

Sviluppo di compositi $TiC-TiB_2$ nanostrutturati attraverso trasformazioni metastabili

B. DeBenedetti, D. Vallauri, I. Amato

Obiettivo del lavoro è lo sviluppo di materiali nanocristallini tramite processi innovativi basati sul concetto di metastabilità. In particolare si dimostra come sia possibile creare strutture metastabili mediante trattamenti di tempra da temperatura molto elevata seguiti da permanenze a temperature molto più basse in grado di favorire la formazione di strutture cristalline nell'intervallo dimensionale di 20-50 nm.

Questo approccio può essere utilizzato per sviluppare materiali nanostrutturati appartenenti al sistema $TiC-TiB_2$. Il processo viene condotto sintetizzando l'eutettico $TiC-TiB_2$, partendo alternativamente da elementi o da composti, attraverso la tecnica di combustione reattiva autopropagante, noto come Self-propagating High temperature Synthesis (SHS). La temperatura adiabatica di reazione deve raggiungere la temperatura eutettica del sistema $TiC-TiB_2$ (circa $2600^\circ C$). Temperature di combustione superiori a quella di liquido sono ottenute sperimentalmente operando un'ottimizzazione della stechiometria della reazione. La tempra dell'eutettico eseguita in azoto liquido consente l'ottenimento di una struttura metastabile. In accordo con il diagramma di stato risulta possibile attraverso il rinvenimento delle strutture metastabili eutettiche ottenere nanostrutture lamellari con distanza interlamellare funzione delle modalità di rinvenimento. Scostandosi dalla composizione eutettica è possibile ottenere inoltre l'apporto rinforzante di nanoparticelle della fase in eccesso.

Parole chiave: nanomateriali, trasformazione di fase, metallurgia delle polveri, impiego ad alta temperatura

INTRODUZIONE

Le esigenze dell'industria moderna spingono costantemente verso lo sviluppo di materiali in grado di garantire prestazioni sempre più elevate in termini di proprietà e durabilità, per far fronte alle richieste sempre più pressanti dei moderni processi produttivi. Ne consegue l'importanza strategica dei materiali per la parte più rilevante dell'industria manifatturiera, dai trasporti all'energetica, dall'informatica allo spazio.

In questo ambito, un notevole interesse è stato focalizzato negli ultimi anni sui materiali nanocristallini, ossia materiali caratterizzati da microstruttura con grani cristallini di dimensioni variabili nell'intervallo tra 10 e 100nm. Questi materiali presentano una struttura nella quale il 50% del solido è costituito da interfacce incoerenti tra cristalli orientati in modo differente. Particolare evidenza di questo comportamento si ha nei nanocompositi, nei quali sono presenti contemporaneamente due o più fasi diverse. I materiali nanocristallini presentano pertanto proprietà legate ai fenomeni diffusivi che sono radicalmente diversi rispetto a quelle tipiche dei materiali a struttura micrometrica.

Infatti, la diffusività nei materiali nanocristallini è di diversi ordini di grandezza superiore rispetto a questi ultimi. La presenza della nanostruttura comporta una notevole variazione di comportamento dei materiali nanocristallini rispetto ai materiali tradizionali [1], come riportato in Figura 1 relativamente a una serie di proprietà fisico-meccaniche.

La produzione di componenti massivi nanostrutturati tramite metallurgia delle polveri passa attraverso la messa a punto di processi di densificazione delle polveri estremamente so-

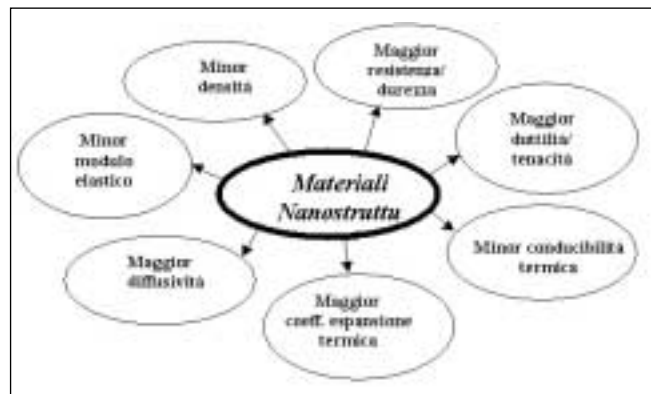


Fig. 1 – Principali variazioni di proprietà associate ai materiali nanostrutturati.

