



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA  
SAPIENZA"  
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

***Sinterizzazione***

**PROF. MARCO STOLLER**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE**

**PIANO 2 - UFFICIO 204b**

**TEL: +390644585580**

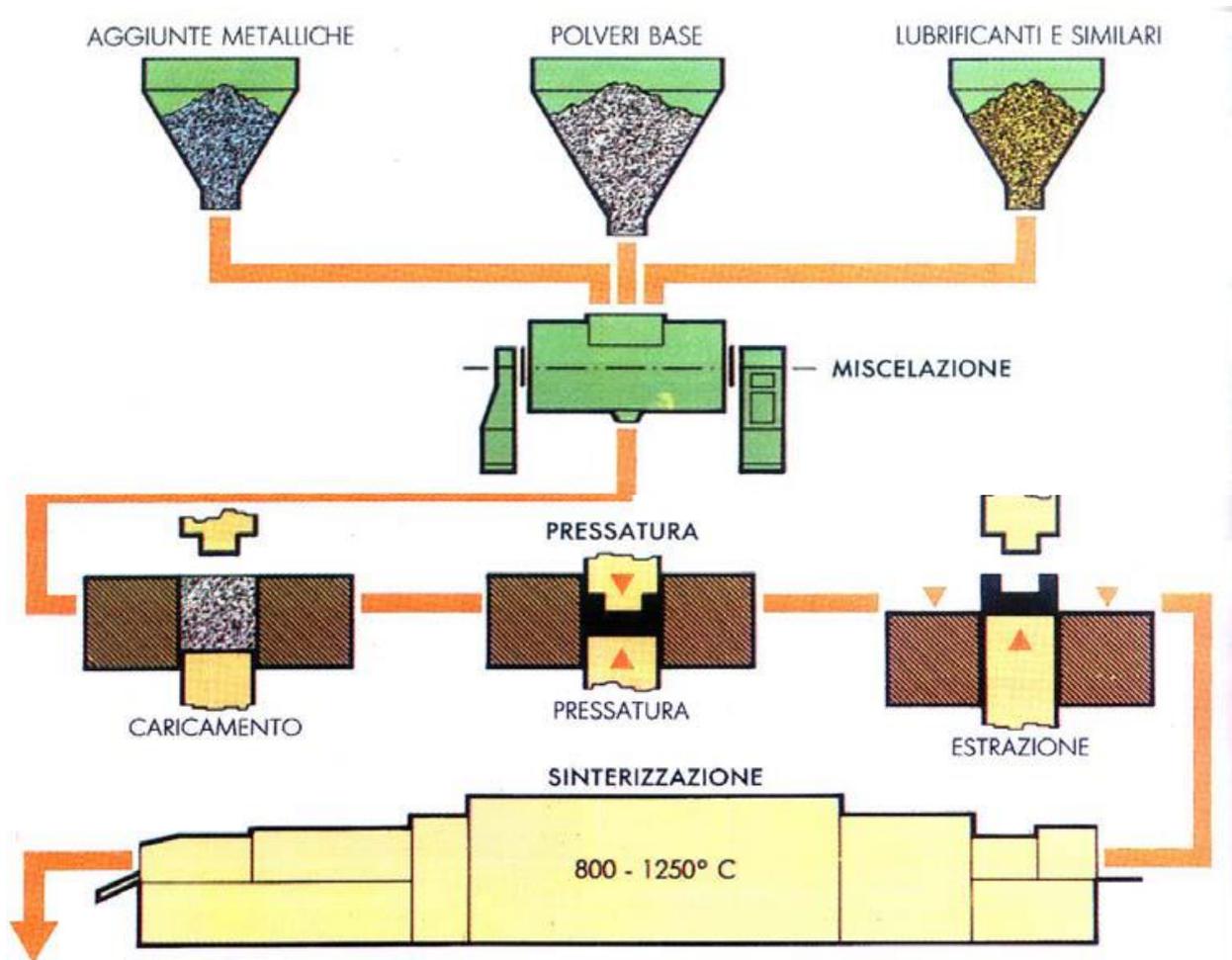
**[MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT](mailto:MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT)**

# I materiali sinterizzati

I materiali sinterizzati sono i materiali ottenuti con la tecnica di produzione chiamata **metallurgia delle polveri** o **sinterizzazione** o **metalloceramica** .

La metallurgia delle polveri è un **procedimento fisico - meccanico** in cui si parte da materia prima sotto forma di miscele di polveri (micro/nano) metalliche o non metalliche e si ottiene un pezzo , con forma e geometria definita .

