



UNIVERSITA DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA *MATERIALI*

TESI DI LAUREA

**“EFFETTI DELLA MACINAZIONE SPINTA DI POLVERI DI ZrB_2
SULLA DENSIFICAZIONE E SULLA MICROSTRUTTURA
DEL COMPOSITO $ZrB_2 + 15\% SiC$ (fibre corte)”**

CANDIDATO

Antonio Costantin

RELATORE:

Chiar.mo Prof. Enrico Bernardo

CORRELATORE

**Diletta Sciti
Laura Silvestroni**

Anno Accademico 2012 / 2013

Sessione II

INDICE

OBIETTIVI DELLA TESI	I
-----------------------------------	----------

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1 - I MATERIALI CERAMICI AVANZATI.....	1
--	----------

1.1. Introduzione.....	1
1.2. Proprietà generali dei materiali ceramici avanzati.....	3
1.2.1. Proprietà meccaniche.....	4
1.2.2. Proprietà termiche.....	5
1.2.3. Proprietà elettriche.....	6
1.3. Produzione ceramici avanzati.....	7
1.3.1. Scelta materie prime.....	8
1.3.2. Sintesi e trattamento delle polveri.....	8
1.3.3. Formatura.....	9
1.3.4. Trattamento termico e densificazione.....	10
1.3.5. Tecnologie di sinterizzazione.....	13
1.3.6. Finitura meccanica.....	15

2. CAPITOLO 2 - IL DIBORURO DI ZIRCONIO CARATTERISTICHE E IMPIEGHI

2.1. Caratteristiche chimico-fisiche e tecnologiche.....	16
2.2. Sintesi dello ZrB_2	18
2.3. Densificazione dello ZrB_2	19
2.4. Proprietà meccaniche, termiche ed elettriche dello ZrB_2	22
2.5. Resistenza all'ossidazione dello ZrB_2	29
2.6. Rinforzo dello ZrB_2 con una seconda fase	31
2.6.1. Meccanismi di tenacizzazione	32
2.6.2. Effetto di whiskers e di fibre corte di SiC su densificazione, microstruttura, proprietà meccaniche e ossidazione.....	34
2.7. Impieghi dello ZrB_2	38

3. CAPITOLO 3 - MACINAZIONE CON SFERE AD ALTA ENERGIA

3.1. Introduzione.....	41
3.2. Tipologie di mulini	42
3.2.1. SPEX shaker mill.....	42
3.2.2. Mulini planetari.....	43
3.2.3. Mulini attritori.....	45
3.3. Variabili di processo.....	46
3.3.1. Materiale impiegato come contenitore	47
3.3.2. Velocità di macinazione.....	47
3.3.3. Tempo di macinazione.....	48
3.3.4. Corpi macinanti.....	48
3.3.5. Caricamento del sistema.....	50
3.3.6. Aggregazione e agglomerazione polveri ed azione surfattanti	50
3.3.7. Surfattanti	53

4. CAPITOLO 4 - Tecniche di analisi e metodologie di prova

4.1. Metodologia di caratterizzazione microstrutturale.....	56
4.1.1. Principi teorici della microscopia elettronica a scansione	56
4.1.2. FEG-SEM Sigma Zeiss	57
4.1.3. Diffrattometria di raggi-X	63
4.2. Analisi dimensionale delle polverizzazione.....	66
4.2.1. Setacciatura.....	66
4.2.2. Teoria e analisi dei metodi di misurazione granulometrica per sedimentazione.....	67
4.2.2.1. La legge di Stokes.....	67
4.2.2.2. Pipetta di Andreasen.....	68
4.2.2.3. Teoria della sedimentazione.....	69
4.2.2.4. Metodo per attenuazione dei raggi-X.....	69
4.2.2.5. Tecniche per diffrazione di fascio di luce laser.....	71
4.2.2.6. Metodo elettroresistivo.....	71
4.2.2.7. Metodo per analisi d'immagine.....	72
4.3. Caratterizzazione meccanica.....	72
4.3.1. Durezza	72

PARTE SPERIMENTALE

5. CAPITOLO - 5 PREPARAZIONE DEL MATERIALE.....	74
5.1. Composizione delle materie e loro caratteristiche.....	74
5.1.1. Fibre di SiC Hi-Nicalon.....	75
5.2. Trattamento delle polveri.....	76
5.2.1. Preparazione miscele mulino planetario.....	77
5.2.2. Preparazione dei materiali.....	79
5.2.3. Debounding e sinterizzazione.....	80
5.3. Preparazione metallurgica dei campioni.....	82
5.4. Prove meccaniche.....	82
5.5. Prove ad ossidazione.....	83
6. CAPITOLO – 6 DESCRIZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	84
6.1. Comportamento alla macinazione delle polveri di ZrB_2	84
6.1.1. Macinazioni esplorative.....	88
6.1.2. Macinazione definitiva.....	89
6.2. Caratterizzazione della polvere finale.....	91
6.2.1. Caratterizzazione dimensionale.....	91
6.2.2. Caratterizzazione degli inquinanti.....	92
6.3. Comportamento in sinterizzazione.....	95
6.3.1. Densificazione e microstruttura sinterizzato senza fibre.....	95
6.3.2. Microstruttura.....	96
6.3.3. Densificazione e microstruttura sinterizzato con fibre HiNicalon.....	101
6.3.4. Microstruttura.....	102
6.4. Comportamento in ossidazione.....	109
6.4.1. Ossidazione sul sinterizzato senza fibre.....	109
6.4.2. Ossidazione del sinterizzato contenente fibre di SiC.....	111

Obiettivi della tesi

Per applicazioni che richiedono combinazioni uniche di proprietà termo-meccaniche e termofisiche (resistenza a flessione a caldo, tenacità, resistenza ad ossidazione e corrosione), vengono sempre più spesso considerati ceramici monolitici e compositi, tra i quali i boruri, i carburi, o siliciuri di metalli refrattari (Ti, Zr, Ta, Hf, Mo). Tra questi compositi, i boruri di zirconio e di niobio vengono indicati come materiali d'interesse per applicazioni strutturali a temperature ultra-elevate (oltre i 1600°C) in fonderia e nell'industria dei refrattari.

Le proprietà di maggiore interesse:

- Elevate temperature di fusione: MoSi_2 – 2030°C, TaSi_2 -2400°C, TiB_2 -2730°C, TaB_2 -2950°C, ZrB_2 -3040°C, HfB_2 – 3250°C, ZrC -3450, HfC -3890°C
- Elevata durezza 15-25 GPa
- Elevata resistenza meccanica: 300-700MPa fino a 1400°C
- Elevati moduli elastici 300-550 GPa
- Bassa resistività elettrica: 10-100⁻⁶ Ωcm
- Bassa volatilità: i boruri di Zr, Hf e Ta sono gli unici materiali in grado di lavorare sotto vuoto fino a temperature maggiori di 2500°C
- Buona resistenza a shock termico
- buona resistenza in atmosfere ossidanti tra gli 800 e 1800°C, i boruri e più stabili in condizioni ossidanti sono TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , perché si ossidano rispettivamente in TiO_2 , ZrO_2 e HfO_2 e tali ossidi espletano una funzione protettiva.

I composti sopracitati e le miscele degli stessi sono di più difficile sintesi e densificazione, e le proprietà sono strettamente dipendenti dalla storia del materiale: materie prime e processo.

Generalmente le polveri dei boruri e dei carburi dei metalli refrattari sinterizzano a temperature molto elevate (oltre i 2000°C) in atmosfere controllate e spesso è necessaria l'applicazione di pressione. Le condizioni di processo possono essere rese più accessibili, quindi temperature tra i 1600 e 1900°C, se si utilizzano additivi di sinterizzazione, come metalli tra cui Fe, Ni, Co, o ceramici quali Si_3N_4 , AlN , HfN , che, in seguito alla formazione di fasi liquide a bordo grana, favoriscono l'attivazione dei meccanismi che consentono la densificazione.

Lo scopo di questa tesi è stato quello di verificare il comportamento delle polveri di ZrB_2 in seguito alla macinazione mediante mulino planetario, quindi ad alta energia.

Altri sistemi sono presenti nel campo della ricerca, quali i shaker mill, gli attritori questi sono definiti *High energy ball mills*. Il loro utilizzo conferisce l'opportunità di ottenere la riduzione delle dimensioni delle polveri già finissime, pertanto danno la possibilità di promuovere meccanismi di sinterizzazione fuori dal forno, aumentando l'attività della sinterizzazione poi.

Grosso svantaggio di questi sistemi è l'introduzione di componenti indesiderati attraverso i mezzi di macinazione favorendo quindi la formazione di fasi diverse da quelle desiderate.

Questo lavoro di tesi ha affrontato lo studio del comportamento alla macinazione del ZrB_2 e la sua evoluzione in seguito alla densificazione e all'esposizione ad ambiente ossidativo a 1200 e 1500°C.

La tesi è stata svolta seguendo il seguente programma di lavoro:

- **Parte bibliografica:** dopo una panoramica sui materiali ceramici avanzati (materiali, proprietà, processi, applicazioni) è stata approfondita la descrizione del processo di macinazione e la sua evoluzione durante la formatura e alle prove ossidative.
- **Parte sperimentale:** successivamente alle diverse macinazioni le polveri ottenute sono state sottoposte a pressatura a caldo, sia con l'aggiunta delle fibre 15%_v SiC Hi-Nicalon che senza. Sui materiali densi si è proceduto alla caratterizzazione della microstruttura (fasi cristalline, porosità residua, morfologia e dimensione dei grani, formazione di fasi secondarie e loro composizione). Alle prove ossidative sono seguite indagini microstrutturali per verificare il loro comportamento e l'evoluzione dei sinterizzati con e senza fibre.
- **Risultati e discussione:** i risultati sperimentali ottenuti alle prove di caratterizzazione sono stati discussi in termini di correlazione tra composizione-microstruttura-proprietà.

CAPITOLO 1

Materiali ceramici avanzati

1.1 Introduzione

L'uso comune del termine ceramico comprende tutti i materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro da legami ionici o covalenti o, solitamente, da un ibrido di questi, ottenuti, generalmente, per riscaldamento di materie prime processate, così da ottenere un corpo rigido.

I materiali ceramici avanzati sono materiali ottenuti, sulla base della conoscenza delle relazioni esistenti tra struttura e proprietà, per soddisfare precisi e specifici requisiti applicativi.

I ceramici vengono definiti scientificamente come “*tutti i materiali inorganici e non metallici*”.¹

Tale definizione, che procede attraverso l'esclusione di due categorie di materiali, metalli e polimeri, è molto più ampia e porta ad includere, assieme ai prodotti tradizionali, i ceramici di nuova generazione, ceramici avanzati o neo-ceramici, i ceramici refrattari monolitici, quelli informi (cementi refrattari), gli abrasivi, i cementi e i vetri.¹

I materiali ceramici sono caratterizzati da strutture e microstrutture spesso molto complesse. Essi sono utilizzati sia in forma monocristallina, che più diffusamente in forma policristallina.

I ceramici policristallini sono, spesso, anche multifasici e, tra le fasi più frequentemente sono presenti fasi vetrose e porosità.

I ceramici avanzati possono essere distinti in *strutturali* e *funzionali*.

I ceramici strutturali sono principalmente destinati ad assolvere funzioni meccaniche sia a bassa che ad alta temperatura. Essi devono pertanto essere caratterizzati da proprietà meccaniche particolarmente buone, elevata riproducibilità ed affidabilità rispetto ai ceramici tradizionali.

I ceramici funzionali, detti anche elettroceramici, includono i ceramici conduttori e superconduttori, gli isolanti e i dielettrici, i materiali piezoelettrici, piroelettrici, elettronici ed i ceramici magnetici.

Attualmente essi ricoprono ben oltre la metà del mercato dei ceramici avanzati e la percentuale è in costante aumento, in termini sia di quantità, sia di tipologia di prodotti, sia di settori di specifica

applicazione. I ceramici funzionali sono alla base dei sistemi detti intelligenti, in grado cioè di rilevare le condizioni di sollecitazione ed adattare la propria risposta.

Tra i ceramici avanzati strutturali riconosciamo un elevato numero di composti con elevati punti di fusione quali i boruri, i nitrucci, i boruri e i siliciuri dei metalli di transizione come ceramici ibridi. Essi infatti manifestano carattere metallico in talune proprietà, essendo conduttori elettrici e scarsa resistenza nei confronti di agenti chimici.

Rimangono tuttavia materiali di interesse applicativo, in quanto il loro utilizzo come matrice per compositi ceramici, infatti l'utilizzo di fibre adeguate può risolvere lacune che altrimenti renderebbero l'utilizzo di questi poco interessante.^{1,2}

Vediamo alcuni esempi di questi materiali usati per la produzione di compositi e le loro principali proprietà in Tab 1.1.²

Materiale	δ	T_m	E	ν	λ	α	ρ	K_{IC}	HV
	g/cm ³	°C	GPa		W/mK	$\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Wm (25°C)	MPa·m ^{1/2}	GPa
Al ₂ O ₃	3,99	2050	390	0,23	6	8	> 10 ¹⁵	03/05/13	19
SiC	3,2	2500	440	0,15	40	4,5	~ 1	3,4	26
Si ₃ N ₄	3,2	1900	300	0,22	15	3	-	04/06/13	16
B ₄ C	2,5	2450	440	0,18	15	5,5	0,5	3,7	45
BN _(Ex)	2,3	3000	45	-	21	7,5	10 ¹¹	-	5
AlN	3,3	2300	320	0,25	50	6	10 ¹²	2,7	13
TiB ₂	4,5	2980	570	0,11	25	5,5	10 ⁻⁵	05/07/13	30
TiC	4,9	3070	450	0,18	30	8,5	10 ⁻⁴	4	30
TiN	5,4	3090	-	-	30	8,5	10 ⁻⁵	-	20
MoSi ₂	6,3	2100	440	0,17	20	8,5	-	5	13
ZrO ₂ t	6,1	2400	-	-	2	12	-	05/10/13	12
ZrO ₂ m	5,6	-	240	0,3	-	15	-	1	-
mullite	2,8	1850	150	0,24	5	5,5	-	2	15

I legami chimici che si instaurano in questi ceramici generalmente sono sia ionici che covalenti e possono variare da composto a composto. Le proprietà caratteristiche risultano strettamente dipendenti dal carattere del legame, ad esempio la temperatura di fusione, la stabilità chimica, il modulo elastico e la bassa diffusione, il differente tipo di reticolo porta invece ad elevate durezza a variare la resistenza al creep e la tenacità a frattura.

COMPOSTO CERAMICO AVANZATO	ATOMI DI LEGAME	DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITA'	% di CARATTERE IONICO	% di CARATTERE COVALENTE
Biossido di zirconio, ZrO_2	Zr-O	2.3	73	27
Ossido di magnesio, MgO	Mg-O	2.2	69	31
Ossido di alluminio, Al_2O_3	Al-O	2.0	63	37
Biossido di silicio, SiO_2	Si-O	1.7	51	49
Nitrato di silicio, Si_3N_4	Si-N	1.3	34.5	65.5
Carburo di silicio, SiC	Si-C	0.7	11	89

1.2 Proprietà generali dei materiali ceramici avanzati

I materiali ceramici possono essere classificati in base alla loro composizione chimica, alla loro microstruttura, a seconda delle loro applicazioni, in ceramici tradizionali e avanzati.

I ceramici tradizionali sono impiegati principalmente per la produzione di laterizi, piastrelle, sanitari, porcellane tecniche e refrattari. In campo economico questi rivestono un ruolo fondamentale costituendo il 99% del fatturato, nel '95, in Italia il fatturato superava i 10000 miliardi di lire.³

I ceramici avanzati, negli ultimi dieci anni, stanno prendendo sempre più campo grazie ai recenti sviluppi, che li sta portando a sostituire materiali tradizionali come i metalli e le plastiche in moltissimi settori.

Tab. 1.2: Principali settori dei ceramici avanzati⁴

Campi d'applicazione	Proprietà richieste	Materiali	Applicazione
<i>Combustori</i>	Resistenza ad usura, isolamento termico ed elettrico, bassa densità, resistenza a corrosione, resistenza a creep	Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4	Isolamento termico della camera di combustione, sedi di valvole, turbocompressori e turbine a gas
<i>Processi Industriali</i>	Resistenza a corrosione e ad usura	Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , C graf.	Apparecchiature chimiche, cuscinetti, guide cinematiche
<i>Tecnologie ad alta temperatura</i>	Resistenza a corrosione, isolamento termico ed elettrico, resistenza a creep	Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 , C, BN, ZrB_2 , HfB_2	Scambiatori di calore, crogioli, elementi riscaldanti, bruciatori e ugelli
<i>Utensileria</i>	Resistenza alla corrosione e	Al_2O_3 , SiC ,	Utensili da taglio, mole a

<i>meccanica di precisione</i>	ad usura	Si ₃ N ₄ , B ₄ C, TiC, TiN, BN, diamante	disco, ugelli per sabbiatrici
<i>Dispositivi medici</i>	Resistenza alla corrosione, compatibilità biologica	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	Impianti ossei e dentali, filler per otturazioni
<i>Ingegneria elettronica ed elettrotecnica</i>	Isolamento elettrico, conducibilità termica	Al ₂ O ₃ , AlN	Isolanti e substrati per circuiti integrati

Un'ulteriore distinzione nei ceramici avanzati, può esser fatta secondo la loro natura chimica, così possono essere distinti tra ceramici a base:

- Silicatici
- Ossidici
- Non ossidici

Questa classificazione risulta essere un miscuglio di composizioni ossidiche e non e di strutture differenti, tra vetrose-amorfe e cristalline.

La principale caratteristica dei composti silicati è quella di presentare fasi vetrose amorfe e pronunciate strutture porose.

I ceramici ossidici si distinguono principalmente dai ceramici silicati, per la maggior presenza di fasi cristalline rispetto alla parte di fase vetrosa.

I composti non-ossidici comprendono:⁴

Nitruri AlN, BN, Si₃N₄, TiN

Elementi in carburo, sotto forma di grafite o di diamante

Carburi B₄C, SiC, TiC, WC, ZrC, HfC, TaC

Boruri TiB₂, ZrB₂, HfB₂

Siliciuri MoSi₂, TaSi₂

Sialon Si₃N₄ con Al₂O₃

Syalon Si₃N₄ con Al₂O₃ e Y₂O₃

1.2.1 Proprietà meccaniche²

I materiali ceramici presentano essenzialmente un comportamento fragile, che ne rende difficile il loro utilizzo come materiali strutturali, pur presentando elevati valori del modulo elastico E, della

durezza e della resistenza alle alte temperature. Una migliore conoscenza del fenomeno della tenacità e dei meccanismi per aumentarla, unitamente ad una accresciuta conoscenza delle relazioni esistenti tra microstruttura e processo di fabbricazione, hanno tuttavia portato all'ottenimento di ceramici *tenaci* il cui utilizzo e sviluppo è storia dei giorni nostri.

La mancanza di plasticità dei materiali ceramici è legata alla natura del legame chimico ionico-covalente.

Mentre nei metalli la capacità di assorbire sollecitazioni si risolve in un movimento dislocativo “*tendenzialmente continuo*”, che causando modificazioni strutturali, permesse da una non direzionalità dei legami, permette il movimento plastico-dislocativo che nei ceramici è di gran lunga inferiore, se non assente.

Infatti la progettazione prevista per le strutture ceramiche deve rispettare le leggi costitutive che descrivono la frattura in campo elastico.

I motivi che portano il materiale a rompersi fragilmente possono essere:

- Sforzo di snervamento elevato, maggiore dello sforzo di rottura, in seguito alla presenza di poche e poco mobili dislocazioni o di pochi.
- Carico di rottura basso, inferiore allo sforzo di snervamento, per meccanismi di concentrazione di sforzo.

Le principali caratteristiche del comportamento fragile, di cui si deve tener conto all'atto della progettazione di componenti ceramici destinati a funzioni strutturali possono essere così riassunte:

- la rottura si verifica per valori di sforzo sensibilmente inferiori ai valori teorici, previsti sulla base della forza di legame;
- l'istante della rottura non può essere previsto, in quanto essa è catastrofica ed avviene senza preavviso;
- i valori del carico di rottura sono spesso estremamente dispersi.

1.2.2 Proprietà termiche⁶

I ceramici si comportano in modo molto diverso dai metalli poiché non hanno elettroni liberi; ciò comporta una riduzione della conducibilità.

La conducibilità termica di un materiale è la proprietà di trasferimento di energia termica nel tempo attraverso una data superficie di area A , conducibilità è prevalentemente determinata dallo spostamento dei fononi, ossia dalla dimensione del loro cammino libero medio.

In generale, i composti ceramici caratterizzati da atomi leggeri (Mg, Al), strutture semplici, compatte e ad alta purezza, presentano conducibilità termiche elevate, anche se, fatta eccezione per alcune forme di SiC, sempre inferiori a quelle dei metalli, storicamente privilegiati in tal senso. A titolo d'esempio, la mullite presenta uno dei valori di conducibilità più bassi (appena più alta di quella del vetro di silice) a causa della maggiore complessità della composizione chimica e della struttura.

Proprietà come il coefficiente di dilatazione termica lineare (α) del materiale è strettamente legato alla natura del legame chimico e della struttura cristallina.

L'aumento di volume in seguito all'incremento della temperatura è manifestazione dell'aumento dell'agitazione termica degli atomi rispetto alla loro posizione di riposo a bassa temperatura. Le distanze di equilibrio tra le particelle sono maggiori al crescere delle vibrazioni termiche.

Proprietà come il coefficiente di dilatazione termica lineare (α) del materiale è strettamente legato alla natura del legame chimico e della struttura cristallina.

L'aumento di volume in seguito all'incremento della temperatura è manifestazione dell'aumento dell'agitazione termica degli atomi rispetto alla loro posizione di riposo a bassa temperatura. Le distanze di equilibrio tra le particelle sono maggiori al crescere delle vibrazioni termiche. Per quanto attiene alla struttura cristallina, si osserva che i composti che cristallizzano secondo strutture compatte si dilatano maggiormente rispetto a quelle con strutture più aperte poiché queste ultime, oltre ad offrire più spazio all'interno, possono anche modificare gli angoli delle direzioni di collegamento tra gli ioni o gli atomi.

Esempio lampante è rappresentato dai vetri, i quali, caratterizzati da strutture aperte con angoli variabili, presentano coefficienti di dilatazione termica tra i più bassi, in alcuni prossimi allo zero.

1.2.3 Proprietà elettriche^{6,8}

I materiali ceramici nelle applicazioni elettroniche ed elettrotecniche offrono caratteristiche che permettono loro di trovare spazio in moltissimi settori del mondo dell'elettronica, considerato che le altre proprietà elettriche possono variare al di fuori di questi intervalli di valori.

Ceramici ad alta resistività e ad alta costante dielettrica possono essere utilizzati come isolanti elettrici per correnti ad alta ed a bassa tensione, oppure come materiali per condensatori, specialmente quando è richiesta, la miniaturizzazione del dispositivo.

Altri materiali sono superconduttori e vengono utilizzati come tali; Recentemente è stata studiata

una serie di ceramici per alte prestazioni termomeccaniche, che contemporaneamente sono anche conduttori elettrici che trovano applicazione nel settore degli elementi riscaldanti.

Materiale	Si ₃ N ₄	Vetro	Al ₂ O ₃	ZrB ₂	TiB ₂	TiN	TiC	ZrC
ϵ_r	6	4 → 8	9	/	/	/	/	/
ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	10 ⁹	10 ²⁰	10 ²⁴	9,2	28,4	20	68	43

Tab.1. Principali proprietà elettriche ceramici avanzati

1.3 Produzione di ceramici avanzati

I materiali ceramici avanzati sono caratterizzati da un elevato e specifico livello di caratteristiche meccaniche e funzionali. L'ottenimento di queste proprietà richiede una attenzione particolare al processo di produzione che deve essere economicamente vantaggioso e garantire inoltre una microstruttura con le proprietà controllate, quindi è vantaggioso nello sviluppo di materiali ceramici avanzati la conoscenza approfondita delle relazioni che intercorrono tra :

$$\text{processo} \leftrightarrow \text{microstruttura} \leftrightarrow \text{proprietà.}$$

Il processo deve essere ottimizzato in ogni passaggio in modo da ottenere le caratteristiche desiderate. La crescita costante della richiesta di materiali a prestazione elevate, ha portato all'esigenza di sviluppare metodi produttivi ottimizzati e controllati.

E' necessario quindi unire allo scopo di ottenere una ripetibile impostazione del processo produttivo, caratteristiche microstrutturali a proprietà meccaniche e funzionali idonee allo scopo prefissato.

Risulta quindi fondamentale ai fini del processo di produzione scegliere adeguatamente le materie prime da impiegare controllandone:

- Produzione e trattamento delle polveri
- Formatura del verde (corpo preconsolidato)

- Trattamento termico e densificazione
- Finitura meccanica

Ognuno di questi passaggi risulta essere critico, in quanto può essere causa di inquinamento, inclusioni di cricche o imperfezioni, che il materiale riporterà a fine processo come punto debole e quindi potrebbe influenzare negativamente le proprietà che si volevano migliorare.

1.3.1 Scelta delle materie prime

L'ottenimento di polveri che siano di composizione e granulometria controllata è fondamentale. Risulta quindi fondamentale tenere sotto controllo tutte le proprietà chimico-fisiche, ottimizzando parametri quali:²

- **Purezza:** la presenza di impurezze può inficiare la resistenza meccanica dei materiali, anche a bassi contenuti inclusionali;

- **Dimensione e distribuzione dimensionale della polvere:** la necessità di avere un range di distribuzione dimensionale adeguato è un parametro il cui controllo è importante, influisce sui processi di formatura e consolidamento. Una corretta distribuzione dimensionale porterà ad avere una compattazione e successivamente una sinterizzazione più uniforme, minimizzando quindi il ritiro e la porosità a fine densificazione.

- **Reattività delle polveri:** le polveri fini sono caratterizzate da elevata superficie specifica che a sua volta è strettamente legata alla distribuzione dimensionale della medesima. L'obiettivo principale di una macinazione, ad esempio consiste nel aumentarne l'attività chimica riducendo la dimensione medie. All'atto della sinterizzazione aumentando l'energia libera superficiale a disposizione della polvere è possibile attivare la sinterizzazione a temperature e pressioni inferiori.

1.3.2 Sintesi e trattamento delle polveri

Uno stadio di preconsolidamento quale l'additivazione delle polveri di partenza ovvero la miscelazione con additivi organici od inorganici, è spesso necessario ed in funzione dei processi successivi e delle qualità ricercate nel prodotto finito.²

Gli additivi possono essere leganti di natura organica , necessari per favorire il passaggio della polvere ad un manufatto semilavorato e resistente alla manipolazione, lubrificanti (per agevolare la

fase di formatura e pressatura), plastificanti (che permettono lo sviluppo di deformazione plastiche) deflocculanti (aumentano la stabilità di sospensioni colloidali), agenti antistatici, agenti antischiumogeni oppure di natura inorganici con la funzione di additivi di sinterizzazione. Anche il trattamento fisico successivo all'additivazione influisce sull'ottimizzazione del processo e sul prodotto; ad esempio con la granulazione (o spray drying) si migliorano le proprietà di scorrimento della polvere di scorrimento della polvere con l'effetto di un preimpaccamento che porta all'occupazione di un minor volume.

1.3.3 Formatura

Questo stadio del processo conferisce al materiale una forma simile a quella finale. Il metodo di formatura dipende dalle caratteristiche finali desiderate. Le tecniche di formatura maggiormente usate sono:^{1,3}

- **formatura a secco:** La compattazione a secco avviene in uno stampo di acciaio, quindi rigido e la pressione viene applicata lungo l'asse di simmetria dello stampo, questa viene detta *pressatura uniassiale*. La pressatura uniassiale normalmente avviene a *singola azione* cioè prevede il movimento di un solo pistone, mentre con la *doppia azione* abbiamo che col movimento sincrono opposto di due pistoni coassiali si limitano le differenze di densità legate alla distribuzione degli sforzi durante la compattazione.
- **pressatura isostatica a freddo:** la pressione è applicata uniformemente in tutte le direzioni ed è esercitata da un fluido virtualmente incompressibile su uno stampo deformabile; le dimensioni finali saranno inferiori rispetto alla pressatura uniassiale e così le distribuzioni delle densità rispetto ai sistemi di formatura visti precedentemente saranno perfettamente uniformi.
- **formatura in umido:** Mediante colaggio una sospensione acquosa delle polveri è colata in stampi porosi; in funzione di viscosità e tipo di stampo si usano diversi metodi di colaggio: su stampi di gesso, sotto pressione, su stampi solubili, su nastro;
- **elettroforesi :** particelle fini in soluzione possiedono una carica elettrica dovuta all'adsorbimento di ioni ed è perciò possibile, sotto azione di un campo elettrico, condurle ad uno stampo che funge da elettrodo con carica opposta;
- **formatura allo stato plastico :** la pressione è applicata su miscele di polveri e additivi che favoriscono la deformazione plastica.

Le tecniche più usate sono:

- lo stampaggio ad iniezione,
- lo stampaggio per compressione,
- la formatura per trasferimento
- la formatura a caldo
- l'estrusione

1.3.4 Trattamento termico e densificazione

La sinterizzazione è il processo mediante il quale un aggregato di particelle, distinte l'una dall'altra, si trasforma in un solido resistente e denso. La sinterizzazione è il processo principale che interviene nella cottura dei materiali ceramici, questo processo consiste in un passaggio di materia la cui forza motrice è la diminuzione dell'energia associata alla superficie delle particelle coinvolte, che avviene per :

- diminuzione della superficie totale,
- sostituzione dell'interfaccia solido/gas con l'interfaccia meno energetica solido/solido

La sinterizzazione porta quindi ad ottenere un materiale compatto, mediante formazione di legame tra particelle adiacenti e la rimozione di porosità. L'attivazione del processo necessita di un meccanismo di trasporto di materiale (diffusione o scorrimento viscoso) e di una fonte energetica che attivi e sostenga il trasporto (calore, come fonte primaria e gradienti di energia, dovuti al contatto particella-particella ed alla tensione superficiale).

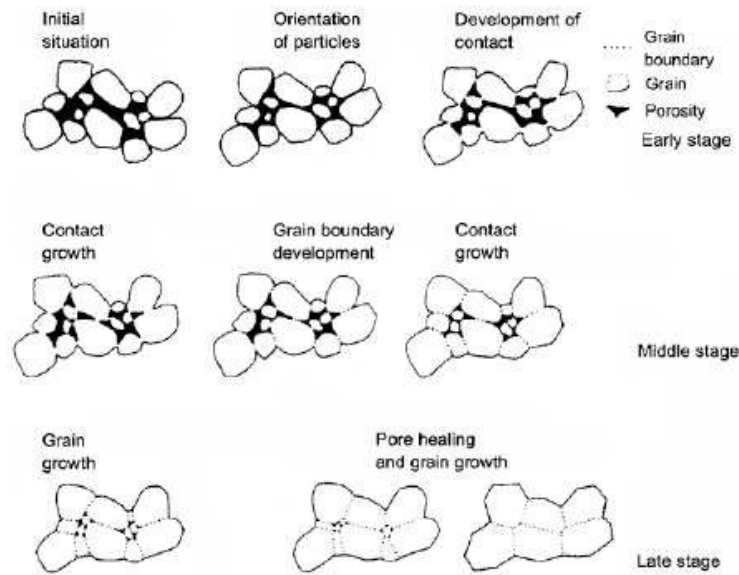


Fig. 1.1 Passaggi fondamentali durante la sinterizzazione

La *driving force* è rappresentata dalla diminuzione dell'energia libera connessa alla diminuzione del volume totale del pezzo. Quando un atomo viene trasferito dal bordo di grano al poro, quest' ultimo si ritira poiché è in parte occupato: libera diminuisce in seguito alla riduzione dell'area interfacciale tra i grani.

Tale riduzione è esprimibile in forma differenziale attraverso l'equazione:

$$dG_f = \gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + p \cdot dV$$

con:

- dA_b : variazione dell'area superficiale totale dei bordi di grano;
- dA_s : variazione dell'area totale dei pori;
- γ_s e γ_b : rispettivamente energia superficiale specifica e energia superficiale del grano;
- p eventuale pressione applicata dall'esterno
- dV variazione di volume associata al ritiro del pezzo.

Sulla base di osservazioni della variazione di densità e dell'evoluzione microstrutturale, sono stati creati modelli teorici che correlano le caratteristiche delle materie prime, la fenomenologia chimico-fisica legata alla sinterizzazione e le proprietà finali del campione.

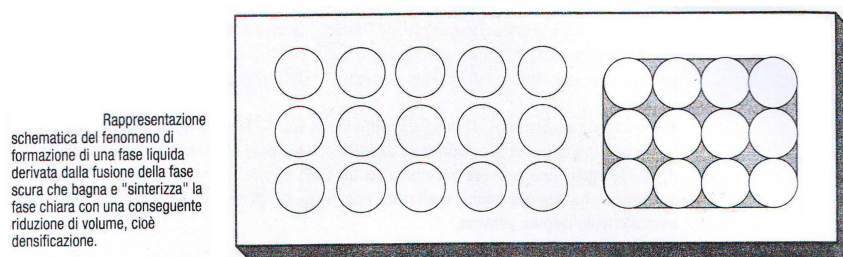
I criteri generali per valutare le caratteristiche microstrutturali di un pezzo sono i seguenti:

- definizione del numero, del tipo e della quantità di fasi presenti;
- valutazione della porosità: quantità e distribuzione dei pori e dimensione media degli stessi;
- analisi delle caratteristiche morfologiche di ogni fase: dimensione, forma, distribuzione ed orientamento dei grani;
- individuazione e caratterizzazione dei difetti di forma, dimensione, distribuzione, natura.

Questi parametri diventano particolarmente importanti nello stadio di sinterizzazione, poiché sono suscettibili di ampie variazioni che condizionano drasticamente la microstruttura.

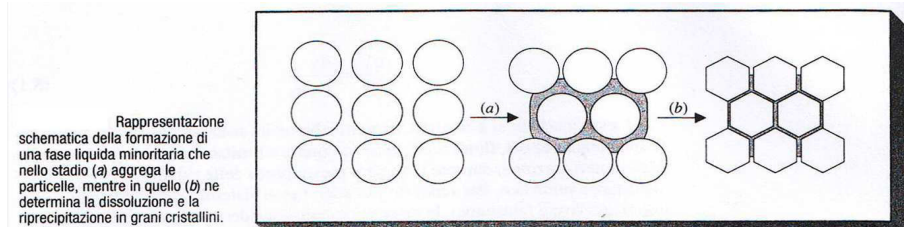
Esistono diversi tipi di sinterizzazione:^{4,5,8}

- ⌚ *Vetrificazione* : Questo metodo è in genere evitato in quanto la fase vetrosa porta ad avere disomogeneità strutturali e scarse proprietà meccaniche dovute alla presenza di solido vetroso all'interno dei pori.

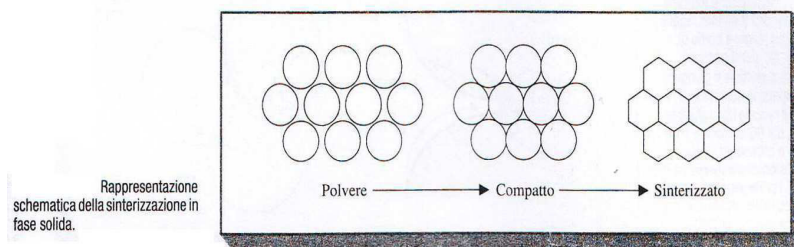


- ⌚ *Sinterizzazione in fase liquida* : alla temperatura di sinterizzazione, grazie all'additivazione e alla successiva reazione degli additivi e le impurezze delle polveri, si forma una fase liquida viscosa; la fase liquida favorisce la sinterizzazione sia perché esercita una forza (pressione capillare) che tende a far avvicinare tra loro le particelle sia perché il liquido favorisce il trasporto di massa. I requisiti fondamentali sono dunque la presenza di liquido alla temperatura di sinterizzazione e una buona bagnabilità del solido da parte del liquido. Alcuni materiali densificati in fase liquida hanno come loro punto di forza la possibilità di sinterizzare agevolmente e manifestare proprietà meccaniche competitive con materiali densificati con altri sistemi, hanno come contro partita il fatto che a temperature elevate queste fasi liquide durante

la sinterizzazione, liquefano prima della matrice che le contiene, dando quindi scarsa resistenza a creep, in quanto la fase liquida raffreddandosi presentano cristallinità parziale. Possiamo definire, in questo tipo di processo tre passaggi fondamentali che avvengono durante la sinterizzazione: riarrangiamento, soluzione-riprecipitazione e rimozione porosità residua.



- ⊙ *Sinterizzazione allo stato solido* : il trasporto di materia avviene per diffusione attraverso dislocazioni o bordi grano. La velocità di sinterizzazione aumenta all'aumentare della temperatura e della finezza delle particelle. La forza motrice è la differenza di energia libera tra le superfici libere e i punti di contatto tra particelle adiacenti.



1.3.5 Tecnologie di sinterizzazione

- **Sinterizzazione in assenza di pressione (PLS)** : Questo tipo di tecnologia prevede l'ottenimento di continuità di materiale mediante il riscaldamento del verde senza applicare nessuna pressione aggiuntiva. Il compactato viene posto in un crogiuolo di grafite e subisce un ciclo di riscaldamento che prevede una rampa di salita della temperatura ben definita, una permanenza alla temperatura scelta per un tempo stabilito e un raffreddamento a discesa libera.

- **Sinterizzazione sotto pressione di gas, (GPS):** Il verde viene sinterizzato senza pressione fino ad ottenere porosità isolate; a questo punto viene applicata una pressione gassosa insieme ad un innalzamento di temperatura. Il gas è scelto in base al composto da trattare; generalmente si utilizzano gas inerti o tali da evitare fenomeni decompositivi o reazioni indesiderate nel materiale.

-**Sinterizzazione per Pressatura a caldo (HP):** Con questa tecnica assieme al riscaldamento, in genere conferito per induzione sulla massa che dovrà essere conduttiva, si raggiungono temperature attorno ai 2000°C. Queste temperature fanno in modo che nel compatto si attivino reazioni di diffusione pertanto l'ulteriore applicazione di pressione (30-50 MPa)sul compatto porta ad aumentare quei fenomeni di assestamento con cui sarà possibile ottenere densità prossime a quelle teoriche anche con materiali difficili da sinterizzare con le altre tecniche più convenzionali. Le strutture che si ottengono sono molto fini con buone proprietà meccaniche, prescindendo dalle anisotropie strutturali che si manifestano nelle diverse sezioni del sinterizzato.

