

SINTESI E SIMULTANEA DENSIFICAZIONE DI INTERMETALLICI MEDIANTE SINTERIZZAZIONE IN CORRENTE PULSATA

Roberto Orrù, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Clara Musa, Alberto Cincotti e Giacomo Cao

Sono state evidenziate alcune delle più recenti applicazioni in campo metallurgico della sinterizzazione attivata mediante corrente elettrica pulsata, SCP, meglio nota con l'acronimo inglese SPS ("Spark Plasma Sintering"). In particolare l'attenzione è stata focalizzata sull'impiego di tale tecnica per la sintesi e simultanea densificazione dei sistemi intermetallici NiTi e NbAl₃ a partire da polveri dei metalli elementari. Nel caso della lega equiatomica NiTi, è stato dimostrato che, attraverso un processo ad un solo stadio, la tecnica SCP consente l'ottenimento di un prodotto finale già caratterizzato da un elevato grado di purezza (5.8-7.2 mol% di NiTi₂) ed una elevata densità relativa (99%), più rapidamente (20 min) rispetto ai tempi richiesti dai processi convenzionali della metallurgia delle polveri. Sono state inoltre analizzate le potenzialità della combinazione di tecniche di attivazione meccanica con il processo SCP. Attraverso una opportuna analisi dell'effetto dei principali parametri operativi di entrambe le tecniche è stato possibile l'ottenimento di un prodotto NbAl₃ puro e caratterizzato da densità molto elevate (97.5 ± 2.5% rispetto a quella teorica).

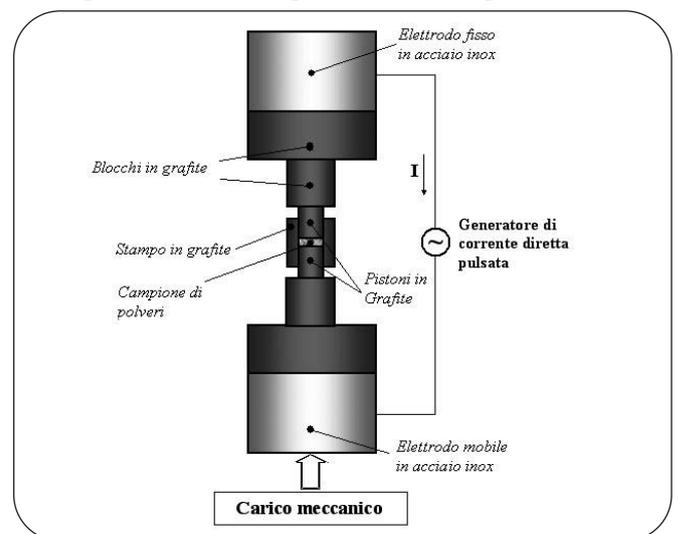
PAROLE CHIAVE: sinterizzazione, corrente pulsata, sintesi, densificazione, intermetallici, NiTi, NbAl₃

INTRODUZIONE

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

Come mostrato in Fig. 1, la tecnica consiste essenzialmente nella simultanea applicazione di una corrente pulsata e di un carico meccanico uniaassiale ad un pezzo pressato di polveri. A seconda della conducibilità elettrica del pezzo pressato da sottoporre al processo di sinterizzazio-

ne rispetto a quella dello stampo che lo contiene, la corrente elettrica può attraversare direttamente le polveri e/o lo stampo. Oltre a consentire un rapido riscaldamento del campione per effetto Joule, si ritiene che gli elevati valori della corrente pulsata applicati possano generare un plasma tra i vuoti interparticellari, consentendo in tal modo la rimozione di strati superficiali di ossidi che possono rallentare il processo di sinterizzazio-



▲
Fig. 1

Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura SCP.
Schematic representation of the SPS apparatus.

Roberto Orrù^{1,2,3}, Roberta Licheri^{2,3}, Antonio Mario Locci^{1,2},
Clara Musa¹, Alberto Cincotti^{1,2} e Giacomo Cao^{1,2,3}

⁽¹⁾ Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari, Piazza d'Armi, 09123 Cagliari

⁽²⁾ Centro LINCE del Consorzio INSTM, c/o Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali, Università di Cagliari, Piazza d'Armi, 09123 Cagliari

⁽³⁾ PROMEA Scarl, c/o Dipartimento di Fisica, Cittadella Universitaria di Monserrato, S.S. 554 bivio per Sestu, 09042 Monserrato (CA)

CATEGORIA	SISTEMI	Riferimenti Bibliografi
Metalli puri	Al	[2]
	Cu	[3]
	Ti	[4]
	Metalli delle terre rare (Nd, Sm, Gd, Tb)	[5]
Intermetallici e leghe	Fe-Al	[6]
	Ti-Al	[7]
	Ni-Al	[8]
	Nb-Al	[9, 10]
	Zr-Al	[11]
	Hf-Al	[12]
	Mg-Al	[13]
	Co-Al	[14]
	Co-Ti	[15]
	Ti-Ni	[16, 17]
	Ni-Mo	[18]
	Fe-Pt	[19]
	Ti-Nb, Ti-Ta	[20]
	Ti-Pt	[21]
	Al-Mn-Ti	[22]
	Al-Cu-Fe	[23]
	Co-Fe-Ti	[24]
	Co-Cr-Mo	[25]
	Co-Ti-W	[26]
	Cu-Zn-Al	[27]
	Ti-Al-V	[28]
	Ni-Mn-Ga	[29]
	Al+12.5 at.% M)3Zr (M=Cu, Mn)	[30]
	Fe-Cu-Ni-Mo	[31]
	Ti-Zr-Ni-Cu	[32]
	Al-Si-Fe-X (X=Cu, Mg, Zr)	[33]
Al-Cu-Mg-Fe-Ni-Sc	[34]	
Compositi metallo-ceramici	Ti(C,N)-cermets	[35]
	TiC-Ni	[36]
	TiC-Cu	[37]
	TiC-Ti, TiC-Ti-Mo	[38]
	NbC-Co	[39]
	WC-Co	[40, 41]
	WC-Ni	[42]
	Nb5Si3-Nb	[43]
	TiB-Ti	[44]
	SiC-Al	[45]
	TiB ₂ -Ni	[46]
	TiB ₂ -Fe-Al	[47]
	TiB ₂ -Cu; ZrB ₂ -Cu	[48]
	Al ₂ O ₃ -NiAl	[49]

Tab. 1

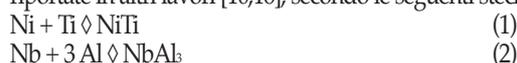
Esempi di prodotti di interesse nel settore metallurgico ottenuti mediante SCP.

