

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Ingegneria dei Materiali

Ciclo XXIV

Settore Concorsuale di afferenza: 09/D1

Settore Scientifico disciplinare: ING-IND/22

TITOLO TESI

**Sviluppo, ottimizzazione delle prestazioni e
caratterizzazione di materiali compositi a matrice
amorfa**

Presentata da: Francesco Fusi

Coordinatore Dottorato

Prof. Giorgio Timellini

Relatore

Prof. Andrea Saccani

Esame finale anno 2012

Premessa

L'attività di ricerca condotta durante tutto il periodo di dottorato è stata articolata in modo da inquadrare l'interesse in un ampio ventaglio di aspetti dell'ingegneria dei materiali, senza focalizzarsi in un'unica tematica specifica.

Infatti si è deciso di seguire progetti di sviluppo che prevedono una durata media di 12 mesi, in accordo con quanto avviene generalmente all'interno dell'attività di ricerca condotta presso aziende e enti privati. Seguendo questa linea qualitativa si sono sviluppati e conclusi 3 progetti che ogni anno accademico hanno interessato l'attività di dottorato.

In particolare il primo anno è stato condotto presso il centro di ricerche ISTECCNR, specializzato nello sviluppo di materiali ceramici. Durante questo anno è stata seguita l'attività di sviluppo e ottimizzazione della produzione di materiali ceramici ultra refrattari a matrice diborurica tenacizzati con fibre di SiC, per applicazioni meccaniche e aeronautiche. In specifico è stato previsto in primis un periodo di introduzione alle metodologie di ricerca utilizzate nel campo dei materiali refrattari, con studio del processo di produzione e delle apparecchiature utilizzate. Si è poi iniziata la produzione su scala di laboratorio di provini di materiali ultrarefrattari dove abbiamo cercato di ottimizzare la miscela di materie prime e tutta la fase di produzione studiando ogni volta i provini prodotti e individuando criticità e mancanze. Alla fine dell'anno siamo riusciti a produrre un materiale ottimizzato che presenta caratteristiche fisiche superiori a materiali analoghi presenti in letteratura.

Il secondo anno è stato condotto presso il laboratorio di materiali polimerici presente presso il dipartimento DICMA dell'Università di Bologna. Questa attività di sviluppo è stata rivolta alla produzione e ottimizzazione di resine epossidiche tenacizzate con particelle di elastomero fluorurato modificato, che conferisce alla resina proprietà innovative che non erano ancora state indagate in campo accademico e industriale.

In particolare in questo progetto siamo riusciti a determinare il grado di modifica da apportare all'elastomero fluorurato in modo da poter garantire una separazione di fase durante la fase di curing della resina che ha portato alla formazione di particelle di elastomero di forma sferica uniformemente distribuite sulla matrice della resina. Dopo questa fase siamo andati ad ottimizzare il processo produttivo in modo da eliminare i difetti di fabbricazione nel prodotto migliorando il materiale. La nuova microstruttura che si ottiene garantisce un netto miglioramento della tenacità del materiale accompagnata da una riduzione dell'assorbimento d'acqua. Queste nuove proprietà aprono il campo di utilizzo di questo nuovo prodotto all'industria meccanica, navale e civile.

L'ultimo anno di dottorato è stato condotto presso il laboratorio Sviluppo Materiali di Ansaldo Energie, dove sono stato introdotto alle metodologie di ricerca applicata presenti in un grande gruppo industriale. L'attività pratica di ricerca è stata focalizzata sui materiali presenti nelle turbine a gas prodotte da Ansaldo Energie.

Durante questo periodo sono stati studiati principalmente materiali ceramici refrattari presenti nella camera di combustione delle turbine dove è stata fatta una scelta di prodotto tra due fornitori dopo aver testato in laboratorio il comportamento dei materiali dei 2 diversi competitor e ci siamo addentrati nello studio e modellazione del comportamento di coating protettivi per le palette della turbina. In questo ultimo caso è stato preso come caso di studio il comportamento di un particolare coating 2231 che deve essere inserito sulle nuove macchine di produzione Ansaldo. In particolare siamo riusciti a ricavare un'equazione che ci permette di comprendere a quale temperatura massima il rivestimento ha funzionato per almeno 300 ore, garantendo la possibilità di controllare se la turbina è stata fatta funzionare dai clienti nei range di temperatura previsti.

In conclusione l'attività di dottorato mi ha permesso di entrare in contatto con varie realtà di studio e di ricerca, addentrandomi nell'analisi e nella progettazione di varie tipologie di materiali, potendo così presentarmi al termine di queste attività con un background culturale unico nel suo genere.

Indice

Tenacizzazione di Materiali Ultrarefrattari

- 1. Introduzione**
- 2. Struttura e Proprietà**
- 3. Sinterizzazione**
 - 3.1 Hot Pressing**
 - 3.2 Spark Plasma Sintering**
 - 3.3 Reactive Hot Pressing**
 - 3.4 Pressureless Sintering**
- 4. Proprietà meccaniche e di ossidazione**
 - 4.1 Modulo elastico, durezza, tenacità**
 - 4.2 Ossidazione**
- 5. Applicazione Sperimentale**
 - 5.1 Materie prime utilizzate nella Produzione**
 - 5.2 Procedura sperimentale condotta in laboratorio**
 - 5.3 Condizioni di sinterizzazione**
 - 5.4 Caratterizzazione di sinterizzazione e densità**
 - 5.5 Prove meccaniche**
 - 5.6 Microstruttura**
- 6. Conclusioni**

Resine Epossidiche modificate con elastomeri fluorurati

- 1. Introduzione**
 - 1.2 Materie prime**
 - 1.3 Cura**
 - 1.4 Tenacizzazione**
- 2. Applicazione Sperimentale**
 - 2.1 Procedura Sperimentale**

- 2.2 Analisi DSC**
- 2.3 Analisi TGA**
- 2.4 Analisi Microstrutturale**
- 2.5 Prove Meccaniche**
- 2.6 Assorbimento d'acqua**

3. Conclusioni

Modellazione Evoluzione Microstrutturale Rivestimento Ansaldo 2231

- 1.1 Sviluppo dei materiali nelle turbine a gas**
- 1.2 Requisiti e Criteri per la scelta dei materiali**
- 1.3 Rivestimenti Protettivi**
- 1.4 Barriere termiche**
- 1.5 Superleghe**
- 1.6 Superleghe a base Nichel**
- 1.7 Superleghe a base Cobalto**
- 1.8 Rivestimenti protettivi nelle superleghe**
- 2 Studio del comportamento del rivestimento Ansaldo 2231**
 - 2.1 Attività Svolta**
 - 2.2 Analisi di Fase**
 - 2.3 Conclusioni**

Tenacizzazione di Materiali UHTCs

1. Introduzione

Il diboruro di zirconio (ZrB_2) e il diboruro di afnio (HfB_2) fanno parte di una famiglia di materiali noti come “*ultra high temperature ceramics* (UHTCs)”. Diversi carburi e nitruri del gruppo IVB e metalli di transizione del gruppo VB sono considerati UHTC sulla base delle temperature di fusione superiore a $3000^\circ C$ e di altre proprietà ingegneristiche e chimico fisiche. Infatti, pochissimi elementi o composti di qualsiasi classe di materiali ceramici hanno temperature di fusione che si avvicinano a tale temperatura. Applicazioni che sfruttano le proprietà di questi materiali sono numerose, quali rivestimenti refrattari, elettrodi, in microelettronica e come strumenti da taglio. In aggiunta, alle alte temperature di fusione ZrB_2 e HfB_2 hanno una combinazione unica di stabilità chimica, alta conducibilità termica ed elettrica e ottima resistenza alla corrosione che li rende adatti in moltissime applicazioni all'interno dell'industria chimica e come protezione per i veicoli ipersonici e per i veicoli spaziali per il rientro in atmosfera; è stato proprio in questo campo che la ricerca su questi ceramici ha subito una rinascita dagli anni '70 periodo in cui si intensificarono gli studi.

Dovremo, però, denotare che nonostante i loro importanti requisiti funzionali, tali materiali non hanno trovato un importante sviluppo industriale: ciò è dovuto alle difficoltà tecnologiche di produrre materiali densi a seguito della scarsa sinterizzabilità intrinseca e alla bassa tenacità che non ostacola la formazione di microfratture compromettendo l'integrità strutturale del materiale.

Per ottenere massivi ad alta densità si deve ricorrere a tecnologie di sinterizzazione ad alta pressione, che permettono di lavorare a $T < 2000^\circ C$, e all'impiego di agenti sinterizzanti.

Gli additivi utilizzati sono metalli di transizione che promuovono la densificazione e ritardano la crescita di grani portando alla formazione di materiali più resistenti.

Gli additivi possono essere anche di natura ceramica: rinforzanti e tenacizzanti come TiB_2 , SiC , B_4C e coadiuvanti della sinterizzazione come Si_3N_4 e $ZrSi_2$.

Altri fattore molto importanti nella sinterizzazione sono l'elevata purezza delle polveri di partenza con granulometria controllata, le quali agevolano la sinterizzazione e migliorano le caratteristiche finali del pezzo. Per migliorare le caratteristiche di tenacità sono stati sviluppati materiali compositi tenacizzati ottenuti aggiungendo alla matrice di ZrB_2 e HfB_2 aghi o *whiskers* di SiC oppure miscele di SiC e nano tubi di carbonio (CNT). In questo caso le proprietà meccaniche sono

significativi miglioramenti poiché i materiali contenenti questi additivi hanno resistenza a flessione molto elevata fino a circa 1200°C e intorno a 70 MPa, sia per la presenza di fasi refrattarie a bordo grano che per la presenza di SiC e CNT come fase rinforzante e tenacizzante.

Inoltre, durante i trattamenti a caldo i campioni contenenti carburo di silicio si ricoprono con una fase vetrosa, composta da numerosi ossidi, sulla superficie a base di SiO₂ che inibisce ulteriore ossidazione nel cuore del materiale, preservandone le caratteristiche strutturali.

L'avvento dell'era spaziale ha creato problemi più seri nella progettazione poiché i materiali sono soggetti a sollecitazione meccaniche e termiche in ambiente ossidativo-corrosivo

I criteri per la scelta di materiali fragili per applicazioni ipertermiche dipende dalle condizioni di progetto, dall'ambiente e dalle proprietà dei materiali.

Le proprietà più critiche per progettazioni destinate ad ambienti ipertermici sono:

- Resistenza;
- Conducibilità termica;
- Coefficiente di Dilatazione termica;
- Emissività¹;
- Modulo elastico;
- Calore specifico;
- Densità.

Per progettare correttamente con un dato materiale, è importante che il campo di tensioni applicato al campione di prova simuli il campo di tensioni risultante dai carichi termo-meccanici delle condizioni reali.

La conducibilità termica e il modulo elastico possono variare in maniera analoga alla resistenza. La conducibilità termica può essere variata in un ampio intervallo dipendente dalla densità. **Un corpo molto poroso avrà una bassa conducibilità termica.** Altre proprietà come la dilatazione termica, l'emissività e il calore specifico sono legati alla natura fisica del materiale e sono relativamente indipendenti dalle tecniche di fabbricazione e di lavorazione. Tuttavia, possono essere influenzate dalla presenza di impurità.

In ambienti ipertermici dove il trasferimento di calore avviene principalmente per convezione e il corpo è libero di irradiare nello spazio, l'emissività è di importanza critica. Un materiale ad elevata emissività può fornire una temperatura

¹ Emissività o potere emissivo, energia raggiante emessa dall'unità di superficie di un corpo nell'unità di tempo. Nel SI si misura in W/m². Il potere emissivo dipende dalla temperatura, dalla natura e dalla forma del corpo.

di superficie molte centinaia di gradi inferiore di quella di un materiale a bassa emissività nello stesso ambiente. L'emissività è di poca importanza per applicazioni in cui il materiale non è libero di irradiare verso un ambiente più freddo, come nel caso di ugelli di razzi.

Importante è anche la caratterizzazione dell'ambiente termico. La temperatura non è, però, l'unico parametro. Il fattore principale è la velocità di trasferimento di calore; questo può essere alterato di diversi ordini di grandezza senza che cambi la temperatura dell'ambiente. Sono state sviluppate delle relazioni che tengono conto dell'ambiente di sollecitazioni termiche. Queste relazioni collegano la massima temperatura dalla quale un materiale può essere raffreddato (fino a temperatura ambiente). Il termine ah è stato utilizzato per denotare questa severità, in cui a è metà dello spessore e h è il coefficiente di trasferimento di calore.

Il termine t_{max} è la massima temperatura dalla quale il materiale può essere raffreddato:

$$t_{max} \propto \frac{kS}{E\alpha} \quad (1)$$

dove k è la **conducibilità termica**, S è la **resistenza a trazione**, E è il **modulo elastico** e α è il **coefficiente di dilatazione termica**.

Ma per condizioni più severe (valori elevati di ah):

$$t_{max} \propto \frac{S}{E\alpha} \quad (2)$$

Queste espressioni enfatizzano il fatto che il materiale può avere una soddisfacente resistenza alle sollecitazioni termiche in condizioni di sollecitazioni termiche miti, possedendo un'elevata conducibilità termica. Ad ogni modo, il materiale non riceverà alcun vantaggio da questa proprietà in condizioni molto severe.

I materiali ceramici ben si adattano a condizioni estreme. Hanno alto punto di fusione, densità e coefficiente di dilatazione termica sono relativamente bassi, sono altamente resistenti alla corrosione alla maggior parte delle temperature e offrono il vantaggio della resistenza alle alte temperature e al creep. Per queste ragioni, perché c'è grande offerta e perché molti ceramici hanno proprietà elettriche e ottiche uniche e resistenza all'ossidazione, i materiali ceramici offrono molte possibilità per la moderna tecnologia.

Sfortunatamente, i ceramici sono abbastanza fragili alle temperature ordinarie e, come tali, sono altamente suscettibili di guasti. Mentre questo difetto è tollerato nei ceramici

convenzionali, la minaccia di guasti per fragilità ha limitato l'utilizzo di materiali ceramici nelle strutture aerospaziali alle aree nelle quali i materiali convenzionali hanno avuto insormontabili deficienze.

I seguenti punti descrivono la natura generale dei ceramici:

- Un elevato grado di dispersione è associato ai dati delle proprietà meccaniche, e i ceramici sono meno affidabili rispetto ai metalli per applicazioni strutturali.
- I ceramici sono più resistenti in compressione che in trazione.
- La resistenza media di un provino in ceramica è inversamente proporzionale alle dimensioni dello stesso.
- L'evidente resistenza alle sollecitazioni monoassiali dei ceramici è influenzata dalle caratteristiche del campo di tensioni all'interno del materiale.
- La resistenza di alcuni ceramici è proporzionale all'aumento di temperatura.
- La maggior parte dei ceramici sono sensibili alle sollecitazioni termiche e meccaniche.

Chiaramente, la fragilità rappresenta la principale caratteristica dei materiali ceramici e deve essere tenuta in considerazione quando se ne faccia uso. Nella maggior parte dei metalli, l'energia di tensione immagazzinata può essere convertita in calore attraverso scorrimento plastico e i materiali subiscono una considerevole deformazione prima di giungere a rottura. In un materiale fragile, invece, l'energia di tensione immagazzinata può solo essere convertita in energia superficiale e in energia cinetica. Come risultato, quando una componente fragile si guasta, l'energia immagazzinata è, di solito, rilasciata in maniera incontrollata e la rottura sopraggiunge.

Molte attenzioni si sono focalizzate sulle possibilità di ideare ceramici duttili. Solo pochi ceramici mostrano una duttilità apprezzabile a basse o moderate temperature e questi sono limitati a singoli cristalli con un tipo particolare di struttura.

Mentre i progressi per l'ottenimento di ceramici duttili avanza lentamente, ci sono stati alcuni miglioramenti degni di nota, realizzati tramite:

- Il controllo della microstruttura;
- La modificazione delle proprietà dei materiali;
- L'introduzione di fasi secondarie tenacizzanti.

La resistenza a shock termico di un ceramico può anche essere migliorata dalla presenza di una fase metallica o di una fase a basso modulo elastico come la grafite. Il miglioramento sembra derivare da un aumento della tensione critica e/o dal calo della

quantità di energia elastica rilasciata durante la frattura, che riduce la tendenza alla rottura.

Buone pratiche che portano a un miglioramento della resistenza a shock termico includono, quindi:

- L'utilizzo di rinforzi metallici;
- L'utilizzo di ceramici in compressione;
- La protezione di componenti ceramici per minimizzare l'intensità di tensioni localizzate;
- Evitare angoli acuti, sezioni spesse e improvvise variazioni di sezione;
- L'utilizzo di rivestimenti ad alta emissività;
- L'utilizzo di ceramici in forma di piccoli elementi individuali.

Va inteso che la resistenza a shock termico non è una proprietà intrinseca del materiale, ma dipende da complesse interazioni tra le proprietà del materiale e l'ambiente.

Esiste una forte dipendenza dall'approccio empirico per progetti strutturali ad alte temperature, che ha significativamente aumentato il costo di molti programmi aerospaziali. [1-9]

2. Struttura e proprietà

Durezza, modulo, temperatura di Debye² (Θ_D), temperatura di fusione (T_m), coefficiente di dilatazione termica (CTE), conducibilità termica (k) ed entalpia di formazione (ΔH_f^0) sono alcune delle proprietà che sono strettamente correlate alla forza di legame. Generalmente, le diverse combinazioni di legami (Me-Me, B-B, Me-B) influenzano diverse proprietà. Nei diboruri, ad esempio, B-B e Me-B controllano durezza e stabilità termica. I valori in letteratura indicano che i diboruri del gruppo IV hanno maggiori modulo di Young e conducibilità termica, e valori inferiori di CTE rispetto ai diboruri del V gruppo. Le variazioni di proprietà suggeriscono che i legami B-B sono più forti per gli atomi del IV gruppo (Ti, Zr, Hf) e che si indeboliscono al crescere del numero atomico lungo il periodo nella tabella periodica.

La durezza può anche essere correlata alla struttura elettronica. Nei diboruri, la durezza è inversamente proporzionale al numero atomico del metallo, il quale aumenta dal III al VI gruppo e dal 4° al 6° periodo. Il livello di Fermi³ per ZrB_2 è localizzato in uno pseudo gap tra l'orbitale di legame completamente occupato e l'orbitale libero di antilegame. Come risultato, ZrB_2 ha la massima stabilità e la massima microdurezza tra gli elementi del suo periodo. Allo stesso modo, TiB_2 e HfB_2 , i quali sono isoelettronici e isostrutturali, hanno la massima durezza tra gli elementi del loro periodo. Per i diboruri del V periodo, un considerevole numero di elettroni di valenza entrano negli orbitali di antilegame, causando la diminuzione della forza di legame e della microdurezza. La durezza per TiB_2 , ZrB_2 e HfB_2 diminuisce all'aumentare della temperatura.

I legami, nei diboruri, influenzano anche l'anisotropia delle proprietà. Misure di microdurezza per TiB_2 non rivelano nessuna significativa anisotropia lungo gli assi a e c . Dall'altra parte, il modulo di Young mostra un ampio grado di anisotropia in alcuni diboruri.

² In [meccanica statistica](#) ed in [fisica dello stato solido](#), il [modello di Debye](#) è un modello sviluppato da [Peter Debye](#) nel 1912 per stimare il contributo dei [fononi](#) al [calore specifico](#) in un [solido](#). Tale modello tratta le vibrazioni di un [reticolo cristallino](#) come [fononi](#) in una scatola, in contrasto con il [modello di Einstein](#), che tratta il solido come degli oscillatori isolati non interagenti con la stessa frequenza di risonanza. Il modello di Debye predice correttamente la dipendenza a bassa temperatura del calore specifico molare, che risulta proporzionale a T^3 . Tale modello coincide ad alta temperatura con il modello classico di [Dulong-Petit](#). A temperatura intermedia, a causa delle ipotesi semplicistiche sulla distribuzione dei fononi, non rispetta perfettamente i risultati sperimentali.

³ Supponendo che il cristallo si trovi allo zero assoluto avremo una coppia di elettroni nel livello energetico più basso della buca di energia potenziale, una seconda coppia nel secondo livello, una terza coppia nel terzo livello e così via.

Il livello di maggior energia occupato dagli elettroni di conduzione allo zero assoluto si denomina [livello di Fermi](#) ed energia di Fermi è chiamata l'energia corrispondente a tale livello.

Stime pervenute dalla diffrazione a raggi X (XRD) rivelano che i moduli di Young di TiB_2 e di ZrB_2 sono ragionevolmente isotropi, mentre il modulo di NbB_2 è estremamente anisotropo, con i più bassi valori osservati nella direzione $[001]$.

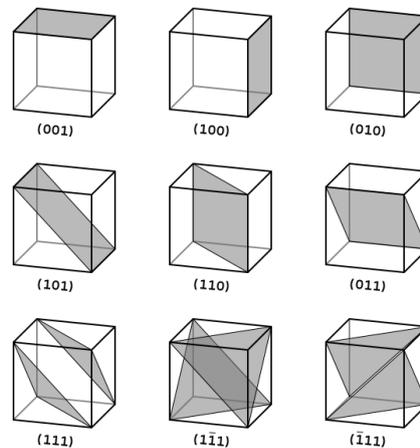


Figura 1.2: Alcuni piani reticolari denotati tramite gli indici di Miller.

Questo comportamento si osserva in strutture dove i legami sono più deboli in una direzione rispetto alle altre. Si può, allora, concludere che TiB_2 ha uguale forza di legame in tutte le direzioni, i legami di ZrB_2 sono isotropi, ma più deboli di quelli di TiB_2 e NbB_2 è altamente anisotropo con legami deboli tra i piani.

Diboruri con metalli aventi ampio raggio atomico hanno temperatura di fusione superiore. Poiché la distanza B-B è più debole per i diboruri aventi più alta temperatura di fusione, si può dedurre che la forza di legame Me-B è responsabile della temperatura di fusione.

È stato misurato il CTE di vari diboruri. Usando le analisi XRD fino a temperature di 1600°C , si è dimostrato che ZrB_2 e HfB_2 , potrebbero sviluppare, durante un rapido raffreddamento, uno stress interno inferiore rispetto ad altri diboruri. Con l'eccezione di CrB_2 , i parametri del reticolo e il CTE dei diboruri hanno temperature simili dipendenti dagli assi a e c , indicando lieve anisotropia nella forza di legame nelle due direzioni. Il CTE, lungo la direzione c , diminuisce con l'aumentare del raggio di Me, il quale può essere correlato ad un aumento della forza di legame Me-B con l'aumentare delle dimensioni di Me. Il CTE, lungo la direzione a , non cambia significativamente con l'aumentare del raggio di Me.

Presi insieme, i risultati possono essere interpretati per indicare che i legami B-B determinano le forze coesive lungo la direzione a , mentre i legami Me-B, più forti, controllano il comportamento coesivo lungo la direzione c . [10-16]

3. Sinterizzazione

La Sinterizzazione è quella fase del processo produttivo, che permette di densificare il materiale ossia passare da un “verde” fragile a un materiale compatto. Come il nome stesso suggerisce consiste nell’aumento della densità, dovuto ad un più efficace impaccamento delle particelle, che costituiscono le polveri di partenza; processo garantito dall’aggiunta di additivi di sinterizzazione.

L’obbiettivo della sinterizzazione è quello di andare a minimizzare la porosità residua del materiale, garantendo un’alta densità relativa che indica migliori proprietà meccaniche del componente. Questa esprime il grado di densificazione raggiunto ed è definita come il rapporto tra l’effettiva densità del campione, misurata generalmente con metodi come quello di Archimede, e la densità teorica del materiale ed è normalmente espressa in percentuale (3):

$$RD\% = \frac{\rho_{effettiva}}{\rho_{teorica}} \times 100 \quad (3)$$

Prima di essere sinterizzate le polveri sono miscelate insieme ad eventuali additivi (densificanti o rinforzanti) e poi sottoposte ad un processo di macinazione, per diminuire il più possibile la dimensione delle particelle e dunque migliorare le possibilità di impaccamento. I metodi principalmente utilizzati sono caratterizzati dall’uso di corpi sferici (“Ball milling”), i quali devono però essere sufficientemente duri da poter consentire un disagglomerazione delle particelle e costituiti di un materiale comunque presente nelle polveri da sinterizzare, per evitare contaminazioni indesiderate. La macinazione avviene in un medium liquido inerte (normalmente un idrocarburo o un alcol), che viene poi rimosso per evaporazione. Questa avviene di solito in un’apparecchiatura rotativa, per favorire la separazione delle fasi ed evitare fenomeni di segregazione.

In seguito a queste fasi preparatorie le polveri sono pronte per essere compattate e sinterizzate. Le metodologie di densificazione qui analizzate sono:

- Hot Pressing (HP)
- Spark Plasma Sintering (SPS)
- Reactive Hot Pressing (RHP)
- Pressureless Sintering (PLS)

3.1 Hot Pressing

Quella della pressatura a caldo è la prima tecnica storicamente utilizzata per ottenere la completa sinterizzazione di un materiale ceramico avanzato. L'applicazione di questo metodo consiste nel sottoporre le polveri del materiale da sinterizzare ad una temperatura elevata e contemporaneamente ad una pressione monoassiale, mantenute costanti per un certo lasso di tempo ($P_{max} \sim 50$ MPa).

Tipicamente per densificare un campione di ZrB_2 (o di un ceramico analogo) è necessaria una temperatura intorno a $2100^\circ C$ (o anche maggiore) e di una pressione moderata (20-30 MPa) oppure di temperature inferiori ($\sim 1800^\circ C$) abbinate ad una pressione particolarmente elevata (>100 MPa). La necessità di queste condizioni di processo è dovuta al carattere covalente dei legami presenti unito alla limitata velocità di diffusione nel materiale. In tabella 4.1 sono presentate le composizioni delle polveri di partenza, il tipo di macinazione, le condizioni di sinterizzazione utilizzate e la densità relativa risultante per vari studi effettuati.

Composizione (% vol)	Dim. Particelle (μm)		Macinazione	Condizioni	RD (%)
	ZrB ₂	2^Fase			
ZrB ₂	20		Corpi sferici	2000°C/20 min/20 MPa	73
ZrB ₂	2.1		Corpi sferici	2000°C/60 min/30 MPa	91
ZrB ₂	2		Attrito	1900°C/45 min/32 MPa	99.8
ZrB ₂	2		Corpi sferici	1650°C/20 min/60 MPa	71.6
ZrB ₂	5-10		Corpi sferici	1800°C/60 min/20 MPa	78
ZrB ₂ -2.5wt% Si ₃ N ₄	0.1-8		Corpi sferici	1700°C/15 min/30 MPa	98
ZrB ₂ -5 Si ₃ N ₄	2		Corpi sferici	1700°C/15 min/30 MPa	98
ZrB ₂ -4.6AlN	0.1-8		Corpi sferici	1850°C/30 min/30 MPa	92

ZrB ₂ -15SiC-4.5ZrN	d ₉₀ =4-6		Corpi sferici	MPa 1900°C/5 min/50 MPa	99
ZrB ₂ -37.5HfB ₂ -19.5SiC-3HfN	2		Corpi sferici	1900°C/30 min/50 MPa	>99.9
ZrB ₂ -5.7SiC	2	1.7	Corpi sferici	1650°C/120 min/60 MPa	81.6
ZrB ₂ -22.4SiC	2	1.7	Corpi sferici	1650°C/120 min/60 MPa	97.9
ZrB ₂ -22.4SiC	2	0.04	Corpi sferici	1650°C/120 min/60 MPa	99.6
ZrB ₂ -30SiC	6	10	Attrito	1900°C/45 min/32 MPa	97.4
ZrB ₂ -30SiC	6	0.7	Attrito	1900°C/45 min/32 MPa	98.7
ZrB ₂ -16(SiC+C)	5-10	Policarbosilano (PCS)	Corpi sferici	1800°C/60 min/20 MPa	100
ZrB ₂ -20MoSi ₂	2	2.8	Corpi sferici	1800°C/5 min/30 MPa	98.1
ZrB ₂ -20MoSi ₂	2.1	3.1	Corpi sferici	1800°C/30 min/30 MPa	99.8
ZrB ₂ -20ZrSi ₂	2.1	2.5	Corpi sferici	1400°C/30 min/30 MPa + 1550°C/15 min/30 MPa	99.1
ZrB ₂ -20MoSi ₂	20	3-5	Corpi sferici	2000°C/20 min/20 MPa	95

Tab. 2.1: composizione di partenza, dimensione delle particelle, metodo di macinazione, condizioni di densificazione e densità finale per alcuni ceramici a base di ZrB₂ sinterizzati tramite HP. [28]

Si può notare come partendo da polveri grossolane ($d \sim 20 \mu\text{m}$), anche applicando temperature elevate ($\sim 2000^\circ\text{C}$) non si giunge ad una densità relativa maggiore di 73%; mentre invece procedendo con le stesse condizioni di processo, ma utilizzando polveri fini ($d \sim 2.1 \mu\text{m}$) si è in grado di raggiungere valori intorno al 95%.

Andando ad affinare ulteriormente la granulometria ($d < 0.5 \mu\text{m}$), fino ad un particolato nanometrico, è possibile raggiungere la piena densità a temperature di circa 1900°C .

È bene prestare particolare attenzione anche al contenuto di ossidi (come B₂O₃ e ZrO₂), che come già fatto presente, tendono molto ad inibire i processi di diffusione a bordo grado. Studi effettuati su TiB₂ privo di additivi hanno indotto a pensare che non

sia possibile raggiungere la piena densità se il contenuto di ossigeno complessivamente presente supera lo 0.5% in peso.

Per permettere una ulteriore diminuzione della severità delle condizioni di sinterizzazione, è stato introdotto l'utilizzo di agenti densificanti quali SiC, Si₃N₄, AlN, HfN o ZrN. Grazie ad additivi di questo tipo si è in grado di arrivare a densità >98% già a temperature intorno a 1650-1700°C.

Uno dei sinterizzanti maggiormente utilizzati in combinazione con ZrB₂ o HfB₂ è il carburo di silicio (SiC). Oltre a garantire una migliore densificazione, inibisce anche l'eccessiva crescita dei grani e comporta un incremento della resistenza all'ossidazione del materiale finale, grazie alla formazione di uno strato superficiale di silice. Si ritiene che il miglioramento della sinterizzazione sia dovuto alla formazione di una fase liquida intergranulare durante la pressatura a caldo, la quale rende possibile la densificazione a temperature inferiori rispetto a polveri prive di additivi.

È importante, però, ricordare come questi vantaggi siano raggiungibili solo mediante una dispersione uniforme del particolato di SiC. La presenza di agglomerati del carburo comporta una decisa diminuzione della sinterizzabilità delle polveri, anche utilizzando particelle di dimensioni nanometriche.

Recenti studi hanno visto l'introduzione di polycarbosilani (PCS), utilizzati come fonti di additivi sinterizzanti, in quanto il PCS sottoposto a pirolisi a T>1000°C può cristallizzare e convertirsi in β-SiC e C amorfo.

Come già accennato anche l'utilizzo di nitruri è molto diffuso in combinazione con tecniche di Hot Pressing. Il vantaggio principale, apportato da questi composti, consiste nella tendenza a reagire con le specie chimiche portatrici di ossigeno, presenti sulla superficie delle particelle delle polveri. La conseguente riduzione dell'ossigeno comporta una più elevata attività del boro, che determina un miglioramento della diffusione nel reticolo e, dunque, della densificazione.

Dalla Tabella 4.1 si può osservare come l'aggiunta di solo 2.5% in peso di Si₃N₄ determini la formazione di un materiale quasi completamente denso. Analizzando la microstruttura di ZrB₂ addizionato di nitruro di silicio (5% vol) Monteverde *et al.* hanno rinvenuto nei punti di giunzione tra più grani la presenza di alcune fasi intergranulari quali BN, ZrO₂, ZrSi₂ e una fase vetrosa di borosilicato. Si tratta del prodotto della reazione di Si₃N₄ con le impurezze di ossidi superficiali, la quale ha quindi permesso una eliminazione o diminuzione di queste ultime. (Fig 2.1)

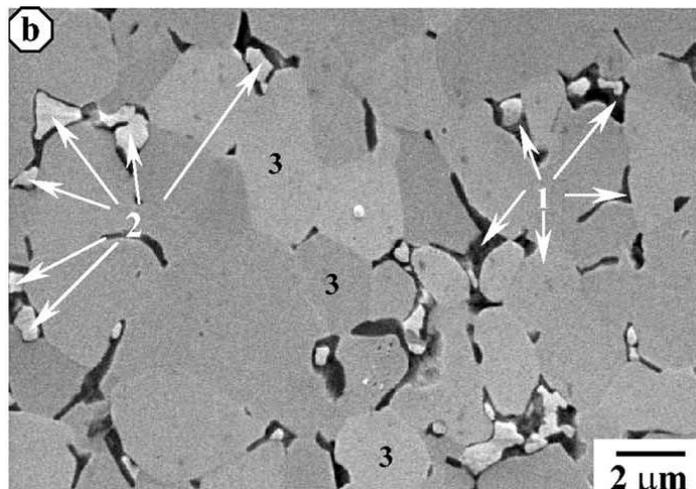


Fig. 2.1: Micrografia al SEM della superficie levigata di ZrB_2 -5%vol Si_3N_4 trattata con HP. Sono in evidenza le fasi vetrose più scure (1) ricche di BN, mentre quelle più chiare corrispondono a ZrO_2 (2). Le aree in cui sono presenti cambi nel contrasto corrispondono ai grani di ZrB_2 (3).

Analogamente al nitrato di silicio anche AlN comporta principalmente una forte diminuzione degli ossidi superficiali, che inibiscono i processi diffusivi.

Invece l'introduzione di additivi quali ZrN o HfN ha portato Monteverde a osservare come questi siano inaspettatamente in grado di sfavorire la formazione di fasi secondarie indesiderate, che possono comportare un decremento delle proprietà meccaniche ad alta temperatura. I compositi risultanti dalla pressatura a caldo ($1900^\circ C/30 \text{ min}/40 \text{ MPa}$) di ZrB_2 -15% SiC -4.5% ZrN e HfB_2 -15% SiC -3% HfN (%vol) hanno riportato una microstruttura fine ed omogenea, avente fasi secondarie quali $M(C,N)$, MO_2 (con $M = Zr$ e/o Hf) e BN. Probabilmente esse sono frutto delle interazioni tra ZrN (HfN), C e ossidi come B_2O_3 e ZrO_2 (o HfO_2), le quali hanno determinato un'accelerazione della densificazione. Le fasi risultanti hanno mostrato una maggiore refrattarietà alle alte temperature rispetto a quelle formatesi da S_3N_4 o AlN.

Un'ulteriore alternativa per quanto riguarda gli additivi nell'Hot Pressing è rappresentata dai disiliciuri dei metalli di transizione, in particolare $MoSi_2$ e $ZrSi_2$.

Studi recenti hanno portato a individuare come l'introduzione di 20%vol di $MoSi_2$, con polveri di ZrB_2 dalla granulometria abbastanza fine, sia in grado di abbassare le temperature di processo fino a renderle $\leq 1800^\circ C$.

Dalle ricerche di Guo *et al.* è risultato che una temperatura di densificazione ancora inferiore ($1550^\circ C$) è raggiungibile grazie all'aggiunta di $ZrSi_2$ (10-40% vol). Inoltre dallo stesso studio è emerso come sia possibile ottenere ZrB_2 - $ZrSi_2$ a piena densità

tramite un processo a due stadi, consistente in un primo passaggio a 1400°C per 30 min e un secondo a 1550°C per 15 min, il tutto con una pressione di 30 MPa.

L'abbassamento della temperatura di densificazione e l'aumento della sinterizzabilità sono attribuiti a due cause principali. Una consiste nella formazione di una fase liquida intergranulare tra le particelle di disilicio e quelle di diboruro composta da Si-O-B, dovuta alle interazioni superficiali di SiO₂ e B₂O₃. Un'altra causa è ritenuta essere la deformazione di tipo duttile, che coinvolge le particelle di MoSi₂ o ZrSi₂ ad alta temperatura (>800°C). Le particelle di silicio, grazie alla trasformazione fragile-duttile, possono riempire i vuoti delle particelle di diboruro e quindi facilitarne la densificazione. [17-21]

3.2 Spark Plasma Sintering

La metodologia associata a questa tecnica è analoga a quella dell'HP; entrambe si basano sull'applicare alle polveri da trattare un carico monoassiale e nel trasferire un'elevata quantità di calore. Proprio in quest'ultimo aspetto risiede la differenza principale con le altre tecniche. Mentre nell'HP il calore viene trasferito indirettamente, nell'SPS le polveri sono riscaldate mediante l'applicazione di un campo elettrico (diretto o pulsato).

Uno dei vantaggi nell'utilizzo dello Spark Plasma Sintering è quello di garantire una buona densificazione anche per ceramici dalla scarsa sinterizzabilità. Inoltre, poiché le polveri sono mantenute ad alta temperatura per breve tempo, i grani non sono in grado di accrescere eccessivamente le proprie dimensioni; si ottiene dunque una microstruttura molto fine.

L'SPS è stato utilizzato con successo per densificare vari materiali quali ossidi, nitruri, carburi e diboruri. Le varie esperienze hanno evidenziato come la finezza della microstruttura e la densificazione siano controllate da importanti fattori di processo quali la velocità di riscaldamento, il tempo e la temperatura di sinterizzazione.