Fig. 1 – Summary of selected property changes associated with nanostructured materials.

fisticati. In particolare, essa è strettamente collegata in primo luogo alla disponibilità di polveri di dimensioni nanometriche, e in successiva battuta alla messa a punto di trattamenti termici di sinterizzazione/pressatura a caldo efficienti e a costi contenuti in grado di consentire la densificazione delle nanopolveri, ma di impedire i fenomeni di crescita dei grani. È ben noto infatti come le polveri sottoposte a densificazione sia per sinterizzazione che per pressatura a caldo subiscano un processo riassumibile in tre stadi [2]. Durante il primo stadio si verifica la formazione di colli interparticellari. Durante il secondo si ha la ricristallizzazione delle polveri e l'eliminazione della maggior frazione di porosità. Infine l'eliminazione delle porosità residue e la crescita dei grani caratterizzano l'ultima fase. Al fine di ottenere materiali nanostrutturati è necessario che tale crescita venga impedita nell'ultimo stadio del processo.

B. DeBenedetti, D. Vallauri, I. Amato

Dip. Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

A tale proposito, mentre il fenomeno di inibizione della crescita è ben noto per materiali microcristallini, la stessa cosa non è nota ancora allo stato attuale per i materiali nanocristallini. L'ottenimento di materiali nanostrutturati risulta pertanto legata all'ottimizzazione qualitativa e quantitativa degli inibitori di crescita del grano, capaci di attivare meccanismi che consentano l'eliminazione della porosità senza crescita dei grani nell'ultima fase della sinterizzazione [3].

Un ulteriore metodo per l'ottenimento di materiali nanostrutturati è costituito dalla sinterizzazione di compositi bifasici. In questo caso, a dispetto dell'elevata energia immagazzinata nelle nanostrutture, che costituisce la driving force per la ricristallizzazione delle polveri, strutture ultrafini termicamente stabili possono essere ottenute se i cristalli delle due fasi sono insolubili. In tal modo può essere ottenuta una nuova famiglia di materiali, denominati nanocompositi.

Fra i processi di produzione di polveri, il processo di sintesi autopropagante ad alta temperatura, noto nella letteratura tecnica come processo SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis), consente di sintetizzare un'ampia gamma di materiali grazie allo sfruttamento di reazioni fortemente esotermiche tra i composti di partenza [4]. Tali reazioni vengono attivate allorché una miscela di polveri di opportuni reagenti raggiunge una determinata temperatura, detta di ignizione, tipica della composizione di partenza. Una volta raggiunta la temperatura di ignizione, l'elevata esotermicità delle reazioni coinvolte consente la propagazione del fronte di reazione in tempi rapidissimi (dell'ordine di pochi secondi) senza che sia richiesto ulteriore apporto energetico dall'esterno. Il processo SHS risulta dunque caratterizzato da un consumo energetico drasticamente inferiore alle tradizionali tecniche di sintesi (comunemente note come processi in forno), in quanto l'unico apporto richiesto è quello necessario a portare una porzione o un punto della miscela reagente alla temperatura di ignizione. Il riscaldamento può pertanto essere fortemente localizzato e realizzato con velocità notevoli, con un considerevole risparmio energetico.

Per i motivi esposti il processo SHS risulta allo stato attuale una delle tecnologie più efficienti per la produzione di polveri ceramiche di composizioni complesse [5]. Elevata potenzialità in questo ambito è rappresentata dalla sintesi di materiali caratterizzati da elevata temperatura di fusione, refrattarietà e durezza. La notevole elasticità intrinseca della tecnologia SHS consente la sintesi di una vasta gamma di composizioni ad ampio spettro [6]. I materiali ottenibili variano infatti dai ceramici, quali carburi, boruri, nitrucci, solfuri, agli intermetallici e ai cermet, con la possibilità di ottenimento di miscele con composizioni estremamente variabili e complesse, difficilmente sintetizzabili con processi tradizionali. Inoltre, tali materiali possono essere sintetizzati, puri o in miscele complesse, in forma di polveri micrometriche o addirittura nanometriche a partire da materie prime a basso costo, come ossidi o composti facilmente reperibili commercialmente.

Nell'ambito dei materiali prodotti per via SHS, un particolare interesse è rappresentato dai compositi TiC-TiB₂ per le proprietà che questi materiali presentano. Miscele basate su TiB₂ e TiC prodotte via SHS sono caratterizzate da elevata durezza, resistenza a usura e refrattarietà. Questi materiali manifestano infatti valori di durezza superiori a 1500 HV, conservando una tenacità a frattura tra i 10 e i 20 MPa·m^{1/2} [7]. Tutte queste proprietà legittimano la qualificazione dei compositi TiC-TiB₂ prodotti mediante SHS come ottimi candidati per una vasta gamma di applicazioni ingegneristiche quali materiali compositi ultrarefrattari. Le applicazioni più interessanti per questa classe di materiali avanzati sono in primo luogo utensili da taglio di nuova generazione, parti antiusura, componenti strutturali per alte temperature per scambiatori di calore e motori termici, oltre ad applicazioni non strutturali quali pareti per reattori di fusione nucleare, catodi di celle Hall-Heroult, crogioli per vaporizzazione di metalli [8].

