

Sviluppo di un acciaio per lavorazione a caldo rinforzato tramite alligazione meccanica

A. Fedrizzi, M. Pellizzari, M. Zadra

I compositi a matrice metallica combinano elevata durezza e buona tenacità offrendo la possibilità di modulare le loro proprietà attraverso la scelta più opportuna del tipo, frazione e dimensioni del rinforzo. La produzione di compositi a matrice metallica basati su acciai per lavorazioni a caldo è stata poco sviluppata in letteratura. In questo lavoro è stata investigata la possibilità di produrre un acciaio per lavorazioni a caldo AISI H13 rinforzato con particelle ceramiche di diversa natura quali carburi (TiC), nitruri (TiN) e boruri (TiB₂). Questi composti risultano particolarmente promettenti per applicazioni ad alta temperatura data la loro elevata stabilità termica. Le polveri composite sono state prodotte tramite macinazione meccanica, ottenendo un affinamento della microstruttura e una fine distribuzione delle particelle di rinforzo. Le polveri composite sono state sinterizzate tramite la tecnica Spark Plasma, in modo da preservare la fine microstruttura prodotta durante macinazione e limitare l'interazione tra matrice e particelle rinforzanti. Il composito con il 20%vol di TiB₂ mostra la miglior densificazione raggiungendo quasi densità teorica. L'analisi diffrattometrica ai raggi-x di questo materiale evidenzia però la formazione di composti secondari, quali Fe₂B e TiC, indicando una parziale decomposizione del TiB₂. Tra i materiali sinterizzati, il composito il TiC mostra il maggior incremento di durezza.

Parole chiave: acciaio, materiali compositi, metallurgia delle polveri

INTRODUZIONE

I compositi a matrice metallica (MMC) rinforzati da particelle hanno riscosso grande interesse fin dagli inizi del loro sviluppo perché presentano proprietà uniche che possono essere modulate a seconda delle specifiche applicazioni [1-2]. La combinazione di particelle ceramiche dure con una matrice metallica offre la possibilità di aumentare la durezza e la rigidità del materiale composito preservando la tenacità e la lavorabilità tipiche del metallo [1-6]. Nonostante storicamente la ricerca sia stata incentrata principalmente su altre leghe leggere [3, 7], recentemente è cresciuto l'interesse nei confronti dei compositi a matrice ferrosa [2, 5, 8-11] inclusi anche i MMC basati su acciai per utensili [1, 4, 6, 12-16]. I compositi a base acciaio sono materiali molto promettenti soprattutto per applicazioni ad alta temperatura, come per esempio gli utensili o componenti per il settore automobilistico, in quanto riescono a combinare la durezza e la resistenza all'usura delle particelle dure con la tenacità e la resistenza a caldo caratteristiche delle leghe ferrose [1, 6, 9, 15].

Tra le differenti classi di acciai per utensili, gli acciai per lavorazioni a caldo sono caratterizzati da buona tenacità ma presentano scarsa resistenza all'usura. Per questo mo-

tivo vengono solitamente nitrurati, così da aumentarne la durezza superficiale. È stato dimostrato che le particelle di rinforzo migliorano la resistenza all'usura [1-2, 4, 6, 9-10, 15], ma non ci sono molti lavori riguardanti MMC basati su acciai per lavorazioni a caldo. In questo lavoro è stata investigata la possibilità di produrre un acciaio per lavorazioni a caldo AISI H13 rinforzato con particelle ceramiche di diversa natura quali carburi (TiC), nitruri (TiN) e boruri (TiB₂). Questi composti sono riportati in letteratura come ottimi candidati per la produzione di compositi a base acciaio [1-2, 5-6, 8-10, 14-17]. Tra le principali proprietà a loro favore vi sono l'elevato punto di fusione (TiC: 3067°C; TiN: 2950°C; TiB₂: 3325°C), l'elevata durezza (TiC: 28GPa; TiN: 18-22GPa; TiB₂: 29.4GPa) [11, 17], la bassa densità e l'alto modulo elastico. Inoltre presentano tutti buona stabilità termica anche a alte temperature, sono relativamente stabili dal punto di vista chimico nelle matrici ferrose e hanno buona bagnabilità da parte delle leghe a base ferro [2, 6, 8, 10-11, 17].

La produzione di MMC può avvenire attraverso differenti processi, dai più semplici, come la miscelazione di polveri e successiva sinterizzazione [1, 4, 6, 9], ai più complessi, tra cui per esempio la precipitazione in situ durante sinterizzazione delle particelle rinforzanti [2, 8, 10]. L'alligazione meccanica (MA) è stata proposta come una tecnologia particolarmente interessante per la produzione di MMC [7, 16] in quanto processo allo stato solido condotto a basse temperature in grado di ridurre o eliminare l'instaurarsi di reazioni chimiche tra la matrice metallica e le particelle di rinforzo. Rispetto ad altre tecniche il processo di MA consente inoltre di ottenere una distribuzione più fine ed