Guo et al. hanno mostrato come scegliendo accuratamente questi parametri sia possibile ottenere ZrB₂ quasi completamente denso e avente una microstruttura fine. In Fig. 4.2 si notano le micrografie di due campioni del medesimo materiale, tra i quali l'unica differenza è rappresentata da un diverso tempo di sinterizzazione: 3 minuti per il primo (Fig. 4.2 (a)), 10 minuti per il secondo (Fig. 4.2 (b)). Si può ben vedere come la dimensione media dei grani sia decisamente superiore nel secondo campione. Analogamente, utilizzando una temperatura di processo di solo 50°C

superiore (1950°C), le conclusioni sono le stesse: la microstruttura si presenta molto meno fine.

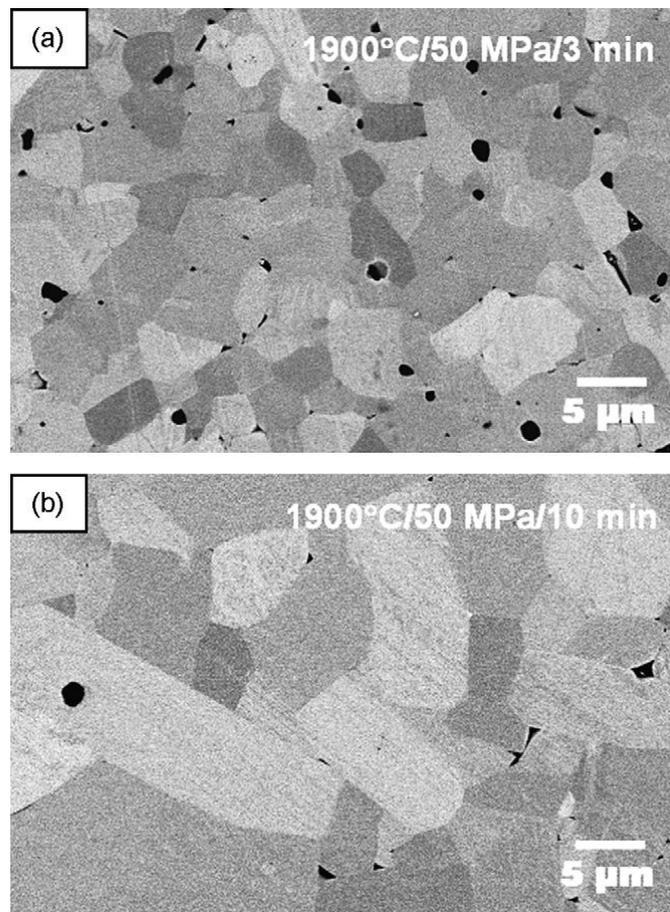


Fig. 2.2: micrografie al SEM della superficie levigata di due campioni di ZrB₂ densificati tramite SPS a 1900°C e 50 MPa, aventi differenti tempi di sinterizzazione: (a) 3 min, (b) 10 min.

Questo accade, poiché durante il processo la densificazione e la crescita dei grani sono due eventi, che accadono in simultanea. Dunque bisogna raggiungere il giusto compromesso tempo/temperatura/riscaldamento, affinché sia massimizzata la densità finale e allo stesso tempo minimizzata la dimensione dei grani.

Medri et al. hanno mostrato come sia possibile giungere ad un materiale (ZrB₂-30ZrC-10SiC (% vol)) avente una densità relativa pari a circa il 96% tramite un processo a 2100°C e 30 MPa esteso per solo 2 minuti.

Aumentando leggermente il tempo di sinterizzazione (3-5 minuti) si è in grado di raggiungere la piena densità a temperature anche inferiori (1900°C). Inoltre l'aggiunta di 5%wt di AlN comporta una completa densificazione a 1850°C e 30

MPa per 5 min, mentre invece l'utilizzo della medesima quantità di Si_3N_4 necessita una temperatura di 1900°C . La discrepanza può essere dovuta ad una inferiore temperatura di avvio della densificazione (T_{ON}) e ad una maggiore velocità di compattazione del materiale addizionato di AlN rispetto a quello con Si_3N_4 .

Per quanto riguarda invece il diboruro di zirconio con il 15% in volume di disilciuro di molibdeno si è verificato che la densità finale e la finezza della microstruttura non sono superiori a quelle dello stesso ceramico ottenuto tramite HP; il vantaggio principale risiede come sempre nel tempo di processo decisamente inferiore (7-24 min contro 20-140 min)

I meccanismi alla base della densificazione nei processi di Spark Plasma Sintering non sono ancora del tutto chiari. Probabilmente i fenomeni, che determinano la grande efficacia del processo sono: [22-23-24]

- i. Un efficiente trasporto di calore
- ii. L'uso di pressioni relativamente elevate
- iii. La presenza di un campo elettrico
- iv. La presenza di scariche locali generate tra le polveri sottoposte a impulsi elettrici ad alta energia

3.3 Reactive Hot Pressing

Come abbiamo potuto notare nei paragrafi precedenti l'introduzione di additivi quali carburi, nitruri e ossidi è una pratica ormai comune per migliorare la sinterizzabilità di materiali UHTCs. Essi permettono di abbassare la temperatura di densificazione, garantendo microstrutture fini dalle elevate proprietà meccaniche. D'altro canto l'utilizzo di questi composti può allo stesso tempo portare ad un netto decremento della temperatura operativa massima, a causa della formazione di liquidi eutettici; ad esempio il sistema $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ (il più comune tra gli additivi) presenta una temperatura di eutettico a 2270°C e quindi l'utilizzo di questo materiale deve necessariamente avvenire a T più basse di quest'ultima.

Di conseguenza per creare materiali in grado di lavorare a temperature il più alte possibile è necessario minimizzare l'uso di additivi ceramici o metallici.

In questo caso bisogna però scontrarsi con il problema della scarsa sinterizzabilità di ZrB_2 ad elevata purezza; si devono dunque impiegare metodologie che promuovano la densificazione senza ricorrere all'uso di agenti sinterizzanti.

Una possibile soluzione è quella di sfruttare la reazione di formazione del diboruro. Nel paragrafo 3.3 si è fatto notare come la reazione tra Zr e B determini la liberazione di una grande quantità di calore, risultante in una elevata temperatura adiabatica (3250 K). Questo fenomeno può essere sfruttato per produrre polveri dall'elevata sinterizzabilità tramite SHS.

Purtroppo la conduzione di una reazione autopropagata può inoltre risultare in reazioni incomplete, nella formazione di fasi non di equilibrio e di ossidi stabili o nella ritenzione di molta porosità. Infatti la densificazione di materiali formati per SHS richiede tipicamente ulteriori trattamenti.

Analogamente all'SHS anche la Reactive Hot Pressing (Pressatura reattiva a caldo o RHP) fa affidamento su reazioni termodinamicamente favorite, ma al contrario di essa si basa su un processo reattivo controllato, nel quale i prodotti sono formati in maniera relativamente lenta grazie ad meccanismi di diffusione allo stato solido. I due processi che si verificano simultaneamente nell'RHP sono:

- Reazione *in situ* delle polveri elementari
- Densificazione, completata simultaneamente durante il riscaldamento e il successivo mantenimento ad alta T

L'utilizzo di una reazione controllata porta alla completa conversione delle specie reagenti e inoltre la simultanea applicazione di una pressione può portare all'avere un prodotto sinterizzato, che non richiede di ulteriori trattamenti.

Tramite RHP è possibile abbassare la temperatura di densificazione di ZrB_2 di circa 200-300°C rispetto ai processi di tipo convenzionale come l'HP. Questa diminuzione può essere correlata alla minimizzazione delle impurità a base di ossidi, che promuovono l'ingrossamento dei grani e inibiscono la densificazione. Tale decremento di temperatura risulta essere utile per proteggere da degradazione termica gli additivi tenacizzanti.

Chamberlain *et al.* hanno impiegato velocità di riscaldamento particolarmente basse e lunghi periodi di isoterma per permettere alle polveri di Zr e B di reagire senza l'innescare della reazione autopropagata, la volatilizzazione di eventuali ossidi di boro presenti e per garantire la densificazione del materiale.

In Fig. 2.3 è evidenziato l'andamento della temperatura in funzione del tempo nello studio di sopra citato.

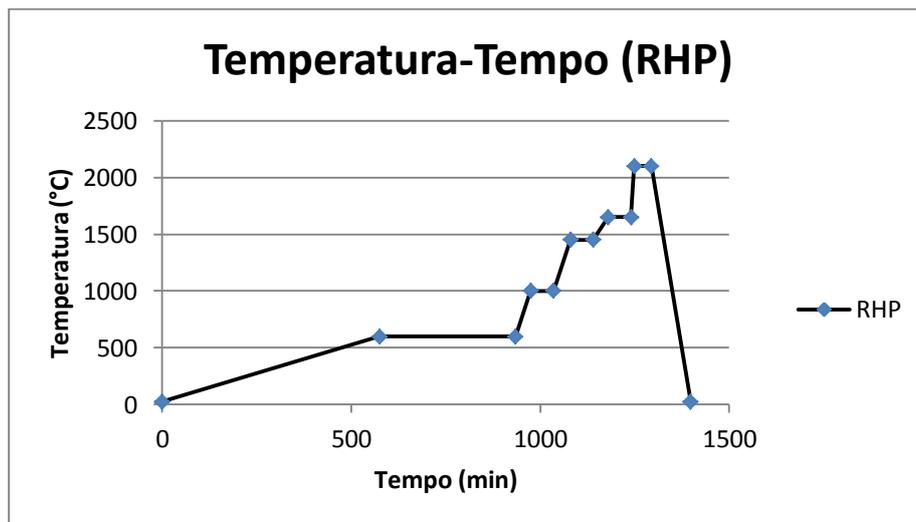


Fig.2.3: andamento della T nel processo di RHP condotto da Chamberlain.

Alla temperatura di 1650°C l'applicazione di una pressione di 40 MPa ha determinato la formazione di un compattato quasi completamente denso con grani nell'ordine dei nanometri. Alzandola a 1800°C si raggiunge una densità del 99%, ma i grani subiscono un ingrossamento, la cui entità complessiva dipende dalle condizioni di sinterizzazione (~0.5 μm a 1650°C, ~1.5 μm a 1800°C).

Dall'esperienza sopra descritta Chamberlain è stato in grado di ricavare come la reazione avvenga grazie alla diffusione degli atomi di boro all'interno delle particelle di zirconio (Fig. 4.3) e non viceversa. Di conseguenza è bene cercare di affinare il più possibile le polveri di Zr, in quanto la dimensione dei grani di ZrB_2 sarà fortemente dipendente dalla loro granulometria .

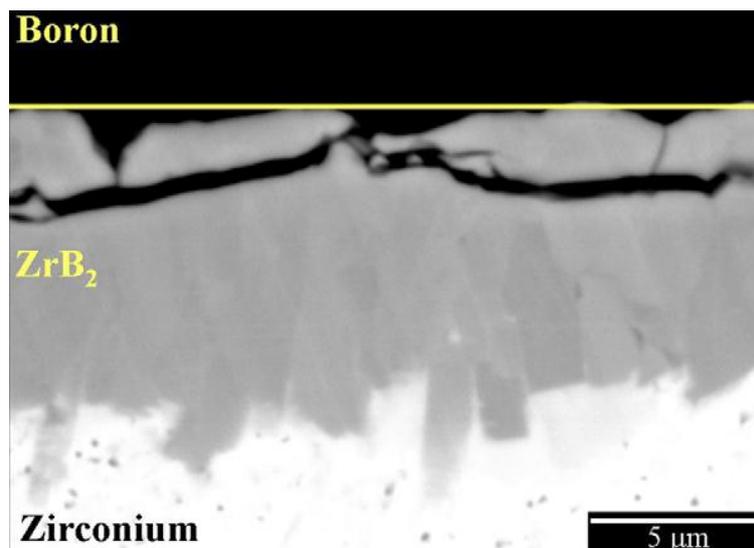


Fig. 2.3: micrografia al SEM della sezione dell'interfaccia Zr-B durante la reazione di sintesi. Si nota bene come sia il Boro (scuro) a diffondere all'interno della particella di Zirconio (chiaro).

Il miglioramento della densificazione grazie all'RHP è attribuito alla formazione di particelle nanoscopiche di ZrB_2 durante il processo, in quanto la dimensione particolarmente fine dovrebbe essere in grado di garantire una più elevata forza motrice per la sinterizzazione, ovvero la tendenza a minimizzare l'energia libera di superficie.

Un'altra applicazione dell'RHP consiste nel produrre compositi a base di ZrB_2 contenenti SiC e/o ZrC, mediante l'utilizzo di polveri di Zr, Si e B_4C come precursori. Zhang et al. hanno sfruttato l'RHP facendo reagire Zr, Si e B_4C a $1800^\circ C$ tramite la reazione (1).



Successivamente Wu et al. sono riusciti a densificare il composito ZrB_2 -SiC-ZrC partendo dagli stessi precursori. Lo studio in questione portò alla luce anche il fatto che le reazioni, che conducono alla formazione di ZrB_2 , ZrC e SiC non sono simultanee durante la sinterizzazione, bensì si sviluppano attraverso alcune fasi. Prima vengono a formarsi il diboruro e il carburo di zirconio, grazie alla reazione di Zr con il carburo di boro, la quale avviene a bassa temperatura; in seguito si produce SiC mediante la reazione tra Si, ZrC e il carburo di boro residuo ad una temperatura più alta.

È anche possibile applicare la metodologia dell'RHP alla sinterizzazione tramite SPS, ovvero riscaldando le polveri dei precursori grazie ad un campo elettrico. L'R-SPS (Reactive SPS) richiede una temperatura inferiore per la sinterizzazione. Zhao et al. sono stati in grado di far reagire e densificare i precursori Zr, Si e B_4C ad una $T \sim 1450^\circ C$ con un tempo di sinterizzazione intorno ai 3 minuti. [25-26-27]

3.4 Pressureless sintering

Fino ai tardi anni '80 la sinterizzazione di ceramici UHTCs veniva considerata irrealizzabile senza l'ausilio di una elevata pressione. Successivamente cominciarono a essere effettuati studi, che ne mostravano la fattibilità di quest'ultima e insieme ad essa i vari vantaggi che portava.

Rispetto a metodi quali l'HP, la sinterizzazione senza pressione permette di fabbricare oggetti dalle forme più complesse e con una maggiore precisione riguardo le

dimensioni; inoltre si ha anche una diminuzione dei costi di processo, in quanto la densificazione è raggiunta solo grazie ad un'elevata temperatura.

Il ruolo fondamentale in questa tecnica è svolto dai vari additivi, che sono introdotti nelle polveri di partenza. È possibile classificare questi composti in due categorie principali:

- Promotori della formazione di una fase liquida
- Agenti reattivi

La prima categoria include metalli refrattari come Ni, Fe, Co e Mo così come disiliciuri di metalli di transizione (MoSi_2 , ZrSi_2). Cech et al. hanno utilizzato Ni, Co, Fe e Re per produrre ZrB_2 ad alta densità a 2000°C ; lo studio ha portato alla luce come sia necessario un contenuto di metalli superiore al 2% in peso, poiché solo una tale quantità è in grado di garantire la formazione e la continua azione di una fase liquida. Inoltre è stato evidenziato come l'aggiunta sia più efficiente in una atmosfera di Argon rispetto al vuoto, in quanto vengono minimizzate le perdite di metalli per volatilizzazione.

Durante la sinterizzazione di ceramici così addizionati si verificano fenomeni di contrazione del reticolo cristallino, determinati dalla sostituzione di atomi di Zr con quelli dei metalli aggiunti. Probabilmente questi fenomeni di variazione del reticolo hanno comportato una variazione dell'energia libera di superficie, aumentando la forza motrice del processo.

Kislui e Kuzenkova determinarono come l'introduzione di Mo in percentuali inferiori al 15% in peso sia in grado di dare soluzioni solide stabili insieme a ZrB_2 , andando così a diminuire l'energia di attivazione del processo di densificazione da 680 kJ/mol a 380 kJ/mol .

Come però già precedentemente menzionato l'utilizzo di additivi metallici alla matrice ceramica non è più un'opzione particolarmente sfruttata, in quanto determina una forte riduzione delle proprietà meccaniche ad alta temperatura. Di conseguenza tra gli agenti densificanti in grado di dare la formazione di fasi liquide sono maggiormente annoverati composti come i disiliciuri (MSi_2).

L'utilizzo del 20% in volume di MoSi_2 è in grado di dare un ceramico quasi completamente denso sinterizzato a 1850°C per 30 minuti senza l'ausilio di una pressione esterna. Se invece viene introdotta una quantità superiore al 20% in volume di ZrSi_2 è possibile raggiungere la piena densità di ZrB_2 con un trattamento a 1650°C esteso per 60 minuti.

A differenza dei composti finora citati, che vanno a formare una fase liquida, gli agenti reattivi migliorano il processo di densificazione reagendo con le impurezze a base di ossidi presenti sulla superficie delle particelle, i quali tendono ad inibire la sinterizzazione.

Gli additivi con questo scopo maggiormente utilizzati recentemente includono WC, B₄C, Si₃N₄ e C. L'introduzione del 4 % in peso di carburo di Boro permette di ottenere ZrB₂ quasi del tutto denso con un trattamento a 1850°C per 60 minuti. Invece l'introduzione della stessa quantità di WC richiede una temperatura di 2050 °C per 240 minuti per giungere ad una densità relativa di circa il 95 %.

Studi di Chamberlain et al. hanno evidenziato come l'eliminazione degli ossidi superficiali, grazie alla reazione di WC o B₄C con ZrO₂, costituisca la chiave per una corretta densificazione. La reazione in questione si presenta termodinamicamente favorita per temperature $\geq 1200^\circ\text{C}$ per quanto riguarda B₄C, mentre per WC $> 1500^\circ\text{C}$. Questa differenza spiega la discrepanza tra le temperature di sinterizzazione dei ceramici addizionati con uno dei due carburi.

Inoltre grazie all'introduzione di un eccesso carburo di boro è anche possibile inibire la crescita dei grani durante il processo. Un analogo risultato è ottenibile anche sfruttando l'aggiunta di carbonio, da solo o in combinazione con B₄C.

L'effetto di densificazione del carburo di boro dipende anche dalla granulometria delle polveri di ZrB₂ partenza: con particelle di circa 2 μm si riesce a raggiungere una densità del 95 % a 2050°C per 120 min, mentre invece è possibile arrivare alla piena densità a 1850°C per 60 minuti se si parte con polveri dal diametro medio di circa 0.5 μm ottenuto con macinazione per attrito.

Recentemente Zhu et al. hanno prodotto del particolato di ZrB₂ ricoperto da uno strato di carbonio, utilizzando resine fenoliche come fonte di C. Per ottenere un materiale dalla piena densità a partire da queste polveri è stata necessaria una temperatura di 1900°C protratta per 120 min, quando la percentuale in peso del carbonio è superiore all'1.0 %. Per confronto sotto le medesime condizioni di PS e utilizzando le stesse polveri, ma senza copertura di C è stata raggiunta una densità relativa di solo il 70 %.

[29-31]

4. Proprietà meccaniche e di ossidazione

Oltre alla temperatura di fusione, le proprietà che rendono ZrB_2 e HfB_2 interessanti per applicazioni strutturali ad alta temperatura sono resistenza alla flessione e TSR (resistenza allo stress termico).

Questa sezione si concentra su ZrB_2 e HfB_2 , oltre a diboruri con aggiunte di SiC, di $ZrSi_2$ e Si_3N_4 .

I risultati di studi precedenti non vengono riportati perché le dimensioni troppo grandi delle particelle di partenza, gli elevati livelli di impurità ($>0.25\%$ in peso di C o Fe), o le temperature di densificazione ($>2000^\circ C$), determinano una crescita esagerata dei grani. Grani di grandi dimensioni riducono la resistenza meccanica, in parte a causa delle sollecitazioni termiche residue che derivano dall'anisotropia della dilatazione termica.

Per materiali anisotropi, esiste una granulometria critica al di sotto della quale la micro-frattura può essere evitata. Sebbene i valori per ZrB_2 e HfB_2 non sono stati stabiliti.

Quindi, le micro-fratture possono influenzare le proprietà osservate per diboruri a grana grossa ($>15 \mu m$). Inoltre, molti studi hanno utilizzato additivi come metalli di transizione i quali riducono la resistenza a temperature elevate ($\sigma_{1000} < 0.3\sigma_{RT}$).[32-33-34]

3.1 Modulo elastico, durezza e tenacità

I valori di modulo elastico a temperatura ambiente (E), di durezza di Vickers⁴ (H_V) e di tenacità a frattura per ZrB_2 e HfB_2 , puri o con aggiunta di SiC o $MoSi_2$, sono riassunti nella tabella 2.1:

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
$ZrB_2+15\ \alpha\text{-SiC}+4.5\ ZrN$	467	15.6	5
$ZrB_2+35\ HfB_2+10\ \alpha\text{-SiC}+4.5\ ZrN$	494	16.7	4.8
$ZrB_2+37.5\ HfB_2+19.5\ \alpha\text{-SiC}+3HfN$	497	22	—
HfB_2	445	—	—
$HfB_2+20\ SiC$	544	17.25	4.15
$HfB_2+30\ SiC$	512	26	3.9
$HfB_2+15\ MoSi_2$	519–530	15.7–20.9	3.77–3.82
$HfB_2+20\ SiC+3HfN$	506	22.3	3.8
$HfB_2+22.1\ SiC+5.9\ HfC$	520	19	—
$HfB_2+30\ SiC+2\ TaSi_2$	489–506	—	3.6–4.65

Tabella 3.1: Proprietà di ceramici a base di ZrB_2 e di HfB_2 , a temperatura ambiente.[41]

Il modulo elastico per ZrB_2 (circa 489 GPa), è coerente con il valore di studi storici utilizzando tecniche di risonanza sonora simili su campioni policristallini. Valori di modulo elastico per HfB_2 varia da 480 a 510 GPa, sebbene un valore di circa 445 GPa è stato riportato per HfB_2 poroso. In generale, i moduli elastici di compositi di diboruri scalano con la frazione volumetrica degli additivi ($E_{SiC} \approx 475$ GPa e $E_{MoSi_2} \approx 440$ GPa).

La durezza mostra un andamento analogo, generalmente seguendo le regole di miscelazione in relazione alla quantità e al tipo delle fasi incluse nelle particelle di compositi. Valori di durezza riportati sono 21÷23 GPa per ZrB_2 policristallino e circa 28 GPa per HfB_2 . Pertanto, le integrazioni di SiC ($H_V \approx 28$ GPa) a ZrB_2 determinano un lieve aumento di durezza, mentre aggiunte di SiC a HfB_2 ne determinano un aumento irrilevante. D'altra parte, $MoSi_2$ ha una bassa durezza (intorno a 9 GPa) e la sua aggiunta causa una diminuzione della durezza sia nei ceramici a base di ZrB_2 che in quelli a base di HfB_2 .

⁴ Nella prova Vickers il penetratore di diamante è costituito da una piramide retta a base quadrata con un angolo di $\theta=136^\circ$. Quello che si misura è il rapporto fra il carico applicato e la superficie dell'impronta.

La tenacità a frattura di ZrB_2 e HfB_2 , con o senza additivi, varia generalmente da 3.5 a 4.5 $MPa\cdot\sqrt{m}$. Valori di tenacità a frattura (tabella 2.1) sono stati ottenuti utilizzando varie tecniche di misurazione, cosicché i confronti diretti non sono facili da fare. Uno studio sistematico degli effetti del contenuto di additivi, ha riportato che la tenacità a frattura aumenta da 3.5 $MPa\cdot\sqrt{m}$ per ZrB_2 puro a 5.3 $MPa\cdot\sqrt{m}$ per ZrB_2 con il 30% in volume di SiC. I provini mostrano deviazione della frattura e *crack bridging*. I grani di ZrB_2 , generalmente, si fratturano in maniera trans-granulare e la frattura si deflette in corrispondenza o nelle vicinanze dell'interfaccia ZrB_2 -SiC, lasciando particelle di SiC lungo la linea di frattura. Questo risultato è coerente con le tensioni residue previste sulle interfacce ZrB_2 -SiC, a causa della mancata corrispondenza nelle proprietà termiche e meccaniche tra le particelle disperse di SiC e la matrice ZrB_2 (discussa in precedenza). Un'ulteriore aumento della tenacità a frattura per compositi a base di diboruri richiedono probabilmente l'aggiunta di una seconda fase con un maggiore rapporto di snellezza (ad esempio, fibre o *whiskers* di SiC).[35-41]

4.2 Ossidazione

L'additivo più comune è SiC, il quale riduce la velocità di ossidazione sia per ZrB_2 che per HfB_2 , formando uno strato ricco di silice presente nelle zone intergranulari. Analisi alla TG (figura 2.5) mostrano che ZrB_2 -SiC ha un aumento normalizzato di circa 0.02 mg/mm^2 quando riscaldato fino a 1500°C in aria, a fronte di un guadagno di massa di circa 0.12 mg/mm^2 per ZrB_2 . Un contenuto di SiC al 20% in volume è stato ampiamente studiato sulla base di studi storici i quali indicano che questa composizione ha la migliore combinazione di resistenza all'ossidazione e di comportamento meccanico. Al di sotto dei 1100°C, l'aggiunta di SiC non modifica il comportamento all'ossidazione dei diboruri. In questo regime di temperatura, la velocità di ossidazione di SiC è di diversi ordini di grandezza più lenta di quella dei diboruri. Di conseguenza, per ZrB_2 -SiC gli ossidi che si formano al di sotto di 1100°C sono ZrO_2 e B_2O_3 , come per ZrB_2 puro. Sopra i 1100°C, due fattori influenzano l'ossidazione. In primo luogo, la velocità di ossidazione di SiC aumenta e le particelle di SiC vengono convertite in SiO_2 più CO o CO_2 . In secondo luogo, la velocità di evaporazione di B_2O_3 diventa significativa. Come mostrato in figura 2.5, ZrB_2 -SiC mostra una perdita di massa tra i 1200 e i 1300°C a causa dell'evaporazione di B_2O_3 . Lo strato ricco di silice offre una protezione, il quale risulta in aumento di massa con una cinetica parabolica, da temperatura ambiente fino ad almeno 1600°C. Analisi dello strato di ossido esterno formato a 1500°C hanno rilevato meno dell'1% in peso di B, indicando che quasi tutto il B_2O_3 è evaporato a questa temperatura. L'aggiunta di SiC non solo estende l'intervallo di temperatura del comportamento protettivo, ma

conferisce anche la capacità di riguadagnare rapidamente il comportamento protettivo dopo la perdita della protezione per la temperatura eccessiva, la rimozione di ossido da parte delle forze di taglio o altre cause.

Sia i ceramici ZrB_2-SiC che quelli HfB_2-SiC mostrano protezione passiva all'ossidazione con una cinetica parabolica del guadagno di massa al di sopra di un ampio intervallo di temperature. La velocità di ossidazione è controllata dalla diffusione dell'ossigeno attraverso l'incrostazione di ossido. La maggior parte degli autori riportano anche la formazione di uno strato contenente sia ZrO_2/HfO_2 che SiO_2 sotto lo strato esterno. Spesso, questa regione è sottile rispetto allo strato esterno ricco di silice, ma strati più spessi sono stati riportati dopo cicli termici. Sotto lo strato di ZrO_2-SiO_2 (HfO_2-SiO_2), alcuni autori riportano la formazione di una regione porosa dalla quale SiC è stato esaurito. Questa regione si forma a temperature di $1500^\circ C$ o superiori e contiene ZrO_2 (HfO_2), ZrB_2 (HfB_2), o entrambi. In aria secca, i modelli termodinamici suggeriscono che SiC è stato rimosso dall'ossidazione attiva a basse pressioni parziali dell'ossigeno che si pensa si trovino al di sotto dello strato. Studi successivi hanno confermato che lo strato poroso di ZrO_2 si è formato quando ZrO_2-SiC è stato ossidato a $1500^\circ C$ con una pressione parziale di ossigeno di circa 10^{-10} Pa. Altri composti come SiC , SiO_2 o B_2O_3 non sono stati individuati nello strato.

Oltre a SiC , additivi come Si_3N_4 , composti del tantalio, $ZrSi_2$ migliorano la resistenza all'ossidazione di diboruri puri o in combinazione con SiC . In particolare, è stato dimostrato che l'aggiunta di composti di tantalio migliora la resistenza di ZrO_2-SiC . Queste aggiunte modificano la composizione dello strato vetroso esterno, il quale può portare alla separazione di fase liquido/vetro come conseguenza della elevata forza del campo di cationi dei metalli di transizione.[42-47]

5. Applicazione Sperimentale

ISTEC - CNR

Nel corso dell'attività sperimentale condotta presso il centro di ricerche ISTECCNR di Faenza sono stati prodotti diversi materiali a matrice diborurica ottenuti cercando di ottimizzare le proprietà meccaniche macrospiche.

Questa attività di ricerca si è focalizzata sulla produzione di materiali a matrice **HfB₂** ottenuti aggiungendo alla miscela di partenza diverse percentuali di agente sinterizzante **Si₃N₄**, al fine di ottimizzarne la percentuale in funzione della densità e durezza del materiale ottenuto.

La tecnologia di sinterizzazione che è stata scelta nella produzione di questo set di materiali è la **Hot-Pressing**, una tecnica che garantisce una microstruttura densa ed omogenea con riduzione di difetti e porosità residua.

Per cercare di ottimizzare le prestazioni del materiale prodotto siamo andati ad aggiungere alla miscela di partenza fibre di Carburo di Silicio come agente tenacizzante. La scelta di questa tipologie di fibre non è casuale, ma si correla alla scelta di Si₃N₄ come agente sinterizzante, infatti durante le condizioni che si verificano nella fase di sinterizzazione in Hot Pressing, abbiamo una reazione delle fibre con la matrice tra il Si, C, Hf che porta alla formazione di una struttura a raggiera della fibra, garantendo una perfetta adesione fibra-matrice.

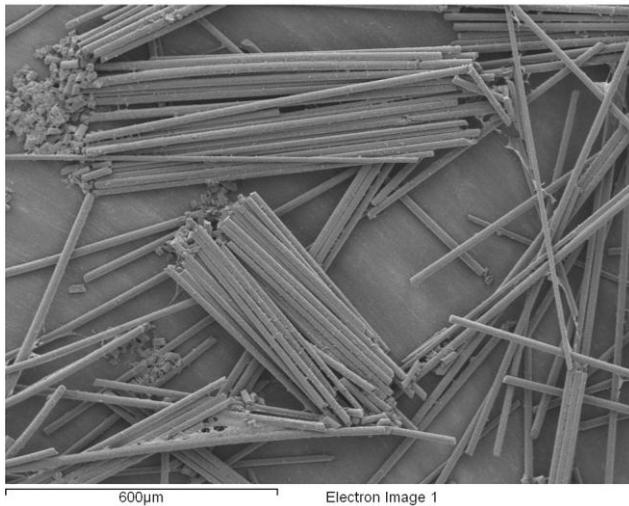
Nel corso dell'attività sperimentale abbiamo anche cercato di ottimizzare la percentuale di fibre da aggiungere alla matrice per massimizzare l'incremento di tenacità ottenibile.

A tal fine sono stati prodotti diversi materiali con varie percentuali di **Si₃N₄** e di **SiC**, tutti i materiali sono stati sottoposti a prove sperimentali per valutarne le caratteristiche meccaniche macrospiche e microstrutturali e al termine di questa attività sono state scelte le percentuali dei costituenti della miscela che ottimizzano le proprietà del materiale prodotto.

5.1 Materie Prime utilizzate nella produzione

- **HfB₂** → Cerac Incorporated, Milwaukee, WI, Fisher size: 2.08 μm, impurities: Al (0.07%), Fe(0.01%), Zr (0.47%).
- **Si₃N₄** → Baysinid, Bayer, Germany, s.s.a.: 12.2m²/g, O: 1.5 wt.%
- **SiC_f** → Hi Nicalon, Coi Ceramics, Vinyl alcohol - Vinil Acetato Copolymer: 1%, composition wt.% Si:C:O = 62:37:0.5

Fibre di SiC utilizzate nella tenacizzazione:



ρ (g/cm ³)	≥ 2.68
L max (μm)	800
d (μm)	14
Tensile Strength (GPa)	≥ 2.45
Tensile Modulus (GPa)	≥ 2.47
Sizing wt.%	0.5 - 2
Oxygen content	≤ 0.8

5.2 Procedura Sperimentale condotta in Laboratorio

La produzione dei diboruri di afnio tenacizzati con fibre di carburo di silicio è stata ottimizzata partendo dalla processo produttivo standard e scegliendo opportunamente i tempi di ciascuna fase e le condizioni al contorno in modo da ottimizzare le caratteristiche macroscopiche del prodotto finito.

- Le polveri di partenza sono state mescolate per 24 h in alcool etilico assoluto, con sfere di macinazione dello stesso materiale della fase sinterizzanti, Si_3N_4 , in modo da non ritrovare nella miscela dei contaminanti con composizione chimica diversa rispetto al materiale base;
- La miscela così ottenuta ed omogeneizzata è stata essiccata con un evaporatore rotativo sottovuoto per un tempo necessario affinché la totalità apparente dell'alcol etilico abbandonasse la miscela. Per garantire la totale scomparsa del solvente abbiamo deciso di effettuare una successiva permanenza in stufa a 60°C per 24h in modo tale da assicurare la perfetta evaporazione del solvente;
- Le polveri così ottenute sono state inserite nella forma cilindrica in acciaio inox per poter essere formate con pressatura monoassiale a 250 MPa. In questo modo si ottiene una compattezza delle polveri tale da poter resistere agli sforzi di taglio che si manifestano nelle fasi successive di preparazione;
- Per eliminare la protezione polimerica delle fibre di carburo di silicio si è effettuato un Debonding in Astro in flusso di Argon con velocità $50^\circ\text{C}/\text{h}$ fino a 500°C per 1h;
- La sinterizzazione è stata eseguita mediante pressatura a caldo variando le condizioni di T e P a seconda della curva di ritiro del campione, ottenuta misurando lo spostamento tra i pistoni.

Seguendo questa procedura sperimentale siamo andati ad ottenere materiali con caratteristiche macroscopiche diverse a seconda della miscela di partenza. Ma la standardizzazione della procedura è stata essenziale per poter modificare i gradi di libertà in modo da ottimizzare il prodotto.

5.3 Condizioni di Sinterizzazione

In questo paragrafo riportiamo le condizioni di sinterizzazione che abbiamo scelto per la produzione del materiale base e del materiale tenacizzato.

La scelta di Temperatura e Pressione di processo è stata effettuata basandosi su studi pregressi e ulteriormente modificata valutando l'ottimizzazione della densificazione del materiale con fibre, che non è stato trattato da studi precedenti.

- ❖ **HfB₂ + 5% Si₃N₄: 30MPa e 40MPa a 1700°C per 10 min;**

- ❖ **HfB₂ + 5% Si₃N₄ + 10% SiC_f: 30MPa e 50MPa a 1800°C per 3min;**

- ❖ **HfB₂ + 5% Si₃N₄ + 20% SiC_f: 30MPa e 40MPa a 1700°C per 10 min.**

- ❖ **HfB₂ + 8% Si₃N₄ + 20% SiC_f: 30MPa e 40MPa a 1800°C per 10 min.**

In tutti i materiali prodotti è stato scelto di effettuare un salto di incremento di pressione per migliorare la densificazione e dai dati sperimentali ottenuti abbiamo notato che l'ottimizzazione delle prestazioni si ottiene passando da 30 a 40 MPa.

Mentre la temperatura è stata scelta in modo da migliorare la produzione di fase liquida che riduca le porosità e migliori la resistenza all'ossidazione del materiale e si è notato che la miglior temperatura per questa famiglia di materiali è 1800°C.

5.4 Caratteristiche di sinterizzazione e densità

In questo paragrafo riporto in tabella le condizioni di sinterizzazione dei materiali prodotti e le caratteristiche di densità che otteniamo.

	Sinterizzazione T(°C), min.	Densità Finale (g/cm ³)	Densità teorica finale (g/cm ³)	Densità Relativa (%)
HfB ₂ + Si ₃ N ₄	1700, 10	9.5	10.8	88.4
HfB ₂ + 5%Si ₃ N ₄ + 10% SiC _f	1800, 3	8.3	9.9	83.2
HfB ₂ + 5%Si ₃ N ₄ + 20% SiC _f	1700, 10	8.1	9.1	89.4
HfB ₂ + 8%Si ₃ N ₄ + 20% SiC _f	1800, 10	8.5	8.9	95.8

Tabella 4.1: Proprietà di densità e caratteristiche di produzione dei materiali ottenuti sperimentalmente

Dai dati presentati si evince che il massimo valore di densità si è raggiunto per il materiale “ottimizzato” con 8% di Si₃N₄ e 20% di SiC_f, sinterizzato a 1800 °C.

Risulta consecutivo notare che per migliorare la densità del materiale l’incremento di T nella sinterizzazione non è molto significativo, ma il parametro più importante sembra essere l’incremento del quantitativo della fase sinterizzante Si₃N₄, portandola dal 5 all’8% in volume.

Questo comporta di lasciare la T di sinterizzazione sufficientemente bassa per salvaguardare l’integrità strutturale delle fibre (T_{MAX} = 1800 °C) e ridurre le reazioni che avvengono all’interfaccia fibra-matrice, promuovendo il pull out delle fibre (la cui cinetica dipende dalla T secondo Arrhenius).