# Ciclo di lavorazione



# I processi di compattazione e sinterizzazione

## Pressatura e Compattazione

Il punzone viene spinto entro la matrice esercitando sulla polvere una pressione alta pari a 50-80 atmosfere. Il pezzo compatto viene estratto dallo stampo; questo pezzo non ha ancora la densità e la resistenza voluta e si può sgretolare facilmente se soggetto a piccole forze .

## Sinterizzazione

Il pezzo pressato e compattato viene immesso in un forno riscaldato in atmosfera controllata : la temperatura nel forno è elevata ma non raggiunge mai la temperatura di fusione delle polveri. Durante la permanenza del forno per un tempo prestabilito avviene la sinterizzazione , cioè un complesso di fenomeni chimico-fisici che determinano la saldatura dei granuli di polvere. Con la sinterizzazione si ottiene un pezzo finito di dimensioni precise e di elevata resistenza .

# POROSITA' E DENSIFICAZIONE

- La **distribuzione delle granulometrie** nel compatto di polveri è **determinante**, se l'impacchettamento delle particelle non è uniforme, risulterà molto difficile eliminare la porosità
- La non uniformità può derivare dalla fase di formatura
- E' importante considerare anche le forme, infatti la **densificazione aumenta**, a parità di area superficiale, quando si hanno **particelle con forma equiassiale**
- **Particelle che hanno tutte la stessa forma** e la stessa taglia non sono assemblabili efficientemente e **formano compatti con grandi volumi di porosità** .
- Vi sarà una crescita dei granuli tale che il compatto subirà una buona densificazione, ma manterrà comunque un'alta porosità

# Definizione del processo di sinterizzazione

- E' un **trattamento termico** di un compatto di polveri **al di sotto del punto di fusione del componente principale.**
- Con il termine “**compatto**” si indicano le polveri iniziali generalmente pressate prima del trattamento termico. In caso di polveri perfettamente sferiche e dello stesso diametro l'impaccamento massimo è del 74%.
- Consiste essenzialmente nella:
  1. **rimozione** della **porosità** tra le particelle della polvere di partenza;
  2. la **crescita delle particelle**;
  3. la **formazione di** robusti collegamenti ( **colli** ) tra di esse;
  4. un **ritiro dei componenti.**

# Forze motrici della sinterizzazione

La sinterizzazione è un processo spontaneo che porta all'abbassamento dell'energia libera del sistema

Se il sistema non cambia  
composizione chimica e stato



energia libera = energia delle superfici



Sinterizzazione = minimizzazione delle superfici

# GRADIENTI E TIPOLOGIE

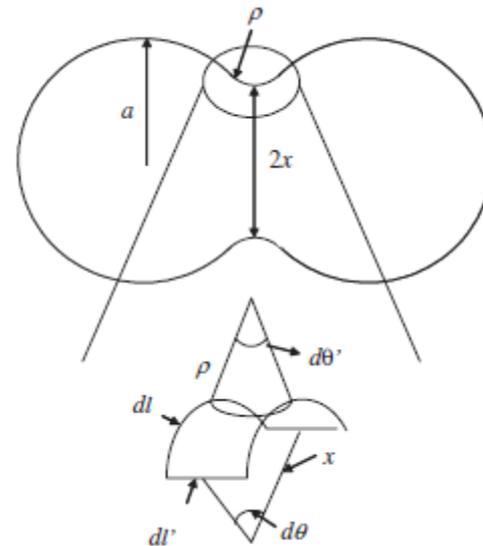
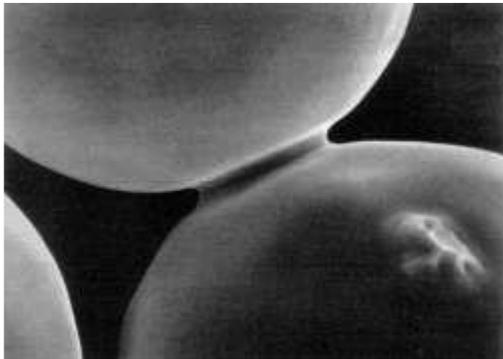
- Deve essere presente un **meccanismo di trasporto della materia**.
- Deve esserci una **sorgente di energia** per attivare e sostenere questo trasporto di materia.
- Esistono tre tipologie:
  1. sinterizzazione solido-solido;
  2. sinterizzazione in presenza di un liquido;
  3. sinterizzazione reattiva.