- **Pressatura Isostatica a caldo (HIP):** Questa tecnologia di formatura prevede l'applicazione di una pressione uniformemente in tutte le direzioni ad opera di gas (argon o elio) in un forno all'interno di un'autoclave mantenuta a temperatura controllata. Le pressioni che si raggiungono sono dell'ordine dei 300-400 MPa, con temperature del ordine di circa 2000°C. Con questa tecnologia si evitano inconvenienti dovuti ad orientazioni preferenziali o anisotropie di struttura.

- **Spark Plasma Sintering (SPS):** La sinterizzazione del compatto, contenuta in un crogiolo di grafite, viene attraversata da una corrente continua pulsante a circa 8000 A sotto l'applicazione di un carico di 30-50 MPa; consente l'ottenimento di campioni con densità prossime a quelle teoriche con minima crescita dei grani;

- **Formatura esplosiva:** Il verde per la sinterizzazione verrà sottoposto, all'interno di un crogiolo resistente, all'energia relativa ad una carica esplosiva in modo che questa generi un'onda d'urto che, propagandosi lungo l'asse del cilindro, comprime il materiale favorendone la sinterizzazione. Questo metodo risulta essere critico e poco usato, principalmente perché il prodotto finale non presenta qualità strutturali buone, infatti il prodotto finale presenterà molti difetti.

- **Sinterizzazione mediante microonde :** Questo sistema di ultima generazione, permette di ottenere buone strutture abbastanza buone, in tempi relativamente brevi ma soprattutto in un ambiente controllato, permettendo di produrre oggetti di interesse biologico. Le quantità di calore ceduto al materiale dipenderà quindi dalla costante dielettrica del ceramico sottoposto al sintering.

Il compattato verrà quindi investito da una radiazione e.m. producendo flusso di calore all'interno del materiale. Questa radiazione per ovviare ai problemi di riscaldamento differenziale può prevedere l'uso di microonde a frequenze multiple.

In generale, durante il processo di densificazione possono avvenire deformazioni differenziali se il verde non è omogeneo. Si possono avere reazioni di decomposizione o un eccessivo ingrossamento dei grani a causa del trattamento termico inadeguato. Durante il raffreddamento possono aver luogo trasformazioni polimorfiche che possono instaurare tensioni interne e originare fratture.

Un'accurata progettazione composizionale e un adeguato ciclo termico possono aiutare a limitare questo tipo di inconveniente.^{4,5,8}

1.3.6 Finitura meccanica²

Caratteristiche quali durezza e fragilità dei ceramici richiedono che la finitura dei pezzi venga eseguita mediante utensili diamantati. Le operazioni sono spesso lunghe e costose. È per questo che cresce l'interesse verso tecniche di formatura *near net shape*, tali da fornire prodotti finiti senza necessità di lavorazioni meccaniche.

CAPITOLO 2

IL DIBORURO DI ZIRCONIO CARATTERISTICHE E IMPIEGHI

2.1 Caratteristiche chimico - fisiche e tecnologiche

Il diboruro di zirconio, ZrB_2 , appartiene alla categoria dei ceramici avanzati non ossidici e tra questi in particolare alla classe degli *ultra high temperature ceramics (UHTCs)*, alla quale categoria appartengono anche molti altri boruri carburi e nitruri di metalli di transizione del IVB-VB, accomunati tutti da temperature di fusione superiore ai 3000°C e spiccate proprietà ingegneristiche specialmente alle alte temperature. I diboruri dei metalli del IV gruppo di transizione sono semi-metallici, mentre quelli del V sono metallici. Il ZrB_2 ha peso formula di 112,84 g costituito dal 19,2% di boro e dal 80,8% di Zirconio.

I boruri possono avere un'ampia variabilità di composizione, infatti il rapporto boro:metallo (B:M) può variare da 1:4 a 12:1. Il rapporto B:M influenza sia le proprietà che la struttura elettronica.

Proprietà	
Reticolo di Bravais	Esagonale
Struttura prototipo di Pearson	P6/mmm AlB_2
a (Å)	3,17
c (Å)	3,53
Densità (g/cm^3)	6,119
Temperatura di fusione ($^\circ\text{C}$)	3245
Modulo di Young (GPa)	489
Bulk modulus (MPa)	215
Hardness (GPa)	23
CTE (K^{-1})	$5,9 \times 10^{-6}$
C_v a 25°C ($\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)	48,2
H_0 25°C (kJ)	-322,6
G_0 25°C (kJ)	-318,2

Tab.2.1 Principali proprietà ZrB_2

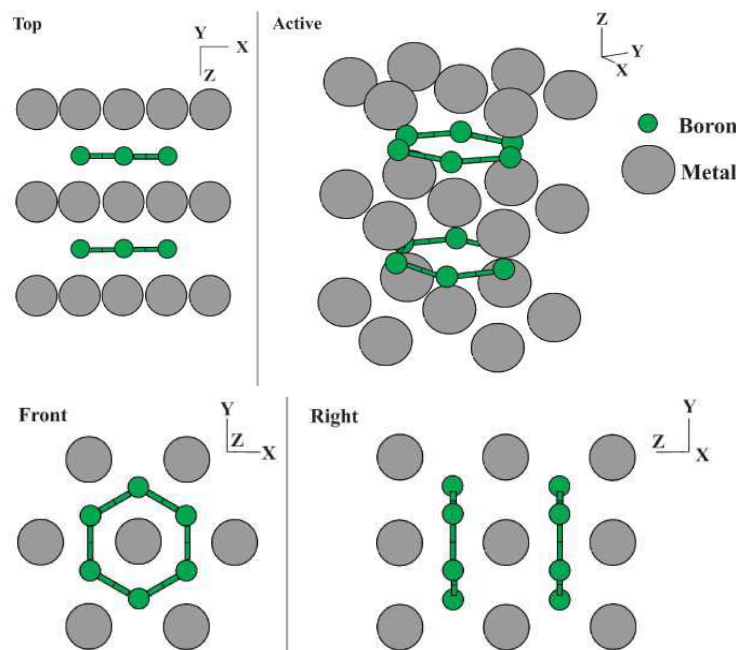


Fig.2.1 Struttura cristallina ZrB_2

L'aumento del numero di atomi di boro nel complesso strutturale porta all'aumento della forza del25 legame B-B e ad un aumento della rigidezza del reticolo cristallino, comportando un aumento della temperatura di fusione, della durezza, della resistenza e della stabilità chimica.

La forza del legame M-B nei diboruri dipende dal grado di localizzazione elettronica attorno agli atomi del metallo. La configurazione degli elettroni di valenza in un atomo di boro isolato è $2s^2 2p$, nei boruri si hanno le configurazioni sp^2 e sp^3 , che favoriscono la formazione di un forte legame covalente. Nei diboruri gli atomi di boro sono accettori di elettroni, mentre gli atomi del metallo sono donatori di elettroni. Ciascuno atomo del metallo dona due elettroni, uno per ogni atomo di boro, convertendo il metallo in un catione con due cariche positive e il boro in un anione con una carica negativa. Il legame M-B ha sia caratteristiche ioniche, derivanti dalle interazioni donatore-accettore, che caratteristiche covalenti, a causa della parziale eccitazione degli elettroni d e la formazione di una configurazione ibrida spd .⁴

La stabilità chimico-fisica del ZrB_2 fa sì che questo materiale trovi applicazioni come isolante termico nei veicoli di rientro spaziale così come per elettrodi ad elevata temperatura, più in generale per tutte quelle applicazioni in cui questo boruro può garantire stabilità dimensionale e chimica ad elevate temperature.

La struttura cristallina del diboruro di zirconio, e in generale dei diboruri dei metalli di transizione del gruppo IV-VI, è esagonale primitiva, del tipo AlB_2 ; la struttura è composta da strati di atomi di boro disposti in una struttura esagonale planare, alternati da strati di zirconio disposti in struttura esagonale compatta. Ciascun atomo del metallo è circondato da 6 atomi di metallo equidistanti nel piano e da 12 atomi di boro equidistanti, sopra e sotto il piano.

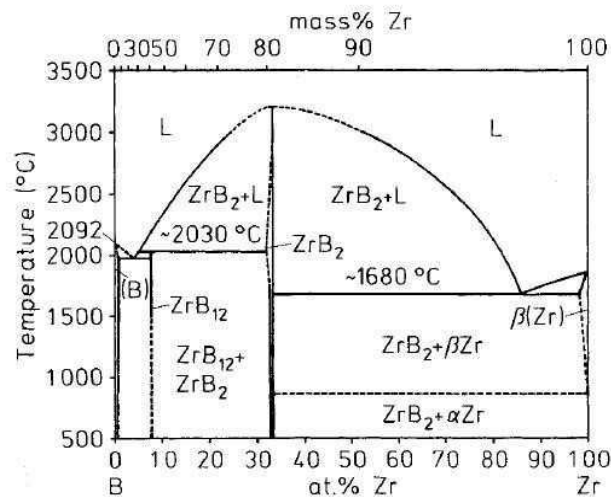


Fig.2.2 Diagramma di fase Zr-B⁴

2.2 Sintesi dello ZrB_2

I diboruri possono venire sintetizzati attraverso diverse vie, le principali sono:

- ⊙ processi di riduzione
- ⊙ sintesi chimiche
- ⊙ processi reattivi

Processi di riduzione

Diversi processi di riduzione vengono utilizzati per la sintesi dei diboruri. Il carbonio e il boro sono i più comuni agenti riducenti ma possono venire utilizzati anche il carburo di boro (B_4C) o l'alluminio. Esempi di reazioni di riduzione sono riportati in tabella 2.2.

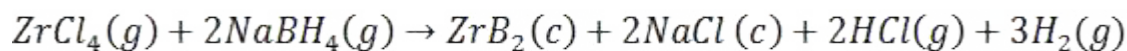
Reactions	Category	Example	(ΔG_{rxn}°) (kJ)
(1)	Carbothermal	$ZrO_2(c) + B_2O_3(l) + 5C(g) \rightarrow ZrB_2(cr) + 5CO(g)$	$1431 - 0.803T$
(2)	Borothermal	$ZrO_2(c) + 4B(c) \rightarrow ZrB_2(c) + B_2O_2(g)$	$301 - 0.178T$
(3)	Aluminothermal	$3ZrO_2(c) + 3B_2O_3(l) + 10Al(l) \rightarrow 3ZrB_2(c) + 5Al_2O_3(c)$	$-2412 + 0.495T$
(4)	Boron Carbide	$7ZrO_2(c) + 5B_4C(c) \rightarrow 7ZrB_2(c) + 3B_2O_3(g) + 5CO(g)$	$1378 - 0.924T$
(5)	Combined	$2ZrO_2(c) + B_4C(c) + 3C(g) \rightarrow 2ZrB_2(c) + 4CO(g)$	$1134 - 0.668T$

Tab 2.2 Esempi di reazioni di riduzione possibili per la realizzazione di sintesi di boruro di zirconio⁴ e la rispettiva variazione di energia libera di reazione in funzione della temperatura

La riduzione carbo-termica (reazione 1) viene generalmente utilizzata commercialmente per produrre lo ZrB_2 . Il processo è fortemente endotermico e risulta termodinamicamente favorito solo per temperature superiori ai $1500^\circ C$. La reazione produce significativi volumi gassosi che devono essere rimossi perché la reazione possa procedere fino al completamento. Un eccesso di B_2O_3 viene spesso aggiunto per promuovere la formazione dei diboruri sui carburi. Nella polvere finale assieme al B_2O_3 e ai carburi si osserva anche il carbonio come impurezza. Anche le riduzioni con B_4C sono endotermiche, tuttavia diventano favorite a temperature inferiori rispetto a quelle con il carbonio. Ad esempio la reazione (4) è termodinamicamente favorita a temperature superiori ai $1200^\circ C$ mentre le reazioni (1), (3) e (5) sono favorite solo a temperature superiori ai $1400^\circ C$. Inoltre processi simili alla reazione (4) offrono il vantaggio di ridurre i livelli di carbonio, B_2O_3 e altri ossidi nei prodotti della reazione.

Vie chimiche

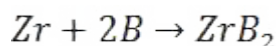
Le vie chimiche utilizzate per produrre i diboruri includono soluzioni, reazioni con polimeri contenenti il boro e polimeri pre-ceramici. Ad esempio è stato sintetizzato un nanocristallo di ZrB_2 facendo reagire un cloruro anidro con un boro-idruro di sodio ($NaBH_4$) a $500^\circ C$, in pressione. Il processo è descritto dalla reazione:



Anche se esistono diversi metodi disponibili di sintesi chimica, l'intero processo che porta il materiale da polvere a ceramico non è ancora stato completamente studiato.

Processi reattivi

La reazione di sintesi più semplice è quella tra le polveri dei precursori elementari:



L'utilizzo della reazione diretta era conosciuto anche in passato ma risultava difficoltoso a causa della complessità nell'ottenere boro ad alto grado di purezza. L'elevata affinità dell'ossigeno con lo zirconio fa sì che la reazione debba essere realizzata in atmosfera inerte o riducente, per prevenire la formazione di ossidi. La reazione è estremamente esotermica e termodinamicamente favorita a tutte le temperature. Se lasciata incontrollata il calore generato può favorire una reazione auto-propagante e arrivare a temperature così elevate da promuovere la fusione locale dello zirconio ($T_{fus}=1850^\circ C$). La reazione può quindi essere utilizzata per produrre lo ZrB_2 mediante una sintesi auto-propagante ad alta temperatura (SHS). L'alta velocità di riscaldamento e raffreddamento provoca la formazione di boruri con elevate concentrazioni di difetti, il che favorisce una migliore sinterizzazione rispetto alle polveri ottenute convenzionalmente con processi di riduzione. Si è parallelamente sviluppato un processo con una più bassa velocità di riscaldamento (circa $1^\circ C/min$) e un mantenimento in condizioni isoterme più prolungato (6 h a $600^\circ C$) in modo da non innescare la reazione SHS. In condizioni controllate lo Zr e il B possono reagire e formare lo ZrB_2 a temperature di circa $600^\circ C$. I cristalliti di ZrB_2 ottenuti con la reazione controllata hanno la stessa dimensione delle particelle di Zr.

2.3 Densificazione dello ZrB_2

A causa dell'alta temperatura di fusione e dell'alta tensione di vapore il boruro di zirconio può essere densificato fino a una densità relativa tra il 70-90%, a temperature superiori a $2000^\circ C$.

L'elevata temperatura di sinterizzazione porta però a una eccessiva crescita del grano. Per far fronte a questa bassa sinterizzabilità spesso si aggiungono opportuni additivi di sinterizzazione che vanno a formare una fase liquida e permettono sia di abbassare la temperatura di sinterizzazione, sia di ottenere un materiale con una densità relativa superiore al 99%.

Materiali densi a partire da polveri di ZrB_2 , eventualmente contenuti additivi di sinterizzazione sono ottenuti con pressatura a caldo, sinterizzazione a pressione atmosferica, sinterizzazione con plasma a scintilla e sinterizzazione reattiva.

Come detto nel paragrafo 2.1, lo ZrB_2 possiede forti legami covalenti che si traducono in elevati punti di fusione ed eccellenti proprietà ingegneristiche. Tuttavia tali legami rendono la densificazione dello ZrB_2 un processo difficoltoso dal punto di vista tecnologico.

Nei primi studi, risalenti agli anni '60, le polveri di ZrB_2 venivano sinterizzate senza additivi a temperature anche superiori ai $2000^\circ C$ e con pressioni di 20-30MPa oppure a temperature comprese tra i $1790^\circ C$ e i $1840^\circ C$ ma con pressioni di 800-1500MPa. La conseguenza di queste condizioni estreme di processo sono microstrutture grossolane, porosità intragranulari e scarse proprietà meccaniche. L'utilizzo di additivi di sinterizzazione ha permesso sia di diminuire le condizioni di temperatura e/o pressione della pressatura a caldo sia di sviluppare processi a pressione atmosferica che permettono la realizzazione di pezzi *near-net-shape* con geometrie, anche complesse, mediante tecnologie tradizionali e quindi riducendo i costi.^{4,5}

Gli approcci principalmente utilizzati per migliorare la densificazione sono:

- ⊕ Ridurre la dimensione delle polveri, infatti una polvere grossolana di ZrB_2 ($d \approx 20 \mu m$) raggiunge una densità relativa di $\sim 73\%$ a $2000^\circ C$ e a 20MPa, mentre nelle stesse condizioni si può raggiungere una densità relativa di $\sim 91\%$ con polveri più fini ($d \approx 2.1 \mu m$). Inoltre macinando le polveri fino a diametri inferiori a $0.5 \mu m$ si può ottenere la completa densificazione con una temperatura di $1900^\circ C$ e una pressione di 32MPa per 45 minuti. La macinazione non solo va ad aumentare l'area superficiale ma aumenta anche il numero di difetti puntuali presenti sulla superficie delle polveri, aumentando la forza motrice necessaria per la diffusione a bordo grano.
- ⊕ Diminuire le impurezze di ossigeno presenti sulla superficie della polvere di partenza, come ad esempio B_2O_3 e ZrO_2 , queste infatti inibiscono la densificazione e promuovono la crescita del grano; in particolare uno studio sul TiB_2 suggerisce di mantenere il contenuto totale di ossigeno inferiore a 0.5% peso per potere ottenere la completa densificazione.

- ⊕ Formare una fase liquida transiente che durante la sinterizzazione favorisca la diffusione allo stato solido e migliori la compattazione delle polveri.

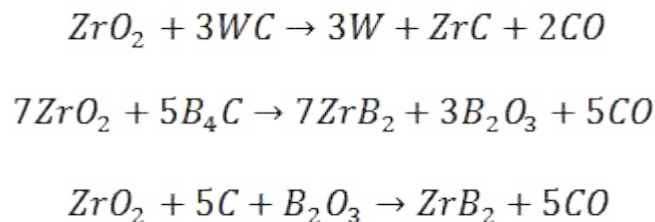
Per far fronte agli ultimi due punti si utilizzano additivi di sinterizzazione con lo scopo di produrre una seconda fase intergranulare e/o ridurre il contenuto di ossigeno. In particolare tra gli additivi più utilizzati abbiamo diverse categorie:

- *Metalli refrattari* (Ni, Fe, Co, Mo): migliorano la sinterizzazione, anche solo per contenuti intorno al 2% andando a formare una fase liquida intergranulare, tuttavia la presenza di metalli ai bordi grano e ai punti tripli provoca un crollo delle proprietà meccaniche ad alte temperatura a causa del rammollimento degli stessi.
- *Nitruri* (Si_3N_4 , AlN, ZrN e HfN): generalmente vengono aggiunti per le loro capacità di consumare le specie portatrici di ossigeno presenti sulla superficie delle polveri. L'aggiunta di Si_3N_4 , in quantità superiori a 2.5% peso, permette il raggiungimento di una densità relativa del 98% con una temperatura di 1700°C e 30MPa per 15 minuti; le fasi intergranulari che si formano, come BN, ZrO_2 e ZrSi_2 , confermano l'avvenuta reazione con Si_3N_4 . Lo stesso effetto è prodotto da AlN, ZrN e HfN; in particolare ZrN e HfN hanno il vantaggio di limitare la formazione di una seconda fase indesiderata, poiché dannosa per la stabilità ad alta temperatura. Anche in questo caso però, residui di fase amorfa ai bordi grano, inducono una forte diminuzione delle proprietà in temperatura.⁹
- *Disiliciuri dei metalli di transizione* (MoSi_2 , ZrSi_2 , TaSi_2 , WSi_2): migliorano la sinterizzazione e aumentano la resistenza all'ossidazione. Il miglioramento della densificazione è dovuto sia alla formazione di una fase liquida, sia alla transizione fragile duttile dei siliciuri, sopra i 1000°C, che possono così andare a riempire i vuoti lasciati dalla struttura di ZrB_2 . L'aggiunta di 5-10% vol di MoSi_2 favorisce la densificazione anche con una sinterizzazione a pressione atmosferica; in particolare il MoSi_2 limita la crescita eccessiva del grano, va ad occupare i vuoti lasciati nella matrice grazie alla sua plasticità, promuove la rimozione dell'ossigeno dalla superficie delle polveri e forma una fase liquida Mo-B/Mo-Si-B che migliora il riarrangiamento delle particelle.^{9,13}

I siliciuri di Mo, Ta e W, formano inoltre composti refrattari che rimangono segregati ai punti tripli ed fungono da *pinning* dei grani in condizioni di sforzo ad alta temperatura.

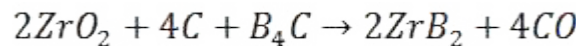
- *Carburi* (B_4C , C e WC): sostanze che reagiscono con le impurezze di ossigeno presenti sulla superficie delle polveri di partenza (ZrO_2 , B_2O_3). È stato dimostrato che un 4% peso di B_4C produce uno ZrB_2 completamente denso mediante una sinterizzazione a temperatura di $1850^\circ C$ per 60 minuti; mentre un 4% peso di WC porta a una densità relativa del 95% dopo una sinterizzazione a $2050^\circ C$ per 240 minuti.^{9,13}

Per quanto riguarda gli additivi a base di carburi, essi reagiscono con gli ossidi secondo le seguenti reazioni:



Ciascuna reazione è favorita a diverse temperature, rispettivamente $1944^\circ C$, $1219^\circ C$, $1140^\circ C$.

Inoltre l'utilizzo di C e B_4C in maniera combinata porta alla seguente reazione:



che risulta più efficace per la densificazione, infatti i prodotti di reazione sono, in teoria, solo ZrB_2 e prodotti gassosi, invece di altri solidi (ZrC e W) o ossidi liquidi (B_2O_3).

Una possibile soluzione per realizzare ZrB_2 con un basso livello di impurezze ed una elevata densità è una pressatura a caldo reattiva (RHP).^{9,13}

2.4 Proprietà meccaniche, termiche ed elettriche dello ZrB_2

Oltre alla elevata temperatura di fusione la proprietà che rende lo ZrB_2 idoneo alle applicazioni strutturali per alte temperature è la resistenza alla flessione ad alte temperature.

In generale la resistenza meccanica aumenta al diminuire della dimensione media del grano. Il grafico in figura 2.5 mostra dati di letteratura di resistenza a flessione di diboruri ottenuti per pressatura a caldo (HP), sinterizzazione reattiva (RHP), sinterizzazione con plasma a scintilla (SPS)

e sinterizzazione a pressione atmosferica (PS), in funzione della dimensione media del grano secondo la relazione di Griffith per cui un grano è un difetto e più piccolo è il difetto maggiore è la resistenza; si può osservare che la resistenza a flessione diminuisce all'aumentare della dimensione media del grano e in particolare risulta proporzionale all'inverso della radice quadrata della dimensione media del grano.¹⁴

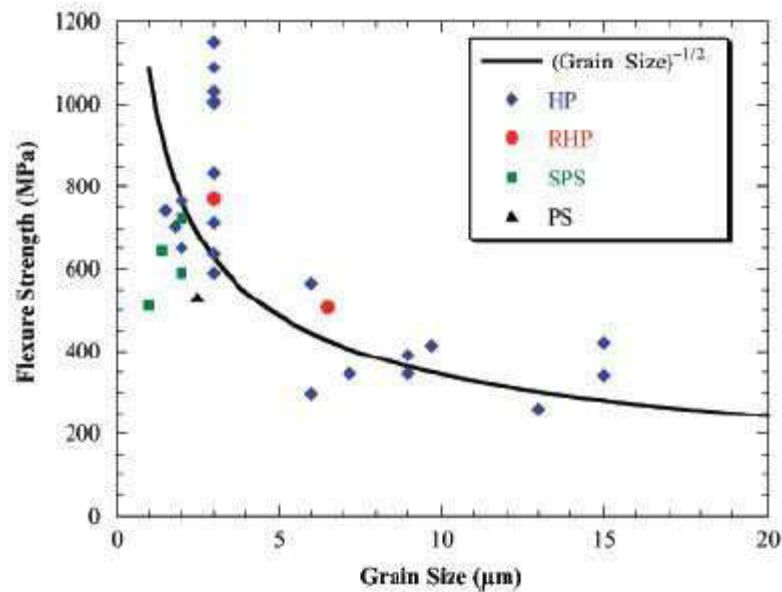


Fig. 2.3 Resistenza a flessione a temperatura ambiente in funzione della dimensione media del grano.¹⁴

Fig. 2.3 Resistenza a flessione a temperatura ambiente in funzione della dimensione media del grano.

L'aggiunta di fasi secondarie come SiC, MoSi₂, ZrC o HfN va inoltre ad inibire la crescita del grano e quindi a migliorare la resistenza meccanica. Diverse ricerche hanno dimostrato che lo ZrB₂, pressato a caldo, senza additivi con *m.g.s.* $\approx 10\mu$, ha una resistenza di 565 MPa. L'aggiunta di un 10% vol di SiC o MoSi₂ riduce la dimensione media del grano a $\sim 2-3\mu$ e aumenta la resistenza a 700-1000 MPa. Sebbene la dimensione del grano di ZrB₂ sia in generale il fattore che influenza maggiormente la resistenza a flessione, nel caso del composito ZrB₂-SiC la resistenza a flessione è correlata soprattutto alle dimensioni delle particelle di SiC. Più piccole sono le particelle di SiC e minore è la tendenza alla formazione di microcricche, dovute alla differenza tra i coefficienti di espansione termica tra le due fasi, e quindi maggiore la resistenza del materiale.

In figura 2.7 è mostrata la resistenza a flessione di uno ZrB₂ con un 30% vol di SiC in funzione della dimensione media dei grani di SiC e dei grani di ZrB₂; si può osservare come ci sia una

correlazione forte tra la resistenza e la dimensione media dei grani di SiC, mentre ci sia una dipendenza debole con i grani di ZrB₂. Lo stesso può essere visto anche per lo ZrB₂-MoSi₂, dove la resistenza a flessione dipende più dalla dimensione del grano di MoSi₂ che dalla dimensione del grano di ZrB₂.

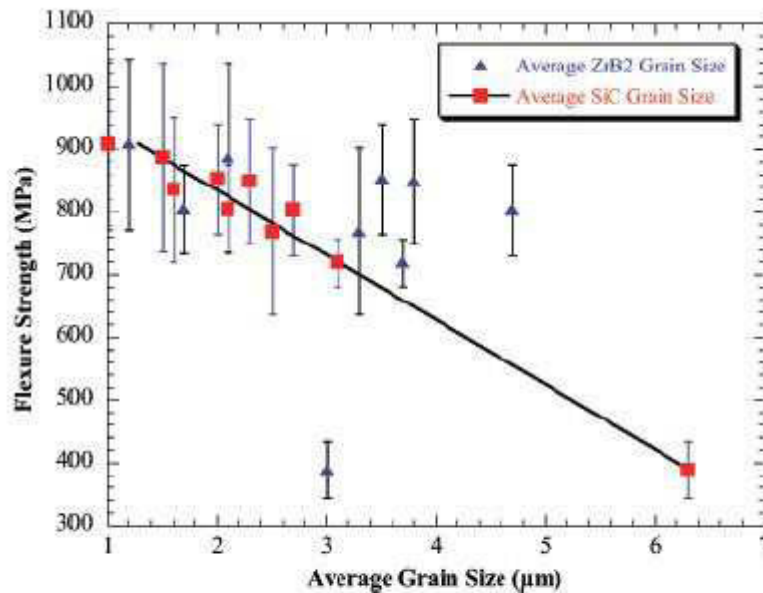


Fig.2.4 Resistenza a flessione a temperatura ambiente in funzione della dimensione media dei grani di ZrB₂ e SiC in un materiale a base di ZrB₂-30% vol SiC.

Tuttavia l'aggiunta di una fase secondaria fa sì che ad elevate temperature il materiale subisca un degrado delle proprietà meccaniche a causa del rammollimento delle fasi amorfe intergranulari. Si può infatti osservare una significativa diminuzione della resistenza per temperature superiori ai 1200°C (figura 2.8). Tipicamente le impurezze di ossidi formano fasi intergranulari o si localizzano ai punti tripli di giunzione del grano e riducono la resistenza.¹⁵ Per lo ZrB₂-SiC la diminuzione di resistenza ad elevate temperature è attribuibile alla formazione di uno spesso strato vetroso e di difetti all'interfaccia tra lo strato di ossido e la matrice. Per i compositi di ZrB₂ con Ni e Si₃N₄ la resistenza degrada a temperature superiori agli 800°C; in particolare per lo ZrB₂-Ni la resistenza cala rapidamente e arriva ad un calo importante, tanto da essere inutilizzabile per temperature pari a 1200°C.

L'aggiunta di MoSi₂ permette invece di mantenere il valore di resistenza, intorno ai 500MPa fino a temperature di circa 1500°C, tuttavia superati i 1200°C la resistenza cala rapidamente.

Il modulo elastico a temperatura ambiente (E), la durezza Vickers (H_V) e la tenacità a frattura di diversi diboruri di zirconio con o senza additivi (SiC, MoSi₂) sono riportati in figura 2.9.

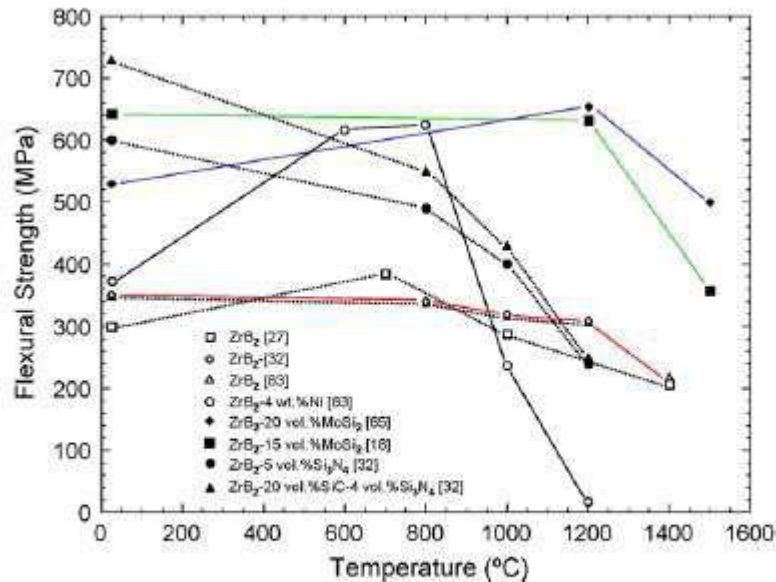


Fig. 2.5 Andamento della resistenza a flessione al variare della temperatura per diversi compositi a base di ZrB₂.¹¹

Il modulo elastico a temperatura ambiente (E), la durezza Vickers (H_V) e la tenacità a frattura di diversi diboruri di zirconio con o senza additivi (SiC, MoSi₂) sono riportati in figura 2.9.

Composition (vol%)	Modulus (GPa)	Hardness (GPa)	Toughness (MPa-m ^{1/2})
ZrB ₂	489-493	21-23	3.5-4.2
ZrB ₂ +10 SiC	450-507	24	4.1-4.8
ZrB ₂ +20 SiC	466-531	24	4.4
ZrB ₂ +30 SiC	484	24	5.3
ZrB ₂ +10 MoSi ₂	516	20.4	4.1
ZrB ₂ +15 MoSi ₂	479	14.9-16.2	3.3-4.4
ZrB ₂ +20 MoSi ₂	489-523	16-18.5	2.3-3
ZrB ₂ +30 MoSi ₂	494	17.7	4
ZrB ₂ +15 α-SiC+4.5 ZrN	467	15.6	5
ZrB ₂ +35 HfB ₂ +10 α-SiC+4.5 ZrN	494	16.7	4.8
ZrB ₂ +37.5 HfB ₂ +19.5 α-SiC+3HfN	497	22	—

Fig. 2.6 Modulo elastico a temperatura ambiente, durezza e tenacità a frattura di ceramici a base di ZrB₂.¹⁵

Il modulo elastico varia da ~350 GPa a ~530 GPa, a seconda della frazione di additivo, del tipo di additivo e della porosità.¹¹ Il modulo elastico è determinato principalmente dalle forze interatomiche che diminuiscono all'aumentare delle distanze interatomiche.

L'aggiunta di additivi disinterizzazione metallici, come il Ni, causano la diminuzione delle dimensioni del reticolo cristallino a causa della sostituzione degli atomi di Zr con gli atomi metallici, e quindi un aumento del modulo di Young. L'aggiunta di agenti riducenti, come B₄C e C provoca un aumento del modulo elastico, mentre l'aggiunta di nitruri (Si₃N₄, AlN) provoca una diminuzione del modulo. Il diverso comportamento dipende dalla fase intergranulare che si viene a formare, risultante dall'interazione tra additivi e impurezze delle particelle di ZrB₂. Si può osservare che all'aumentare della percentuale volumetrica di disilicuri di metalli di transizione (MoSi₂ e ZrSi₂) e di SiC diminuisce il modulo elastico (figura 2.10). In particolare il valore del modulo di Young al variare della frazione volumetrica (ϕ) di additivo si modifica secondo la regola delle miscele:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i \phi_i$$

con $E_{ZrB_2} = 500\text{GPa}$, $E_{SiC} = 475\text{GPa}$, $E_{MoSi_2} = 440\text{GPa}$, $E_{ZrSi_2} = 235\text{GPa}$

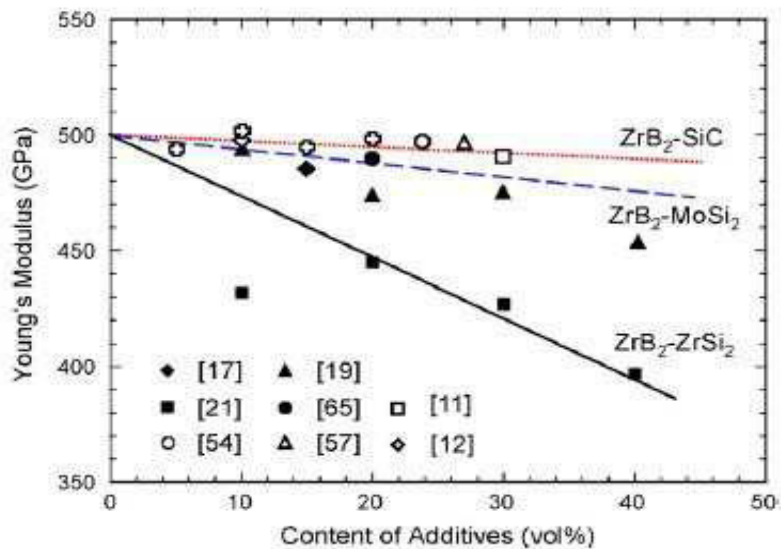


Fig. 2.7 Modulo di Young in funzione del contenuto di additivi in un ceramico a base di ZrB₂.

L'effetto della porosità è mostrato in figura 2.11; all'aumentare della porosità diminuisce il modulo di Young.

La correlazione può essere espressa mediante una dipendenza lineare con la percentuale volumetrica di porosità, assumendo il modulo elastico indipendente dalla struttura e la forma del poro.

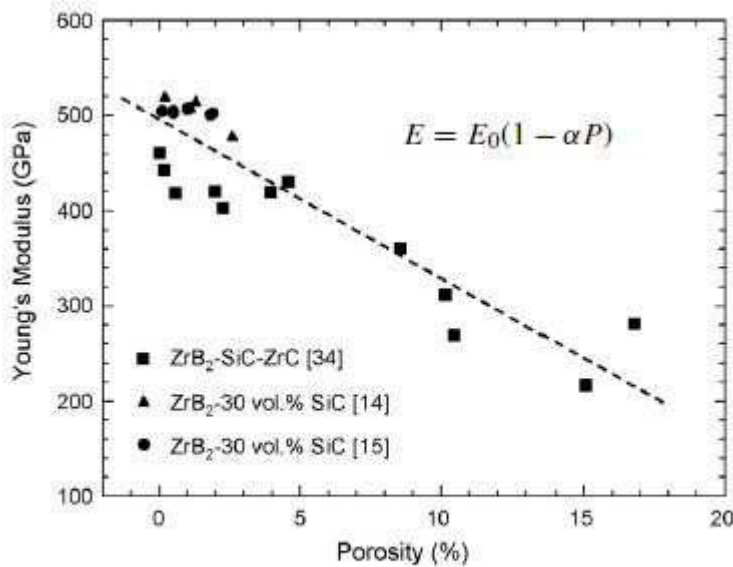


Fig. 2.8 Modulo di Young in funzione della porosità del materiale.

La durezza dipende dalla quantità e dal tipo di fase inclusa seguendo la regola delle miscele. I valori riportati per lo ZrB_2 vanno da 21 GPa a 23 GPa, l'aggiunta di SiC ($H_V \sim 28$ GPa) comporta un leggero aumento della durezza, mentre l'aggiunta di $MoSi_2$ ($H_V \sim 9$ GPa) va a diminuirla. La tenacità a frattura del diboruro di zirconio, con e senza additivi, varia da $2.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e $5.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, i valori sono ottenuti con diverse tecniche e perciò la comparazione diretta è difficoltosa. Il boruro di zirconio con una più bassa tenacità a frattura è caratterizzato da una propagazione della cricca intragranulare; l'aumento della tenacità a frattura è possibile se la cricca propaga in parte in modo intergranulare, ovvero se viene deviata lungo i bordi grano. La tenacità a frattura di un composito di ZrB_2 -SiC è influenzata dalla dimensione delle particelle di SiC e dalla loro distribuzione. L'aumento della tenacità a frattura prodotto dall'aggiunta di particelle di SiC è attribuibile alla deviazione della cricca quando raggiunge l'interfaccia particella-matrice e ai meccanismi di *bridging* e di *pull-out* dei grani. In particolare l'aumento della dimensione media dei grani di ZrB_2 favorisce il *bridging* dei grani, mentre la diminuzione delle dimensioni dei grani di SiC aumenta il numero di deviazioni e di *pullout* dei grani.¹⁷ Si è osservato che la tenacità a frattura aumenta da $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $5.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ con l'aggiunta di un 30%vol di SiC.¹⁵

Per il composito ZrB_2 - $MoSi_2$ la tenacità a rottura va da $2.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $4.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e diminuisce all'aumentare del contenuto di $MoSi_2$. Diversamente da quanto succede per lo ZrB_2 - SiC la cricca propaga lungo i bordi grano dello ZrB_2 e attraverso i grani di $MoSi_2$, si può quindi concludere che la presenza del $MoSi_2$ comporta un effetto negativo sulla tenacizzazione.

Tra i carburi, i nitruri e i diboruri dei metalli di transizione, lo ZrB_2 e i suoi compositi possiedono una elevata conducibilità termica ed elettrica. L'elevata conducibilità termica migliora la resistenza allo shock termico riducendo i gradienti di temperatura e gli stress termici nel materiale.

La figura 2.9 riassume le conducibilità elettriche e termiche di diversi compositi.