5.5 Prove Meccaniche

Le prove Meccaniche che sono state eseguite nei materiali prodotti, sono state rivolte alla misura della tenacità e della durezza, perché questi parametri sono fondamentali per capire l'effetto della modifica microstrutturale che abbiamo ottenuto nel materiale aggiungendoci fibre di SiC e Nitrato di Silicio come fase densificante.

- Misura K_{Ic} → Indentation method 98.1 N, 10 sec (Evans and Charles)
- Misura Durezza → Vickers (HV): 9.81 N, 10 sec (prEN 843 4) indentation Zwick 3212 ;

	10 Kg				1 Kg	
	K_{Ic} medio (MPa ^{1/2})	Dev.St.	Hard.(GPa)	Dev.St	Hard.(GPa)	Dev.St.
HfB2+Si3N4 (1)	3.07	0.37	11.34	0.44	10.23	0.58
HfB2+10%SiC (1)	3.32	0.50	10.18	1.05	9.61	0.66
HfB2+20%SiC (1)	3.68	0.39	12.09	0.58	12.79	0.95
HfB2+10%SiC (2)	4.01	0.46	10.27	0.22	10.99	1.26
HfB2+20%SiC (2)	4.50	0.41	10.69	0.69	11.68	1.78
HfB2+20%SiC + 8% Si3N4 (1)	5.85	0.96	20.28	0.75	22.57	1.82

Tabella 4.2: Valori Sperimentali ottenuti dalle prove meccaniche effettuate sui campioni prodotti

Nella tabella indichiamo con i pedici:

- (1) → faccia del materiale in direzione parallela all'asse di applicazione della pressione in Hot Pressing.
- (2) → faccia del materiale in direzione perpendicolare all'asse di applicazione della pressione in Hot Pressing.

Per analizzare i meccanismi di propagazione della frattura nel materiale, sono state effettuate impronte Vickers da 98.1 N sulla superficie dei campioni lucidati con pasta diamantata. Come si può vedere in figura 4.1, la cricca si è propagata principalmente lungo i bordi di grano della matrice attraversando le fibre. Questo meccanismo di propagazione è molto importante per caratterizzare l'effetto tenacizzante delle fibre di SiC. Infatti la presenza di reazione tra fibra e matrice durante la fase di sinterizzazione sviluppa una struttura a raggiera delle fibre che indica una perfetta adesione con la matrice. In questo caso la cricca non passa attorno alle fibre, ma le attraversa, in questo modo abbiamo la dissipazione di energia di frattura con riduzione delle dimensioni delle cricche ed ottimizzazione dell'effetto tenacizzante.

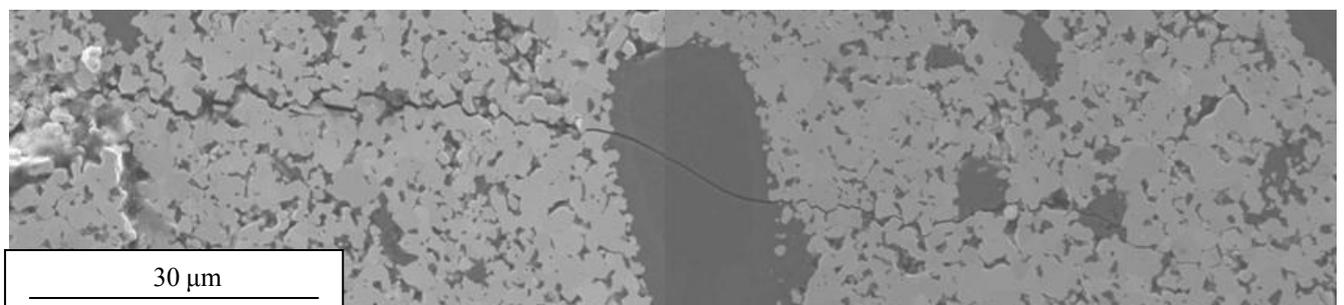


Figura 4.1: Esempio di propagazione della cricca ottenuta dopo indentazione del materiale rinforzato con 20% SiC_f.

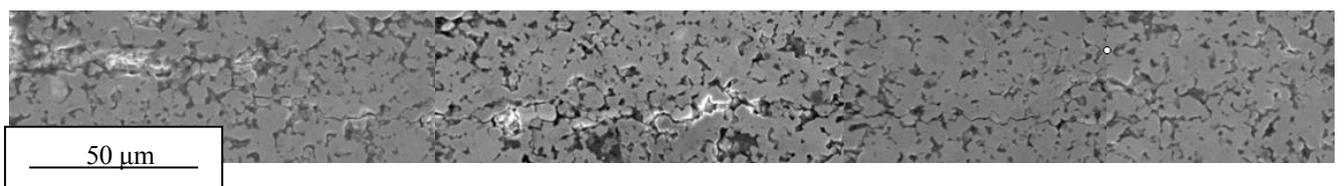
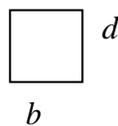
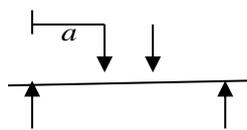


Figura 4.2 : Esempio di propagazione della cricca ottenuta dopo indentazione del materiale di riferimento.

Il materiale ottimizzato con l'8% di fase densificante Si₃N₄ e il 20% di fase tenacizzante SiCf è stato sottoposto a delle prove ulteriori per poter valutarne le caratteristiche meccaniche macroscopiche in modo ottimale.

A questo proposito è stato sottoposto a prove di resistenza a flessione a 4 punti e misura della tenacità con il metodo chevron-notch.

5.5.1 Prove di resistenza a flessione realizzate nel materiale rinforzato con 20% SiCf



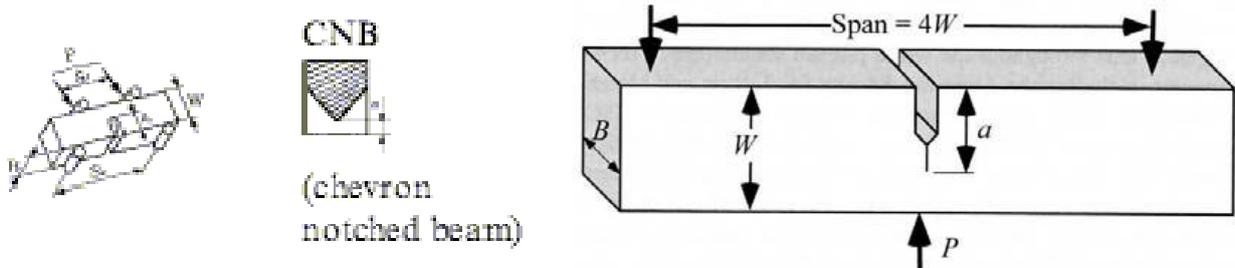
$$a = 5\text{mm}$$

$$\sigma = \frac{3 \cdot P_N \cdot a}{b \cdot d^2}$$

Campioni	b (mm)	D (mm)	Carico frattura P _N	σ (MPa)
1	2.500	2.002	210	314
2	2.501	2.002	187	280
3	2.502	2.003	256	383
4	2.499	2.003	127	190
				291 ± 80

Tabella 4.3: Valori sperimentali dei campioni analizzati

5.5.2 Misura della tenacità con il metodo “chevron notch” realizzata nel materiale rinforzato con 20% SiC_f



$$K_{Ic} = \frac{P_{\max}}{B\sqrt{W}} \cdot y^* \quad \text{con}$$

$$y^* = (3.08 + 5\alpha_0 + 8.33\alpha_0^2) \cdot \frac{(S_1 - S_2)}{W} \left(1 + 0.007 \sqrt{\frac{S_1 S_2}{W^2}} \right) \cdot \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)$$

dove $\alpha_0 = \frac{a_0}{W}$ e $\alpha_1 = \frac{a_1}{W}$

Campioni	B(mm)	W(mm)	a ₀ (mm)	a ₁ (mm)	P _{max} (N)	K _{Ic} (MPam ^{1/2})
1	2.002	2.502	0.3884	2.2636	26.6	3.97
2	2.004	2.497	0.3777	2.2836	28.6	4.31
3	2.002	2.494	0.3934	2.2338	28.0	4.17
						4.15 ± 0.17

Tabella 4.4: Valori sperimentali ottenuti sui campioni analizzati

Di seguito si riportano le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione delle barrette che presentano il massimo e il minimo valore di carico di frattura, rispettivamente *Campione 3* e *4*:

Campione 3 (Migliore)

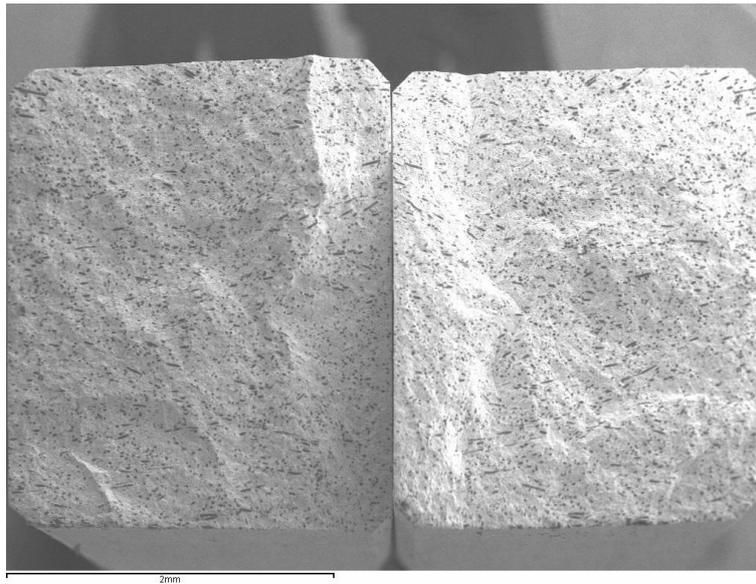


Figura 4.3: Immagine generale della superficie di frattura.

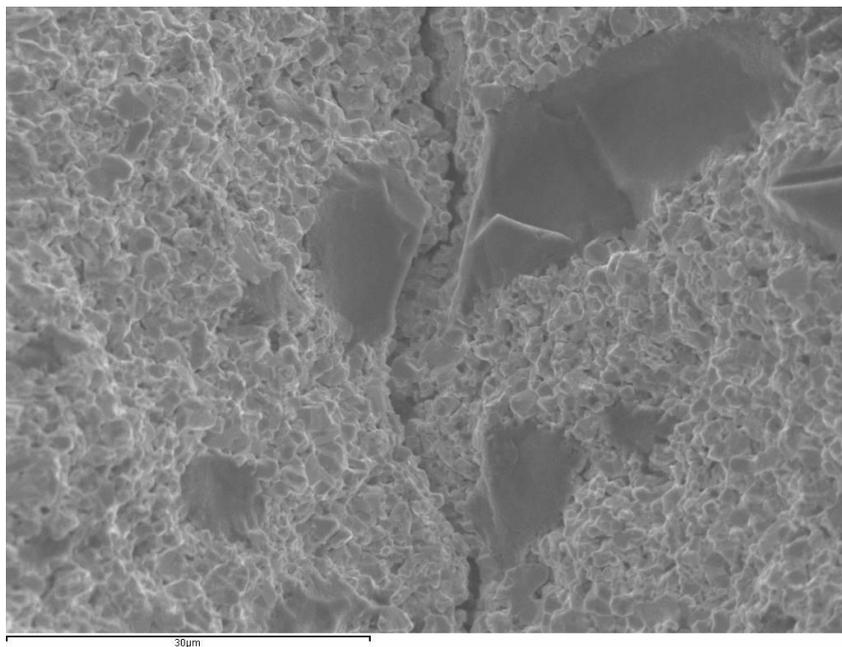


Figura 4.4: Ingrandimento della cricca di rottura.

Campione 4 (peggiore)



Figura 4.5: Immagine generale della superficie di frattura.

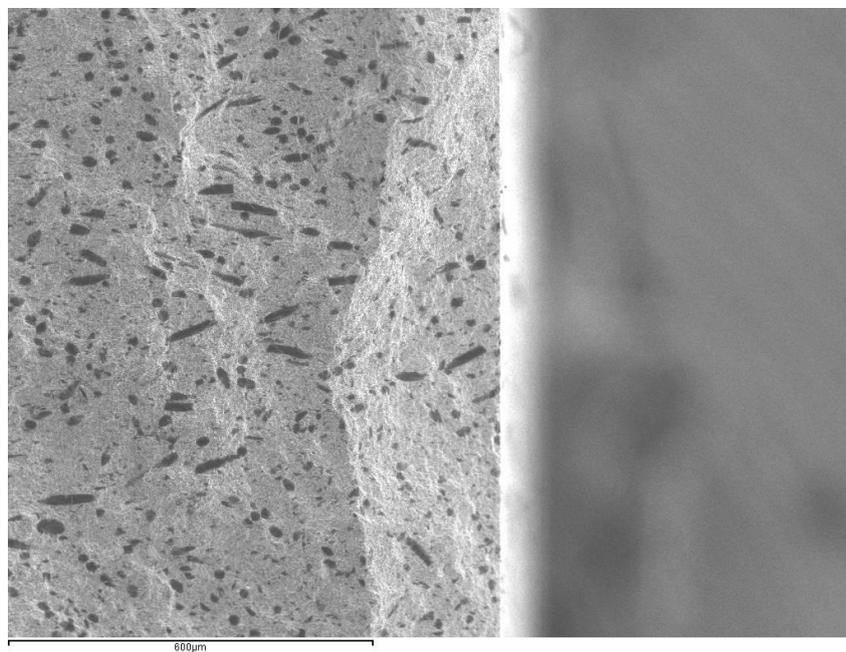


Figura 4.6: Particolare di uno dei punti di rottura.

L'analisi morfologica effettuata sulle barrette dopo flessione a 4 punti, non evidenzia difetti critici, come potrebbero essere agglomerati di fibre o dell'additivo di sinterizzazione o porosità macroscopiche.

Nel Campione 3 che presenta il massimo valore di carico a rottura riusciamo ad individuare un preciso punto di partenza della cricca che ha comportato la rottura della barretta, che può essere dovuto a microdifetti che si realizzano a seguito del taglio delle barrette.

Al contrario nella barretta che presenta il minimo valore di carico a rottura non riscontriamo un punto preciso di origine della cricca, ma una zona dove sono focalizzati più difetti che portano a rottura.

Al fine di superare i limiti indicati da questi studi, è opportuno che gli sviluppi futuri di questi compositi abbia un duplice approccio:

- 1) Ottimizzazione dei contributi di tenacizzazione tramite:
 - i) La minimizzazione del contributo negativo delle tensioni termiche residue, che potrebbe essere eseguita utilizzando diversi tipi di rinforzo con CTE simili a quelli di HfB_2 ;
 - ii) Adattamento forma/dimensione del rinforzo;
- 2) Un attento controllo dell'interfaccia rinforzo/matrice, al fine di evitare la formazione di uno strato rigido e di introdurre il *bridging*, come ulteriore meccanismo di tenacizzazione. Infatti, supponendo che *crack deflection* nei materiali rinforzati con *fibre*, possa essere sostituita da *crack bridging*, può essere stimato un aumento di tenacità a frattura fino a 7-8 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

5.6 Microstruttura

Dall'analisi al SEM dei campioni prodotti si evidenzia una microstruttura densa e omogenea con assenza di difetti macroscopici e una dimensione media dei grani riportata in tabella:

HfB ₂ + 5% Si ₃ N ₄	2.2 μm ± 0.8
HfB ₂ + 5% Si ₃ N ₄ + 10% SiC _f	1.8 μm ± 0.6
HfB ₂ + 5% Si ₃ N ₄ + 20% SiC _f	1.3 μm ± 0.9
HfB ₂ + 8% Si ₃ N ₄ + 20% SiC _f	1.15 μm ± 0.8

Tabella 4.4: Valori della dimensione media dei grani dei materiali analizzati ottenuti con Analisi di Immagine

Dai dati in tabella emerge come la presenza di fibre tende a ridurre l'accrescimento dei grani, comportando un netto miglioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale. Inoltre nel materiale ottimizzato, dove vi è una percentuale maggiore di fase densificante riusciamo a correlare l'incremento di proprietà meccaniche con un incremento di durezza e tenacità.

Dall'analisi EDAX-EDS⁵ dei campioni prodotti si riscontra la presenza di altre fasi oltre HfB₂, tra cui tracce di HfO₂, presenza di agglomerati di particelle di SiC, che si riconoscono dal colore scuro, disperse omogeneamente nella matrice con un diametro massimo di 5μm e presenza composti contenenti Hf-O-N-C-B, con stechiometria incognita, in corrispondenza dei punti tripli. Inoltre nei materiali tenacizzati con fibre, in corrispondenza dell'interfaccia fibra-matrice si intravede la presenza di HfSi₂, SiO₂ e tracce di composti con composizione stechiometrica incognita contenenti Hf-N-O-Ca-Si.

Riporto di seguito le analisi microstrutturali dei materiali prodotti.

⁵ Microscopio a scansione elettronica (SEM) combinato a una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di [raggi X](#) generati da un fascio [elettronico](#) accelerato incidente sul campione (EDX).

❖ $\text{HfB}_2 + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$

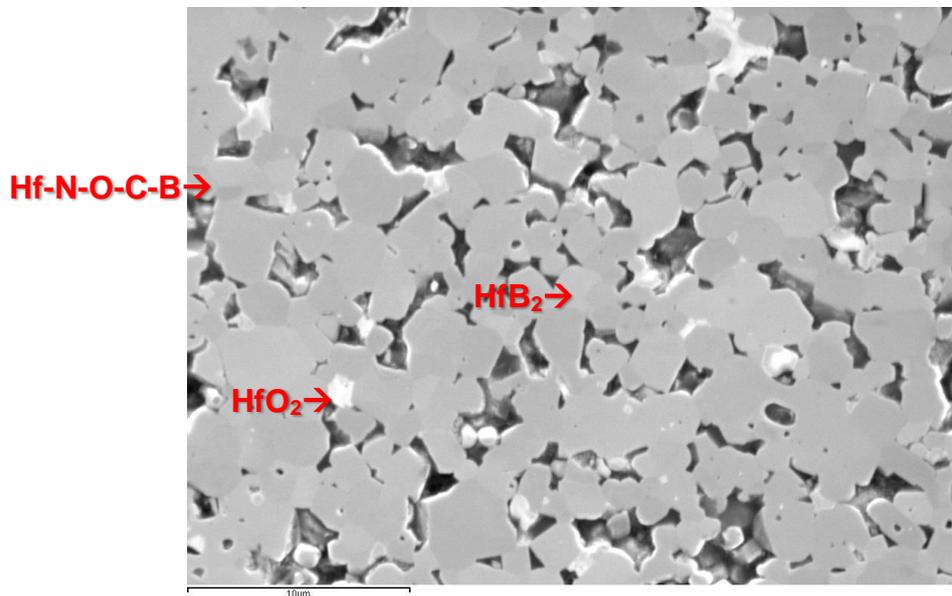
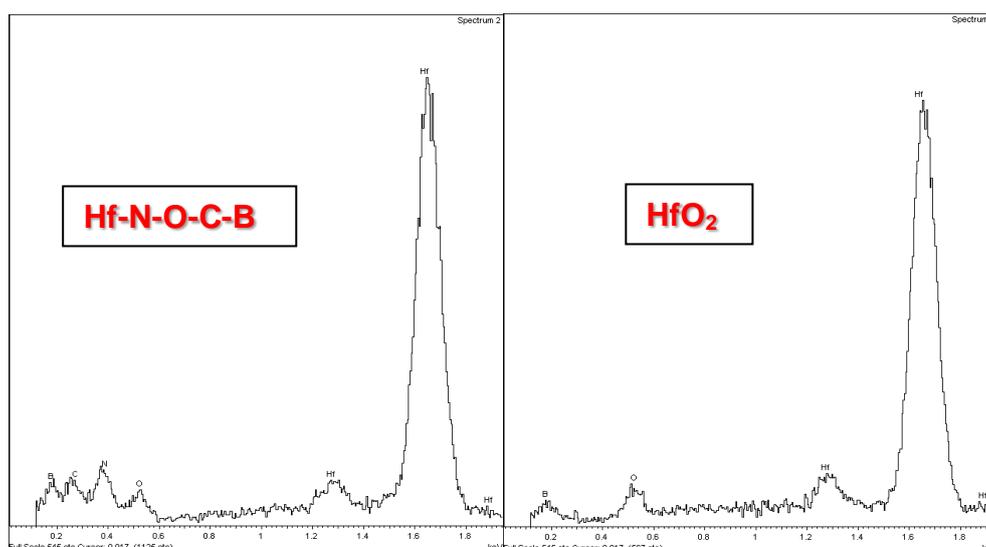


Figura 5.1: Superficie lucidata si notano grani arrotondati, no difetti macroscopici ma porosità residua intergranulare.

Fasi Presenti:

Dalla microanalisi EDS si denota, in aggiunta alla matrice di HfB_2 , la presenza di fasi secondarie come HfO_2 e H-N-O-C-B nei punti tripli.



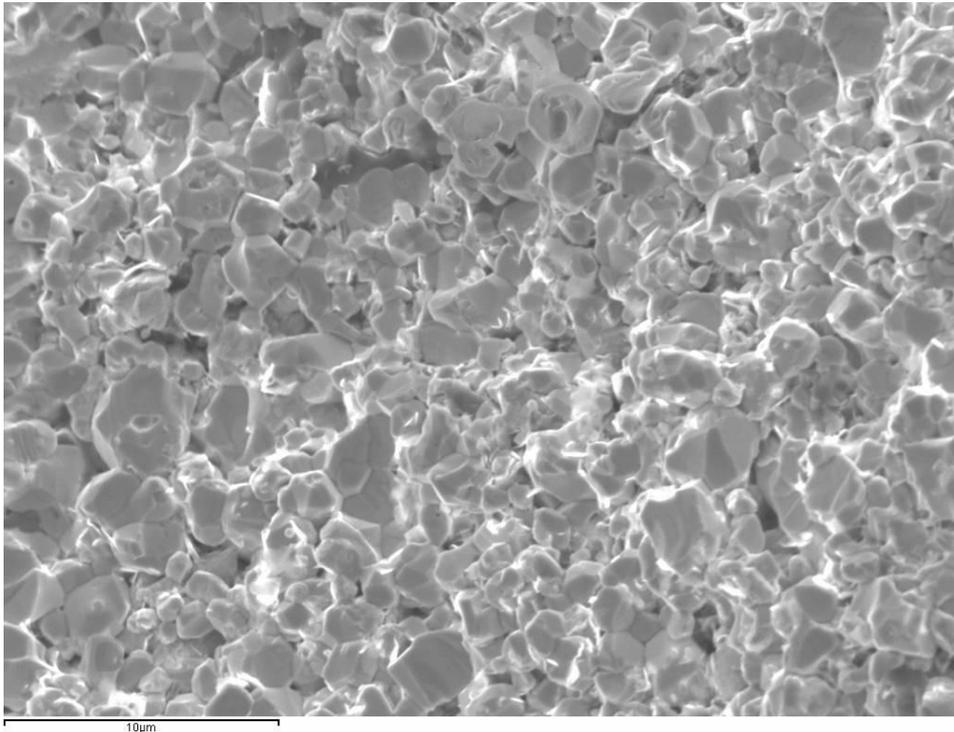


Figura 5.2: Frattura Transgranulare non si osservano difetti macroscopici, ma si intravede, una porosità residua.

Dalle analisi microstrutturali si denota che il materiale base presenta una microstruttura omogenea con grani arrotondati e ben disposti, con poca porosità residua intergranulare.

Nella superficie lucidata si riesce anche a mettere in evidenza una varietà di fasi che si generano durante la sinterizzazione in Hot Pressing e sono prodotte dalla reazione della fase liquida che si produce grazie alla presenza dell'additivo Si_3N_4 , che nelle condizioni di sinterizzazione reagisce con la matrice diborurica portando alla formazione di fasi secondarie vetrose che riducono la porosità, densificano il materiale, aumentano la resistenza all'ossidazione ma riducono le proprietà meccaniche macroscopiche.

❖ $\text{HfB}_2 + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4 + 10\% \text{SiC}_f$

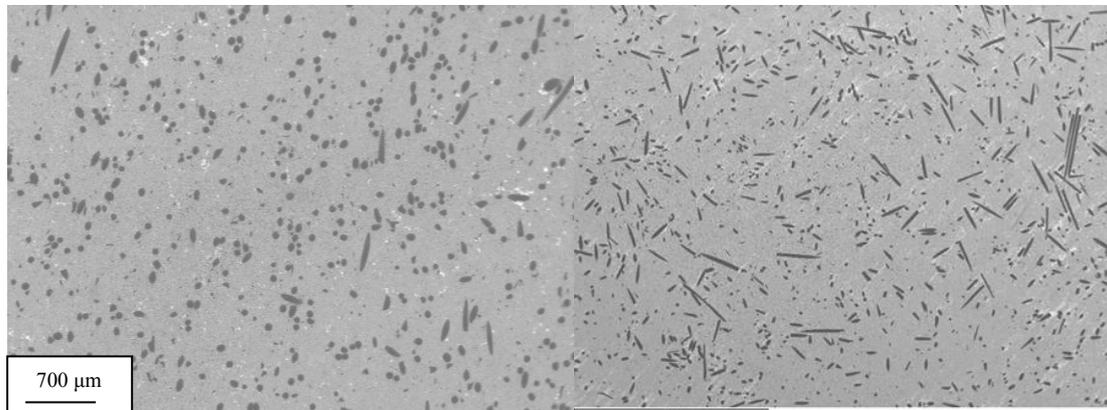


Figura 5.3: Superficie lucidata nella direzione parallela e perpendicolare all'asse di applicazione della pressione in Hot Pressing

Fasi presenti:

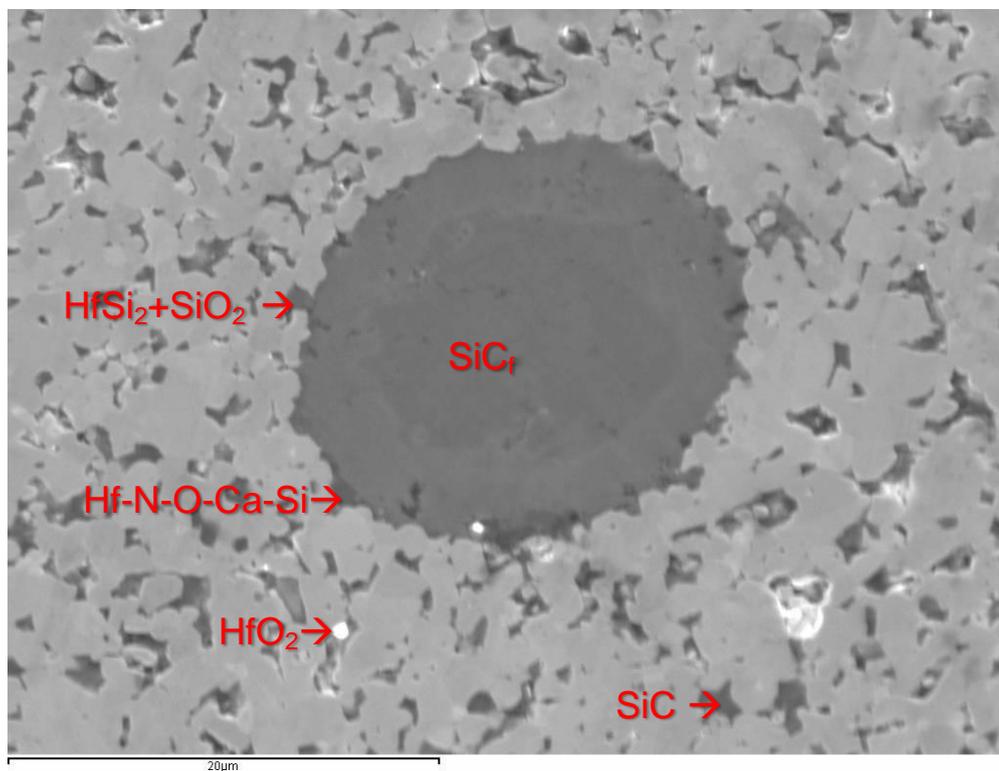


Figura 5.4: Particolare Superficie lucidata.

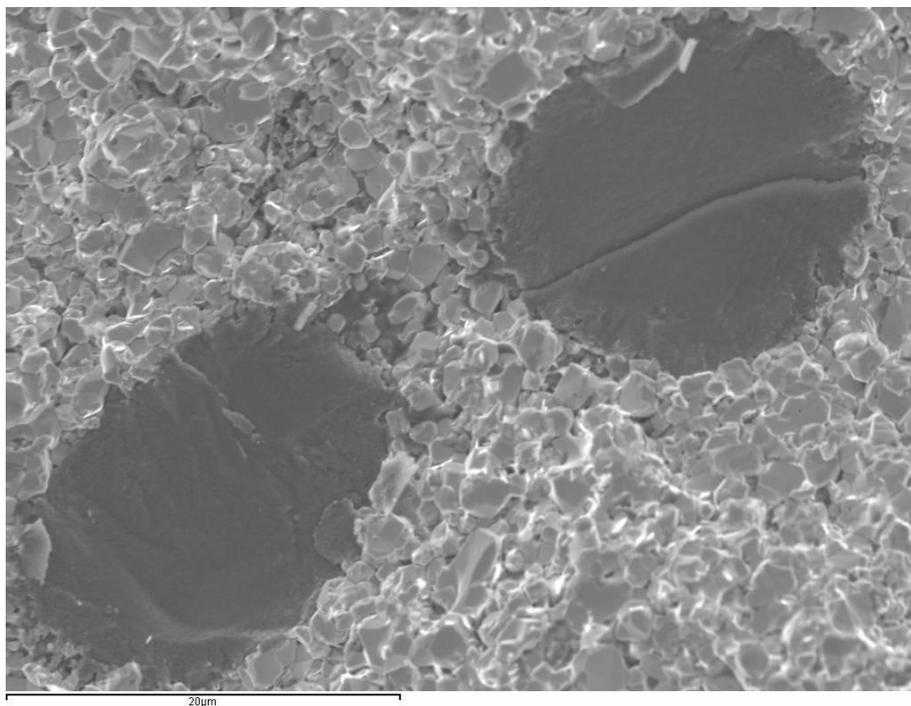
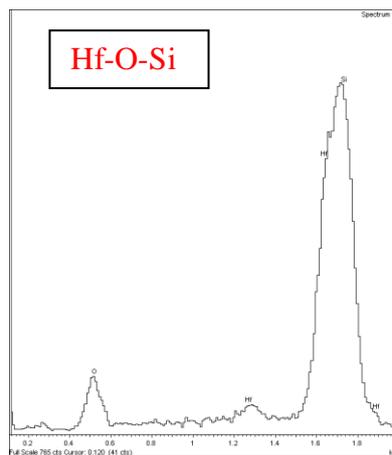
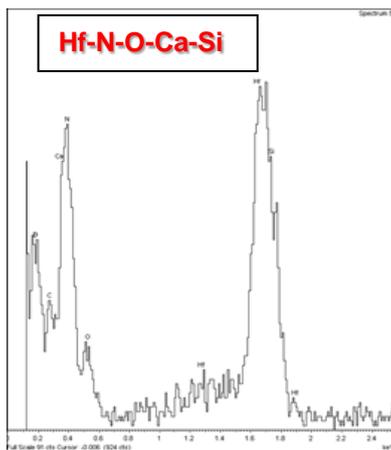


Figura 5.5: Frattura trans granulare

Le analisi micrografiche mostrano una microstruttura omogenea con l'assenza di difetti macroscopici, inclusioni agglomerati di fibre o di densificante. Si osserva una distribuzione omogenea delle fibre, parzialmente orientate in direzione perpendicolare all'asse di applicazione del carico in Hot Pressing. Non si osserva debonding dovuto ad una buona adesione fibra-matrice, mentre si evidenzia una porosità residua transgranulare ed in prossimità delle fibre.

❖ $\text{HfB}_2 + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4 + 20\% \text{SiC}_f$

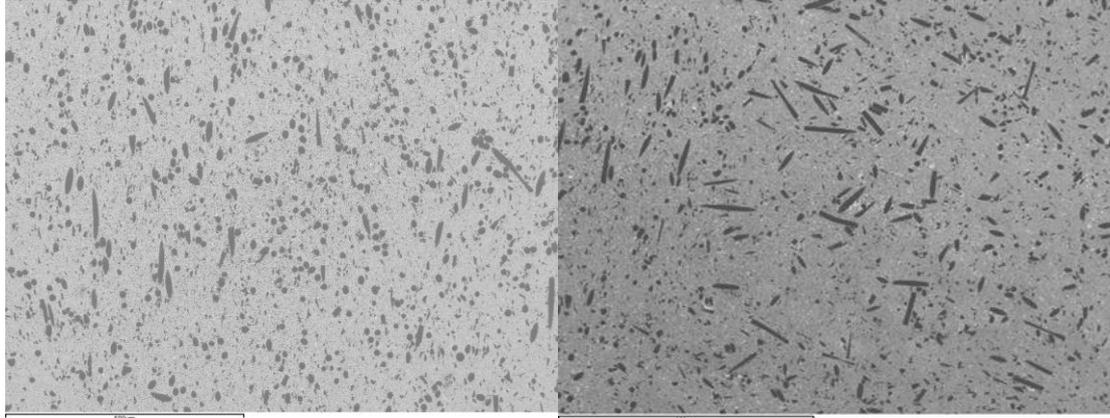


Figura 5.6: Superficie lucidata nella direzione parallela e perpendicolare all'asse di applicazione della pressione in Hot Pressing

Fasi Presenti:

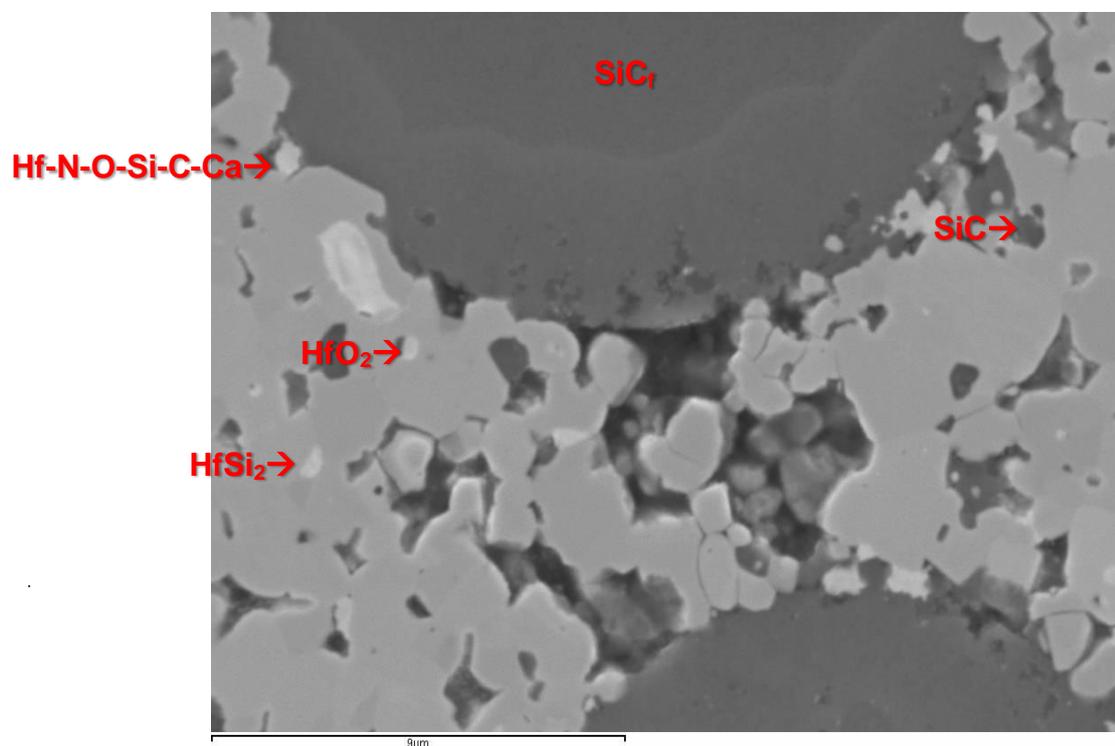


Figura 5.7: Particolare Superficie lucidata.