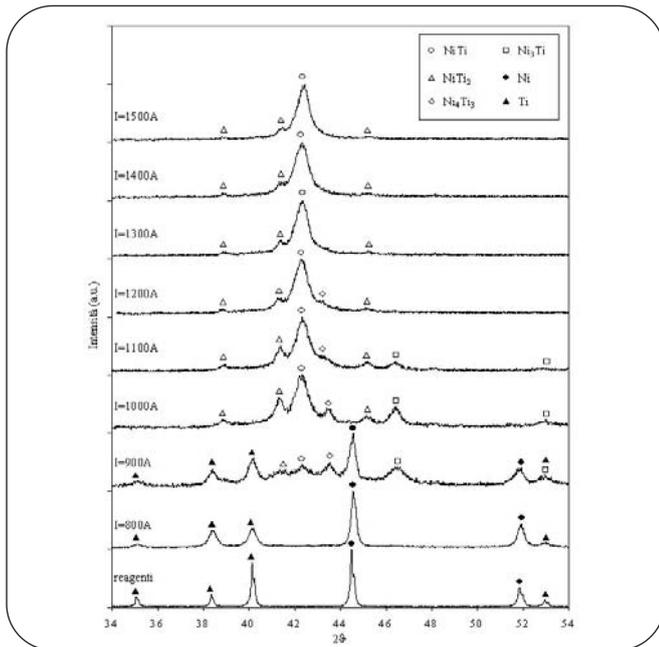
Examples of products of interest in metallurgical field obtained by SPS.

zazione. È stato ipotizzato inoltre che la presenza della corrente faciliti i fenomeni di trasporto materiale per effetto dell'elettromigrazione, accelerando in tal modo la sinterizzazione e la formazione delle fasi desiderate. La tecnica SCP è stata utilizzata con successo per l'ottenimento di svariati materiali di interesse anche nel settore metallurgico. A titolo di esempio, in Tab. 1 sono riportati alcuni dei prodotti realizzati recentemente via SCP in questo ambito [2-49]. Essi riguardano metalli puri, intermetallici e altre leghe metalliche, e compositi metallo-ceramici. In particolare, nel caso di metalli puri il ricorso alla tecnica SCP ha consentito, per esempio nel caso dell'alluminio [2] il mantenimento della nanostruttura presente nelle polveri di partenza oppure, nel caso del titanio [4], l'ottenimento di prodotti caratterizzati dal desiderato grado di porosità, particolarmente interessanti nel settore biomedico. Per quanto concerne l'ottenimento mediante SCP di intermetallici e altre leghe, come pure di compositi metallo-ceramici, si fa ricorso, nella maggior parte dei casi, a processi di sola sinterizzazione che utilizzano polveri del sistema di interesse precedentemente sintetizzate. Tuttavia, talvolta il materiale desiderato può essere prodotto attraverso sintesi e simultanea sinterizzazione in un unico stadio di processo. Quest'ultimo approccio, che si ritiene particolarmente efficace ed efficiente in termini sia di purezza del prodotto desiderato sia di risparmio energetico, è stato adottato nell'ambito del gruppo di ricerca operante nell'Ateneo cagliaritano per la sintesi e simultanea densificazione di una vasta gamma di materiali, quali MoSi₂, TiC-TiB₂, WC-Co, MgB₂, ZrB₂-SiC, ZrB₂-SiC-ZrC, NiTi e NbAl₃, che risultano particolarmente adatti in diversi settori applicativi. Nel presente lavoro, si riportano alcuni dei principali risultati ottenuti utilizzando la tecnica SCP per la sintesi e simultanea densificazione dei sistemi intermetallici NiTi e NbAl₃. Nello specifico, la lega NiTi è la più importante e diffusa tra quelle a memoria di forma. Scoperta nel 1961 presso il Naval Ordnance Laboratory di White Oak in Maryland ad opera di W.F. Buehler [50] e commercialmente nota con il nome di "Nitinol", tale lega possiede ottime proprietà sia di memoria di forma che di superelasticità e presenta inoltre buone proprietà elettriche e meccaniche, e notevole resistenza a fatica e a corrosione. D'altro canto, gli alluminuri di niobio sono considerati candidati ottimali per applicazioni strutturali le cui temperature di esercizio siano superiori a quelle consentite dalle convenzionali superleghe a base di nickel [51].

Parte Sperimentale

L'apparecchiatura SPS 515S (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd), i cui dettagli sperimentali sono riportati in recenti lavori [40], consente di combinare una pressa uniaassiale da 50 kN con un generatore di corrente diretta pulsata (10 V, 1500 A, 300 Hz) che garantiscono rispettivamente il carico meccanico attraverso i pistoni agenti sullo stampo ed il passaggio della corrente attraverso il campione e lo stesso stampo in grafite (cfr. Fig. 1). Le polveri dei reagenti vengono dapprima miscelate e successivamente pressate a freddo all'interno dello stampo. Quest'ultimo viene quindi disposto dentro la camera di reazione dell'apparecchiatura SPS, che viene evacuata fino a 10 Pa. Successivamente viene applicato il carico attraverso i pistoni. La temperatura della superficie dello stampo, la corrente applicata, la tensione elettrica, il carico meccanico e lo spostamento verticale dell'elettrodo inferiore sono monitorati in tempo reale e registrati. Le miscele di partenza per l'ottenimento di NiTi e NbAl₃ sono preparate a partire dai reagenti in polvere, le cui caratteristiche sono riportate in altri lavori [10,16], secondo le seguenti stechiometrie:





▲
Fig. 2

Effetto dell'intensità di corrente (I) sulla composizione del prodotto finale durante la sintesi di NiTi mediante SCP. ($t_s = 20$ min, $T_i < 45$ μm , $Ni = 3-7$ μm).

Dependence of product composition on current level (I) during the synthesis of NiTi by SPS. ($t_s = 20$ min, T_i particle size < 45 μm , Ni particle size $3-7$ μm).

Mentre nel caso della reazione (1) il processo SCP è stato effettuato impiegando polveri elementari semplicemente miscelate negli opportuni rapporti stechiometrici, la sintesi dell'alluminuro di niobio secondo la reazione (2) è avvenuta a partire da polveri di alluminio e niobio opportunamente attivate per via meccanica mediante l'utilizzo di mulini a sfere ad alta energia. In particolare, al fine di ottimizzare il processo, il tempo di macinazione (t_m) è stato fatto variare nell'intervallo 0-35 h mentre il rapporto tra il peso delle sfere macinanti e quello delle polveri trattate è stato mantenuto pari ad 1.

Il processo SCP può essere condotto sia in controllo di corrente, basato sull'applicazione di una corrente costante per un determinato tempo, o in controllo di temperatura, in cui viene predefinito un desiderato ciclo termico a cui sottoporre il campione. Nello specifico, la prima opzione è stata adottata nel caso di NiTi mentre la sintesi di NbAl₃ è stata condotta in controllo di temperatura. Terminato il processo di sintesi e simultanea densificazione, il campione è lasciato raffreddare e quindi rimosso dallo stampo. La densità relativa del prodotto è determinata attraverso il metodo di Archimede.