# MECCANISMI DI SINTERIZZAZIONE

- Quando delle particelle fini sono portate **ad alta temperatura** al disotto della temperatura di fusione **gli atomi diffondono per ridurre la loro superficie totale**. Come risultato dei forti legami chimici che intervengono tra le particelle e dipendentemente, dal meccanismo che si sviluppa, **i pori vengono eliminati ed il solido è densificato**.
- **Nel punto di contatto di due particelle (collo o “neck” region”)** è presente un **grosso stress** dovuto alla energia superficiale. L'effetto di un aumento dello stress è un **eccesso nelle vacanze** ed una **riduzione della tensione di vapore**. Ciò comporta un **miglioramento della diffusività**.

# MECCANISMI DI SINTERIZZAZIONE

- Nella sinterizzazione il trasporto di massa avviene per: **evaporazione-condensazione, diffusione superficiale, diffusione al contorno dei grani e diffusione all'interno del solido.**



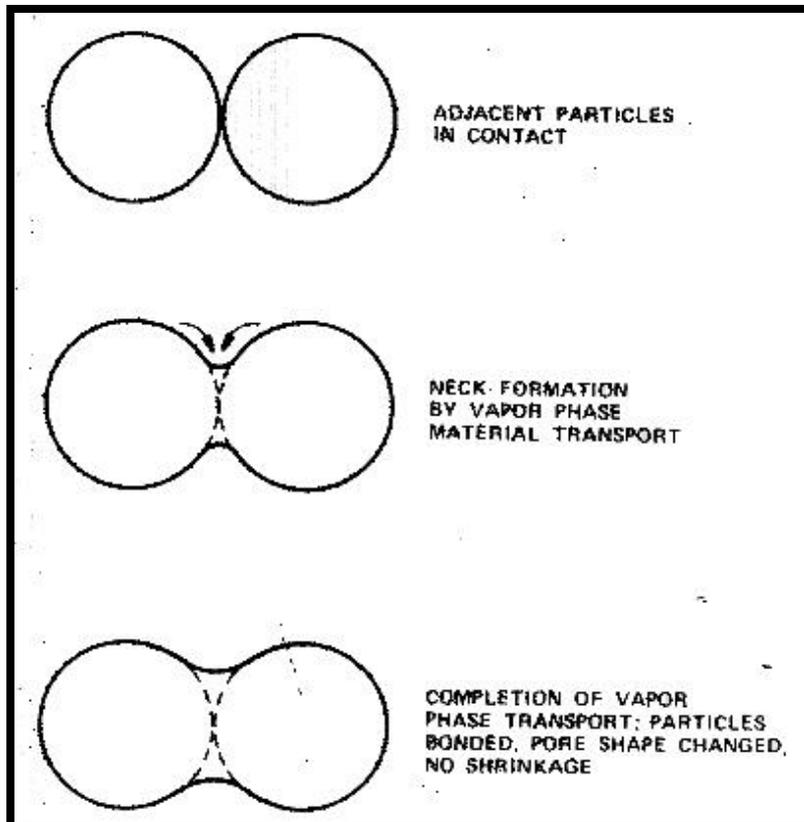
- In ogni caso la **dimensione del collo**,  $x$ , è **proporzionale al tempo** e alla potenza  $m$ -esima della **dimensione del grano**.

