



*Alida Bellosi
CNR-ISTEC
Istituto di Scienza e Tecnologia
dei Materiali Ceramici
Faenza
bellosi@istec.cnr.it*

BORURI CERAMICI ULTRAREFRATTARI

Processo, proprietà, applicazioni

L'interesse industriale sempre crescente di componenti per altissime temperature, ed in particolare l'esigenza di materiali per applicazioni termiche nei veicoli spaziali, stanno attirando l'attenzione su una classe di ceramici, tradizionalmente definiti ultrarefrattari, attualmente catalogati come UHTC. Questo lavoro riporta recenti risultati che riguardano i percorsi tecnologici in grado di assicurare densità elevate e microstrutture fini e controllate nei ceramici a base di HfB_2 e ZrB_2 . Vengono anche presentati valori di proprietà termo-meccaniche per una selezione di materiali evidenziando le correlazioni tra composizioni/processo/proprietà.

I ceramici a base di boruri e carburi di afnio e zirconio appartengono alla classe di materiali definiti UHTCs (Ultra-High-Temperature-Ceramics) per la loro elevata temperatura di fusione. L'interesse per questi materiali nasce dalla combinazione unica di caratteristiche: infatti alle elevate refrattarietà si associano elevate conducibilità elettriche e termiche,

inerzia chimica nei confronti dei metalli fusi, o di scorie non basiche, elevata resistenza allo sbalzo termico, elevata resistenza all'ablazione [1]. Tali proprietà rendono questi materiali attraenti candidati per la realizzazione di componenti per alte temperature e per altre applicazioni ove sia richiesta resistenza a corrosione e/o ablazione. Attualmente ceramici a base di ZrB_2 trova-

no applicazione come refrattari nell'industria metallurgica ed in fonderia, oppure per dispositivi elettricamente conduttori. Altre potenziali applicazioni dei boruri di Zr e di Hf hanno recentemente ricevuto un forte impulso: si tratta di componenti per veicoli spaziali a forma acuminata come il cono di prua, inserti per razzi, bordi alari, che, nella fase di rientro nell'atmosfera, devono sop-

portare temperature prossime ai 2.000 °C senza degrado critico delle strutture [2-8]. Un altro vantaggio di questi ceramici consegue dalla loro bassa resistività elettrica (~10 mWcm), che consente di ottenere forme complesse a partire da componenti di forma semplice mediante elettroerosione. L'esempio di Figura 1 riporta un manufatto di forma particolarmente complessa (vite+dado+rondella). In Figura 2 è raffigurato il cono di prua di un veicolo spaziale, realizzato presso ISTEC in composito ZrB_2 -SiC, su richiesta del CIRA.

A seguito dell'elevato punto di fusione e dell'elevata pressione di vapore dei composti ZrB_2 ed HfB_2 , la sinterizzazione da polveri deve essere effettuata a temperature oltre 2.100 °C in presenza di pressione applicata. Con queste condizioni di processo si ottengono materiali contenenti porosità residua e microstruttura grossolana, in quanto i meccanismi di trasferimento di massa che si attivano alle temperature di processo sono principalmente evaporazio-

ne condensazione (che implica ingrossamento dei grani e non rimozione della porosità) invece che diffusioni di volume, che comportano aumento della densità [9].

Si possono individuare tre principali percorsi tecnologici per migliorare la microstruttura e le proprietà di questi materiali:

- 1) l'impiego di additivi di sinterizzazione associati alla densificazione con metodologie convenzionali come la pressatura a caldo, la sinterizzazione senza pressione o sotto pressione di gas;
- 2) processi di sinterizzazione reattiva a partire da precursori;
- 3) metodi di densificazione innovativi come l'SPS: spark plasma sintering.

Per meglio chiarire potenzialità e vantaggi di questi processi alternativi, si riportano nel seguito alcuni esempi, che scaturiscono dall'attività di ricerca e sviluppo condotta presso ISTEC-CNR, relativi alle correlazioni tra composizioni di partenza, processo di fabbricazione, microstruttura e proprietà dei ceramici a base di ZrB_2 o HfB_2 .