L'identificazione delle fasi è condotta per via diffrattometrica (Philips PW 1830) utilizzando la radiazione Cu K α ($\lambda = 1.5405$ Å) e un filtro al Ni. Il contenuto delle fasi presenti nel prodotto finale è stato determinato a partire dagli spettri XRD impiegando la procedura di Rietveld [52]. La microstruttura del prodotto finale è esaminata attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM, Hitachi S4000).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il sistema NiTi

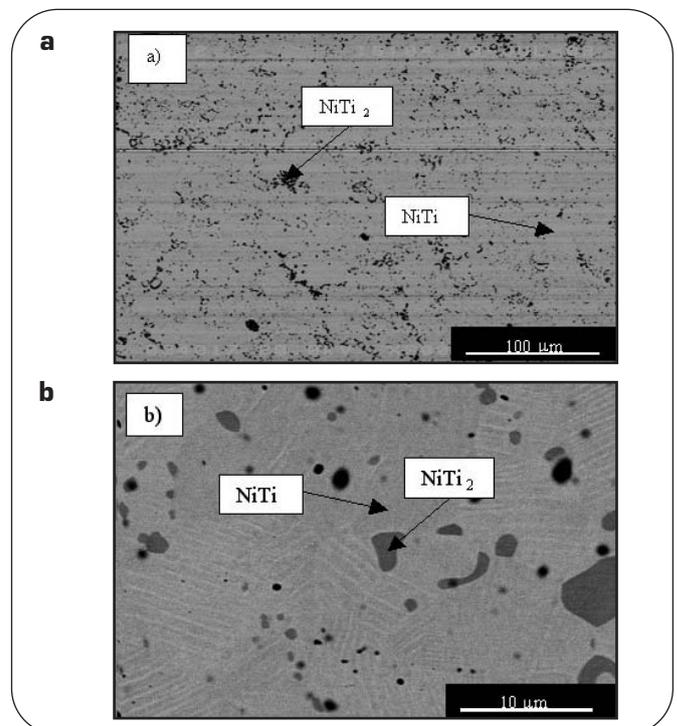
L'ottimizzazione del processo di sintesi di NiTi mediante SCP a partire da polveri di nickel e titanio è stata studiata esaminando l'effetto dell'intensità di corrente applicata (I), del tempo di sintesi (t_s) e delle dimensioni delle polveri di titanio e nickel, nei riguardi delle caratteristiche del

prodotto. In particolare, nel presente lavoro verranno illustrati i principali risultati riguardanti i primi due parametri operativi e si farà riferimento ai risultati ottenuti impiegando polveri di Ti e Ni aventi rispettivamente dimensioni minori di 45 μm e nell'intervallo 3-7 μm .

La Fig. 2 mostra la variazione della composizione del prodotto finale ottenuto mediante SCP utilizzando diversi livelli di corrente elettrica (I). In particolare, questi risultati sono stati ottenuti per un tempo di sintesi pari a 20 min. Si può vedere che per valori di $I=800$ A, nel diffrattogramma sono presenti solo i picchi relativi ai reagenti. Tuttavia, quando la corrente applicata viene aumentata a 900 A, ha luogo la formazione degli intermetallici NiTi, Ni₃Ti, NiTi₂ e della fase metastabile Ni₄Ti₃, sebbene siano ancora presenti Ni e Ti. Incrementando il livello di corrente a 1000 A, i picchi relativi ai reagenti spariscono e, corrispondentemente, l'intensità dei segnali di NiTi, Ni₃Ti e NiTi₂ nel prodotto finale aumentano mentre quella di Ni₄Ti₃ diminuisce leggermente. È importante notare come l'aumento della corrente da 900 A a 1000 A porti ad un prodotto in cui NiTi sia la fase preponderante.

Per livelli di corrente uguali o superiori a 1100 A, la quantità delle fasi secondarie indesiderate diminuisce all'aumentare dell'intensità di corrente applicata. In particolare, a $I=1200$ A l'intermetallico Ni₃Ti non è più rilevabile. Lo stesso accade per la fase metastabile Ni₄Ti₃ quando la corrente viene aumentata sino a un valore pari a 1300 A. Ulteriori aumenti della corrente applicata sino a un valore di 1500 A non hanno prodotto cambiamenti significativi nella composizione del prodotto finale. In quest'ultimo caso, il campione finale risulta costituito prevalentemente dalla fase desiderata NiTi con piccole quantità (5.7-7.8 mol%) dell'intermetallico stabile ricco in titanio, NiTi₂, e presenta una densità relativa pari a circa il 99% del valore teorico.

I risultati dell'analisi XRD sono in accordo con quelli derivanti dalle corrispondenti analisi SEM e EDS. A titolo di esempio, in Fig. 3 sono



▲
Fig. 3

Micrografie del prodotto finale ottenuto durante la sintesi di NiTi mediante SCP ($I=1500$ A, $t_s = 20$ min, polveri di Ti < 45 μm , polveri di Ni = 3-7 μm): a) (300x) e b) (3000x).
Micrographs of the product obtained during the synthesis of NiTi by SPS ($I=1500$ A, $t_s = 20$ min, T_i particle size < 45 μm , Ni particle size 3-7 μm): a) (300x) and b) (3000x).

mostrate due micrografie a diverso ingrandimento del prodotto ottenuto in corrispondenza di $I=1500$ A. Si nota come, unitamente alla fase principale NiTi, sia anche presente l'intermetallico NiTi₃.

L'effetto del tempo di sintesi sulla composizione del prodotto finale è mostrato nella Fig. 4 per il caso in cui viene applicata una corrente elettrica pari a 1200 A. È stato osservato che dopo aver fornito corrente per 5 min, i picchi relativi ai reagenti sono completamente scomparsi dal corrispondente diffrattogramma ai raggi X ed il prodotto risulta una miscela di diversi intermetallici (NiTi, Ni₃Ti, NiTi₂ e Ni₄Ti₃). Tuttavia, la quantità delle fasi secondarie formatesi durante il processo diminuisce progressivamente all'aumentare del tempo di sintesi. Più specificatamente, la presenza dell'intermetallico Ni₃Ti non è stata più rilevata nel prodotto finale in corrispondenza di un tempo di sintesi pari a 20 min, mentre gli intermetallici NiTi₂ e Ni₄Ti₃, sono ancora presenti nel prodotto finale, anche dopo l'applicazione della corrente elettrica per 40 min, sebbene il loro contenuto diminuisca gradualmente all'aumentare del tempo di sintesi. Tale comportamento è anche in questo caso confermato dall'analisi SEM e EDS [16].

Sulla base dei risultati ottenuti, si può affermare che l'ottenimento della lega equiatomica NiTi mediante SCP a partire da polveri di Ni e Ti è fortemente influenzato sia dall'intensità della corrente applicata sia dal tempo di sintesi. In particolare, il grado di conversione dei reagenti nella fase intermetallica desiderata NiTi cresce progressivamente all'aumentare della corrente applicata. Inoltre, l'effetto di questo parametro è molto più marcato nei primi stadi della reazione, cioè quando il grado di conversione non è ancora elevato, mentre diminuisce significativamente quando un alto grado di conversione è stato ormai raggiunto.