# Meccanismi di sinterizzazione

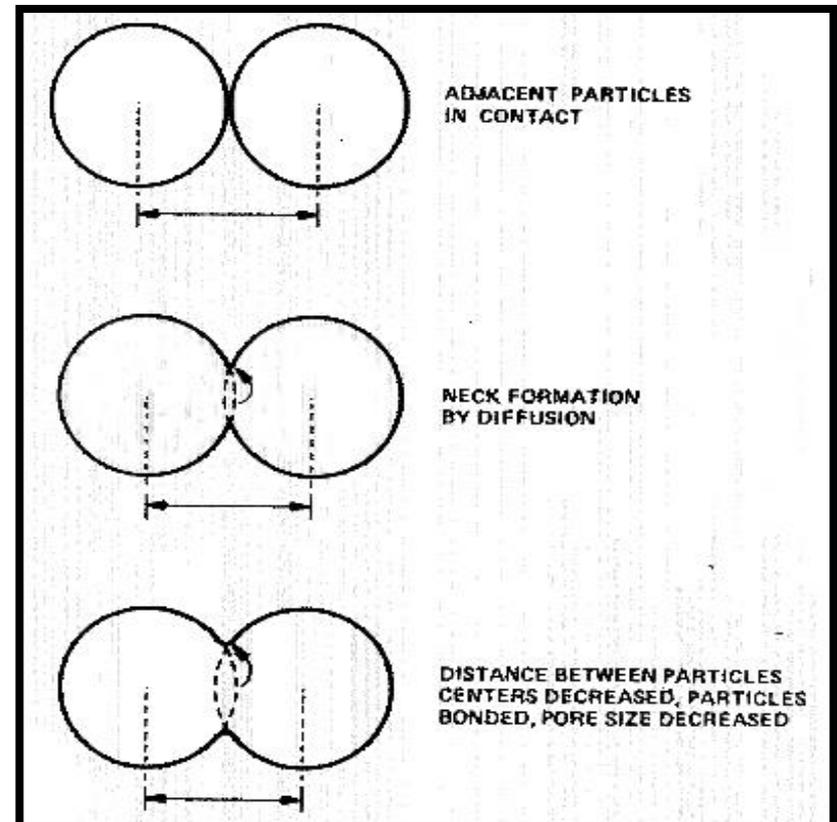
Tipo di sinterizzazione	Meccanismo di trasporto	Forza motrice
In presenza di fuso	Flusso viscoso, diffusione	Pressione capillare, tensione superficiale
Allo stato solido	Diffusione	Differente energia libera o potenziali chimici
In presenza di vapore	Evaporazione - Condensazione	Differente pressione di vapore
Con formazione di nuove fasi	Flusso viscoso, soluzione - precipitazione	Pressione capillare, tensione superficiale

# Meccanismi per evaporazione-condensazione e diffusione

Meccanismo di **evaporazione-condensazione**

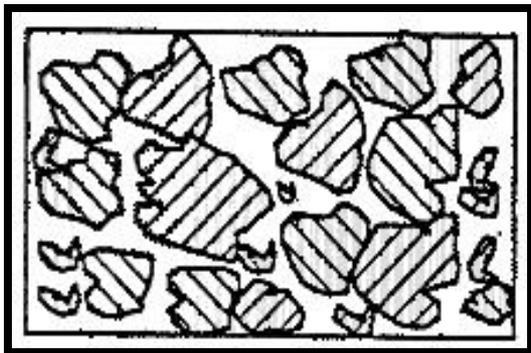


La **diffusione** consiste nel movimento di atomi o vacanze lungo le superfici o lungo il contatto tra granuli o attraverso il reticolo



# Sinterizzazione allo stato solido

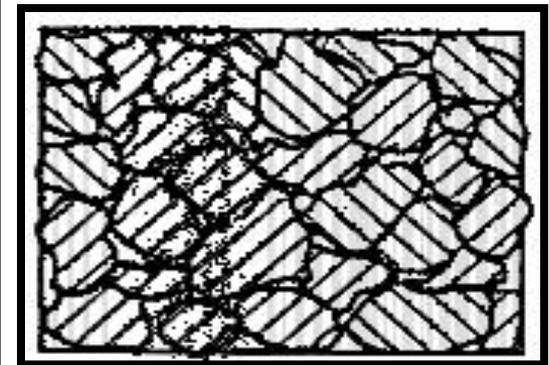
- **Processo spontaneo la cui forza motrice è la minimizzazione delle superfici.** Si ottiene sostituendo la polvere di partenza, formata da particelle slegate, con elevata energia superficiale, con un solido organizzato, formato da **cristalli ben collegati** e con minor energia superficiale solido-solido