Composition (vol%)	Thermal conductivity k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Electrical conductivity σ ($\times 10^4, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
ZrB_2	58.2	10.3
ZrB_2	56.4	4.5
ZrB_2	–	6.7
ZrB_2 -30% SiC	62.1	4.2
ZrB_2 -4.6AlN	–	4.2
ZrB_2 -4Ni (wt%)	–	13.5
ZrB_2 -13B ₄ C-4Ni (wt%)	–	6.2
ZrB_2 -5Si ₃ N ₄	–	14.3
ZrB_2 -20SiC-4Si ₃ N ₄	–	6.7
ZrB_2 -33.3ZrC-33.3SiC (mol.%)	72.6	1.61
ZrB_2 -15ZrC-15SiC (mol.%)	85.6	4.52
ZrB_2 -55ZrC-30SiC (mol.%)	51.8	0.92
ZrB_2 -15ZrC-30SiC (mol.%)	89.0	3.00
ZrB_2 -10MoSi ₂	87.6	8.11
ZrB_2 -20MoSi ₂	82.8	7.22
ZrB_2 -40MoSi ₂	76.1	7.48
ZrB_2 -40MoSi ₂ -5SiC	80.8	7.35
ZrB_2 -40MoSi ₂ -10SiC	84.6	6.04
ZrB_2 -40MoSi ₂ -20SiC	88.9	4.07
ZrB_2 -10ZrSi ₂	98.3	10.7
ZrB_2 -20ZrSi ₂	96.8	11.6
ZrB_2 -30ZrSi ₂	86.8	11.9
ZrB_2 -40ZrSi ₂	74.2	9.6

Fig.2.9 Conducibilità elettrica e termica di diversi compositi a base di ZrB_2 .

La conducibilità termica dei compositi dipende dalla conducibilità termica dei componenti e dalla resistenza termica interfacciale tra i componenti. In particolare, nel caso di una composizione con un'alta concentrazione di SiC la fase con più alta conducibilità può andare a formare una struttura connessa che migliora la capacità termica e il trasporto di calore.

In generale i diboruri hanno una bassa resistenza allo stress termico (TSR), gli stress termici, che si sviluppano a causa di rapidi raffreddamenti o riscaldamenti, sono controllati dalle proprietà termiche e meccaniche del materiale. La resistenza allo shock termico viene tipicamente descritta utilizzando cinque parametri ($R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}$).

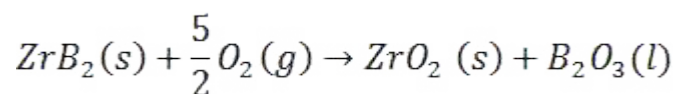
Il parametro R considera il caso di un riscaldamento o raffreddamento in condizioni di trasporto termico infinito, ed è descritto dalla seguente equazione:¹⁵

$$R = \Delta T_{max} = \frac{\sigma(1 - \nu)}{\alpha E} \quad (\text{in } ^\circ\text{C})$$

dove ΔT_{max} è la variazione di temperatura massima permessa che non darà inizio alla frattura, σ è lo sforzo, α è il coefficiente di espansione termica, ν è il rapporto di Poisson e E è il modulo di Young. I parametri R^I e R^{II} sono ottenuti dal prodotto del parametro R con la conducibilità termica (R^I , in W/m) e con la diffusività (R^{II} , in $\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C/s}$). Questi tre parametri sono utilizzati per stimare la resistenza all'innesco della cricca. I parametri R^{III} e R^{IV} stimano la resistenza alla propagazione della cricca. Per lo ZrB_2 sono stati stimati $R=60^\circ\text{C}-120^\circ\text{C}$ e $R^I=2600-4500 \text{ W/m}$. L'effetto benefico dell'aggiunta di SiC o SiC-C è quantificabile in termini di aumento del parametro R^I fino a 9600 W/m.¹⁵ I ceramici a base di ZrB_2 sono conduttori elettrici ed esibiscono conducibilità elettriche simili a quelle dei metalli. La conducibilità elettrica per il composto puro va da $4.5 \cdot 10^4 - 10.3 \cdot 10^4 (\Omega\text{cm})^{-1}$ e varia a seconda della composizione. In particolare aumenta all'aumentare del contenuto di Ni, diminuisce all'aumentare del contenuto di carburi e nitruri, e diminuisce all'aumentare del contenuto di MoSi_2 .

2.6 Resistenza all'ossidazione dello ZrB_2

Molte applicazioni dello ZrB_2 coinvolgono condizioni ossidanti e ad elevate temperature. I diboruri, se esposti all'aria ad elevata temperatura, subiscono una ossidazione secondo stechiometrica:



La reazione è termodinamicamente favorita a tutte le temperature ($\Delta G_r^0 = -1977 + 0.361T$ in kJ).

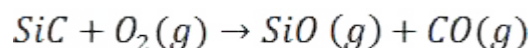
L'analisi TG dello ZrB_2 puro (figura 2.10) mostra un trascurabile aumento di peso per temperature inferiori a 700°C . Per temperature inferiori a 1100°C , e il B_2O_3 forma uno strato vetroso che fornisce una lieve protezione passiva all'ossidazione.

La fase controllante è il trasporto di ossigeno attraverso il B_2O_3 ; la crescita dello strato di ossido e l'aumento di massa seguono una cinetica parabolica (crescita limitata dalla diffusione). Tra i $1100^\circ C$ e i $1400^\circ C$ il cambiamento di peso è dato dalla combinazione della perdita di peso data dall'evaporazione del B_2O_3 e dell'aumento di peso causato dalla formazione di ossidi condensati. I provini continuano ad aumentare di peso finché la massa degli ossidi formati è maggiore rispetto alla massa del diboruro reagito sommato alla massa del B_2O_3 evaporato.

Sopra i $1400^\circ C$ lo strato di ossido non è più protettivo e la cinetica legata all'aumento del peso diventa lineare. La curva ha una pendenza crescente ad indicare un più rapido aumento di peso alle temperature elevate. L'aumento di massa a $1500^\circ C$ risulta pari a 0.12 mg/mm^2 .

Gli additivi che vanno ad alterare la composizione degli strati di ossido possono migliorare la resistenza ad ossidazione, il più diffuso è il SiC che va a diminuire il grado di ossidazione formando uno strato ricco di silice (SiO_2), più viscoso rispetto al vetro B_2O_3 .

L'analisi TG (figura 2.13) mostra un aumento di massa per il composito ZrB_2 -20% vol SiC di 0.02 mg/mm^2 se scaldato a $1500^\circ C$ in aria. Al di sotto di $1100^\circ C$ l'aggiunta di SiC non modifica la resistenza ad ossidazione del diboruro, in questa situazione il tasso di ossidazione del SiC è di diversi ordini di grandezza inferiore, di conseguenza lo strato di ossido è formato da ZrO_2 e B_2O_3 . Sopra i $1100^\circ C$ l'ossidazione è modificata da due fattori, in primo luogo la velocità di ossidazione del SiC aumenta e le particelle di SiC vengono ossidate a SiO_2 e CO (o CO_2), in secondo luogo il grado di evaporazione di B_2O_3 diventa significativo. Lo strato ricco di SiO_2 fornisce una protezione dall'ossidazione che risulta in un aumento di peso con cinetica parabolica da temperatura ambiente fino a $1600^\circ C$. L'aggiunta di SiC aumenta quindi il range di temperatura in cui si ha uno strato protettivo e inoltre favorisce un rapido risanamento dello strato di ossido se quest'ultimo viene danneggiato dall'alta temperatura o dalle forze di taglio. Al di sotto dello strato di SiO_2 è stato rilevato un più sottile strato di ZrO_2 - SiO_2 e una regione porosa povera in SiC e contenente ZrO_2 e ZrB_2 . Per temperature superiori a $1600^\circ C$ si ha una transizione verso un'ossidazione attiva e viene a mancare la funzione protettiva del SiC, infatti la reazione termodinamicamente favorita diventa:



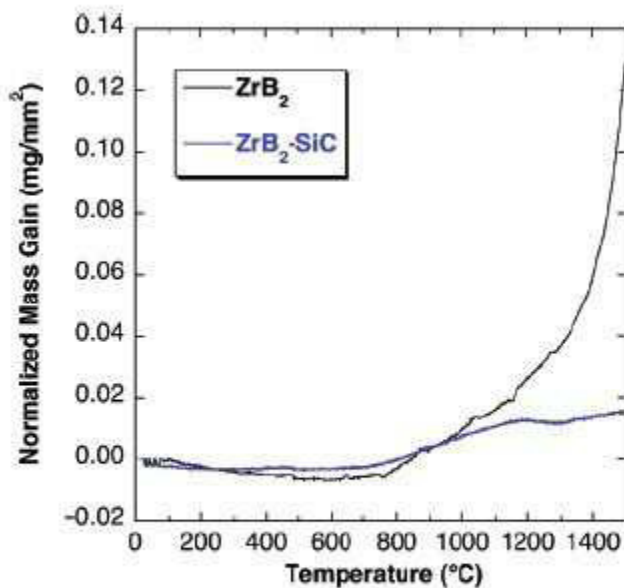
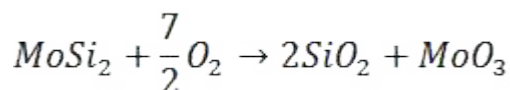


Fig.2.10 Analisi termo-gravimetrica (TGA) su un campione di ZrB_2 e uno di ZrB_2 -20%vol SiC scaldati a $10^\circ C/min$ fino a $1500^\circ C$ in aria.

Anche altri additivi, come il $MoSi_2$, migliorano la resistenza ad ossidazione andando a formare uno strato protettivo a base di SiO_2 che favorisce la rimarginazione dei difetti superficiali. La formazione dello strato protettivo avviene grazie alla seguente reazione, termodinamicamente favorevole fino a temperature inferiori ai $2000^\circ C$:



Questo ha permesso l'utilizzo del $MoSi_2$ per applicazioni fino a temperature di $1800^\circ C$.

1.5 Rinforzo dello ZrB_2 con una seconda fase

I ceramici strutturali devono avere buoni valori di resistenza e tenacità da temperatura ambiente fino ad elevate temperature. La microstruttura è un parametro fondamentale, da un lato una dimensione del grano fine e uniforme porta ad un materiale con una elevata resistenza a rottura a temperatura ambiente, tuttavia ad elevata temperatura avrà una bassa resistenza al creep. Generalmente i ceramici basati sui diboruri vengono rinforzati con particelle di SiC per ottenere elevate resistenze a rottura, fino a 1GPa o anche superiori.

Tuttavia questi presentano una bassa tenacità a frattura con valori che vanno a 2.5 a 4 MPa·m^{1/2}. Queste considerazioni suggeriscono che l'aggiunta di una seconda fase "allungata" potrebbe essere un buon approccio per utilizzi sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura. Quando una seconda fase fibrosa viene aggiunta alla matrice bisogna tenere in considerazione diversi aspetti: la difficoltà di ottenere una dispersione omogenea, la rottura della fase rinforzante durante la miscelazione, la difficoltà di ottenere un materiale denso senza andare a deteriorare i coefficienti di espansione e il modulo elastico delle due fasi. Ad esempio i *whiskers* tendono a degenerare in particelle se le temperature di sinterizzazione sono troppo elevate, andando così a perdere la loro azione rinforzante; le fibre di carbonio e di carburo di silicio tendono a dare forti reazioni interfacciali con la matrice di ZrB₂ che annullano o minimizzano quindi i meccanismi tenacizzanti. L'interfaccia fibra-matrice è un fattore importante infatti, oltre ad essere chimicamente e morfologicamente stabile l'interfaccia deve avere proprietà meccaniche che impartiscono tenacità a temperatura ambiente e resistenza al creep ad alte temperature. Il meccanismo di tenacizzazione utilizzato a temperatura ambiente è legato ad interfacce deboli che possano subire un *debonding*. L'utilizzo di fibre lunghe potrebbe permettere una maggiore affidabilità e migliori prestazioni anche ad alta temperatura, tuttavia sono necessari processi dedicati e tecnologie specifiche, ad esempio la pirolisi di polimeri infiltrati (PIP), la deposizione chimica di vapori (CVD), l'infiltrazione fluida di preformanti porosi, che richiedono particolare attenzione nell'ottimizzazione dei parametri e che non possono garantire omogeneità e ripetibilità. Il principale vantaggio nell'utilizzo di fibre corte e *whiskers* è legato alla realizzazione dei compositi con tecniche di processo convenzionali e alla possibilità di ottenere un materiale con proprietà meccaniche isotropiche.

1.0.1 Meccanismi di tenacizzazione

L'addizione nella matrice di una fase rinforzante permette il miglioramento della tenacità grazie a diversi meccanismi tenacizzanti; tra i più importanti possiamo elencare:

- ⊕ *Microcracking*: una discrepanza tra i coefficienti di espansione termica può introdurre un campo di sforzi nel materiale, se gli sforzi residui sono sufficientemente elevati si possono produrre microcricche spontanee. La situazione ideale è quella di creare un campo di sforzi che non va a produrre cricche senza l'applicazione di uno sforzo imposto dall'esterno, in questo modo le microcricche sono presenti solo nelle vicinanze dell'apice di una macrocricca, quindi l'intensificazione degli sforzi all'apice della cricca si riduce e la tenacità aumenta.

- ⊕ *Crack deflection / crack branching (deviazione e ramificazione della cricca)*: la direzione e l'estensione della cricca può modificarsi quando la cricca incontra un ostacolo, come ad esempio una fase secondaria. La deviazione nella direzione o la biforcazione della cricca fanno sì che questa percorra una lunghezza maggiore e diminuisce quindi l'intensificazione degli sforzi all'apice della cricca. La modellazione della deviazione della cricca causata da una fase rinforzante è stata teoricamente sviluppata da Faber e Evans. Essi conclusero che una fase secondaria a bastoncino con un alto *aspect ratio* è più efficace nella tenacizzazione rispetto al particolato. Il modello è stato successivamente sviluppato in modo da tenere conto dei parametri microstrutturali, come la frazione di volume, la dimensione, la forma, l'orientazione e la distribuzione della fase secondaria.
- ⊕ *Crack bridging*: il fronte della cricca passa oltre la fase rinforzante ma quest'ultima rimane integra e fa da ponte tra le superfici di frattura lungo la scia della cricca. L'*open displacement* della cricca è quindi limitato e questo rende l'ulteriore propagazione della cricca difficoltosa. Questo meccanismo tenacizzante si osserva principalmente quando la fase rinforzante è fibrosa.
- ⊕ *Crack pinning*: quando l'apice della cricca passa oltre al rinforzo la propagazione della cricca può interrompersi, fermata dalla fibra.
- ⊕ *Residual stress*: il modello di Faber e Evans ignora il campo di sforzi locale situato all'interfaccia tra matrice e rinforzo, il quale genera un meccanismo tenacizzante noto come "sforzo residuo". Quando una seconda fase viene inserita nella matrice generalmente c'è una discrepanza in termini di proprietà meccaniche, fisiche e strutturali. Le discrepanze collegate alla tenacizzazione dei materiali ceramici riguardano i differenti coefficienti di espansione termica e il modulo elastico. Le diverse contrazioni termiche mostrate dalla seconda fase rispetto alla matrice danno luogo a stress residui quando il composito viene raffreddato dalla temperatura di sinterizzazione. Nel caso di particelle, se queste hanno un coefficiente di espansione termica maggiore rispetto alla matrice, il campo di sforzi locali agisce in compressione e il modello predice una diminuzione del fattore di intensità degli sforzi e quindi un aumento nella tenacità a frattura.
- ⊕ *Pull out e debonding*: il fronte della cricca raggiunta la fibra provoca il distacco dell'interfaccia tra fibra e matrice dissipando energia.

Bisogna ricordare che nei materiali reali generalmente operano più meccanismi in contemporanea e questi possono interagire o interferire tra loro. Dai dati di letteratura è evidente che spesso l'aggiunta di particelle non rappresenta la giusta strategia di tenacizzazione. I rinforzi sferici possono essere efficacemente sostituiti da un rinforzo allungato che permette il verificarsi di meccanismi di tenacizzazione più efficaci. Significativi aumenti di tenacità sono ottenuti dall'aggiunta di *whiskers* di SiC, fibre corte di SiC e fibre di C.

1.0.2 Effetto di *whiskers* e di fibre corte di SiC su densificazione, microstruttura, proprietà meccaniche e ossidazione

Poiché la fase rinforzante di SiC tende a degenerare durante il trattamento termico la temperatura di sinterizzazione deve essere la più bassa possibile, per questo motivo tra gli additivi di sinterizzazione si preferisce il Si₃N₄ che favorisce una completa densificazione del materiale a 1700°C. In generale l'introduzione di rinforzi allungati va a sfavorire la densificazione per questo le pressioni di sinterizzazione vengono aumentate fino a 50 MPa. Inoltre l'aggiunta di fibre e *whiskers* introduce un'ulteriore fonte di SiO₂ che va ad aumentare la quantità di fase liquida e ne diminuisce la viscosità. Il più alto volume di fase liquida, con una più bassa viscosità, che dovrebbe favorire il riarrangiamento dei grani e il trasporto di materia, viene controbilanciato dall'impedimento sterico dei rinforzi; per cui la densificazione globalmente non viene significativamente influenzata dalla presenza del rinforzo.

Le fibre mostrano una tendenza ad allinearsi perpendicolarmente alla direzione della pressione applicata e la loro lunghezza si riduce sia a causa della miscelazione che a causa della pressione applicata. Generalmente le fibre dopo sinterizzazione mostrano una struttura *core-shell* multistrato: la parte più interna costituita da SiC stechiometrico, la zona circostante formata da una fase amorfa Si-C-O con nanocristalli di ZrC, mentre lo strato più esterno è composto da una fase composta da Si-C con un basso contenuto di C. I *whiskers* sono più sensibili alla temperatura rispetto alle fibre e tendono ad assumere una forma irregolare.

La tenacità a frattura aumenta fino a 6.2 MPa·m^{1/2} nei compositi, ad indicare che avviene qualche meccanismo tenacizzante; dall'osservazione del percorso di propagazione della cricca si può concludere che per quanto riguarda i *whiskers* i meccanismi predominanti sono il *bridging* e il *crack deflection*.

Inoltre il contributo del *residual stress* viene sempre tenuto in considerazione a causa della differenza tra i coefficienti di espansione termica e le costanti elastiche di matrice e rinforzo e in particolare fornisce un contributo negativo alla tenacità in quanto il coefficiente di espansione termico del SiC è inferiore a quello della matrice. Il contributo dei singoli meccanismi di tenacizzazione stimato per i *whiskers* si scosta dai valori ottenuti sperimentalmente, questo probabilmente a causa della degradazione del rinforzo. Se alla matrice di ZrB_2 viene aggiunto un additivo di sinterizzazione a base di SiC i *whiskers* subiranno una degradazione inferiore e questo permette di arrivare a valori di tenacità superiori (figura 2.12-a). Per quanto riguarda le fibre di SiC non si osservano *pull out* e la cricca tende ad attraversarle mantenendo il suo percorso. Questo è una conseguenza dell'interfaccia matrice-fibra che non permette il *debonding* di quest'ultima. I meccanismi predominanti risultano essere il *crack pinning* e il *residual stress*. La dipendenza della tenacità dalla frazione volumetrica di fibre è mostrata in figura 2.12-b.

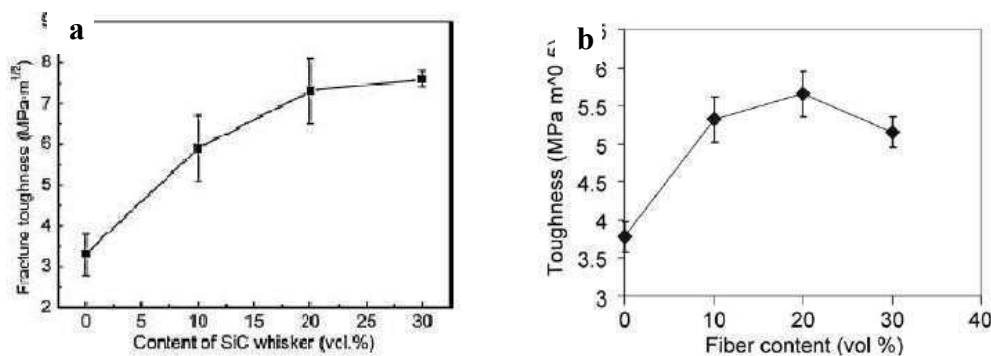


Fig 2.11 Variazione della tenacità a frattura al variare del contenuto di whiskers in matrice di ZrB_2 con additivo a base di SiC (a) e al variare del contenuto di fibre in matrice di ZrB_2 con Si_3N_4 come additivo (b).

La resistenza a flessione a temperatura ambiente aumenta al crescere del contenuto di *whiskers* grazie alla diminuzione del diametro medio del grano. Una percentuale superiore al 30% vol di *whiskers* tende a fare diminuire la resistenza a flessione a causa di formazione di agglomerati. Nei rinforzi con le fibre di SiC la resistenza a flessione a temperatura ambiente diminuisce rispetto al materiale base senza nessuna significativa dipendenza dalla percentuale volumetrica di fase rinforzante (figura 2.13). Utilizzando l'equazione di Griffith, la dimensione critica del difetto è stimata essere 100 μm , dello stesso ordine di grandezza delle fibre, esse stesse agiscono dunque da difetti, al contrario dei whiskers. La propagazione della frattura dalla fibra alla matrice è resa facile dalla forte interfaccia fibra-matrice.

La resistenza a flessione ad alta temperatura è influenzata da diversi fattori tra cui il rammollimento della fase amorfa e l'aumento di difetti causato dall'ossidazione. All'aumentare del contenuto di SiC aumenta la resistenza a flessione ad alta temperatura (figura 2.13), a significare che sia le fibre che i *whiskers* subiscono una più lenta o incompleta ossidazione e continuano a esercitare una funzione strutturale.

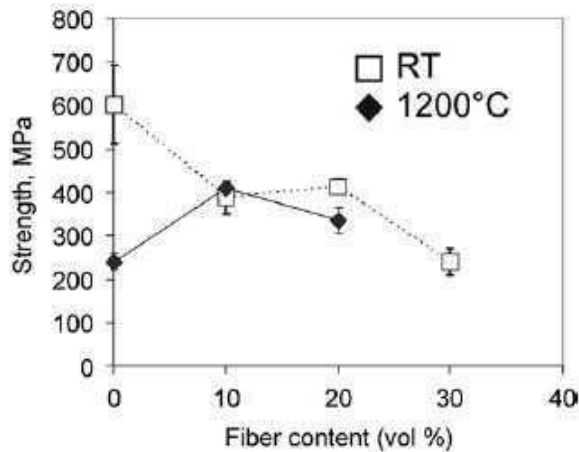
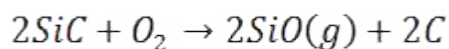
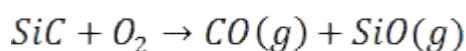
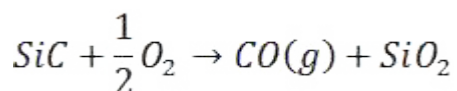


Figura 2.12 Resistenza a flessione al variare del contenuto di fibre di SiC a temperatura ambiente e a 1200°C in matrice di ZrB₂.¹⁷

Il comportamento a ossidazione è stato studiato a temperature di 1500°C e 1700°C. Dopo l'ossidazione la superficie si presenta con il tipico aspetto a strati: uno strato continuo di SiO₂, uno strato intermedio formato prevalentemente da ZrO₂ a grana grossa e uno strato impoverito di SiC subito sopra la matrice non reagita. Attorno alle fibre si formano residui carboniosi ad indicare che l'ossidazione delle fibre procede anche secondo la reazione:^{15,19}



Oltre alle reazioni tipicamente presenti³⁰:



È interessante osservare l'effetto della tipologia di rinforzo sull'ossidazione.

Per quanto riguarda le fibre corte abbiamo elementi di SiC con dimensioni tipiche di 100-300 μm e diametri di 15 μm ; i *whiskers* sono tipicamente lunghi 30 μm e di diametro inferiore a 1 μm ; le particelle di SiC tendono a formare agglomerati ai punti tripli di giunzione con dimensioni di 2-3 μm . In termini di variazione di massa il comportamento risulta simile per tutti e tre i rinforzi, tuttavia la regione impoverita di SiC ha una morfologia differente: per quanto riguarda le particelle si forma uno strato a porosità fine, nel caso delle fibre la regione avrà larghe cavità, mentre nel caso dei *whiskers* si avrà una situazione intermedia.

Questa morfologia influenza la resistenza residua dopo ossidazione, inferiore nei composti contenenti fibre (150 MPa), rispetto a quelli contenuti *whiskers* (180MPa) o particelle (220MPa).

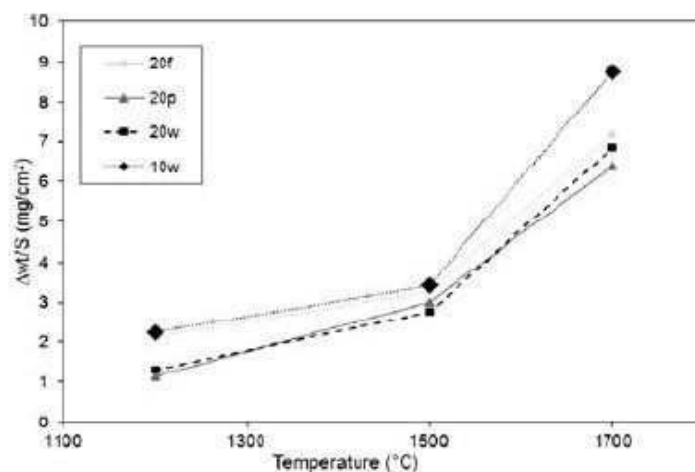


Fig. 2.13 Aumento di peso per unità di superficie in funzione della temperatura di ossidazione per composti contenenti whiskers, fibre e particelle.

In fig. 2.15 è riportato un confronto delle principali proprietà meccaniche di composti di ZrB_2 tenacizzati con particelle, *whiskers* e fibre corte di SiC.²⁹

Composition, vol%	Reinforcement type	Additive, vol%	K_{IC} , MPa m ^{1/2}	σ_{RT} , MPa	σ_{1200} , MPa	σ_{ret} , MPa
$\text{ZrB}_2 + 20 \text{ SiC}$	Chopped fibers	Si_3N_4 , 5%	5.65 ± 0.30	410 ± 20	340 ± 50	164 ± 8
$\text{ZrB}_2 + 20 \text{ SiC}$	Whiskers	Si_3N_4 , 5%	5.30 ± 0.30	614 ± 75	352 ± 22	180 ± 11
$\text{ZrB}_2 + 20 \text{ SiC}$	Particles	Si_3N_4 , 5%	4.55 ± 0.10	730 ± 100	250 ± 10	220 ± 22

Fig. 2.14 Effetto del tipo di rinforzo sulle proprietà meccaniche: tenacità a frattura con CNB, resistenza a flessione su 4 punti a temperatura ambiente e a 1200°C, resistenza residua dopo ossidazione a 1700°C per 30 min.

Impieghi dello ZrB_2

Per le applicazioni che richiedono combinazioni specifiche di proprietà termomeccaniche e termofisiche (resistenza a flessione a caldo, resistenza allo shock termico, resistenza ad ossidazione e corrosione, inerzia chimica nei confronti dei metalli fusi, resistenza all'ablazione) vengono sempre più considerati i materiali ceramici monolitici o compositi, tra i quali i diboruri di metalli refrattari (Zr, Hf, Ti, Ta). Come detto precedentemente tali materiali si presentano particolarmente interessanti per applicazioni ad alta temperatura in condizioni critiche di ossidazione-usura ablativa: rivestimenti di ugelli o camere per missili, componenti per dispositivi a contatto con liquidi corrosivi e metalli fusi, catodi solidi nell'elettrolisi di sali fusi, conduttori elettrici per alta temperatura, rivestimenti per operazioni di saldatura o resistenti ad usura, utensili da taglio, protezioni antiproiettile, cuscinetti a sfera. In particolare il diboruro di zirconio risulta un materiale interessante per applicazioni nei veicoli spaziali di rientro nell'atmosfera, nelle punte dei razzi, nei componenti di sistemi a propulsione a propellente liquido e, in generale, in tutti i quei casi in cui le temperature di esercizio raggiungono valori molto elevati.

Lo sviluppo dei sistemi di protezione termica (TPS: *Thermal Protection Systems*) per le navette spaziali è un esempio della moderna tecnologia dei materiali applicata al progetto. Ad esempio, i veicoli spaziali come lo Space Shuttle che devono uscire e rientrare nell'atmosfera terrestre, necessitano di una protezione termica esterna.

Queste protezioni consistono in materiali rigidi e isolanti in aree ad alta temperatura (1000-1400°C), rivestimenti isolanti in zone a temperatura moderatamente elevata (<1000°C) e compositi carbonio/carbonio con rivestimenti multistrato nelle zone a temperature più elevate (1400-1600°C). Durante il rientro nell'atmosfera terrestre questi sistemi devono mantenere la struttura portante del veicolo al di sotto di 175°C, mentre in condizioni termiche e convettive possono riscaldare la superficie dei materiali di protezione a temperature maggiori di 1500°C. I materiali di rivestimento utilizzati sullo Space Shuttle contengono SiO_2 , mentre i profili principali sono realizzati in composito di carbonio rinforzato con fibre di carbonio e sono rivestiti esternamente con carburo di silicio. Negli ultimi anni i compositi ceramici a base di ZrB_2 sono stati oggetto di studio da parte della NASA nel progetto SHARP (*Slender Hypervelocity Aerothermodynamic Research Probes*) nata da una collaborazione con U.S. Air Force, come materiali alternativi di protezione termica e appositamente progettati per applicazioni aerospaziali.

Ora, infatti, i mezzi spaziali vengono progettati utilizzando materiali tipo titanio, leghe Inconel, compositi ceramici con fibre di carbonio, che devono operare a temperature inferiori ai 1650°C e quindi non consentono la progettazione di profili principali sottili e aerodinamici. La realizzazione di profili principali smussati è ora legata al fatto che, durante il moto supersonico, essi generano una regione d'aria che assorbe gran parte del calore prevenendo il surriscaldamento. Questi veicoli risultano tuttavia poco efficienti, poiché offrono un'elevata resistenza al moto e richiedono sistemi di propulsione costosi e di grandi dimensioni. Le prime prove (SHARP-B1, B2) sui materiali a base di ZrB_2 hanno avuto esito positivo, evidenziando che tali materiali sono molto stabili nell'intervallo di temperatura compreso tra i $1700\text{-}2800^{\circ}\text{C}$ e potranno essere utilizzati, in un prossimo futuro, per realizzare veicoli spaziali più aerodinamici. In figura 2.14 e 2.15 sono rappresentati i veicoli di rientro utilizzati per le prove dei nuovi materiali UHTC.



Fig.2.15 Modello di rientro SHARP-B2 pronto per il test. I cerchi rossi indicano i nuovi componenti UHTC a base di ZrB_2 .



Figura 2.12 Particolare della punta del razzo. Foto fornite dal centro di ricerca della Nasa-Ames.

I razzi sono dotati di quattro inserti laterali con profilo sottile e aerodinamico e di una punta in composito a base di ZrB_2 , collegati a dei sensori che consentono di misurare le prestazioni di questi materiali durante il rientro nell'atmosfera. Il trasferimento di questa tecnologia nell'industria aerospaziale offrirà enormi benefici come: l'aumento della manovrabilità, l'eliminazione dell'interferenza elettromagnetica che causa l'assenza di comunicazioni dei veicoli durante il rientro, la possibilità di effettuare numerosi rientri e ridurre i costi e i requisiti di propulsione. Altre applicazioni correnti del diboruro di zirconio sono legate a rivestimenti refrattari, a componenti con funzioni elettriche come riscaldatori e accenditori, elettrodi, microelettronica e utensili da taglio. Nonostante le potenzialità elencate i ceramici refrattari a base di ZrB_2 non hanno trovato fino ad ora sviluppo industriale di rilievo, ciò è dovuto alle difficoltà tecnologiche di produrre materiali densi a seguito della scarsa sinterizzabilità intrinseca, della fragilità e della loro tendenza a microfratturare.

Capitolo 3

Macinazione con sfere ad alta energia

3.1 Introduzione

Con il termine generale di comminuzione si intende l'insieme delle operazioni il cui scopo è quello di realizzare una riduzione dimensionale di un materiale, in particolar modo dei minerali.

Gli obiettivi che la comminuzione si prefigge sono molteplici e dettati da esigenze diverse, tuttavia possiamo riassumerli come segue:

- in primis la liberazione delle singole specie mineralogiche e quindi la separazione dei minerali utili da quelli considerati sterili, utilizzando i metodi più idonei di arricchimento. È questo il caso classico che riguarda la massima parte dei minerali di prima categoria (materiali di miniera).
- la riduzione delle dimensioni al fine di produrre materiali che abbiano una loro destinazione commerciale. La vendita risulta possibile solo a seguito di un'operazione di classificazione che consente la suddivisione del materiale in gruppi commerciabili.

I vari processi che costituiscono nel loro insieme la comminuzione si possono distinguere sulla base dell'intervallo dimensionale entro il quale agiscono, ovvero a seconda delle dimensioni iniziali del prodotto in ingresso e delle dimensioni del prodotto finito.

Possiamo individuare essenzialmente due gradi di comminuzione:

· **la frantumazione**; il materiale in entrata è molto grossolano, spesso proveniente direttamente dalla cava, in questo caso i blocchi in entrata sono di pezzatura anche dell'ordine del metro mentre in uscita si ottengono blocchi dell'ordine del centimetro;

· **la macinazione**; riduzione dimensionale piuttosto spinta per ottenere elevati gradi di finezza, da blocchi con pezzatura dell'ordine del centimetro circa fino a blocchi micrometrici, o submicrometrici.

La comminuzione, che richiede molta energia, sia nella sua fase primaria di frantumazione, sia nella fase successiva di macinazione

Tali operazioni infatti assorbono e dissipano elevati quantitativi di energia comportando un elevato dispendio energetico .

3.2 Tipologie di mulini

Esistono moltissime tipologie di dispositivi usati sia nella macinazione, per ridurre le dimensioni delle polveri ceramiche sia per ottenere attraverso la macinazione di diverse polveri contemporaneamente l'alligazione di polveri di metalli o intermetallici mediante cold-welding. L'effetto secondario legato al utilizzo di queste tecnologie sta nel fatto che l'elevata energia applicata alle polveri innesca dei cambiamenti, sia morfologici delle polveri, desiderabili come nel coldwelding e nella comminuzione, che indesiderabili come l'inglobamento di impurezze dovuta all'usura del sistema macinante. Allo stesso modo anche l'amorfizzazione della superficie della polvere esposta attraverso fenomeni di passivazione.

Si vuole qui di seguito spiegare brevemente le principali apparecchiature utilizzate per attivare sia processi di alligazione meccanica che riduzione dimensionale delle polveri.

3.2.1 SPEX shaker mill

I mulini SPEX (SPEX CertPrep, Metuchen, NJ), permettono di macinare quantità ridotte di polvere dai 10-20 g di polvere alla volta, e sono sia per la comminuzione sia per l'alligazione di polveri diverse mediante attivazione meccanica.

Il sistema è costituito da un braccio movente al quale è fissata saldamente la giara. La macinazione, quindi è promossa attraverso il movimento in un percorso ad otto del baricentro del contenitore.

Il movimento di rivoluzione è accompagnato da un simmetrico movimento laterale, che porta i corpi macinanti ad urtare tra loro e con le pareti del contenitore garantendo oltre alla comminuzione anche l'intimo mescolamento del sistema.

Il sistema può raggiungere un numero di giri/min molto elevato, circa 1200. All'interno della giara i corpi macinanti si muovono a velocità che possono raggiungere i 5m/s.

La serie di impatti ad alta velocità che avvengono all'interno della giara tra i mezzi macinanti, la polvere e le pareti della giara può causare un aumento della temperatura del sistema.



Fig. 3.1 Rappresentazione a sinistra di uno shaker mill con, a destra, il corrispondente sistema di sfere e giara

Per ovviare a questo inconveniente questo tipo di mulini possono essere dotati di un sistema di raffreddamento, quindi anche di condizionamento dell'atmosfera interna della giara, che può quindi permettere il controllo della temperatura e dell'atmosfera.

In figura 3,1 possiamo vedere il sistema SPEX e un comune assett di una giara con mezzi di macinazione in carburo di tungsteno, comunemente utilizzato per la macinazione di polveri dure.

3.2.2 Mulini planetari

Un sistema di macinazione utilizzato nelle macinazioni di laboratorio , è il mulino planetario a sfere. Esso permette di macinare un quantità di 100-200 g di polvere a seconda delle dimensioni della giara utilizzata. I dispositivi solitamente utilizzati in laboratorio sono i mulini della Fritsch GmbH (De) e possono essere dotati di diverse soluzione tecnologiche per approfondire lo studio e il comportamento alla macinazione.

Il mulino planetario a sfere, deve il suo nome al movimento di trasporto della giara simile al movimento dei pianeti.

La giara è ancorata a un disco al quale è permessa la rotazione sul proprio asse, fig.3.2, quindi mentre ruota attorno al proprio asse, viene fatta attorno ad un asse centrale, mediante un disco detto sole. Questo movimento di roto-rivoluzione permette alle sfere di conferire urti e strisciamenti contemporaneamente macinando molto finemente in tempi brevi le polveri dure.

I mulini planetari permettono di modificare sia le velocità di rotazione, di giara rispetto a quella del sole, come anche di modificare il rapporto tra i raggi di rotazione lasciando libertà quindi sulla variazione dell'apporto energetico specifico, ogni polvere comunque avrà la sua impostazione.

Così come sono presenti diverse soluzioni per la possibilità di processare simultaneamente due o più giare alla volta. Anche se questo sistema rispetto ad un sistema di ball-milling convenzionale attiva elevate energie risulta comunque meno energico rispetto ad uno shaker mill SPEX Cert. I mulini planetari vengono utilizzati ogni qual volta sia richiesto un elevato grado di finezza.

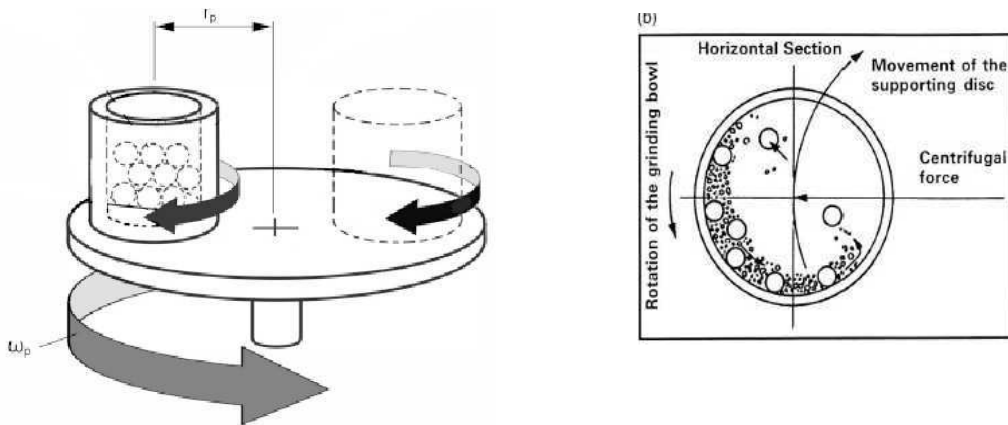


Fig.3.2 Rappresentazione e il suo meccanismo di un comune mulino planetario da laboratorio

A parte la classica macinazione e miscelazione, i mulini a sfere soddisfano anche tutti i requisiti tecnici per la macinazione colloidale ed hanno l'energia necessaria per l'alligazione metallica. Le elevatissime forze centrifughe dei mulini planetari a sfere consentono di ottenere un'alta polverizzazione in tempi brevi.