Ruolo degli additivi di sinterizzazione

Lavori recenti hanno mostrato che materiali a base di ZrB_2 e HfB_2 completamente densi possono essere prodotti mediante sinterizzazione in fase liquida, a temperature inferiori di quelle necessarie per composizioni non drogate [9-14]. Tuttavia le proprietà ad alta temperatura subiscono evidente degrado come conseguenza del tipo e quantità delle fasi a bordo grano che si vengono a formare [7, 9-12], in particolare quando si impiegano additivi metallici (Ni, Fe). Al contrario, additivi ceramici come Si_3N_4 , AlN, HfN hanno mostrato efficacia nel migliorare la sinterabilità e nel conferire al prodotto di ZrB_2 e HfB_2 [13-18] denso una microstruttura fine e controllata e



Fig. 1 - Esempio di manufatto di forma particolarmente complessa (vite+dado+rondella) prodotto in composito ZrB_2 -SiC-MoSi₂ mediante pressatura a caldo e successiva elettroerosione (la lavorazione mediante elettroerosione è stata eseguita presso l'azienda Andalò - Imola)



Fig. 2 - Cono di prua di un veicolo spaziale, realizzato presso ISTEC mediante pressatura a caldo e successiva finitura in composito ZrB_2 -SiC, su commessa del CIRA (Centro Italiano Ricerche Aerospaziali) (la lavorazione mediante elettroerosione è stata eseguita presso l'azienda Andalò - Imola)

buone proprietà termo-meccaniche. La Figura 3 riporta per confronto le microstrutture di tre materiali densi a base di ZrB_2 : la Figura 3a è relativa ad un materiale monolitico pressato a caldo a 1.900 °C, con densità finale dell'85%. L'uso di Si_3N_4 (in quantità del 2,5% in peso) consente di ottenere densità prossime alla teorica e microstruttura fine e uniforme (Fig. 3b) tramite pressatura a caldo a 1.700 °C. In questo caso si rilevano tracce di fasi secondarie come BN e fasi amorfe Si-Zr-B-N.

Un'ulteriore possibilità per migliorare le proprietà a caldo in ambiente ossidante consiste nell'introduzione di una fase secondaria, come il carburo di silicio [5, 6, 15, 17-23] che, da una parte limita l'ingrossamento dei grani durante la sinterizzazione e dall'altra parte conferisce ai materiali a base di diboruri una superiore resistenza ad ossidazione quando questo è esposto ad atmosfere ossidanti ad elevata temperatura. In Figura 3c è raffigurata la

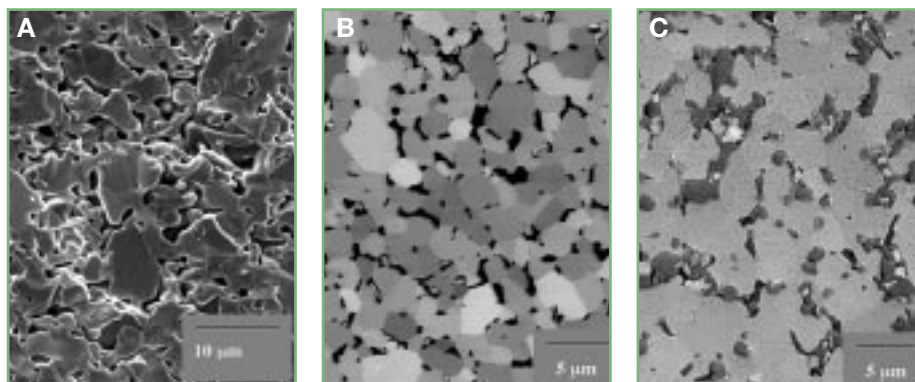


Fig. 3 - Microstruttura di materiali a base di boruro di zirconio ottenuti per pressatura a caldo: a) ZrB_2 senza additivo, 1.900 °C, 30 MPa, 60 min., densità relativa circa 85%; b) ZrB_2 +2,5% peso di Si_3N_4 , pressato a caldo a 1.700 °C, 30 MPa, 30 min., densità relativa superiore al 99%; c) Composito ZrB_2 +20 vol% SiC +2,5% peso di Si_3N_4 , pressato a caldo a 1.850 °C, 30 MPa, 30 min., densità relativa superiore al 99%