La metastabilità come metodo

per l'ottenimento di materiali nanostrutturati

La possibilità di sfruttare processi basati su trasformazioni metastabili è stata recentemente indagata allo scopo di ottenere materiali nanostrutturati. In particolare Kear et al [9] hanno dimostrato la percorribilità di questa via per la sintesi di compositi ceramici bifasici quali Al₂O₃-ZrO₂ e Al₂O₃-TiO₂, caratterizzati da nanostruttura. Il processo di ottenimento dei materiali in esame consiste in una fase di plasma spray seguita da una tempra in acqua. In tal modo, una completa fusione ed omogeneizzazione delle polveri di partenza viene ottenuta grazie al processo di spruzzatura. Il concetto di metastabilità è legato alla solidificazione rapida dei reagenti ottenuto tramite successiva tempra. In seguito alla solidificazione rapida, infatti, il materiale ottenuto è un composito caratterizzato da una struttura amorfa metastabile costituita da una soluzione solida estesa delle due fasi di partenza [10].

Una delle caratteristiche più interessanti del processo descritto risiede proprio nel suo carattere di metastabilità. La nanostruttura amorfa metastabile ottenuta è in grado infatti di evolvere in una struttura cristallina di equilibrio in seguito a semplice ricristallizzazione tramite trattamento termico. Tuttavia l'aspetto più interessante è costituito dal fatto che il materiale composito che si ottiene in seguito a tale trattamento è ancora caratterizzato da una struttura nanometrica. In seguito a riscaldamento infatti, la struttura metastabile si stabilizza in una distribuzione omogenea delle due fasi costituenti, che risultano entrambe nanocristalline. La metastabilità è pertanto responsabile del mantenimento della nanostruttura nel composito finale, in quanto le trasformazioni che si verificano durante il trattamento termico costituiscono un metodo di soppressione della crescita dei grani cristallini [11] che si verificano tipicamente nei processi di densificazione di polveri.

Con l'approccio descritto, il concetto tradizionale di metastabilità viene pertanto completamente ribaltato. Esso non è più visto come un concetto negativo, bensì come uno strumento fondamentale e prezioso per l'ottenimento di materiali nanostrutturati. Inoltre la versatilità intrinseca legata alla tecnologia costituisce un'opportunità estremamente interessante per lo sviluppo di una classe di materiali potenzialmente impiegabili in una vasta gamma di applicazioni.

Un'ulteriore vantaggio associato al processo e legato al concetto di metastabilità è rappresentato dal fatto che le condizioni di processo necessarie per la densificazione delle polveri sono notevolmente vantaggiose rispetto alle tradizionali tecniche di sinterizzazione o pressatura a caldo. La metastabilità delle polveri di partenza consente infatti una completa densificazione a temperature e pressioni ampiamente inferiori [12] a quelle tipiche dei processi tradizionali, in conseguenza della elevata reattività associata alle polveri metastabili.

Il processo basato su trasformazioni metastabili descritto è estendibile a una serie di sistemi di materiali costituiti da due o più fasi, sia ceramiche che metalliche. La condizione di applicabilità è che le fasi costituenti siano parzialmente o completamente immiscibili allo stato solido, e che tuttavia presentino una solubilità più o meno estesa ad alta temperatura o allo stato liquido [13].

L'obiettivo ambizioso di un approccio bottom-up basato sul concetto di metastabilità quale quello descritto passa quindi attraverso il soddisfacimento della seguente sfida: il mantenimento della nanostruttura in un materiale completamente denso a partire da un compatto di polveri metastabili.

Diagramma di stato del sistema TiC-TiB₂

La verifica dell'applicabilità del processo basato sulla metastabilità descritta in precedenza al caso del sistema TiC-TiB₂ passa necessariamente attraverso l'analisi del diagramma di stato del sistema stesso. Secondo quanto riportato in lettera-

tura il sistema in esame presenta il diagramma di stato ricavato sperimentalmente da [14] e mostrato in Figura 2.

Il diagramma binario è determinato per la fase carburo leggermente sotto-stechiometrica ($TiC_{0,95}$), e presenta quello che viene definito uno pseudo-eutettico. La temperatura dell'eutettico viene determinata pari a $2620 \pm 15^\circ C$, mentre la sua composizione, originariamente riportata dagli autori pari a 57%mol TiC, viene successivamente corretto in $67.5 \pm 2\%$ mol TiC dagli autori stessi [15].