Fig.3.3 Le componenti principali giara sfere e mulino planetario

3.2.3 Mulini attritori

Questa tipologia di mulini prevede l'utilizzo di un recipiente riempito di corpi macinanti e la polvere da macinare, i corpi macinanti vengono mossi dal movimento della girante che grazie ai bracci mette in rotazione sul proprio asse di un sistema di bracci di una girante che, ruotando forza le sfere a sfregare e urtare tra loro. Il moto dei corpi macinanti risulta quindi discontinuo e sussultorio mentre la sospensione viene spinta continuamente a muoversi attraverso una pompa, come si vede in fig.3.4.

A velocità troppo elevate le forze centrifughe spingono le sfere ad aderire alle pareti del sistema, inibendo la macinazione. La girante quindi muovendosi permette ai corpi macinanti di applicare sforzi sulle polveri causandone la macinazione che sarà causata dall'impatto delle sfere tra i loro, delle sfere con le pareti del recipiente che le contiene e delle sfere sui bracci delle giranti.

Un'attritore permette di processare quantità di polveri molto grandi, da 0,5 fino a 40 Kg allo stesso tempo. Attritori commerciali vengono forniti sul mercato dalla Union Process, Akron, con la possibilità di avere recipienti e corpi macinanti di diversa natura chimica.

La peculiarità di questo sistema di macinazione riguarda la possibilità di processare una quantità notevole di polvere, mentre rispetto ad altri sistemi non permette di conferire sforzi tanto elevati quanto altri sistemi di macinazione.

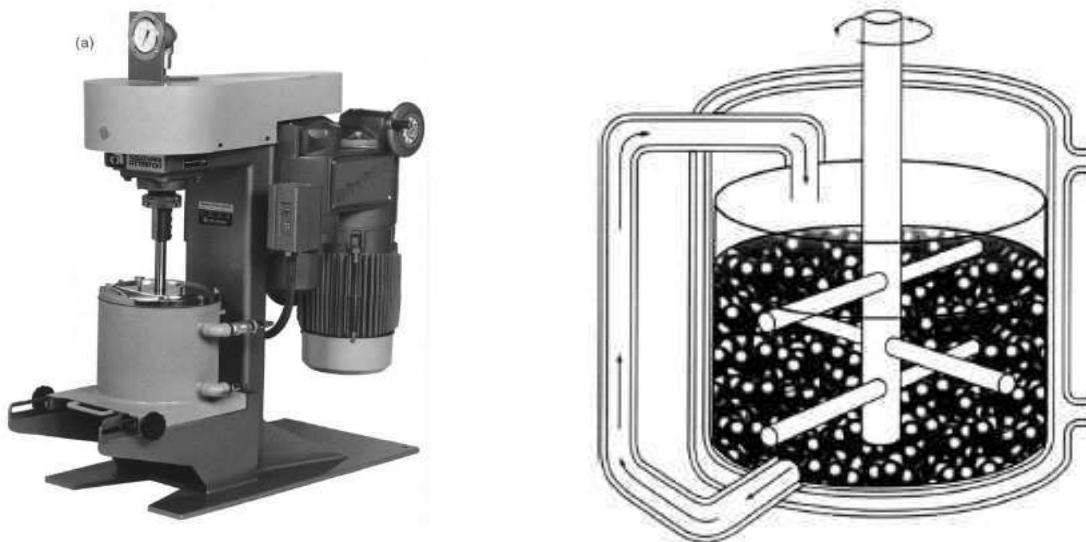


Fig 3.4 Immagine di un comune attritore e del suo meccanismo di funzionamento.

3.3 Variabili di processo

La macinazione meccanica un processo molto complicato, che richiede l'ottimizzazione di un numero di variabili molto elevato per riuscire ad ottenere la granulometria e la fase/microstruttura desiderata. Alcuni dei parametri che risultano essere fondamentali per il controllo del processo sono elencati qui di seguito:

- ⊙ Tipologia di mulino impiegato
- ⊙ Materiale impiegato come contenitore
- ⊙ Velocità di macinazione
- ⊙ Tempo di macinazione
- ⊙ Materiale, dimensione e distribuzione dei corpi macinanti
- ⊙ Rapporto tra polvere e corpi macinanti
- ⊙ Grado di riempimento del sistema
- ⊙ Atmosfera di contorno alla macinazione
- ⊙ L'utilizzo di agenti surfattanti
- ⊙ Temperatura di macinazione

Queste variabili non sono totalmente indipendenti tra di loro, infatti per una *macinazione ottimizzata* devo considerare che per una certa quantità, i corpi macinanti utilizzati, il grado di riempimento e il tempo di macinazione non sono triviali e prevedono dei rapporti prefissati.

Per quanto riguarda i sistemi precedentemente visti possiamo dire che sono sistemi che si prestano bene sia a operazioni di macinazione che di alligazione meccanica.

Si utilizzerà preferibilmente mulini planetari e attritori quando le quantità di cui si vuole ottenere comminazione sono superiori a quanto riesce a produrre con un mulino a scuotimento, sistema che però risulta essere il più energetico. Nel momento in cui l'obiettivo sia quello della dimensione e distribuzione finale della polvere, l'erosione dei corpi macinanti può portare a fenomeni di microalligazione, mentre nelle polveri dure comunque può trasformarsi in inquinante macinanti potrebbe risultare essere fonte di inquinamento.

Di seguito si analizzano i parametri più importanti del processo di macinazione

3.3.1 Materiale impiegato come contenitore

Come regola generale il materiale di cui è costituito il contenitore dovrebbe essere sufficientemente duro e resistente da sopportare l'usura sia dei mezzi macinanti sia della polvere da macinare. Se questa condizione non si verifica, la polvere dopo la macinazione risulta contaminata da parte del materiale che costituisce la giara.

Spesso la giara è costituita dallo stesso materiale dei mezzi macinanti.

D'altra parte se i due materiali sono gli stessi e l'inquinamento potrebbe non essere così importante se non fosse che le energie in gioco modificano intimamente polveri e inquinante dalla loro natura precedente.

I materiali principalmente usati sono composti da acciaio temprato, acciaio indurito al cromo, acciaio inossidabile, acciaio alligato con carburi di tungsteno, carburo di tungsteno e cobalto, acciaio da cuscinetto, ossido di zirconio stabilizzato con yttria, magnesia o ceria, leghe di titanio, allumina, agata, carburo e nitruro di silicio.

3.3.2 Velocità di macinazione

È facile immaginare che più si aumenta la velocità di processo, maggiore sarà l'energia ceduta alla polvere, considerando naturalmente il limite strutturale legato al sistema di macinazione stesso.

Infatti sopra un certo limite di velocità, definibile come critico ogni sistema presenta un comportamento non corretto, facendo ad esempio aderire le sfere alle pareti senza eseguire i necessari impatti che consentono ai corpi macinanti di esercitare la forza aggiuntiva caratteristica del sistema.

Quindi la velocità massima di esercizio deve poter essere appena inferiore a quella critica, così da permettere ai sistemi macinanti di esercitare la massima forza possibile durante le collisioni.

Un'altra limitazione della velocità di esercizio è che velocità elevate si traducono in elevate temperature. Questo può essere desiderabile quando temperature elevate servono a favorire la diffusione e l'omogeneizzazione di due o più polveri diverse, ad esempio tra due fasi reagenti inserite.

Lo strain e la temperatura potrebbero attivare fenomeni di ricristallizzazione dinamica. attraverso l'urto dei mezzi macinanti diminuisca all'aumentare dell'intensità della macinazione.

3.3.3 Tempo di macinazione

Il tempo di macinazione risulta essere uno dei parametri più importanti per ottenere la di granulometria desiderata. Esso dipende dalle caratteristiche delle polveri iniziali, dall'intensità della macinazione, dal tipo di macinazione, dal rapporto polvere corpi macinanti, dal rapporto in peso corpi macinanti polvere e dalla temperatura di macinazione che si va ad ottenere.

Bisogna tenere sempre in debita considerazione che coll'aumentare dei tempi, si ottiene si,una più fine comminuzione, ma un maggior livello di inquinamento.

3.3.4 Corpi macinanti

I materiali di cui sono comunemente composti i corpi macinanti, di forma sferica sono scelti in base alla polvere che si deve macinare. E' buona regola quindi scegliere corpi macinanti con durezza paragonabile o superiore da macinare anzi maggiore sarà la durezza del corpo macinante rispetto alla polvere, minore sarà il consumo e quindi l'inquinamento portato dall'abrasione dei mezzi.

Vuole essere buona regola anche il non utilizzare corpi macinanti diversi come proprietà meccaniche e tribologiche rispetto alla giara, in modo da non determinare un sistema che preveda La migliore condizione e quella in cui mezzi macinanti e giara siano costituiti dalla stesso materiale ed entrambi con caratteristiche meccaniche e tribologiche superiori a quelle della polvere da macinare.

Si possono quindi usare mezzi macinanti composti dai diversi acciai presenti sul mercato quali, acciai da trattamento termico, acciai da utensili, acciai al cromo o da cuscinetti, acciai inox e corpi in WC-Co.

Per le macinazioni delle polveri ceramiche che richiedono di minimizzare l'inquinamento si prevede l'utilizzo di corpi macinanti in ossido di zirconio stabilizzato con yttria, magnesio o ceria, ossidi di titanio, allumina, agata, carburo e nitrato di silicio, che siano il più vicine possibili alla natura chimica della polvere da macinare.

Infatti l'aliquota di energia ceduta con l'urto alla polvere per l'atto della macinazione questi sistemi l'energia delle masse in gioco discrimina l'aliquota di energia ceduta con l'urto alla polvere per l'atto della comminuzione deve essere tenuta il più alta possibile.

I metalli pesanti in questo ruolo sono i più competitivi.

Particolare attenzione si deve dare anche alle dimensioni dei mezzi, infatti il risultato della scelta di un corpo macinante di dimensioni maggiore implica la cessione di quote di energia via via maggiori all'aumentare delle dimensioni dei mezzi, sia per quanto riguarda la quantità di moto sia per quanto riguarda la superficie di contatto. Si è dimostrato che l'utilizzo di corpi macinanti di diverse dimensioni possa aumentare l'effetto della macinazione infatti, negli stadi iniziali la polvere tende a rivestire la superficie delle sfere quindi la diminuzione del raggio delle sfere porta ad avere più superficie a disposizione per formare questo rivestimento di polvere. L'adesione della polvere alla superficie dei mezzi macinanti meccanismo che da una parte minimizza l'usura degli stessi da parte della polvere e quindi l'inquinamento d'altra parte l'adesione causa una disomogeneità nella macinazione legata al fatto che l'energia sarà ceduta preferenzialmente alla polvere che si trova a ridosso della superficie delle sfere macinanti. Sarà quindi necessario determinare la dimensione, o la distribuzione di questo fenomeno di adesione che si rispecchia nella polvere finale in una eterogeneità legata al fatto che l'energia sarà ceduta preferenzialmente alla polvere che si trova a ridosso della superficie delle sfere. Sarà quindi necessario determinare la dimensione, o la distribuzione di dimensioni più efficienti che portino ad ottenere alla macinazione una distribuzione della polvere più omogenea. Questo effetto si riduce in minima parte mediante l'utilizzo di sfere di diversa dimensione anche se bisognerà accettare il compromesso che la traiettoria dei corpi macinanti perderà di effetto a causa della randomizzazione del movimento.

3.3.5 Caricamento del sistema

Il caricamento del sistema di macinazione, in genere espresso come rapporto Ball-to-Powder (BTP) oppure come charge ratio (CR), è una variabile fondamentale nel processo di macinazione.

Nelle diverse ricerche eseguite in questo ambito sono stati utilizzati rapporti BTP che variano da 1:1 fino a 220:1, questi rapporti variano moltissimo in base al sistema di macinazione utilizzato.

Generalmente il BTP per sistemi di macinazione SPEX Certiprep e mulini planetari si aggira attorno ai 10:1, mentre per sistemi come gli attritori dove si hanno capacità superiori, il rapporto BTP è molto superiore da 50:1 fino a 100:1.

Il rapporto BTP oltre a discriminare la quantità massima di polvere da macinare è anche un indicatore del tempo necessario per ottenere la voluta comminazione, più alto è il BTP minore sarà il tempo necessario per lo stesso grado di macinazione.

BTP elevati, a causa di una quantità di sfere maggiore in proporzione rispetto alla polvere comportano un aumento del numero di collisioni per unità di tempo e di conseguenza un'aumento dell'energia trasferita alla polvere portando quindi ad avere un guadagno in riduzione dei tempi di macinazione.

3.3.6 Aggregazione e agglomerazione polveri ed azione agenti surfattanti

Nel corso di una macinazione, la riduzione della dimensione media delle polveri, porta ad un aumento di superficie specifica.

Quello che risulta essere impossibile da prevedere è la relazione tra l'energia conferita alle polveri con la macinazione e l'aumento della superficie specifica. Così come la graduale diminuzione della dimensione media delle polveri è un'evidenza osservabile sperimentalmente, è altrettanto vero che raggiunta una certa dimensione media e quindi un relativo grado di dispersione, se si continuerà a fornire energia, essa andrà dissipata sulla polvere per ridurre la distribuzione e restringere la campana di distribuzione delle dimensioni. Con il procedere della macinazione la diminuzione della dimensione media aumenta le interazioni tra le particelle sospese, aumentando progressivamente l'energia dissipata per la disagglomerazione. Questa aliquota di energia dissipata risulta essere tanto maggiore quanto più avanti nel tempo si spinge la macinazione, risultando essere quindi un lavoro dissipato dal sistema e non un reale lavoro espresso per l'aumento della superficie specifica.

Si potrà quindi esprimere il procedere della macinazione mediante tre stadi diversi a seconda dell'ottenimento di specifici gradi di dispersione delle polveri. Il grado di dispersione dipenderà quindi strettamente dal grado di agglomerazione permesso dalla dimensione e forma specifica della polvere, il primo di questi tre stadi è definito stadio di Rittinger (a) stadio in cui le interazioni tra le particelle sono praticamente nulle e l'energia ceduta alla polvere risulta essere approssimativamente proporzionale alla formazione di nuova superficie.

Il secondo stadio (b), definito stadio d'aggregazione, in questo stadio la formazione di nuova superficie non risulta essere proporzionale all'energia formata, in quanto possiamo verificare che tra le particelle si manifestano interazioni che portano ad aggregazione spontanea.

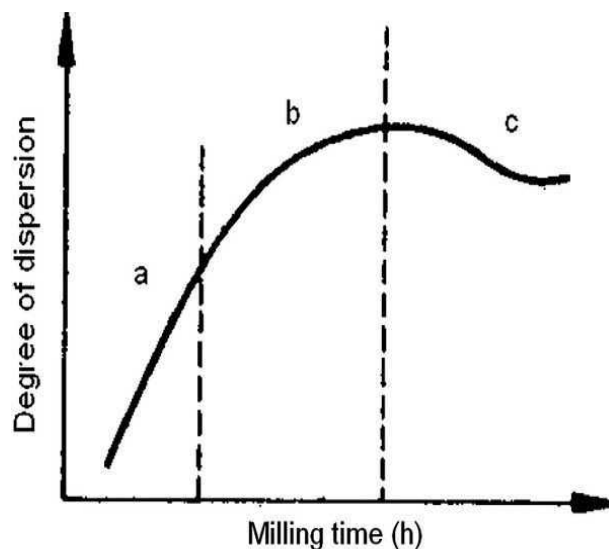


Fig 3.4 Grafico andamento dispersione sul tempo di macinazione

A questo punto la macinazione non può dirsi completata, infatti si verifica che il grado di dispersione tende comunque a crescere significativamente. Le particelle possono aderire tra di loro, questa interazione mutua non genera comunque evidenti modifiche strutturali, ma sono conseguenza di interazioni di forze di Van der Waals di magnitudo $0,01-4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Questi aggregati possono essere facilmente dissolti per mezzo di leggero intervento meccanico. Nel terzo e ultimo stadio si presenta un'inversione della riduzione del grado di dispersione, fino a quando oltre punto dove abbiamo una tendenza asintotica del grado di dispersione, a causa dell'interazione maggiore tra le particelle (agglomerazione).

In questo momento le interazioni tra le particelle risultano essere maggiori rispetto ai passaggi precedenti e la ridispersione delle particelle risulterà più difficile.

In questa fase si può manifestare anche la comparsa di legami chimici forti e reazioni mecano-chimiche con cambi relativi di struttura delle particelle comminute.

I possibili meccanismi che si possono presentare in questo stadio possono essere divisi in 5 reazioni: [Opockzy 1977]

- 1) Legami forti
- 2) Forze di interazione interfacciali e di pressione capillare alla superficie con fluido a contatto
- 3) Forze di adesione/coesione tra le superficie non a contatto col disperdente
- 4) Forze di attrazione tra particelle solide
- 5) Forze d'incastro meccanico tra le particelle

Questa classificazione esaspera le reali condizioni, difficilmente verificabili, mentre una classificazione più recente che possono principalmente essere divise in due classi principali. Questa distinzione prevede di differenziare le due classi a seconda che il legame sia di natura chimica o di natura fisica. [Pietsch 1972, 1984].

Ad ogni modo la caratteristica più importante nelle diverse forme di aggregazione risulta essere la resistenza meccanica degli agglomerati.

Rumpf [1962] definisce questa resistenza come la forza di tensione necessaria a dividere gli agglomerati nella sezione maggiore.

Con molta probabilità il cedimento dell'agglomerato avviene quando il carico imposto supera il valore più alto sopportabile dall'aggregato nella particolare condizione di aggregazione.

Nel grafico in fig. (3,5) possiamo vedere l'intensità delle forze che dobbiamo esercitare negli agglomerati di diversa natura possibile, in funzione della dimensione del particolato.

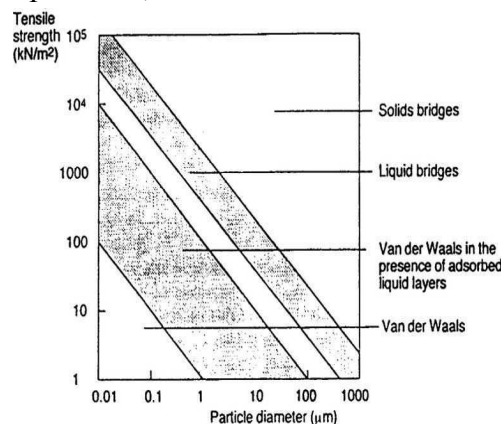


Fig.3.5 Tensione di rottura degli agglomerati di differente diametro

Dal grafico in figura possiamo apprezzare come le forze di Van der Waals diventino importanti solo dopo il raggiungimento di una certa dimensione, ad esempio per particelle al di sotto di $1\mu\text{m}$. Mentre la situazione peggiore ottenibile con una macinazione si ha quando le polveri che vogliamo ottenere, si legano chimicamente dopo aver passato il limite del μm , infatti tale situazione risulterà essere una situazione di non ritorno.

I legami che agiscono tra atomi e molecole senza scambio di elettroni agiscono tra particelle interposte a lungo raggio d'interazione (forze coulombiane- elettrostatiche e di Van der Waals), a differenza di legami definitivi come forze d'attrazione a breve raggio (legami chimici forti e ad idrogeno). Verifiche empiriche hanno dimostrato che la maggior parte dei legami espressi nelle interazioni tra particelle comminute risultano essere del primo tipo. [Juh'asz and Opoczky 1990]

3.3.7 Surfattanti

In letteratura possiamo trovare moltissime espressioni per definire una sostanza che preferenzialmente viene adsorbita da un'interfaccia per prevenire l'aggregazione spontanea e stabilizzare sospensioni colloidali di nanoparticelle.

Sono infatti definite surfattanti, agenti attivi di superficie, PCA agenti di controllo del processo e lubrificanti sono tra i più utilizzati.

L'azione dei surfattanti può essere esplicitata per mezzo di forze di natura elettrostatica (sostanze inorganiche) oppure attraverso meccanismi di natura termodinamica, più comunemente definita stabilizzazione sterica.

La stabilizzazione sterica la si ottiene rivestendo le particelle con uno strato di sostanze che se immerse in un opportuno mezzo disperdente promuovono la stabilizzazione delle particelle impedendone la mutua vicinanza attraverso una barriera che diminuisce l'attrazione meccanicamente.

La "forma" del surfattante risulta giocare un ruolo fondamentale nella realizzazione della stabilizzazione, infatti se le molecole adese hanno una testa polare molto grande e una coda piccola tenderanno preferenzialmente a formare delle micelle.

La tendenza a disporsi in specifiche modalità dipende strettamente dalla forma chimica del surfattante e dalla sua interazione con il liquido utilizzato come disperdente e dalla quantità molecole presenti rispetto al liquido utilizzato, in figura[###] possiamo vedere le principali modalità di stabilizzazione sterica.

Un'altra possibilità di stabilizzare una sospensione prevede di utilizzare surfattanti che agiscono sulle superfici mediante l'assorbimento di ioni che interagendo con il liquido prevengono l'agglomerazione.

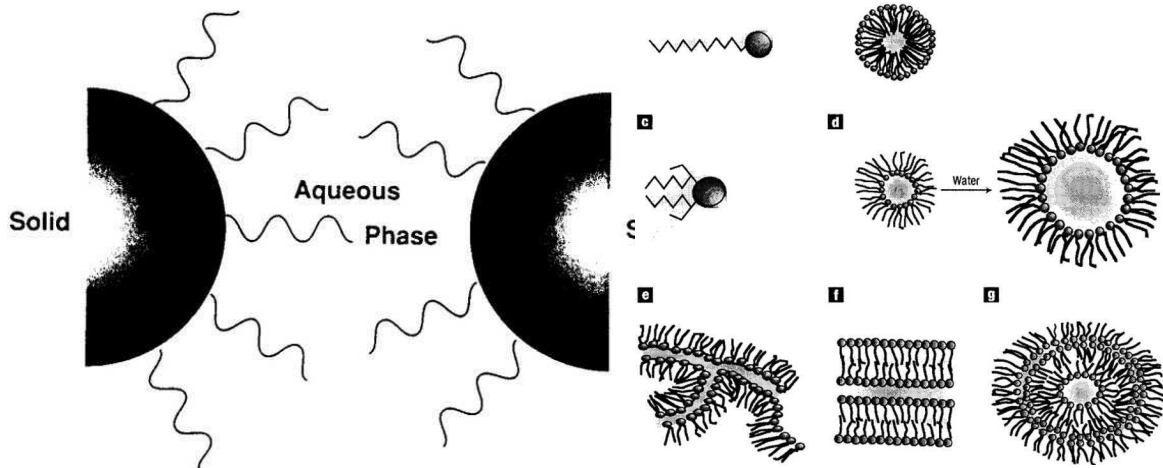


Fig.3.6 Rappresentazione schematica dei sistemi di stabilizzazione delle particelle sospese

La superficie del particolato deve poter quindi adsorbire gli ioni e permettere quindi la formazione del doppio strato elettrico, in modo da garantire l'equilibrio delle particelle con la soluzione preposta.

Questo comportamento di distribuzione delle cariche superficiali, garantite dall'inusuale comportamento dei surfattanti, quindi la generazione di interfasi, porta alla formazione di strutture di distribuzione nel solvente simili a quelle viste per la stabilizzazione.

Nella macinazione ad alte energie, l'aggiunta di surfattanti non supera 1-5 wt.% della carica totale di polvere, la natura e la quantità dipende dalla forma e dalle dimensioni finali nonché dal tipo e dalla purezza della polvere finale. L'uso massiccio di surfattante riduce la dimensione finale delle polveri, di 2-3 ordini di grandezza. L'applicazione di un surfattante polimerico richiede la considerazione di fattori molto diversi da caso in caso, essi devono abbastanza stabili da garantire il loro ancoraggio ed avere comportamento stabilizzante nel solvente utilizzato. Nel caso in cui si abbia la presenza di diverse fasi cristallografiche si è provato che l'uso di surfattanti diversi, ne aumenta la stabilità nella soluzione, questo ci dimostra che non esiste un surfattante universale, ma che la scelta di un agente stabilizzante richiede la profonda conoscenza della natura della polvere e il loro mutuo comportamento con solvente e surfattante. In questa area di ricerca è stata portata particolare attenzione, infatti numerosi sono gli articoli in letteratura.

Si è visto tendenzialmente l'aggiunta di surfattanti si possa interpretare fondamentalmente con l'avvento di diversi meccanismi.

Il primo e più importante, di questi meccanismi è detto “*effetto Rebinder*”, che in accordo con le teorie già note sul comportamento dei surfattanti, prevede che siano le proprietà degli aggregati a subire un abbassamento delle caratteristiche meccaniche, facilitando quindi la loro ridispersione. In base quindi alla teoria di Griffith sulla meccanica della frattura, siano molecole e ioni, dei surfattanti ad introdurre negli aggregati cricche, impropriamente definibili tali, meglio sarebbe definirli punti deboli nell'interfase di ancoraggio.

Il concetto di “*effetto Rebinder*” comprende quindi un complesso sistema di fenomeni che promuovono la rottura degli aggregati in soluzione durante la macinazione spinta.

CAPITOLO 4

Tecniche di analisi e metodologie di prova

4.1 Metodologia di caratterizzazione microstrutturale

La microstruttura può essere definita come l'insieme delle caratteristiche composizionali, cristallografiche, morfologiche, tessiturali dei componenti che costituiscono un materiale.

Studiare la microstruttura vuol dire quindi analizzare la composizione chimica, le fasi cristallografiche, la quantità, la distribuzione dimensionale e spaziale, le dimensioni medie dei grani, delle fasi a bordo grano e dei vari difetti presenti nel materiale.

Le tecniche analitiche principalmente utilizzate sono la microscopia elettronica a scansione (SEM), la diffrattometria a raggi X.

4.1.1 Principi teorici della microscopia elettronica a scansione

L'elemento indagante è un fascio elettronico opportunamente collimato sul campione in esame ed ottenuto mediante una serie di elementi contenuti all'interno di una colonna elettro-ottica.

Il primo elemento della colonna è rappresentato dal cannone elettronico in cui un filamento di tungsteno, sottoposto a temperature di 2500-3000 °K per mezzo di un circuito alimentatore, emette elettroni per effetto termoionico.

Il filamento racchiuso dentro un cilindro, detto di Wehnelt, polarizzato negativamente in modo che funga da catodo rispetto ad un anodo posto sotto di esso;

entrambi sono forati in modo che il fascio elettronico, una volta concentrato in un punto detto di *crossover*, venga poi sparato in direzione del campione a seconda della tensione impostata tra i due elettrodi. Il resto della colonna contiene una sequenza di diaframmi e lenti magnetiche che collimano il fascio con intensità e diametro desiderati sul campione, e una serie di bobine di scansione, per deflettere il fascio elettronico lungo linee parallele equidistanti, in modo da ricoprire tutta l'area da scansionare.

Tutta la colonna viene tenuta sotto vuoto spinto di almeno 10^{-5} torr, sia per aumentare il cammino libero medio degli elettroni e favorire la collimazione in un fascio stretto sia per evitare che il filamento bruci.

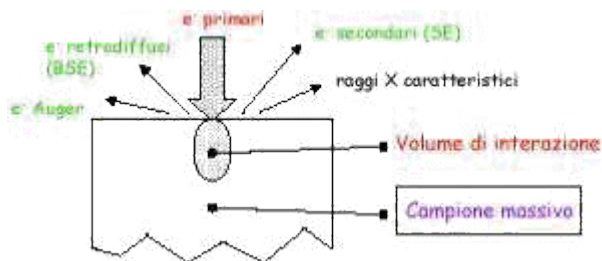


Fig 4.1 Schema interazione fascio e^- con superficie materiale

3.1.2 FEG-SEM Sigma Zeiss

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo FEG-SEM Zeiss-Sigma è dotato di una sorgente Schottky ad emissione di campo. Questo tipo di sorgente permette di ottenere maggiore brillantezza (intesa come densità di corrente per unità di angolo solido) e una migliore coerenza temporale e spaziale. Si è detto che gli elettroni possono venire prodotti facilmente per emissione termoionica da un filamento caldo e quindi vengono estratti, foccheggiati ed accelerati all'energia desiderata. L'emissione per effetto di campo dei microscopi FEG-SEM, costituisce un'alternativa vantaggiosa: l'emissione è dovuta alla capacità di estrazione di elettroni da parte di campi elettrici intensi e permette di ottenere brillantezza fino a cento volte maggiore rispetto a quella di un microscopio SEM.

In tabella si riportano le caratteristiche delle sorgenti emittenti il fascio elettronico dei due microscopi.

Tabella 1. Caratteristiche delle sorgenti emittenti il fascio elettronico di SEM a sorgente termoionica e SEM ad emissione di campo.

Emettitore	Vita media (h)	Dimensioni sorgente	Brillantezza a 25KV
W (termoionico 4.5 eV)	60-100	100 μm	1 $\text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$
W (emissione di campo)	300-1000	<10 nm	100-1000 $\text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$

Inoltre, il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo FEG-SEM Zeiss-Sigma ha reso possibile sfruttare anche l'informazione di un altro tipo di elettroni, oltre ai già descritti elettroni secondari e retrodiffusi (caratteristica specifica della macchina in uso).

Il SEM FEG Zeiss-Sigma permette infatti di raccogliere elettroni che penetrano ancora meno in profondità degli elettroni secondari, poiché generati in corrispondenza o in prossimità del punto di impatto del fascio primario elettroni; questi elettroni, detti Inlens, forniscono la mappatura effettiva della superficie del campione.

Il segnale prodotto dal campione viene rilevato da uno scintillatore, amplificato da un fotomoltiplicatore ed in seguito elaborato; sono presenti anche sistemi di pulizia del segnale e di eliminazione di fenomeni di aberrazione ottica.

Gli elettroni espulsi vengono accelerati in una direzione applicando una differenza di potenziale. Successivamente il fascio passa attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche che hanno il compito di focalizzare il fascio riducendone la dimensione fino all'ordine dei nanometri. Il fascio di elettroni (fascio primario) che colpisce il campione provoca l'emissione dal campione di:

- Ⓟ Elettroni retro-diffusi (*backscattered*): elettroni appartenenti al fascio primario che subiscono una collisione elastica all'interno del materiale e vengono riflessi all'esterno con un'energia prossima a quella iniziale.
- Ⓟ Elettroni secondari: elettroni appartenenti al campione che vengono espulsi in seguito all'eccitazione provocata dagli elettroni del fascio primario.
- Ⓟ Emissione di raggi X caratteristici del campione, stimolati dagli elettroni primari: l'elettrone incidente penetra nei livelli profondi dell'atomo e scalza un elettrone lasciando così l'atomo in uno stato eccitato. Successivamente l'atomo si diseccita, ovvero un elettrone appartenente ad un livello più esterno transisce e va ad occupare lo stato energetico disponibile più interno. La transizione è accompagnata dall'emissione di un fotone X, la cui energia è uguale alla differenza di energia tra i livelli energetici interessati.

⌚ Emissione di elettroni *auger*: talvolta accade che invece di avere emissione di raggi-X, l'energia venga utilizzata per liberare un elettrone di un'orbita superiore. Tale elettrone è chiamato *auger*.

Il volume d'interazione della sonda con la superficie del campione è mostrata in figura 4.2.

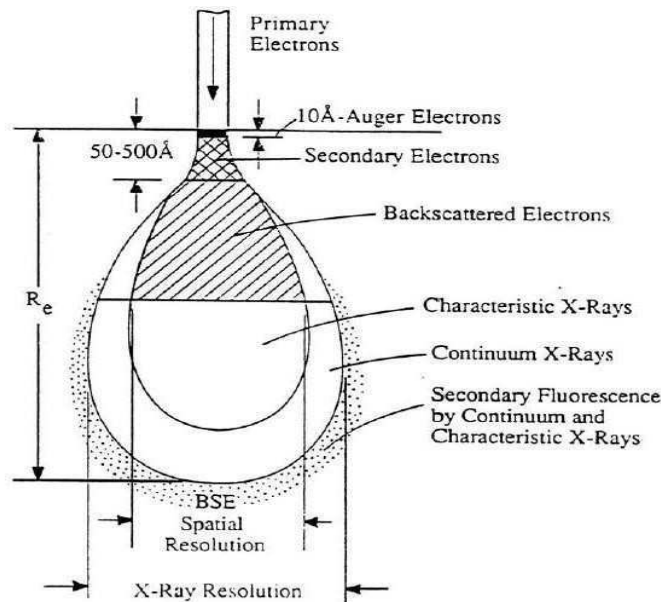


Figura 4.1 Interazione fascio primario con la superficie del campione.

La sonda si allarga all'interno del campione e il volume di interazione aumenta all'aumentare dell'energia degli elettroni incidenti assumendo la tipica forma a “pera”.

Le risposte emesse dal campione provengono da regioni di dimensione e profondità diverse:

- Gli elettroni secondari provengono da una regione estremamente superficiale e dunque abbastanza ristretta, il che comporta una buona risoluzione. Il motivo sta nel fatto che gli elettroni secondari prodotti hanno un'energia abbastanza modesta (~ 50 eV), nel tragitto verso la superficie perdono parte di questa energia essendo coinvolti in processi anelastici e quindi solamente quelli più prossimi alla superficie riescono effettivamente ad essere emessi. Per questo motivo la rivelazione di elettroni secondari fornisce informazioni morfologiche.

- Gli elettroni retrodiffusi essendo elettroni del fascio primario che vengono riflessi con processi elastici, hanno un'energia prossima a quella del fascio ($\sim 1-40$ keV). Si può concludere che la regione di provenienza all'interno della “pera” è più estesa di quella dei secondari, pertanto l'indicazione morfologica è meno precisa.

- I raggi X emessi dal campione possono provenire da un qualunque punto della “pera” perché dopo essere stati generati interagiscono poco nella risalita verso la superficie, essendo la lunghezza d’onda associata ai fononi molto più lunga.

L’ultima parte del SEM è quindi dedicata alla raccolta dei segnali mediante rilevatori di diverso tipo: scintillatori per gli elettroni e rilevatori a stato solido per i raggi-X. Gli elettroni che fuoriescono dal campione possono essere principalmente secondari o retrodiffusi dunque sono necessari due rilevatori che siano in grado di rilevarli e discriminarli.

I più utilizzati sono:

- Rivelatore di Everhart-Thornley per gli elettroni secondari: gli elettroni che fuoriescono dal campione hanno energie troppo piccole per la rivelazione degli elettroni, per questo è necessario accelerare gli elettroni secondari fino ad una energia di qualche keV. Il rivelatore è costituito da un materiale scintillante che viene portato ad un certo potenziale positivo (10 kV) rispetto al campione che si trova a terra. Gli elettroni accelerati verso lo scintillatore lo irraggiano e ne provocano l’emissione di luce, misurando l’emissione di luce indotta dagli elettroni si risale al numero di elettroni secondari.

- Rivelatore a semiconduttore per gli elettroni retrodiffusi: il rivelatore è costituito da sottili wafer a cui si può dare una qualunque forma. Gli elettroni che devono essere rivelati vanno ad interagire all’interno del semiconduttore e producono delle coppie elettrone-lacuna.

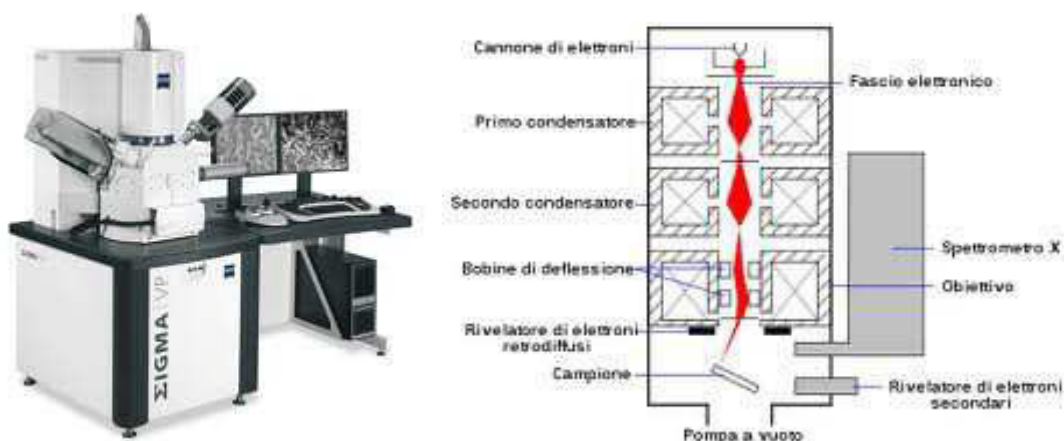


Fig 4.2 A sinistra lo schema della disposizione di bobine e deflettori nel cammino degli elettroni a destra un'esempio di impianto per la microscopia a scansione.

La produzione di queste cariche all'interno del bulk del dispositivo genera una carica indotta agli elettrodi e dunque una corrente.

Dalla misura della corrente è possibile risalire all'energia e al numero di particelle che hanno interagito.

Conoscere l'energia dei raggi X caratteristici significa conoscere le differenze tra i livelli atomici della sostanza che li emette e quindi significa conoscere gli elementi che la compongono.

Le principali tecniche utilizzate per l'analisi del segnale sono due:

- WDS: *wavelength-dispersive spectrometer*
- EDS: *energy-dispersive spectrometer*

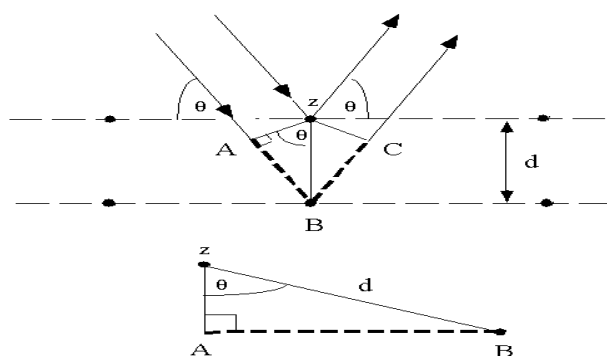
Nella tecnica WDS i raggi X vengono prima monocromatizzati per mezzo di un reticolo di diffrazione e poi rivelati per mezzo di una camera a ionizzazione. Invece nella tecnica EDS i raggi X vengono direttamente rivelati da un rivelatore a semiconduttore che è in grado di distinguere l'energia dei fotoni.