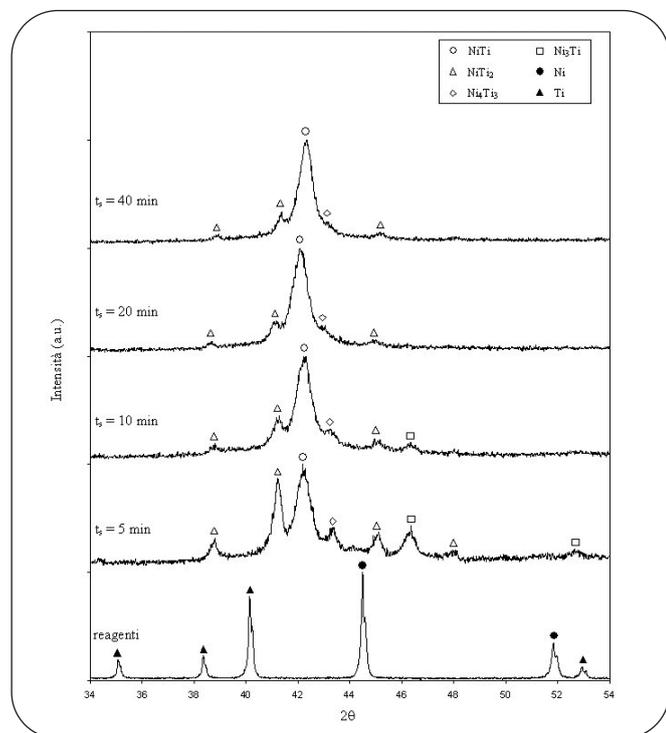


Fig. 4

Effetto del tempo di sintesi (t_s) sulla composizione del prodotto finale. ($I = 1200$ A, polveri di Ti < 45 μ m, polveri di Ni 3-7 μ m).

Effect of synthesis time (t_s) on product composition during the synthesis of NiTi. ($I = 1200$ A, Ti particle size < 45 μ m, Ni particle size 3-7 μ m).

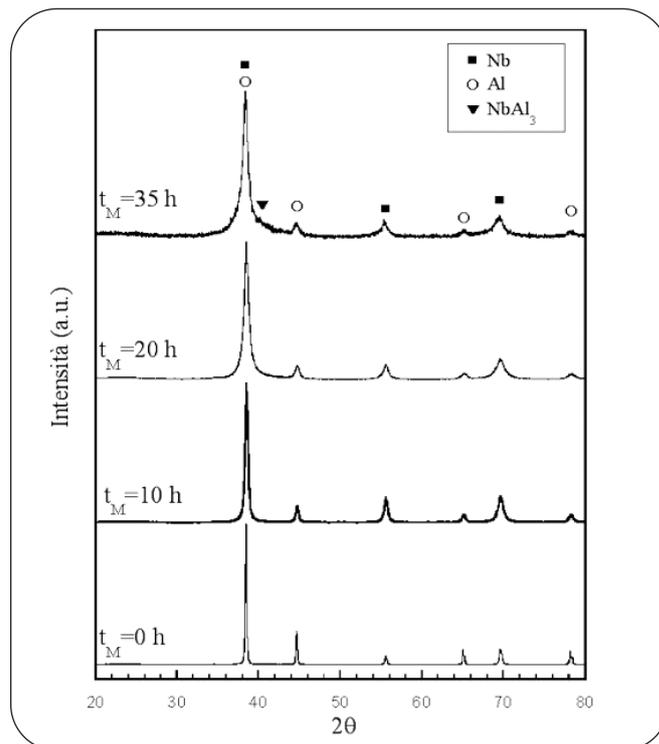


Fig. 5

Diffrattogrammi ai raggi X dei reagenti (Nb+3Al) in funzione del tempo di macinazione.

XRD patterns of (Nb+3Al) reactants as a function of milling time.

Specificatamente, il comportamento osservato sperimentalmente può essere spiegato sulla base delle condizioni termiche (temperatura e velocità di riscaldamento) a cui il campione di polveri viene sottoposto. La ragione per cui quando $I \leq 800$ A non si è osservata interazione tra nickel e titanio, è dovuta al fatto che le temperature raggiunte (circa 650 °C) sono troppo basse per poter attivare i processi di diffusione allo stato solido, necessari perché la reazione abbia luogo. Diversamente, quando la corrente viene incrementata sino a 900 A, si ha la prima evidenza della formazione dei prodotti di interazione tra i reagenti Ni₃Ti, Ni₄Ti₃, NiTi₂ e NiTi. In queste condizioni, essendo la massima temperatura misurata durante il processo pari a circa 750 °C, la formazione di tutti e tre gli intermetallici stabili (Ni₃Ti, NiTi₂ e NiTi) suggerisce che la reazione sia avvenuta attraverso un processo di diffusione allo stato solido, risultato in accordo con quanto riportato in letteratura [53,54]. In aggiunta, la presenza dell'intermetallico metastabile Ni₄Ti₃, rilevata nei prodotti finali ottenuti in corrispondenza di questi livelli di corrente, può essere dovuta alle condizioni di non equilibrio (riscaldamento molto rapido e tempi di sintesi molto brevi) che si incontrano durante il processo di sintesi adottato. Questa conclusione è supportata dai risultati ottenuti nell'ambito della sintesi autopropagante ad alta temperatura (SHS) dell'intermetallico NiTi [55]. Infatti, attraverso la tecnica SHS, caratterizzata da condizioni sperimentali lontane dall'equilibrio, il prodotto finale ottenuto risulta costituito da una miscela di quattro fasi intermetalliche, i tre intermetallici stabili e, appunto, la fase metastabile Ni₄Ti₃.

L'incremento della corrente sino a 1000 A ha prodotto un significativo cambiamento sia nella composizione sia nella microstruttura del prodotto finale, portando alla completa conversione dei reagenti a favore di un incremento della quantità delle fasi intermetalliche. Questo significativo aumento della conversione può esse-

re spiegato sulla base delle temperature relativamente elevate raggiunte durante il processo, fino a circa 950 °C, cioè superiori a quella dell'eutettico.

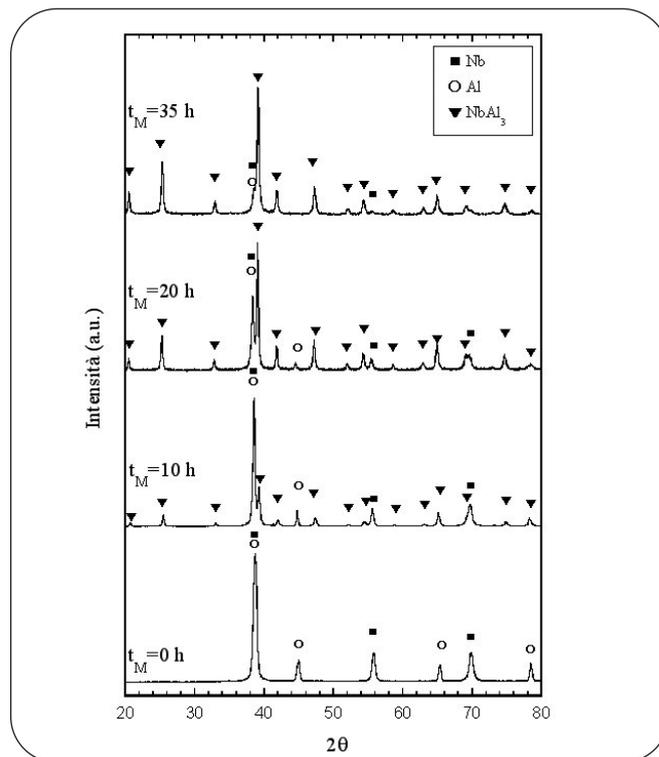
Un aumento della corrente applicata nell'intervallo 1000 – 1500 A è accompagnato da un ulteriore riscaldamento del campione (1030 – 1190°C) che conduce a un incremento dei processi diffusivi e ad un aumento del contenuto della fase desiderata NiTi. Tuttavia, non è stato possibile ottenere un prodotto costituito da quest'unica fase in quanto piccole quantità (5.7-7.8 mol %) di NiTi₂ sono risultate presenti nel prodotto finale anche quando il processo è stato condotto utilizzando i più elevati valori di corrente (I = 1500 A) consentiti. Infatti, l'applicazione di una corrente superiore a 1500 A, ha portato ad una temperatura del processo superiore a quella di fusione di NiTi (1310 °C), con conseguente fuoriuscita della fase liquida dallo stampo di grafite, per effetto della contemporanea presenza del carico meccanico.