Il diagramma di stato $TiC-TiB_2$ è stato oggetto di ulteriori studi riportati in letteratura, non sempre concordi con quanto riportato in precedenza. Da ulteriori approfondimenti, si rilevano discrepanze per quanto riguarda sia la composizione che la temperatura dell'eutettico. In particolare, la composizione dello pseudo-eutettico $TiC-TiB_2$ viene definita pari a 59.8%mol TiC e la sua temperatura pari a $2663^\circ C$, come si evince dal diagramma di stato calcolato da [16] riportato in Figura 3.

Un ulteriore contributo è riportato da Duschanek et al [17], che prendono in esame anche la presenza della fase Ti_3B_4 , non considerata invece nei lavori precedentemente riportati.

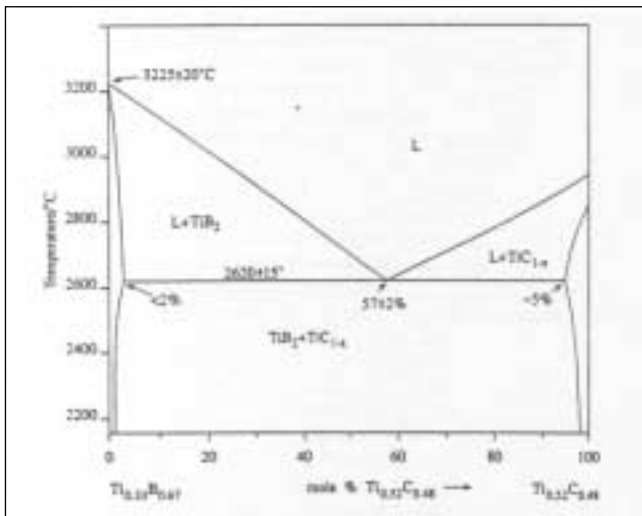


Fig. 2 - Diagramma di stato sperimentale del sistema $TiC-TiB_2$. Da [14].

Fig. 2 - Experimental phase diagram of the $TiC-TiB_2$ binary system. After [14].

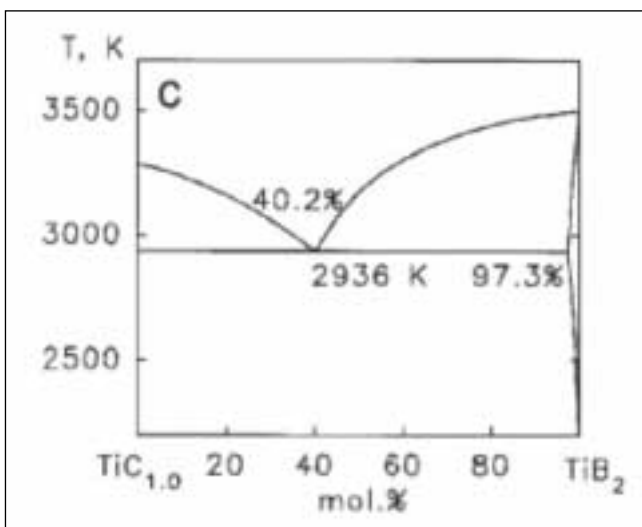


Fig. 3 - Diagramma di stato calcolato per il sistema $TiC-TiB_2$. Da [16].

Fig. 3 - Calculated phase diagram of the $TiC-TiB_2$ binary system. After [16].

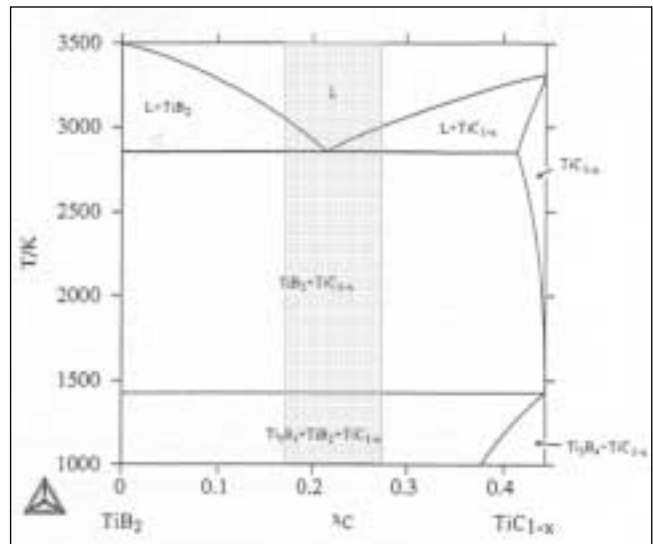


Fig. 4 - Diagramma di stato calcolato per il sistema $TiC-TiB_2$ (da [17]), e campo di composizione utile per l'ottenimento di strutture metastabili tramite SHS + tempra.

Fig. 4 - Calculated phase diagram of the $TiC-TiB_2$ binary system, after [17], with highlighted range of composition suitable for the metastability process by SHS-quench.