microstruttura di un composito ZrB_2 +20 vol% SiC, pressato a caldo a 1.850 °C in presenza del 2,5% in peso di Si_3N_4 . In Figura 4a un altro esempio riguarda la microstruttura di un composito HfB_2 -SiC ottenuto per pressatura a caldo a 1900 °C, 35 MPa, per 25 min., sempre con l'aggiunta di nitruro di silicio. La densità relativa risulta circa il 98% e, oltre ad HfB_2 e SiC, sono presenti tracce di HfO_2 .

Un duplice vantaggio si è riscontrato nell'impiego dell' $MoSi_2$ come additivo al boruro di zirconio e al boruro di afnio: durante il processo di produzione favorisce la sinterizzazione e, nei materiali densi, esplica un'azione protettiva in ambiente ossidante. In aggiunta, compositi a base di ZrB_2 e di HfB_2 contenenti una quantità di $MoSi_2$ superiore al 15% in volume sinterizzano fino a densità di circa 99% della teorica

anche con tecnologie di sinterizzazione senza pressione applicata [24, 25]: tale aspetto è di estremo interesse tecnologico, in quanto si possono sinterizzare componenti di forme complesse e di grandi dimensioni, non ottenibili con la pressatura a caldo.

Nella Tabella a fronte si riportano, per confronto, alcuni valori di proprietà meccaniche relativi a materiali e compositi a base di ZrB_2 o HfB_2 prodotti con diverse tecnologie e/o diverse composizioni. Per quanto riguarda il ruolo degli additivi, si rileva il vantaggio degli additivi ceramici (AlN, Si_3N_4 , HfN) rispetto al metallo (Ni), per quanto concerne le proprietà. Come risulta evidente dai dati riportati, gli additivi influenzano tipo e quantità di fasi a bordo grano [12-18], condizionando in particolare le proprietà ad alta temperatura.

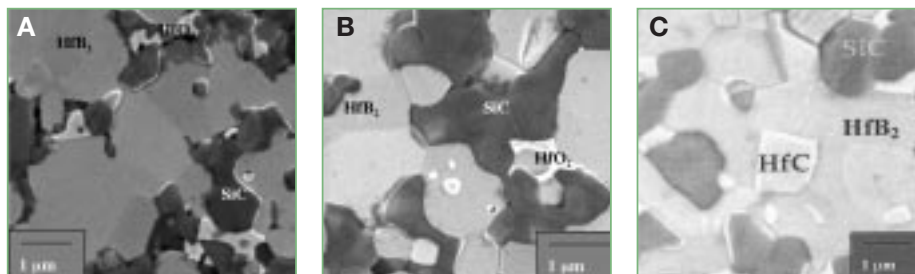


Fig. 4 - Microstruttura di compositi HfB_2 -SiC ottenuti mediante i seguenti processi di sinterizzazione: a) pressatura a caldo 1.900 °C, 35 MPa, per 25 min., densità relativa risulta 98%; b) sinterizzazione reattiva da precursori: sintesi a 1.600 °C sotto vuoto, pressatura a caldo a 1.900 °C, 30 MPa; c) densificazione mediante Spark Plasma Sintering, 2.100 °C, 30 MPa, 2 min., densità superiore a 99%

La sinterizzazione reattiva

La produzione di materiali e compositi a base di boruri di Zr e Hf attraverso la sinterizzazione reattiva consente di ottenere una varietà di composizioni finali, a seconda delle composizioni di miscele dei precursori [6, 27-30]. I trattamenti termici per la reazione e/o sinterizzazione possono essere svariati: la pressatura a caldo, la sinterizzazione sotto pressione di gas, la sintesi autopropagante ad elevate temperature e la meccanosintesi costituiscono alcuni esempi di tecnologie estremamente diversificate tra loro che possono anche essere applicate in sequenza per modulare composizioni e microstruttura dei materiali finali, in relazione alle materie prime prescelte. Generalmente i prodotti finali presentano microstrutture relativamente disomogenee rispetto a quelli ottenuti tramite sinterizzazione per miscele di polveri in cui non si verificano reazioni massive tra i costituenti - tali reazioni sono spesso la causa di porosità residua, difetti, segregazione di fasi diverse.