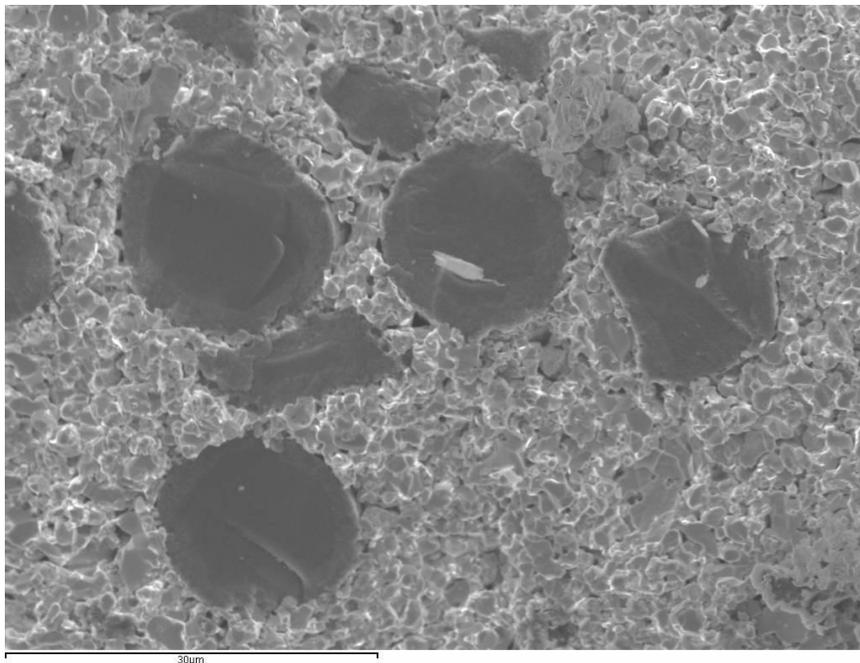
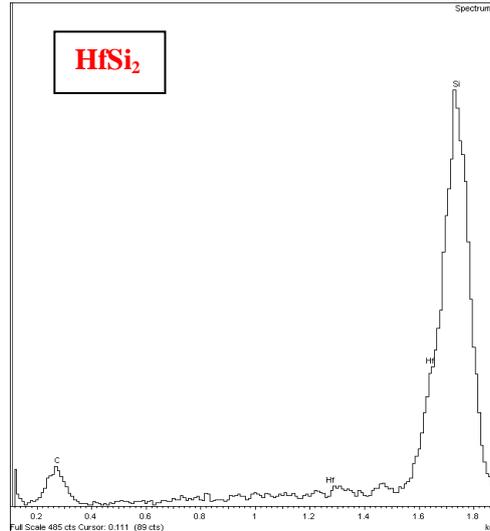
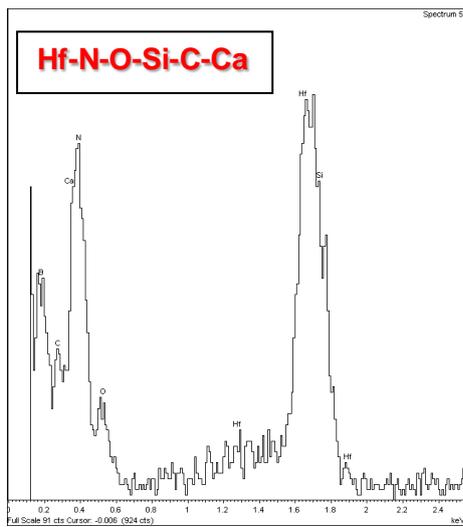


Figura 5.8: Frattura trans granulare

Dalle analisi microstrutturali, si nota una microstruttura omogenea con una buona dispersione delle fibre omogeneamente distribuite nella matrice. Inoltre si evidenzia assenza di difetti macroscopici, ma porosità residua intergranulare e vicino al perimetro delle fibre, abbiamo anche assenza di debonding, dovuta ad una buona adesione fibra-matrice. Abbiamo la presenza di fasi secondarie soprattutto focalizzate in corrispondenza dell'interfaccia fibra matrice, sono principalmente fasi di stechiometria incognita nate dalla reazione tra la matrice, le fibre e il densificante durante la fase di sinterizzazione.

❖ $\text{HfB}_2 + 8\% \text{Si}_3\text{N}_4 + 20\% \text{SiC}_f$ (Materiale Ottimizzato)

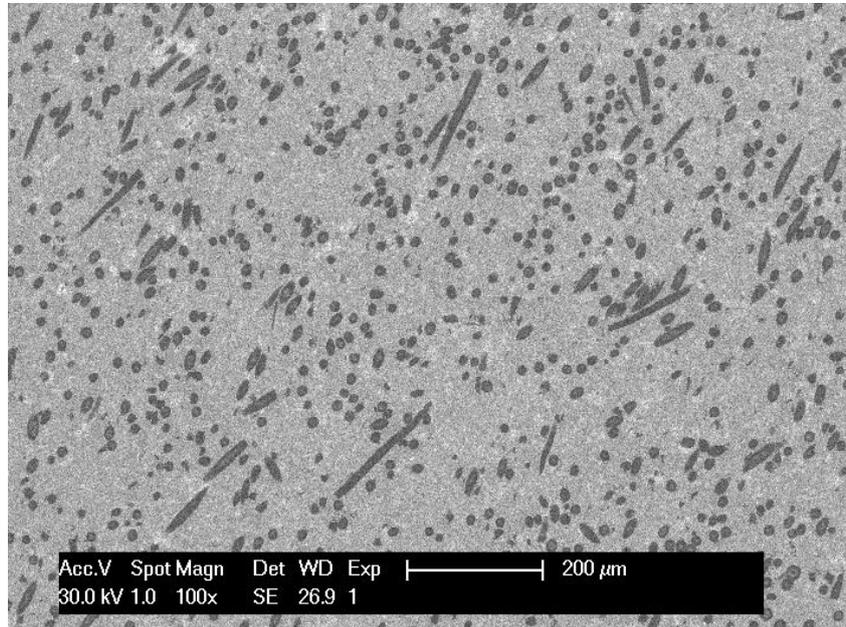


Figura 5.9: Superficie lucidata nella direzione parallela all'asse di applicazione della pressione in Hot Pressing

Fasi Presenti:

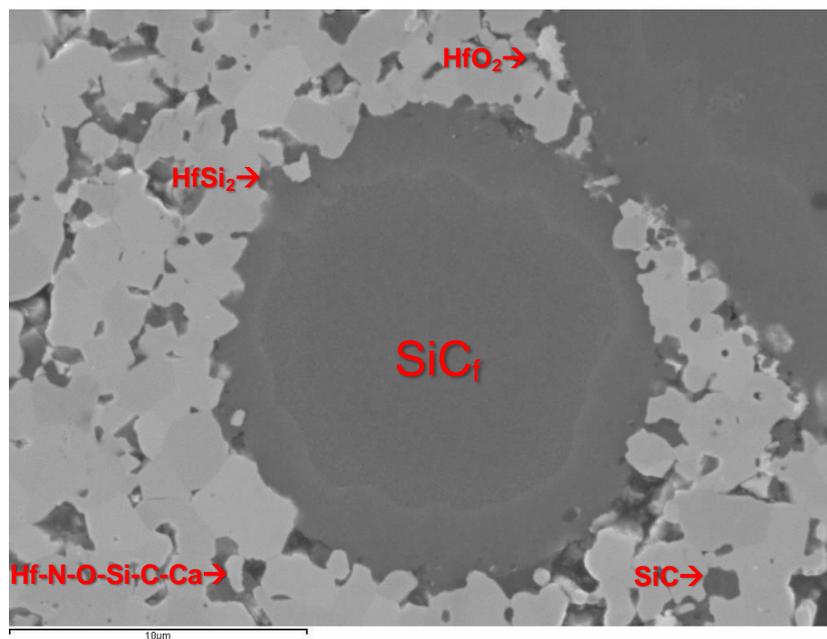


Figura 5.10: Particolare Superficie lucidata.

Risulta doveroso notare che la sezione di $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ sinterizzato esaminata al SEM-EDX⁶ evidenzia la minoranza del composto HfO_2 , molto spesso intimamente legato con particelle di SiC. Le particelle di SiC, più scure in figura, sono disposte in modo uniforme all'interno della matrice di diboruro, o in agglomerati (dimensione massima di 5 μm) distribuiti in maniera casuale. A parte alcuni grani di diboruro separati, si osservano microfratture inter- e intra-granulari residue.

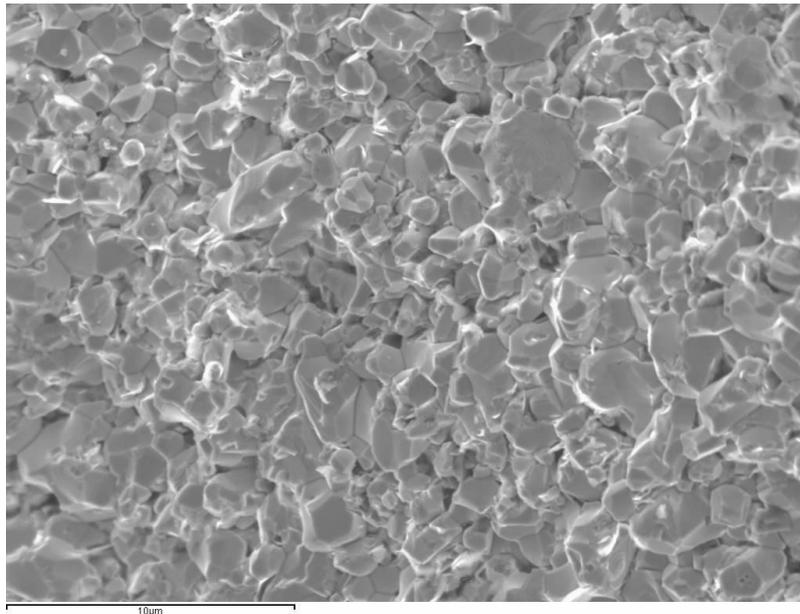


Figura 5.11: Frattura transgranulare abbiamo una porosità residua limitata rispetto ai casi precedenti e assenza di difetti macroscopici.

Nel materiale ottimizzato si osserva una distribuzione delle fasi omogenea con una riduzione delle dimensioni dei grani e riduzione della porosità intergranulare.

Le fibre sono distribuite in maniera uniforme su tutta la superficie e orientate con una direzione preferenziale perpendicolare all'asse di applicazione del carico in Hot Pressing. Si evidenzia anche in questo caso una concentrazione delle fasi secondarie in corrispondenza dell'interfaccia fibra-matrice, con incremento, rispetto ai casi precedenti, della fase SiC che si organizza in isole concentrate preferenzialmente a ridosso delle fibre.

⁶ Microscopio a scansione elettronica (SEM) combinato a una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di [raggi X](#) generati da un fascio [elettronico](#) accelerato incidente sul campione (EDX).

6. Conclusioni

Anche se in questa analisi non sono state considerate proprietà come la conducibilità elettrica e la resistenza all'ossidazione, le sole caratteristiche meccaniche illustrate rappresentano un valido motivo, per il crescente interesse nei confronti di questa classe di materiali.

Inoltre i risultati ottenuti finora per garantire prestazioni migliori fanno ben sperare che queste possano essere ulteriormente migliorate in futuro.

Abbiamo visto come nei primi approcci a questi materiali si fosse in grado di produrre un matrice dalla densità elevata solo grazie a temperature e pressioni molto elevate e mediante l'aggiunta di additivi metallici, che causano problemi ad alta T; mentre invece attualmente grazie all'utilizzo di densificanti non metallici (Si_3N_4), dispersione di particolato rinforzante (SiC) e metodologie di densificazione più efficienti (SPS) sia possibile giungere a microstrutture fini dalla resistenza a flessione fino a 1000 MPa.

Nei moderni materiali la problematica principale concernente la σ di frattura è, come abbiamo potuto vedere, il suo mantenimento ad alta temperatura. L'aggiunta di additivi rinforzanti, infatti, determina un miglioramento netto a T ambiente, per poi crollare a bassi valori a $T \sim 1000^\circ\text{C}$, a causa della perdita di rigidità delle fasi secondarie.

Poiché il rinforzo di un materiale monolitico mediante affinamento dei grani e aumento della densità possiede un suo limite, la strada da percorrere prevede sempre l'aggiunta di agenti, che formino fasi secondarie, le quali però devono subire uno stretto controllo morfologico e composizionale. Infatti è proprio agendo sulla capacità di queste fasi di resistere ad alte T, si riuscirà ad ottenere un beneficio per l'intero materiale.

Per quanto riguarda la problematica della tenacità abbiamo potuto osservare come sia stato possibile raggiungere buoni risultati mediante l'aggiunta di SiC in forma di fibre ($5.85 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), che hanno attivato meccanismi di deviazione della cricca e crack-pinning.

È importante notare come sia necessario far sì che il rinforzo sia disperso uniformemente e con orientazione casuale nella matrice, in modo da garantire il maggior numero di deviazioni possibili e l'assenza di anisotropie.

Di conseguenza una morfologia della fase secondaria avente un elevato rapporto lunghezza/diametro si conferma come la più adatta a migliorare la resistenza alla propagazione di cricche nel materiale.

Le principali linee da seguire per il miglioramento della tenacità sono dunque:

- Progettare una corretta forma e orientazione della fase secondaria introdotta e il mantenimento di questa morfologia durante le fasi di sinterizzazione. Questo prevede quindi la giusta combinazione di agenti densificanti e condizioni di T e P ottimali.
- Evitare il più possibile la formazione di forti interazioni di interfaccia tra il rinforzo e la matrice, causate generalmente da fasi amorfe, frutto di reazioni degli additivi con ossidi superficiali. In questo modo sarebbero attivati meccanismi tenacizzanti più efficaci quali il crack-bridging, permettendo il raggiungimento di prestazioni più elevate.
- Diminuire il più possibile i contributi negativi dati da tensioni termiche residue nel materiale, dovuti a differenze nel coefficiente di espansione termica tra la matrice e la fase secondaria scegliendo un rinforzo dal CTE analogo a quello della matrice.

Sviluppi futuri sul miglioramento della tenacità in ceramici UHTCs si basano principalmente sulla sperimentazione di altre tipologie di fasi rinforzanti. Ad esempio sono sfruttabili forme del carbonio diverse dalle classiche fibre corte, i Carbonanotubi (CNT) i quali sono stati già utilizzati come tenacizzanti e rinforzanti in un numero molto ampio di classi di materiali, oltre che ceramici, anche metallici e polimerici.

Bibliografia

- [1] A. E. McHale (ed.) Data Collected from Phase Diagrams for Ceramists, Vol. X. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1994.
- [2] R. Telle, L. S. Sigl, and K. Takagi, "Boride-Based Hard Materials"; pp. 802–945 in Handbook of Ceramic Hard Materials, Edited by R. Riedel. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.
- [3] R. G. Munro, "Material Properties of Titanium Diboride," J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 105 [5] 709–20 (2000).
- [4] K. Kuwabara, S. Sakamoto, O. Kida, T. Ishino, T. Kodama, H. Nakajima, T. Ito, and Y. Hirakawa, "Corrosion Resistance and Electrical Resistivity of ZrB₂ Monolithic Refractories"; pp. 302–5 in The Proceedings of UNITECR 2003. The 8th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka, Japan. Edited by K. Asano. Technical Association of Refractories, Japan, 2003.
- [5] N. Kaji, H. Shikano, and I. Tanaka, "Development of ZrB₂-Graphite Protective Sleeve for Submerged Nozzle," Taikabutsu Overseas, 14 [2] 39–43 (1992).
- [6] J. Sung, D. M. Goedde, G. S. Girolami, and J. R. Abelson, "Remote-Plasma Chemical Vapor Deposition of Conformal ZrB₂ Films at Low Temperature: A Promising Diffusion Barrier for Ultralarge Scale Integrated Electronics," J. Appl. Phys., 91 [6] 3904–11 (2002).
- [7] Y. Murata, "Cutting Tool Tips and Ceramics Containing Hafnium Nitride and Zirconium Diboride," U.S. Patent, 3, 487–594 (1970).
- [8] M. M. Opeka, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, "Oxidation-Based Materials Selection for 20001C1 Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience," J. Mater. Sci., 39 [19] 5887–904 (2004).
- [9] T. A. Jackson, D. R. Eklund, and A. J. Fink, "High Speed Propulsion: Performance Advantage of Advanced Materials," J. Mater. Sci., 39 [19] 5905–13 (2004).
- [10] E. M. Savitskii, N. I. Timofeeva, and V. I. Bakarionova, "Chemical Stability of Hafnium Diboride," Izv. Akad. Nauk SSSR Neorganich. Mater., 6 [1] 120–1 (1970).
- [11] G. V. Samsonov and V. S. Neshpor, "Some Physical Properties of Cermets," Vop. Poroshkovoi Met. I Prochnosti Mater. Akad. Nauk Ukr. SSR, 5, 3–34 (1958).

- [12] G. Grimvall and A. F. Guillermet, "Phase Stability Properties of Transition Metal Diborides"; pp. 423–30 in *Boron-Rich Solids*, AIP Conference Proceedings, Vol. 231, Edited by D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin, and C. L. Beckel. American Institute of Physics, New York, 1990.
- [13] R. D. Koester and D. P. Moak, "Hot Hardness of Selected Borides, Oxides and Carbides to 1900°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 [6] 290–6 (1967).
- [14] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, "The Band Structure of Hexagonal Diborides ZrB₂, VB₂, NbB₂ and TaB₂ in Comparison With Superconducting MgB₂," *Phys. Solid State (Translation of Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg))*, 44 [10] 1833–9 (2002).
- [15] F. G. Keihn and E. J. Keplin, "High-Temperature Thermal Expansion of Certain Group IV and Group V Diborides," *J. Am. Cer. Soc.*, 50 [2] 81–4 (1967).
- [16] B. Lönnberg, "Thermal Expansion Studies on the Group IV–VII Transition Metal Diborides," *J. Less-Common Metals*, 141 [1] 145–56 (1988).
- [17] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, "High Strength ZrB₂-Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [6] 1170–2 (2004).
- [18] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, and S. J. Causey, "Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Hafnium and Zirconium Compounds," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 [13–14] 2405–14 (1999).
- [19] J. R. Fenter, "Refractory Diborides as Engineering Materials," *SAMPE Quarter.*, 2, 1–15 (1971).
- [20] R. A. Andrievskii, L. A. Korolev, V. V. Klimenko, A. G. Lanin, I. I. Spivak, and I. L. Taubin, "Effect of Zirconium Carbide and Carbon Additions on Some Physicomechanical Properties of Zirconium Diboride," *Powder Metall. Metal Ceram.*, 19 [2] 93–4 (1980).
- [21] F. Monteverde, S. Guicciardi, and A. Bellosi, "Advances in Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Diboride Based Ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, A346, 310–9 (2003).
- [22] M. Nygren and Z. Shen, "On the Preparation of Bio-, Nano- and Structural Ceramics and Composites by Spark Plasma Sintering," *Solid State Sci.*, 5 [1] 125–31 (2003).

- [23] B. Basu, T. Venkateswaran, and D.-Y. Kim, "Microstructure and Properties of Spark Plasma-Sintered ZrO₂-ZrB₂ Nanoceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [8] 2405–12 (2006).
- [24] F. Monteverde, "Ultra-High Temperature HfB₂-SiC Ceramics Consolidated by Hot-Pressing and Spark Plasma Sintering," *J. Alloys Comp.*, 428 [1–2] 197–205 (2007).
- [25] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Reactive Hot Pressing of Zirconium Diboride," *J. Mater. Res.*, (2006) (submitted to).
- [26] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, A. L. Chamberlain, and J. W. Zimmermann, "Processing and Characterization of ZrB₂-Based Monolithic and Fibrous Monolithic Ceramics," *J. Mater. Sci.*, 39 [19] 5951–7 (2004).
- [27] G.-J. Zhang, Z.-Y. Deng, N. Kondo, J.-F. Yang, and T. Ohji, "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9] 2330–2 (2000).
- [28] J. Chown, "The Hot Pressing of Zirconium Diboride"; pp 53–67 in *Science of Ceramics*, Vol. 4, Edited by G. H. Stewart. The British Ceramic Society Academic Press, London, 1968.
- [29] D. Kalish and E. V. Clougherty, "Densification Mechanisms in High- Pressure Hot-Pressing of HfB₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 [1] 26–30 (1969).
- [30] H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, "Sintering and Properties of Titanium Diboride Made From Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [3] 207–12 (1984).
- [31] H. Pastor, "Metallic Borides: Preparation of Solid Bodies—Sintering Methods and Properties of Solid Bodies"; Chapter C.XIV, pp. 454–493 in *Boron and Refractory Borides*, Edited by V. I. Matkovich. Springer-Verlag, New York, NY, 1977.
- [32] N. L. Okamoto, M. Kusakari, K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi, and S. Otani, "Temperature Dependence of Thermal Expansion and Elastic Constants of Single Crystals of ZrB₂ and the Suitability of ZrB₂ as a Substrate for GaN Film," *J. Appl. Phys.*, 93 [1] 88–93 (2003).
- [33] E. D. Case, J. R. Smyth, and O. Hunter, "Grain-Size Dependence of Microcrack Initiation in Brittle Materials," *J. Mater. Sci.*, 15, 149–53 (1980).
- [34] M. K. Ferber, P. F. Becher, and C. B. Finch, "Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [1] C2–4 (1983).

- [35] F. Monteverde and A. Bellosi, "Efficacy of HfN as Sintering Aid in the Manufacture of Ultrahigh-Temperature Metal Diborides–Matrix Ceramics," *J. Mater. Res.*, 19 [12] 3576–85 (2004).
- [36] F. Monteverde, "Beneficial Effects of an Ultra-Fine α -SiC Incorporation on the Sinterability and Mechanical Properties of ZrB₂," *Appl. Phys. A*, 82, 329–37 (2006).
- [37] G.-J. Zhang, Z.-Y. Deng, N. Kondo, J.-F. Yang, and T. Ohji, "Reactive Hot Pressing of ZrB₂–SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9] 2330–2 (2000).
- [38] F. Monteverde, "Progress in the Fabrication of Ultra-High-Temperature Ceramics: "In Situ" Synthesis, Microstructure and Properties of a Reactive Hot- Pressed HfB₂–SiC Composite," *Comp. Sci. Tech.*, 65, 1869–79 (2005).
- [39] D. E. Wiley, W. R. Manning, and O. Hunter, "Elastic Properties of Polycrystalline TiB₂, ZrB₂ and HfB₂ From Room Temperature to 13001K," *J. Less-Common Metals*, 18, 149–57 (1969).
- [40] C. K. Jun and P. T. B. Shaffer, "Elastic Modulus of Dense Silicon Carbide," *Mater. Res. Bull.*, 7 [1] 63–70 (1972).
- [41] W.G.Fahrenholtz e G.F. Hilmas "Refractori diborides of zirconium and hafnium", Materila science end engineering department, University of Missouri. *J.Am.Ceram. Soc.* 9059 [1137-1346] 2007
- [42] Y.-H. Koh, H.-W. Kim, H.-E. Kim, and J. W. Halloran, "Thermal Shock Resistance of Fibrous Monolithic Si₃N₄/BN Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2339–47 (2004).
- [43] L. Kaufman, E. V. Clougherty, and J. B. Berkowitz-Mattuck, "Oxidation Characteristics of Hafnium and Zirconium Diboride," *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 [4] 458–66 (1967).
- [44] F. Monteverde, "The Thermal Stability in Air of Hot-Pressed Diboride Matrix Composites for Uses at Ultra-High Temperature," *Corr. Sci.*, 47, 2020–33 (2005).
- [45] A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Effect of Hot Pressing Time and Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂–SiC," *J. Mater. Sci.* DOI 10.1007/s10853-006-1274-2.
- [46] Q. N. Nguyen, E. J. Opila, and R. C. Robinson, "Oxidation of Ultrahigh Temperature Ceramics in Water Vapor," *J. Electrochem. Soc.*, 151 [10] B558–62 (2004).

[47] E. J. Opila and M. C. Halbig, "Oxidation of ZrB₂-SiC," Ceram. Eng. Sci. Proc., 22 [3] 221-8 (2001).

[48] J. Wulff, "Struttura e proprietà dei materiali", vol. 3, Edizione Ambrosiana.

[49] Taya M, Hayashi S, Kobayashi AS, Yoon HS. J. Am. Ceram. Soc. 1990;73:1382.

Resine Epossidiche Modificate con Elastomeri Florurati

1. Introduzione

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti; grazie ad alcune loro proprietà meccaniche, come ad esempio l'alta rigidezza e l'alta resistenza, vengono utilizzate in diverse applicazioni, spaziando dai comuni adesivi, ai rivestimenti, fino alle matrici per compositi ad alte prestazioni.

Le resine epossidiche sono formate da oligomeri contenenti almeno due gruppi epossidici ed un agente curante, di solito entrambi composti amina o diacido. Esiste una grande varietà di tale resina sul mercato e di monomeri disponibili.[1,2].

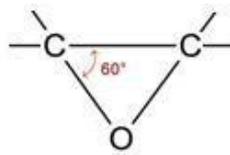


Figura 1.1: Anello epossidico

Sono polimeri amorfi ovvero la disposizione delle catene nello spazio è casuale, questo perché la struttura reticolata impedisce il movimento delle molecole necessario a formare una struttura ordinata. I polimeri amorfi sono caratterizzati da una sola temperatura denominata temperatura di transizione vetrosa (T_g). Se il materiale si trova al di sotto della T_g è allo stato vetroso ed è caratterizzato da una limitata mobilità molecolare, se invece si trova al di sopra della T_g è allo stato gommoso e sono possibili movimenti delle catene più a lungo raggio [1]. Le resine epossidiche generalmente hanno un'elevata temperatura di transizione vetrosa grazie alla loro elevata densità di reticolazione e trovano impiego al di sotto della T_g .

Per ottenere la reticolazione della resina essa deve essere addizionata con l'indurente, costituito generalmente da ammine, contenenti il gruppo amminico $-NH_2$, che funziona da catalizzatore della reazione chimica. Il gruppo amminico apre il gruppo epossidico dando luogo alla reazione di polimerizzazione.

Il fenomeno di solidificazione di queste resine è complesso: da un punto di vista chimico la reazione di reticolazione (*curing*) può avvenire a caldo e a freddo con tempi lunghi.

Durante il curing hanno luogo due fenomeni: la scomparsa dei gruppi funzionali reattivi; la reticolazione. Ci sono due momenti fondamentali durante il processo di indurimento: la gelazione e la vetrificazione. Dopo la gelazione la resina non può più fluire, né cambiare forma, senza la rottura di alcuni legami; può essere quindi considerato come il punto d'inizio del processo di solidificazione e stabilizzazione della forma. La vetrificazione blocca i processi diffusivi che consentono alle molecole del monomero di reagire, interrompendo quindi la reticolazione.

Le resine epossidiche vengono utilizzate in molti campi, grazie a diverse caratteristiche: essendo polimeri altamente reticolati hanno alta rigidità, resistenza agli sforzi, una buona stabilità chimica e termica e una buona resistenza ai solventi. La resina una volta indurita diventa altamente stabile e resistente a corrosione. Inoltre molecole compatte che contengono un certo numero di gruppi epossidici possono, in normali condizioni, non essere sottoposte a reazione completa, di conseguenza le resine epossidiche mostrano una diminuzione di volume relativamente bassa durante l'indurimento rispetto ad altri tipi di resine termoindurenti [2].

Purtroppo a causa dell'elevato grado di reticolazione sono fragili, con bassa tenacità a frattura e con poca resistenza alla propagazione delle cricche. Un altro inconveniente è la tendenza all'assorbimento di piccole quantità di acqua (a causa della presenza di gruppi polari nel reticolo epossidico) che porta ad una variazione dimensionale della matrice, una sua plasticizzazione e un abbassamento della temperatura di transizione vetrosa, con un conseguente calo delle caratteristiche meccaniche[3].

1.2 Materie prime

L'Epicloroidrina è il monomero usato per le sintesi di eteri ed esteri glicidici, essa (1-cloro-2,3-epossipropano) è sintetizzata dal propeno via l'allil-cloride. Numerosi epossidi sono mostrati in tabella 1.1. Diluenti reattivi, cioè composti epossidici monofunzionali sono mostrati in tabella 1.2. La cura di epossidi ciclo alifatici procede facilmente con anidridi, ma è molto lenta con le amine. Sono state descritte in

letteratura molte procedure di sintesi che includono funzionalità stireniche o maleimide nei composti epossidici ciclo alifatici [8].

Il Bisfenolo A è il più importante ingrediente nelle resine epossidiche standard. Esso è preparato per condensazione dell'acetone col fenolo. Gli ultimi due composti possono essere preparati dal processo di Hock per ossidazione del cumene.

Nei processi di polimerizzazione possono anche essere utilizzati polimeri iperamificati che sono macromolecole altamente ramificate preparate attraverso una singola fase di processo di polimerizzazione. Questi polimeri sono conosciuti come dendrimeri, perché le proprie strutture assomigliano i rami di un albero.

Epoxide	Remark/Reference
Epichlorohydrin	Used for the formation of glycidyl ethers and esters
Butadiene diepoxide	
1,4-butanediol diglycidyl ether (1,4-BDE)	10
Glycerol diglycidyl ether	
1,3-Didodecyloxy-2-glycidyl-glycerol	Amphiphilic polymers, for potential use as emulsifiers and solubilizing agents ¹¹
Poly(butadiene) epoxides	Flexible
Vinylcyclohexene epoxide	Both with vinyl and epoxy function
Styrene oxide (= ethenylphenyloxirane)	Both with vinyl and epoxy function ¹²
Glycidyl methacrylate (GMA)	Both with vinyl and epoxy function
Epoxidized linseed oil	13
Epoxy methyl soyate	14
Epoxy allyl soyate	14
Vernonia oil	Naturally epoxidized, E-12,13-epoxyoctadeca-E-9-enoic acid esters ¹⁵⁻¹⁷
Triglycidyl isocyanurate	
Triglycidylloxy phenyl silane	Flame retardant ¹⁸
2-(6-Oxid-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)-1,4-benzenediol	Flame retardant ¹⁹
3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate	Coatings
2,3,8,9-Di(tetramethylene)-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5.5]undecane	Dental applications ²⁰
Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipate	Dental applications ²⁰
Epoxidized cyclololefins	Multifunctional, c.f. Figure 3.1 ²¹
Fluoro-epoxides	
Biphenyl-based epoxies	Liquid crystalline, c.f. Figure 3.3
Terephthaloylbis(4-oxybenzoic) acid DGEBA adduct	Liquid crystalline ²²
Bis[3-(2,3-epoxypropyl thio)phenyl]-sulfone	Optical applications ²³
4,4'-Dihydroxychalcone-epoxy oligomer	Optical applications ²⁴

Tabella 1.1:Forme commerciali di Epossidi [1]

Gli epossidi possono essere prodotti per reazione di epossidazione, in particolare

1. per epossidazione diretta
2. via perossiacidi
3. per epossidazione in-situ
4. per reazione di ipoclorite
5. per reazione con complessi fluorurati

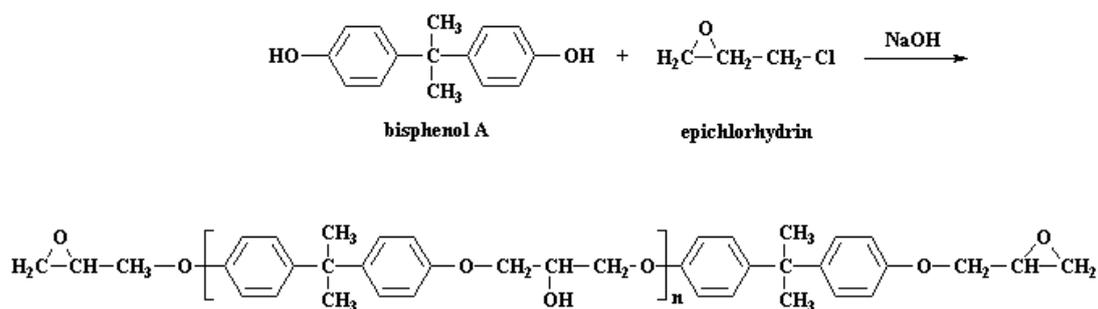
1.3 Cura

I gruppi epossidici possono reagire con una molteplicità di classi di sostanze ma in pratica solo pochi composti risultano essere industrialmente utilizzati per far avvenire le **reazioni** di cura.

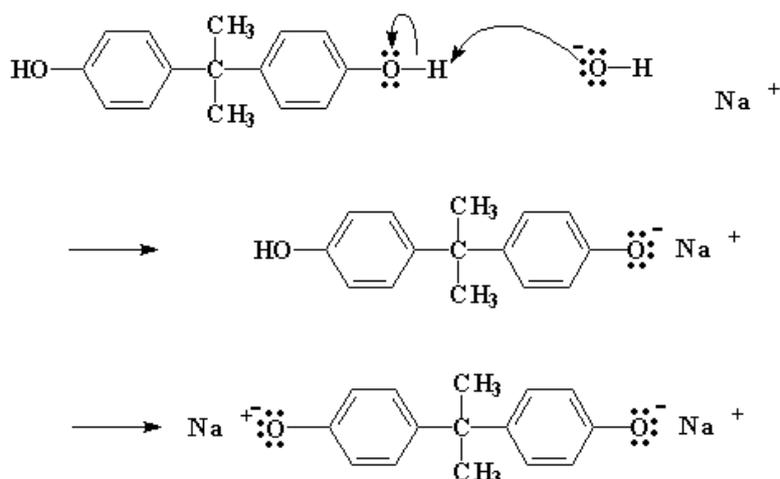
La reazione più comune di cura usata è caratterizzata dal meccanismo della poliaddizione che si realizza attraverso l'apertura dell'anello epossidico.

Preparazione del di epossido

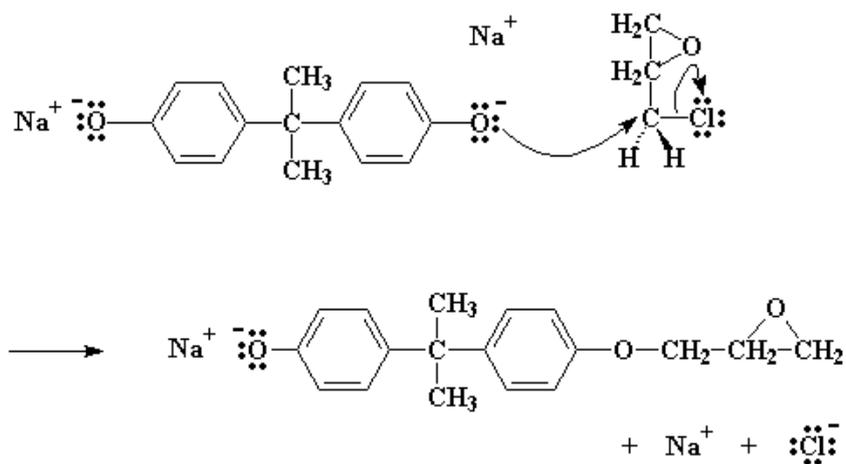
Produzione del pre-polimero, ottenuta facendo reagire il bisfenolo-A con l'epicloridrina:



Questa reazione avviene per fasi: In primo luogo l'NaOH realizza una reazione di scambio con il bisfenolo portando alla formazione di sale di sodio del bisfenolo:



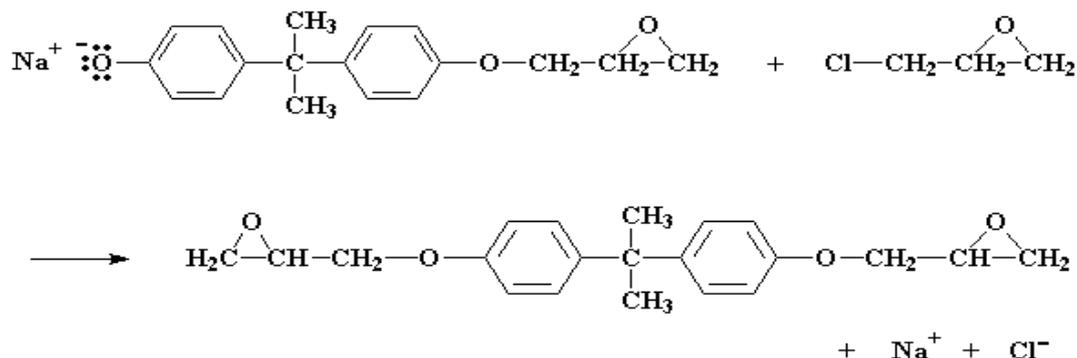
Il sale è costituito da due atomi di ossigeno, ognuno dei quali possiede tre coppie di elettroni non legati e quindi può condividere uno di questi doppietti con l'atomo di carbonio dell'epicloridrina che, essendo legato al cloro (più elettronegativo del carbonio), è carico positivamente. Il carbonio può formare solo quattro legami, quindi per legarsi all'ossigeno deve distaccarsi dal cloro, il quale acquista gli elettroni di legame.



Otteniamo una molecola con architettura simile al bisfenolo-A, ma con un gruppo epossidico in più.

Il grado di polimerizzazione può variare da 1 a 25, in base al rapporto di epicheloridrina con il bisfenolo nella miscela di reazione e quindi si possono creare diversi meccanismi.

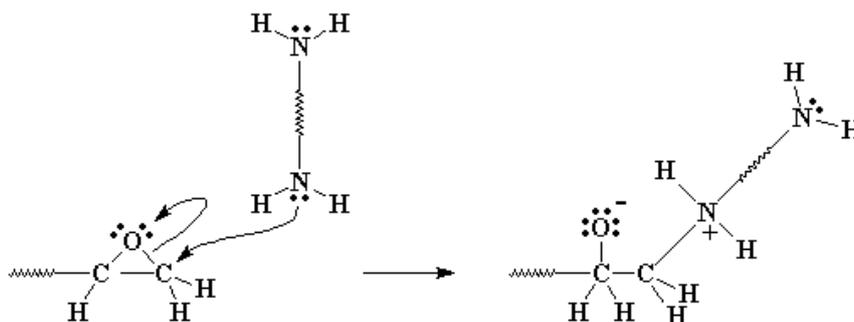
Nel caso in cui il rapporto sia due molecole di epicheloridrina per ogni molecola di bisfenolo-A come accade generalmente:



Otteniamo un gruppo epossidico su entrambi gli estremi della macromolecola. La reazione a questo punto si ferma, poichè non ci sono più gruppi salini di bisfenolo-A in grado di reagire .