Nell'analisi del SEM si usa comunemente lo spettrometro a dispersione di energia.

Durante l'utilizzo del SEM possono essere variati alcuni parametri per cercare di ottenere la migliore immagine possibile del campione. In particolare i più importanti sono la corrente di sonda e l'energia degli elettroni. La corrente di sonda è la corrente incidente sul campione, essa può variare all'interno dell'intervallo $1\text{ pA} - 1\mu\text{A}$; questo parametro influenza la risoluzione dell'immagine, in particolare la risoluzione cresce al diminuire della corrente di sonda. Bisogna ricordare che la corrente elettronica può causare una polarizzazione del materiale, inoltre correnti troppo elevate possono causare il danneggiamento del campione. L'energia del fascio incidente ha un intervallo di variabilità $0.3\text{keV}-30\text{keV}$. All'aumentare dell'energia degli elettroni aumenta la profondità di penetrazione del fascio, aumentando l'estensione della regione di provenienza del segnale la risoluzione diminuisce.

Durante l'utilizzo dentro la colonna deve essere garantito un adeguato livello di vuoto ($10^{-4}-10^{-5}$ mbar) per diverse ragioni. Una sorgente di elettroni non può trovarsi all'aria aperta altrimenti verrebbe presto contaminata (scaldando un filo di tungsteno in aria questo si ossida e si brucia immediatamente); inoltre gli stessi elettroni prodotti si troverebbero ad interagire con le particelle di aria invece che con il campione e il fascio elettronico risulterebbe instabile.

Un'evoluzione della microscopia elettronica a scansione è il microscopio ESEM (*environmental scanning electron microscope*), che consente di superare il vincolo imposto dalla necessità di operare in condizioni di vuoto elevato. Il diverso funzionamento si basa sull'esistenza di una colonna che può lavorare oltre che in modalità convenzionale (vuoto elevato in tutta la colonna) anche in modalità controllata di vuoto differenziale, elevato nella zona della colonna vera e propria (zona filamento e zona lenti) e decisamente più basso nella camera dove viene posto il campione, pur mantenendo la risoluzione del SEM convenzionale. In concomitanza è stata sviluppata una tipologia di rivelatori che possono operare in presenza di gas (vapore d'acqua) all'interno della camera. In questo modo abbiamo diversi vantaggi, il primo è la neutralizzazione di cariche in eccesso dalla superficie del campione, che altrimenti creerebbero un campo elettrostatico sul campione impedendone l'osservazione, e quindi la possibilità di osservare i campioni anche isolanti senza dover rendere conduttiva la loro superficie. In secondo luogo la possibilità di osservare campioni che in alto vuoto potrebbero degasare. Il caso limite è operare con la camera a pressione atmosferica e osservare campioni biologici, come ad esempio cellule nel mezzo di coltura. La risoluzione del SEM dipende dalla dimensione del fascio elettronico, che dipende sia dalla lunghezza d'onda degli elettroni che dal sistema utilizzato per convogliare il raggio. La risoluzione è anche limitata dalla dimensione del volume di interazione. La dimensione del raggio e il volume di interazione sono maggiori rispetto alle distanze tra gli atomi, quindi la risoluzione non è tanto alta da distinguere i singoli atomi. Il SEM ha diversi vantaggi, tra cui la capacità di osservare un'area elevata del campione, l'abilità di effettuare un'analisi su campioni anche di spessori elevati, la varietà di modi analitici di operare per la misura della composizione e delle proprietà. A seconda dello strumento la risoluzione è compresa tra 1 nm e 20 nm.



Schema piani cristallini con parrametri di Bragg

4.1.3 Diffrattometria di Raggi-X

La diffrazione a raggi-X è una tecnica analitica non distruttiva che fornisce informazioni sulla struttura cristallografica, composizione chimica e proprietà fisica dei materiali. Si basa sull'osservazione della diffrazione di un raggio X che colpisce un campione in funzione dell'angolo incidente, della polarizzazione e della lunghezza d'onda o energia.⁴²

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda di circa 100 μm . Sono prodotti bombardando con elettroni ad alta energia un *target* metallico raffreddato (figura 4.3).

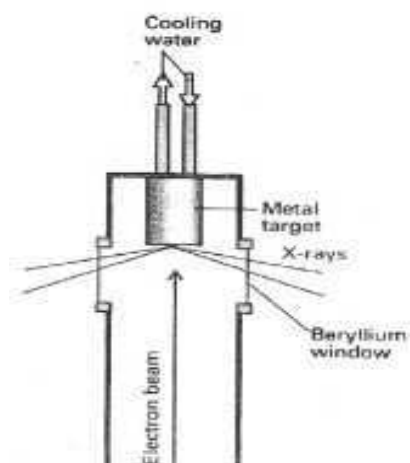


Figura 4.3 Rappresentazione schematica della generazione di raggi X.

Nel dispositivo sono presenti finestre di berillio trasparenti ai raggi X, grazie al basso numero di elettroni presenti in ogni atomo che ne riduce il coefficiente di assorbimento.

Gli elettroni rallentano quando colpiscono il metallo e generano una radiazione con un *range* continuo di lunghezze d'onda chiamato Bremsstrahlung.

Alcuni picchi K ad alta intensità sono sovrapposti allo spettro continuo (figura 4.6a). La dizione K indica che la radiazione deriva da una transizione in cui un elettrone ricade in una vacanza dello *shell* K ($n=1$).

Il processo di generazione dei raggi X è mostrato in figura 4.6b: un elettrone accelerato collide con un elettrone dello *shell* K e lo espelle; un altro elettrone (proveniente dallo *shell* L) ricade nella vacanza ed emette un fotone come eccesso di energia.

Un fascio monocromatico, ovvero in cui si sono selezionate con opportune tecniche solo le radiazioni caratteristiche, in particolare la $K\alpha$, viene fatto incidere sul campione di solito in rotazione e si registrano i fasci diffratti in funzione dell'angolo formato col fascio incidente.

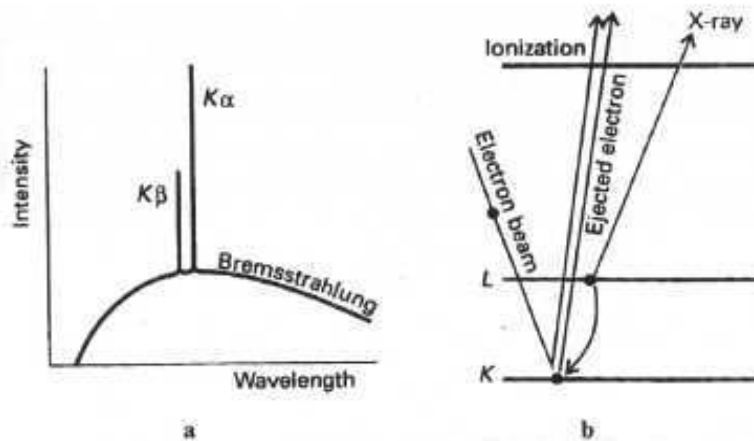


Figura 4.4 Spettro di emissione del metallo target (a) e processo di generazione dei raggi X (b).

Generalmente il metallo *target* utilizzato è il rame, la cui lunghezza d'onda caratteristica per la radiazione K è 1.5418 \AA , quando il fascio colpisce il campione la diffrazione avviene in tutte le orientazioni e viene raccolta mediante un detector, come un contatore Geiger (figura 4.5).

Lo studio del tipo di diffrazione prodotta da un cristallo porta alla definizione della separazione d tra i piani cristallografici. I piani cristallografici riflettono la radiazione incidente e si determina l'angolo per il quale si ha interferenza costruttiva (figura 4.6).

La differenza di cammino tra i due raggi è:

$$AB+BC = 2d\sin\theta$$

Quando $AB+BC=n\lambda$, con n intero, le onde riflesse sono in fase e interferiscono costruttivamente; ne consegue che si osserva una riflessione luminosa quando l'angolo soddisfa la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin \theta.$$

L'angolo θ è misurato dalla posizione del massimo di intensità e grazie al fatto che λ è dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche ed assume valori abbastanza elevati da consentire una buona risoluzione. Se si conoscono gli indici di Miller h, k, l del piano responsabile della riflessione si possono dedurre le dimensioni a, b, c della cella elementare dipendenti dal sistema cristallografico.

4,2 Analisi dimensionale delle polveri

Una polvere può essere caratterizzata con varie tecniche, che saranno brevemente descritte nel seguito:

- Setacciatura
- Metodi per sedimentazione:
 - Pipetta di Andreasen
 - Attenuazione raggi-x
- Metodo per diffrazione laser (secondo impostazione di Mie, Fraunhofer, Doppler)
- Metodo per analisi d'immagine
- Metodo elettroresistivo

4.2.1 Setacciatura

Con la tecnica della setacciatura, si classificano le particelle facendole passare attraverso setacci, disposti l'uno sopra l'altro, con maglie (generalmente ottenute da intrecci di fili metallici o foratura di fogli metallici) progressivamente più strette, come vediamo in figura 4.x .

I setacci vengono fatti vibrare con una combinazione di impulsi a bassa frequenza, per favorire la traslazione delle particelle sul setaccio, ad alta frequenza per aiutare il passaggio delle particelle attraverso le maglie.

La dimensione delle maglie determina quindi la sensibilità dello strumento infatti, questa tecnica può essere usata per particolati che vanno dalle dimensioni di 5-6 mm a 2 μm .



Fig. 4.6 Sistema di setacciatura a vibrazione (sx) e set di setacci calibrati (dx)

Il processo di setacciatura può avvenire a secco e ad umido, utilizzando un fluido che favorisca il passaggio delle particelle attraverso le maglie ed eviti l'aggregazione delle polveri.

Per rendere più efficace e veloce questa tecnica, si può usare anche un sistema di aspirazione che attragga le particelle ed il fluido verso il fondo del set di setacci.

4.2.2 Teoria e analisi dei metodi di misurazione granulometria per sedimentazione

4.2.2.1 La legge di Stokes

La legge di Stokes è basata sul fatto che quanto più il liquido è viscoso, tanto più è bassa la velocità di una sfera lasciata cadere liberamente in tale liquido. Ma una sfera che cade all'interno di un liquido solo per gravità, ad un certo istante del suo percorso acquista una velocità costante, e ciò si verifica quando la resistenza opposta dalla viscosità del liquido è esattamente bilanciata dalla spinta gravitazionale.

Possiamo descrivere questo movimento con l'equazione che segue:

$$m \cdot g - m_0 \cdot g - F_d = m_o \cdot \left(\frac{dv}{dt} \right) \quad (1)$$

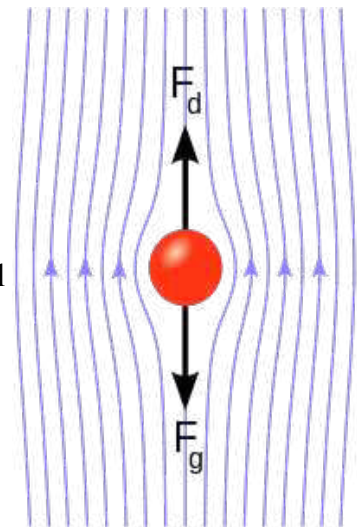


Fig 4.7 : Schema forze agenti su particella in sospensione

dove m è la massa della particella, mentre m_0 è la massa del liquido di volume equivalente di liquido rispetto alla particella, così g è la forza di gravità, F_d è la forza di trascinamento che si oppone alla forza di gravità, v la velocità della particelle e t il tempo.

Per particelle piccole quando la velocità diventa stabile il differenziale nella formula tenderà a zero.

Così l'equazione del moto per sfere di diametro D e densità ρ della particella e ρ_0 sarà:

$$F_d = \frac{\pi}{6} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot D^3 \quad (2)$$

L'analisi dimensionale ci mostra che il moto delle particelle attraverso un liquido è governata da due parametri adimensionali, il numero di Reynolds, R_e e C_d il coefficiente di trascinamento:

$$R_e = D \cdot v \cdot \frac{\rho_0}{\eta} \quad (3) \quad C_d = \frac{(F_d)}{[(A_p) \cdot (P_{din})]} = \frac{F_d}{\frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \frac{\rho_0 \cdot v^2}{2}} \quad (4)$$

dove η è la viscosità del mezzo disperdente, A_p l'area della sezione della particella P_{din} la pressione dinamica sulla particella.

La relazione tra questi due parametri, in condizioni di moto lineare, quindi a numeri di Reynolds bassi risulta essere empiricamente dimostrata uguale a :

$$C_d = \frac{24}{Re} \quad (5)$$

La combinazione delle equazioni (2) e (5) porta a definire rigorosamente l'equazione di Stokes:

$$D^2 = \frac{18 \cdot \nu \cdot \mu}{(\rho - \rho_0)} \cdot g$$

4.2.3 Pipetta di Andreasen

Con la pipetta di Andreasen, che possiamo vedere in figura 4.8 si possono misurare particelle delle dimensioni nel ordine dei 200-2 μm . I tempi richiesti da questa tecnica prevede tempi di processo molto lunghi e i punti ottenuti per la determinazione della curva granulometrica sono pochi, inoltre presenta problematiche relative all'orientamento delle particelle lamellari, che nel percorso il fluido attirati dalla forza di gravità se si allontanano troppo dalla forma sferica generano moti vorticosi che alzando il numero di Reynolds, impediscono una corretta misurazione delle proprietà di sedimentazione. La curva granulometrica si ottiene mediante misurazione indiretta del peso di polvere presente nei diversi eluiti prelevati volta per volta, considerando che ad ogni prelievo la quantità misurata avrà dimensione inferiore alla precedente. Così facendo è possibile costruire la curva di distribuzione granulometrica, misurazione che viene utilizzata per determinare la distribuzione della frazione residua di polvere che rimane sul piatto finale dal processo di setacciatura.

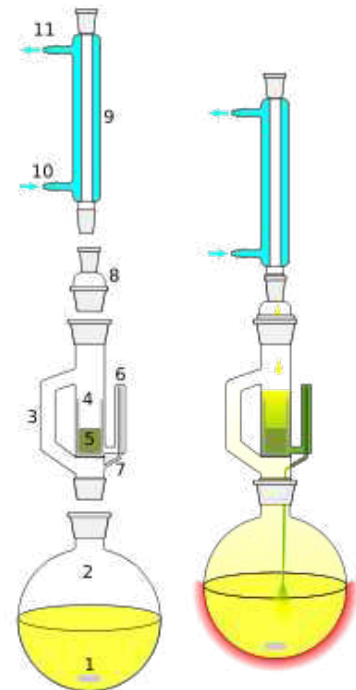


Fig. 4.8 Pipetta di Andreasen

4.2.3 Teoria della sedimentazione

La determinazione della curva granulometrica mediante l'analisi sedimentografica, si basa sulla misurazione della velocità di sedimentazione delle particelle che con moto laminare in un mezzo viscoso, si depositano per azione della sola forza di gravità.

Per particelle supposte sferiche possiamo correlare questa velocità direttamente alla dimensione delle particelle, secondo la legge di Stokes :

$$D=Kv^{1/2} \quad (6) \quad \text{dove} \quad K = \left[\frac{18 \cdot ((\rho_p - \rho_l) \cdot g)}{(18 \cdot \eta_l)} \right] \quad (7)$$

con **D** diametro delle particelle supposte sferiche, **v** è la velocità di sedimentazione all'equilibrio, così **ρ_p** la densità della particella, mentre **ρ_l** e **η_l** rispettivamente la densità e la viscosità del liquido utilizzato, **g** l'accelerazione di gravità.

In pratica, particelle perfettamente sferiche sono poco frequenti e per questo motivo attraverso la legge di Stokes, possiamo definire una dimensione equivalente di diametro. Attraverso questa approssimazione possiamo comunque determinare, la curva granulometrica del particolato.

La velocità di sedimentazione è possibile determinarla in due modi:

- Misurando la concentrazione delle particelle rimaste in sospensione, in funzione del tempo
- Misurando la quantità di sedimentato in funzione del tempo

Quest'ultimo approccio è matematicamente il meno efficace in quanto ci permette di avere meno dati rispetto all' primo e quindi una curva meno precisa.

4.3.2 Metodo per attenuazione dei raggi -x

Il metodo per attenuazione viene tradizionalmente attuato, ponendo la polvere immersa nel liquido disperdente, di note proprietà, in un apposito recipiente dotato di sistema di miscelazione meccanica dal quale viene prelevata la sospensione alla base e in mezzo al recipiente, in modo da poter dividere già dal inizio le particelle con un basso tasso di sedimentazione, più leggere prelevate in alto, da quelle più pesanti che hanno elevata velocità di sedimentazione, prelevate dal fondo del recipiente.

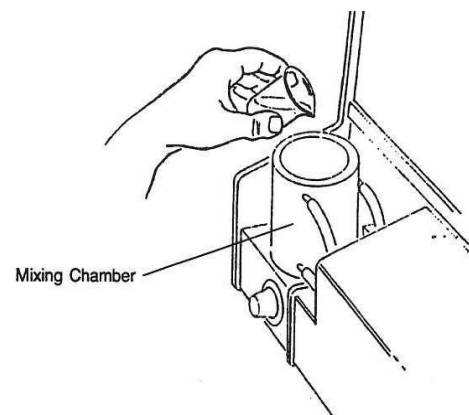


Fig. 4.9 Apparato di mescolamento e caricamento Sedigraph

Dalla camera di mescolamento la sospensione viene forzata nella cella di analisi. Il tempo viene misurato dal momento in cui inizia il periodo di sedimentazione, cioè una volta riempita la cella. In accordo con la legge di Stokes, una particelle di diametro D , si depositerà sul fondo dopo un tempo t , determinato dall'espressione seguente:

$$D = K \cdot \left(\frac{h}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Dove K è il coefficiente ottenuto dall'equazione (7). Di conseguenza, dopo un certo tempo t tutte le particelle di diametro superiore a D_i si saranno depositate ad una distanza h dalla superficie della sospensione.

Così se la concentrazione iniziale è detta C_0 (g/cm^3) dopo un tempo t_i la concentrazione sarà minore e definita C_i . Possiamo definire in questo modo il peso percentuale del materiale di diametro inferiore al diametro D_i , mediante l'equazione seguente:

$$P_i = 100 \cdot \left(\frac{C_i}{C_0}\right) \quad (9)$$

In questo modo determinando la concentrazione puntuale al tempo t_i , e di conseguenza il valore di P_i e D_i , possono venire calcolati e utilizzati per disegnare la curva di distribuzione granulometrica. Allo stesso modo utilizzando un fascio finissimo di raggi-x collimati per misurare le variazioni di concentrazione, in termini di intensità trasmessa attraverso la sospensione, è possibile risalire alla curva granulometrica.

Infatti è possibile riferirsi alla concentrazione e quindi al peso percentuale, misurandola attraverso la variazione di trasmittanza in seguito al tiltaggio della camera di sedimentazione, come vediamo in figura 4.X. La relazione che lega il peso percentuale alla trasmittanza potrà essere espressa nel modo seguente:

$$P = 100 \cdot \left(\frac{\ln T_i}{\ln T_0}\right)$$

dove T_i e T_0 , risultano essere rispettivamente la trasmittanza misurata, nel tempo i -esimo e la trasmittanza al momento di inizio raccolta dati.

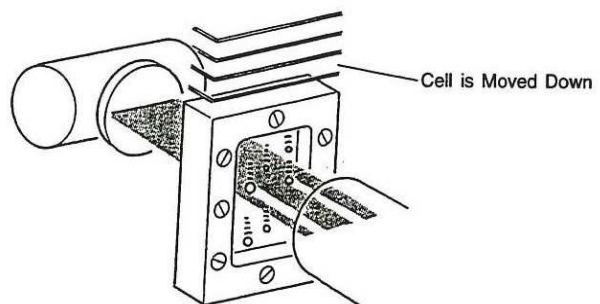


Fig. 4.10 Schema di funzionamento trasmissione e rilevazione fascio raggi-x

4.3.3 Tecniche per diffrazione di fascio di luce laser

Particelle di dimensione superiore alla lunghezza d'onda della luce laser (in genere laser He-Ne) poste lungo il cammino di un fascio collimato causano un fenomeno di diffrazione, noto come diffrazione di Fraunhofer, che dipende dalle dimensioni delle particelle.

L'intensità del raggio diffratto è proporzionale al quadrato del diametro mentre l'angolo di diffrazione è inversamente proporzionale al diametro.

Le particelle di polvere sono fatte "cadere" davanti alla sorgente laser, in genere all'interno di un liquido.

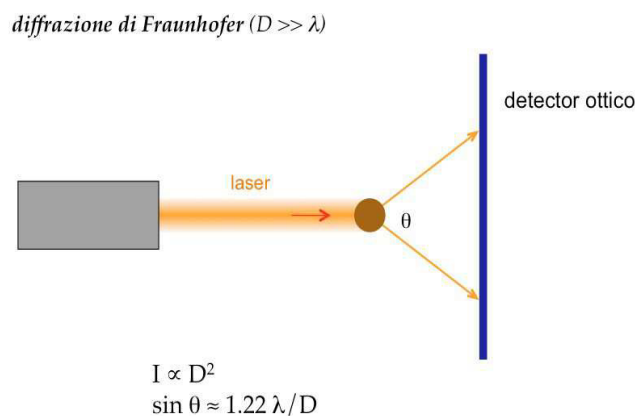


Fig. 4.10 Schema di funzionamento diffrattometro a laser (schema Fraunhofer)

4.3.4 Metodo elettroresistivo

In uno strumento simile a quello schematizzato in figura 4. 11, viene misurata la variazione di resistenza riferita ad una corrente elettrolitica che, lungo il suo percorso da un elettrodo all'altro, passa attraverso un orificio parzialmente ostruito dal passaggio di particelle della polvere da analizzare.

Ogni qualvolta una particella passa di fronte al foro, si ha un aumento della resistenza, che viene trasformato in un impulso di tensione facilmente misurabile. La frequenza e l'ampiezza degli impulsi forniscono rispettivamente il numero delle particelle e la loro dimensione.

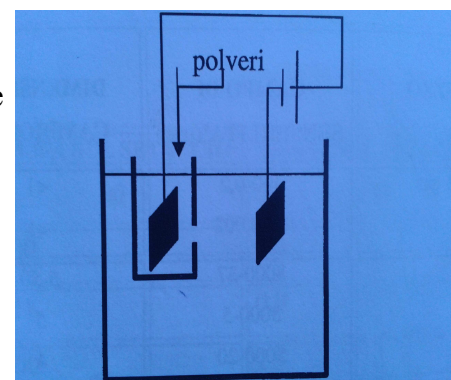


Fig 4.11 Schema funzionamento metodo elettroresistivo'

4.3.5 Metodo per analisi d'immagine

La polvere attaccata ad un nastro adesivo conduttivo, o semplicemente in una soluzione di etanolo, viene osservata al microscopio ottico o al microscopio elettronico a scansione.

L'immagine fotografica o digitale viene elaborata, mediante computer, grazie a software per l'analisi d'immagine. Per una statistica accettabile è necessario classificare almeno 500 particelle giacenti su un piano.

4.3 Caratterizzazione meccanica

I ceramici generalmente presentano una combinazione di elevata durezza, alta resistenza a compressione, elevato modulo elastico e bassa tenacità a frattura. Queste proprietà meccaniche sono tra i requisiti critici per valutare le performance del materiale in termini di possibili applicazioni. Viene qui fornita una descrizione dei modelli fenomenologici e dei metodi sperimentali di misura di durezza, tenacità, resistenza alla flessione e modulo di Young.

4.3.1 Durezza

Convenzionalmente la durezza è definita come [CEN ENV 843, 1992]:

“resistenza presentata da un materiale alla penetrazione da parte di un penetratore duro di geometria definita e caricato in maniera prescritta”.

La proprietà viene misurata eseguendo delle indentazioni sulla superficie liscia e lucidata. La durezza è influenzata da diversi fattori:

- ⊕ legami interatomici;
- ⊕ tipologia e quantità delle dislocazioni necessarie per la deformazione plastica;
- ⊕ parametri microstrutturali (dimensione media del grano, porosità, composizione).

La durezza non è una proprietà intrinseca del materiale, ma è piuttosto il risultato di una definita procedura di misura. In linea teorica la durezza è tanto maggiore quanto maggiore è la resistenza alla deformazione plastica, infatti solitamente dipende dallo sforzo di snervamento secondo la seguente relazione empirica⁴⁴:

Esistono metodi di misura dinamici e statici. Nel primo caso la durezza è calcolata sulla base del grafico carico-penetrazione che si ottiene forzando un penetratore con carichi crescenti; tuttavia il metodo non è standardizzato e richiede strumentazioni sofisticate. Il metodo statico classico per misurare la durezza è misurare la profondità o l'area di un'indentazione lasciata da una punta di forma specifica, con una specifica forza applicata per un certo tempo. I metodi statici si suddividono ulteriormente secondo il tipo di penetratore che si impiega: Brinell (punta sferica), Vickers (punta piramidale a sezione quadrata, figura 4.9) e Knoop (punta piramidale a sezione romboidale). Quando si parla di microdurezza ci si riferisce a indentazioni statiche effettuate con un carico non eccedente 1kgf.

Per la maggior parte dei ceramici la durezza viene misurata attraverso la tecnica dell'indentazione Vickers e viene utilizzata la seguente espressione:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad \text{dove } HV \text{ è la durezza Vickers, } F \text{ è il carico applicato e } d \text{ è la lunghezza media}$$

delle due diagonali. Il carico applicato deve essere tale da non causare la propagazione di cricche dagli angoli o dai vertici dell'indentazione e da ottenere un'indentazione ben sviluppata senza scalzamenti del materiale.

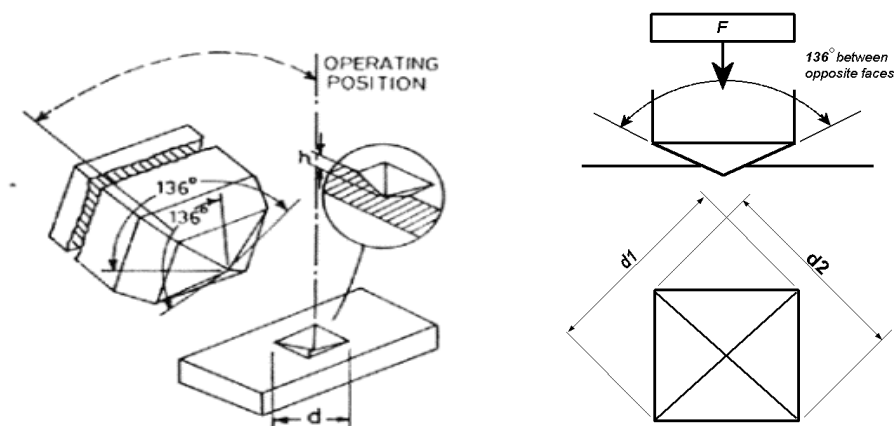


Fig.4.12 Rappresentazione schematica indentatore vickers

CAPITOLO 5

Preparazione del materiale

5.1 Composizione delle materie e loro caratteristiche

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato il comportamento alla macinazione mediante mulino planetario, Fritsch Pulverisette 6 classic mill, della polvere di ZrB_2 .

Le caratteristiche delle polveri commerciali sono riportate in tabella 5.1, e nelle figure 5.1-5.2 sono mostrate le micrografia e il diffrattogramma ottenuto mediante analisi ai raggi X.

Polvere	ZrB₂
Grado	B
Ditta produttrice	H.C. Starck
Struttura cristallina	Esagonale
Dimensione media particelle (%)	(μm)
D10	0,5 - 1,0
D50	1,5 - 3,0
D90	4,0 - 6,0
Impurezze metalliche (%)	
C	0,2
O	1,5
N	0,25
Fe	0,1
Hf	0,2

Tab. 5.1 Caratteristiche delle polveri commerciali di ZrB_2

Dopo il processo di macinazione, le polveri sono state caratterizzate mediante sedimentometro a raggi X, per verificare inizialmente l'effettiva riduzione delle dimensioni medie delle polveri processate, microscopio elettronico a scansione (SEM) per controllare morfologia e dimensioni dei grani, spettroscopia a raggi X per determinarne fasi cristalline spurie dovuto adl'inquinamento provocato dall'usura dei corpi macinanti.

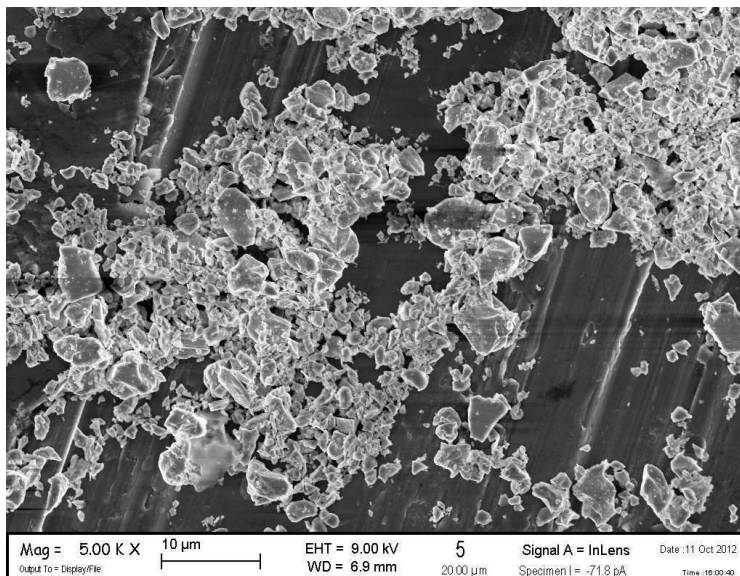


Fig. 5.1 Micrografia SEM della polvere commerciale di ZrB₂, prima della macinazione.

5.1.1 Fibre di SiC Hi-Nicalon

Le fibre Hi-Nicalon sono prodotte dalla Nippon Carbon Co. con il processo Yajima a partire dalla filatura in umido di fibre di polycarbosilani (PCS), successivamente trattate termicamente così da ottenere una composizione finale quasi stechiometrica, Si : C : O = 63,7 : 35,8 : 0,5, in peso. Inizialmente si favorisce la formazione di cross-links attraverso il bombardamento delle fibre mediante fascio elettronico a 2MeV in atmosfera inerte³⁶.

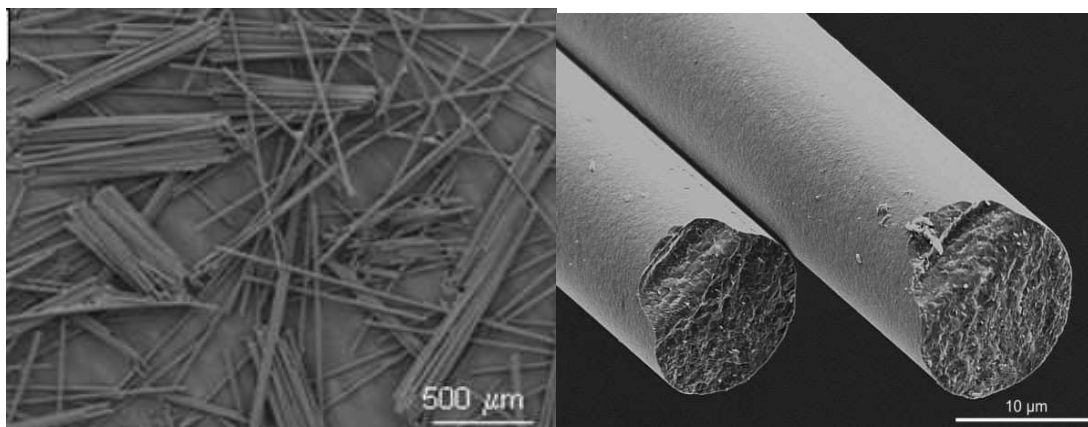


Fig 5.2 Micrografia delle fibre chopped di Hi-Nicalon e della loro sezione ingrandita.³⁶

Questo porta ad ottenere la trasformazione del precursore quindi la formazione di specie radicali dai legami Si-CH₃, Si-H, C-H che permettono alla fibra verde di mantenere una struttura stabile durante la pirolisi, mediante la ricombinazione dei radicali in legami, Si-Si e Si-C che rendono il precursore stabile e infusibile. Una volta avvenuta la stabilizzazione del precursore, ottenuta con un residuo di ossigeno di circa 0,5% in peso, si ottiene una struttura reticolata dalla ricombinazione dei radicali.

Una volta stabilizzate le fibre vengono riscaldate in atmosfera inerte fino a 1300°C.

Durante questo trattamento di pirolisi, alle diverse temperature corrispondono diverse reazioni di condensazione:

- a 327°C si eliminano i restanti radicali liberi intrappolati nella struttura precedentemente reticolata, reticolazione che avviene per deidrogenazione e condensazione dei legami Si-H.
- tra i 550-800°C il precursore continua a decomporsi promuovendo i legami tra le catene laterali le quali si formano rilasciando CH₄ e H₂.
- tra i 800-1000°C l'idrogeno viene totalmente eliminato con l'evaporazione mediante ricombinazione a CH₄ e H₂.
- Oltre i 1000°C abbiamo la formazione di nanocristalli di β-SiC e carbonio libero intercalati in una piccola frazione intergranulare di fase amorfa Si-C-O.

Le fibre a questo punto presenteranno una microstruttura formata da cristalli ovoidali di β-SiC di 5-10nm di dimensione inibita alla crescita dalla presenza a bordo grano di carbonio turbostratico e da una fase di Si-C-O molto bassa che permette alle fibre una maggiore resistenza al creep e alle alte temperature.

5.2 Trattamento delle polveri

La macinazione della polvere è stata eseguita mediante mulino planetario, Fritsch Pulverisette 6 Classic mill, in una giara di Zirconia stabilizzata principalmente con ossido di magnesio. Per le macinazioni successive sono stati utilizzati mezzi macinanti sia in Zirconia tenacizzata, sia in carburo di tungsteno-cobalto (WC-Co), in sospensione di etanolo, secondo le proporzioni provate essere le più efficaci per le polveri di ZrB₂.

La macinazione è stata condotta monitorando l'evoluzione della granulometria ad intervalli prestabiliti, per un totale di tre ore complessive per determinare la dipendenza della granulometria dal tempo di macinazione. Al termine di ogni macinazione di ogni macinazione, è stata effettuata la misura della granulometria, dopo evaporazione del solvente mediante evaporatore Rotavapor, sottovuoto a temperatura di 80°C. Inoltre sono stati pesati sia i mezzi macinanti sia la giarretta per determinare il livello di contaminazione della polvere. Dopo ogni macinazione sono state eseguiti anche i diffrattogrammi a raggi X sulle polveri.

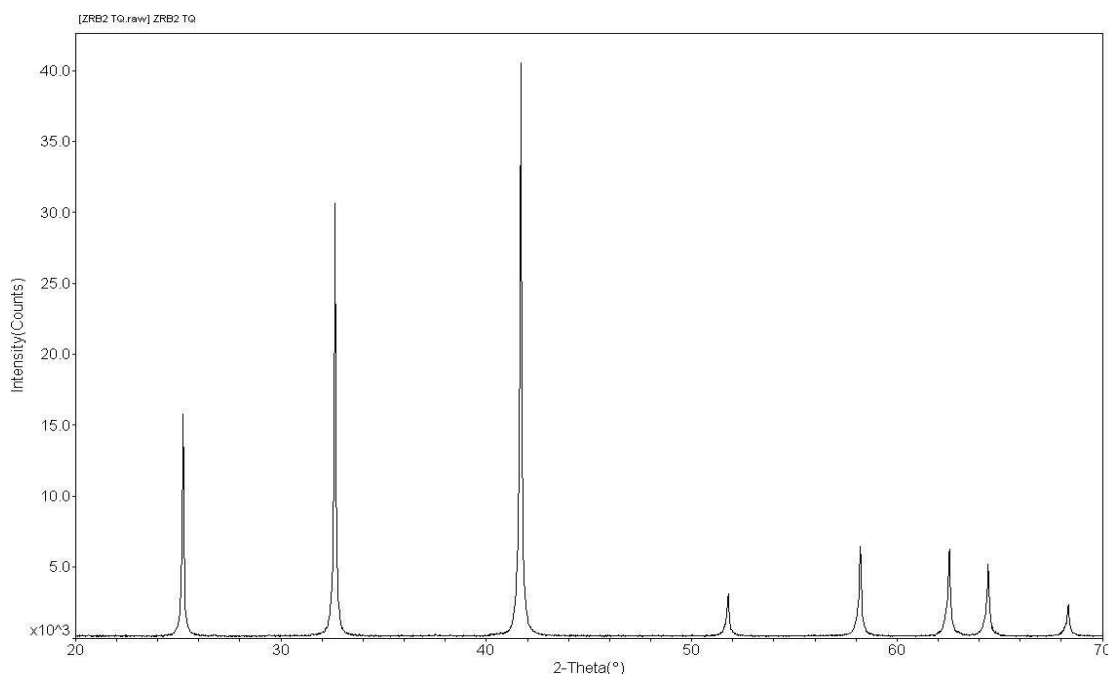


Fig 5.3 Diffrattogramma XRD della polvere prima della macinazione

5.2.1 Preparazione miscela mulino planetario

L'impostazione della macinazione mediante mulino planetario richiede, in quanto sistema multifisico, una attenta scelta dei componenti a seconda delle caratteristiche fisico-chimiche della polvere. Risulta pertanto importante assieme all'impostazione della sospensione, anche la scelta dei mezzi macinanti e della giara che devono avere durezza maggiore della polvere che si vuole macinare. Un'eccessiva durezza della polvere rispetto ai corpi macinanti e giara, comporterebbe un'eccessiva usura del sistema e quindi un'inquinamento eccessivo del prodotto finale.

Così la contaminazione di impurezze cresce con l'aumento del potere abrasivo della polvere, sia esso portato dalla natura, dalla dimensione o dalla forma della polvere di partenza.^{20,21}

La mancanza di dati su prove precedenti riferite ad esperienze simili, ha richiesto per la scelta della macinazione una serie di prove preliminari.

I parametri variabili scelti nelle prime macinazioni sono stati la natura dei corpi macinati e le percentuali di occupazione del volume di macinazione.

Le prime due prove sono state effettuate con lo scopo di scegliere i mezzi macinanti più efficaci per la macinazione del diboruro di zirconio tra quelli a disposizione. Da una parte la composizione della giarretta, a base di ZrO_2 ha imposto la scelta di sfere macinanti dello stesso materiale per evitare un'eccessiva usura della giarretta stessa. Dall'altra, la letteratura^{25,26}, indica il WC come scelta migliore di mezzi macinanti per polveri dure come il diboruro di zirconio.