A. Fedrizzi, M. Pellizzari
Università di Trento, Trento (Italia)

M. Zadra
K4sint, Pergine Valsugana (Italia)

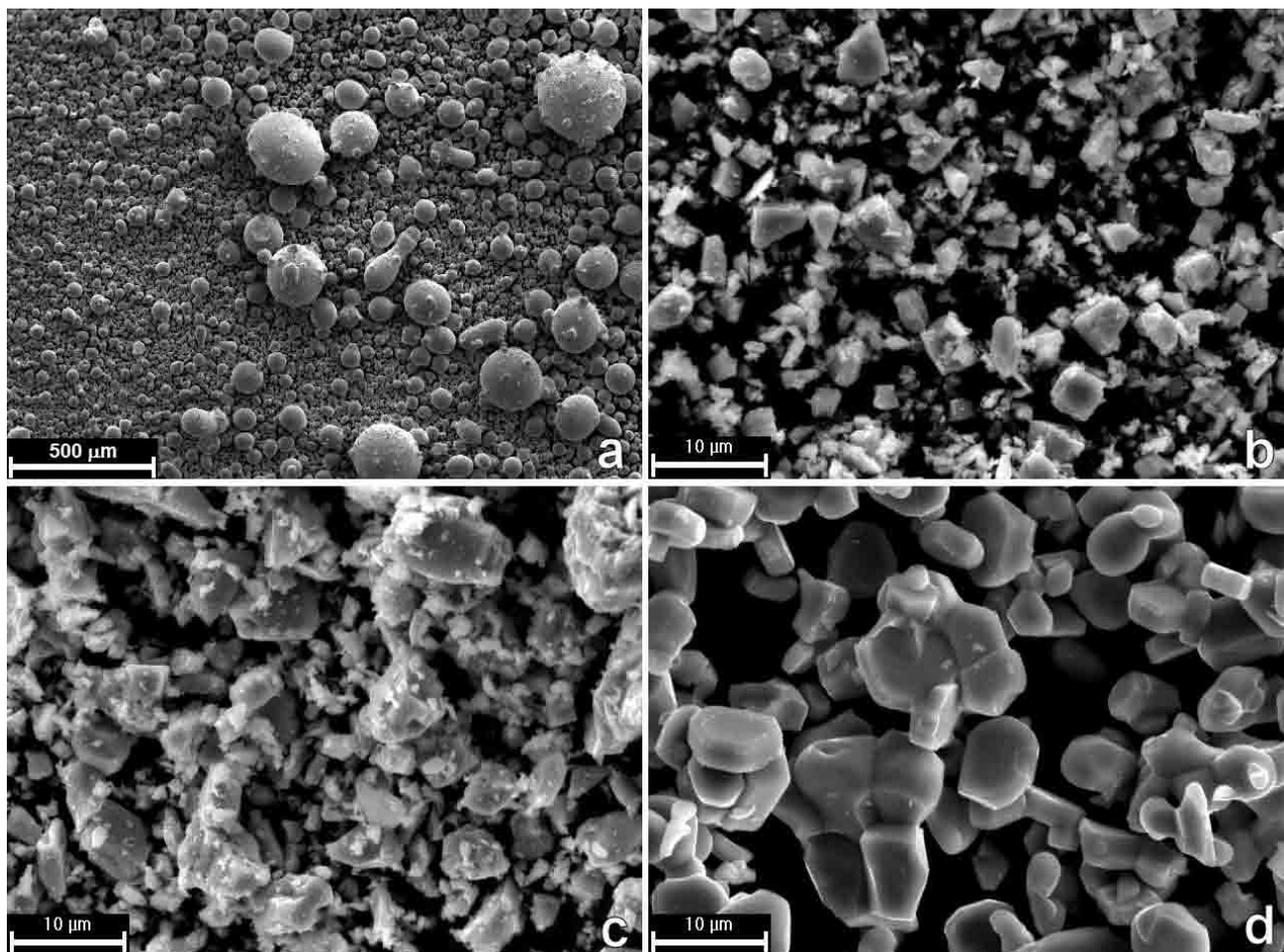


Fig. 1 - Immagini al SEM delle polveri di AISI H13 (a), TiC (b), TiN (c) e TiB2 (d)

Fig. 1 - SEM images of AISI H13 (a), TiC (b), TiN (c) and TiB2 (d) powders

omogenea delle particelle nella matrice metallica. Questa caratteristica è di particolare importanza dato che la distribuzione delle particelle dure influenza notevolmente le proprietà del composito, soprattutto la tenacità e la duttilità [2, 7, 16]. Un ulteriore vantaggio apportato dal MA è dato dall'affinamento della microstruttura indotto dalla macinazione meccanica. L'affinamento della dimensione delle particelle, della dimensione dei cristalliti e l'introduzione di un elevato contenuto di difetti nel reticolo cristallino favoriscono il processo di sinterizzazione portando alla produzione di materiali ad elevata densità caratterizzati da migliori proprietà meccaniche [18-19]. Sulla base di questi vantaggi, in questo lavoro le polveri di materiale composito sono state prodotte tramite MA utilizzando un mulino pla-

netario a sfere. Le polveri così prodotte sono state sinterizzate tramite sinterizzazione Spark Plasma (SPS). Questa tecnologia risulta particolarmente indicata per sinterizzare polveri macinate perché, grazie alle elevate velocità di riscaldamento e all'attivazione dei meccanismi di sinterizzazione per mezzo dell'applicazione di impulsi di corrente, consente di preservare la microstruttura fine prodotta durante il processo di macinazione e di limitare l'interazione tra matrice e particelle rinforzanti [18].

PROCEDURE SPERIMENTALI

Per la matrice metallica dei compositi prodotti in questo lavoro è stato utilizzato un acciaio per lavorazioni a caldo

Materiale	C	Mo	Cr	V	Mn	Si	O	N	Fe	B	Ti
AISI H13	0.41	1.6	5.1	1.1	0.35	0.90	0.0105	0.0383	bilancio	-	-
TiC	19.2	-	-	-	-	-	0.5	0.1	0.0440	-	bilancio
TiN	0.02	-	-	-	-	-	0.4	22.1	0.1630	-	bilancio
TiB ₂	0.03	-	-	-	-	-	0.4	0.15	0.025	33.2	bilancio

Tab. 1 - Composizione chimica dell'acciaio AISI H13 e dei composti TiC, TiN e TiB2 (% in peso)

Tab. 1 - Chemical composition of AISI H13 steel and of TiC, TiN and TiB2 powders (weight %)