Dal diagramma di stato così calcolato e riportato in Figura 4 si può evincere che, al di là della presenza della nuova fase considerata, la sezione del diagramma di stato ad alta temperatura mostra una sostanziale concordanza di base con quanto riportato da [15].

Per quanto riguarda la solubilità allo stato solido delle due fasi costituenti, essa è invece concordemente considerata molto bassa nei lavori citati. La solubilità massima della fase TiB_2 nella fase TiC è riportata pari al 5%mol alla temperatura dell'eutettico di $2620^\circ C$ [15].

Come si può notare da quanto esposto, una certa dispersione è riscontrabile sui dati riportati in letteratura riguardo al diagramma di stato del sistema $TiC-TiB_2$. Tali discordanze sono in linea di principio imputabili all'accuratezza non sempre adeguata dei metodi di misura ad alta temperatura. Tuttavia, alcune considerazioni di carattere generale sono in accordo tra i lavori riportati. In particolare risulta che il sistema in esame presenta uno pseudo-eutettico, la cui composizione e temperatura variano in un intervallo piuttosto limitato (10%mol e $40^\circ C$ circa). Inoltre le due fasi presentano una miscibilità estremamente limitata allo stato solido, con una solubilità crescente della fase TiB_2 nella fase TiC col crescere della temperatura ed estesa allo stato liquido. Va infine rimarcato come l'influenza delle variazioni di stechiometria della fase TiC_{1-x} , comunemente riportate in letteratura, si espleta in una variazione di limitata entità per quanto concerne composizione dell'eutettico e solubilità delle due fasi al variare di x [17]. Tale influenza risulta invece di notevole entità per quanto riguarda la temperatura dell'eutettico, che diminuisce dai $2620^\circ C$ nel caso della fase TiC stechiometrica fino a $2380^\circ C$ per il sistema $TiC_{0,7}-TiB_2$ ($x = 0,32$) secondo quanto riportato da [18].

In conclusione dunque la condizione di applicabilità del concetto di metastabilità descritta in precedenza risulta rispettata nel caso del sistema $TiC-TiB_2$.

Ottenimento di materiali $TiC-TiB_2$ nanostrutturati tramite trasformazioni metastabili basate su processo SHS
Da quanto emerso dall'analisi del diagramma di stato $TiC-TiB_2$ risulta possibile in via teorica pensare di impiegare il concetto di metastabilità al fine di ottenere materiali $TiC-TiB_2$ nanostrutturati.

Il processo utilizzabile per la produzione dei nanomateriali è

quello SHS opportunamente seguito da una fase di raffreddamento rapido tramite tempra. A tale scopo la stechiometria della reazione deve essere ottimizzata al fine di determinare la condizione ottimale di processo necessaria all'ottenimento di fasi metastabili. Per rispettare la condizione di applicabilità descritta in precedenza, occorre infatti operare nella zona del diagramma di stato corrispondente alla composizione TiC-TiB₂ eutettica o con composizioni prossime a questa. In tal modo è ipotizzabile che l'elevata temperatura di combustione tipica del processo SHS sia tale da superare la temperatura di fusione dell'eutettico. Una volta completata la reazione, operando con velocità di raffreddamento sufficientemente elevate, è pertanto possibile ottenere delle strutture metastabili.

A tale proposito, questa ipotesi è confermata da [15]. Gli autori riportano come la ricristallizzazione dello pseudo-eutettico TiC-TiB₂ sia molto rapida in corrispondenza della composizione eutettica, e strutture completamente ricristallizzate sono ottenute se la temperatura di raffreddamento risulta inferiore ai 50°C/s. La precipitazione della fase TiB₂ al raffreddamento dal fuso risulta inoltre molto veloce per composizione ricche in carbonio, e temperature di raffreddamento superiori a 50°C/s sono efficaci nel prevenire reazioni di dissoluzione della fase TiB₂. Duschanek et al [17] riportano inoltre la probabile esistenza di un equilibrio metastabile tra la fase liquida e le fasi TiB, Ti₃B₄, TiB₂ e TiC a temperature superiori a 2160°C. Va inoltre rimarcato come la fase TiC presenta un campo di notevole divergenza dalla stechiometria con difetto di carbonio, indicato in letteratura come TiC_{1-x} [16]. Infine, la formazione di una struttura eutettica è riportata da [19] operando una solidificazione direzionale su un sistema TiC-TiB₂.

Effettuando pertanto un raffreddamento rapido tramite tempra immediatamente successivo al completamento della reazione SHS, allorché i prodotti di reazione TiC-TiB₂ si trovano allo stato liquido, risulta pertanto possibile l'ottenimento di fasi metastabili. Operando con materiali non ossidici a temperature molto elevate, il mezzo di tempra deve necessariamente essere un fluido inerte al fine di evitare ossidazione superficiale dei materiali di sintesi. Il mezzo più idoneo a tal fine risulta pertanto essere l'azoto liquido. La velocità di raffreddamento di 50°C/s riportata in precedenza e necessaria a evitare i fenomeni di ricristallizzazione è in tal modo garantita, e l'ottenimento di fasi amorfe metastabili nanostrutturate analoghe a quelle riportate da [9] appare possibile.