La difficoltà nell'ottenimento di un prodotto costituito dalla sola fase intermetallica desiderata (NiTi) può essere spiegata sulla base del fatto che la formazione di Ni₃Ti e NiTi₂ risulta termodinamicamente favorita rispetto a quella di NiTi [16]. Per questa ragione, a valle del processo di sintesi, si rendono necessari trattamenti termici al fine dell'ottenimento di un prodotto finale privo di fasi secondarie.

Il sistema NbAl₃

La sintesi e simultanea densificazione degli alluminuri di niobio mediante SCP non è possibile a partire dalle corrispondenti polveri elementari se la temperatura del processo supera quella di fusione dell'alluminio (660 °C). Infatti, prove preliminari condotte a temperature superiori hanno evidenziato che, una volta che l'alluminio raggiunge lo stato fuso, la presenza simultanea del carico meccanico determina la sua fuoriuscita dallo stampo. Questo aspetto costituisce la ragione principale che ha reso necessaria l'attivazione meccanica delle polveri iniziali allo scopo di aumentarne la reattività e, quindi, consentire di condurre il processo di sintesi e sinterizzazione mediante SCP adottando adeguate condizioni operative di temperatura e pressione meccanica. L'effetto del tempo di macinazione t_M sulle caratteristiche della miscela di polveri (Nb + 3Al) è riportato in Fig. 5. I risultati ottenuti indicano che all'aumentare del tempo di macinazione i picchi di diffrazione sia di Nb sia di Al si allargano gradualmente e che in corrispondenza di $t_M=35$ h si osserva l'incipiente formazione della fase intermetallica NbAl₃.

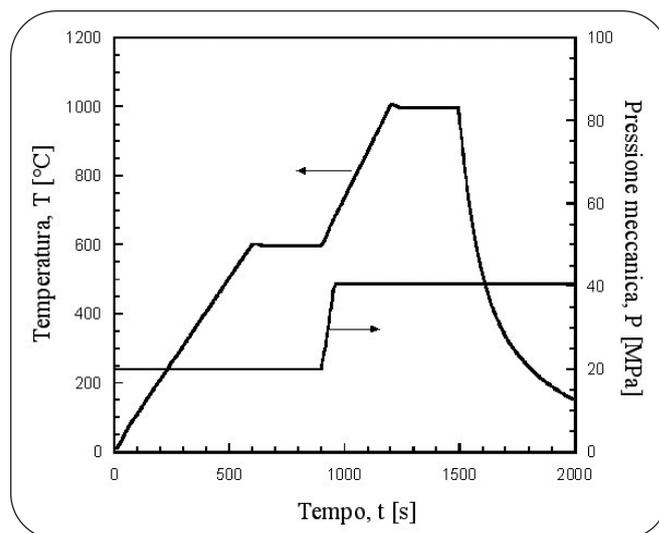
Sia la miscela di polveri non trattata per via mecano-chimica sia quelle ottenute per diversi tempi di macinazione sono state successivamente sottoposte a sintesi e simultaneo consolidamento mediante SCP. Al fine di poter monitorare ed evitare il verificarsi della fusione dell'alluminio, il processo è stato condotto in controllo di temperatura. È stato quindi esaminato l'effetto del tempo di macinazione sulla composizione del prodotto finale nel caso in cui la pressione meccanica e la temperatura erano rispettivamente pari a 20 MPa e 600 °C. I risultati ottenuti sono stati riportati in Fig. 6. Innanzitutto, è possibile osservare come partendo da polveri non macinate, non si verifica la formazione di alcun prodotto intermetallico. Viceversa, il grado di conversione dei reagenti nella fase intermetallica desiderata cresce monotonicamente all'aumentare del tempo di macinazione. Questo aspetto indica che la reattività dei solidi reagenti viene sensibilmente incrementata a seguito del trattamento meccanico delle polveri iniziali. Tuttavia, il miglior prodotto ottenuto ($t_M=35$ h) risulta ancora non completamente convertito e relativamente poroso (circa il 70% della densità teorica). Allo scopo di migliorare sia il grado di conversione sia il livello di densificazione le condizioni di temperatura e carico meccanico adottate durante il processo SCP sono state modificate, come indicato in Fig. 7. Nello specifico, il ciclo di ter-



▲
Fig. 6

Effetto del tempo di macinazione sulla composizione del prodotto Nb-Al ottenuto mediante SCP. ($T=600$ °C, $P=20$ MPa).
Influence of milling time on the composition of Nb-Al products obtained by SPS. ($T=600$ °C, $P=20$ MPa).

mico impostato consiste dapprima nel passare dalla temperatura ambiente a 600 °C in 600 s e mantenere questo valore per altri 300 s, dopodiché la temperatura viene aumentata da 600 a 1000 °C in 300 s ed il campione mantenuto a 1000 °C per altri 300 s. Come



▲
Fig. 7

Profili di temperatura e carico meccanico durante il processo SCP a due stadi per la sintesi di NbAl₃.
Two steps temperature and mechanical load temporal profiles during the SPS of NbAl₃.

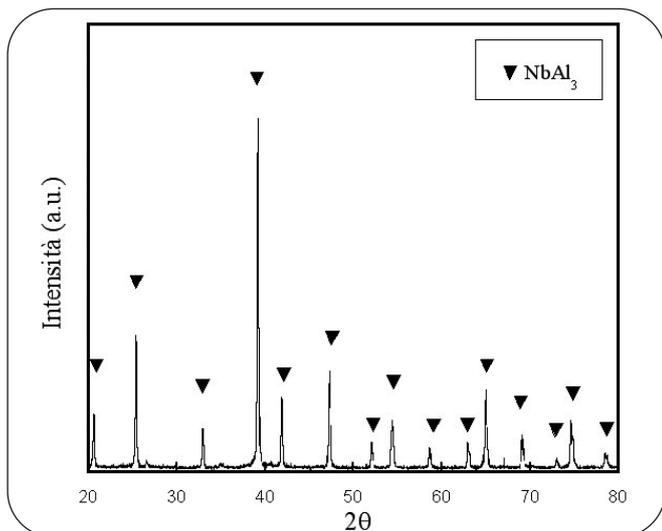


Fig. 8

Diffattogramma a raggi X del prodotto Nb-Al ottenuto mediante SCP a partire da polveri macinate ($t_M=35$ h) ed adottando il doppio stadio di temperatura e carico meccanico (cf. Fig. 7).
XRD pattern of the Nb-Al product obtained by SPS after ball milling ($t_M=35$ h) when adopting the two steps temperature and mechanical load temporal profiles (cf. Fig. 7).