Come esempio, si fa riferimento a compositi HfB_2 -SiC [31] ottenuti per sinterizzazione reattiva a partire da $Hf+Si+B_4C$ con un processo in due fasi: il primo trattamento termico a 1.650 °C per 60 minuti, sotto vuoto per la reazione tra i precursori ed il secondo stadio consiste nella pressatura a caldo, a 1.900 °C, 50 MPa, 10 min. La composizione del composito finale è HfB_2 +22SiC+6HfC e la densità relativa risulta del 99%. Il processo di sinterizzazione reattiva sviluppa una microstruttura (Fig. 4b) con grani fini di HfB_2 (da 0,5 a 4 μm), particelle di SiC di circa 2 μm con collocazione intergranulare. Le proprietà meccaniche sono molto elevate (V. Tab.) e, in particolare a temperatura ambiente, la resistenza a flessione supera quella di compositi simili prodotti con tecnologie alternative.

Confronto tra sinterizzazione SPS e pressatura a caldo

La tecnologia di sinterizzazione nota come Spark Plasma Sintering (SPS) è una delle più promettenti per ottenere materiali ad alta densità a partire da composti di difficile sinterabilità. Nel processo SPS le polveri che devono sinterizzare all'interno di uno stampo di grafite vengono attraversate da una corrente diretta pulsata e contemporaneamente viene applicata una pressione meccanica. Per i materiali che sono conduttori elettrici, come nel caso dei diboruri di zirconio ed afnio, il materiale si riscalda per effetto Joule. Se si formi o meno plasma tra le particelle che sinterizzano è ancora materia di dibattito e di indagine, ma è generalmente accettato che a livello microscopico si inneschino scariche [32]. Pertanto l'attivazione dei meccanismi di sin-

terizzazione si ottiene attraverso scariche elettriche, le quali originano alcuni fenomeni di trasporto di massa che aiutano la densificazione, come l'attivazione superficiale delle particelle, evaporazioni o fusioni superficiali sulle particelle delle polveri. La presenza di campi elettrici causa elevate velocità di diffusione per l'elevata velocità di migrazione degli ioni [33-34]. In tal modo la densificazione di materiali ha luogo velocemente e, pertanto, questo processo consente di controllare l'accrescimento dei grani impiegando tempi di sinterizzazione molto più brevi rispetto ai processi convenzionali, quali la pressatura a caldo o altri. La sinterizzazione mediante SPS di ceramici refrattari non ossidici [34-38] si è dimostrata efficace nell'ottenere densità elevate, microstrutture fini ed uniformi in tempi di processo molto brevi. La letteratura riporta

anche risultati di interesse sulla fabbricazione di compositi ZrB_2 -ZrC mediante SPS [39-41]. Per quanto riguarda i materiali a base di HfB_2 e ZrB_2 , l'efficacia dell'SPS risulta evidente dall'esempio di Fig. 4c, che mostra la microstruttura di un composito HfB_2 -SiC trattato per 2 minuti a 2.100 °C con pressione di 30 MPa [42]. Il tempo totale del processo SPS è di 20 minuti (almeno 10 volte inferiore a quello necessario per pressatura a caldo) e la densità finale supera il 99%. La microstruttura è uniforme, la dimensione media dei grani di HfB_2 è di circa 2 μm . Come risulta dalla Tabella, questo composito mantiene inalterata la resistenza a flessione da temperatura ambiente fino a 1.500 °C, in aria [42].