Porosità 60-90%



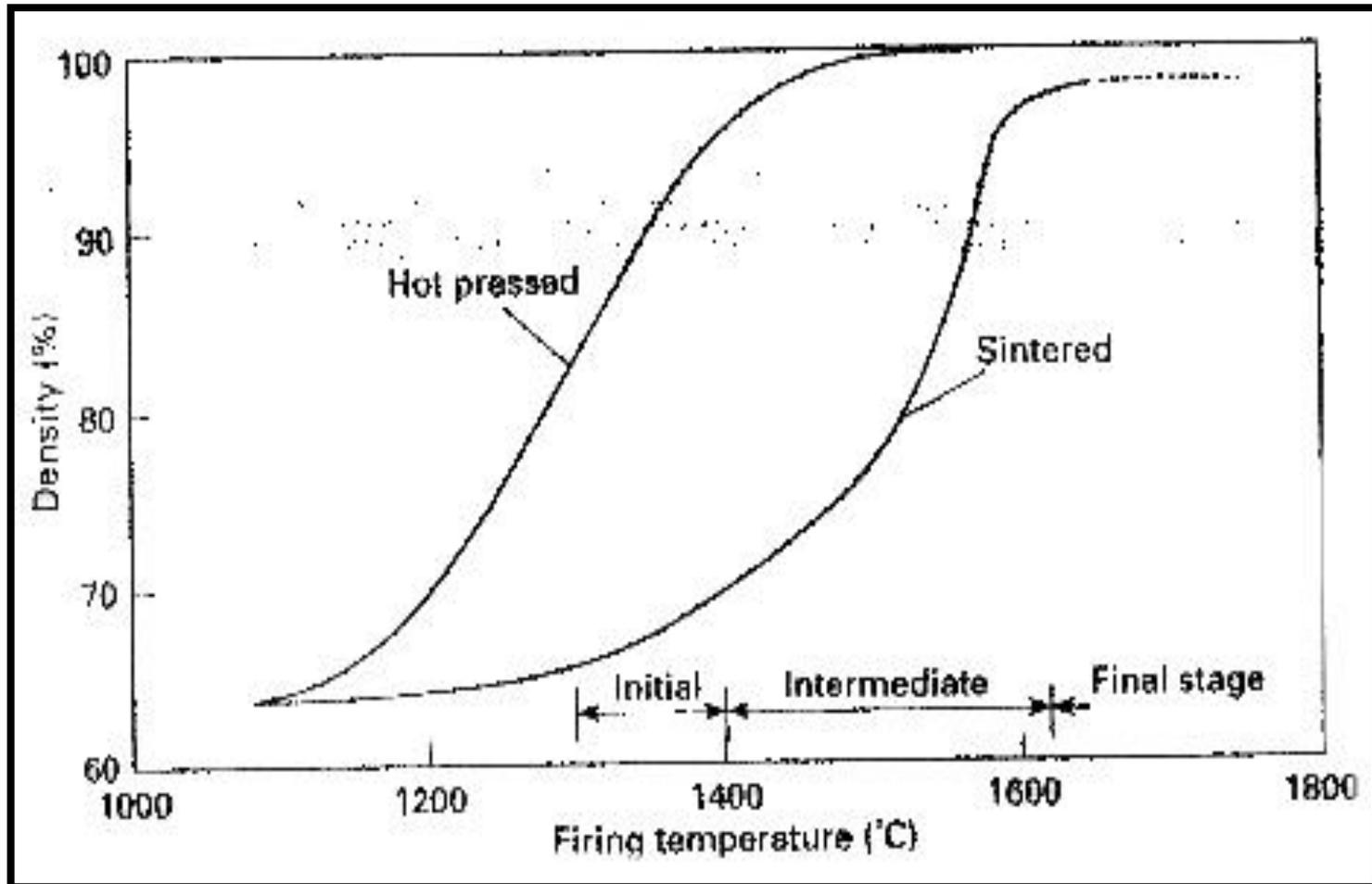
Porosità 40-60%



Porosità 0-20%

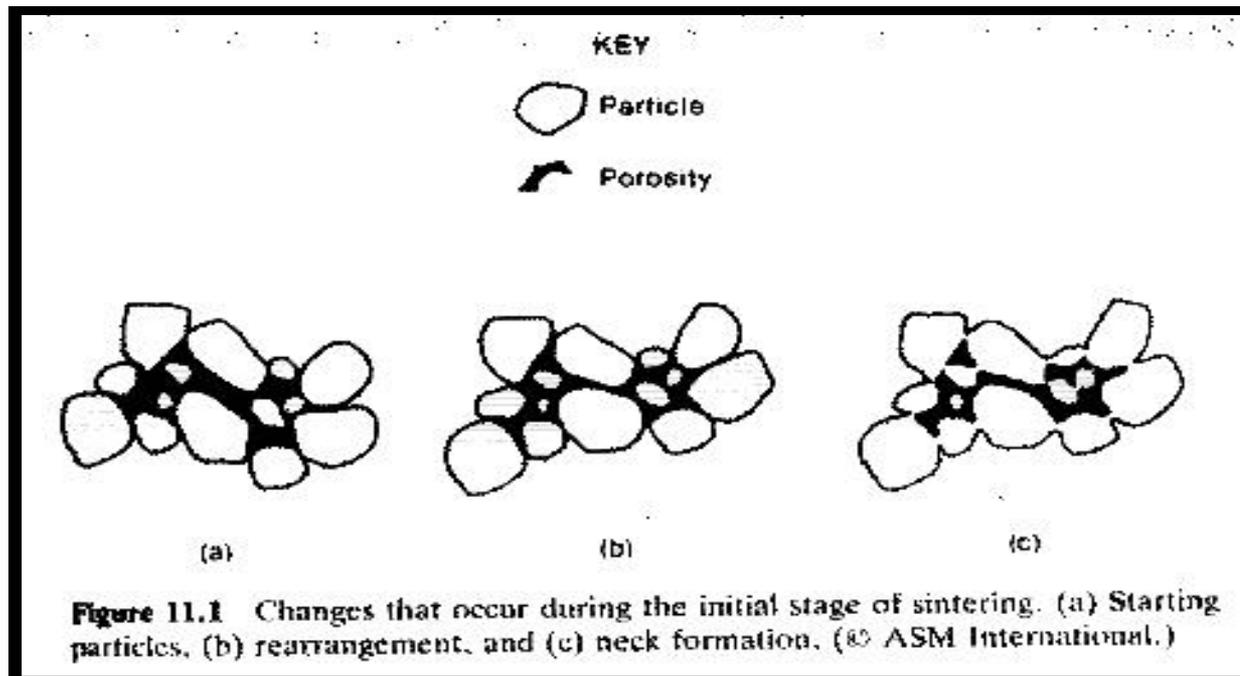
# Fasi del processo di sinterizzazione

Processo in cui sono riconosciute ancora tre fasi