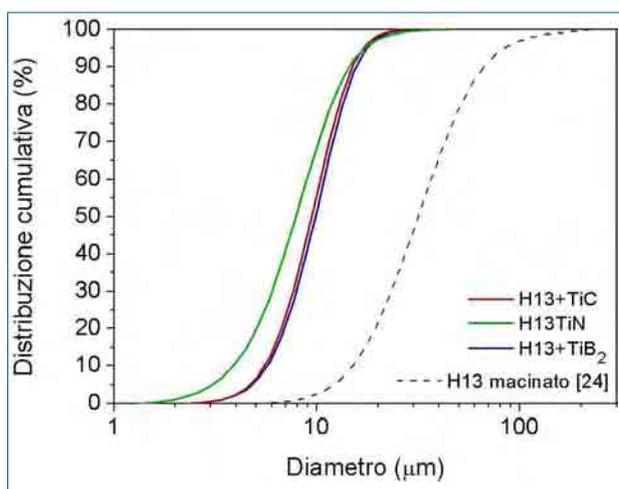


Fig. 2 - Curve cumulative della distribuzione granulometrica delle polveri composite

Fig. 2 - Cumulative curves of the particles size distribution of the composite powders

da polveri di grado AISI H13. La polvere di acciaio, prodotta per atomizzazione in gas, ha morfologia sferica, con il 94% delle particelle con diametro inferiore a 350μm e una dimensione media di 100μm (Fig. 1a), e la sua composizione chimica è riportata in Tab. 1. Come particelle di rinforzo sono stati selezionati il carburo di titanio (TiC), il nitruro di titanio (TiN) e il diboruro di titanio (TiB₂). La composizione delle tre polveri ceramiche è riportata in Tab. 1. Le polveri ceramiche hanno diversa dimensione e morfologia (Fig. 1b-c-d). La polvere di TiB₂ è la più grossolana, ha un diametro medio di 11.99μm e la maggior parte delle particelle presentano forma prismatica a base esagonale. Le polveri di TiC e TiN sono più fini e irregolari e hanno una dimensione media di 1.3μm e 3.6μm rispettivamente.

Le polveri di composito sono state prodotte per alligazione meccanica. La frazione volumetrica della fase di rinforzo è stata fissata pari a 0.2 per tutti e tre i composti, denominati H13+TiC, H13+TiN e H13+TiB₂ rispettivamente. La polvere di acciaio e quella di ceramica sono state mescolate a secco per 20min in un miscelatore "Turbula®". La macinazione meccanica delle mescole di polvere è stata eseguita in vuoto in un mulino planetario con una velocità di rotazione pari a 450rpm. Sono state utilizzate sfere di acciaio 100Cr6 (63HRC) di diametro 10mm ed il BPR (Ball to Powder Ratio, rapporto tra la massa delle sfere e quella della polvere) è stato fissato a 10:1.5. Per evitare un eccessivo surriscaldamento, sono stati impostati cicli di macinazione composti da 2 minuti di macinazione alternati a 9 minuti di pausa, per un tempo effettivo di macinazione pari a 200 minuti. La distribuzione granulometrica delle tre polveri composite è stata misurata tramite un granulometro laser.

Le tre polveri composite sono state consolidate nell'impianto DR. SINTER® SPS1050. Sono stati sinterizzati dischi di diametro 20mm e altezza 5mm utilizzando uno stampo in grafite. I campioni sono stati sinterizzati a 1100°C per 1 minuto. La velocità di riscaldamento è stata impostata a

100°C/min e il carico uniassiale di 19kN, corrispondente a una pressione di 60MPa, è stato applicato alla temperatura di 600°C. Queste condizioni di sinterizzazione sono state scelte in accordo ai risultati di un precedente studio sulla sinterizzazione SPS di una polvere atomizzata di AISI H13 [20], solamente il tempo di mantenimento è stato ridotto a 1 minuto così da limitare la crescita della grana cristallina.

Sia sulle polveri che sui materiali sinterizzati sono state eseguite analisi diffrattometriche ai raggi-x (X-Ray Diffraction, XRD) utilizzando la radiazione α del Mo ($\lambda = 0.7093\text{nm}$). Gli spettri sono stati elaborati secondo il metodo Rietveld [21] utilizzando il software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [22].

La morfologia e la microstruttura delle tre polveri composite e la microstruttura dei campioni sinterizzati sono state osservate al microscopio a scansione elettronica (Scanning Electron Microscope, SEM).

La densità dei campioni sinterizzati è stata misurata sfruttando il principio di Archimede. Per il calcolo della densità relativa sono stati utilizzati i valori di densità assoluta dei compositi ricavati tramite la regola lineare delle miscele ($\rho_{MCC} = 0.8 \cdot \rho_{H13} + 0.2 \cdot \rho_{ceramico}$), assumendo come densità teorica dell'AISI H13, del TiC, del TiN e del TiB₂ i valori di letteratura 7.76g/cm³, 4.94g/cm³, 5.21g/cm³ e 4.38g/cm³ rispettivamente. Le densità assolute risultano quindi essere 7.20g/cm³ per il composito H13+TiC, 7.25g/cm³ per l'H13+TiN e 7.08g/cm³ per l'H13+TiB₂. La durezza HV10 dei materiali sinterizzati è stata misurata secondo le indicazioni della normativa ASTM E92-08 [23]. La microdurezza HV_{0.05} delle differenti fasi dei sinterizzati è stata misurata applicando 0.5N per 10 secondi.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La distribuzione granulometrica delle polveri composite è riportata in Fig. 2. Dopo MA la dimensione media delle particelle si riduce sensibilmente al di sotto dei 10μm in tutti e tre i sistemi studiati (9.83μm per l'H13+TiB₂, 9.42μm per l'H13+TiC e 7.86μm per l'H13+TiN). Le polveri con TiC e TiB₂ presentano una granulometria pressoché identica, indicando che questi due composti ceramici agiscono in maniera simile sull'affinamento della dimensione delle particelle di polvere metallica. La curva granulometrica della polvere H13+TiN risulta invece spostata verso sinistra indicando il maggior grado di affinamento indotto dal nitruro. In un lavoro precedente [24], utilizzando gli stessi parametri di processo, è stata macinata la sola polvere di acciaio AISI H13 e la rispettiva curva granulometrica è presentata per confronto in Fig. 2 (curva tratteggiata). È possibile osservare che nel caso del solo acciaio la curva granulometrica è spostata verso destra (la dimensione media delle particelle è circa 30μm) confermando l'effetto benefico della presenza di una fase dura e fragile sull'affinamento della polvere macinata [25].