Pertanto la tecnica dell'SPS si dimostra molto attraente per la riduzione dei tempi di sinterizzazione e per le caratteristiche dei

Confronto di alcuni valori di proprietà meccaniche relative ad una selezione di ceramici a base di boruri di Zr e di Hf, in relazione alle composizioni iniziali ed alle tecnologie di densificazione

Composizione iniziale	Tecnologia di sinterizzazione	Densità relativa, %	Modulo di Young, GPa	Durezza, GPa	Resistenza a flessione a T ambiente, MPa	Resistenza a flessione ad alta T, MPa
ZrB_2	Pressatura a caldo	~85	346	8,7	351±31	312±14 (1200 °C) 220±7 (1.400 °C)
ZrB_2 +4wt%Ni	Pressatura a caldo	~98	496	14,4	371±24	15±1 (1.200 °C)
ZrB_2 +3wt%AlN	Pressatura a caldo	~92	407	9,5	600±35	300±25 (1.400 °C) 200±20 (1.500 °C)
ZrB_2 +2,5wt%Si ₃ N ₄	Pressatura a caldo	~99	419	13,4	595±90	240±20 (1.200 °C)
ZrB_2 +20vol%SiC+2,5wt%Si ₃ N ₄	Pressatura a caldo	~98	421	14,2	725±101	280±20 (1.200 °C)
ZrB_2 + 20 MoSi ₂	Senza pressione	~100	489	13,9	530±70	655±45 (1.200°) 500±49 (1.500 °C)
HfB_2 +20vol%SiC+ 2,5wt%Si ₃ N ₄	Pressatura a caldo	~99	421	20,4	560±55	150±25 (1.500 °C)
HfB_2 +20vol%SiC+ 4wt% HfN	Pressatura a caldo	~98	506	22,3	650±50	465±45 (1.500 °C)
HfB_2 +20vol%SiC	Spark Plasma Sintering	~99	512	26,0	590±50	600±15 (1.500 °C)
HfB_2 +22SiC+6HfC	Sinterizzazione reattiva	~99	520	24,0	770±35	315±15 (1.500 °C)
HfB_2 +20 MoSi ₂	Senza pressione	~98	482	18,0	388±65	548±30 (1.200 °C) 577±50 (1.500 °C)

prodotti che si ottengono, che sono competitive, o superiori, a quelle che si ottengono con processi più lunghi e costosi.

Conclusioni

Ceramici densi a base di boruri di zirconio e di afnio, contenenti fasi secondarie quali SiC o MoSi₂ possono essere prodotti ad elevata densità mediante diverse tecnologie di sinterizzazione:

1) sinterizzazione senza pressione (qualora si impieghi MoSi₂ come fase secondaria)

2) pressatura a caldo, impiegando coadiuvanti della sinterizzazione quali nitruri (di Si, Al, HF)

3) Spark Plasma Sintering

4) Sinterizzazione reattiva a partire da precursori.

Le composizioni prescelte ed i processi di fabbricazione influenzano lo sviluppo della microstruttura e, conseguentemente, le proprietà meccaniche e fisiche.

Opportune selezioni di additivi di sinterizzazione o di fasi secondarie, associate al

controllo dei processi produttivi portano ad ottenere densità prossime a quelle teoriche, resistenze a flessione che a temperatura ambiente si avvicinano a 900 MPa e che, a 1.500 °C in aria, superano 600 MPa.

Ringraziamenti: L'attività presso ISTEC-CNR sui ceramici UHTC si avvale dell'impegno e delle competenze dei colleghi: Frederic Monteverde, Diletta Sciti, Stefano Guicciardi, Andrea Balbo, Valentina Medri, Daniele Dalle Fabbliche, Cesare Melandri.