Operando un trattamento termico di rinvenimento a temperature moderate, tali strutture metastabili sono potenzialmente in grado di evolvere in nanostrutture eutettiche lamellari, in cui la distanza interlamellare risulta funzione delle modalità di rinvenimento.

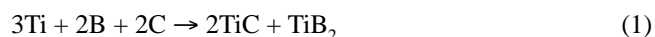
Inoltre, tramite aggiustamenti della composizione della miscela di reagenti, è possibile ottenere prodotti caratterizzati alternativamente da una struttura a particelle disperse oppure un materiale bifasico bi-continuo. Nel primo caso, scostandosi dalla composizione eutettica è possibile ottenere inoltre l'apporto rinforzante di nanoparticelle della fase in eccesso. Il secondo caso risulta ancora più interessante al fi-

ne dell'ottenimento di materiali nanostrutturati, in quanto le due fasi interconnesse producono un ben noto effetto di impedimento reciproco alla crescita del grano [11].

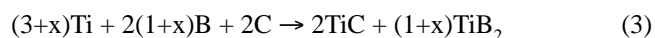
VERIFICA TERMODINAMICA

Come detto in precedenza la stechiometria della reazione SHS deve essere ottimizzata al fine di ottenere come prodotto di reazione una miscela TiC-TiB₂ con composizione prossima a quella eutettica.

Il processo SHS può essere condotto a partire alternativamente dagli elementi oppure da composti. Una analisi termodinamica è stata pertanto condotta sulle due condizioni al fine di verificarne eventuali differenze in termini di temperatura adiabatica di combustione e di entalpia della reazione. Assumendo come composizione per lo pseudo-eutettico TiC-TiB₂ quella corrispondente al 67.5% mol TiC - 32.5% mol TiB₂ riportata in [15], si possono pertanto impiegare le seguenti due reazioni:



Tenuto conto delle variazioni nella composizione dell'eutettico TiC-TiB₂ riscontrate in letteratura e precedentemente riportate, è consigliabile tuttavia investigare una variazione di stechiometria dei reagenti in modo da ottenere prodotti con composizione variabile entro un certo intervallo. Le reazioni (1) e (2) possono pertanto essere generalizzate come segue in modo da contemplare l'intervallo di incertezza della composizione dello pseudo-eutettico TiC-TiB₂, che come detto risulta localizzato tra il 57% e il 67% mol di TiC.



In Tabella 1 sono riportati i risultati dei calcoli termodinamici effettuati sulle due reazioni tramite il programma THERMO al variare della stechiometria.

Come si può notare, entrambe le reazioni risultano esotermiche, e sono dunque suscettibili di svilupparsi in un regime autopropagante una volta innescate. In particolar modo, la reazione (4) che impiega come precursori Ti, B₄C e C risulta decisamente più esotermica rispetto alla (3) che è condotta invece a partire dagli elementi. Entrambe le reazioni risultano tuttavia in grado di sviluppare temperature di combustione molto elevate (superiori ai 2900°C) e superiori alla temperatura dell'eutettico TiC-TiB₂ (2520°C). Va infine evidenziato come influenze minime sulla temperatura adiabatica di combustione SHS siano imputabili alla variazione di stechiometria nell'intervallo considerato. Pertanto, eventuali incertezze riscontrate in letteratura nella composizione dell'eutettico non costituiscono un ostacolo e possono essere superate in quanto l'intervallo di composizioni prese in esame ricade comunque in regime autopropagante.

Reazione	x	%mol TiC-TiB ₂	T _{ad} combustione [°C]	Entalpia di reazione [kJ]
(3)	0	67% TiC - 33% TiB ₂	2919.4	-66.1
	0.33	60% TiC - 40% TiB ₂	2919.8	-75.2
	0.5	57% TiC - 43% TiB ₂	2920.0	-79.9
(4)	0	67% TiC - 33% TiB ₂	2919.8	-132.1
	0.33	60% TiC - 40% TiB ₂	2919.2	-150.6
	0.5	57% TiC - 43% TiB ₂	2919.7	-159.8

Tabella 1 - Dati termodinamici calcolati per le reazioni (3) e (4)

Table 1 - Thermodynamic calculations for the reactions (3) and (4).