La Fig. 3 mostra le immagini SEM della morfologia e della microstruttura delle polveri composite. Tutte e tre le polveri hanno una forma tendenzialmente equiassica ed una superficie molto irregolare. Questo tipo di morfologia

gia è tipico degli stadi di macinazione in cui il fenomeno di frammentazione prevale su quello di saldatura a freddo [26-27]. Le immagini delle microstrutture confermano che il processo di MA consente di ottenere una fine distribuzione delle particelle dure (Fig. 3d-e-f). Inoltre la macinazione causa anche una notevole diminuzione della dimensione delle particelle dure. Le particelle di TiB_2 , che inizialmente erano le più grandi, dopo macinazione presentano una dimensione massima di $2\mu m$ e sono quindi ancora facilmente distinguibili (Fig. 3f), mentre quelle di TiC e TiN, originariamente più piccole, diventano talmente fini da risultare difficilmente risolvibili al SEM. L'analisi della microstruttura mette anche in evidenza la presenza di zone costituite da solo acciaio, in cui le particelle dure non sono state disperse. Queste aree mostrano una struttura a lamelle, caratteristica dei primi stadi della macinazione, costituita dall'allungamento e deformazione della microstruttura dendritica di solidificazione della polvere atomizzata [24, 27-28]. Questa distribuzione non uniforme delle particelle rinforzanti indica che il processo di macinazione non è ancora completamente ottimizzato. Probabilmente il tempo di macinazione scelto è troppo breve. In letteratura per sistemi simili viene riportata l'esistenza di un tempo di macinazione ottimale che consente di ottenere il massimo affinamento della polvere e una distribuzione fine e omogenea delle particelle di rinforzo [7, 16].

Gli spettri XRD delle polveri composite sono mostrati in Fig. 4. In tutti e tre i casi sono presenti solo i segnali del Fe- α e del rispettivo composto ceramico. Analisi XRD precedenti sulla polvere atomizzata avevano evidenziato la presenza nella polvere iniziale di ferrite (Fe- α) e austenite residua (Fe- γ) [20, 24]. Durante macinazione si assiste alla

trasformazione martensitica indotta da sforzo della austenite [18, 29] e di conseguenza i picchi dell'austenite non sono presenti in nessuno degli spettri delle polveri macinate. L'analisi quantitativa conferma che la fase di rinforzo costituisce il 20% vol del composito, in particolare è stato calcolato 22.3% vol per il TiC, il 23.7% vol per il TiN e il 22.3% vol per il TiB_2 .

Durante SPS le tre polveri mostrano una differente capacità di densificazione e i rispettivi valori di densità sono riportati in Tab. 2. Dai dati di densità relativa si ricava che solo il campione con il TiB_2 riesce a raggiungere quasi densità completa (densità relativa di 99.24%). I compositi con TiC e TiN risultano invece essere molto porosi, con una densità relativa pari rispettivamente a 91.58% e 87.86%.

L'osservazione al SEM della microstruttura dei campioni sinterizzati conferma i dati di densità, evidenziando l'assenza di porosità nell'H13+ TiB_2 (Fig. 5c) e la presenza al contrario di grossi pori nei campioni di H13+TiC e H13+TiN (Fig. 5a-b). L'analisi al SEM inoltre mostra che per tutti e tre i materiali la microstruttura è fortemente disomogenea. In particolare è possibile individuare due differenti fasi: una matrice composita (aree più scure) in cui sono disperse grosse particelle di acciaio (zone più chiare). L'analisi EDXS conferma che le zone chiare sono composte da solo acciaio. Le aree più scure sono invece costituite da acciaio con una fine distribuzione di particelle dure. Come detto in precedenza, questa microstruttura disomogenea è il risultato di un processo di macinazione non ottimizzato. Anche per i materiali sinterizzati, come per le polveri composite, nel caso dell'H13+ TiB_2 è possibile individuare le particelle di TiB_2 (particelle spigolose e scure in Fig. 5c), mentre nell'H13+TiC e nell'H13+TiN è difficile vedere le

