prodotto desiderato contribuisce in modo modesto alla densificazione. Questo aspetto rappresenta un'ulteriore evidenza, sebbene indiretta, del fatto che la reazione di sintesi ha luogo tra fasi allo stato solido, in quanto se fosse presente una fase liquida durante la reazione, si sarebbe osservata una significativa densificazione durante tale stadio. Questo risultato è notevolmente diverso da quello relativo alla sintesi e simultanea densificazione di WC-Co mostrato nel paragrafo precedente per il quale i due fenomeni hanno luogo simultaneamente e la conversione completa dei reagenti nei prodotti coincide dal punto di vista temporale con la densificazione del prodotto.

Sul prodotto finale TiC-TiB₂ ottenuto nelle seguenti condizioni: I=1.100 A, t_S=4 min., P=20 MPa sono state effettuate misure di microdurezza Knoop, utilizzando un carico di indentazione pari a 0,9806 N con una durata di 15 s. I valori rilevati, pari a 2.500±100 HK, risultano in buon accordo con quelli relativi ai due costituenti ceramici, cioè 2.470 HK per TiC e 2.710-3.000 HK per TiB₂, entrambi valutati utilizzando lo stesso carico di indentazione qui utilizzato. Inoltre i valori ottenuti risultano simili e in alcuni casi migliori dei più elevati livelli di microdurezza Knoop riportati in letteratura per i compositi densi TiC-TiB₂ aventi la stessa composizione stechiometrica [33, 34], e prodotti con altre tecniche.

Conclusioni

Nel presente lavoro si riporta un'analisi dei principali risultati ottenuti relativamente all'utilizzo della tecnica SPS per la sintesi e simultanea densificazione di materiali innovativi. Mentre i risultati concernenti sistemi di interesse metallurgico sono stati illustrati in un'altra recente pubblicazione [43], in questo articolo l'attenzione è stata focalizzata sulla sintesi e simultanea densificazione di due materiali compositi, WC-Co e TiC-TiB₂, a partire da polveri reagenti disponibili in commercio. Tra i risultati ottenu-

ti è interessante osservare che per quanto riguarda il sistema WC-Co, la sintesi e la densificazione hanno luogo simultaneamente, in altre parole il prodotto completamente denso si ottiene immediatamente dopo il completamento della reazione. Al contrario, durante la sintesi di TiC-TiB₂, un soddisfacente livello di densificazione si ottiene soltanto mantenendo l'applicazione della corrente per tempi più lunghi rispetto a quelli necessari per l'ottenimento della conversione completa dei reagenti nei prodotti finali desiderati. È utile inoltre aggiungere che attualmente il gruppo di ricerca è attivo anche nello sviluppo di modelli matematici per la descrizione del processo SPS e l'ottimizzazione delle condizioni operative [44].

Bibliografia

- [1] M. Liu et al., Scripta materialia, 2007, **56**, 129.
- [2] F. Guillard et al., J. Eur. Cer. Soc., 2007, 27, 2725.
- [3] H.C. Kim et al., Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25, 46.
- [4] D. Salamon et al., J. Eur. Cer. Soc., 2007, 27, 2541.
- [5] J. Adachi et al., J. of Alloys and Compounds, 2007, 432, 7.
- [6] R. Licheri et al., J. Eur. Cer. Soc., 2007, 27, 2245.
- [7] A.M. Locci et al., AIChE J., 2006, **52**, 2618.
- [8] J.L. Ning et al., Cer. Int., 2007, **33**, 107.
- [9] Y. Zou et al., Scripta materialia, 2007, **56**, 725.
- [10] J. Zhang et al., Scripta materialia, 2007, 56, 241.
- [11] S.L. Shi, W. Pan, *Mat. Sci. and Eng. A*, 2007, **447**, 303.
- [12] W. Pan, S.L. Shi, *J. Eur. Cer. Soc.*, 2007, **27**, 413.
- [13] J.L. Xu , K.A. Khor, J. of Inorg. Biochem., 2007, 101, 187.
- [14] Q.H. Jiang et al., J. Eur. Cer. Soc., 2007, 27, 279.
- [15] N. Millot et al., J. Eur. Cer. Soc., 2007, 27, 921.
- [16] Y.Z. Pei et al., Scripta materialia, 2007, 56, 621.
- [17] L.X. Pang et al., Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 447, 146.
- [18] K.T. Kim et al., Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 449-451, 46.
- [19] R. Sivakumar et al., Scripta materialia, 2007, 56, 265.
- [20] G. Ji et al., Intermetallics, 2007, **15**, 108.
- [21] S.G. Huang et al., Materials Letters, 2007, 61, 574.
- [22] A. Michalski, D. Siemiaszko, Int. J. of Refractory Metals and

Hard Materials, 2007, 25, 153.

- [23] D. Sivaprahasam et al., Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25, 144.
- [24] A.M. Locci et al., J. of Materials Research, 2005, 20, 734.
- [25] H. Moriguchi et al., Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25, 237.
- [26] S. Libardi et al., Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 445-446, 244.
- [27] T. Muratami et al., Trib. Int., 2007, 40, 246-253.
- [29] M. Alvarez, J.M. Sanchez, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, **25**, 107.
- [30] S. Shimada, K. Kato, Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 443, 47.
- [32] F. Monteverde, J. of Alloys and Compounds, 2007, **428**, 197.
- [33] A.M. Locci et al., J.A.C.S., 2006, 89, 848.
- [34] A.M. Locci et al., Mat. Sci. & Eng. A, 2006, 434, 23.
- [35] K. Vanmeensel et al., J. Eur. Cer. Soc., 2007, 27, 979.
- [36] Y. Ding et al., Cer. Int., 2007, 33, 101.
- [37] P.P. Choi et al., Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 449-451, 1119.
- [38] T.S. Kim et al., Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 449-451, 804.
- [39] Y.J. Kim et al., Mat. Sci. and Eng. A, 2007, 449-451, 1071.
- [40] R. Orrù et al., J. of Materials Research, 2001, 16, 1439.
- [41] A.M. Locci et al., Chem. Eng. Sci., 2007, in corso di stampa.
- [42] H. Zhao, Y.B. Cheng, Cer. Int., 1999, 25, 353.
- [43] R. Orrù et al., La Metallurgia Italiana, 2007, in corso di stampa.
- [44] A. Cincotti et al., AIChE J., (2007), 53, 703.

Simultaneous Spark Plasma Synthesis and Densification of Advanced Materials

Spark Plasma Sintering (SPS) is an attractive method for obtaining a variety of advanced materials. SPS involves the simultaneous application of a pulsed DC and a mechanical load through a powder compact. In this work selected results related to the synthesis of two systems, i.e., WC-Co and TiC-TiB₂ are presented. Specifically, the chosen examples illustrate the use of the SPS technique for obtaining the desired material by simultaneously performing synthesis and consolidation.