mostrato in Fig. 8, i raggi X effettuati sul prodotto evidenziano la presenza della sola fase NbAl₃. Tuttavia, se la pressione meccanica applicata viene mantenuta costante al valore di 20 MPa, il corrispondente prodotto finale risulta ancora poroso (circa 88% della densità teorica). Il livello di densificazione viene significativamente migliorato modificando opportunamente il carico meccanico durante il processo, e cioè imponendo una pressione pari a 20 MPa per i primi 900 s seguita da 40 MPa nei restanti 600 s, come indicato in Fig. 7. Infatti, il campione ottenuto risulta caratterizzato da densità molto elevate ($97.5 \pm 2.5\%$ della densità teorica). Inoltre, utilizzando dei metodi indiretti basati sull'analisi degli spetti di diffrazione a raggi X, è stato possibile stimare la dimensione media dei grani cristallini del prodotto, che risultano inferiori ai 100 nm. È opportuno osservare come l'incremento della temperatura e del carico meccanico è reso possibile solo una volta che il contenuto di Al non reagito nel campione si è sensibilmente ridotto, in modo da evitarne ogni possibile fuoriuscita dallo stampo.

CONCLUSIONI

La tecnologia SCP ha recentemente attirato l'attenzione della comunità scientifica, inclusa quella che opera nel settore metallurgico, in relazione alla possibilità di ottenere una vasta gamma di materiali innovativi, quali intermetallici e compositi metallo-ceramiche, anche nanostrutturati. Inoltre, la sinterizzazione attivata da corrente elettrica pulsata permette tipicamente di ridurre in modo significativo le temperature e i tempi di processo, se raffrontati con quelli relativi ai metodi tradizionali di fusione o di pressatura a caldo.

In questo lavoro sono stati mostrati due esempi di applicazione della tecnica SCP per la sintesi di materiali intermetallici. La relativa sperimentazione è stata condotta presso l'Ateneo cagliaritano dove a partire dal 2003 è operativa una macchina SCP.

Specificatamente, nel caso della lega equiatomica NiTi, è stato

dimostrato che, attraverso un processo ad un solo stadio, la tecnica SCP consente l'ottenimento di un prodotto finale caratterizzato da un elevato grado di purezza (5.8-7.2 mol% di NiTi₂) ed una elevata densità relativa (99%), in tempi più brevi (20 min), se confrontati con quelli richiesti dai processi convenzionali della metallurgia delle polveri.

Il secondo esempio, che si riferisce alla sintesi di NbAl₃, è il frutto della combinazione dell'attivazione meccanica con la tecnica SCP. Attraverso una opportuna analisi dell'effetto dei principali parametri operativi di entrambe le tecniche è stato possibile l'ottenimento di un prodotto puro e caratterizzato da densità molto elevate ($97.5 \pm 2.5\%$ della densità teorica). Tale obiettivo è stato raggiunto adottando, durante il processo SCP, opportuni cicli termici e di carico meccanico che hanno consentito da un lato di fronteggiare problemi tecnici, in particolare l'eventuale fusione dell'alluminio e la sua fuoriuscita dallo stampo, e dall'altro di ottimizzare le caratteristiche del prodotto.

Sulla base dei risultati riportati nel presente lavoro, la tecnica SCP sembra rappresentare uno strumento particolarmente efficace e versatile per la preparazione di una vasta gamma di prodotti di interesse nel settore metallurgico. L'impiego della tecnologia SCP è ulteriormente supportato dal fatto che il consumo energetico è pari a 1/3-1/5 di quello relativo alle analoghe tecniche tradizionali di sinterizzazione, pressatura a caldo e pressatura isostatica a caldo [1].

RINGRAZIAMENTI

L'attività di ricerca qui presentata è condotta nell'ambito del progetto di ricerca NAMAMET finanziato dall'Unione Europea nell'ambito del VI Programma Quadro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Tokita, «Industrial applications of advanced spark plasma sintering», American Ceramic Society Bulletin, 85(2), 2006, pp.32-34.
- [2] J. Ye, L. Ajdelsztajn, J.M. Schoenun, «Bulk nanocrystalline Aluminum 5083 Alloy Fabricated by Novel Technique: Cryomilling and Spark Plasma Sintering», Metall. Mater. Trans. A, 37, 2006, pp. 2569-2579.
- [3] K. Matsugi, H. Kuramoto, G. Sasaki, O. Yanagisawa, «Spark sintering rate of pure copper powder compact», Ceramic Transactions, 194, 2006, pp. 161-172.
- [4] Y. Sakamoto, K. Asaoka, M. Kon, T. Matsubara, K. Yoshida, «Chemical surface modification of high-strength porous Ti compacts by spark plasma sintering», Bio-Medical Materials and Engineering, 16 (2), 2006, pp. 83-91
- [5] X. Song, J. Zhang, M. Yue, E. Li, H. Zeng, N. Lu, M. Zhou, T. Zuo, «Technique for preparing ultrafine nanocrystalline bulk material of pure rare-earth metals», Advanced Materials, 18, 2006, pp.1210-1215
- [6] S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard, Z.A. Munir, «Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: A versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides», Scripta Materialia, 50(5), 2004, pp. 691-696.
- [7] S.J. Hwang, M.S. Kim, S.Y. Jung, S.S. Kim, M.H. Oh, «Consolidation of mechanically milled TiAl alloys by spark plasma sintering», Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 15-16, 2003, pp. 361-366.
- [8] J.G. Cabanaas-Moreno, H.A. Calderon, M. Umamoto, K. Tsuchiya, «Micro and nanocrystalline intermetallics prepared by mechanical alloying and SPS», International Journal of Materials and Product Technology, 1, 2001, pp. 147-154.