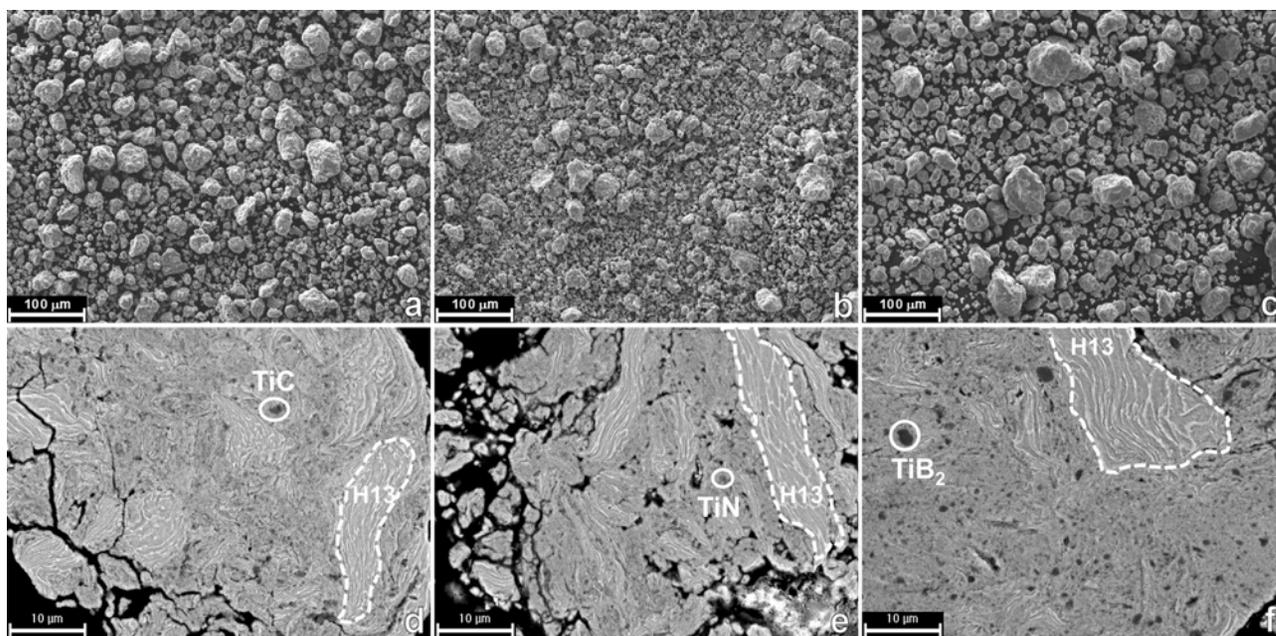


Fig. 3 - Immagini al SEM della morfologia e microstruttura delle polveri di composito H13+TiC (a-d), H13+TiN (b-e) e H13+TiB2 (c-f).

Fig. 3 - SEM images of the morphology and microstructure of the composite powders H13+TiC (a-d), H13+TiN (b-e) and H13+TiB2 (c-f).

	Densità assoluta (g/cm ³)	Densità relativa (%)
H 13 + TiC	6.59	91.58
H 13 + TiN	6.37	87.86
H 13 + TiB ₂	7.03	99.24

Tab. 2 - Densità dei campioni sinterizzati

Tab. 2 - Density of sintered samples

single particelle a causa delle loro ridotte dimensioni. La Fig. 6 mostra gli spettri XRD dei campioni sinterizzati. I materiali H13+TiC e H13+TiN presentano uno spettro molto simile, in cui sono presenti i picchi della fase Fe- α , della fase Fe- γ e del composto ceramico. Confrontando questi spettri con quelli delle rispettive polveri composite (Fig. 4a-b) si osserva soprattutto la comparsa dei segnali della fase Fe- γ . Questo perché sinterizzando a 1100°C si porta il materiale in campo austenitico e successivamente la fase di raffreddamento avviene ad una velocità tale da non consentire la completa trasformazione dell'austenite in ferrite. Pertanto nel composito si rileva la presenza di austenite residua, quantificata nel 4.0% vol per l'H13+TiC e nel 5.6% vol per l'H13+TiN. Le quantità delle due fasi ceramiche, nei limiti dell'errore nel calcolo eseguito con il metodo Rietveld, sono le stesse di quelle riscontrate nelle polveri. Questo risultato in combinazione all'assenza dei segnali di nuovi composti chimici indicano la completa assenza di reazioni chimiche tra matrice e particelle di rinforzo, confermando la stabilità di TiC e TiN nell'acciaio [2, 6, 8, 10-11, 17]. Nel caso dell'H13+TiB₂ (Fig. 6c) lo spettro risulta essere più complesso. Si osserva la presenza della sola fase Fe- α per l'acciaio. Per quanto riguarda la componente ceramica, oltre ai segnali del TiB₂, si osservano i picchi relativi ai composti TiC, Fe₂B e ossidi. L'analisi quantitativa rivela la seguente composizione (% vol): 68.3% Fe- α , 15.9% TiB₂, 4.0% TiC, 9.3% Fe₂B e 2.5% di ossidi. La presenza di queste nuove fasi indica che durante sinterizzazione acciaio e TiB₂ reagiscono tra loro, portando alla formazione di TiC e Fe₂B. La sintesi del TiC consuma il carbonio che nell'acciaio AISI H 13 normalmente dovrebbe trovarsi in soluzione solida. Questo porta un ampliamento della zona di

stabilità della fase ferritica e spiega l'assenza di austenite residua nel sinterizzato. Infatti al diminuire del contenuto di carbonio in soluzione l'austenite diventa meno stabile e quindi la trasformazione in ferrite è favorita. La formazione di Fe₂B è considerata particolarmente dannosa perché la presenza di questo composto fragile e relativamente tenero va a discapito della resistenza ad usura causando un aumento del tasso di usura [5]. Alcuni autori [2, 8] dichiarano che non si ha la formazione di Fe₂B nei sistemi Fe-TiB₂ e che il TiB₂ può essere stabilizzato ulteriormente se aggiunto in combinazione con TiC. Altri autori [5, 10, 30] hanno dimostrato che la presenza di carbonio è responsabile della destabilizzazione del TiB₂.