Reazione	x	%mol TiC–TiB ₂	T combustione misurata [°C]
(3)	0	67% TiC – 33% TiB ₂	2164
	0.33	60% TiC – 40% TiB ₂	2110
	0.5	57% TiC – 43% TiB ₂	2100
(4)	0	67% TiC – 33% TiB ₂	2223
	0.33	60% TiC – 40% TiB ₂	2070
	0.5	57% TiC – 43% TiB ₂	2160

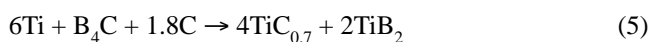
Tabella 2 – Valori di temperature di combustione misurati per le reazioni (3) e (4).

Table 2 – Combustion temperatures measured for reactions (3) and (4).

Alla luce di queste considerazioni, i calcoli effettuati forniscono una conferma dal punto di vista termodinamico alle ipotesi di percorribilità del processo di ottenimento di materiali nanostrutturati tramite trasformazioni metastabili descritto nel presente lavoro.

Dal punto di vista sperimentale, le temperature di combustione misurate sulle varie reazioni prese in considerazione tramite pirometro ottico, riportate in Tabella 2, hanno evidenziato un notevole scostamento dalle condizioni adiabatiche, come si può notare dal confronto tra le due tabelle. Ciò è dovuto in primo luogo alle notevoli perdite di calore che si verificano durante l'esecuzione sperimentale delle reazioni SHS.

Al fine di ottenere temperature di combustione superiori alla temperatura dell'eutettico, è stata pertanto effettuata un'ottimizzazione della stechiometria della reazione (4) che è risultata caratterizzata dalla temperatura più elevata. In particolare, al fine di sfruttare la diminuzione della temperatura dell'eutettico associato al sistema TiC_{0.7}-TiB₂ riportata da [18], è stata aggiustata la composizione della miscela di reagenti al fine di ottenere la composizione desiderata, secondo la seguente reazione modificata operando in difetto di carbonio:



La verifica sperimentale conferma come la reazione risulti autopropagante, con una temperatura di combustione misurata pari a 2430°C che risulta superiore alla temperatura dell'eutettico TiC_{0.7}-TiB₂ (2380°C [18]). Con questa ottimizzazione stechiometrica l'ottenimento per via SHS di un liquido di composizione eutettica TiC_{0.7}-TiB₂ suscettibile di tempra per la creazione di strutture metastabili risulta pertanto praticabile.

A livello teorico risulta pertanto pensabile impiegare il processo SHS seguito da tempra per ottenere materiali TiC-TiB₂ nanostrutturati secondo la modalità descritta. La fase successiva sarà costituita da un'indagine sperimentale approfondita per la conferma della messa a punto teorica del processo eseguita nel presente studio.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro è stato incentrato sullo studio della applicabilità di un processo di sintesi basato su trasformazioni metastabili per l'ottenimento di materiali nanostrutturati appartenenti al sistema TiC-TiB₂.

Il processo è basato sull'impiego della tecnica di Self-propagating High temperature Synthesis (SHS), seguito da una fase di tempra dei prodotti di reazione in bagno di azoto liquido. Il raffreddamento rapido a partire dalle elevate temperature di sintesi è potenzialmente in grado di portare i prodotti

di reazione in uno stato metastabile. Condizione necessaria è una solubilità nulla o limitata delle due fasi costituenti allo stato solido ed estesa allo stato liquido.

Un'analisi del diagramma di stato conferma come il sistema in esame rientri nella condizione richiesta. La reazione SHS è stata messa a punto al fine di raggiungere una temperatura di combustione superiore alla temperatura dell'eutettico TiC-TiB₂, come confermato dall'analisi termodinamica effettuata. In particolare, operando in difetto di carbonio nella miscela di reagenti è stato possibile compensare la diminuzione della temperatura di combustione rispetto a quella teorica dovuta a perdite di calore e sfruttare le migliori condizioni termodinamiche associate al campo di omogeneità della fase a stechiometria variabile TiC_{1-x}. Il raggiungimento della temperatura dell'eutettico TiC_{0.7}-TiB₂ durante il processo SHS è stato confermato sperimentalmente. Pertanto il processo è in grado di originare una fase liquida di composizione eutettica TiC_{0.7}-TiB₂ suscettibile di tempra al fine di dar luogo alla formazione di una struttura metastabile.

La metastabilità intrinseca del prodotto così ottenuto e la sua natura bi-fasica consentono potenzialmente l'ottenimento di strutture lamellari che conservano la nanostruttura originaria tramite un trattamento di rinvenimento a temperature moderate.

RINGRAZIAMENTI

L'attività viene svolta nell'ambito del progetto STREP NANAMET (Processing of Nanostructured Materials through Metastable Transformations) No. NMP3-CT-2004-001470, finanziato dalla EC.