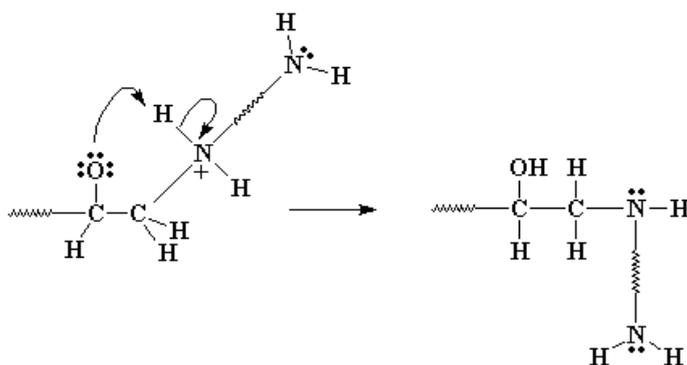
Reticolazione del diepossido con la diammina

Una volta ottenuti i pre-polimeri epossidici, per poter reticolare devono essere legati insieme aggiungendo una diammina. Le coppie di elettroni libere sui gruppi amminici attaccano i gruppi epossidici: poiché l'ossigeno epossidico attira a sé tutti gli elettroni di legame essendo più elettronegativo, al contrario l'azoto può cedere facilmente i suoi elettroni all'atomo di carbonio presente all'estremità della molecola.

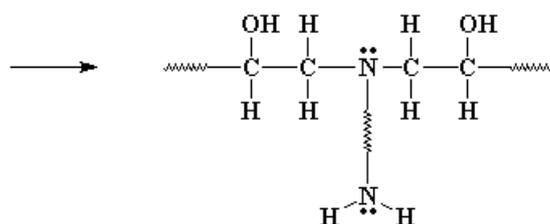


Si rompe così il legame carbonio ossigeno e si forma un nuovo legame tra il carbonio e l'azoto amminico. Rimangono una carica negativa sull'ossigeno e una carica positiva sull'azoto.

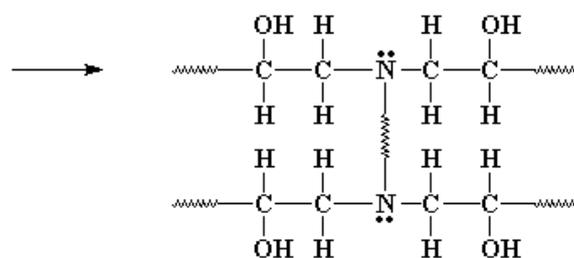
L'ossigeno ha adesso tre coppie di elettroni che non condivide con nessun altro atomo. Una coppia di elettroni dell'ossigeno strappa un atomo di idrogeno all'azoto, formando un gruppo alcolico.



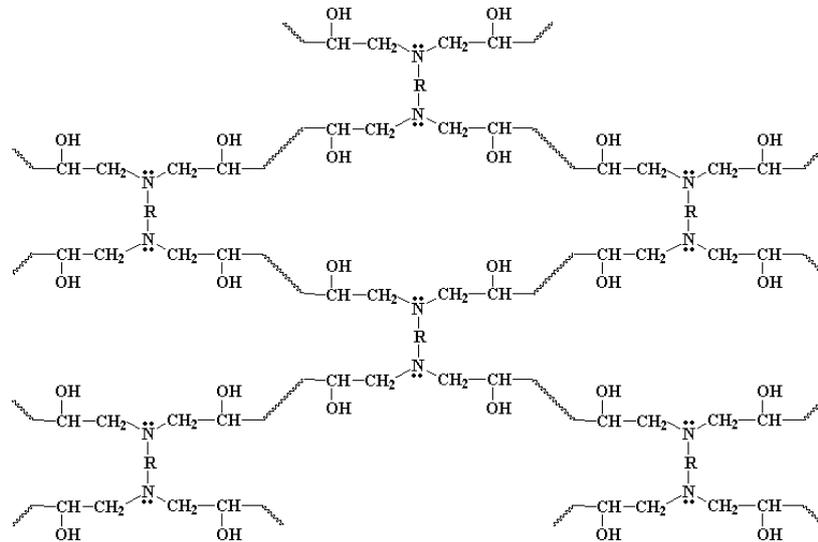
Il gruppo amminico ha ancora un atomo di idrogeno e può reagire con un altro gruppo epossidico, nello stesso identico modo.



Facendo reagire una diammina il gruppo amminico sulla parte terminale della molecola può reagire con due gruppi epossidici ottenendo quattro pre-polimeri epossidici legati ad una molecola di diammina.



In modo complementare l'altre estremità dei pre-polimeri diepossidici sono attaccati ad altre molecole di diammina. Con questo meccanismo tutte le molecole di diammina e tutte le molecole di diepossido si legano una all'altra per formare una unica grande molecola che genera un reticolo tridimensionale spaziale.



Gli agenti curanti effettivamente utilizzati per le resine epossidiche possono essere suddivisi in tre classi:

1. I composti con idrogeni attivi
2. La cura ionica
3. I foto-iniziatori

Prendiamo in esame solo il primo caso che abbiamo utilizzato sperimentalmente.

- **Composti con idrogeno attivato**

Ammine: Le ammine primarie e secondarie sono entrambe usate e industrialmente per far avvenire la reazione di reticolazione. L'idrogeno attivo è legato al gruppo azotato e realizza una reazione di addizione con l'apertura del gruppo epossidico. La reazione di cura dell'oligomero diglicidico con l'amina avviene in tre fasi:

- Accoppiamento lineare dell'oligomero
- Formazione di struttura ramificata

- Crosslinking.

La reazione di base tra i gruppi glicidici e l'ammina primaria è mostrata in figura sotto riportata.

La prima reazione in figura è una reazione di addizione tra l'idrogeno dell'ammina primaria ed il gruppo epossidico. Il prodotto di questa reazione è un'ammina secondaria che può reagire con un altro gruppo epossidico per formare un'ammina terziaria.

La terza reazione illustrata, mostra la reazione di eterificazione tra i gruppi epossidici ed i gruppi idrossilici.

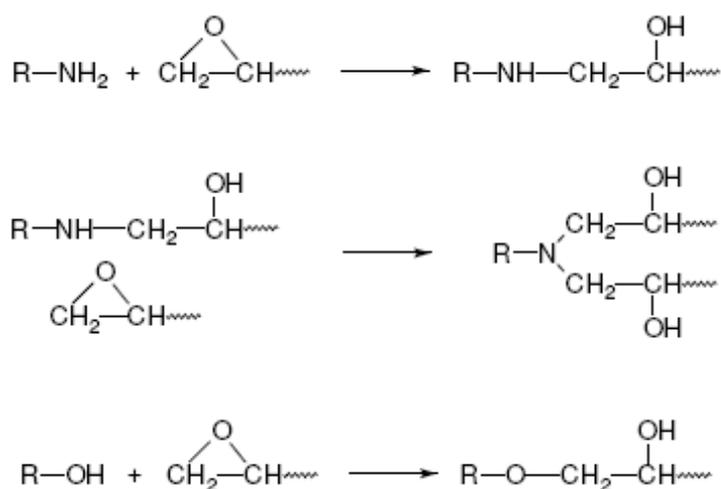


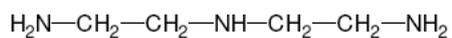
Figura 1.2: reazione del gruppo glicidilico con amine e gruppo idrossilico [1]

A causa delle diverse costanti cinetiche che regolano le reazioni del meccanismo di cura, si possono formulare diversi sistemi di cura con ammine primarie, secondarie ed anche terziarie.

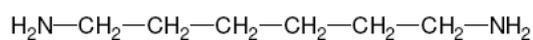
Le ammine terziarie generalmente catalizzano le reazioni, ma possono anche essere usati altri tipi di catalizzatori come complessi di boro tiofluoridato, di sali ammonio quaternari, di composti di tiocianuro, mentre alcuni chetoni ed alcoli diacetoni sono agenti ritardanti.

I gruppi idrossifenolici permettono l'autocatalisi con basse conversioni garantendo l'apertura dell'anello del gruppo epossidico per mezzo dell'azione del gruppo amminico. Nell'ultima fase di cura i gruppi amminici sono quasi totalmente

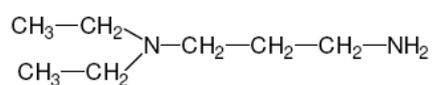
consumati ed i gruppi idrossilici fenolici cominciano a reagire con gruppi epossidici rimasti nell'ambiente di reazione.



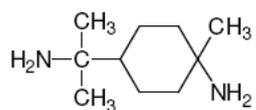
Diethylenetriamine



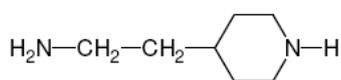
Hexamethylenediamine



Diethylaminopropylamine



Menthanediamine



N-Aminoethyl piperazine

Figura 1.3: Composti azotati alifatici per la cura.[1]

1.4 Tenacizzazione

Le resine epossidiche sono materiali fragili, per questo ci si è concentrati sul miglioramento della loro tenacità, cercando di non andare a diminuire altre importanti proprietà.

Il termine tenacità, nel senso più ampio, è la misura della resistenza del materiale a frattura. A seconda dell'applicazione la tenacità è di solito misurata come lo sforzo o l'energia richiesta per rompere un campione sotto specifiche condizioni di carico [4].

Più in specifico la tenacità può essere definita come:

- il carico di rottura a trazione;
- l'area sottesa alla curva sforzo-deformazione;
- la resilienza misurata con una prova Izod ;
- la resilienza misurata con una prova Charpy;
- il tasso di rilascio dell'energia di deformazione critica, in deformazione piana, o energia di frattura ($G_{I,C}$);
- il fattore di intensità degli sforzi critico, in deformazione piana, o tenacità a frattura ($K_{I,C}$).

La tenacità è definita precisamente per un dato provino sotto date condizioni di test; quando si fa riferimento alla tenacità di un polimero si descrive una media statistica del comportamento sforzo-deformazione di un set di provini di un materiale.

La tenacità risulta dalla sovrapposizione degli effetti di diversi fattori:

- fattori molecolari legati alla natura dei materiali;
- reticolazione: più un polimero è reticolato più la libertà di movimento delle catene è ridotta, la deformazione plastica è quindi più difficoltosa, di conseguenza se un polimero è molto reticolato il risultato è un infragilimento del materiale;
- storia termica;
- organizzazione sovra molecolare: semicristallinità e/o altri tipi di separazione di fase, gli effetti dipendono da quale componente è la fase continua (matrice) , dalla forma e dimensione dei componenti dispersi, dall'orientazione della fase;
- anisotropia: l'orientazione delle fasi disperse con lo scopo di rafforzare il polimero nella direzione dei componenti e indebolirlo nella direzione perpendicolare ad essi, questo effetto dipende dall'allineamento a livello molecolare delle catene polimeriche;
- temperatura e tasso di deformazione;
- modalità di deformazione;

- geometria del campione: campioni spessi tendono più facilmente a rompersi in modo fragile rispetto a film sottili a causa degli stress triassiali che si creano come risultato dello spessore del campione;
- parametri di fabbricazione e/o condizioni finali di utilizzo: ad esempio campioni prodotti per iniezione hanno anisotropie che influenzano le proprietà meccaniche, i difetti incorporati nel processo o durante l'uso possono agire come intensificatori degli sforzi e possono causare o accelerare la frattura, l'esposizione in un ambiente con ceneri durante l'uso può causare la rottura del campione...

Gli approcci più comuni per tenacizzare le resine epossidiche, che tipicamente hanno un valore di G_{IC} minore di 200 J/m^2 , includono [4]:

- la modificazione chimica di una struttura epossidica rigida in una più flessibile;
- riduzione della densità di reticolazione della resina polimerizzata attraverso miscele di monomeri epossidici ad alto peso molecolare o l'uso di agenti indurenti a bassa funzionalità;
- incorporazione di fasi tenacizzanti disperse nella matrice epossidica indurita.

Tra questi approcci la tenacizzazione attraverso una fase dispersa è risultata essere la più efficace e può fornire un miglioramento di tenacità di un ordine di grandezza, se viene utilizzata una resina altamente tenacizzante, ovvero con bassa densità di reticolazione e/o bassa temperatura di transizione vetrosa [4].

Per poter tenacizzare efficacemente le resine epossidiche mediante una fase dispersa bisogna comprendere le circostanze che promuovono un meccanismo di rinforzo, quindi è essenziale conoscere i possibili meccanismi [4]:

- **Cavitazione:**
estrazione del rinforzo dalla matrice da parte della cricca che propaga, viene consumata una certa quantità di energia; tra matrice e fase dispersa deve crearsi una buona interfaccia, i legami non devono essere deboli perché la frattura propagherebbe attorno alla fase dispersa senza interagire con essa, ma nemmeno troppo forti perché non si avrebbe il parziale scollamento del rinforzo necessario per attivare il meccanismo.
- **Crazing:**
formazione di micro vuoti nella zona plastica (spesso vicino a difetti, particelle disperse o alla superficie); il materiale viene deformato creando una rete di vuoti, la struttura è detta a fibrille e occupa un volume maggiore rispetto al polimero non deformato. Quando il carico di trazione è

sufficiente i ponti tra i vuoti si allungano e si rompono formando le crepe. Il risultato è un assorbimento di energia dato dall'allungamento dei ponti. Le fibrille smettono di allungarsi quando si ha una diminuzione dello sforzo dovuta ad esempio all'incontro con ostacoli che assorbono energia, in questo modo si evita che i micro vuoti vadano a formare una vera e propria cricca; per questo è necessaria una buona adesione tra matrice e fase dispersa, infatti un debole legame farebbe sì che le particelle vengano sfilate dalla matrice lasciando un buco che funge da intensificatore degli sforzi e indurrebbe la frattura. Da studi effettuati si è visto come il *crazing* non si verifichi nei polimeri termoindurenti altamente reticolati a causa dell'incapacità delle molecole di essere sottoposte a un significativo stiramento molecolare [7].

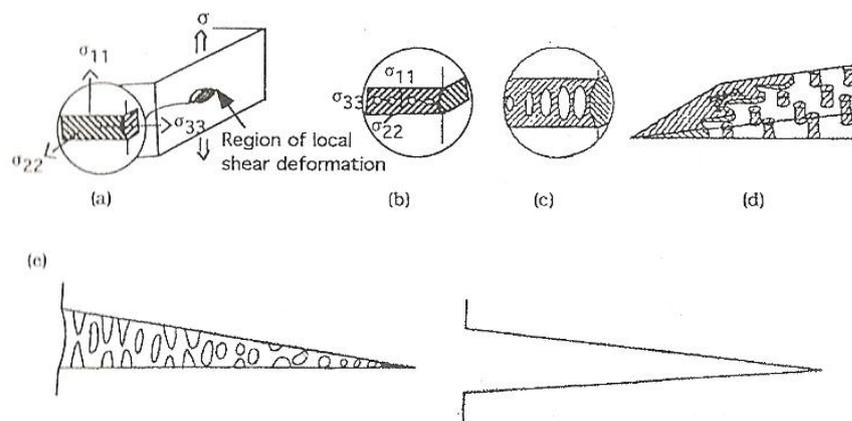


Figura 1.4: Illustrazione schematica delle fasi del *crazing*. (a) Formazione di una zona plastica e di sforzi laterali significativi. (b) Nucleazione di vuoti nella zona plastica. (c) Ulteriore deformazione della zona plastica tra i vuoti e coalescenza dei vuoti. (d) Visione schematica del polimero deformato all'apice della cricca. (e) Differenza tra un *craze* e una cricca [7].

2. Applicazione Sperimentale

Abstract

Nel corso del secondo anno di dottorato, l'attività sperimentale, condotta presso i laboratori del DICMA, è stata focalizzata sulla produzione di resine epossidiche standard e resine epossidiche tenacizzate con elastomeri fluorurati modificati con unità di caprolattame. Tale scelta è stata effettuata per garantire una corretta separazione di fase matrice/elastomero con l'obiettivo di portare alla formazione di particelle di elastomero uniformemente distribuite sulla matrice del materiale incrementandone le proprietà meccaniche macroscopiche. A tal fine è stata studiata e implementata una corretta procedura operativa che ci consente di estendere tale processo produttivo in campo industriale. Per conoscere a fondo i materiali prodotti sono state effettuate prove per determinare le caratteristiche chimico-fisiche, meccaniche e microstrutturali rivolte a valutarne le proprietà macroscopiche e capire l'efficienza della modifica microstrutturale introdotta.

2.1 Procedura Sperimentale

- La resina epossidica D.E.R.332 e gli elastomeri fluorurati sono stati portati alla temperatura di utilizzo ($T=60^{\circ}\text{C}$), che permette di garantire una viscosità sufficientemente bassa da consentire una miscelazione delle sostanze e tale temperatura è stata mantenuta pressoché costante durante tutte le successive fasi produttive.
- Alla miscela sono stati aggiunti in quantitativo pari al 10% vol, gli agenti tenacizzanti rispettivamente Fluorolink E10/H tal quale e poi modificato con 2, 3, 4,5 e 10 unità di caprolattame. La Miscela ottenuta è stata mescolata con turbina Rushton a 3 pale inclinate per 20 minuti in modo da garantire una la presenza di una fase perfettamente miscelata.
- Alla resina è stato aggiunta ammina come agente di cura in proporzione agli equivalenti molecolari delle sostanze. Ad ogni batch prodotto è stata effettuata un'analisi DSC per valutare la *T* di *curing*

- La miscela è stata colata sugli stampi in silicone SILASTIC®, per ottenere provini utilizzati nella prova di Izod e ad “osso di cane” per la prova di trazione.
- I provini sono lasciati gelificare a temperatura ambiente per 24h e inseriti in stufa alla temperatura di reticolazione per 2h

2.2 Analisi DSC

Tutte le miscele prodotte sono state analizzate mediante la tecnica termo analitica chiamata Calorimetria Differenziale a Scansione, tale analisi, effettuata sulla miscela pre-cura ci permette di valutare come il materiale reagisce se sottoposto ad un programma di riscaldamento controllato. Ci permette di comprendere a quale temperatura si realizzano reazioni esotermiche di reticolazione e quindi ci consente di comprendere a quale T si deve far avvenire la reticolazione in stufa.

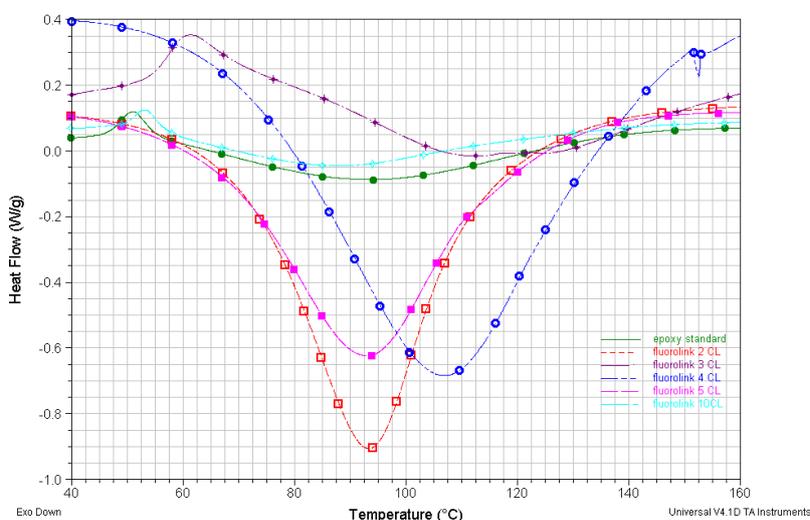


Figura 2.1: Confronto Temperatura di *curing* resina standard con modificate.

Dalle analisi effettuate emerge che la presenza dell’elastomero modificato nella miscela non va ad inficiare le condizioni di reticolazione, infatti il minimo della curva DSC, che ci rappresenta la T alla quale si sviluppa il massimo calore nella reazione esotermica di reticolazione, non varia sensibilmente aumentando il quantitativo di unità di capro lattame nell’elastomero.

Operativamente, da queste analisi, abbiamo scelto di effettuare la reazione di reticolazione alla T di 95°C per tutte le miscele prodotte, e questa scelta ci ha permesso di semplificare il processo produttivo, garantendo comunque una completa reticolazione del materiale prodotto.

La medesima analisi è stata effettuata sui materiali reticolati in modo da comprendere il valore della temperatura di transizione vetrosa dei materiali prodotti. Tale analisi è stata effettuata, sottoponendo il materiale ad un programma di riscaldamento controllato, con velocità di riscaldamento di 15°C/min, fino a 200°C.

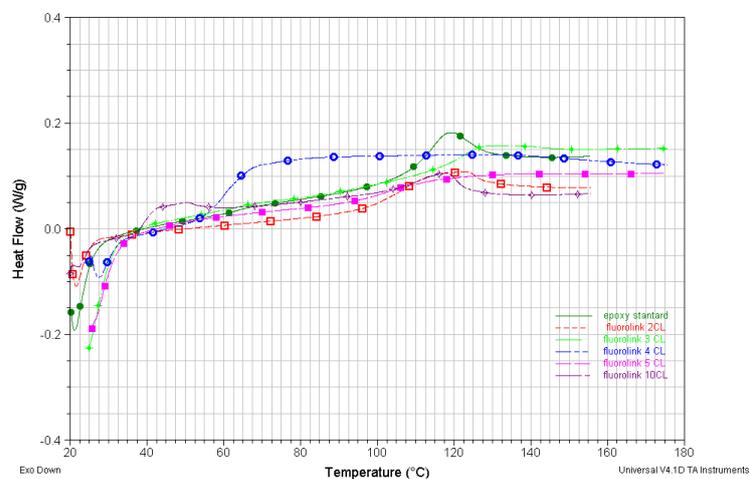


Figura 2.2: Confronto della Tg tra resina epossidica standard e tenacizzata con fluorolink modificato da varie unità di caprolattame

Da questa analisi emerge che la presenza dell'elastomero non va a modificare le condizioni di vetrificazione del materiale e quindi l'entità della reticolazione. Risulta immediato notare dalla Fig. 1.2 come le curve tendono a sovrapporsi indicando una Tg intorno ai 110°C.

Valore che ci permette di comprendere meglio anche le possibili applicazioni di questi materiali che mantengono inalterate le proprie proprietà macroscopiche fino a T molto elevate per i polimeri e quindi possono essere pensati anche per usi in elettronica dove le T in gioco, a causa di possibili scariche elettriche, rimangono al di sotto della Tg di questi materiali.

2.3 Analisi TGA

Su tutti i materiali prodotti è stata effettuata un'analisi termo gravimetrica al fine di determinare la stabilità termica del materiale. I campioni sono stati sottoposti a una rampa di riscaldamento controllato con velocità di 15°C/min da 40°C a 800°C.

Da quello che emerge come output dello strumento si denota una buona stabilità dei materiali prodotti fino a 300°C, consolidando il dato delle temperatura di transizione vetrosa e permettendo di estendere l'applicabilità di questi materiali a condizioni termiche aggressive per i materiali polimerici.

Inoltre, come si evince dal grafico in figura, abbiamo riscontrato che l'aggiunta di elastomeri modificati alla resina non comporta una riduzione della stabilità termica come invece avviene in materiali simili presenti in letteratura.

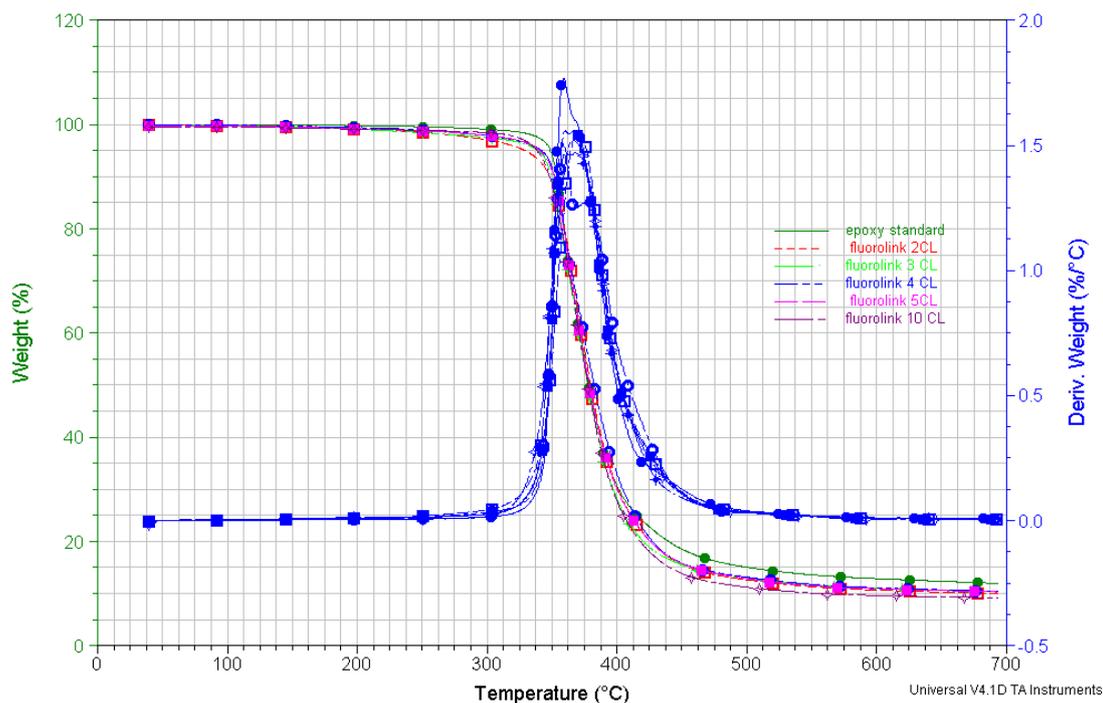


Figura 2.3: Confronto della stabilità termica tra resina epossidica standard e tenacizzata con fluorolink modificato da 2, 3, 4, 5, e 10 unità di caprolattame

2.4 Analisi Microstrutturale

In tutti i Materiali prodotti è stata effettuata un'analisi microstrutturale, con l'ausilio del microscopio elettronico a scansione Philips XL 20, al fine di valutare le modifiche microstrutturali che avvengono nei materiali prodotti a seguito dell'aggiunta dell'elastomero fluorurato. Il nostro obiettivo è quello di valutare se c'è stata una corretta separazione di fase matrice/elastomero, la distribuzione e l'uniformità dimensionale delle particelle di elastomero.

Riporto in seguito le analisi effettuate sui materiali prodotti, che mettono in luce la variazione microstrutturale che consegue all'aggiunta dell'elastomero modificato.

Epoxy Standard

Riporto le micrografie ottenute sulla superficie di frattura del materiale

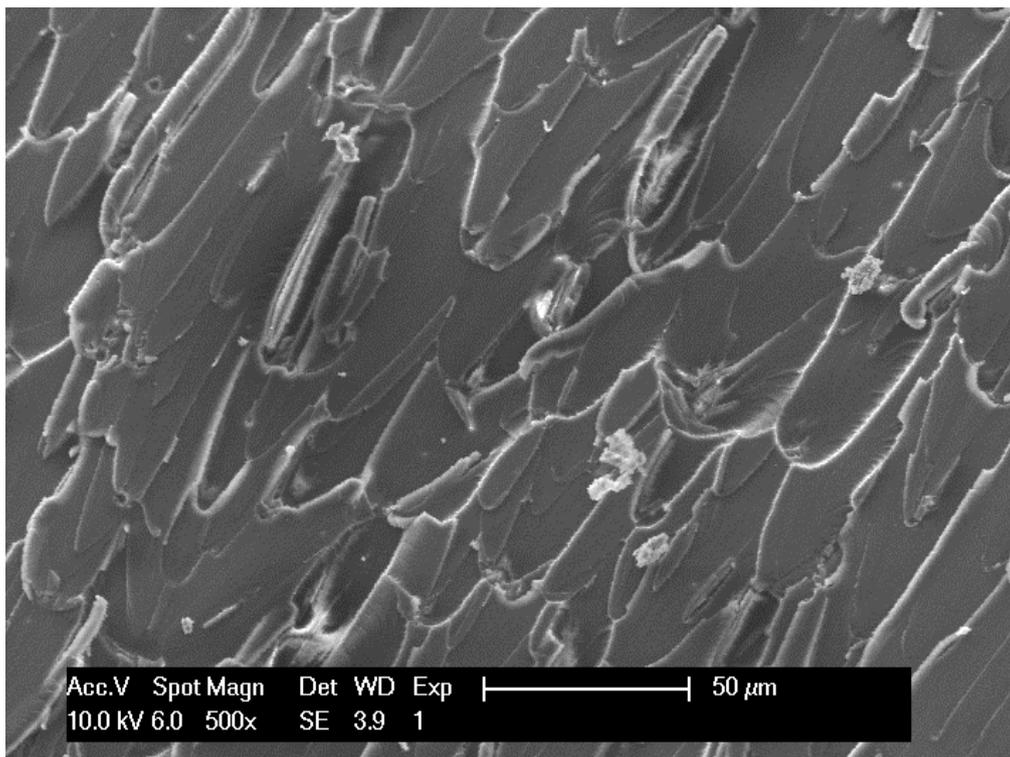


Figura 2.4: Immagine a bassi ingrandimenti della superficie di frattura del materiale standard

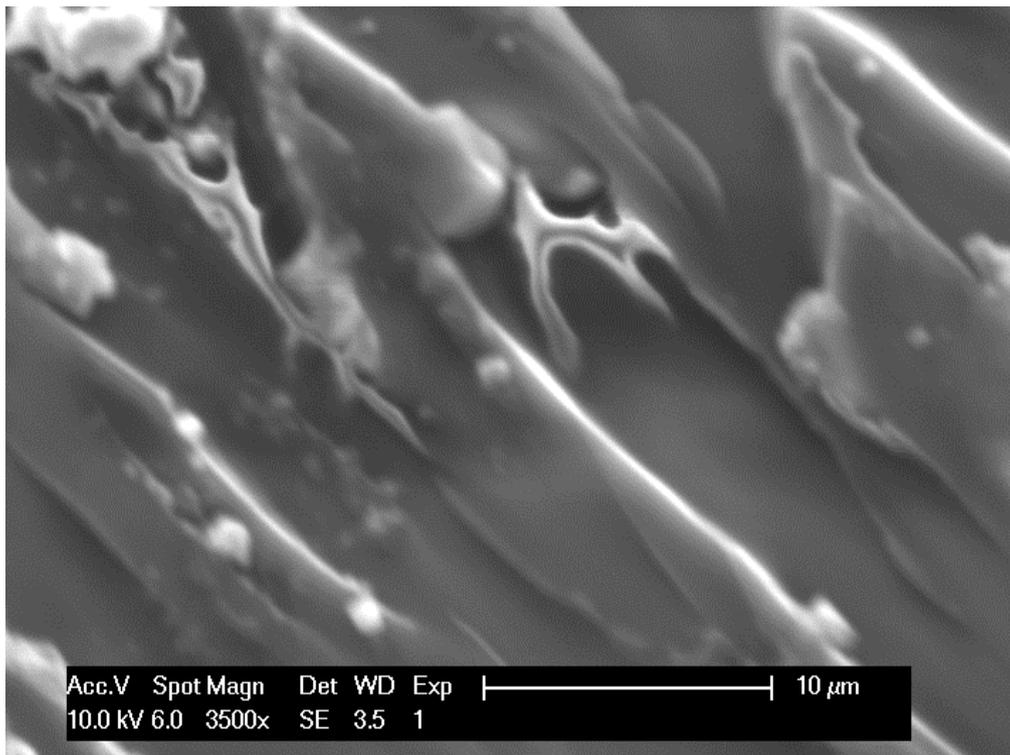


Figura 2.5: Immagine ad alti ingrandimenti della superficie di frattura del materiale standard

Da queste micrografie della superficie di frattura si evidenzia che la resina standard presenta una microstruttura omogenea, con assenza di difetti macroscopici (bolle d'aria, inclusioni,..) derivante da una corretta procedura produttiva. Inoltre si nota come le onde di frattura si propagano in maniera compatta e unidirezionale nella stessa direzione di applicazione del carico.

Epoxy fluorolink 2 CL

La resina epossidica tenacizzata con il fluorolink modificato da 2 unità di caprolattame è l'unico caso dove si riscontrano le caratteristiche microstrutturali finali che ci siamo imposti di ottenere al termine dell'attività sperimentale. Infatti in questo materiale si osserva una corretta separazione di fase matrice/elastomero che porta alla formazione di particelle di elastomero uniformemente distribuite sulla matrice epossidica come si nota dalle micrografie riportate.

Si nota una distribuzione omogenea delle particelle di morfologia sferoidale, non si sono osservati agglomerati di particelle o difetti che possono inficiare le proprietà macroscopiche del materiale.

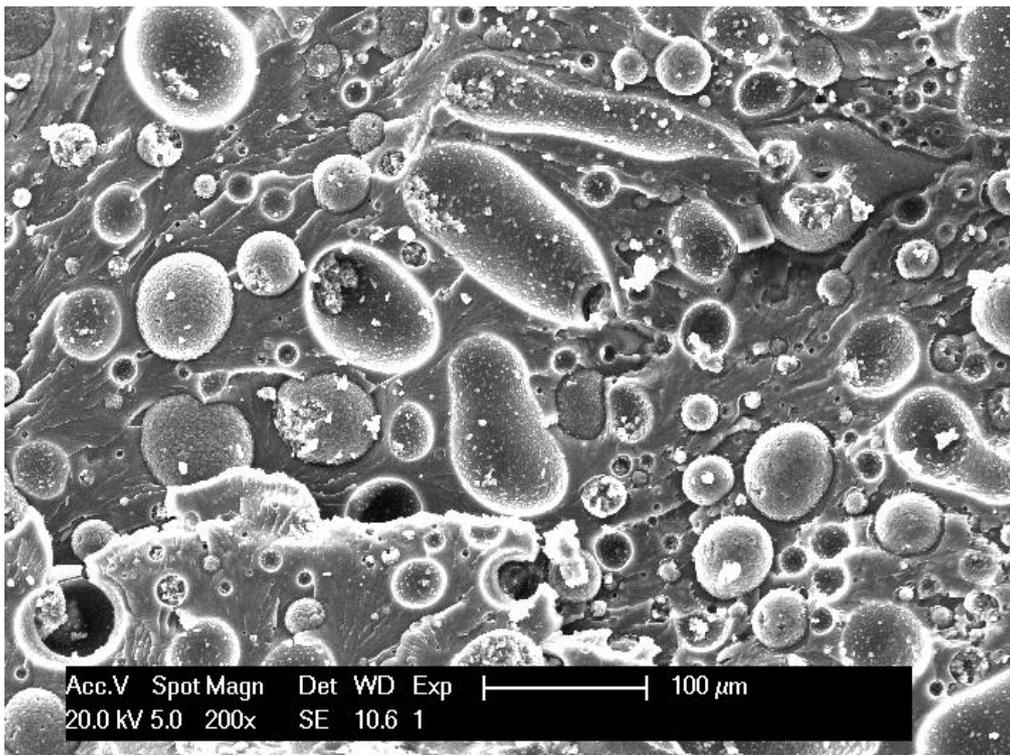


Figura 2.6: Superficie di frattura del materiale tenacizzato con fluorolink modificato con 2 unità di caprolattame.

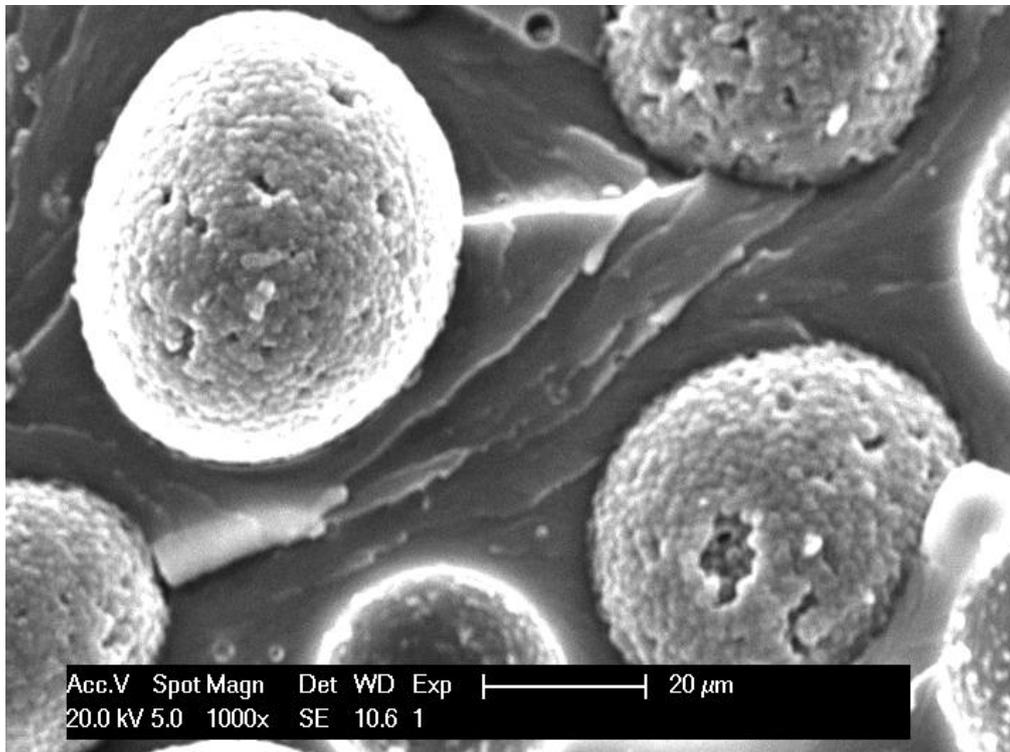


Figura 2.7: Ingrandimento delle particelle di elastomero

Tutti i materiali prodotti con l'aggiunta di fluorolink modificato con unità di caprolattame maggiori di 2 presentano una microstruttura completamente diversa rispetto ai casi fino qui esposti.