La durezza dei campioni sinterizzati è presentata in Tab. 3. Il campione rinforzato con il TiC risulta essere il più duro mentre quello con il TiN è il più tenero. I valori misurati sono determinati dalla durezza dei singoli costituenti microstrutturali e dalla porosità. Si può osservare che i due campioni meno densi, ovvero l'H13+TiC e l'H13+TiN, hanno la maggior dispersione di dati a causa della presenza della porosità. I valori di microdurezza delle aree composite (Tab. 3) evidenziano che l'H13+TiC risulta essere il materiale più duro (1098HV_{0.05}), l'H13+TiB₂ il più tenero (690HV_{0.05}). Considerando la microdurezza delle aree non rinforzate, costituite dalla matrice di acciaio, il campione H13+TiB₂ presenta valori molto inferiori a quelli delle corrispondenti aree dei campioni H13+TiC e H13+TiN. Nel campione H13+TiB₂ queste aree presentano una microdurezza in linea con i dati caratteristici della ferrite confermando l'impovertimento di carbonio della matrice ferrosa a causa della reazione con il TiB₂. Negli altri due campioni le aree di acciaio presentano microdurezza decisamente più

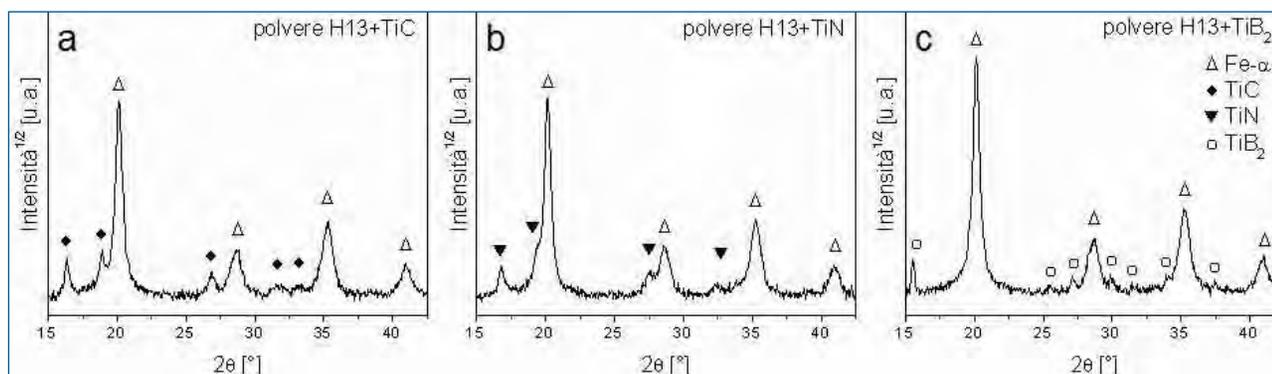


Fig. 4 - Spettri XRD delle polveri di composito H13+TiC (a), H13+TiN (b) e H13+TiB2 (c)

Fig. 4 - XRD spectra of the composite powders H13+TiC (a), H13+TiN (b) and H13+TiB2 (c)

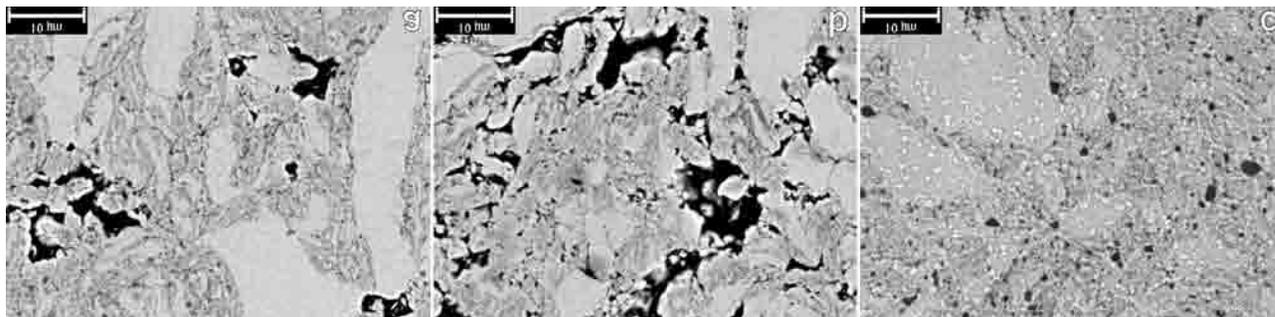


Fig. 5 - Immagini al SEM della microstruttura dei compositi sinterizzati H13+TiC (a), H13+TiN (b) e H13+TiB2 (c)

Fig. 5 - SEM images of the microstructure of the sintered composites H13+TiC (a), H13+TiN (b) and H13+TiB2 (c)

elevata, compatibile con una struttura martensitica. Sulla base della microdurezza ci si potrebbero attendere i valori più bassi di durezza per il campione H13+TiB₂, fatto che non si verifica per la minor porosità di questo campione. Si ritiene che la presenza delle aree ferritiche relativamente tenere risulti benefica per la densificazione di materiali che in seguito a macinazione meccanica risultano particolarmente duri e poco deformabili. La durezza relativamente bassa di campioni H13+TiC e H13+TiN in relazione a quelli di microdurezza si giustifica con la minor densità derivante da polveri meno comprimibili [20, 31].

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati prodotti e caratterizzati tre differenti compositi a matrice metallica prodotti per alligazione meccanica e successiva sinterizzazione Spark Plasma. Per la matrice metallica, in tutti e tre i compositi, è stato utilizzato un acciaio per lavorazioni a caldo AISI H13 rinforzato rispettivamente con il 20% vol di TiC, TiN e TiB₂. La presenza della componente ceramica durante macinazione causa un notevole affinamento della dimensione delle particelle di polvere, circa tre volte maggiore rispetto a quanto si ottiene per l'acciaio macinato da solo. Il MA produce una fine dispersione delle particelle di rinforzo, ma la microstruttura delle polveri presenta ancora delle zone di acciaio privo di particelle ceramiche. Queste disomogeneità possono essere ridotte modificando i parametri di macinazione, soprattutto il tempo di macinazione.