Bibliografia

- [1] K. Bundschuh, M. Schütze, *Materials and Corrosion*, 2001, **52**, 204.
- [2] I.M. Low, R. McPherson, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1989, **8**, 1281.
- [3] K. Upadhyaya *et al.*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1997, **76**(12), 51.
- [4] G. Van de Goor, P. Sägeser, K. Berroth, *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**, 1163.
- [5] S.R. Levine *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 2757.
- [6] M.M. Opeka *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 2405.
- [7] J.J. Schudies, J.A. Branch, *Ceram. Industry*, 1992, **138**, 43.
- [8] R.M. Hayami *et al.*, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1978, **86**(8), 352.
- [9] D.N. Øvrebø, F.L. Riley, *Densification of zirconium diboride*, in 6th ECerS Conference & Exhibition, Extended Abstracts, Vol. 2, British Ceramic Proceedings No. 60, 1999, p. 19.
- [10] S.-K. Woo *et al.*, *J. Korean Ceram. Soc.*, 1996, **33**, 259.
- [11] A. Bellosi *et al.*, *J. Mat. Proc. & Manu. Sci.*, 2000, **9**, 156.
- [12] F. Monteverde *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 279.
- [13] F. Monteverde, A. Bellosi, *Scripta Materialia*, 2002, **46**, 223.
- [14] V. Medri, A. Bellosi, *Microstructure and properties of hot pressed hafnium diboride with silicon nitride as sintering aid*, submitted to *Applied Physics A*.
- [15] F. Monteverde *et al.*, *Mat. Sci. Eng.*, 2003, **A346**, 310.
- [16] F. Monteverde, A. Bellosi, *Adv. Eng. Mater.*, 2003, **5**, 508.
- [17] F. Monteverde, A. Bellosi, *Adv. Eng. Mater.*, 2004, **6**, 331.
- [18] F. Monteverde, A. Bellosi, *J. Mat. Res.*, 2004, **19**(12), 3576.
- [19] A.L. Chamberlain *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**, 1170.
- [20] W.C. Tripp *et al.*, *Ceram Bull.*, 1973, **52**, 612.
- [21] E.J. Opila, M.C. Halbig, *Oxidation of ZrB₂-SiC*, in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 22, Issue 3, M. Singh, T. Jessen, (Eds.), ACERS, 2001, 221.
- [22] F. Monteverde, A. Bellosi, *J. Electr. Soc.*, 2003, **150**, B552.
- [23] F. Monteverde, A. Bellosi, *J. Eur. Cer. Soc.*, 2005, **25**, 1025.
- [24] D. Sciti *et al.*, *J. Mater. Res.*, 2005, **20**, 922.
- [25] D. Sciti, M. Brach, A. Bellosi, *Long term oxidation behaviour and mechanical strength degradation of a pressureless sintered ZrB₂-MoSi₂ composite*, submitted to *Scripta Materialia*.
- [26] W.B. Johnson *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 2093.
- [27] G.-J. Zhang *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**, 2330.
- [28] B. K. Yen, *J. Alloy and Comp.*, 1998, **268**, 266.
- [29] A. Goldstein *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**, 642.
- [30] K. Bhanumurthy, R. Schmid-Fetzer, *Scripta Mat.*, 2001, **45**, 547.
- [31] F. Monteverde, *Progress in the fabrication of ultra-high temperature ceramics: in-situ synthesis, microstructure and properties of an reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite*, submitted to *Composites Science and Technology*.
- [32] M. Nygren, Z. Shen, *Sil. Ind.*, 2004, **69**, 211.
- [33] M. Tokita, *Development of large size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering*, in *Materials Science Forum Proc. 5th Intern. Symp. on functionally-graded materials*, vol. 308-311, FGM 98, Dresden (Germany), 1999, p. 83.
- [34] K.A. Khor *et al.*, *Mat. Sci. Eng.*, 2003, **A347**, 300.
- [35] P. Feng *et al.*, *Int. J. Refr. Met. & Hard Mat.*, 2004, **22**, 133.
- [36] Z. Shen *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 1061.
- [37] K.M. Fox *et al.*, *J. Ceram. Proc. Res.*, 2004, **5**, 18.
- [38] D.S. Perera *et al.*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1998, **18**, 401.
- [39] S.H. Shim *et al.*, *J. of Microscopy*, 2002, **205**, 238.
- [40] K.H. Kim, K.B. Shim, *Mater. Charact.*, 2003, **50**, 31.
- [41] V. Medri *et al.*, *Adv. Eng. Mat.*, 2005, **7**(3), 159.
- [42] F. Monteverde, A. Bellosi, *Production and Characterization of Ultra-refractory HfB₂-SiC composites*, presented at the Conference "Engineering Ceramics", Cocoa Beach, January 2004, in the proceedings of the Conference