- [9] T. Murakami, A. Kitahara, Y. Koga, M. Kawahara, H Inui, M. Yamaguchi, «Microstructure of Nb-Al powders consolidated by spark plasma sintering process», *Materials Science and Engineering A*, 239-240(1-2), 1997, pp. 672-679.
- [10] A.M. Locci, R. Licheri, R. Orrù, A. Cincotti, G. Cao, «Mechanical and Electric Current Activation of Solid-Solid Reactions for the Synthesis of Fully Dense Advanced Materials», *Chemical Engineering Science*, in corso di stampa (2007)
- [11] K. I. Moon, S. C. Kim, K. S. Lee «A study on the microstructure of D023 Al₃Zr and L12 (Al+12.5 at.% Cu)₃Zr intermetallic compounds synthesized by PBM and SPS», *Intermetallics*, 10(2), 2002, pp. 185-194.
- [12] C.W. Kang, H.S. Jang, S.-J. Kim, «Thermal stability and mechanical properties of nanocrystalline L12 Al₃Hf and (Al+12.5 at.%Zn)₃Hf prepared by MA and SPS», *Materials Science Forum*, 449-452 (II), 2004, pp. 809-812.
- [13] G. Xie, O. Ohashi, N. Y., M. Song, K. Mitsuishi, K. Furuya, T. Noda, «Reduction mechanism of surface oxide films and characterization of formation on pulse electric-current sintered Al-Mg alloy powders», *Applied Surface Sci.*, 2005 241(1-2) 102-106.
- [14] Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, «Mechanical Properties of CoAl Materials with the Combined Additions of ZrO₂(3Y) and Al₂O₃», *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (10), 2001, pp. 2445-2447.
- [15] R. Martinez Sanchez, F.E. Magana, A.D. Moller, J.G. Cabanas Moreno, D. Rios-Jara, Y. Nishikawa, S.D. De La Torre, «Metastability of mechanically alloyed and spark plasma sintered Co₅₀Ti₅₀ powder», *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 47 (5), 2000, pp. 480-483.
- [16] A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Z.A. Munir, «Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis of NiTi», *Intermetallics* 11(6) 2003, pp. 555-571.
- [17] Y.Q. Fu, Y.W. Gu, C. Shearwood, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, «Spark Plasma Sintering of TiNi nano-powders for biological applications», *Nanotechnology*, 17, 2006, pp. 5293-5298.
- [18] S. D. De la Torre, D. Oleszak, A. Kakitsuji, K. Miyamoto, H. Miyamoto, R. Martínez-S., F. Almeraya-C., A. Martínez-V., D. Rios, «Nickel-molybdenum catalysts fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering», *Materials Science and Engineering A*, 276(1-2), 2000, pp. 226-235.
- [19] R. Gopalan, A.A. Kündig, M. Ohnuma, S. Kishimoto, K. Hono, «Mechanically milled and spark plasma sintered FePt-based bulk magnets with high coercitivity», *Scripta Mater.*, 52(89), 2005, pp. 761-765.
- [20] W. Maziarz, M. Lejkowska, A. Michalski, J. Dutkiewicz, «Transmission electron microscopy studies of microstructure of Ti-Nb and Ti-Ta alloys after ball milling and hot consolidation» *Journal of Microscopy*, 224 (1), 2006, pp. 42-45.
- [21] J. Onagawa, T. Goto, O. Ise, N. Ishii, T. Horikawa, K. Sawada, «Corrosion resistance of titanium-platinum alloy prepared by spark plasma sintering», *Materials Transactions JIM*, 37(11), 1996, pp. 1699-1703.
- [22] H.S. Jang, C.W. Kang, Y. Kim, K.T. Hong, S.-J. Kim, «Effects of Mn addition on microstructure and mechanical properties of (Al + x at.%Mn)₃Ti intermetallic compounds prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering», *Intermetallics*, 12(5), 2004, pp. 477-485
- [23] X. Yong, I.T.H. Chang, I.P. Jones, «Synthesis and characterization of quasicrystalline Al based composites», *Powder Metallurgy* 49(2), 2006, pp. 140-145
- [24] F. Cruz-Gandarilla, R. Gayosso-Armenta, M. Hesiquio-Garduno, J.G. Cabanas-Moreno, R. Martinez-Sanchez, «XRD Studies of Co-Fe-Ti Nanocrystalline Intermetallics», *Materials Science Forum*, 442, 2003, pp. 109-114.
- [25] N. Nomura, M. Abe, A. Kawamura, S. Fujinuma, A. Chiba, N. Masahashi, S. Hanada, «Fabrication of porous Co-Cr-Mo compacts prepared by spark plasma sintering for biomedical applications», *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals* 70(4), 2006, pp. 281-286.
- [26] M. Sherif El-Eskandarany, M. Omori, A. Inoue, «Solid state synthesis of new glassy Co₆₅Ti₂₀W₁₅ alloy powders and subsequent densification into a fully dense bulk glass», *J. Mater. Res.* 20(10), 2005, pp. 2845-2853
- [27] N.J. Park, S.J. Lee, I. S. Lee, K.S. Cho, S.J. Kim, «Manufacturing of Cu-15.0Zn-8.1Al shape memory alloy using spark plasma sintering», *Materials Science Forum*, 449-452(2), 2004, pp. 1109-1112.
- [28] M. Kon, L.M. Hirakata, K. Asaoka, «Porous Ti-6Al-4V alloy fabricated by spark plasma sintering for biomimetic surface modification», *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*. 68B(1), 2004, pp. 88-93
- [29] Z. Wang, M. Matsumoto, T. Abe, K. Oikawa, J. Qiu, T. Takagi, J. Tani, «Properties of Ni₂MnGa shape memory alloy prepared by spark plasma sintering», *Trans Tech Publications. Materials Science Forum*, 327-328, 2000, pp. 489-92.
- [30] S.H. Lee, K.I. Moon, H.S. Hong, K.S. Lee, «Microstructural and mechanical properties of nanocrystalline (Al + 12.5 at.%Cu)₃Zr alloys synthesized by planetary ball milling and spark plasma sintering», *Intermetallics*, 11(10), 2003, pp. 1039-1045.
- [31] Y. Li, X. Li, Y. Long, W. Xia, M. Zhu, W. Chen, «Fabrication of iron-base alloy by spark plasma sintering», *J. Mater. Sci and Technology* 22(2), 2006, 257-260.
- [32] B. Liu, Y. Wu, L. Wang, «Preparation and mechanical properties of a bulk icosahedral quasicrystalline Ti₄₅Zr₃₅Ni₁₇Cu₃ alloy», *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (36-37), 2006, pp. 3936-3941
- [33] K.Y. Sastry, L. Froyen, J. Vleugels, O. Van der Biest, R. Schattevoy, J. Hennicke, «Mechanical milling and field assisted sintering consolidation of nanocrystalline Al-Si-Fe-X powder», *Rev. Adv. Mater. Sci.* 8, 2004, 27-32.
- [34] A. Zúñiga, L. Ajdelsztajn, E. J. Lavernia, «Spark plasma sintering of a nanocrystalline Al-Cu-Mg-Fe-Ni-Sc alloy», *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 37 (4), 2006, pp. 1343-1352
- [35] M. Alvarez, J.M. Sanchez, «Spark Plasma Sintering of Ti(C,N) cermets with intermetallic binder phases», *Intern. J. Refract. Met. Hard Mater.* 25(1), 2007, 107-118.
- [36] K. Kobayashi, K. Ozaki, «Fabrication of TiC-20 mass %Ni cermet using MA-PCS process», *Materials Transactions* 47(10), 2006, pp. 2561-2565
- [37] Y.S. Kwon, J.S. Kim, J.J. Park, H.T. Kim, D.V. Dudina, «Mechanical, electrical and wear properties of Cu-TiB₂ nanocomposites fabricated by MA-SHS and SPS», *J. Ceram. Proc. Research* 7(3), 2006, 275-279.
- [38] K. Yoshida, H. Mishina, S. Sasaki, M. Morita, «Mechanical properties of titanium cermets for joint prostheses», *Materials Transactions* 47 (2), 2006, pp. 418-425.
- [39] S.G. Huang, O. Van der Biest, L. Li, J. Vleugels, «Properties of NbC-Co cermets obtained by Spark Plasma Sintering», *Material Letters* 61 (2), 2007, pp. 574-577
- [40] A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, «Simultaneous Spark Plasma Synthesis and Consolidation of WC/Co Composites», *J. Mater. Res.* 20(3), 2005, pp. 734-741.
- [41] H. Kim, I. Shon, J. Yoon, «Consolidation of ultrafine WC and WC-Co hard materials by pulsed current activated sintering