Durante sinterizzazione il TiB₂ reagisce con la matrice decomponendosi in TiC e Fe₂B. Questa reazione consuma il carbonio normalmente presente in soluzione solida nell'acciaio favorendo la formazione di aree di ferrite. Grazie alla loro bassa durezza queste aree di ferrite sono facilmente deformabili dalla pressione applicata durante sinterizzazione e risultano benefiche per la completa densificazione del materiale composito.

TiC e TiN sono poco affini alla matrice e quindi non danno luogo a reazioni chimiche. In questo caso i campioni sinterizzati sono costituiti da zone di materiale composito e aree di acciaio con microstruttura martensitica. Entrambi questi costituenti sono molto duri e poco comprimibili, pertanto la densificazione di questi due composti risulta essere fortemente inibita.

Per evitare i problemi legati alla decomposizione del TiB₂ durante sinterizzazione si può seguire la via alternativa della precipitazione in situ delle particelle di rinforzo, attualmente in corso di studio. Partendo dal MA delle polveri elementari di Fe, Ti e B₄C si possono far precipitare TiC e TiB₂ durante il riscaldamento in sinterizzazione evitando la formazione di Fe₂B.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il professor S. Maschio, Dipartimento di Chimica, Fisica e Ambiente dell'Università di Udine, per le misure di distribuzione granulometrica tramite diffrazione laser.

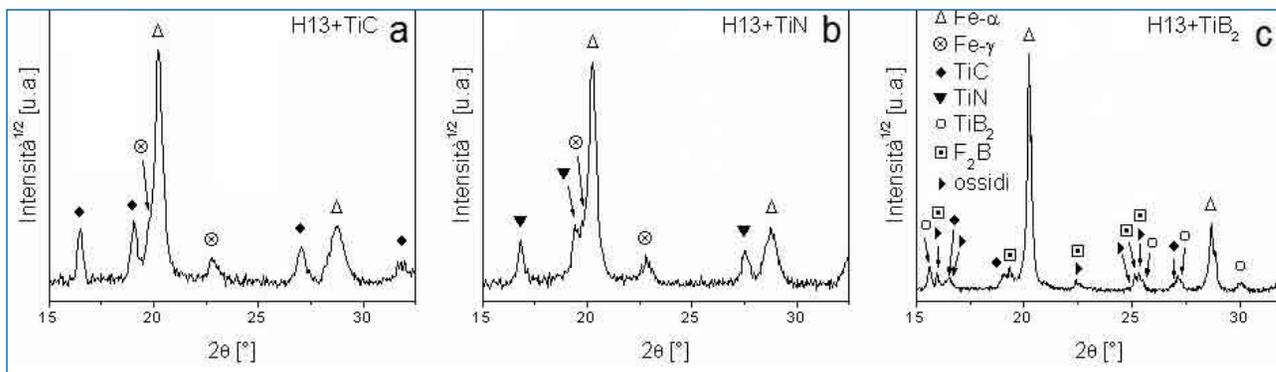


Fig. 6 - Spettri XRD dei sinterizzati H13+TiC (a), H13+TiN (b) e H13+TiB2 (c)

Fig. 6 - XRD spectra of the sintered H13+TiC (a), H13+TiN (b) and H13+TiB2 (c)

	Durezza	Microdurezza (HV _{0.05})	
	(HV10)	Aree composite	Aree solo acciaio
H 13 + TiC	533 ± 23	1097.9 ± 43.3	719.4 ± 8.3
H 13 + TiN	384 ± 19	961.4 ± 46.7	648.4 ± 39.5
H 13 + TiB ₂	459 ± 7	689.7 ± 55.1	268.0 ± 6.5

Tab. 3 - Durezza (HV10) e micro durezza (HV0.05) dei campioni sinterizzati

Tab. 3 - Hardness (HV10) and microhardness (HV0.05) of the sintered samples

BIBLIOGRAFIA

[1] E. Pagounis, V.K. Lindroos, "Development and performance of new hard and wear-resistant engineering materials", *J. Mater. Eng. Perform.* 6 (1997) 749-756.

[2] F. Akhtar, "Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB₂ and TiC reinforced steel matrix composites", *J. Alloys Comp.* 459 (2008) 491-497.

[3] S.C. Tjong, K.C. Lau, "Properties and abrasive wear of TiB₂/Al-4%Cu composites produced by hot isostatic pressing", *Comp. Sci. Techn.* 59 (1999) 2005-2013.

[4] H. Berns, "Comparison of wear resistant MMC and white cast iron", *Wear* 254 (2003) 47-54.

[5] C.C. Degnan, P.H. Shipway, "A comparison of the reciprocating sliding wear behaviour of steel based metal matrix composites processed from self-propagating high-temperature synthesised Fe-TiC and Fe-TiB₂ masteralloys", *Wear* 252 (2002) 832-841.

[6] E. Pagounis, V.K. Lindroos, "Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites", *Mater. Sci. Eng.* A246 (1998) 221-234.

[7] R. Angers, M.R. Krishnadev, R. Tremblay, J.-F. Corriveau, D. Dubé, "Characterization of SiCp/2024 aluminum alloy composites prepared by mechanical processing in a low energy ball mill", *Mater. Sci. Eng.* A262 (1999) 9-15.

[8] A. Farid, S. Guo, F. Cui, P. Feng, T. Lin, "TiB₂ and TiC stainless steel matrix composites", *Mater. Let.* 61 (2007) 189-191.

[9] S.C. Tjong, K.C. Lau, "Sliding wear of stainless steel matrix composite reinforced with TiB₂ particles", *Mater. Let.* 41 (1999) 153-158.

[10] B. Li, Y. Liu, J. Li, H. Cao, L. He, "Effect of sintering process on the microstructures and properties of in situ TiB₂-TiC reinforced steel matrix composites produced by spark plasma sintering", *J. Mater. Proces. Technol.* 210 (2010) 91-95.