Infatti la presenza di più unità di caprolattame rende l'elastomero troppo solubile nei confronti della resina epossidica per cui non abbiamo più la separazione di fase matrice/elastomero ma si viene a creare una microstruttura porosa dove l'elastomero è completamente solubilizzato sulla matrice comportando una riduzione delle proprietà meccaniche, un incremento di assorbimento d'acqua e una riduzione di durezza superficiale.

Riporto di seguito le micrografie ottenute per i materiali con fluorolink modificato con 3,4, 5 e 10 unità di caprolattame.

Epoxy fluorolink 3 CL

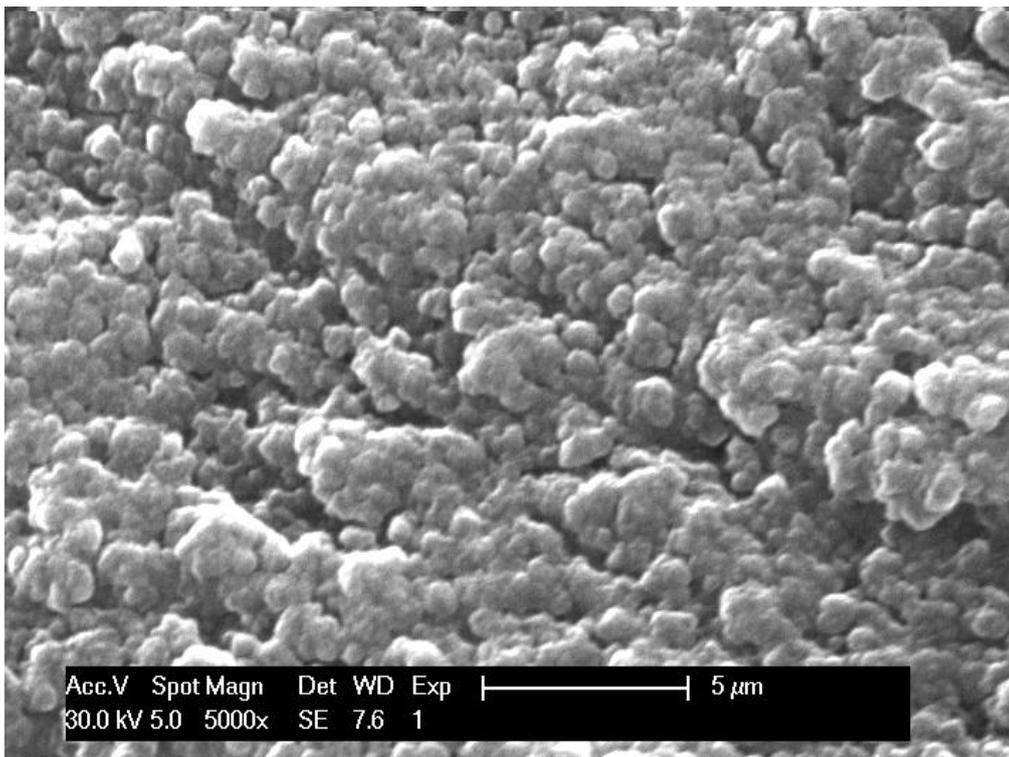


Figura 2.8: Superficie di frattura del materiale tenacizzato con fluorolink modificato con 3 unità di caprolattame.

Epoxy fluorolink 4 CL

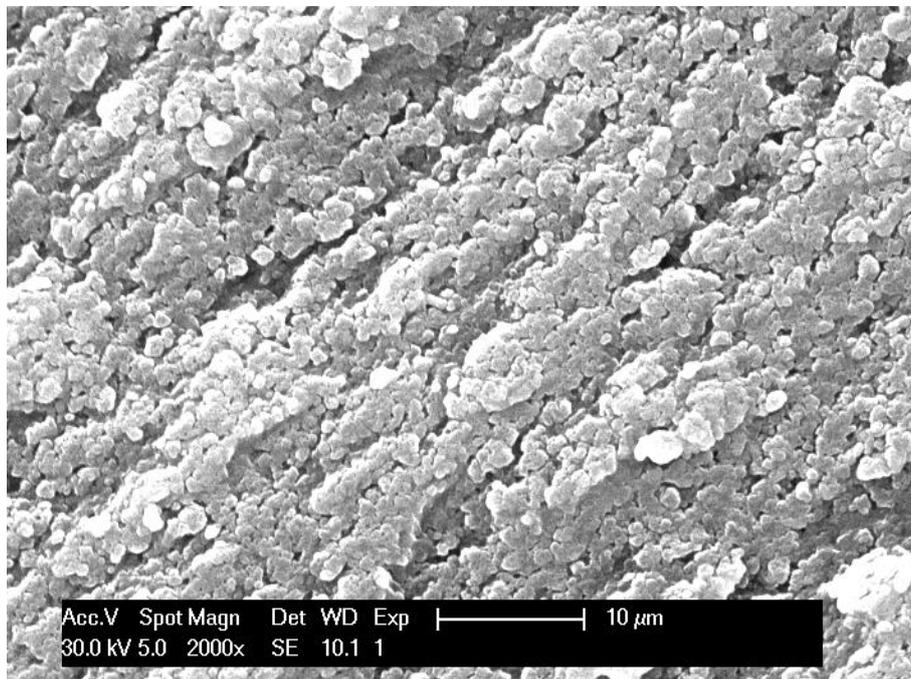


Figura 2.9: Superficie di frattura del materiale tenacizzato con fluorolink modificato con 4 unità di caprolattame.

Epoxy fluorolink 5 CL

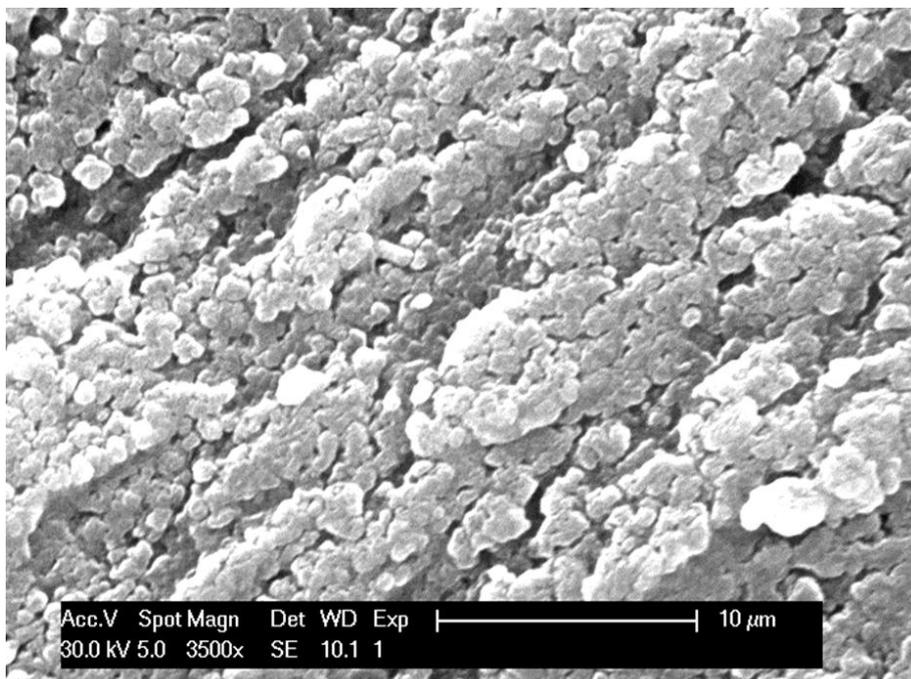


Figura 2.10: Superficie di frattura del materiale tenacizzato con fluorolink modificato con 5 unità di caprolattame.

Epoxy fluorolink 10 CL

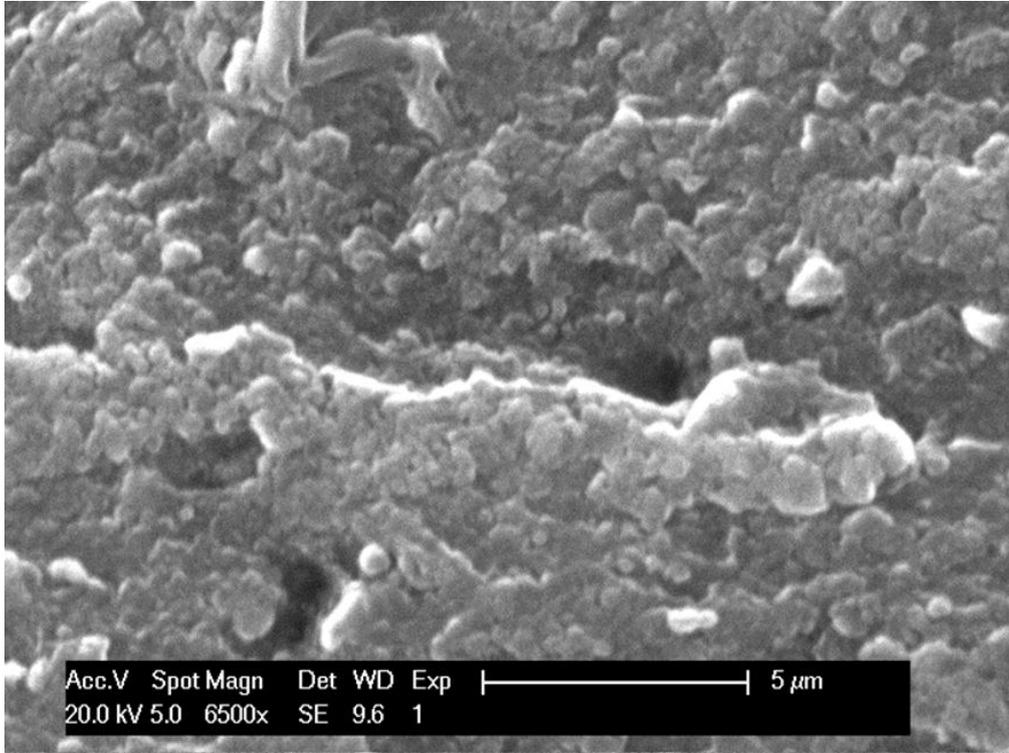


Figura 2.11: Superficie di frattura del materiale tenacizzato con fluorolink modificato con 10 unità di caprolattame.

2.5 Prove Meccaniche

I materiali prodotti sono stati testati al fine di valutarne le caratteristiche di resilienza, resistenza a trazione e durezza. Dai dati riportati in tabella si osserva come abbiamo ottenuto un incremento in resilienza generalizzato per le resine tenacizzate con fluorolink modificato, tra questi spicca il valore del materiale tenacizzato con fluorolink 2 CL in cui abbiamo ottenuto un incremento del valore di resilienza del 258% accompagnata però da una riduzione di resistenza a trazione, ma durezza pressoché invariata.

	Unità CL	Resilienza J/m	Durezza shore D	modulo (KN/m²)
standard	0	31.38	87	46.96
fluorolink 2CL	2	266.96	75.8	17.88
fluorolink 3CL	3	36.24	77.6	28.95
fluorolink 4CL	4	38.95	79.8	28.64
fluorolink 5CL	5	51.47	79	35.09
fluorolink 10CL	10	91.33	80.2	35.09

Tabella 1.1: Dati di resilienza, durezza e modulo elastico per i campioni prodotti

Procedendo con una descrizione più accurata delle prove meccaniche a cui sono stati sottoposti i campioni prodotti è possibile mettere maggiormente in evidenza i risultati conseguiti nella epossidica modificata con fluorolink 2 CL.

Osservando i risultati in figura 2.12 risulta immediato constatare l'effetto benefico dell'elastomero sulla resilienza della resina epossidica. In particolare la presenza delle particelle di elastomero consentono di bloccare l'avanzata delle cricche nella matrice epossidica, infatti la cricca che attraversa il materiale viene bloccata nella sua corsa quando incontra la particella di elastomero modificato poiché la dissipazione di energia di frattura che si ha nella particella di elastomero consente di garantire l'integrità strutturale del materiale.

Questa spiegazione ci fa capire come i valori di resilienza per gli altri materiali prodotti siano così scarsi, infatti in tutti gli altri casi abbiamo avuto una solubilizzazione dell'elastomero nella matrice con una modificazione totale della microstruttura dei materiali e si è perso completamente l'effetto di bloccaggio delle

cricche dato dalle particelle di elastomero. Al contempo però la modificazione microstrutturale che si è venuta a creare ha portato alla formazione di un materiale con maggiori possibilità di deformazioni rispetto alla resina standard, ed è per questa ragione che riscontriamo sperimentalmente dei valori di resilienza superiori allo standard.

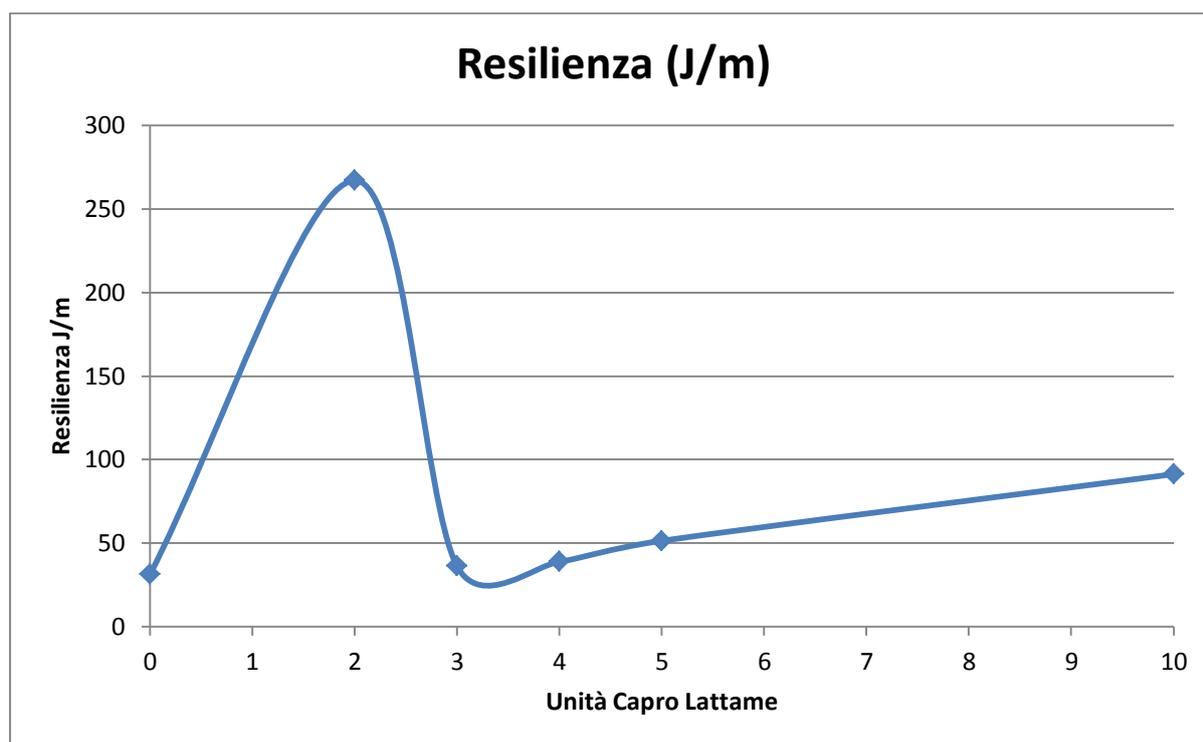


Figura 2.12: Andamento della Resilienza nei materiali prodotti in funzione delle unità di capro lattame che modificano l'elastomero aggiunto alla resina epossidica

Un ragionamento analogo a quello fatto per la resilienza è possibile ripeterlo per la misura di durezza superficiale. Infatti, come si vede dalla figura 2.13, si osserva un drastico calo per tutte le epossidiche modificate con elastomero a causa della variazione microstrutturale che consegue alla modifica. In questo ragionamento è però opportuno discernere il caso di fluorolink 2 CL e gli altri elastomeri, infatti nella epoxy fluorolink 2 CL abbiamo una matrice con durezza identica alla epoxy standard ma la diffusione delle particelle di elastomero omogenea e uniformemente distribuita, quindi nella misura effettiva della durezza è molto difficile prendere con lo shore il tratto di matrice ove non ci sono particelle di elastomero, quindi otteniamo un valore mediato tra epoxy standard ed elastomero.

Mentre in tutti gli altri casi abbiamo una vera e propria modifica microstrutturale della epoxy che presenta caratteristiche completamente diverse, che vengono esplicate dai risultati ottenuti.

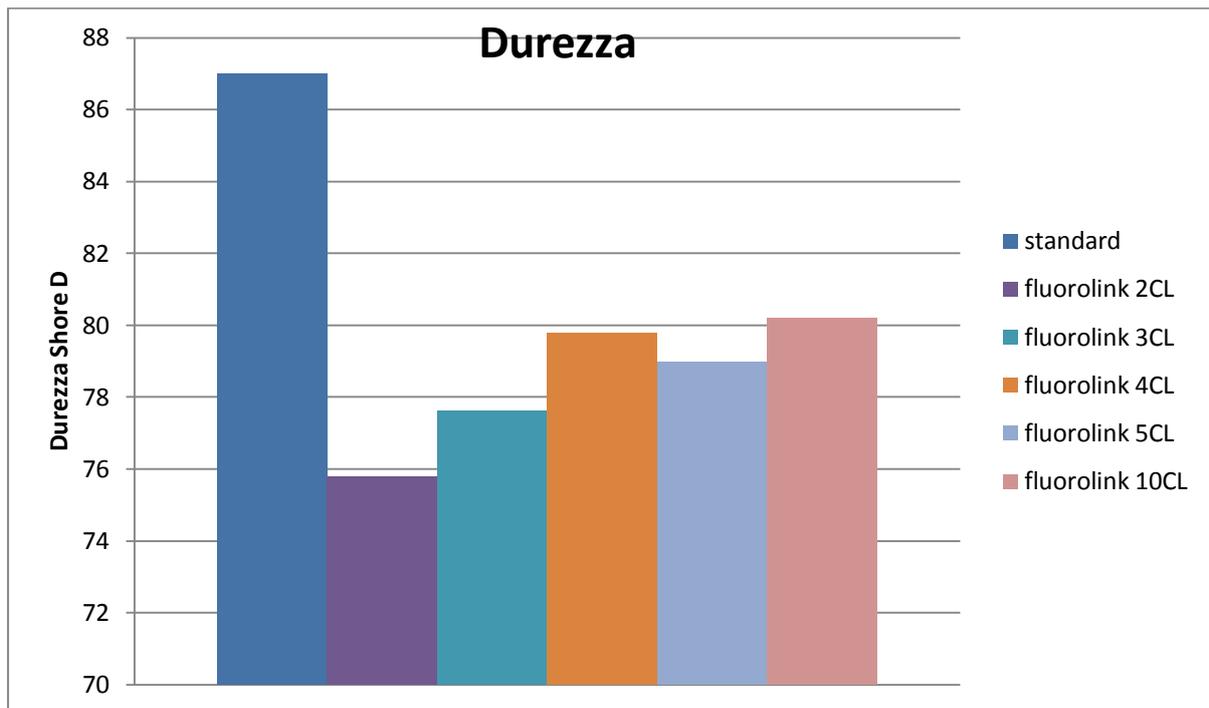


Figura 2.13: Valori di durezza nei materiali prodotti

2.6 Assorbimento d'acqua

Al fine di comprendere al meglio i possibili utilizzi dei materiali prodotti sono state effettuate delle prove di assorbimento d'acqua, mantenendo i campioni per diversi giorni immersi in acqua distillata e a temperatura di 40°C per garantire un coefficiente di diffusione costante.

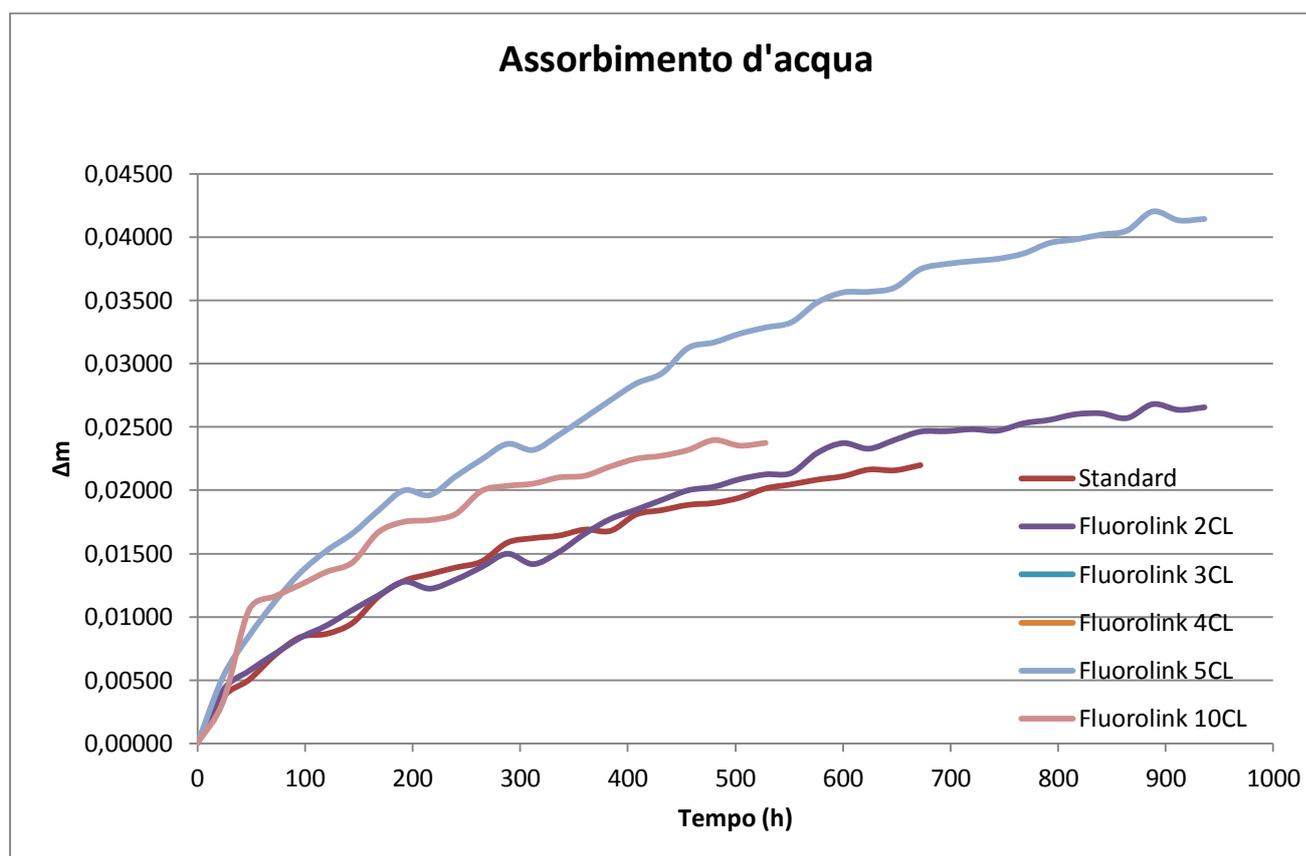


Figura 2.14: Variazioni della massa dei campioni in funzione del tempo

Dai valori riportati in grafico emerge un andamento asintotico di tipi Fikiano dell'assorbimento d'acqua.

I materiali tendono ad assorbire nelle prime 500h una certa quantità di liquido che dipende dal tipo di materiale, ma una volta raggiunto questo valore di soglia il materiale non assorbe più e tende a espellere liquido in eccesso.

Andando ad osservare i valori di variazione di massa che il materiale immerso nel liquido subisce, è possibile notare come tale valore sia irrisorio per qualsiasi applicazione possibile, infatti il bisfenolo A è frequentemente utilizzato per applicazioni mediche e alimentari proprio per il bassissimo assorbimento d'acqua che impedisce la proliferazione di microrganismi batterici.

3. Conclusioni

Nel corso dell'attività sperimentale condotta è stata in primo luogo ottimizzata la procedura sperimentale, in modo da consentire un'adeguata miscelazione delle fasi presenti, (elastomero e resina) per poter considerare la miscela una fase perfettamente omogenea prima della reticolazione. Sono state individuate le condizioni ottimali di gelificazione e stabilite le temperature di cura grazie all'analisi DSC che è stata fatta sulla miscela previa gelificazione. Abbiamo quindi ottenuto una procedura ottimale, immediatamente implementabile su scala industriale, garantendo una metodologia operativa ottimizzata sulle varie fasi presenti.

In questi materiali prodotti l'obiettivo primario è quello di garantire una corretta separazione di fase tra resina ed elastomero che permette di produrre delle particelle di elastomero di forma sferoidale uniformemente distribuite su tutta la matrice della resina. Questo garantisce una tenacizzazione del materiale in quanto si ha riduzione della propagazione della frattura, inoltre l'elastomero risulta essere idrorepellente quindi dovremmo riscontrare una riduzione dell'assorbimento d'acqua. Tali caratteristiche sono riconducibili al materiale prodotto aggiungendo alla resina epossidica 10% vol di Fluorolink modificato con 2 unità di caprolattame. Mentre nel caso di Fluorolink modificato con 3, 4, 5 e 10 unità di caprolattame non abbiamo separazione di fase e questo compromette le proprietà del materiale ottenuto in termini di resilienza. Come si evince dalle analisi condotte sui materiali prodotti si può denotare come sul materiale ottimizzato con Fluorolink 2CL abbiamo una corretta separazione di fase, incremento delle resilienza del 258% e leggera riduzione dell'assorbimento d'acqua. Tali caratteristiche aprono molte strade ai possibili utilizzi di tale materiale dalla meccanica, alla produzione di scafi navali alla microelettronica.

Bibliografia

1. L. R. Pérez, G. J. Royston, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, *Polymer*, Vol. 49, 4475-4488 (2008)
2. H. Harani, S. Fellahi, M. Bakar, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.71, 29-38 (1999)
3. M. E. Frigione, L. Mascia, D. Acierno, *European Polymer Journal*, Vol. 31, 1021-1029 (1995)
4. Z. Wang, M. Xie, Y. Zhao, Y. Yu, and S. Fang. Synthesis and properties of novel liquid ester-free reworkable cycloaliphatic diepoxides for electronic packaging application. *Polymer*, 44(4):923–929, February 2003.
5. K. Mimura and H. Ito. Characteristics of epoxy resin cured with in situ polymerized curing agent. *Polymer*, 43(26):7559–7566, December 2002.
6. R. T. Olsson, H. E. Bair, V. Kuck, and A. Hale. Acceleration of the cationic polymerization of an epoxy with hexanediol. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 76(2):367–377, 2004.
7. *Polymer Toughening*, edited by Charles B. Arends, 131-172 (1996)

Modellazione Evoluzione Microstrutturale Rivestimento Ansaldo 2231

L'ultimo anno di dottorato è stato svolto presso il laboratorio Sviluppo Materiali di Ansaldo Energia dove sono stati studiati alcuni materiali attualmente in uso nelle turbine a gas, principalmente superleghe a base di cromo e rivestimenti termici metallici e ceramici.

L'attività di ricerca si è articolata sullo studio e sulla modellazione del comportamento dei rivestimenti termici con la temperatura, sono stati analizzati e studiati i comportamenti di vari rivestimenti attualmente in uso nelle turbine Ansaldo. In particolare l'attività di ricerca si è focalizzata sullo studio del comportamento del rivestimento metallico 2231, per una nuova applicazione di questo rivestimento sugli ultimi stadi di turbina all'interno di un nuovo progetto di reduction cost applicabile alle turbine attualmente prodotte da Ansaldo.

1.1 Sviluppo dei materiali nelle turbine a gas

Lo sviluppo delle turbine a gas è stato strettamente legato allo sviluppo dei materiali, sia per quanto riguarda la loro composizione chimica, con l'introduzione di nuove superleghe avanzate, sia per quanto concerne i processi metallurgici, quali la rifusione delle leghe, la microfusione, la forgiatura, la saldatura e la deposizione di rivestimenti [1].

In particolare i materiali sono importanti per ottenere un incremento del rendimento della macchina ed una riduzione dei costi del ciclo di vita, entrambi fattori di rilievo per minimizzare il costo di generazione di energia elettrica e limitare l'impatto ambientale [2].

Le innovazioni tecnologiche sono state soprattutto finalizzate al miglioramento delle prestazioni dei motori aeronautici, in particolare per aerei militari, ed hanno perseguito l'incremento della temperatura dei gas all'ingresso in turbina, cioè la T.I.T (Turbine Inlet Temperature). Storicamente il settore delle turbine a gas industriali seguiva a buona distanza le turbine a gas aerospaziali raccogliendone le innovazioni ed adattandole dopo circa quindici anni ad esigenze specifiche. Oggi il ritardo delle turbine a gas industriali/avio è ridotto a meno di un decennio e la competizione ha portato ad un loro utilizzo a temperature e sforzi elevati per oltre centomila ore. Le

differenze più importanti fra i propulsori aeronautici e le turbine a gas industriali sono riportate in tabella 1.1.1 [2].

	PROPULSORI AERONAUTICI	TG INDUSTRIALI
PESO	MOLTO IMPORTANTE	IMPORTANTE
TEMPO DI FUNZIONAMENTO:		
STATO STAZIONARIO	25000 h	>100000
A T MASSIMA	< 1000h	>100000
CICLI IN SERVIZIO	MOLTI E GRAVOSI	MOLTI E GRAVOSI
AMBIENTE	NON CORROSIVO	CORROSIVO
TAGLIA	PICCOLA	GRANDE

Tabella 1.1: Differenza tra propulsori aeronautici e TG industriali [2].

La T.I.T ha dunque un ruolo importante per migliorare l'efficienza degli impianti, in particolare a ciclo combinato (turbina a gas associata a turbina a vapore), e quindi per ridurre il consumo di combustibile, e si avvicina oggi, nelle nuove turbine, a valori di circa 1400°C. Il raggiungimento di tali temperature, superiori alle temperature ammissibili per i materiali oggi disponibili, è stato conseguito mediante innovazioni tecnologiche per produrre componenti raffreddati dall'interno con il minimo utilizzo di aria per limitare la riduzione di efficienza della macchina e, anche, attraverso lo studio di nuove composizioni chimiche e processi di fabbricazione e di rivestimento per migliorare il comportamento ad alta temperatura ed aumentare la temperatura sopportata dai componenti [1].

1.2 Requisiti e criteri per la scelta dei materiali

I materiali più critici sono quelli per le parti calde della turbina, cioè per il combustore e le parti di transizione, per gli ugelli o statori, per le palette rotoriche e per i dischi.

Pale rotoriche

Le pale rotoriche dei primi due stadi della turbina sono esposte a gas combusti con temperature che raggiungono i 1300-1400°C, di molti gradi superiori alle temperature massime sopportabili dai materiali ad oggi in uso, occorre quindi raffreddare il componente. Per poter ricavare all'interno delle pale i canali di flusso dell'aria di raffreddamento, mediante la tecnologia della microfusione a cera persa con anime ceramiche, occorre una buona colabilità della lega, per la realizzazione di getti geometricamente complessi ed a pareti sottili.

Come si può vedere in tabella 1.3.1, le pale rotoriche del primo stadio della turbina lavorano in una severa combinazione di temperatura, sollecitazioni e ambiente di macchina.

SOLLECITAZIONI	1° STADIO	4° STADIO
Sollecitazione centrifuga, MPa	150	300
Sollecitazione termica, MPa	300	
Deformazione termica, %	0.3	
Temperatura gas, °C	1300-1400	650-750
Temperatura metallo, °C	950	650

Tabella 1.3.1: Condizioni di esercizio delle pale rotoriche [1].

I carichi centrifughi, aerodinamici e termici sono causa di scorrimento viscoso, con deformazione del componente e possibili rotture; per queste ragioni il materiale deve avere una bassa velocità di creep ed una alta resistenza a rottura.

Inoltre le variazioni continue della temperatura di esercizio provocano cicli di gradienti termici sulle pareti delle palette, con conseguenti deformazioni e

sollecitazioni; occorre perciò che i materiali scelti abbiano una elevata resistenza a fatica termomeccanica che è conferita da una elevata conducibilità termica, da un basso modulo elastico e da una alta resistenza a trazione. Vi sono vibrazioni in esercizio che causano fenomeni di fatica ad alto numero di cicli e ciò richiede materiali ad elevata resistenza meccanica a caldo.

Per quanto riguarda poi l'ambiente di esercizio, l'elevata temperatura e la presenza nei gas combusti di elementi metallici alcalini, come Na e K, e di zolfo, provenienti dal combustibile, dall'aria e dalla iniezione di vapore, producono condizioni chimicamente molto aggressive, che provocano fenomeni di ossidazione e corrosione a caldo. Per far fronte a questi fenomeni si richiedono ai materiali una buona resistenza a ossidazione e corrosione e la predisposizione ad essere rivestiti per una maggiore protezione.

Per tamponare infine le conseguenze dell'usura, ed in particolare i fenomeni di "fretting" nelle zone di contatto tra le pale e il disco, si effettua un trattamento di pallinatura in modo da introdurre sollecitazioni residue di compressione sullo strato superficiale.

Per tutti questi motivi i metallurgisti si sono impegnati nel tempo alla ricerca di materiali sempre più resistenti, per arrivare oggi ad un'ampia gamma di superleghe a base nichel, la cui scelta dipende poi dai requisiti specifici richiesti dalla macchina in costruzione.

Ugelli statorici

Le condizioni di esercizio delle pale statoriche sono analoghe a quelle delle pale rotoriche, ad eccezione delle minori sollecitazioni meccaniche (assenza di forze centrifughe e minori vibrazioni) e delle maggiori temperature dei gas e gradienti termici sulle pareti.

La scelta dei materiali dunque segue gli stessi criteri visti per le pale rotoriche, tenendo però conto della maggiore fatica termomeccanica e delle limitazioni tecnologiche per l'applicazione della solidificazione direzionale.

In tabella 1.3.3 sono riportate alcune superleghe utilizzate per gli ugelli, sia a base nichel sia a base cobalto; proprio il cobalto conferisce alla lega una migliore conducibilità termica migliorandone la resistenza a fatica termomeccanica poichè una più elevata conducibilità termica riduce i gradienti termici nelle pareti delle pale e di conseguenza riduce anche le sollecitazioni di origine termica [1].

Combustore e parti di transizione

Per quanto riguarda il combustore e le parti di transizione, i materiali per essi utilizzati, oltre alle caratteristiche di buona lavorabilità e saldabilità, già menzionate per i componenti precedenti, devono possedere una buona resistenza a fatica e ad un alto numero di cicli, nonché un'elevata resistenza all'ossidazione, una buona stabilità termodinamica e, in particolare per il combustore, una elevata resistenza meccanica per evitare effetti da carico di punta dovuti alla sovrappressione esterna provocata dall'aria di raffreddamento, necessaria per mantenere la temperatura dei componenti a livelli accettabili. Esempi di materiali utilizzati per questi componenti sono: HASTALLOY X, NIMONIC C263, IN 617, HAYNES 88 e 230, talvolta coperti con barriere termiche (TBC) [2].

Dischi

Anche i dischi richiedono materiali con caratteristiche adeguate alle alte temperature cui sono soggetti. In modo particolare le leghe utilizzate per questi componenti devono possedere una buona resistenza alla fatica termica ad alto numero di cicli, allo snervamento ed alla propagazione dei difetti. Alcuni esempi di materiale sono gli acciai 12CrNiMo e 22CrMoV, o le superleghe IN706 e IN718 [2].

1.3 Rivestimenti protettivi

Il miglioramento delle prestazioni dei materiali per alta temperatura si è ottenuto agendo sia sulla composizione chimica delle leghe, sempre più cariche di elementi rafforzanti che non diffondano verso l'interno, sia sui processi di fabbricazione: solidificazione direzionale (DS) e a monocristallo, alligazione meccanica (MA), indurimento per dispersione di ossidi (ODS) [2]. La tecnologia della solidificazione direzionale a grani colonnari è stata sviluppata da Pratt&Whitney e la sua applicazione risale al 1969 per i motori aeronautici e al 1974 per i motori commerciali; le pale a grani colonnari sono caratterizzate:

- ✓ assenza di bordi grano trasversali alla direzione dell'asse della pala e delle sollecitazioni centrifughe; questo migliora il comportamento allo scorrimento viscoso rispetto ad una fusione a grani equiassici, in cui i bordi grano sono potenziali sedi di innesco di cricche.
- ✓ basso modulo elastico nella direzione di crescita dei grani, pari circa al 70% rispetto ad una fusione convenzionale, che riduce le sollecitazioni di origine termica.