principali, anche se non hanno una chiara distinzione tra di loro



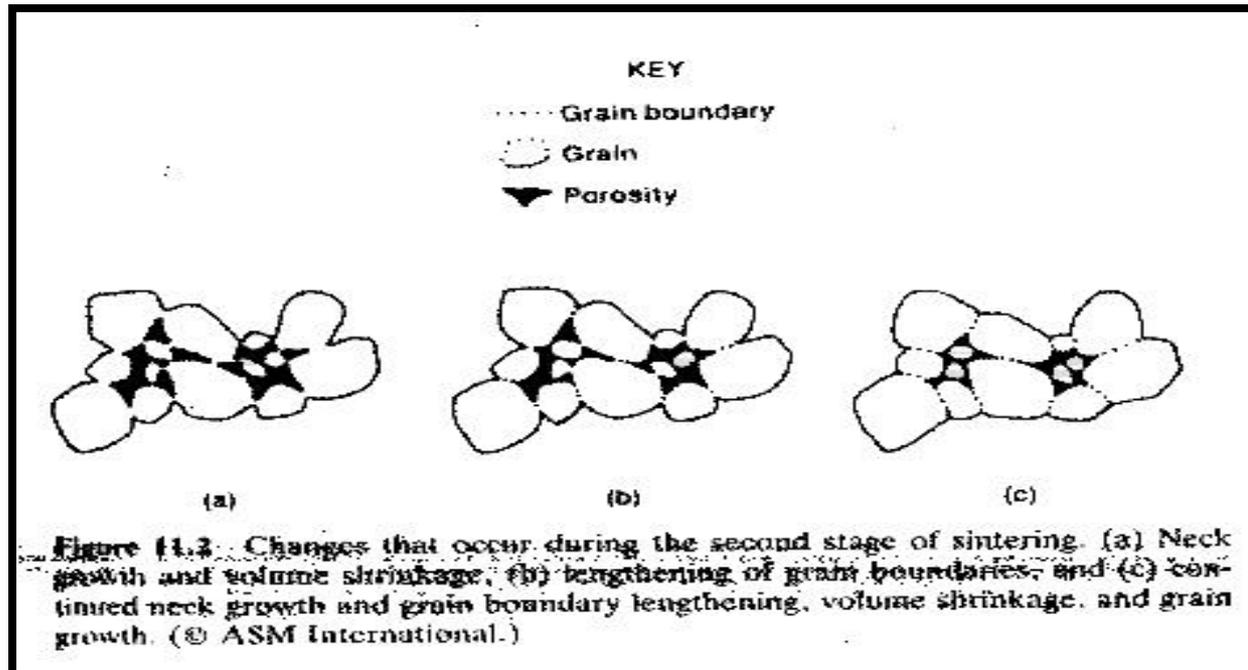
# Fase iniziale

- Riarrangiamento delle particelle
- Formazione di colli
- La **densità relativa** passa da **0.6 a 0.7**