Pertanto le due macinazioni sono state eseguite mantenendo equivalenti i parametri di riempimento, usando sfere in zirconia-ceria da 10 mm, e sfere di carburo di tungsteno-cobalto anch'esse attorno ai dieci mm.

Le macinazioni successive hanno avuto lo scopo di determinare la quantità ottimale di polvere che può essere macinata efficacemente in ogni stadio considerando le dimensioni della giara, il volume occupato dalle sfere e la quantità di solvente.

La scelta dell'occupazione ottimale è stata fatta sulla base di esperienze pregresse sulla macinazione di materiali simili e sistemi di macinazione affini.

La prima delle impostazioni di miscele recuperate in letteratura, prevede^{20,21} il riempimento della giara secondo percentuali di volume fissate, si prevede quindi il 50% vol occupato dalle sfere, il 30% vol dalla polvere mentre il restante 20% vol dal mezzo disperdente che abbiamo scelto essere l'etanolo, comunemente utilizzato per disperdere le polveri da macinare²².

Una seconda impostazione della macinazione è stata tratta impostando uno dei parametri più ricorrenti in letteratura, il BPR ball to powder ratio, il sistema macinante prevede per il diboruro di zirconio un BTP pari a 4, mentre non ci sono informazioni sulla quantità di disperdente da utilizzare.

Per evitare un eccessivo numero di macinazioni, si è scelto di implementare queste informazioni formulando una serie di possibili ricette valutando come queste si avvicinassero alle quantità efficaci fornite dalle esperienze affini.

Note	Prova n°	Sfere cc	Pw cc	EtOH cc	Tot. cc.	Pw (g)	EtOH (g)	Sfere (g)	M tot (g)	Pw (%)	Sfere (%)
Tal quale											
WC 10'	7	58,92	33,66	126,58	219,16	205,3	100	821,33	1126,63	15	27
WC 30'	8	57,39	32,79	126,58	216,76	200	100	800	1100	15	26
WC 60'	8 a	43,10	24,61	38,86	106,57	150,1	30,7	600,8	781,6	23	40
WC 90'	8 b	41,46	23,69	39,87	105,03	144,5	31,5	578	754	23	39
WC120'	8 c	39,19	22,43	40,13	101,74	136,8	31,7	546,25	714,75	22	39
WC150'	8d	37,78	21,57	39,62	98,97	131,6	31,3	526,63	689,53	22	38
WC180'	8e	34,57	19,74	40,13	94,44	120,43	31,7	481,97	634,1	21	37

Tab 5.3 Impostazione macinazione definitive

Dopo ogni intervallo di macinazione è stata eseguita la setacciatura con setaccio da 250 μm per eliminare possibili agglomerati

Si è proceduto poi con la determinazione della granulometria per mezzo di sedimentometro a raggi X, Sedigraph 5100 della Micromeritics.

La polvere macinata e setacciata è stata sottoposta a diffrazione ai raggi X, con diffrattometro Siemens D500, per determinarne la riduzione del cristallita e per valutare la presenza di possibili fasi cristalline a base di ZrO_2 o di WC provenienti dalla giara e mezzi macinanti.

Si è disposto quindi di osservare l'evoluzione della macinazione anche mediante micrografie, con SEM-FEG della SigmaZeiss,.

5.2.2 Preparazione dei materiali

Con la polvere macinata sono stati realizzati due materiali :

- HP 1246 realizzato con la polvere dopo la macinazione allo scopo di studiare l'effetto della macinazione sulla densificazione
- HP 1258 con la seguente composizione: ZrB_2 macinato con l'aggiunta di 15% di fibre SiC Hi-Nicalon, per vedere l'effetto sortito sulle fibre e sulla successiva sinterizzazione.

Per la realizzazione dell'HP1246 è stato preparato un compatto verde di dimensioni ($\phi=30$ mm e $h=15$ mm)mediante pressatura lineare a 20MPa. La densificazione è stata ottenuta mediante pressatura a caldo a temperatura di 1850°C.

Mentre per l'HP 1258 le polveri macinate di ZrB_2 vengono miscelate con le fibre di SiC Hi-Nicalon precedentemente disperse in etanolo assoluto (99.8% vol) per tre minuti con ultrasuoni.

La miscelazione è avvenuta realizzando una dispersione in etanolo assoluto in quantità sufficiente per garantire fluidità al sistema.

La dispersione è stata mantenuta in miscelazione mediante ball-milling per 24 ore, con velocità di 200 rpm, in bottiglia di plastica, utilizzando come mezzi macinanti sfere di WC, usate precedentemente, la proporzione in peso tra polvere, etanolo e 1:1.

Terminata la miscelazione l'etanolo è stato separato dalla polvere mediante un evaporatore a rotazione (BÜCHI Rotavapor R-124, figura 5.3), alla temperatura di circa 85°C e successivamente la polvere ha terminato l'essiccamento in stufa a circa 80°C .

Prima di procedere alla sinterizzazione la polvere è stata spatolata manualmente per eliminare eventuali agglomerati e garantire una granulometria uniforme. Successivamente è stata preparata la pastiglia inserendo la polvere in uno stampo di 30 mm e pressandola uniassialmente a freddo a 20 MPa con pressa uniassiale (Nannini).



Fig. 5.3 Esempio di rotavapor (BÜCHI R-124).

5.2.3 Debonding e sinterizzazione

La pastiglia verde è stata sottoposta a debonding prima di essere sinterizzata per eliminare residui organici presenti sulla fibra. Il trattamento termico è avvenuto in forno per sinterizzazione in atmosfera controllata (ASTRO, Industries Inc., Santa Barbara, California, USA, figura 5.4 (a)) in flusso di argon, a 500°C (a $50^\circ\text{C}/\text{h}$) per 60 minuti per permettere l'eliminazione di tutte le sostanze organiche.

La sinterizzazione è stata effettuata mediante pressatura a caldo con riscaldamento ad induzione (SIATEM, figura 5.4 (b)): la pastiglia è stata inserita in uno stampo di grafite (di diametro interno 30 mm) e sottoposta ad un ciclo termico definito.

La temperatura di sinterizzazione di 1750°C viene mantenuta per 10 minuti. Raggiunti i 900°C viene applicato un carico di 40 MPa, successivamente, a 1750°C, il carico viene aumentato a 50 MPa. Un pirometro ottico puntato all'interno del forno ha consentito di misurare la temperatura all'interno della camera; inoltre è stato registrato il continuo spostamento dei pistoni durante il restringimento del campione.

Il processo avviene sotto vuoto (~100 Pa) per preservare la grafite dalla combustione e la polvere dall'ossidazione. La densità finale del campione sinterizzato è stata misurata con il metodo di Archimede mediante una bilancia idrostatica.

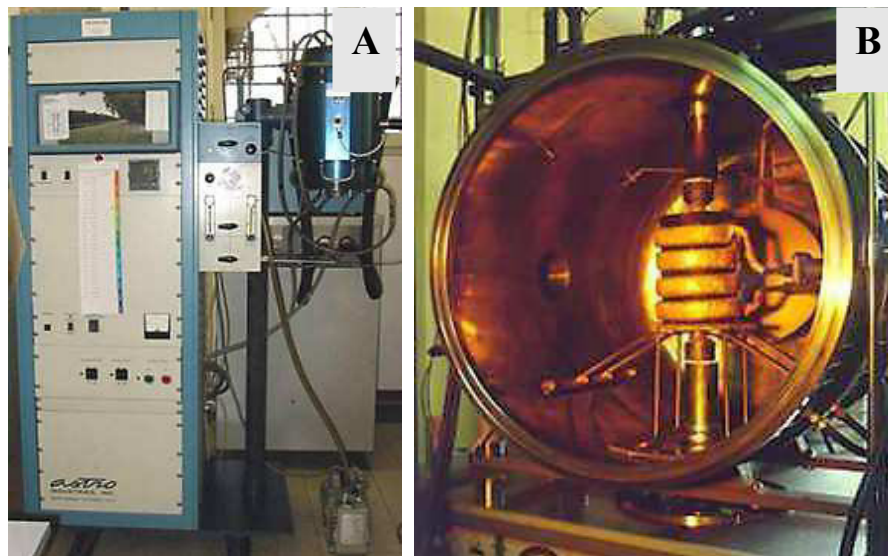


Figura 5.4 (a) Forno per sinterizzazione in atmosfera controllata (ASTRO)
(b) camera di sinterizzazione per pressatura a caldo (SIATEM).

5.3 Preparazione metallografica dei campioni

Successivamente alla sinterizzazione sono stati ricavati dei campioni a forma di parallelepipedo con dimensione minore, mediante taglio della pasticca con dischi diamantati e mola presso l'ISTEC di Faenza.

I tagli sono stati eseguiti in modo da ottenere campioni adatti all'analisi a diffrazione a raggi X, per la determinazione con la tecnica dell'indentazione di tenacità a frattura e durezza, previo inglobamento in resina epossidica translucida e lucidatura a specchio mediante panni abrasivi e paste diamantate di granulometria successiva da 30, 15, 6, 3, 1, 0.25 μm .

Quindi dopo aver lucidato a specchio i campioni si sono state eseguite analisi d'immagine per determinarne i parametri microstrutturali utilizzando un software commerciale (Image Pro-plus 4.0, media cybernetics, Silver Springs, USA).

Durante l'acquisizione delle micrografie per la determinazione delle fasi costituenti formatesi, mediante microscopio a scansione elettronica (SEM-FEG prodotto della SigmaZeiss) sono state eseguite microanalisi a dispersione di energia (EDS, INCA Energy 300, Oxford instruments, UK).

5.4 Prove meccaniche

Le superfici lucidate dei campioni sono state sottoposte a misura di durezza e tenacità mediante indentazione, utilizzando l'apparecchiatura Zwick 3212, mostrato in figura 5.5

La durezza Vickers (HV 1.0) è stata misurata con un carico di 9.81 N in appoggio per dieci secondi.

DUREZZA	PENETRATORE	CALCOLO	FORMULA
Vickers	Piramide a Sezione quadrata	Carico/Area dell'impronta	$H_v = 1,8544 P/d^2$ P = Carico [kg _f] d = diag. media [mm]

Tab. 5.3 Durezza Vickers



Fig.5.5 : Durometro modello Zwick 3212 per misure Vickers

5.5 Prove ad ossidazione

Le prove di ossidazione sono state effettuate in un forno a pozzo in aria (Nannetti). In questo modo è possibile posizionare il campione all'interno della camera calda quando il forno ha raggiunto la temperatura finale desiderata grazie alla presenza di un piano mobile.

Le prove si sono svolte alle temperature di 1200°C e 1500°C per 30 minuti.

Sono state misurate le dimensioni e le variazioni di peso dei campioni prima e dopo il riscaldamento, quindi per determinare le fasi presenti i campioni ossidati sono stati sottoposti a spettrometria a raggi-x quindi successivamente tagliati e lucidati nella sezione per determinare l'evoluzione delle fasi durante l'ossidazione, mediante l'osservazione al SEM.

CAPITOLO 6

Discussione dei risultati

Questo capitolo conclusivo vuole analizzare e discutere gli aspetti fondamentali che sono emersi dalla valutazione dei risultati sperimentali:

- scelte fatte nel processo di comminazione;
- effetti della macinazione sulla microstruttura durante la sinterizzazione;
- effetti sulla microstruttura con l'aggiunta di fibre Hi-Nicalon®;
- effetti sulla microstruttura dell'esposizione dei sinterizzati ad ambiente ossidativo.

6.1 Comportamento alla macinazione delle polveri di ZrB_2

La prima parte delle esperienze è stata rivolta a determinare quale fosse il set-up migliore per procedere ad una macinazione che ci permettesse di ottenere una riduzione soddisfacente della distribuzione delle dimensioni, contenendo il più possibile l'inquinamento. Mentre nella seconda parte le macinazioni sono servite per ottenere la polvere che avremmo successivamente sinterizzato.

6.1.1 Macinazioni esplorative

Alcuni parametri quali la scelta del materiale per la giara, la velocità di macinazione, il tipo di mezzo disperdente sono stati mantenuti uguali per tutte le prove in modo da non disperdere i risultati con un eccessivo numero di variabili; abbiamo quindi utilizzato sempre una giara in Zirconia (MgO 3,5% vol), velocità di rotazione principale 400 rpm come disperdente etanolo e il vincolo di dover scegliere tra le sfere di diametro 10 mm.^{20,21}

Le macinazioni esplorative sono state eseguite con il fine di determinare, quale fosse il mezzo macinante più efficace. La scelta finale è stata quindi ponderata attraverso la determinazione delle dimensioni finali delle polveri e dalla quantità di inquinanti ceduta durante il milling alla fine di ogni macinazione, confrontando la bontà delle diverse indicazioni trovate in letteratura.^{20,21,25}

Le impostazioni da confrontare sono state tre e hanno previsto nel primo caso un'impostazione secondo le regole di milling consuete, nel secondo caso l'utilizzo di un BPR indicato essere il più efficace per lo ZrB_2 e in terza battuta si è cercato di determinare quale fosse la quantità minima utilizzabile, di etanolo in difetto di presenza rispetto alle macinazioni precedenti.

Nelle normali operazioni di ball milling, mediante bottiglia di polietilene, si eseguono usando la proporzione in volume che prevede l'inserimento di polvere ed etanolo in ugual peso e quindi sfere in ugual volume a quello occupato da polvere ed etanolo.

La prima macinazione, proseguita per due ore, presentava rapporti in peso sfere:polvere uguali a 2:1 per le sfere in ZrO_2 mentre 5,6:1 per le sfere in WC-Co molto diversi in quanto, le diverse densità del sistema macinante sono decisive sul riempimento, infatti nel mulino planetario i volumi sono sì importanti, ma anche i rapporti in peso hanno un ruolo importante.

Di seguito riportate in tab. 6.2 le densità teoriche dei diversi componenti utilizzati:

Densità (cm ³ /g)			
ZrO ₂	5,5-6,1	Etanolo	0,79
ZrB ₂	6,12	WC-Co	13,93

Tab. 6.1 Densità sistema macinante

	Sfere cm ³	Polvere cm ³	Etanolo cm ³	Tot. cm ³	Polvere (g)	Etanolo (g)	Sfere (g)	Tot (g)	BPR	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	Peso % di inquinante rilasci da giara: da sfere:	
ZrO ₂	16,55	8,20	94,94	119,68	50,00	75,00	101,60	226,60	2,00	0,75	2,70	4,60	2,80	4,20
WC/Co	20,21	8,21	94,94	123,36	50,10	75,00	281,79	406,89	5,60	0,27	1,80	4,80	2,40	0,90
TalQuale	-----									1,20	3,31	5,12	-----	

Tab.6.2 Condizioni e risultati della prima macinazione a 2 ore

La determinazione della bontà dell'impostazione, sulla macinazione sulle polveri la si è fatta valutando le variazioni degli indicatori statistici di popolazione D10-D50-D90.

Questi indici li si ottiene dalla lettura delle curve granulometriche, in figura 6.3, che possiamo vedere riassunti nel istogramma di figura 6.2 dalle quali otteniamo il valore del diametro delle particelle, *diametro medio* delle particelle secondo la teoria della sedimentazione, che dovrà diminuire all'aumentare del tempo di macinazione.

Dalle prime due prove possiamo dire che la macinazione con questa impostazione porterebbe a preferire le sfere in carburo di tungsteno ma è opportuno però tenere in considerazione che i pesi giocano un ruolo decisivo. A questo proposito si è deciso di affrontare un altro ciclo di macinazione per verificare l'uso consigliato per il BPR.

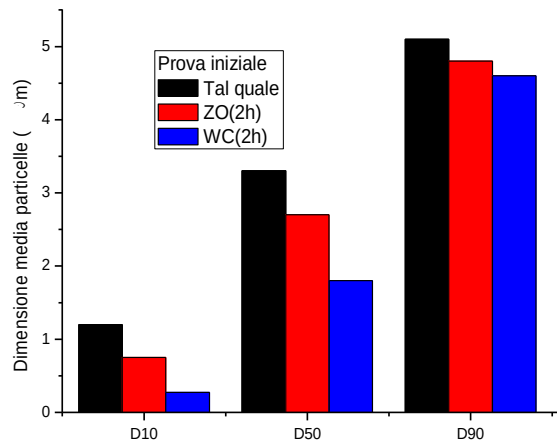


Fig. 6.1 Istogramma dell'andamento delle distribuzioni granulometriche

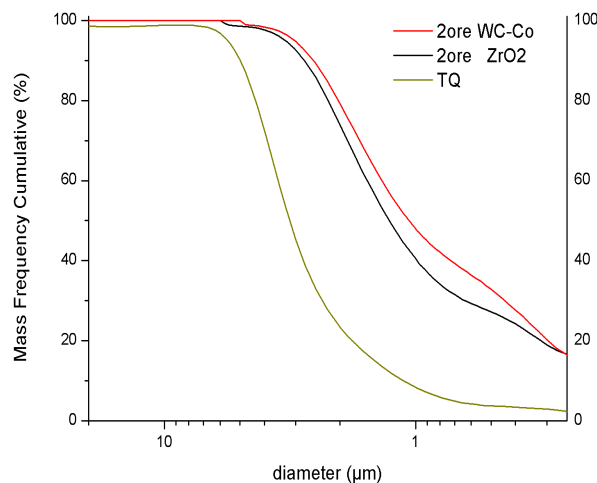


Fig. 6.2 Andamento cumulativo della dimensioni medie dei grani

Nel mulino planetario all'atto del riempimento, per ottenere un efficace macinazione le proporzioni tra i componenti sono fondamentali ed è necessario quindi bilanciarle bene.³⁸

I rapporti vengono dati sia in termini di volume che di massa: si esprimeranno in volume i rapporti per etanolo e polvere mentre per le sfere si esprimeranno in rapporti di massa.

Secondo i parametri comunemente adottati, polvere e solvente sono entrambi inseriti tra il 20 e il 30% in volume, mentre le sfere devono rispettare due condizioni:

- il *BPR*, per il ZrB_2 è uguale a 4.^{24,26,,31,38}
- la presenza in volume pari al 50%.^{20,21}

Non potendo quindi valutare e conciliare queste indicazioni con i risultati ottenuti finora, si è cercato di verificare l'effetto che sortiva l'uso di un diverso mezzo di macinazione, mantenendo inalterato il *BPR* nelle due macinazioni seguenti.

Nella seconda delle macinazioni esplorative, i volumi per l'etanolo si sono ridotti e le parti di volume tra polvere e sfere sono state occupate rispettando il *BPR*= 4 in peso.

Un aspetto molto importante tralasciato in questa seconda macinazione è stata la verifica della quantità minima di etanolo utilizzabile, infatti si è deciso di utilizzarne un quantità uguale in peso alla polvere, lasciando alla prossima e ultima macinazione la valutazione dell'efficacia di sospendere la polvere in una minore quantità di disperdente.

	Polvere	Etanolo	Sfere	Tot.	Polvere	Etanolo	Sfere	Tot	BPR	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Peso % di inquinante rilasciato	
	cm3	cm3	cm3	cm3	(g)	(g)	(g)	(g)		(µm)	(µm)	(µm)	da giara:	da sfere:
ZrO ₂	8,20	65,12	40,10	113,42	50,00	50,00	251,20	351,20	4,00	0,90	3,15	4,80	2,20	3,10
WC/Co	8,21	65,12	18,15	91,48	50,10	50,00	252,79	352,89	4,00	0,40	2,90	4,50	2,10	0,60
Tal quale	-----									1,2	3,31	5,12	-----	

Tab.6.3 Condizioni di macinazione per la scelta dei mezzi macinanti a 1h

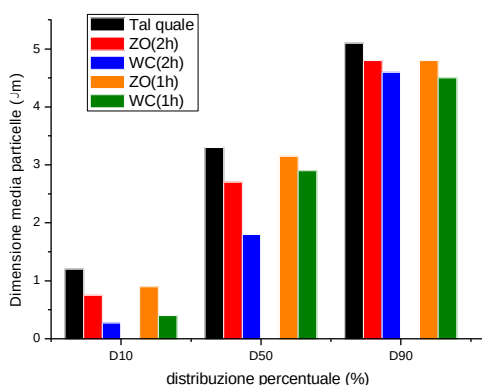


Fig 6.3 Istogramma degli indici raccolti alla fine delle macinazioni esplorative

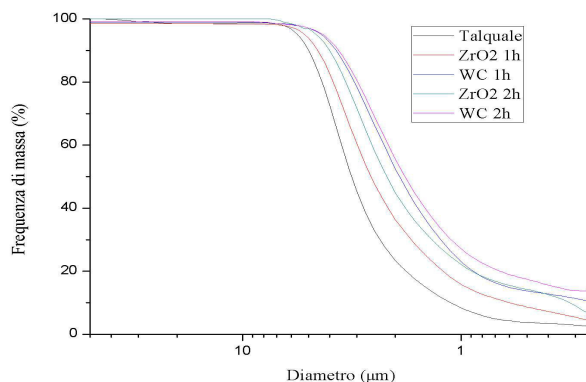


Fig 6.4 Complessivo dei cumulativo in massa delle macinazioni esplorative

Dalle curve granulometriche di queste due prove in fig. 6.4, assieme alle curve della macinazione precedente, possiamo vedere che il carburo di tungsteno è ancora preferibile rispetto alle sfere in zirconia. In sede di valutazione di questa prima macinazione bisogna però tener conto che ne il tempo di macinazione ne i diversi rapporti tra le diverse componenti del sistema macinante sono stati rispettati.

Le valutazioni fin qui esigibili potranno essere quindi solamente qualitative.

Possiamo dire però che, sia per quanto riguarda la comminuzione e sia per quanto riguarda il consumo dei mezzi macinanti, come possiamo vedere i figura 6.5, il carburo di tungsteno sembra fino ad ora il candidato migliore.

La macinazione con WC(1h), infatti risulta a tratti migliore se non uguale a quella ottenuta con la $ZrO_2(2h)$ e solo di poco inferiore al risultato ottenuto con il WC(2h).

Alla luce di questi fatti possiamo quindi affermare che l'introduzione di una quantità inferiore di etanolo, certamente non preserverà i corpi macinanti da un'usura maggiore ma permette una comminuzione più veloce ed efficace.

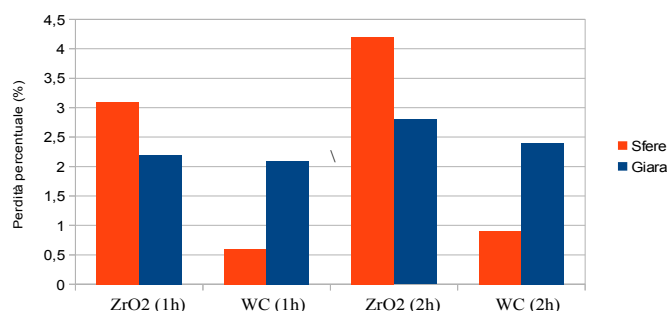


Fig. 6.5 Andamento usura corpi macinanti.

Per l'ultima macinazione si è deciso quindi di aumentare le quantità di polvere e contenere la quantità di etanolo. L'aumentare della quantità di polvere inserita è stato deciso in modo da avere una quantità sufficiente per poterla caratterizzare e per poterla successivamente sinterizzare.

In conclusione si è visto che nelle seconde macinazioni, l'uso di una quantità inferiore di etanolo, quindi di volumi ben proporzionati e l'uso di un *BTP* appropriato ha portato ad aumentare l'usura delle sfere, infatti l'usura delle sfere in zirconia si rivela essere molto maggiore rispetto a quella del tungsteno in proporzione alla polvere macinata quindi unita ad una minore riduzione di dimensioni delle polveri. La scelta si è rivolta quindi alle sfere in tungsteno.

Questi risultati possono essere ricondotti principalmente a tre cause:

- Le differenti proprietà meccaniche, in termini di durezza;
- La differenza di densità.
- Diverso set-up di macinazione.

Le variabili in gioco, quindi le proprietà intrinseche del sistema, sono diverse, siano esse differenti per natura meccanica o per natura fisica. Le differenze più importanti tra le proprietà che caratterizzano l'uso di un sistema di macinazione in particolare sono sì la tenacità e la durezza ma anche la densità di una sfera determina la qualità degli urti all'interno della giara.

La possibilità di ottenere urti più energici muovendo sfere di ugual diametro e quindi di ugual volume ma di densità maggiore, aumenta l'energia cinetica ceduta alle particelle in sospensione.

Per procedere si è deciso di utilizzare le proporzioni indicate, quindi rispettare il BTP pari a 4 e utilizzare il carburo di tungsteno come materiale per le sfere. Abbiamo diminuito però la quantità di etanolo in proporzione che risultava ancora lontano in entrambi i casi precedenti e poteva essere fonte di ulteriore dissipazione. Un ulteriore vantaggio nel uso di queste sfere sta nel fatto che il carburo di tungsteno aumenta la resistenza del ZrB_2

6.1.2 Macinazione definitiva

Verificata la bontà dell'impostazione si è proceduto con i parametri specificati, aumentando il tempo di macinazione complessivo fino a tre ore e monitorando il proseguo della riduzione delle dimensioni e degli inquinanti di mezz'ora in mezz'ora.

	Sfere	Polvere	Etanolo	Tot.	Polvere	Etanolo	Sfere	Tot	BPR	D10	D20	D50	D90	Peso perso da:	
note	cc	cc	cc	cc.	(g)	(g)	(g)	(g)		(μ m)	(μ m)	(μ m)	(μ m)	Giara(g)	Sfere (g)
WC 30'	57,39	32,79	50,70	140,48	200,00	40,00	800,40	1040,40	4	0,60	1,55	2,90	4,90	1,58	1,00
WC 60'	43,10	24,61	38,86	106,57	150,10	30,70	600,80	781,60	4	<0,25	0,87	1,95	3,85	1,80	0,75
WC 90'	41,46	23,69	39,87	105,03	144,50	31,50	578,00	754,00	4	<0,25	0,65	1,80	3,70	1,10	0,66
WC 120'	39,19	22,43	40,13	101,74	136,80	31,70	546,25	714,75	4	<0,25	0,45	1,60	3,30	1,06	0,46
WC 150'	37,78	21,57	39,62	98,97	131,60	31,30	526,63	689,53	4	<0,25	0,35	1,40	3,05	0,92	0,37
WC 180'	34,57	19,74	40,13	94,44	120,43	31,70	481,97	634,10	4	<0,25	0,31	1,20	2,60	2,01	0,41

Tab.6.4 Tabella riassuntiva macinazione finale

Al completamento di un'ora di macinazione, la quantità di polvere sotto la dimensione di fondo scala dello strumento ha superato il 10%, rendendo necessario, per la determinazione della distribuzione cumulativa delle particelle, il D20, un indice solitamente non utilizzato ma significativo per caratterizzare la polvere macinata in mancanza di misuratori di particelle maggiormente sensibili. In questa batteria di macinazioni abbiamo constatato che l'usura dei corpi macinanti, per quanto riguarda le sfere, diminuisce leggermente con l'aumentare del tempo d'esercizio, in quanto il procedere di questo apporta sempre più pulviscolo submicronico che ostacolerà in maniera sempre più importante il proseguo della macinazione.

La cessione di materiale da parte della giara sembra così seguire lo stesso andamento, se non nell'ultima mezz'ora, durante la quale ha subito un brusco aumento imputabile alla diminuzione del volume totale del sistema macinante, quindi una maggiore esposizione delle pareti della giara

Il potere abrasivo del sistema macinante può diminuire per diversi motivi:

- La riduzione delle dimensioni delle polveri porta ad ottenere un letto fluido di particelle fini che attenua gli urti delle sfere, sulle particelle più grosse.
- La forma tendenzialmente sferoidale delle polveri a fine macinazione, rallenta gli impatti favorendo la formazione di agglomerati.
- L'aumento dei fenomeni dissipativi legati ad un riempimento errato, specificamente per quanto riguarda la scelta delle componenti e le proporzioni delle quantità inserite.

Alla fine delle tre ore di macinazione abbiamo ottenuto una soddisfacente riduzione delle dimensioni, come possiamo vedere dal grafico in figura 6.3. Guardando l'andamento del consumo relativo normalizzato al tempo di macinazione fig. 6.3 e 6.4, vediamo come per i corpi macinanti l'usura dopo un momento iniziale tenda asintoticamente a diminuire.

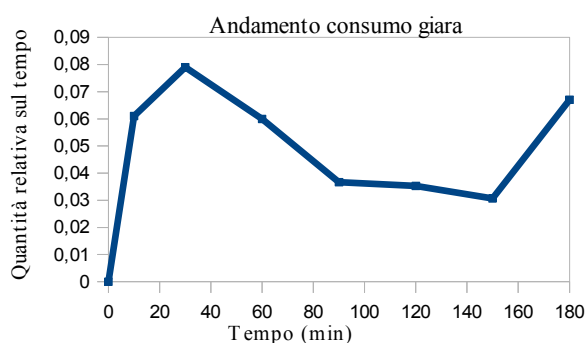


Fig. 6.6 Andamento generale tre ore consumo della giara

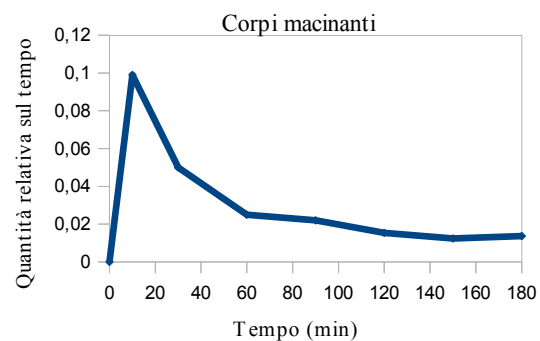


Fig. 6.7 Andamento generale tre ore consumo delle sfere

6.2 Caratterizzazione della polvere finale

6.2.1 Caratterizzazione dimensionale

Le polveri sono state macinate per tre ore non consecutivamente, quindi ad ogni mezz'ora la macinazione è stata fermata e successivamente sono stati prelevati dei campioni per l'analisi.

Inizialmente attraverso il sedimentometro è stata determinata la distribuzione dimensionale dalla quale abbiamo potuto ricostruire il procedere della macinazione.

Le polveri hanno dimostrato di aver subito un' adeguata riduzione delle dimensioni, come possiamo vedere nel grafico cumulativo in frequenza di massa in figura 6.5 infatti nelle tre ore il D50 è passato da 3,12 μm del tal quale a 1,1 μm .

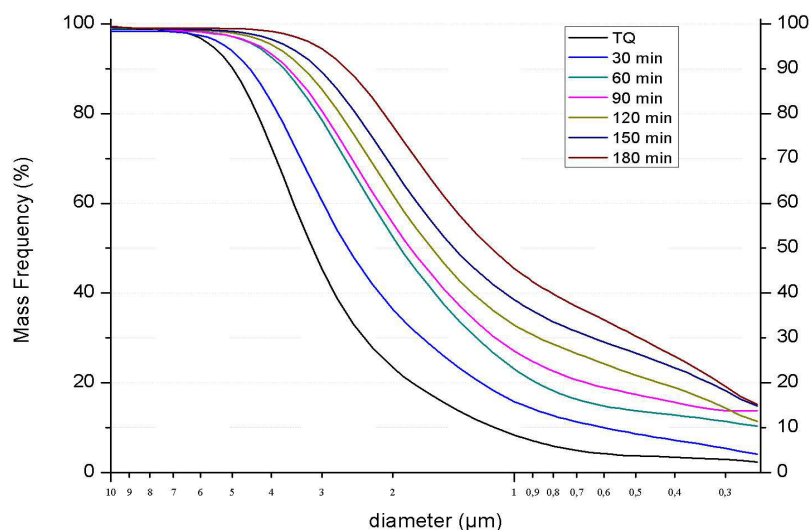


Fig. 6.8 Andamento del cumulativo in frequenza di massa del macinato fino a tre ore.

Le particelle di dimensioni non rilevabili dallo strumento, quindi indicativamente sotto i 0,3-0,25 μm , nella polvere finale sono risultate essere il 15,4% del totale, rispetto al 1,5% rilevabile per la polvere di partenza. La misura potrebbe essere influenzata sia da un errore dello strumento sia alla possibilità che le particelle di dimensioni inferiori al μm tendano ad aggregarsi più facilmente e solidamente. L'aumento della frazione fine nel macinato la possiamo monitorare osservando l'abbassamento degli indici di distribuzione granulometrica D_{90} , D_{50} , D_{20} e D_{10} , fig.6.8, si osserva infatti che i diversi indici calano tutti molto rapidamente nella prima parte, poi calano meno velocemente a causa della diminuzione del potere abrasivo del sistema.

	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	Tot
WC, sfere (g)	1,15	0,9	0,81	0,61	0,52	0,56	4,55
ZrO ₂ , giara (g)	1,68	1,91	1,2	1,16	1,02	2,11	9,08
WC, sfere (% vol.)	0,57	0,6	0,56	0,44	0,39	0,46	3,1
ZrO ₂ , giara (% vol.)	0,84	1,27	0,83	0,85	0,77	1,75	6,3

Tabella 6.5 Riassuntiva inquinanti per la polvere ottenuta dalla macinazione

6.2.2 Caratterizzazione degli inquinanti

Dalla tabella 6.5, vediamo che la quantità di inquinante introdotto risulta essere importante, sia per quanto riguarda il ceduto dalla giara che per quanto riguarda la parte di inquinante ceduto dalle sfere. Potrebbe essere lecito supporre che l'inquinante si sia distribuito in maniera non uniforme nella polvere, preso in considerazione la ZrO₂ (con il MgO che la stabilizza) assieme al WC rilasciati dai mezzi macinanti. Mentre per la zirconia ottenuta della passivazione posso prevedere una distribuzione più uniforme {Zamora ZrB-ZrO}.

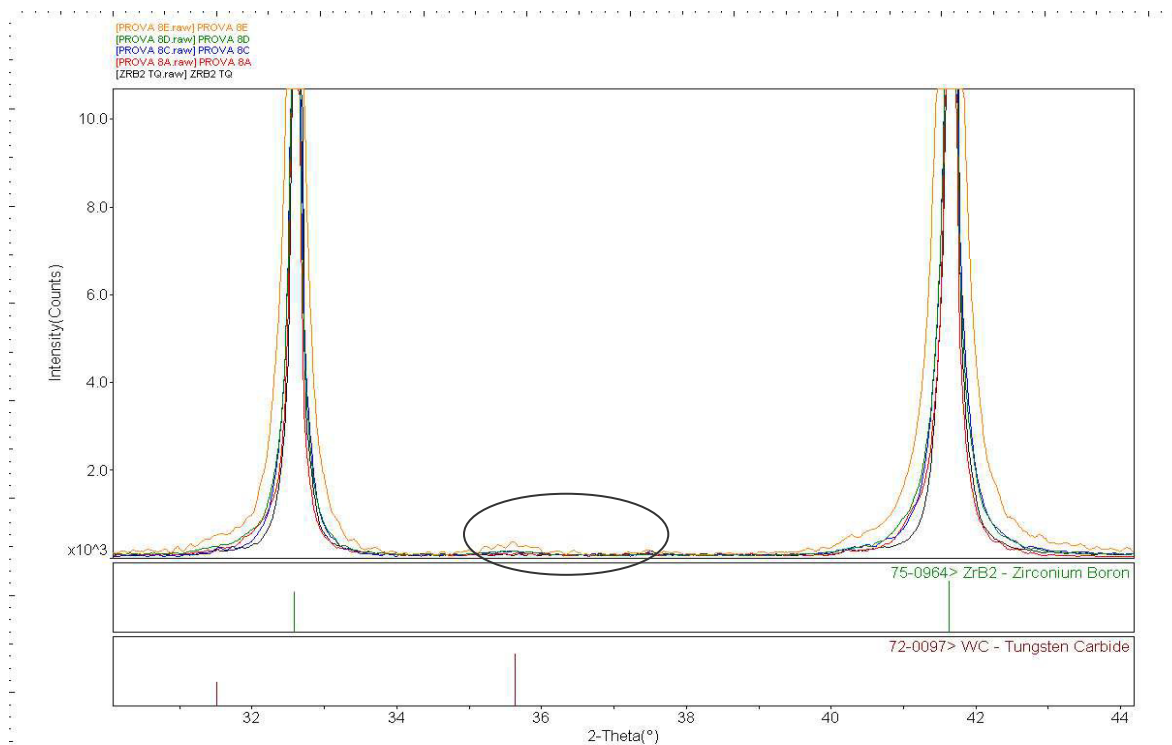


Fig.6.9 Diffattogramma complessivo del macinato, in evidenza in picco caratteristico WC

Come possiamo vedere nel diffrattogramma in figura 6.9, il carburo di tungsteno ceduto dalle sfere presenta il picco caratteristico. Con un coefficiente di scattering simile al diboruro, l'elevata quantità di zirconia introdotta dalla macinazione dovrebbe manifestarsi con la comparsa dei picchi caratteristici della zirconia, ma questi non sono stati riscontrati.

È possibile riferire l'origine della zirconia sia alla passivazione della superficie, che all'erosione delle pareti della giara. In entrambi i casi la sua mancata comparsa nei diffrattogrammi delle polveri può essere legata sia all'amorfizzazione, o meglio alla mancanza di cristallinità causata dalle forti sollecitazioni durante la macinazione, che alla natura non cristallina dello strato di passivazione delle particelle di ZrB_2 .

L'analisi quantitativa si è fatta stimando la quantità di carburo di tungsteno, usando la formula di proporzionalità dei picchi usando i coefficienti di scattering:

$$X_a = \frac{a}{a+b} \cdot 100 \quad X_b = \frac{b}{a+b} \cdot 100; \quad \frac{h_{hkl}^{WC}}{C_{WC}^S} = a; \quad \frac{h_{hkl}^{ZrB_2}}{C_{ZrB_2}^S} = b$$

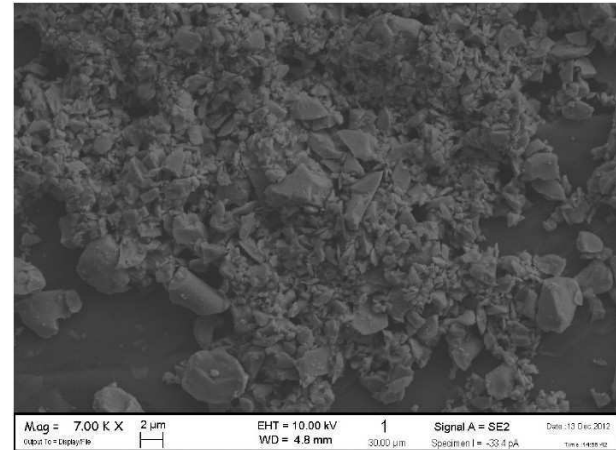
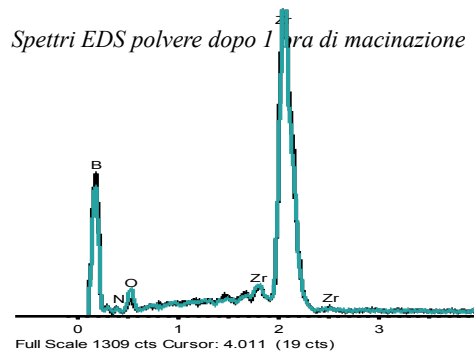
dove, X_a e b sono le concentrazioni in volume dei due elementi in miscela, a e b due coefficienti che ottengo dal rapporto tra h_{hkl} , l'altezza dei rispettivi picchi a intensità massima, e il coefficiente di scattering C_s , che ci da una stima della presenza in volume dell'elemento.