- and its mechanical properties», *Intern. J. Refract. Met. Hard Mater.* 25(1), 2007, pp. 46-52.
- [42] H. Kim, I. Shon, I. Ko, J. Yoon, J. Doh, G. Lee, «Fabrication of ultrafine binderless WC and WC-Ni hard materials by a pulsed current activated sintering method», *J. Ceram. Proc. Research* 7(3), 2006, pp. 224-229.
- [43] Z. Chen, Y. Yan, «Influence of sintering temperature on microstructures of Nb/Nb₅Si₃ in situ composites synthesized by spark plasma sintering», *Journal of Alloys and Compounds* 413(1-2), 2006, pp. 73-76
- [44] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, J. Rao, «Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites», *Crystal Growth and Design* 6(7), 2006, pp. 1626-1630.
- [45] M.J. Yang, D.M. Zhang, X.F. Gu, L.M. Zhang «Fabrication and Properties of SiC/Al composites by Pulsed Electric Current Sintering», *Journal of Materials Science* 40(18), 2005, pp. 5029-5031.
- [46] J. Jaroszewicz and A. Michalski, «Preparation of a TiB₂ composite with a nickel matrix by pulse plasma sintering with combustion synthesis», *Journal of the European Ceramic Society* 26(13), 2006, pp. 2427-2430
- [47] K. Kobayashi, K. Ozaki, «Fabrication of TiB₂-Fe-Al cermet alloys synthesized by pulsed current process», *Materials Transactions* 47(2), 2006, pp. 275-278.
- [48] T. Venkateswaran, B. Basu, G. B. Raju, D.Y. Kim, «Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering», *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13), 2006, pp. 2431-2440.
- [49] A. Michalski, J. Jaroszewicz, M. Rosifski, D. Siemiaszko, «NiAl-Al₂O₃ composites produced by pulse plasma sintering with the participation of the SHS reaction», *Intermetallics* 14 (6), 2006, pp. 603-606
- [50] W.H. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, «Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi», *Journal of Applied Physics*, 34, 1963, pp.1475-7.
- [51] S. Hanada, «Niobium aluminides», *Current opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 1997, pp. 279-283.
- [52] A.M. Rietveld, «A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures», *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, pp. 65-71.
- [53] G. F. Bastin, G.D. Rieck, «Diffusion in the Titanium-Nickel System: I. Occurrence and growth of the various intermetallic compounds», *Metallurgical Transaction*, 5, 1974, pp. 1817-1826.
- [54] G. F. Bastin, G.D. Rieck, «Diffusion in the Titanium-Nickel System: II. Calculations of Chemical and Intrinsic diffusion coefficients», *Metallurgical Transaction*, 5, 1974, pp. 1827-1832.
- [55] B.Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li, V.E. Gjunter, «Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure», *Acta Materialia*, 48, 2000, 3895-3904.

ABSTRACT

ONE STEP SYNTHESIS AND DENSIFICATION OF INTERMETALLICS BY SPARK PLASMA SINTERING

Keywords: spark plasma sintering, synthesis, densification, intermetallics, NiTi, NbAl₃

Spark Plasma Sintering (SPS) represents a very attractive technique for obtaining a wide variety of advanced materials of interest in the metallurgical field, such as intermetallics and cermet composites, including nanostructured ones. SPS basically consists in the simultaneous application of a pulsed DC and an uniaxial mechanical load through a powder compact (cf. Figure 1). Other than providing rapid Joule heating and likely enhancing mass transport through electromigration, the imposed pulsed high current is also reported to generate a plasma within the voids surrounding the powder particles, thus facilitating the removal of oxides surface layers that may hinder the sintering process. After briefly reviewing the most recent studies obtained by SPS in the metallurgical field, selected results related to the preparation in our laboratory of the two intermetallic systems TiNi and NbAl₃ are presented in this work. Specifically, both the chosen examples are related to the use of the SPS technique for obtaining the desired material by simultaneously performing synthesis and consolidation in one-step.

Regarding the preparation of dense NiTi by SPS when starting from elemental powders, it is found that product composition is strongly dependent on current intensity and synthesis time. Specifically, increasing the current intensity (cf. Figures 2 and 3) and the synthesis time (cf. Figure 4) results in a decrease in the amounts of the secondary phases, i.e. Ni₃Ti, NiTi₂ and Ni₄Ti₃. Moreover, in comparison with other powder metallurgy methods, like conventional sintering and hot-isostatic pressing, it is demonstrated that the SPS technique makes possible the synthesis of relatively pure (only 5.7-7.8 mol% of NiTi₂) and dense (99% relative density) products in a shorter synthesis time (20 min). However, the goal of obtaining single phase NiTi seems difficult to achieve. A further increase in the applied current, beyond the range investigated, i.e. 800 - 1500 A, leads to the melting of the product during the synthesis with consequent spill of the liquid phase out of the die due to the simultaneous application of the load. Moreover, no significant effect on product purity is observed by further increasing the synthesis time beyond the range investigated, 5-40 min.

An analogous investigation is performed for the preparation of NbAl₃ dense products.

However, in this case the synthesis and consolidation by SPS of the intermetallic phase is performed starting from activated elemental powders. Specifically, a starting mixture consisting of Nb + 3Al powders is first ball milled for different time intervals (tM = 0-35 h) and then processed by SPS. The effect of the milling time on the composition of SPS products is first investigated, when the pressure is maintained equal to 20 MPa and the dwell temperature set to 600 °C. The relatively low temperature and pressure levels adopted were aimed to avoid the possible spill of molten aluminum (660 °C melting point) from the die.

The obtained results are shown in Figures 5 and 6. In particular, Figure 5 indicates that both Nb and Al peaks broaden with increasing milling time and, within the detection limit of XRD analysis, intermetallic phases are not formed at milling times equal or less than 20 h, while the first evidence of formation of NbAl₃ is observed at tM=35 h. Moreover, it is seen from Figure 6 that, the enhanced reactivity of the solid reactants, as a consequence of the performed mechanochemical treatment, leads to an increase of the degree of conversion to the desired intermetallic phase reached during the SPS process as the milling time is augmented. Nevertheless, the best result (tM = 35 h) is characterized by incomplete conversion and the obtained product was rather porous (about 70% of the theoretical density).

Thus, with the aim to increase product conversion, the SPS process was conducted by adopting the peculiar temperature cycle shown in Figure 7. A final product consisting of a single NbAl₃ phase only was obtained, as shown in Figure 8. However, when the entire SPS process is performed using a mechanical pressure equal to 20 MPa, the corresponding end product was still porous (about 88% of the theoretical density). The consolidation level was significantly improved by properly changing the mechanical pressure, which was maintained constant to 20 MPa for 15 min and subsequently increased to 40 MPa during the second stage (10 min) of the SPS process (cf. Figure 7). Thus, a near to fully dense (95-100% of the theoretical density) NbAl₃ product was obtained under such conditions.

On the basis of the results reported in this work, SPS appears to be a very powerful and versatile tool for the preparation of several products of interest in the metallurgical field. In addition, the use of SPS is supported by the fact that power consumption is about one-third to one-fifth of that of conventional techniques, such as pressureless sintering, hot pressing and hot isostatic pressing.