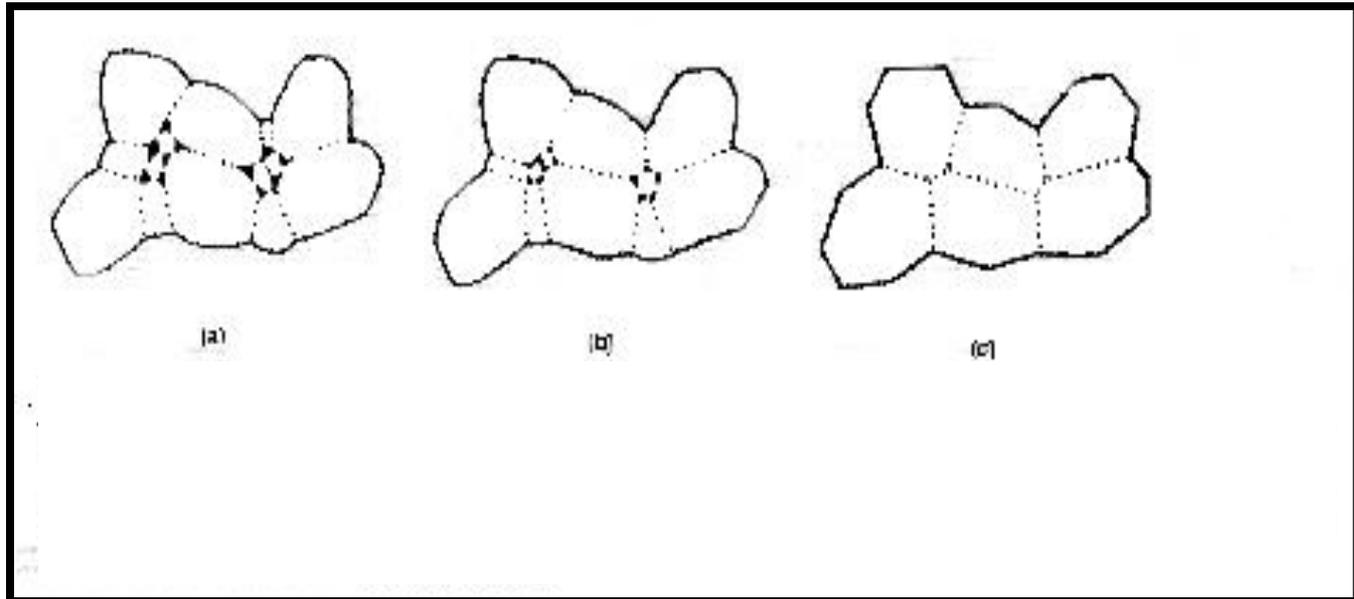
# Fase intermedia

- Cresce la taglia dei colli e di alcune particelle
- La fase finisce quando la porosità diventa chiusa
- La **densità relativa** raggiunge un valore di **0.9**