La microfusione a solidificazione monocristallo è un ulteriore sviluppo di quella direzionale, ancora effettuato da P&W; le pale a solidificazione monocristallo sono caratterizzate da:

- ✓ assenza di bordi grano primari; questo migliora il comportamento allo scorrimento viscoso come nel caso della solidificazione direzionale.
- ✓ basso modulo elastico nella direzione dell'asse della pala, con riduzione delle sollecitazioni di origine termica e miglioramento del comportamento a fatica termomeccanica.
- ✓ possibilità di avere leghe senza elementi come C, B, Zr e Hf, normalmente utilizzati per rafforzare il bordo grano, ma che riducono la temperatura di fusione delle leghe e limitano le caratteristiche meccaniche ottenibili dopo trattamento termico.
- ✓ possibilità di effettuare un trattamento termico ad altissima temperatura ottenendo un rafforzamento meccanico della lega per quantità e distribuzione della fase γ' .

L'elevata temperatura e la presenza di composti chimicamente aggressivi nei gas combusti hanno comunque reso necessaria la scelta di adeguati rivestimenti protettivi in grado di contrastare i fenomeni di ossidazione e di corrosione, la cui severità, pur variando in funzione del tipo di combustibile utilizzato e del sito dell'impianto, non sarebbe accettabile per le superleghe.

Il sistema di protezione fornito dai rivestimenti metallici consiste nella formazione di uno strato superficiale di ossidi stabili ed aderenti, in prevalenza di Al e Cr, che blocca la diffusione di elementi ossidanti e corrosivi verso il metallo base. L'ossido di alluminio Al_2O_3 è il più stabile a temperatura più elevata, mentre l'ossido di cromo Cr_2O_3 è il più efficace contro la corrosione, ma a temperatura superiore a circa $900^\circ C$ si trasforma in CrO_3 , che sublima [1].

Nel tempo la scaglia superficiale di ossidi diversi tende a creparsi per le differenti proprietà termofisiche ed a staccarsi in conseguenza dei cicli termici, permettendo la progressiva penetrazione degli agenti aggressivi; inoltre la fessurazione superficiale innesca fenomeni di fatica termomeccanica che possono interessare anche il metallo sottostante.

Nelle turbine a gas Ansaldo-Siemens vengono utilizzati i rivestimenti metallici denominati SICOAT, brevettati e la cui composizione chimica è frutto di un continuo sviluppo; la loro composizione chimica viene scelta per avere la migliore combinazione di resistenza ambientale e di comportamento termomeccanico. I rivestimenti utilizzati sono del tipo "NiCoCrAlY" dal nome degli elementi presenti, ma possono presentare differenze significative per composizione chimica e per presenza di altri elementi.

1.4 Barriere termiche

Un beneficio rilevante sull'efficienza di una turbina a gas è ottenibile con l'utilizzo di rivestimenti a bassa conducibilità termica depositati sulle superfici esposte a gas caldi di componenti raffreddati ("barriere termiche" o "Thermal Barrier Coatings", T.B.C.). Si tratta di rivestimenti composti da due o più strati, quello esterno è di natura ceramica e possiede bassa conducibilità termica, espansione termica compatibile con quella del metallo sottostante, stabilità microstrutturale nell'intervallo di temperatura di interesse e capacità di adattamento delle deformazioni.

L'introduzione di una barriera termica provoca un gradiente di temperatura che apporta diversi benefici: maggiori temperature del gas, per maggiore efficienza o potenza, minor flusso d'aria di raffreddamento, per maggiore efficienza, minori temperature del metallo, per una più lunga vita dei componenti. È stato valutato che uno spessore termicamente isolante di 250 μm può ridurre la temperatura superficiale del metallo di circa 170°C [4].

La barriera termica più usata è ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con circa 7-8% di ossido di ittrio (Partially Ytria Stabilized Zirconia, PYSZ), depositata mediante Plasma Spray in aria (APS) o deposizione da fase vapore assistita da fascio elettronico ("evaporazione con cannone elettronico" o "electron beam physical vapour deposition", EBPVD); con la prima tecnica di deposizione si ottengono TBC con porosità che diminuiscono la conducibilità termica del materiale, e con microcricche che consentono al ceramico una certa duttilità per resistere ai cicli termici. Mediante tecnica EBPVD si ottengono TBC con grani a struttura colonnare, accresciuti perpendicolarmente alla superficie metallica; nelle figure 1.5.1 e 1.5.2 sono riportate le micrografie delle barriere termiche ottenute con questi due metodi. La barriera termica è permeabile agli agenti corrosivi, sia per la natura di ZrO_2 sia per la presenza dei difetti. Per proteggere quindi il componente dall'aggressione chimica al di sotto della TBC può essere depositato un rivestimento metallico tipo NiCoCrAlY.

Nelle turbine VX4.3A la barriera termica viene utilizzata sulle pareti interne della camera di combustione e sulle piattaforme e sul bordo d'entrata del primo stadio statorico [4].

1.5 Le superleghe

Le superleghe sono materiali a base nichel, nichel-ferro e cobalto utilizzati generalmente a temperature superiori a 540°C, in ambienti critici per sollecitazioni meccaniche o per aggressività chimica. Le loro caratteristiche principali sono la tenacità ad alta temperatura, la resistenza agli attacchi portati dalle specie presenti nell'ambiente di esercizio, quali azoto, carbonio, ossigeno e zolfo, l'eccellente resistenza al creep, la durezza, la stabilità termodinamica, la resistenza alla fatica termica e alla corrosione. Queste leghe trovano applicazione in numerosi campi industriali: industria chimica, petrolchimica, dei trattamenti termici e trattamenti termochimica superficiali, incenerimento dei rifiuti, purificazione del carbone, industria aerospaziale, produzione di energia, recupero del calore. Le superleghe utilizzate nella costruzione di turbine sono state inizialmente studiate per l'utilizzo nei motori aeronautici, ma dagli anni sessanta ad oggi il loro sviluppo è stato stimolato dall'esigenza di migliorare la tecnologia e le prestazioni delle turbine a gas sia aeronautiche sia terrestri.

Per quanto riguarda le turbine terrestri, per la produzione di energia, ad essere utilizzate principalmente sono superleghe a base nichel, per la produzione di energia, nella realizzazione delle palette sia rotoriche che statoriche, dei dischi e delle camere di combustione, componenti in esercizio in un intervallo di temperatura che va dai 150°C ai 1500°C. Molti componenti inoltre subiscono in esercizio un elevato gradiente termico: la temperatura dei dischi, per esempio, va da 150°C al centro a 550°C al punto di attacco delle palette.

La buona combinazione tra tenacità e durezza, unita ad un buon rendimento della turbina che cresce sopra i 700°C, fanno quindi sí che le superleghe a base nichel siano le più utilizzate tra i materiali ad alte prestazioni e per alte temperature.

La durezza ad alta temperatura delle superleghe è dovuta principalmente al rafforzamento della matrice cubica a facce centrate, per precipitazione di una seconda fase o per alligazione sostituzionale. Solitamente la matrice è una fase austenitica detta γ contenente una certa varietà di seconde fasi, come carburi metallici, di tipo MC, $M_{23}C_6$, M_6C e M_7C_3 , e la fase γ' , cubica a facce centrate di tipo $[Ni_3(Al,Ti)]$, trovata nelle superleghe a base nichel e a base ferro. Le superleghe a base cobalto, invece, devono la loro durezza alla precipitazione di carburi, infatti non si è trovata in esse una fase indurente intermetallica come la γ' .

Altre fasi, solitamente indesiderate, possono essere osservate in funzione del tipo di superlega o per l'esposizione ad alta temperatura; alcune fra queste sono: fasi

ortorombiche di tipo δ , fasi di tipo σ , Laves e la fase esagonale compatta η , del tipo (Ni_3Ti).

La metallurgia fisica di queste leghe è molto complessa così come la loro composizione; in tabella 2.1 sono riassunti gli elementi presenti e la loro funzione in questi tipi di leghe [5].

EFFETTO	LEGHE A BASE Fe	LEGHE A BASE Co	LEGHE A BASE Ni
Induriscono la soluzione solida	Cr,Mo	Nb,Cr,Mo,Ni,W,Ta	Co,Cr,Mo,W,Ta,Re
Stabilizzano la struttura della matrice fcc	C,W,Ni	Ni	
Formano carburi:			
MC	Ti	Ti, Ta	W,Ta,Ti,Mo,Nb,Hf
M_7C_3		Cr	Cr
M_{23}C_6	Cr	Cr	Cr,Mo,W
M_6C	Mo	Mo,W	Mo,W,Nb
Formano $\gamma'[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$,	Al,Ni,Ti		Al,Ti
Forniscono la resistenza all'ossidazione	Cr	Al,Cr	Al,Cr
Forniscono la resistenza alla solforazione	Cr	Cr	Cr,Co,Si
Migliorano le proprietà al creep	B		B,Ta
Stabilizzano la scaglia superficiale		Y, La, Ce	Y, La, Ce
Stabilizzano il bordo grano			B,C,Zr,Hf

Tabella 2.1: Elementi presenti nelle superleghe e loro funzione [5].

1.6 Superleghe a base nichel

Le leghe per alte temperature a base nichel possono essere indurite per alligazione, per precipitazione e per dispersione di ossidi (ODS).

Le prime contengono alluminio, titanio e niobio in piccole quantità, le seconde, al contrario, hanno alte percentuali di alluminio e titanio e, alcune, anche di niobio, le ODS invece contengono una piccola quantità di particelle fini di ossidi (dallo 0.5 all'1% di Y_2O_3) e sono prodotte con le tecniche della metallurgia delle polveri.

Le leghe che induriscono per precipitazione di una seconda fase per invecchiamento, devono la loro durezza alla precipitazione della fase γ' , tipo $Ni_3(Al,Ti)$. La natura della γ' è importante per ottenere le migliori proprietà meccaniche alle alte temperature, aumentando quindi le percentuali di alluminio e titanio aumenta la percentuale di fase γ' precipitata. Nella superlega a base Ni IN 738 (tabella 1.3.2) la frazione di γ' precipitata è intorno all'80% in volume. La percentuale di fase precipitata, la forma, le dimensioni e la distanza tra i grani della fase γ' sono importanti parametri di controllo.

Molte superleghe a base nichel contengono dal 10 al 20 % di Cr, circa l'8% di Al e 3% di Ti, dal 5 al 15% di Co e piccole quantità di B, Zr, Hf e C, vengono inoltre comunemente addizionati anche Mo, Nb, Ta, Re e W, ciascuno dei quali indurisce per alligazione e per formazione di carburi; Cr e Al sono anche necessari per la formazione di ossidi protettivi.

Influenza della microstruttura sul comportamento in esercizio

Come già visto nel paragrafo precedente, le superleghe a base nichel sono costituite di numerose fasi, ciascuna delle quali contribuisce in modo diverso al comportamento di questi materiali in esercizio.

La matrice γ è presente in tutte le leghe conosciute e ne costituisce la fase principale; insieme al Ni, elemento maggioritario, si trovano in soluzione solida altri elementi quali Co, Fe, Cr, Mo e W. La fase γ conferisce alla lega una particolare resistenza ad alta temperatura, fino alla temperatura di fusione e per tempi superiori alla 100000 h, condizioni che possono essere sopportate grazie a tre fattori:

1. l'elevata tolleranza del nichel verso gli elementi soluti senza la formazione di fasi instabili, a causa degli orbitali 3d non completamente occupati;
2. la tendenza, con l'aggiunta di Cr, a formare uno strato di Cr_2O_3 , che limita la diffusione degli elementi metallici verso l'esterno e impedisce la penetrazione di ossigeno, azoto e zolfo verso l'interno;
3. la capacità di formare, ad alta temperatura, una scaglia di Al_2O_3 , che non permette l'ulteriore ossidazione.

La fase γ' , che precipita coerentemente con la matrice austenitica γ , è necessaria per la resistenza meccanica ad alta temperatura e al creep. Essa è una fase intermetallica che precipita inizialmente in particelle sferoidali, che in seguito cambiano morfologia divenendo cuboidali. La sua importanza, vitale per le superleghe a base nichel, è dovuta all'ordine a lungo raggio, fino al punto di fusione a 1385°C , della sua struttura di tipo Cu_3Au . Inoltre, pur esistendo in un limitato intervallo di composizione, gli elementi che la compongono possono essere sostituiti facilmente da altri; in particolare molte leghe di questo tipo sono indurite da precipitati in cui oltre il 60% di alluminio è sostituito da titanio e i siti del nichel nel reticolo cristallino possono essere occupati dal cobalto. Nelle micrografie ottiche delle figure 2.1.1 e 2.1.2 è evidente la microstruttura di due superleghe a base Ni: in esse sono chiaramente individuabili i carburi e i grani di fase γ' , con morfologia cuboidale.

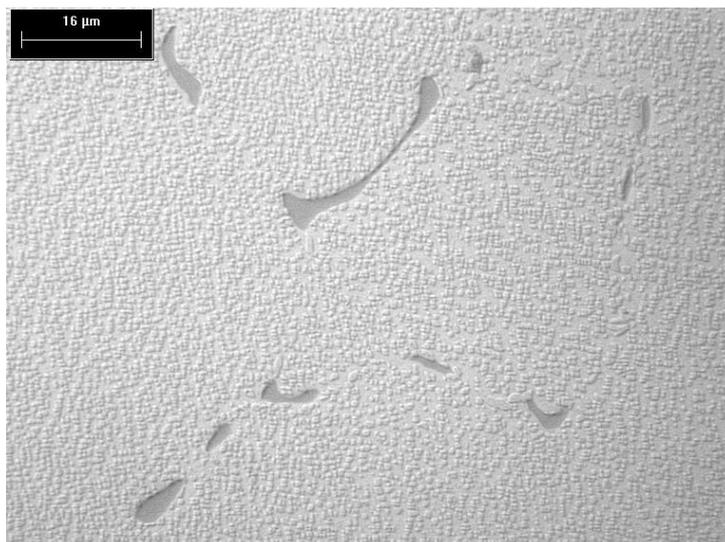


Fig. 2.1.1: MO x1000, Renè 80: fase γ' e carburi

I carburi, presenti nelle superleghe a base nichel, si formano dalla combinazione del carbonio, aggiunto in quantità compresa tra lo 0.02 e lo 0.2%, con elementi quali titanio, tantalio, cromo e tungsteno. Durante i trattamenti termici e l'esercizio i carburi di tipo MC tendono a decomporsi e a generarne altri di tipo M_{23}C_6 , M_6C e M_7C_3 che si formano ai bordi grano.

In questo tipo di leghe i carburi hanno tre funzioni principali:

1. i carburi formati ai bordi grano ne ritardano lo scorrimento;
2. i carburi precipitati nella matrice aumentano la durezza, fenomeno comunque più importante nelle leghe a base cobalto nelle quali non si ha la fase γ' ;

3. essi possono legare certi elementi che potrebbero provocare la formazione di fasi instabili durante l'esercizio.

I carburi di tipo MC hanno, solitamente, morfologia a grani grossi; quelli di tipo $M_{23}C_6$ sono stati trovati ai bordi grano sotto forma di particelle irregolari, discontinue a blocchi, ma anche con forme geometriche a placche e regolari; gli M_6C possono precipitare a blocchi o, a volte, con morfologia Widmanstätten intergranulare.

I carburi $M_{23}C_6$ si formano, in funzione del contenuto di cromo, durante i trattamenti termici e l'esercizio a bassa temperatura, sia dalla degenerazione dei carburi MC, sia da residui di carbonio in soluzione nella matrice. Essi hanno una struttura cubica complessa e, quando sono presenti anche tungsteno e molibdeno, la loro composizione risulta approssimativamente essere del tipo $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$, talvolta anche con l'inserimento di atomi di Ni e Co. Questo tipo di carburi influenza notevolmente le proprietà delle superleghe, migliorandone la resistenza a rottura attraverso l'inibizione dello scorrimento dei bordi grano.

I carburi del tipo M_6C hanno struttura cubica complessa e le loro formule più comuni possono essere $(Ni,Co)_3Mo_3C$ e $(Ni,Co)_2W_4C$; la loro funzione è quella di controllo della dimensione dei grani durante le lavorazioni della lega.

I carburi MC si formano durante il raffreddamento e si distribuiscono in modo eterogeneo nella lega, in posizione interdendritica; essi sono la principale fonte di carbonio in molte superleghe a base nichel, al di sotto di $980^\circ C$ inoltre la loro decomposizione durante i trattamenti termici e l'esercizio rilascia carbonio per molte reazioni, le più importanti delle quali danno origine, come già detto, ai carburi $M_{23}C_6$ secondo la reazione:



Il comportamento ad alta temperatura di questi materiali dipende, quindi, da tre fattori principali:

1. quantità e morfologia dei precipitati;
2. dimensioni e forma dei grani;
3. distribuzione dei carburi.

1.7 Superleghe a base cobalto

Le leghe a base cobalto, diversamente dalle altre superleghe, non sono indurite da precipitati ordinati; esse sono caratterizzate da una matrice austenitica cubica a facce centrate, in cui sono distribuiti carburi, come quelli visibili nelle figure 2.2.1 e 2.2.2.

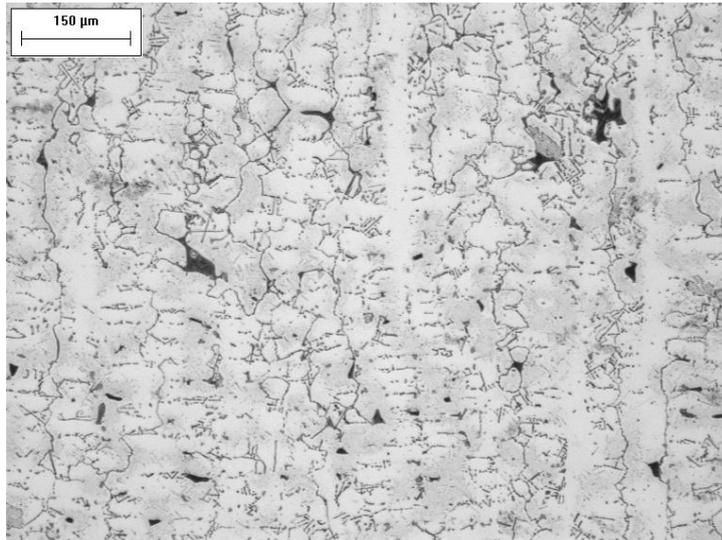


Fig. 2.2.1: MO x100 con attacco Murakamy; microstruttura del MAR-M 509.

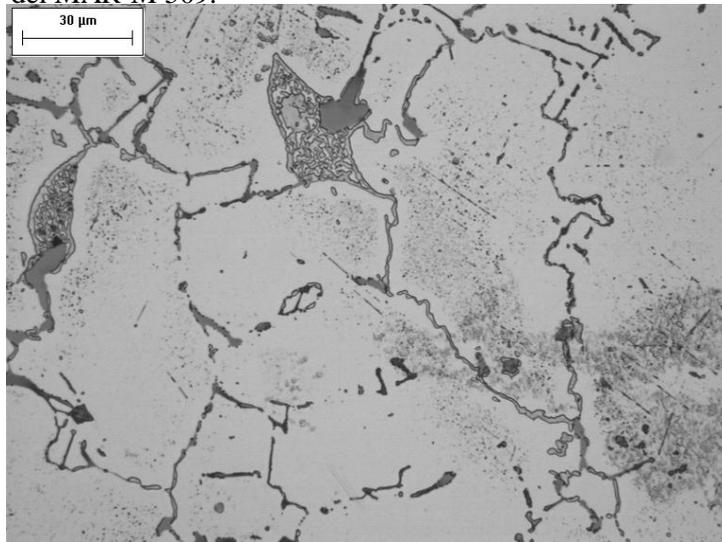


Fig. 2.1.1- MO x500 con attacco Murakamy; microstruttura del MAR-M 509.

Il cobalto cristallizza al di sotto di 417°C con struttura esagonale compatta, che, a temperature superiori, si trasforma in cubica a facce centrate; grazie alla presenza del nichel la fase c.f.c è stabilizzata tra la temperatura ambiente e quella di fusione.

Le leghe a base cobalto, come alcune delle altre superleghe, presentano buone proprietà di resistenza al creep, a temperature intorno ai 1000°C, in più, inoltre, esse possiedono una resistenza superiore alla corrosione a caldo, probabilmente a causa del considerevolmente più alto contenuto di cromo, caratteristico di queste leghe.

Rispetto alle leghe a base nichel possiedono una migliore saldabilità ed una maggiore resistenza a fatica termica, nonché la possibilità di essere fuse e colate in aria o in argon al contrario delle altre superleghe che necessitano del vuoto.

La struttura delle leghe a base cobalto possono presentare precipitati indesiderati come fasi σ , Laves e tipo TCP.

Influenza della microstruttura sul comportamento in esercizio

Quasi tutte le leghe a base cobalto hanno una matrice cubica a facce centrate ottenuta grazie all'aggiunta del 10% di nichel o più, che stabilizza questa fase, così come il ferro, il manganese e il carbonio. Altri elementi, come il tungsteno, il tantalio e il molibdeno, vengono aggiunti per indurire per soluzione solida, mentre il cromo viene aggiunto per migliorare la resistenza all'ossidazione e alla corrosione a caldo.

In alcune superleghe la resistenza all'ossidazione e alla corrosione è stata migliorata con l'aggiunta del 5% in peso di alluminio. In altre il titanio forma precipitati coerenti ordinati tipo Co_3Ti , che agisce da fase indurente, la cui stabilità è limitata a 700°C, temperatura molto più bassa rispetto alla corrispondente della fase γ' , vista per le leghe a base nichel.

Così come per le altre superleghe si trovano nelle leghe a base cobalto diversi tipi di carburi quali M_{23}C_6 , M_6C e MC, questi ultimi presenti solo nelle leghe che contengono tantalio, niobio, zirconio, titanio o niobio. Oltre ai carburi si trovano piccole quantità di fasi intermetalliche come Co_3W , Co_2W e Co_7W_6 o CoAl , Co_3Ti e $\text{Co}_2(\text{Ta},\text{Nb},\text{Ti})$, queste ultime responsabili del deterioramento delle proprietà meccaniche.

Molte superleghe a base cobalto possono essere raggruppate secondo l'utilizzo :

- leghe per utilizzo ad alte temperature da 650 a 1150°C, come S-816, Haynes 25, Haynes 188, Haynes 556 e UMC0-50;
- leghe resistenti alla corrosione tipo MP35N e MP159 usate a circa 650°C ;

Le leghe per l'utilizzo ad alta temperatura sono impiegate principalmente nei componenti delle turbine a gas per le loro caratteristiche di resistenza in esercizio ad

alta temperatura; tra queste si trovano il MAR-M302 e il MARM-509 (tabella 1.3.3) che contengono alte percentuali di carbonio e di tantalio [5].

1.9 Rivestimenti protettivi nelle superleghe

Un rivestimento destinato all'uso ad alte temperature, su un substrato di superlega, può essere definito come uno strato superficiale di materiale, ceramico o metallico oppure una combinazione di entrambi, che sia capace di evitare o di inibire la diretta interazione tra il substrato e un ambiente potenzialmente dannoso per l'alta temperatura e per la presenza di agenti aggressivi. Il danneggiamento può essere espresso in termini di consumo del rivestimento, dovuto all'ossidazione/corrosione, o di riduzione delle proprietà meccaniche del substrato.

I rivestimenti usati sulle superleghe non funzionano come barriere inerti, piuttosto forniscono protezione dall'interazione con l'ossigeno, formando delle scaglie dense e fortemente aderenti di ossidi che inibiscono la diffusione delle specie dannose, come ossigeno, azoto e zolfo, attraverso il substrato.

I rivestimenti devono quindi essere ricchi in quegli elementi, ad esempio Al, Cr o Si, che partecipano facilmente alla formazione di queste scaglie protettive e che le riforniscono continuamente, per riformare nuovi strati in sostituzione di quelli danneggiati a causa dei cicli termici e sollecitazioni meccaniche.

Quindi, a causa della natura di questo meccanismo di protezione, la vita d'esercizio di un rivestimento è condizionata dalla sua capacità di formare e riformare l'ossido protettivo come occorre.

Il più largo uso dei rivestimenti su superleghe è nei componenti della sezione calda delle turbine a gas, cioè la camera di combustione e le palette sia dei rotori che degli statori. L'aumento delle temperature di esercizio ha causato un'eccessiva ossidazione delle superleghe a base Ni e a base Co e ciò ha portato allo sviluppo di rivestimenti ricchi in alluminio, al momento molto utilizzati per i componenti visti [6].

Il criterio di base per la scelta del rivestimento è che esso, come già detto, deve essere ricco in Al, Cr o Si, ma occorre anche che siano bilanciate la sua composizione chimica e la sua microstruttura, in funzione delle proprietà termofisiche e meccaniche, con particolare attenzione alla fragilità a bassa temperatura e alla compatibilità con il metallo base.

Rivestimenti ottenuti per diffusione di alluminio e cromo, con l'eventuale aggiunta di altri metalli come silicio platino, o palladio, sono utilizzati sia per motori aeronautici che per turbine industriali [1].

I metodi di deposizione utilizzati per i "diffusion coatings" sono principalmente due: il "pack cementation" e il "chemical vapor deposition (CVD)".

Nel primo, che è un processo particolare di deposizione da fase vapore, sia il componente che deve essere rivestito, sia i reagenti che costituiscono il vapore sono contenuti nello stesso recipiente. I reagenti, il cui insieme viene definito "pack", sono polveri contenenti alluminio, un alogenuro che serve da attivante ed un supporto solitamente di allumina. Riscaldando in atmosfera inerte, la polvere metallica e l'attivante formano un vapore che reagisce con la superficie del componente, arricchendolo in alluminio.

Nel caso del metodo CVD, invece, il vapore di composizione predeterminata viene introdotto nella camera di reazione dove reagisce con la superficie del pezzo; il vantaggio di questo metodo rispetto al precedente è la sua capacità di ricoprire anche componenti di geometria complessa.

Per entrambi comunque esistono limitazioni allo spessore del rivestimento ed alla sua ottimizzazione; per esempio sulle leghe a base cobalto esso risulta più sottile che su quelle a base nichel a causa della più bassa capacità di diffusione dell'alluminio nel cobalto, inoltre su leghe di nichel a diversa composizione lo stesso rivestimento può avere differenti caratteristiche, specialmente per quanto riguarda la zona di interdiffusione [6].

Le fasi di interesse su leghe a base nichel sono Ni_3Al , $NiAl$ e Ni_2Al_3 , mentre su leghe a base cobalto si ha solo la formazione di $CoAl$; la più importante è la fase $\beta-NiAl$, presente spesso in forma iperstechiometrica sullo strato superficiale, con un contenuto superiore di alluminio che aumenta ulteriormente la resistenza all'ossidazione

Per le zone esposte ai gas caldi nelle turbine industriali sono di preferenza utilizzati gli "overlay coatings" tipo $MCoCrAlY$, in cui una lega, a composizione chimica indipendente da quella del metallo base, viene applicata alla superficie del componente da proteggere [1].

Le tecnologie di deposizione di importanza industriale sono: l' "Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD)" e il "Vacuum Plasma Spraying (VPS)" e l' "High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)".

Nel primo un lingotto di appropriata composizione viene vaporizzato sotto vuoto, mediante un fascio di elettroni focalizzato. Dopo la deposizione vengono effettuati trattamenti termici di ancoraggio del rivestimento al substrato. L'alto contenuto di

alluminio in questi rivestimenti causa la precipitazione della fase β -CoAl nella soluzione solida matrice nelle superleghe a base cobalto.

Il processo VPS prevede invece l'iniezione del rivestimento sottoforma di polvere prealligata in un flusso gassoso ad alta temperatura, dentro una pistola al plasma; qui le particelle vengono fuse ed accelerate verso il substrato, su cui si scontrano e si distribuiscono parallelamente alla superficie [6].

La tecnica HVOF utilizza la combustione ad alta pressione di ossigeno e di un combustibile (idrogeno, propano e kerosene sono i più utilizzati), all'interno di una apposita torcia, per generare un flusso di gas ad alta velocità (fino a 550 m/sec) e relativamente alta temperatura (circa 3000 °C, sufficiente per la deposizione di metalli e di carburi in matrice metallica, non per i ceramici più frequentemente utilizzati). Il gas accelera all'interno di un lungo ugello, nel quale viene iniettata la polvere del materiale da depositare, le cui particelle si fondono e, soprattutto, acquistano elevata energia cinetica. Si formano quindi rivestimenti molto densi e ben aderenti. Il ridotto tempo di permanenza ad alta temperatura, la bassa turbolenza del flusso di gas, che non si mescola quindi in modo significativo con l'aria, e un adatto rapporto tra combustibile e ossigeno garantiscono una ossidazione molto ridotta anche di materiali sensibili quali le leghe NiCoCrAlY. Il vantaggio rispetto al VPS nasce dal fatto che non è necessario operare in una camera da vuoto, riducendo quindi moltissimo i costi iniziali di investimento e in maniera significativa anche quelli di gestione.

Nelle turbine Ansaldo-Siemens vengono ancora utilizzati rivestimenti VPS: l'assenza di aria e la bassa pressione di argon nella camera di spruzzatura permettono di ottenere rivestimenti densi ed esenti da ossidi, mentre l'automazione del processo assicura una buona uniformità dello spessore lungo il profilo delle pale e la sua riproducibilità.

La composizione chimica viene scelta per avere la migliore combinazione di resistenza ambientale e di comportamento termomeccanico. I rivestimenti utilizzati, chiamati NiCoCrAlY dal nome degli elementi chiave presenti, possono presentare significative differenze nella composizione e contenere altri elementi.

Il bilanciamento di questi ultimi può variare in base ai requisiti richiesti e all'esperienza di ciascun produttore di turbine; in generale:

1. il rapporto Ni/Co ha influenza sulla duttilità e sulla temperatura di transizione duttile-fragile; quindi anche sul comportamento a fatica termomeccanica.
2. il contenuto di Cr determina il comportamento alla corrosione a caldo.
3. il contenuto di Al fornisce la resistenza alla ossidazione, perché l'ossido di alluminio è più stabile rispetto a quello di cromo; comporta però un innalzamento della temperatura di transizione duttile-fragile.

4. altri elementi come Y, Si, Hf e Ta sono aggiunti per migliorare la stabilità dell'ossido protettivo.

Come già visto nel paragrafo 1.4, i SICOAT 2231 e 2453 sono i più utilizzati nelle turbine Ansaldo-Siemens; dal punto di vista della microstruttura il SICOAT 2231 è costituito da una matrice di fase γ -Ni(Co,Cr,Al) e da una uniforme dispersione di fase β -Ni(Co)Al che costituisce il serbatoio di Al per la formazione dello strato protettivo. In condizioni di ossidazione/corrosione la prima fase di degrado del rivestimento è la formazione di uno strato superficiale impoverito di fase β (β depletion zone) il cui spessore cresce progressivamente con il tempo.

Il piano di manutenzione delle turbine Ansaldo-Siemens prevede il rinnovo del rivestimento dopo 25000h di esercizio mediante asportazione per attacco chimico del vecchio e deposizione del nuovo.

Il SICOAT 2453 è stato sviluppato per far fronte all'innalzamento della temperatura di esercizio e all'innalzamento dei gradienti termici [1]. L'aggiunta del Re è stata mirata a:

1. migliorare il comportamento all'ossidazione alle temperature rese possibili dall'introduzione della microfusione direzionale e monocristallo.
2. migliorare il comportamento termomeccanico del sistema rivestimento-metallo base, considerando l'influenza del rivestimento sull'innescò di cricche dovute al ciclaggio termico, e affidando anche ad esso, e non più solo al materiale base, i compiti di resistenza strutturale [7].

Il renio partecipa alla microstruttura con la formazione di particelle CrRe di due differenti tipologie: la fase α e la fase σ .

2. Studio del comportamento del rivestimento Ansaldo 2231

2.1 Attività Svolta

- ❖ Introduzione alle prove e alle metodologie di analisi utilizzate nel laboratorio Sviluppo Materiali Ansaldo Energie:
 - Esecuzione di prove di corrosione e ossidazione ad alta temperatura su materiali metallici rivestiti con coating metallici e ceramici
 - Esecuzione di analisi MO e SEM/EDS su campioni metallici e ceramici
- ❖ Caratterizzazione del rivestimento Sicoat 2231 su leghe a base Ni

Al fine di studiare il comportamento del rivestimento Sicoat 2231 siamo andati ad applicare le tecniche di microanalisi per caratterizzare provini esposti a temperature crescenti in vari tempi. Abbiamo effettuato:

- Caratterizzazione delle fasi presenti;
- Analisi della variazione composizionale delle fasi in funzione della temperatura e del tempo di esposizione;
- Ricavata un'equazione per la stima della temperatura di funzionamento di pale esercite;
- Abbiamo iniziato una nuova campagna di prove per validare la stima della temperatura.

Al fine di valutare l'influenza del tempo e della temperatura di esposizione sull'evoluzione microstrutturale del rivestimento Sicoat 2231 sono stati analizzati al microscopio ottico e al SEM/EDS una serie di campioni, già disponibili in laboratorio, esposti a diverse temperature per tempi variabili (vedi tabella). Per confronto è stato analizzato anche un campione nelle condizioni di fornitura.

Ciascun campione è stato sottoposto alle seguenti analisi:

- Microscopia ottica dopo attacco per fase β (HF + MoO₃)
- Microscopia ottica dopo attacco per fase σ (KMnO₄ + NaOH)

- Microscopia elettronica SEM accoppiata con EDS per determinare in ciascun provino le fasi presenti e la loro composizione

Materiale base Renè80 caoting 2231	T (° C)	Tempo di prova (h)
MTL2 non esposto	-----	-----
MTL2	700	5000
MTL2	800	5000
MTL2	900	5000
FF2231	750	500
FF2231	800	500
FF2231	850	500
FF2231	900	500
FF2231	950	500
Renè80_2231	750	10000
Renè80_2231	800	10000
Renè80_2231	850	10000
Renè80_2231	900	10000

Tabella 2.1: Provini analizzati

2.2 Analisi di fase

Le analisi SEM/EDS eseguite sul provino tal quale e sui provini esposti hanno dimostrato come la microstruttura del rivestimento non sia costituita dalle sole fasi γ (matrice) e β (NiAl riserva di Alluminio), ma sia complicata dalla presenza di fasi ricche in Cr e di fasi ricche in Y e Ni. L'abbondanza, la forma e le dimensioni di tali fasi (in particolare di quelle ricche in Cr) sembrano subire una variazione composizionale in funzione della temperatura e del tempo di esposizione.