La quantità calcolata di X_{WC} è risultata essere uguale al 1%_{Vol}, mentre il picco della zirconia non è distinguibile a causa della mancanza di cristallinità.

Nel diffrattogramma in figura 6.8 si vede come il picco tenda progressivamente ad allargarsi, molto più marcatamente col proseguo della macinazione, questo a causa della:

- Riduzione del cristallita
- Accumulo di strain
- Non cristallinità dello strato ossidato ricoprente le superfici nuove e vecchie.

Successivamente alla caratterizzazione è continuata con l'analisi d'immagine accompagnata dalla determinazione delle fasi mediante EDX, grazie alla quale abbiamo verificato l'effettivo incremento del picco dell'ossigeno legata al processo d'inquinamento, come vediamo dagli spettri in dispersione di energia correlate alle rispettive micrografie delle polveri in figura 6.10.



(a)

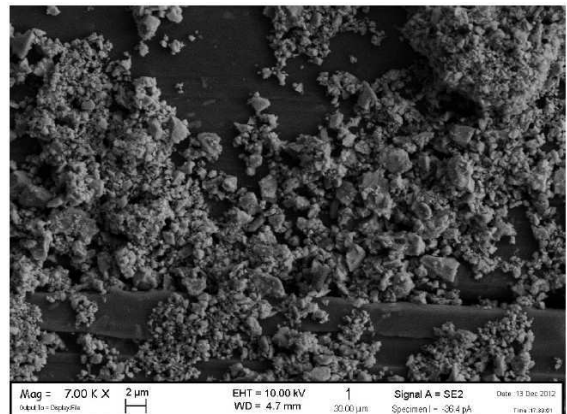
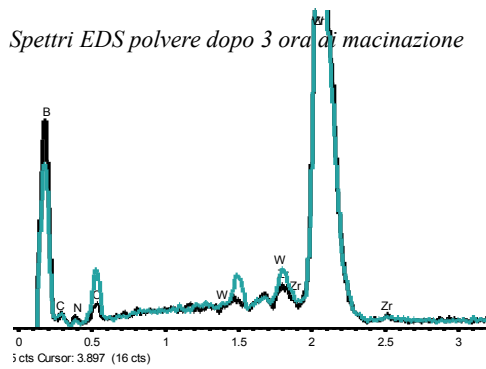
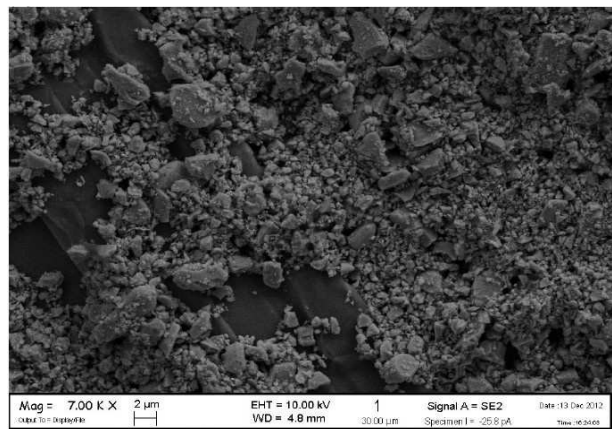
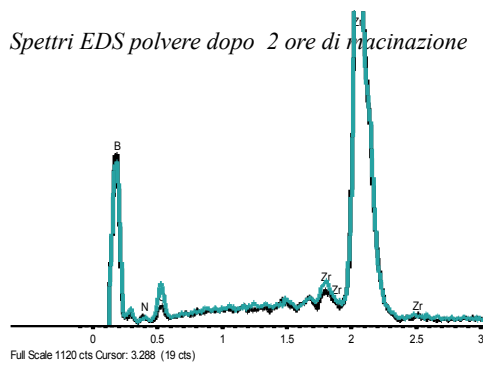


Fig. 6.10 Micrografie SEM e spettri EDS delle polveri macinate che mostrano l'avvenuta macinazione e l'aumento del picco dell'ossigeno e del tungsteno: a) Tal quale, b) 1 ora, c) 2 ore, d) 3 ore.

6.3 COMPORTAMENTO IN SINTERIZZAZIONE

6.3.1 Densificazione e microstruttura del sinterizzato senza aggiunta di fibre (HP1246)

La polvere, una volta macinata e compattata sotto forma di pellet con 20MPa di pressione applicata, è stata sottoposta a sinterizzazione mediante pressatura a caldo a 1850°C, mantenuti per tre minuti sotto vuoto. Le condizioni di sinterizzazione sono riportate in tabella 6.6.

T _{on} (°C)	T _{sint} (°C)	Tempo (min)	Pressione (MPa)	ρ teorica (g/cm ³)
1410	1850	3	30-40	6,12
ρ misurata (g/cm ³)	ρ relativa (%)	Porosità (%)	m.g.s. (μm)	HV(1.0Kg) (GPa)
5,81	94,9	5,08%	2,82±0,25	13,8 Gpa ± 0,32

Tab. 6.6 Dati principali di processo sinterizzato senza fibre.

La curva di densificazione riportata in fig. 6.11, mostra come l'aumento di densità ottenuta mediante l'applicazione di una carico di 30 MPa iniziali non abbia portato alla densificazione completa, della pasticca. La temperatura in cui si registra l'inizio della densificazione è intorno a 1500°C, a cui corrisponde una densità relative del 65%.

Attorno a 1800°C si raggiunge un *plateau*, che però corrisponde ad un valore di densità relativa ancora non soddisfacente. A questo punto si è applicata una pressione aggiuntiva fino al raggiungimento di 40 MPa, per ottenere un maggior grado di densificazione.

La densità del campione misurata mediante il metodo di Archimede è risultata essere 5,81 g/cm³, pari al 94,9 % di densità relativa. La densità teorica nominale è pari a 6,12 g/cm³, ma questo valore non tiene conto della presenza degli inquinanti.

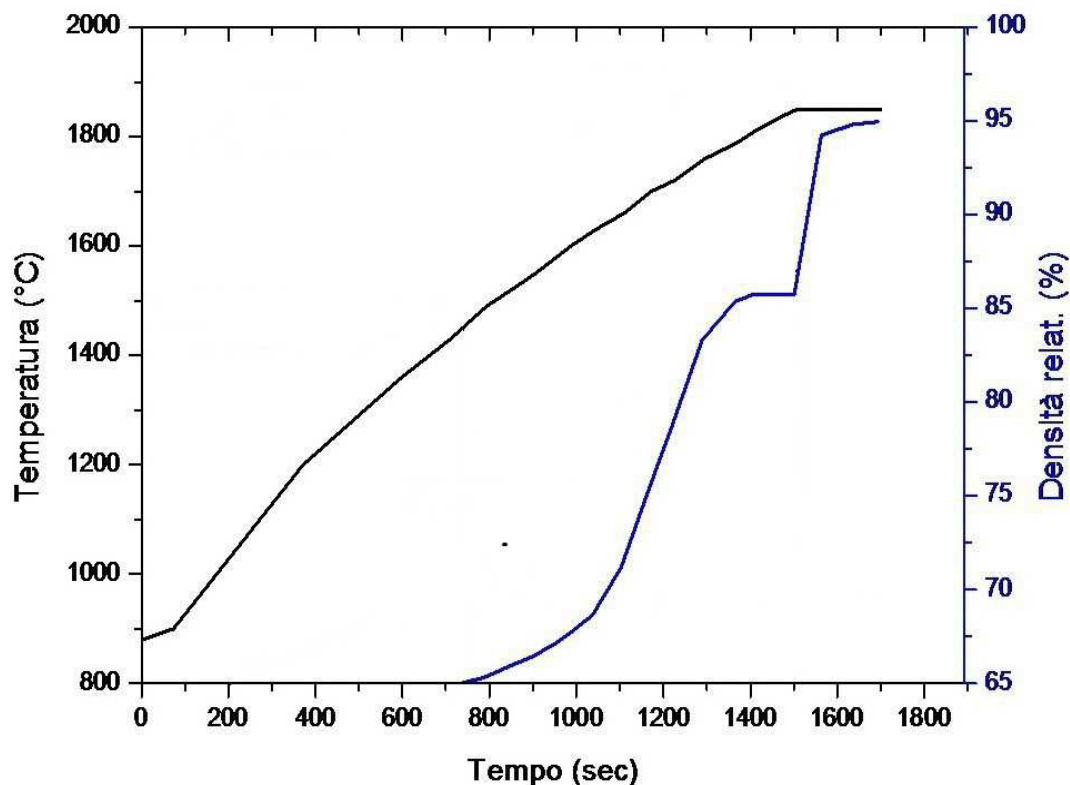


Fig.6.11 Curva di sinterizzazione ZrB₂ macinato senza aggiunta di fibre

6.3.2 Microstruttura

L'analisi microstrutturale è stata effettuata tramite diffrazione a raggi X (XRD) e analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) associata a microsonda a dispersione di energia (EDS) su sezioni lucidate.

L'analisi ai Raggi X della superficie del campione è mostrata in fig. 6.12 e le fasi cristalline che si possono osservare sono ZrB₂ e tracce di ZrO₂ monoclina. La quantità di zirconia, stimata dalla misura dell'altezza dei picchi di diffrazione, è risultata essere attorno al 10% (in volume).

Con le temperature e le pressioni esercitate durante la pressatura a caldo, la zirconia presente come strato amorfo sulle polveri macinate riesce a segregare dai grani e a cristallizzare, stabilizzandosi nella fase monoclina come riscontrato nello spettro XRD del sinterizzato, in fig. 6.12.

Una frazione di ZrO₂ deriva anche dalla giara stessa. Non sono state invece rilevate tracce di WC, presenti invece nella polvere macinata.

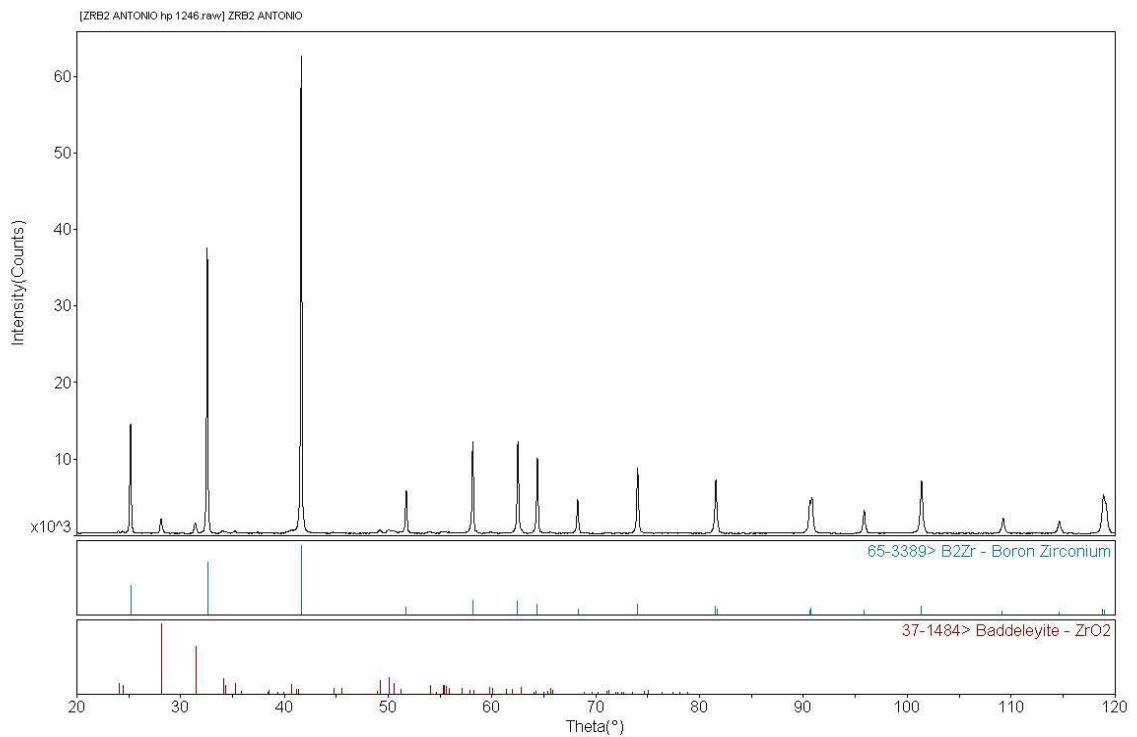


Fig. 6.12 Diffratogramma Sinterizzato senza fibre

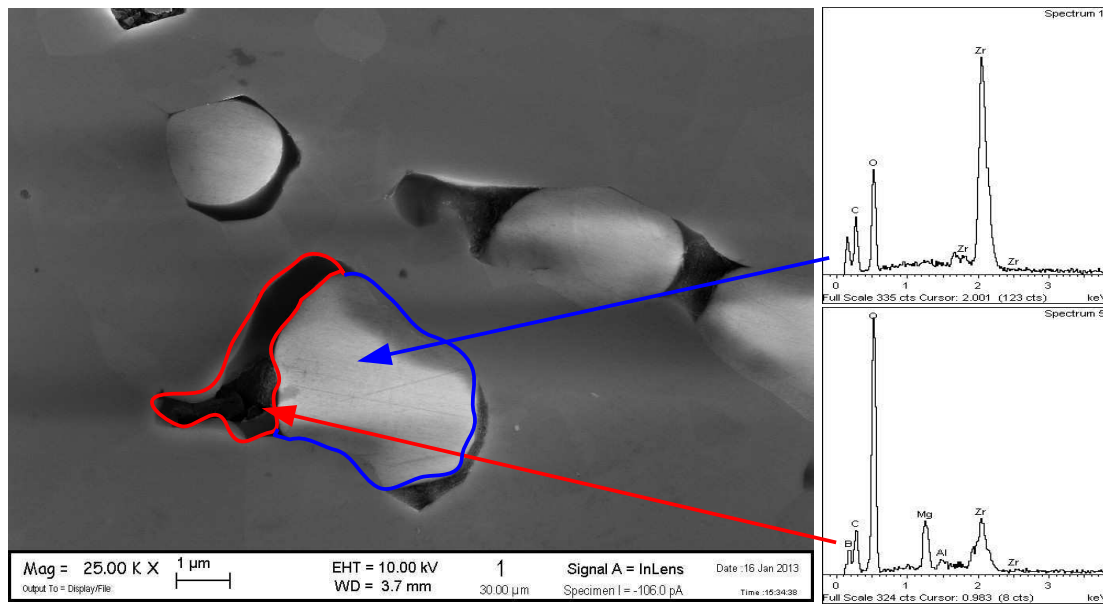


Fig 6.13 Particolare di un inclusione ZrO_2 (fase bianca) circondata da fasi a bassa densità a base di MgO

Utilizzando l'analisi d'immagine applicata alla micrografia di fig. 6.14 la frazione di porosità è stata stimata intorno al 5,6%, confermando quindi il valore di densità relativa misurata con il metodo di Archimede.

In fig. 6.15 è mostrata la stessa zona microstrutturale ma l'immagine è raccolta mediante sonda "INLENS" che mette in evidenza le inclusioni di ZrO_2 presenti nel materiale. Essendo tale fase elettricamente isolante rispetto alla matrice conduttiva, diventa una zona di accumulo di carica elettrica e nell'immagine appare come fase più chiara. E' stato quindi possibile stimare la frazione volumetrica di zirconia mediante analisi d'immagine e il valore ottenuto è intorno al 9.5% in volume, che è molto vicino a quanto ottenuto dal diffrattogramma RX.

In fig. 6.13 è mostrata un'inclusione di ZrO_2 circondata da una fase a contrasto scuro. Mediante sonda a dispersione di energia questa fase è stata identificata come MgO. La sua presenza nel materiale è certamente dovuta all'inquinamento da parte di frammenti della giara costituiti da zirconia stabilizzata con MgO.

Il mancato completamento della densificazione potrebbe essere imputabile all'elevata quantità di zirconia che è presente nella polvere macinata prima della sinterizzazione, come possiamo vedere dallo spettro in dispersione delle polveri nelle micrografie in figura 6.9.

La zirconia, cristallizzandosi, impedisce la completa rimozione delle porosità e porta quindi a una densificazione incompleta confermando quindi la densità misurata con il metodo di Archimede.

Inoltre la ZrO_2 , rispetto alla matrice, ha un coefficiente di espansione lineare pari a quasi il doppio della stessa CTE $ZrO_2=(13,5 \text{ la monoclina, } 16 \text{ la tetragonale}) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ contro $ZrB_2=7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.³⁹ Questo porta ad avere una microstruttura tensionata e alla comparsa di microcricche, come si vede anche dalle cricche evidenziate in fig. 6.18, che si manifestano spesso vicino ai grani di zirconia.

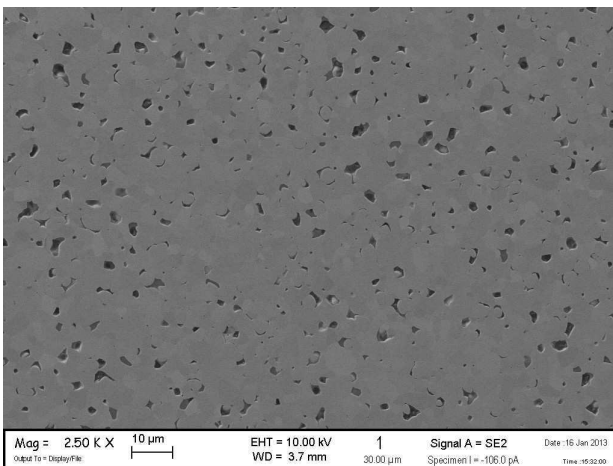


Fig. 6.14 Micrografia della superficie lucidata (*e*'secondari)

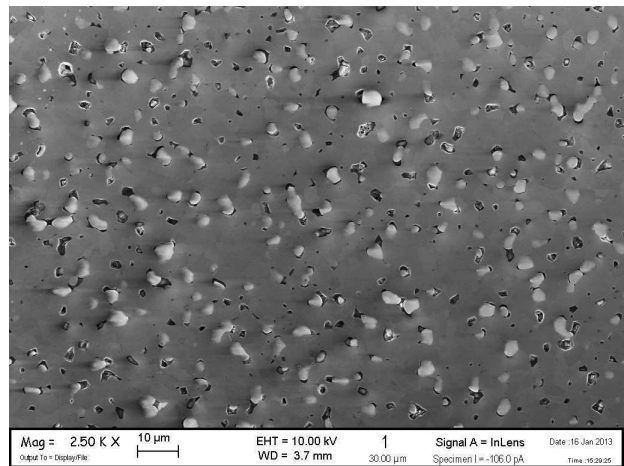


Fig. 6.15 Micrografia della superficie lucidata (*InLens*)

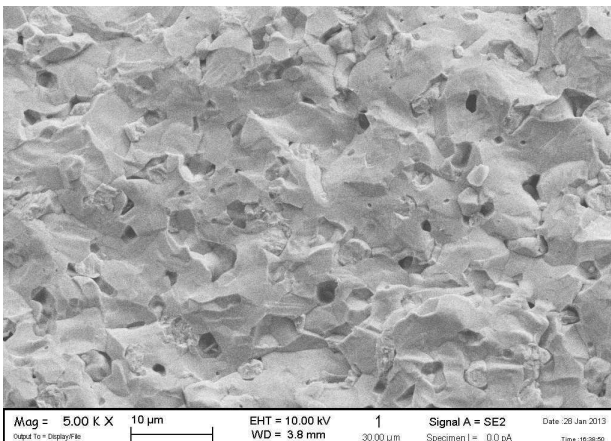


Fig. 6.16 Micrografia della superficie di frattura (*e*'secondari)

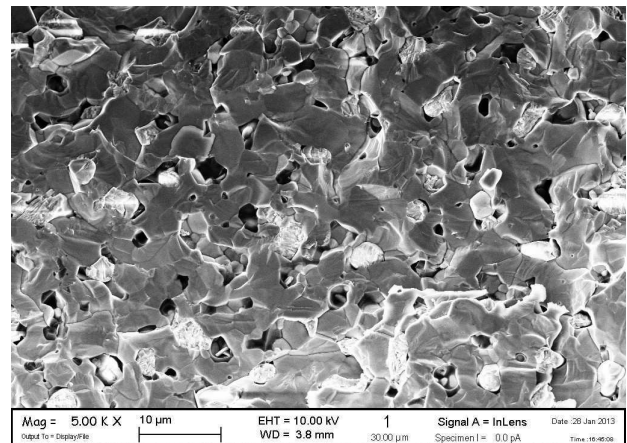


Fig. 6.17 Micrografia della superficie di frattura (*InLens*)

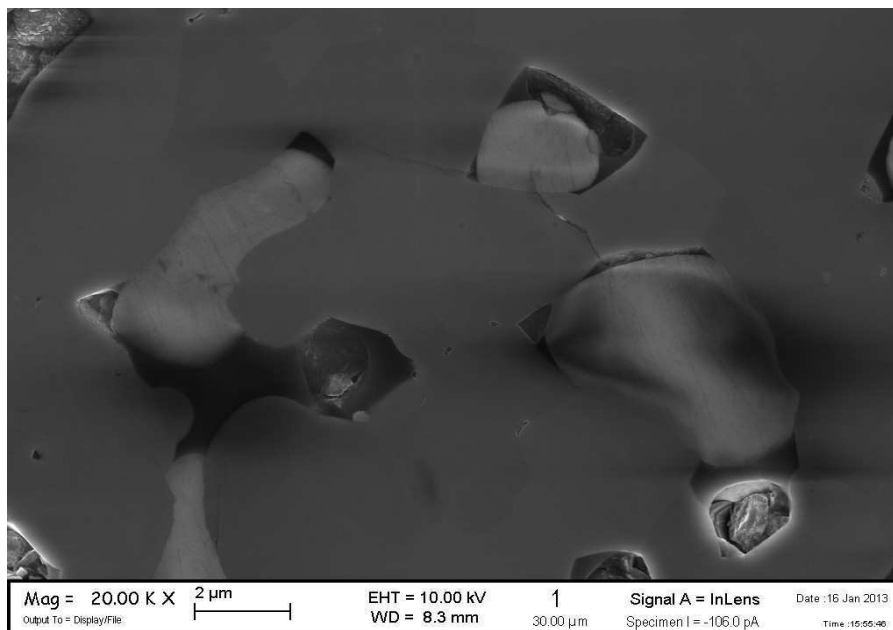


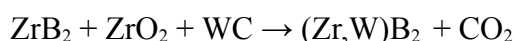
Fig. 6.18 Presenza di microcricche vicino alla zirconia

Il carburo di tungsteno reagisce come additivo di sinterizzazione, infatti, grazie alla sua tendenza di formare soluzioni solide con il diboruro di Zirconio, permette la densificazione già con percentuali volumiche pari al 4%.⁴⁰

In riferimento allo ZrB₂ massivo densificato senza additivi di sinterizzazione⁹, il pellet ottenuto dalle polveri macinate ha densificato maggiormente rispetto alle polveri commerciali.

Il WC, infatti, essendo presente come inquinante, favorisce la densificazione anche a basse temperature, quindi non possiamo dire quanto la maggiore efficacia nella sinterizzazione sia dovuta alla riduzione delle dimensioni delle polveri iniziali e quanto alla presenza del WC.

Il WC tende a reagire combinando il carbonio con l'ossigeno conferito dall'ossido e quindi deossidando la particella passivata, comportandosi come nella reazione seguente:



Favorisce quindi la formazione di fasi in soluzione solida di (Zr,W)B₂ tra WC e ZrB₂/ZrO₂, con strutture core-rim, come possiamo vedere nella fig.6.19.

Dalla micrografia, quindi dalla sovrapposizione degli spettri in dispersione e dalla misurazione dell'altezza dei picchi, vediamo come il limite di solubilità del tungsteno nello ZrB₂ uguale al 4% permetta al tungsteno dissociato dal carbonio di entrare in soluzione solida con il ZrB₂ durante la sinterizzazione, una soluzione solida di (Zr,W)B₂ che presentandosi come struttura core-rim presenta, nell'anello interno avrà con rapporto atomico (Zr:W=97:3), mentre nel anello esterno il rapporto diventa (99:1) e nella parte interna del grano rimane, lo ZrB₂ primitivo.

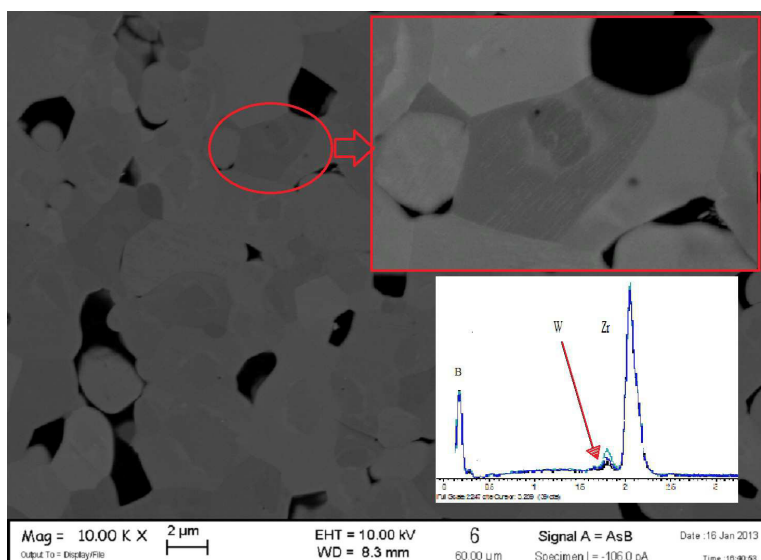


Fig. 6.19 Micrografia ed EDX della soluzione solida di (Zr,W)B₂

6.3.3 Densificazione del sinterizzato con aggiunta di fibre Hi-Nicalon® (HP1258)

Come detto in precedenza è stata realizzata la composizione: $ZrB_2 + 15\%_{vol}$ di fibre SiC.

Dopo lo stadio di miscelazione, essiccamento e pressatura lineare, è stato eseguito un pretrattamento a $500^\circ C$ in forno ad argon per togliere il residuo organico del rivestimento alle fibre, a questo è seguita la sinterizzazione con impostazioni riportate in tab 6.7.

Le condizioni di sinterizzazione si possono riassumere nella tabella seguente:

T_{on} ($^\circ C$)	T_{sint} ($^\circ C$)	Tempo (min)	Pressione (MPa)	ρ teorica (g/cm^3)
1420	1750	10	40-50	5,61
ρ misurata (g/cm^3)	ρ relativa (%)	Porosità (%)	m.g.s. (μm)	HV(1.0Kg) (GPa)
5,28	91,58	7-13 %	$2,21 \pm 0,25$	$13,9 - (8,5)^*$

Tab. 6.7 Dati principali di processo. (* Valore riferito alla zona a maggiore densificazione)

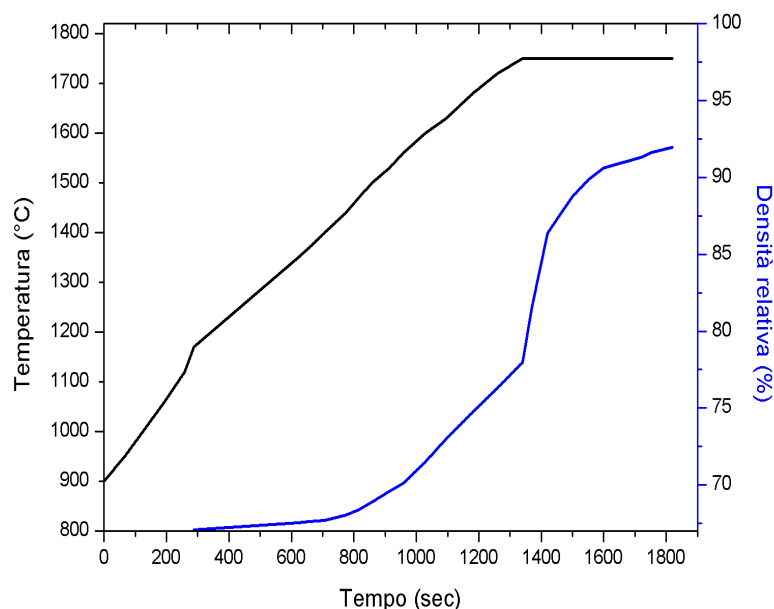


Fig 6.20 Curva di sinterizzazione ZrB_2 macinato senza aggiunta di fibre

La curva di densificazione, riportata in fig. 6.20, mostra l'andamento della densità relativa ottenuta mediante l'applicazione di un carico di 40 Mpa fino alla temperatura massima, per poi applicare un carico complessivo di 50 Mpa.

La temperatura in cui si registra l'inizio della densificazione è intorno a 1200°C, a cui corrisponde una densità relativa del 65%. Attorno a 1750°C, che è la temperatura limite per la stabilità della fibre, la densità raggiunta è inferiore all'80%. Anche in questo caso è stata aumentata la pressione applicata fino a 50 MPa per il migliorare il grado di densificazione e il campione è stato mantenuto a questa temperatura per 10 min.

La densità finale del campione misurata mediante il metodo di Archimede è risultata essere 5,61 g/cm³, pari al 92% di densità relativa. Il valore di densità ottenuto è più basso non tanto a causa dell'aggiunta di fibre ma piuttosto a causa della diminuzione di 100 °C della temperatura di sinterizzazione, cosa che si è resa necessaria per non compromettere la stabilità chimica delle fibre stesse. Si può notare che anche nel caso del materiale senza fibre il livello di densità relativa raggiunto a 1750°C è intorno al 90%, il che conferma che l'introduzione delle fibre non inibisce particolarmente il processo di densificazione.

6.3.4 Microstruttura

Nello spettro di diffrazione del sinterizzato mostrato in figura 6.21 le fasi identificate sono la ZrO₂, il ZrB₂ mentre il WC non è stato rilevato a differenza del caso precedente.

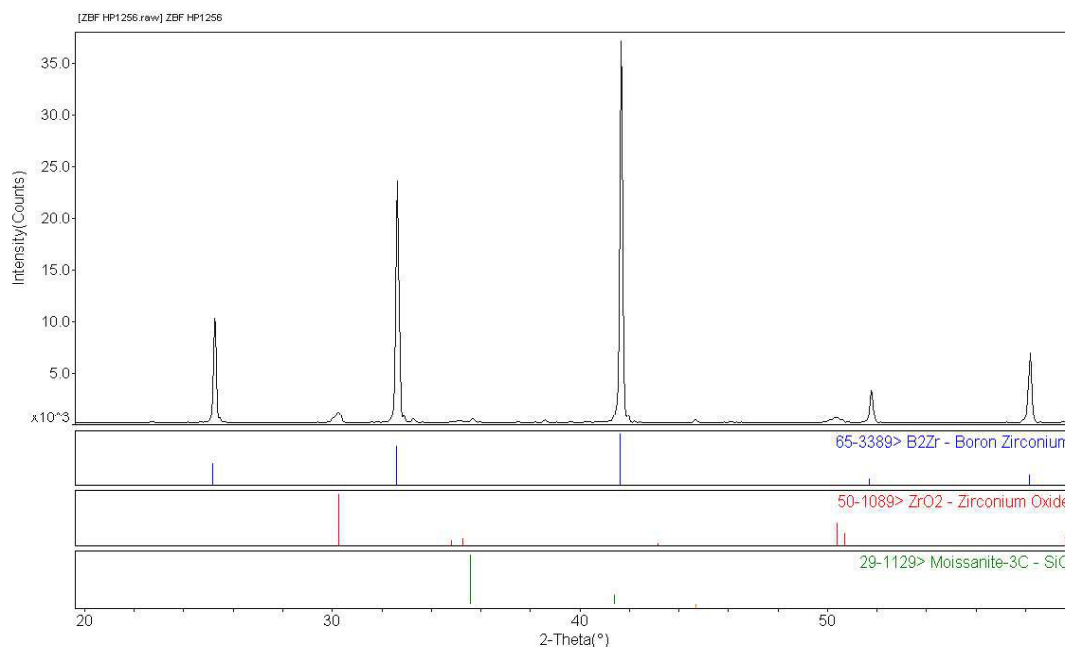


Fig. 6.21 Diffrattogramma Sinterizzato con aggiunta di fibre Hi-Nicalon

Il SiC presenta i picchi caratteristici ma a causa del suo basso coefficiente di scattering non è possibile determinarne la quantità. Per quanto riguarda la ZrO_2 , è stata riscontrata la presenza sia della fase tetragonale che monoclina.

Dalle altezze dei picchi a massima intensità, la quantità di ZrO_2 tetragonale è intorno al 6,5%, mentre la monoclina, risulta essere probabilmente presente in percentuale inferiore al 5%. La micrografia in fig. 6.22 mostra una superficie di frattura del materiale dopo la densificazione.

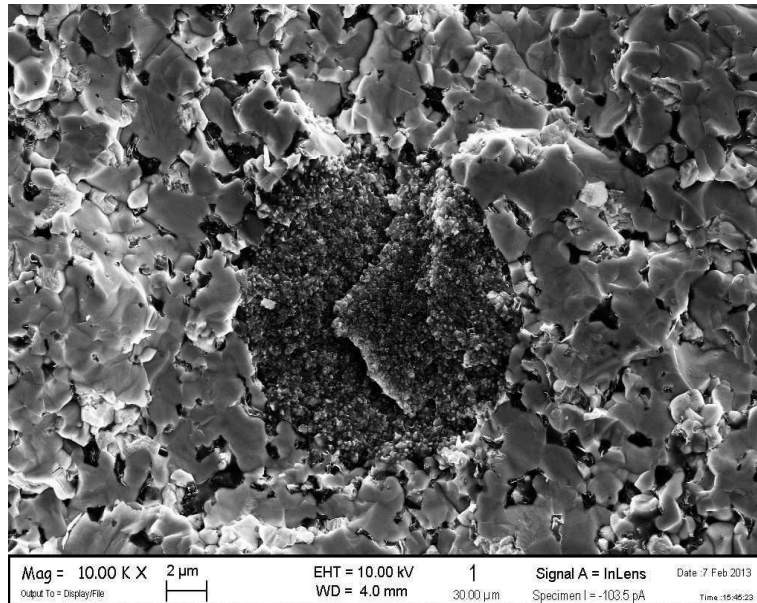


Fig. 6.22 Micrografia della superficie di frattura con particolare di fibra

Al centro della micrografia si vede la sezione di una fibra di SiC. La matrice circostante presenta porosità residua, in accordo con le misure di densità ed inoltre si nota la presenza di inclusioni a contrasto chiaro di ZrO_2 , ben visibile anche nell'ingrandimento in Fig. 6.23.

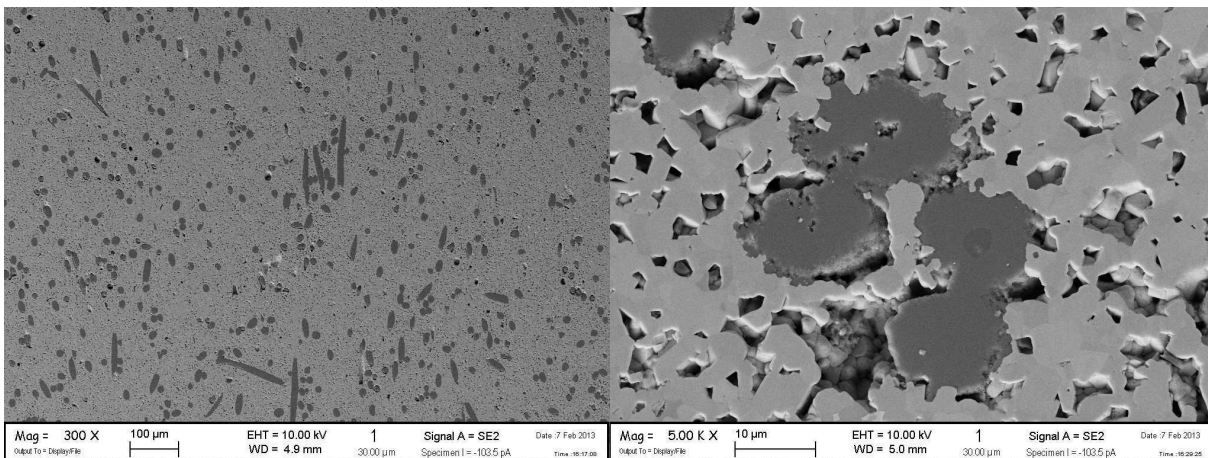


Fig. 6.23 Micrografia della superficie lucidata

Fig. 6.24 Micrografia del particolare della fibra

La figura 6.24 mostra la microstruttura tipica del composito dopo la lucidatura. Gli elementi a contrasto scuro sono sezioni delle fibre di carburo di silicio. Le fibre in matrice si sono disposte senza formare agglomerati e hanno dimostrato un buon grado di dispersione. Aumentando il livello di ingrandimento si nota nuovamente la presenza di porosità nella matrice. Si nota inoltre che le fibre non hanno una sezione regolare ma presentano bordi molto frastagliati. Come detto in precedenza, le fibre Hi-Nicalon, sono instabili a temperature superiori a 1500°C e molto reattive in presenza di fasi come ZrB_2 , quindi la scelta di sinterizzare a una temperatura di processo ridotta rispetto alla pastiglia pressata senza fibre è stata una scelta fatta per mantenerne il più possibile inalterate le caratteristiche. L'analisi EDS raccolta nella regione più esterna della fibra conferma la presenza di MgO e di W sempre derivanti dalla macinazione della polvere di ZrB_2 . Inoltre nella zona circostante la fibra è stata rilevata la presenza di fasi a base di Si e W , molto probabilmente un siliciuro del tipo WSi_2 . Per quanto riguarda la matrice, è stata rilevata la formazione di soluzioni solide $(\text{Zr,W})\text{B}_2$.

Come nel caso precedente una probabile causa dello scarso livello di densificazione è la presenza di zirconia nelle polveri macinate. Inoltre l'osservazione della microstruttura porta a concludere che i meccanismi di densificazione siano diversi da quelli del materiale che non contiene le fibre. La formazione di WSi_2 suggerisce che il WC interagisca con Si liberato dalla fibra di SiC oltre che con la matrice formando soluzioni solide $(\text{Zr,W})\text{B}_2$. La formazione di WSi_2 , ha evidentemente favorito la densificazione nelle regioni prossime alle fibre che risultano infatti meglio densificate rispetto alla matrice circostante. La micrografia di fig. 6.25 mostra chiaramente che ove presente, il WSi_2 chiude le porosità della matrice.