BIBLIOGRAFIA

- I. AMATO, Mater. Sci. Forum 455-456 (2003) p.550.
- R.M. GERMAN, Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons Inc., New York (1996).
- P. SEEGOPAL, L.E. MCCAENDLISH and L. GAO, Proc. 14th Int. Plansee Seminar, Reutte (1997), Vol. 3, p.304.
- I. AMATO, Ceramurgia XXVI 2 (1996), p.293.
- A.G. MERZHANOV, Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials, VCH Publishers, New York (1990), p.1-53.
- Z.A. MUNIR and U. ANSELMINI TAMBURINI, Mater. Sci. Rep. 3 (1989) p.277.
- E.Y. GUTMANAS and I. GOTMAN, J. Europ. Ceram. Soc. 19 (1999) p.2381.
- D. BRODKIN, S.R. KALIDINDI, M.W. BARSOUM and A. ZAVALIANGOS, J.Am.Cer. Soc. 79 (1996) p.1945.
- B.H. KEAR, Z. KALMAN, R.K. SANDAGI, G. SKAMDAN, J. COLAIZZI and W.E. MAYO, J. Therm. Spray Techn. 9 (2000) p.483.
- G. SKANDAN, R. YAO, B.H. KEAR, Y.F. QIAO, L. LIU and T.E. FISHER, Scripta Mater. 44 (2001) p.1699.
- B.H. KEAR, J. COLAIZZI, W.E. MAYO and S.C. LIAO, Scripta Mater. 44 (2001) p.2065.
- S.C. LIAO, Y.J. CHEN, B.H. KEAR, and W.E. MAYO, Nanostruct. Mater. 10 (1998) p.1063.
- B.H. KEAR, Symp. on Synth. and Process. of Nanostruct. Coat. for Protect. Against Degradation, Davos, Switzerland (2001), United Engineering Foundation Conference, New York (2001).

14. E. RUDY, S. WINDISCH and Y.A. CHANG, Tech. Rep. No. AFML-TR-65-2, Part I Vol. I (1965).
15. E. RUDY and S. WINDISCH, Tech. Rep. No. AFML-TR-65-2, Part II Vol. XIII (1966).
16. A.I. GUSEV, J. Solid State Chem. 133 (1997) p.205.
17. H. DUSCHANEK, P. ROGL and H.L. LUKAS, J. Phase Equilib. 16 (1995) p.46.
18. S.S. ORDAN'YAN, V.I. UNROD and A.I.AVGUSTINIK, Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 152 (1975) p. 728.
19. V.S. STUBICAN and R.C. BRADT, Report ARO-14069.4-MS (1981), U.S. Gov. Rep. Announce Index 1981,81,61.

— A B S T R A C T —

DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED TiC-TiB₂ COMPOSITES BY METASTABLE TRANSFORMATIONS

Keywords:

SHS, metastability, quench, TiC-TiB₂, ceramic nanocomposites

Aim of the work is the development of nanocrystalline materials through novel processes based on the metastability concept. In particular the possibility to obtain metastable structures by quenching high temperature phases is investigated, giving rise to the formation of structures with crystal domain size in the range 20-50 nm.

The metastability approach can be used to achieve nanostructured materials in the TiC-TiB₂ binary system. The process is conceived by synthesising the TiC-TiB₂ eutectic, starting from both elements and compounds, through the Self-propagating High temperature Synthesis (SHS).

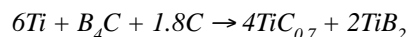
The rapid cooling of the reaction products by quench yields metastable structures. Necessary condition is that the adiabatic temperature of the exothermic reaction is higher than the temperature of the TiC-TiB₂ eutectic, which is about 2600°C. An optimisation of the stoichiometry is then required in order to fulfil the composition constraints highlighted in the binary phase diagram shown in Fig.4.

The so-defined composition range can be achieved by the

self-sustaining reactions (1) and (2).

The relative thermodynamic calculations yield the results reported in Table 1. Both reactions turn out to be highly exothermic and characterised by combustion temperatures higher than the TiC-TiB₂ eutectic temperature. Experimental tests showed measured temperatures lower than those calculated, due to heat losses in non-adiabatic conditions.

The range of homogeneity of the TiC_{1-x} phase commonly reported in the literature [17] was exploited to compensate the temperature decrease in experimental conditions. In the case of the TiC_{0.7}-TiB₂ binary system the eutectic temperature is lowered to 2380°C [18]. The achievement of combustion temperatures higher than the eutectic temperature was then experimentally obtained by adjustment of the reactants stoichiometry, yielding SHS TiC_{0.7}-TiB₂ products according to the following reaction:



Metastable structures are then achievable from the liquid phase by quenching the TiC_{0.7}-TiB₂ SHS products into a liquid nitrogen bath immediately after the reaction.

According to the phase diagram, the so-obtained metastable eutectic structures can at a theoretical level be converted into stable and homogeneous lamellar nanostructures by annealing at moderate temperature.