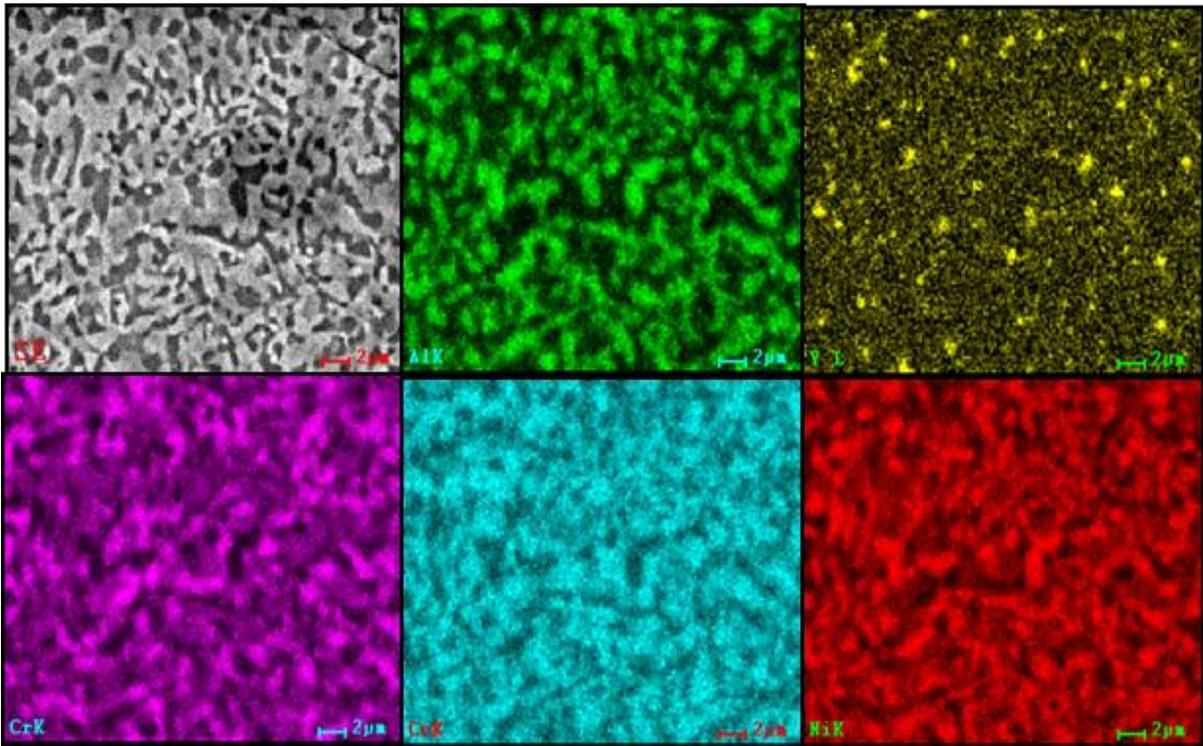


Figura2.1: Mappa provino non esposto

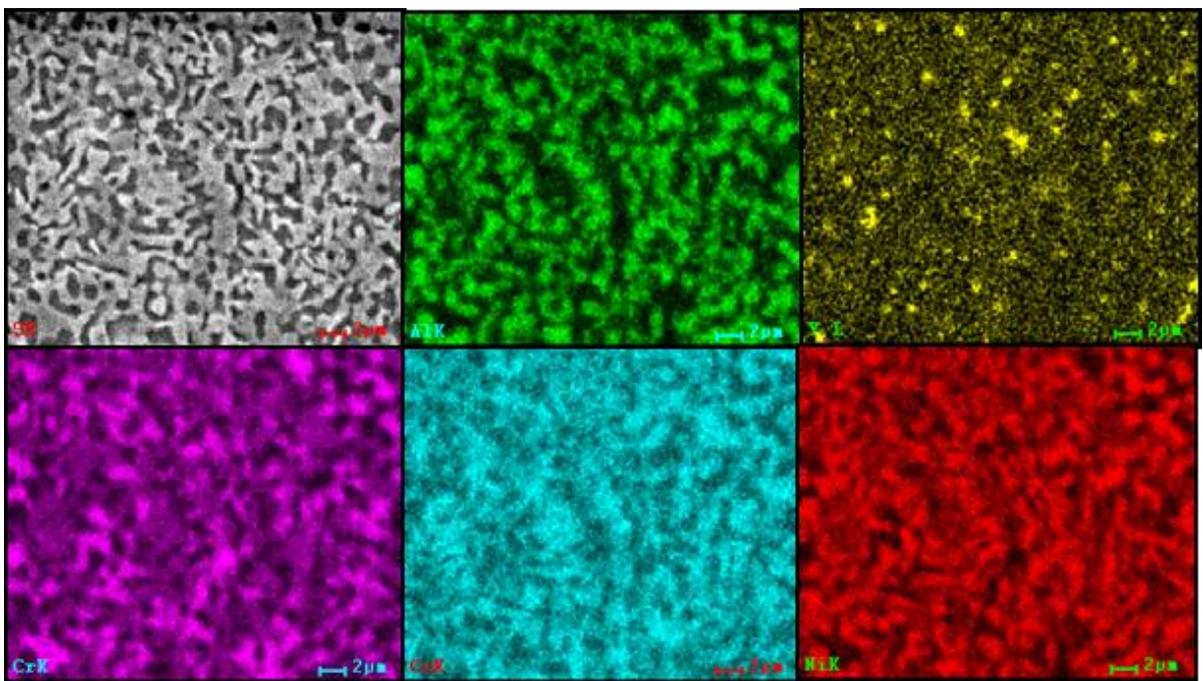


Figura 2.2: Mappa provino 700°C_5000h

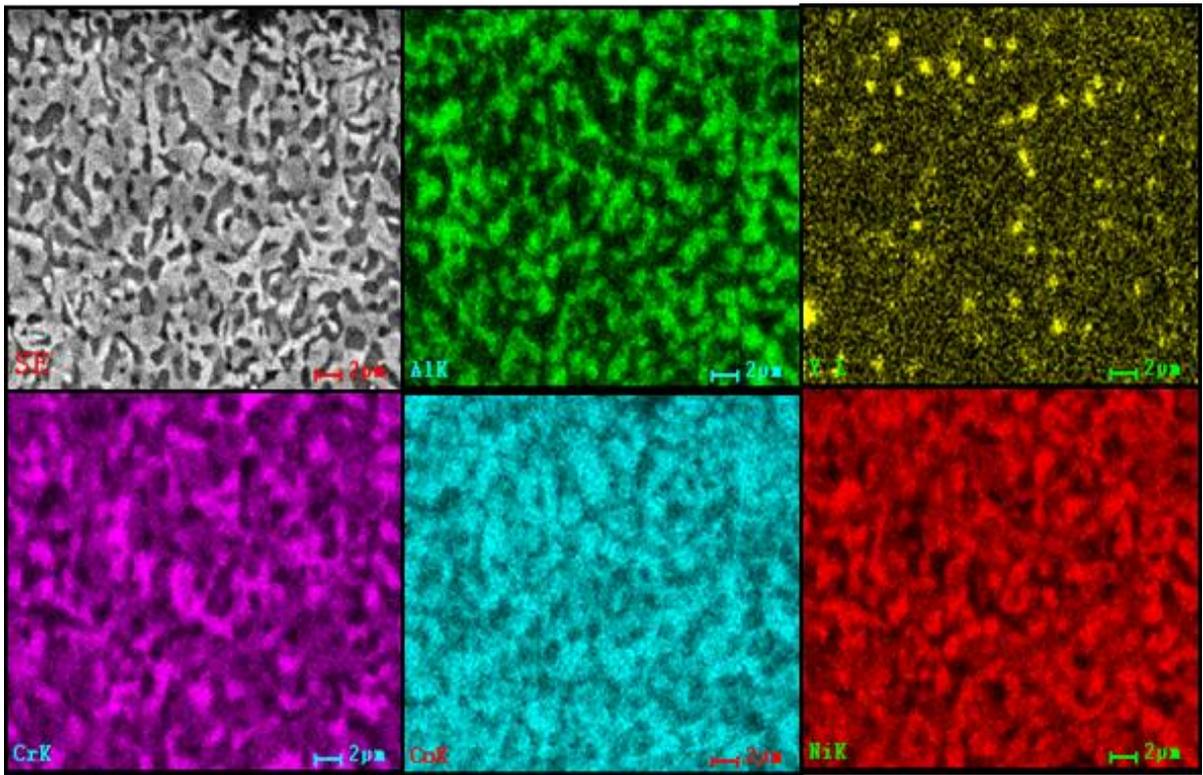


Figura 2.3: Mappa provino 800°C_5000h

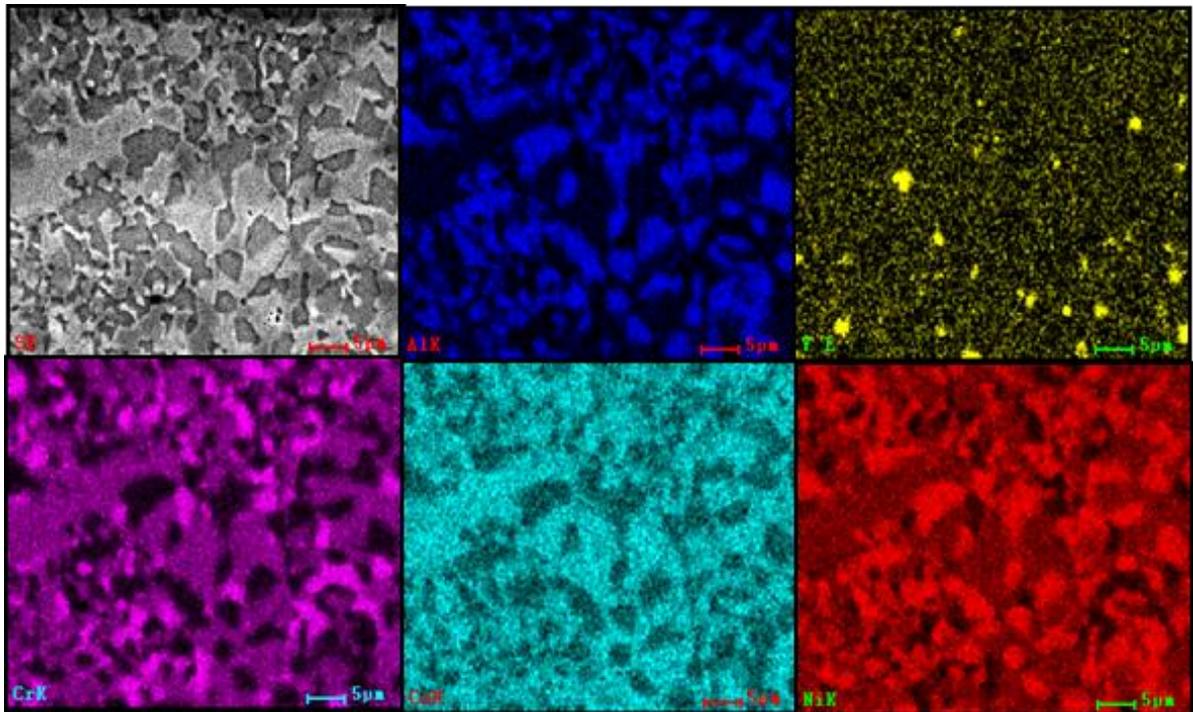


Figura 2.4: Mappa provino 900°C_5000h

Le fasi presenti nel rivestimento, prima e dopo esposizione sono state identificate con la tecnica EBSD, si è così determinato che le fasi ricche in Cr appartengono a 2 classi diverse: carburi tipo M₂₃C₆ e fase σ .

La presenza della fase σ , analogamente a quanto osservato da studi precedenti nel rivestimento Sicoat 2453, ha indirizzato gli studi successivi a verificare se la composizione di tale fase avesse una dipendenza dalla temperatura e dal tempo di esposizione.

L'analisi EDS delle fasi sigma è complicata da un punto di vista ottico per il basso contrasto esistente nelle immagini BSE fra la matrice e la fase stessa. La fase si distingue invece facilmente dallo spettro EDS che presenta una caratteristica sovrapposizione fra picco K α del Ni e K β del Co.

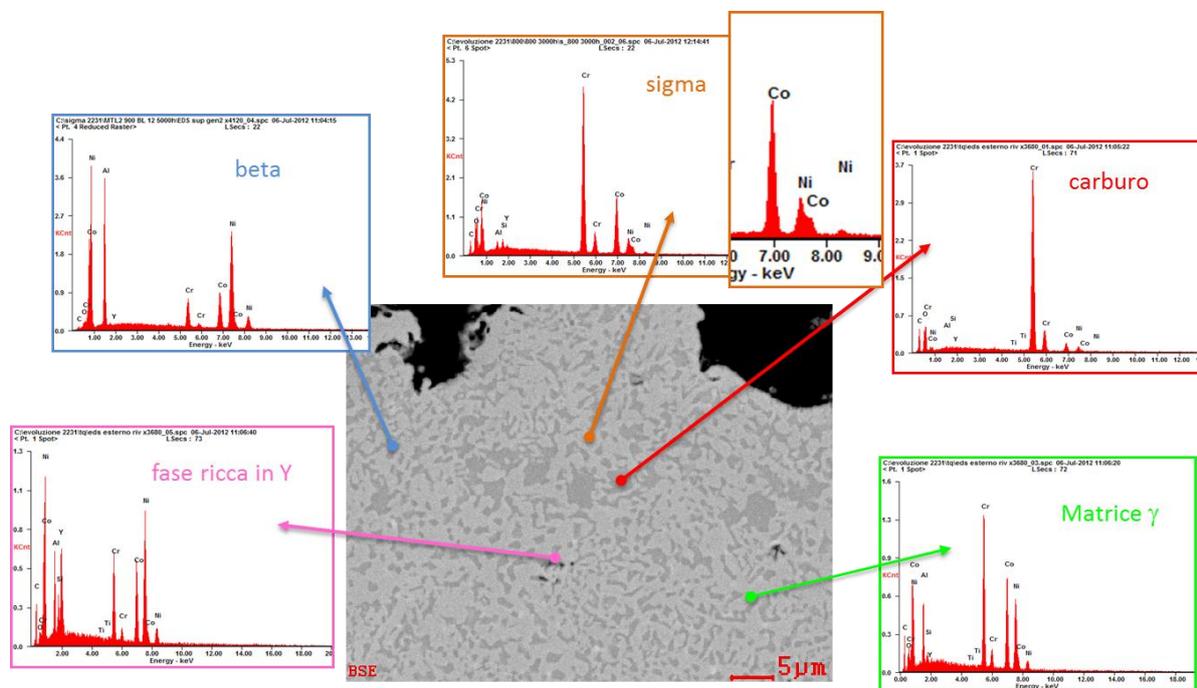


Figura 2.5: Analisi SEM/EDAX delle fasi presenti

Per poter comprendere l'evoluzione microstrutturale del coating in funzione della temperatura e del tempo di esposizione abbiamo effettuato microscopie ottiche ai provini dopo attacco per fase β e per fase σ . Da quanto emerge dalle analisi abbiamo un consumo delle fasi crescente con la temperatura e il tempo di esposizione, ma si nota anche un consumo diverso per le due fasi evidenziate, in particolare la zona di depletion che si osserva per la fase σ risulta molto più accentuata soprattutto nei provini esposti a temperature intorno a 900°C e per tempi maggiori delle 500h.

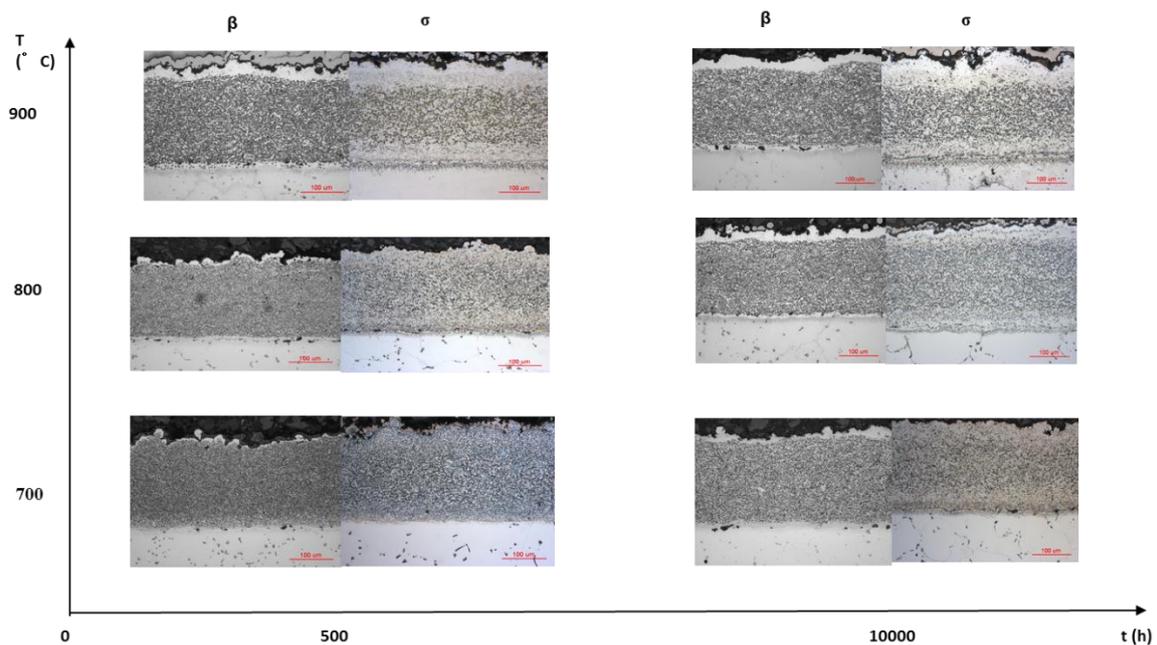


Figura 2.6: Immagini rappresentative dell'evoluzione del coating in funzione di tempo e temperatura di esposizione ottenute allo stereomicroscopio

Al fine di conoscere l'evoluzione composizionale della fase σ in funzione di tempi e temperature di esposizione, su ogni campione oggetto dello studio si sono eseguite analisi EDS semi quantitative. In ogni campione è stata analizzata la composizione di almeno 50 particelle σ . Tra gli elementi caratterizzanti tale fase si è osservato come il Cr sia quello che varia maggiormente e con una logica comprensibile al variare della temperatura.

I risultati riportati sotto come esempio mostrano come il contenuto in Cr aumenti all'aumentare della temperatura, ma anche come per ogni temperatura l'intervallo del contenuto in Cr sia piuttosto ampio.

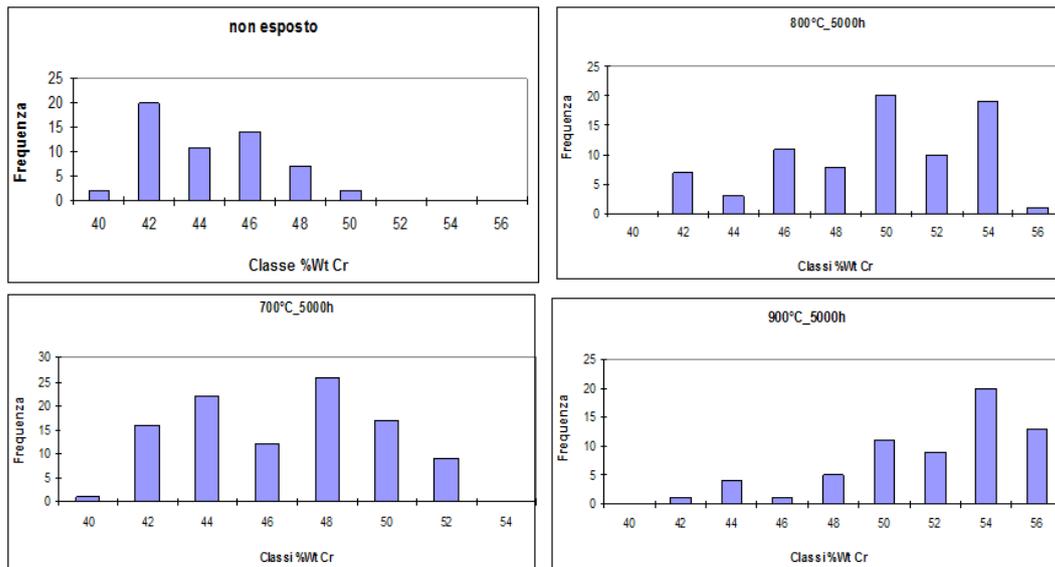


Figura 2.7: Immagini rappresentativa dell'evoluzione composizionale del Cr nella fase sigma in funzione di tempo e temperatura di esposizione ottenute

Per verificare l'esistenza di una relazione fra il contenuto in Cr della fase σ e la temperatura di esposizione si è deciso di considerare il valore medio di tale contenuto e di verificare se questo cambia al variare del tempo di esposizione alle diverse temperature. Il grafico riportato sotto mostra come tale valore rimanga costante a temperatura costante una volta che la concentrazione di equilibrio è stata raggiunta. I provini esposti a 950°C invece presentano scomparsa della fase sigma dopo 300h di esposizione, tale temperatura quindi è al di sopra del limite di stabilità della fase.

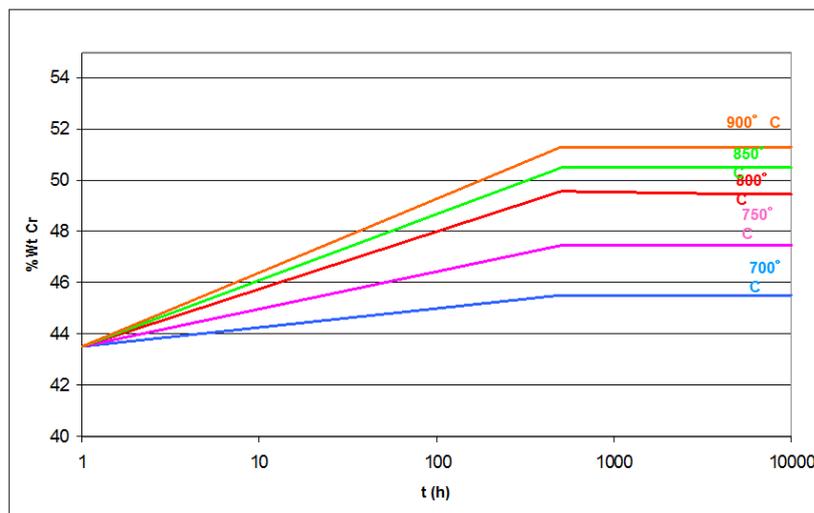


Figura 2.9: Valori % Wt di Cr media in funzione di t per i provini analizzati a diverse temperature

Si è quindi verificato come il valore medio del contenuto in Cr della fase σ (nelle condizioni di equilibrio) vari linearmente con la temperatura nei campioni che sono stati analizzati nel corso dell'attività. Il grafico riportato sotto mostra anche i valori massimi e minimi per tale valore a ogni temperatura, si nota come all'aumentare della temperatura il range di variabilità diminuisca.

Da questo andamento abbiamo ricavato un'equazione con la quale stimare la T di funzionamento del coating.

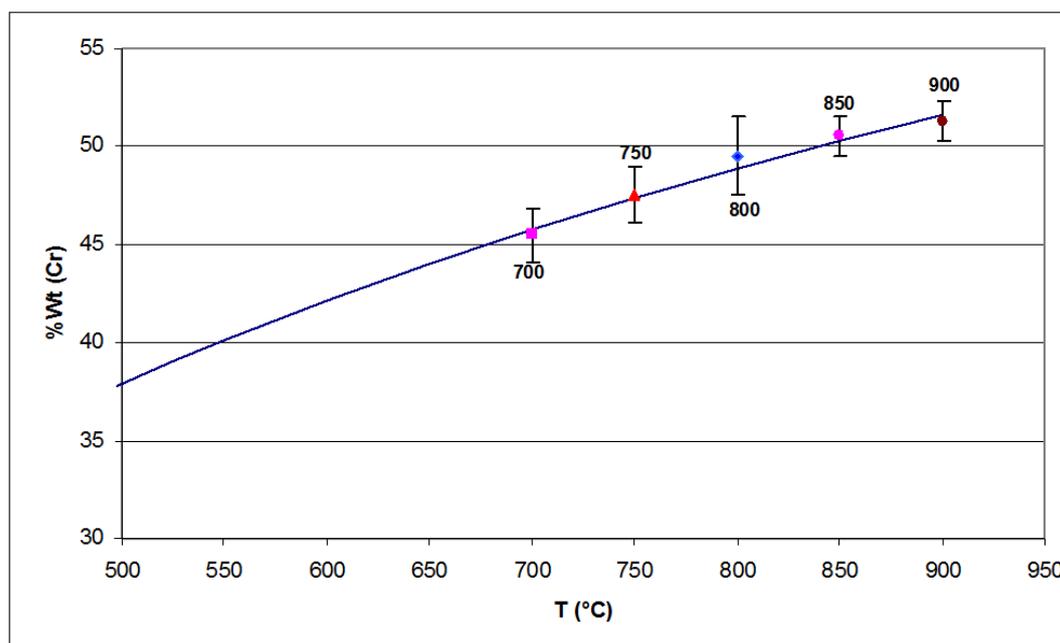


Figura 2.10: Valori % Wt di Cr media in funzione di T per i provini analizzati

La relazione determinata sui provini di laboratorio fra temperatura di esposizione e contenuto in Cr della fase σ è stata poi applicata ai provini ricavati dalla sezione al 50% della pala TB1 di una AE94.2 per determinarne la temperatura di lavoro. Le temperature di esercizio della pala erano state già calcolate con il metodo della γ' .

Le micrografie delle diverse zone della pala indicano un consumo piuttosto limitato della fase β in tutte le posizioni tranne il leading edge dove il consumo è notevole e si nota un'ossidazione piuttosto profonda. Nella medesima posizione non c'è più traccia di fase σ . Nelle altre posizioni si osserva un impoverimento in fase σ negli strati più esterni che in alcuni casi è più spesso dell'impoverimento di β .

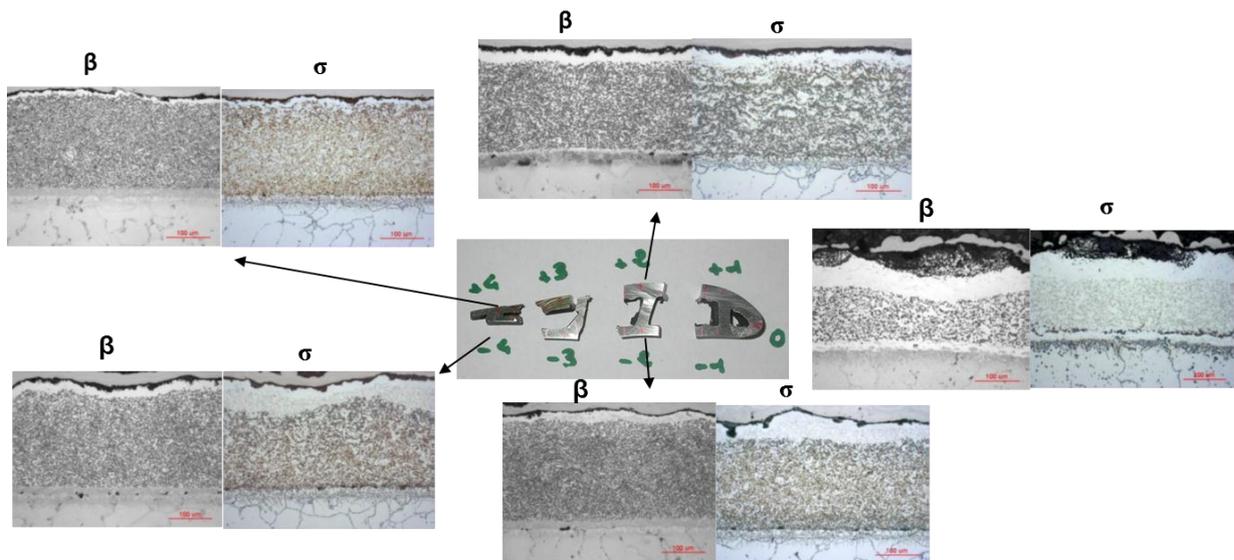


Figura 2.11: Immagine rappresentativa dei vari punti analizzati nella paletta TB1W3858

Il confronto fra le stime di temperatura eseguite con il metodo della fase γ' e della σ mostra come quest'ultimo stimi temperature molto più alte rispetto al metodo "tradizionale". L'osservazione della condizione generale del rivestimento e il consumo di fase β fanno però ipotizzare temperature medie di esercizio più simili a quanto indicato dalla fase σ .

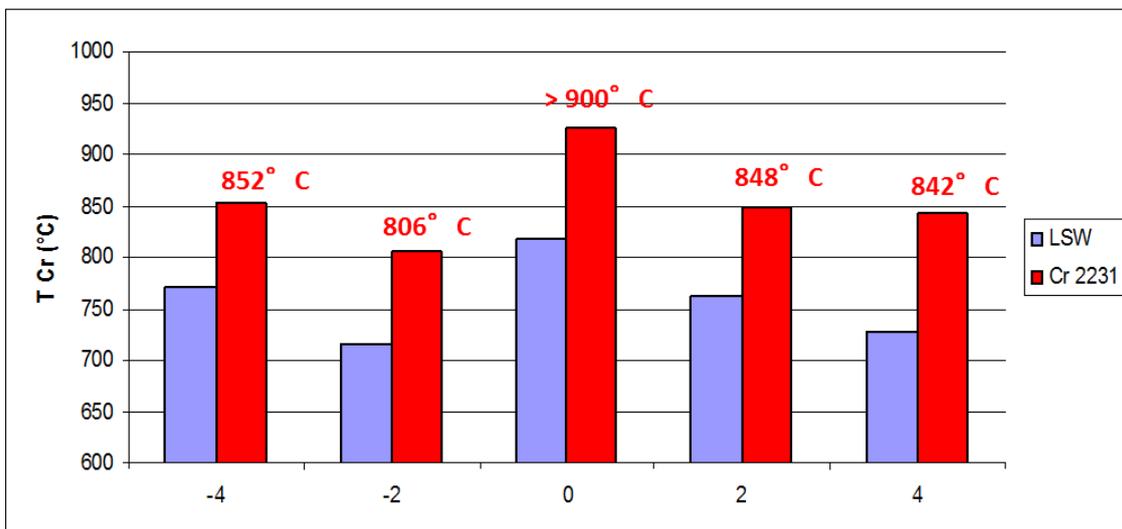


Figura 2.12: Confronto delle temperature nei punti caratteristici della pala tra i metodi utilizzati

Se noi effettuiamo un confronto fra la microstruttura di un campione esposto per almeno 300 h a 950°C e quella della pala al leading edge, si osservano notevoli similitudini per quanto riguarda la distribuzione e la morfologia della fase β .

Quindi le elevate concentrazioni di Cr nelle fasi σ delle diverse zone delle pale potrebbero quindi essere legate a brevi permanenze a T alte.

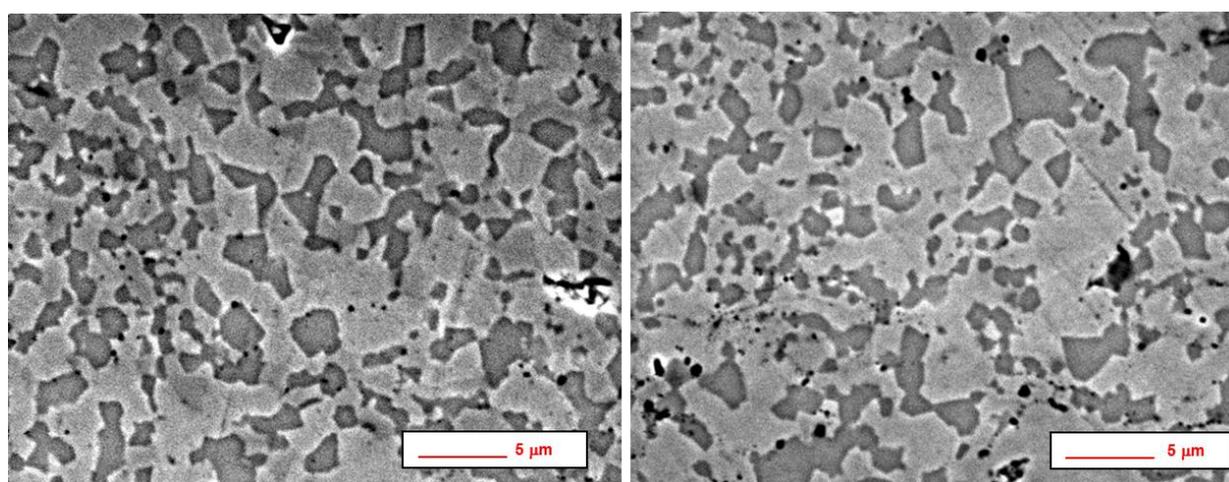


Figura 2.13: Confronto microstruttura pala al leading edge e campione esposto per breve tempo a 950°C

Per verificare l'effetto sulla microstruttura di brevi permanenze ad alta temperatura durante una "vita" media a T più basse, si è iniziata una nuova campagna di prove volta a mantenere provini già esposti a 700 e 800°C a T più alte fino al raggiungimento dell'equilibrio, seguita da ri-esposizioni successive a 700 e 800°C. In questo modo si dovrebbe riuscire a determinare per quanto tempo il rivestimento che è stato ad alte temperature mantiene le caratteristiche microstrutturali, in particolare la composizione di σ , di tali temperature.

Provino	$T_0(^{\circ} C)$	$t_0(h)$	$T_1(^{\circ} C)$	$t_1(h)$	$T_2(^{\circ} C)$	$t_2(h)$
MTL2	700	5000	900	500	700	500
MTL2	800	5000	900	500	800	500
FF2231	700	500	950	500	700	500
FF2231	800	500	950	500	800	500

Tabella 2.2: Scheda delle prove effettuate per testare la validità del modello

I risultati ottenuti mostrano come la percentuale media di Cr nella fase σ dei provini esposti alle temperature più basse raggiunga rapidamente valori tipici delle alte temperature raggiungendo il valore di equilibrio della fase a quelle T.

Andando poi ad abbassare la temperatura di prova si osserva che il contenuto medio di Cr nella fase sigma rimane invariato ai valori di alta temperatura.

Questo dimostra come nella microstruttura del materiale rimanga impressa la permanenza del coating a temperature elevate e per questo motivo con l'ausilio di questo modello riesco a valutare la massima temperatura alla quale è stato mantenuto il coating per almeno 300 ore di esposizione.

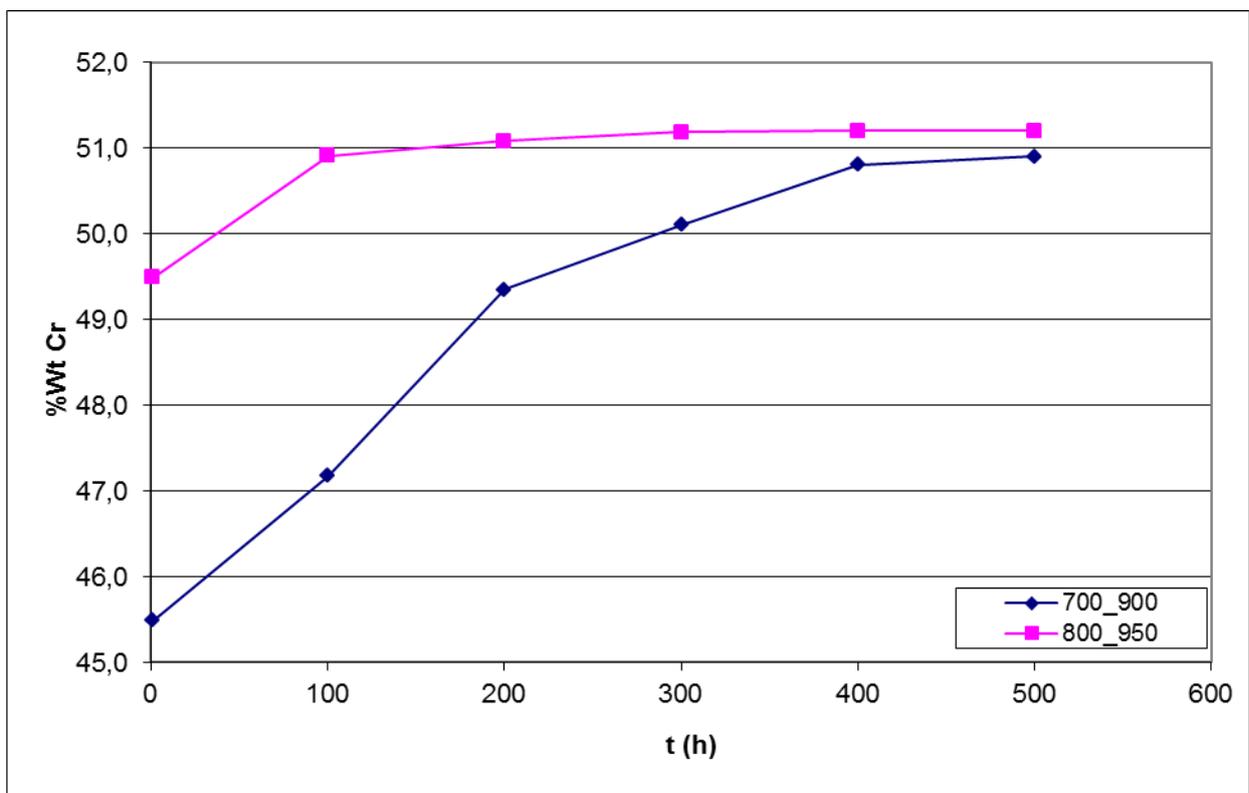


Figura 2.14: Andamento della %Wt Cr media nella fase σ in funzione del tempo di esposizione

2.3 Conclusioni

Durante l'attività sperimentale svolta presso il laboratorio sviluppo materiali di Ansaldo Energie, è stata effettuata una completa caratterizzazione Microstrutturale del rivestimento Sicoat 2231 su leghe a base Ni, in particolare:

- ✓ Studiato le fasi presenti e la loro evoluzione con la temperatura e il tempo di esposizione
- ✓ Ricavata un'equazione da cui ottenere la massima temperatura di esercizio delle pale

Noto il gap fra la temperatura stimata con questa equazione e la T valutata con il metodo γ' , abbiamo iniziato una nuova campagna di prove per verificare l'effetto sulla microstruttura di brevi permanenze ad alta temperatura durante una "vita" media a temperature più basse.

Con questo ultimo set di prove sperimentali siamo andati a validare il modello per la stima della massima temperatura di funzionamento.

Abbiamo ottenuto una correlazione sperimentale che ci permette di valutare se le condizioni operative della turbina ha portato ad operare a temperature fuori specifica compromettendo l'integrità strutturale dei materiali in gioco.

_Le Analisi ottenute presso il Laboratorio Sviluppo Materiali Ansaldo non possono essere descritte con maggior accuratezza e profondità poiché sono coperte da segreto industriale.

Bibliografia

- [1] S.Corcoruto, C.Luzzatto, W.Stamm, “Innovazioni nelle tecnologie dei materiali per le nuove turbine Ansaldo-Siemens tipo VX4.3A”, Materiali per turbine a gas industriali, 23 aprile 1996, Milano, Giornata di studio AIM

- [2] V.Lupinc, “I materiali per le turbine a gas: prestazioni e problematiche”, Turbine a gas industriali, 19 febbraio 2002, Milano, Giornata di studio AIM

- [3] S.Corcoruto, F.Fignino, “Nuove turbine a gas e tecnologie dei materiali, Turbine a gas industriali, 19 febbraio 2002, Milano, Giornata di studio AIM

- [4] S.Corcoruto, M.Rossi, C.Gualco, W.Stamm, “Sviluppo e caratterizzazione di rivestimenti per la nuova classe di turbine VX4.3A ad alta T.I.T.”, Convegno “Turbomacchine ‘96”, 11-12 luglio 1996

- [5] ASM, HANDBOOK, “Heat-Resistant materials”, Ed.J.R.Davis

- [6] C.T.Sims, N.S.Stoloff, W.C.Hagel, “High-Temperature materials for aerospace and industrial power”, Superalloys II-Ed.John Wiley & Sons

- [7] B.Chalmers, “Physical metallurgy”, Ed.John Wiley & Sons

Ing. Francesco Fusi