[11] Y.-P. Ma, X.-L. Li, C.-H. Wang, L. Lu, "Microstructure and impact wear resistance of TiN reinforced high manganese steel matrix", *Int. J. Iron Steel Res.* 17 (2012) 60-65.

[12] B. Rajasekaran, G. Mauer, R. Vaßen, A. Röttger, S. Weber, W. Theisen, "Development of cold work tool steel based-MMC coating using HVOF spraying and its HIP densification behaviour", *Surf. Coatings. Technol.* 204 (2010) 3858-3863.

[13] K. Lemster, T. Graule, T. Minghetti, C. Schelle, J. Kuebler, "Mechanical and machining properties of X38CrMoV5-1/Al₂O₃ metal matrix composites and components", *Mater. Sci. Eng.* A 420 (2006) 296-305.

[14] J.D. Bolton, A.J. Gant, "Fracture in ceramic-reinforced metal matrix composites based on high-speed steel", *J. Mater. Sci* 33 (1998) 939-953.

[15] M.M. Oliveira, J.D. Bolton, "High-speed steels: increasing wear resistance by adding ceramic particles", *J. Mater. Proces. Technol.* 92-93 (1999) 15-20.

[16] Z.Y. Liu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, "Mechanical alloying of TiC/M2 high speed steel composite powders and sintering investigation", *Mater. Sci. Eng.* A311 (2001) 13-21.

[17] B. Du, S.R. Paital, N.B. Dahotre, "Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB₂-TiC reinforced composite coating on steel", *Scrip. Mater.* 59 (2008) 1147-1150.

[18] H. Zoz, K.Ameyama, S. Umekawa, H. Ren, D.V. Jaramillo, "The millers' tale: high-speed steel made harder by attrition", *Metal Powder Report* 58 (2003) 18-29.

[19] L. Dai, Y. Liu, Z. Dong, "Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing", *Powder Technol.* 217 (2012) 281-287.

[20] M. Pellizzari, A. Fedrizzi, M. Zadra, "Influence of processing parameters and particle size on the properties of hot work and high speed tool steels by spark plasma sintering", *Mater. Des.* 32 (2011) 1796-1805.

[21] H.M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71.

[22] <http://www.ing.unitn.it/~maud/> (last access august 2012).

[23] ASTM E92-82 (Reapproved 2003), Standard test method for vickers hardness of metallic materials.

[24] A. Fedrizzi, M. Pellizzari, M. Zadra, "Spark Plasma Sintering of mechanically milled hot work tool steel powder", *Proc. Eur. Powder Metall. Cong. & Exhib. - EUROPM2011, Spain* (2011) vol. 1, pp.165-170.

[25] I. Bailon-Poujol, J.-P. Bailon, G. L'Espérance, "Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications", *Powder Technol.* 210 (2011) 267-272.

[26] D. Maurice, T.H. Courtney, "Modeling of mechanical alloying: part I. Deformation, coalescence and fragmentation mechanism", *Metall. Mater. Transact.* A25 (1994) 147-158.

[27] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.

[28] C. Çetinkaya, T. Findik, S. Özbilen, "An investigation into the effect of experimental parameters on powder grain size of the mechanically milled 17-4 PH stainless steel powders", *Mater. Des.* 28 (2007) 773-782.

[29] F. Delogu, "A few details of the austenitic to martensitic phase transformation in 304 stainless steel powders under mechanical processing", *Acta Mater.* 59 (2011) 2069-2074.

[30] L. Sigl, K. Schwetz, "TiB₂-based cermet borides: a new generation of hardmetals", *PIM* 23 (1991) 221-224.

[31] J. Luo, R. Stevens, "Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics", *Ceram. Int.* 25 (1999) 281-286.

Production of a particle reinforced hot work tool steel by mechanical alloying

Keywords: steel, composite materials, powder metallurgy

Metal matrix composites (MMC) combine high hardness, good toughness and offer the opportunity to tailor their properties by properly selecting the composition, volume fraction and size of reinforcing particles. MMCs based on hot work tool steel (HWTS) have been scarcely investigated so far. In this work the production of a particle reinforced HWTS is considered. Three different reinforcing compounds were selected: Titanium carbide (TiC), Titanium nitride (TiN) and Titanium diboride (TiB_2). All these ceramics are promising for high temperature applications since they all show high thermal stability. The composite powders were produced by mechanical alloying. This process reduces the powder particle size, it strongly refines the microstructure and it allows the reinforcing particles to be finely dispersed. All these factors improve sintering and the material properties. The composite powders were sintered by Spark Plasma sintering. This technique applies an uniaxial pressure and a pulsed continuous current to the powders assuring high heating rate and improved sintering. These features help to preserve the fine microstructure produced during milling and to inhibit the eventual interactions between the metal matrix and the ceramic particles. The 20%_{vol}- TiB_2 composite shows the best densification reaching near full density (99.24%). The X-rays diffractometric analysis on this sintered material highlights the formation of secondary component, such as Fe_2B and TiC, confirming the occurrence of reaction between the metallic matrix and the TiB_2 during sintering. This reaction causes a carbon depletion in the steel matrix which results in the stabilization of ferrite and the inhibition of the expected martensite formation. Therefore, this composite shows lower microhardness than the other two MMCs. A good chemical stability was observed for both 20%_{vol}-TiC and the 20%_{vol}-TiN MMCs which do not show the formation of any parasitic phases. These two MMCs are thus characterized by high microhardness but their bulk hardness suffers for the presence of a high porosity due to poor densification. Investigations are ongoing to improve densification acting on SPS parameters and the composite microstructure. On the other hand, in situ precipitation of TiB_2 is under evaluation as a possible method to avoid the decomposition of this compound during sintering.