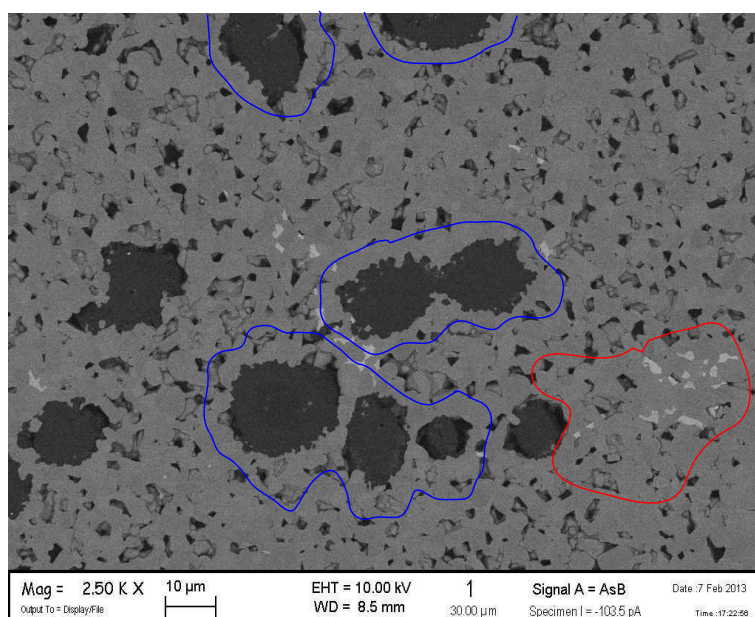


Fig 6.25 Particolari superficie lucida, in blu fibra in vicinanza di zone con presenza di WSi_2

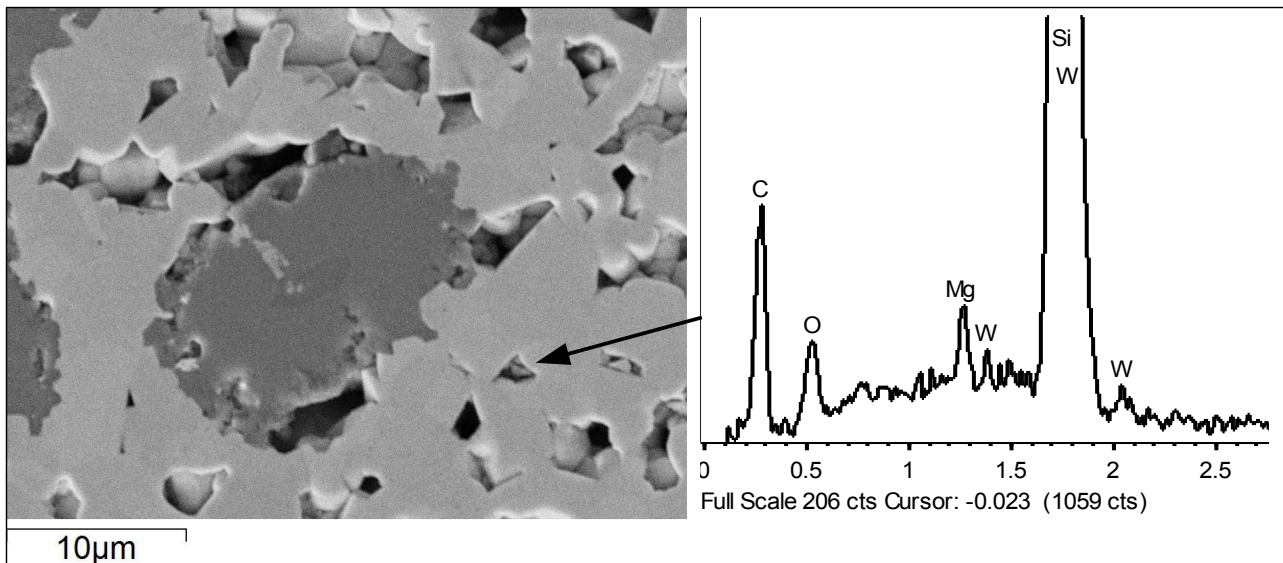


Fig.6.26 Immagine SEM e EDS a ridosso della fibre, con evidenziato zona di formazione di fase amorfa

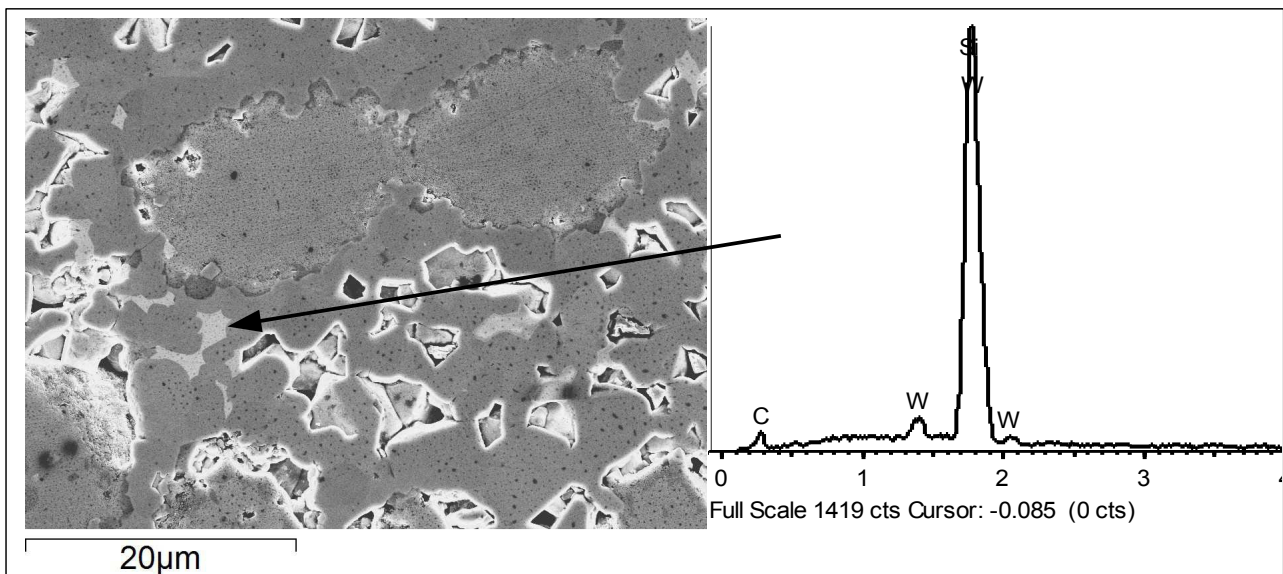


Fig. 6.27 Immagine SEM e EDS a ridosso della fibre, con evidenziato zona di coalescenza WSi_2

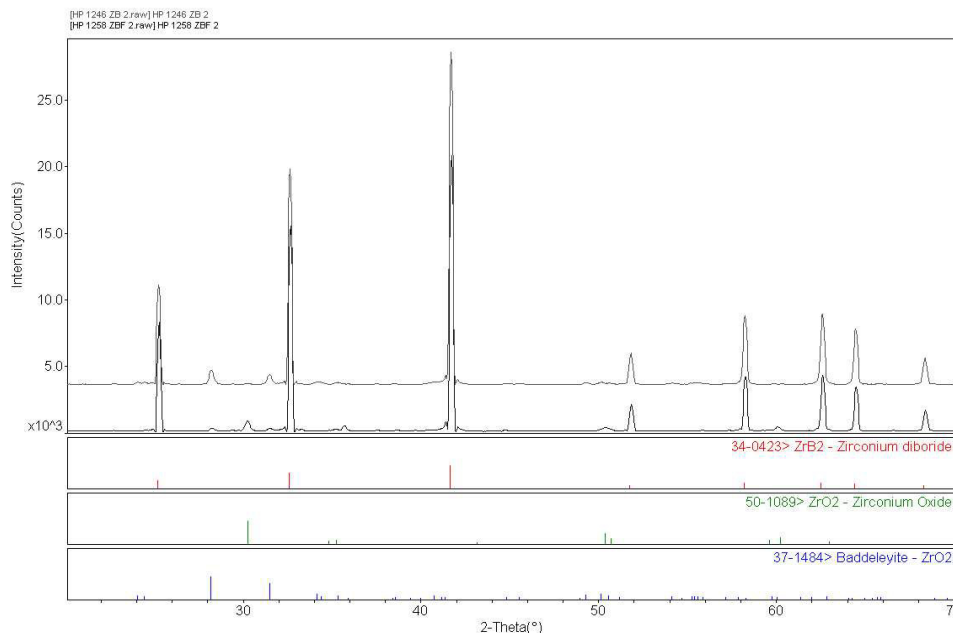


Fig. 6.28 Diffratogrammi dei sinterizzati con leggenda delle fasi presenti

La ZrO_2 in questo sinterizzato, secondo gli spettri di diffrazione, cristallizza rimanendo stabile sia nella forma allotropica tetragonale che monoclina. Fig 6.20

Le rispettive quantità di ZrO_2 , misurate dalle altezze dei picchi a massima intensità, mostrano che la quantità di ZrO_2 tetragonale è presente al 6,5%, mentre la monoclina, risultando in percentuale inferiore al 5%, non può essere considerata affidabile come misura.

Questo ci porta a dire che la ZrO_2 è riuscita a stabilizzarsi in forma tetragonale, che sarebbe stabile ad alte temperature o, mediante l'aggiunta di stabilizzanti, anche a temperature basse.

La presenza della forma tetragonale potrebbe, quindi, essere riconducibile, sia alla degradazione della fibra di SiC che alla formazione di vetro a base silicio.

La degradazione del SiC, rilasciando prodotti di reazione non presenti nel sinterizzato senza fibre, riesce a stabilizzare la fase tetragonale grazie all'effetto disossidante del carbonio⁴¹.

La formazione di fasi amorfe a base silicio, che hanno limiti di solubilità, nei confronti dei possibili stabilizzanti, inferiore rispetto alle fasi che si formano nel sinterizzato senza fibre, potrebbe permettere alla MgO di continuare a stabilizzare la zirconia presente, senza dissociarsi.

A queste valutazioni conviene comunque ricordare che l'inquinante potrebbe essersi disperso in maniera non uniforme e quindi avere concentrazione diversa nei profili di composizione delle due

pasticche sinterizzate, rendendo difficile quindi la determinazione della reale causa della stabilizzazione della ZrO_2 tetragonale. La zirconia, presente quindi in forma tetragonale, è riuscita a cristallizzare, ma rispetto alle dimensioni dei grani del sinterizzato senza fibre il *m.g.s.* della ZrO_2 risulta essere pari a metà della *m.g.s.* misurata nel sinterizzato con le fibre, figura 6.28.

106

La presenza di soluzioni solide di W, non è stata rilevata né dall'analisi d'immagine né dallo sdoppiamento dei picchi ad alti angoli, segno che la reazione si è spostata in favore di un altro equilibrio. Possiamo infatti vedere come nella superficie lucidata, figura 6.25, abbiamo potuto coalescere dei grani di WSi_2 mentre la chiusura della porosità si sia manifestata solo a ridosso dell'interfaccia fibra e matrice, luogo di reazioni, probabilmente esotermiche, che hanno localmente permesso una maggiore densificazione, Fig. 6.25.

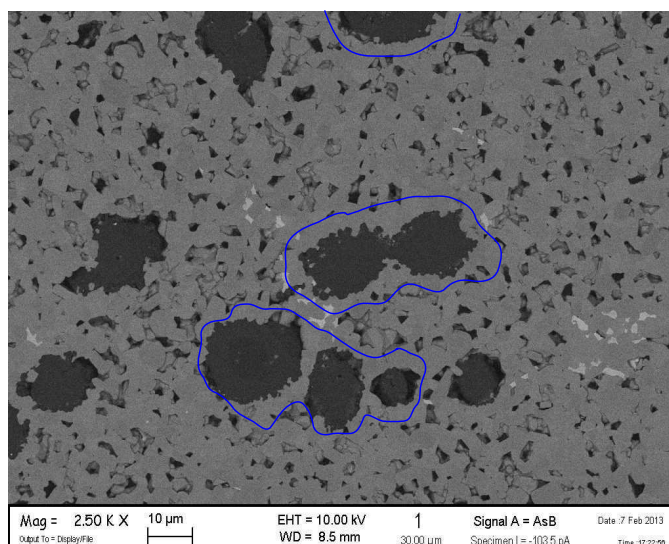


Fig 6.29 Micrografia di zone reagite a densificazione maggiore

Come avviene per la formazione di WSi_2 , si può supporre che altre fasi secondarie possano essere meccanicamente meno resistenti e facilmente asportabili durante la fase di lucidatura della superficie. La porosità misurata sulla micrografia della superficie lucidata e della superficie di frattura, confermano questa supposizione, quindi le misurazioni non verificano la densità calcolata secondo il metodo di Archimede. Nel calcolo non si è tenuto in considerazione della presenza di SiO_2 , del WSi_2 e delle altre fasi amorfe che si formano durante la densificazione, delle quali è impossibile rilevare la quantità precisa.

La silice che si forma durante il raffreddamento tende a solidificarsi vicino alla fibra andando a formare dei *pocket* di fase vetrosa, come vediamo in fig. 6.27.

107

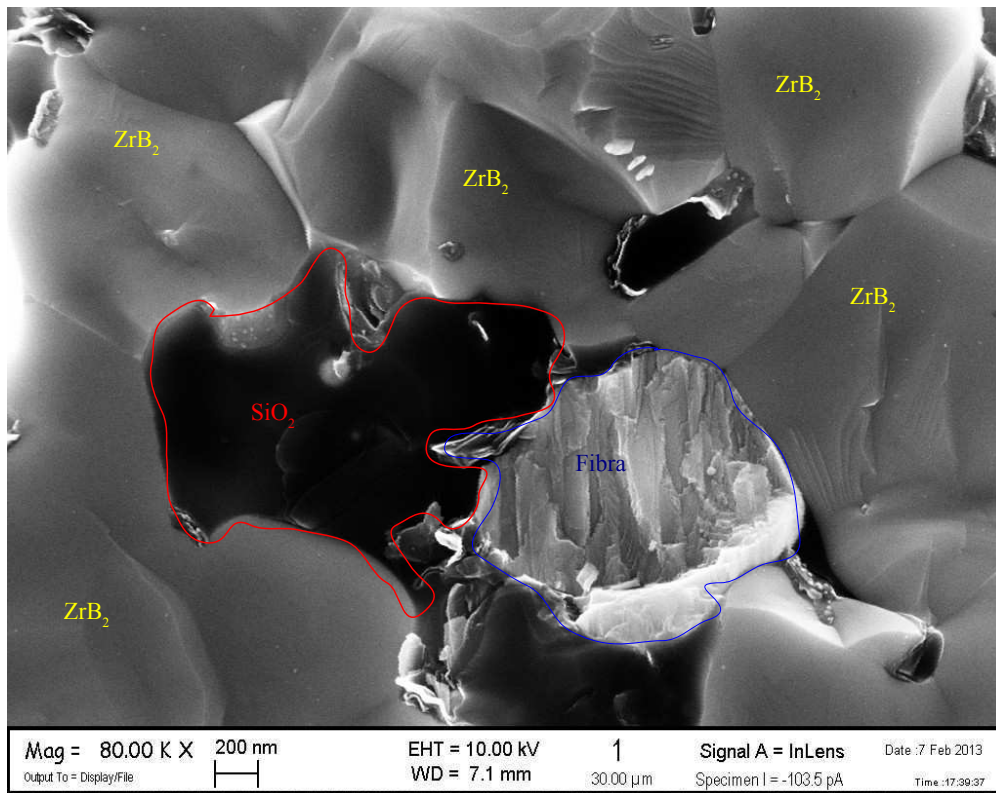


Fig 6.30 Immagine di frattura a ridosso della fibra dove si verifica la formazione SiO_2

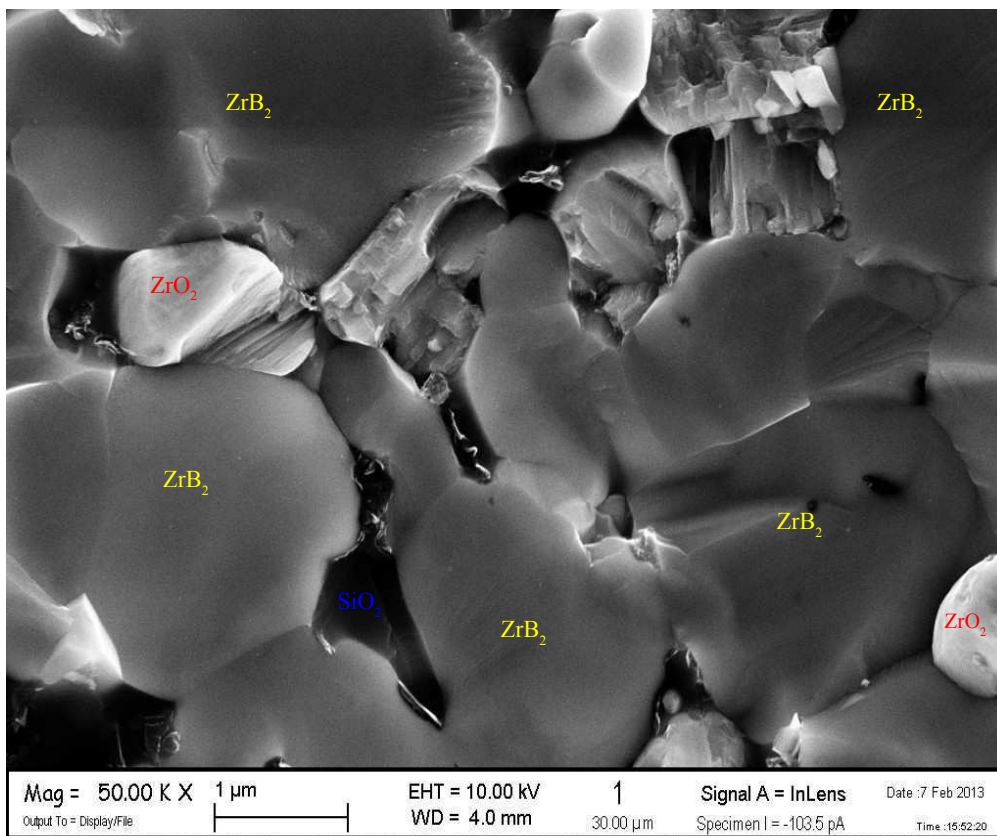
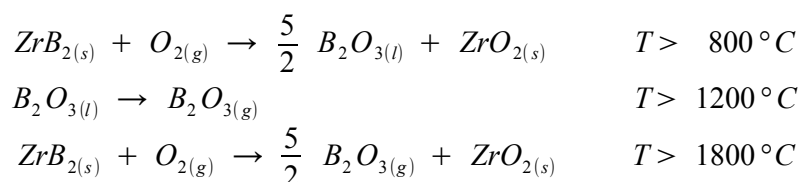


Fig 6.31 Immagine di frattura a ridosso della fibra in presenza di ZrO_2 e SiO_2

6.4 Comportamento in ossidazione

Le prove a ossidazione sono state realizzate in forno a pozzo e per entrambi i sinterizzati alle temperature di 1200°C e 1500°C per un tempo di 30 minuti. Nelle reazioni di ossidazione del ZrB₂ riportate di seguito, è prevista la formazione di B₂O₃, in forma vetrosa e di ZrO₂ in forma cristallina. La presenza di B₂O₃ è tuttavia transitoria, poiché intorno ai 1100-1200°C evapora rapidamente. A 800°C il ZrB₂ inizia ad ossidarsi a ZrO₂, apparendo prevalentemente forma monoclinica sopprimendo parzialmente e continuamente la fase tetragonale. A 1200-1250°C, la forma monoclinica è soppressa e la forma tetragonale, la t-ZrO₂ diventa la fase maggioritaria.

Successivamente raggiunta la temperatura di 2370°C la t-ZrO₂ si trasformerà in struttura cubica.

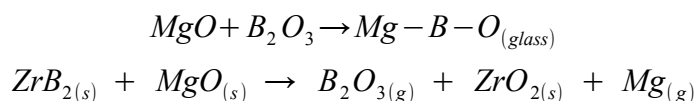


Reazioni del ZrB₂ a temperature elevate in ambiente ossidante

6.4.1 Ossidazione sul sinterizzato senza aggiunte di fibre

I campioni dopo prove in ossidazioni mostrano una colorazione bianca, indice di formazione di fase ossidica. I diffrattogrammi XRD riportati in fig.6.2 confermano infatti che a 1200°C, la superficie risulta quasi completamente ricoperta di m-ZrO₂, se non per la minima presenza di ZrB₂ non ancora ossidato e tracce del politipo ad alte temperature. Non è possibile stabilire con certezza, se si tratti del politipo cubico o tetragonale, in quanto i loro picchi sono sovrapposti. Nello spettro in diffrazione a 1200°C, in fig.6.29, notiamo che i picchi relativi alla m-ZrO₂, cerchiati in blu ad angoli 2θ uguali a 36°-46°-60°, presentano un'anomalia per quanto riguarda l'intensità relativa:

essi, infatti suggeriscono che la ZrO₂ nascente, accresca in direzioni preferenziali. Si osserva inoltre che i picchi hanno un profilo allargato, indice di una struttura cristallina contenente difetti. A 1500°C, fig.6.2, l'unica fase presente è la m-ZrO₂ che presenta invece picchi più ristretti, per via di una migliore cristallizzazione. La microstruttura dei campioni dopo ossidazione a 1200 e 1500°C è mostrata in Fig. 6.23. In entrambi i campioni si osservano grani di ZrO₂ contornati da fase vetrosa a base di B₂O₃ contenente Mg. E' probabile che la fase MgO osservata nella microstruttura del sinterizzato, sia andata a formare un vetro secondo:



Inoltre a 1500°C si osservano chiaramente i piani cristallografici di accrescimento della zirconia, come suggerito dal diffrattogramma XRD e il diverso grado di accrescimento dei cristalli, intorno a $2,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ a 1200°C e circa $6,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$ a 1500°C.

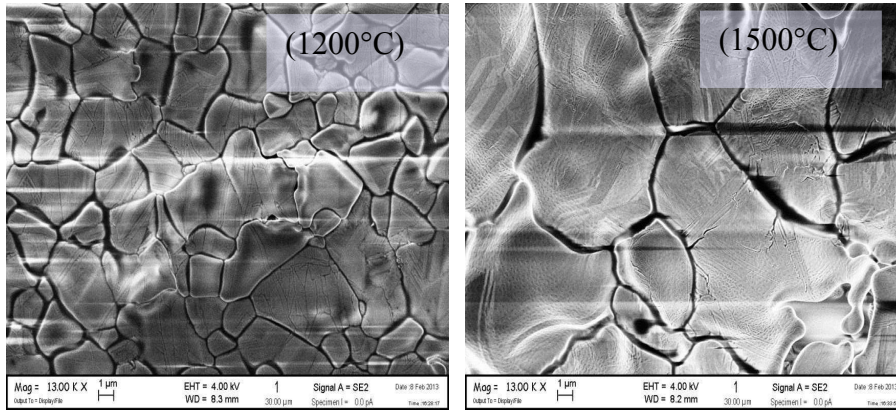


Fig. 6.32 Immagine a elettroni secondari di superficie ossidata

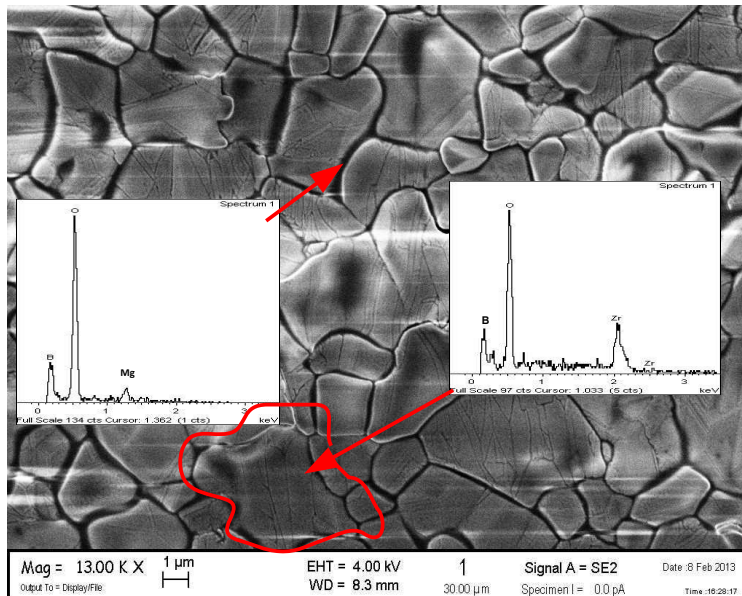


Fig. 6.33 Micrografia accompagnata da EDS, della prova a 1200°C

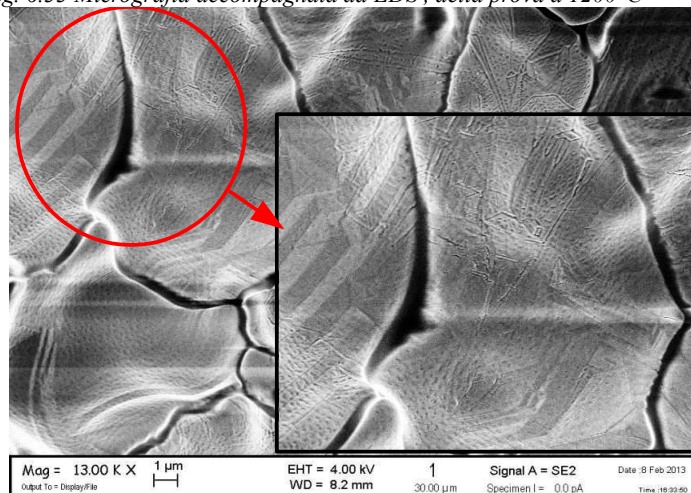


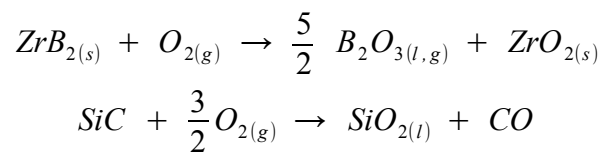
Fig. 6.34 Particolare piani di crescita preferenziale 1500°C

6.4.2 Ossidazione del sinterizzato contenente fibre di SiC

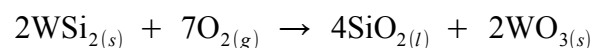
Per aumentare la resistenza all'ossidazione è pratica comune nei compositi a base di boruri dei metalli di transizione aggiungere fasi a base silicio, come siliciuri del tipo Msi_2 , o carburo di silicio. La presenza di fasi a base silicidica porta sopra i 1200°C , alla formazione di uno strato vetroso superficiale a base SiO_2 che inibisce il passaggio di ossigeno dalla superficie verso l'interno, garantendo così una minore ossidazione fino a temperature prossime 1600°C

Il grafico in fig. 6.34, che rappresenta il guadagno in peso sulla superficie al variare della temperatura di ossidazione per i materiali con e senza fibre di SiC, mostra quanto appena detto. Ovvero nel caso del materiale contenente fibre si registra un guadagno in peso a 1500°C simile al guadagno in peso registrato per il materiale senza fibre a 1200°C , il che suggerisce che, in questi range di temperature, il materiale rinforzato ha un comportamento in ossidazione migliore rispetto a quello non rinforzato per intervalli di temperatura di 300°C .

Nel sinterizzato prodotto dalle polveri macinate, al quale sono state aggiunte fibre Hi-Nicalon, le reazioni di ossidazione più importanti sono:



Inoltre, un'altra fase presente in misura minore è il WSi_2 che ossiderà secondo:



Il vetro siliceo che si forma protegge la superficie dal procedere dell'ossidazione, inibendo, così, anche la crescita dei grani di ZrO_2 ; d'altro canto, l'ossido di W, sebbene presente in basso contenuto potrebbe entrare in soluzione solida con la ZrO_2 modificandone positivamente le proprietà fisiche.⁴⁰

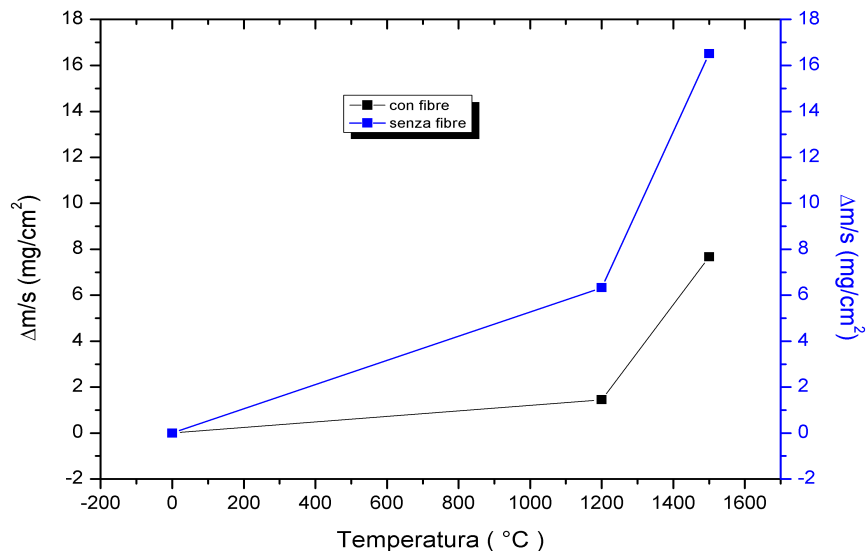


Fig. 6.35 Variazione di massa per unità di superficie al variare della temperatura di prova

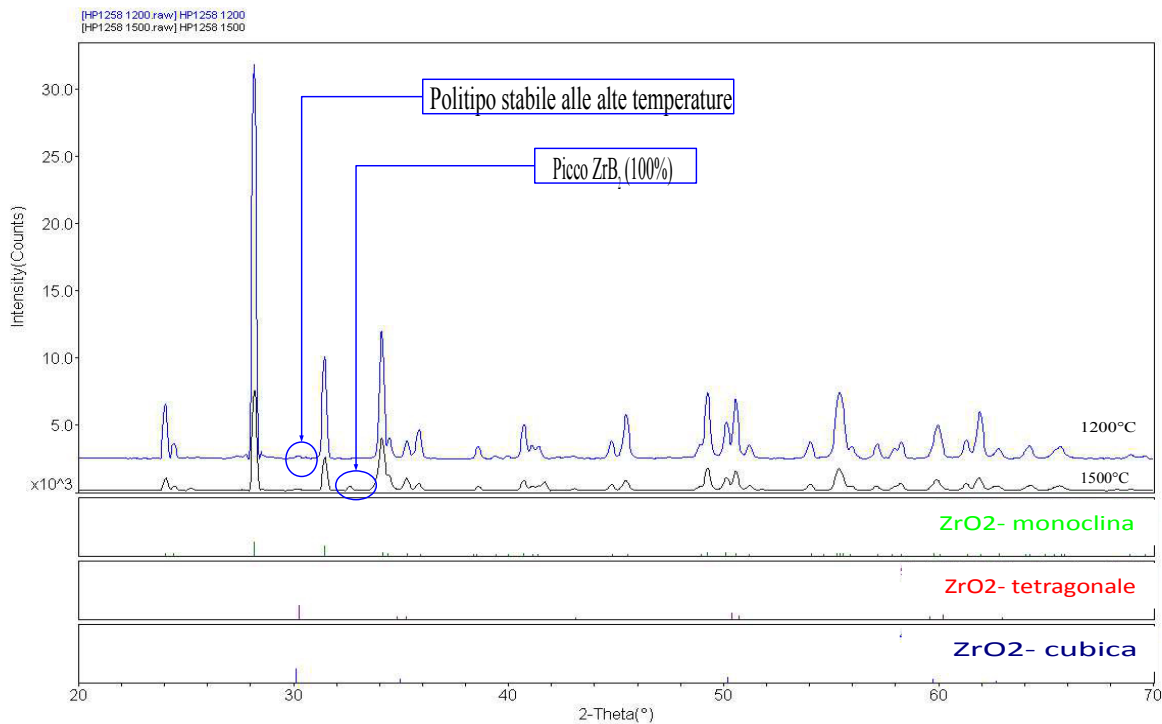


Fig 6.36 Diffattogrammi dei campioni con fibre ossidati a 1200-1500°C

La superficie del materiale contenente fibre dopo ossidazione a 1500°C si presenta ricoperta da bolle vetrose parzialmente fratturate, come mostra la fig. 6.39, all'interno delle quali sono riconoscibili le fibre convertite a SiO₂ immerse tra i grani di ZrO₂. La formazione di bolle è dovuta all'evoluzione di gas, come SiO, al di sotto dello strato vetroso a base di SiO₂. Al di fuori di queste aree, la superficie si presenta omogeneamente ricoperta da uno strato vetroso in cui si osservano precipitati di ZrO₂ a forme rotondeggianti, come mostra la fig. 6.40. La solubilità della ZrO₂ nella SiO₂ è molto bassa, dell'ordine di qualche per cento atomico, perciò la ZrO₂ tende a riprecipitare nel fuso e ad aggregarsi.

Alla temperatura di ossidazione di 1500°C, dopo la scomparsa totale del vetro a base di B₂O₃, l'effetto sortito dalla SiO₂ una che avrà rivestito tutta la superficie e quindi che si andrà man mano formando è fusa è quella di proteggere lo ZrB₂ inibendo l'apporto di ossigeno dalla superficie quindi da ulteriore da ulteriore ossidazione, che in mancanza del vetro siliceo diverrebbe ossidazione attiva, quindi sicuramente più rapida.

Il vetro siliceo, così come protegge il materiale dall'apporto di ossigeno dall'atmosfera, protegge il materiale limitando la fuoriuscita di elementi come il W, che come visto in precedenza tende a formare ossidi, mentre avrebbe la tendenza a evaporare, uscendo dalla superficie.

Questo fenomeno porta ad aumentare la viscosità del vetro in formazione, infatti la continua fornitura di elementi metallici altofondenti ma volatili in queste circostanze, rende molto più refrattaria la massa vetrosa che li cattura.

Il vetro di SiO₂ che continuerà a fornire la superficie, aumenta di spessore e a trasportare e spostare, secondo gradienti composizionali grani submicronici di ZrO₂, fig. 6.40.

Le fibre in tutto questo alla temperatura di 1500°C saranno completamente trasformate e si presentano con agglomerati di ZrO₂ all'interno della pozza di SiO₂, che manifesta formazione di bolle che testimoniano la rapida evaporazione degli elementi volatili siano essi gas di B₂O₃ o dei metalli come W, Mg che iniziano la loro dissociazione con lo ZrB₂ già alla temperatura di circa 1100-1200°C. A 1500°C l'attività di di queste specie chimiche è sicuramente maggiore pertanto la formazione di bolle sulla superficie vetrosa è verificabile dalla micrografia di fig. 6.39.

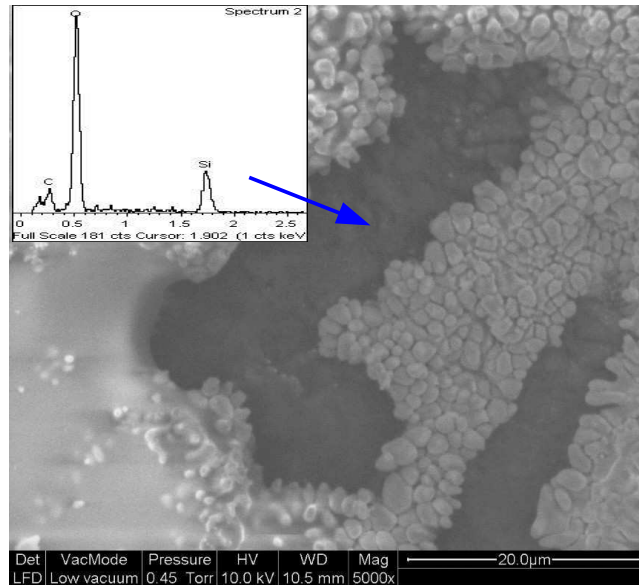


Fig. 6.37 Micrografia della superficie ossidata con particolare di fibra ricoperta di SiO_2 .

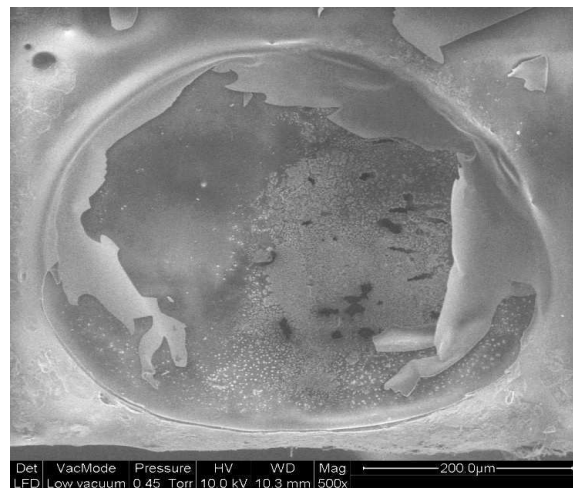


Fig 6.38 Superficie ossidata (1500°C) del materiale contenente fibre, ingrandimento della microstruttura all'interno della bolla.

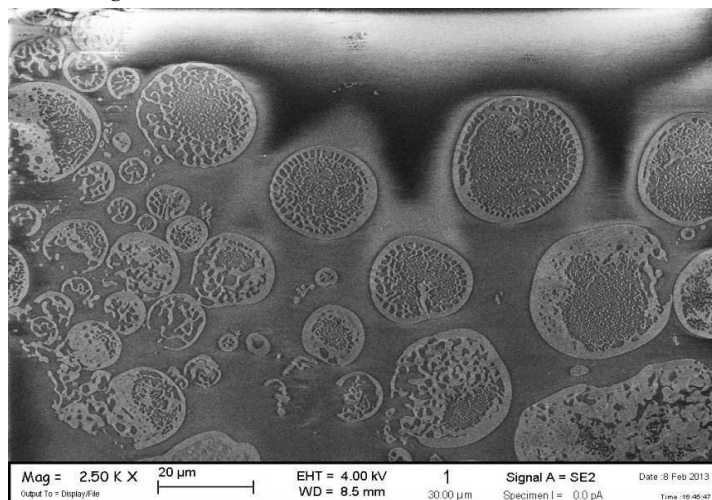


Fig.6.39 Micrografia della superficie del materiale con fibre ossidatoa 1500°C che mostra un omogeneo ricoprimento di SiO_2 con precipitati di ZrO_2