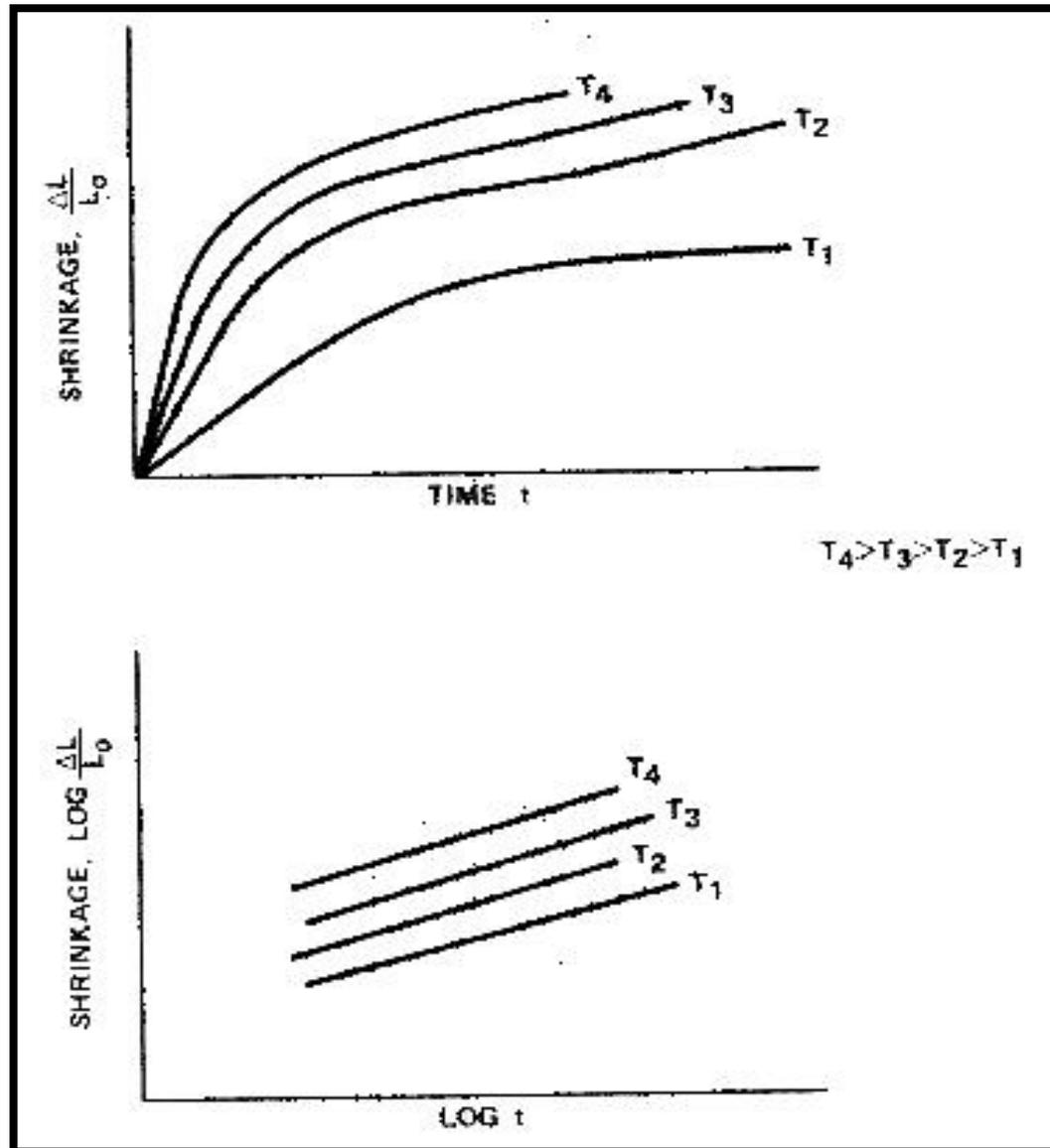
# Fase finale

- Eliminazione della porosità chiusa
- Crescita ulteriore dei granuli

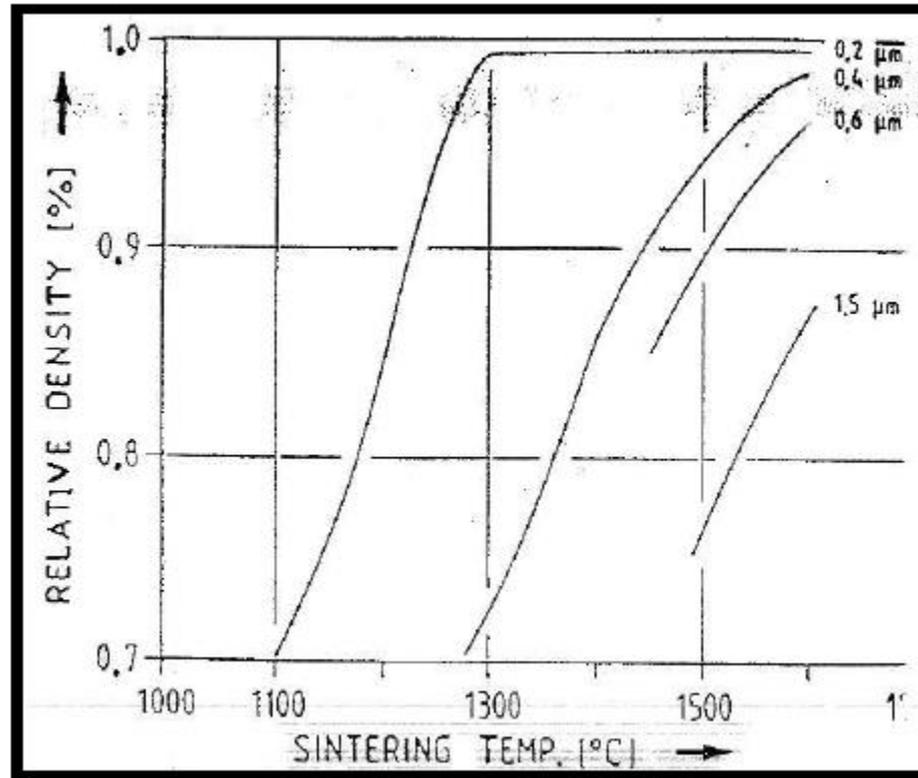


- Si può seguire l'evoluzione microstrutturale con immagini al SEM a varie  $T$  e istanti  $t$

# Effetto del tempo e della temperatura sulla shrinkage lineare



# Effetto della dimensione delle particelle sulla temperatura di sinterizzazione



Operare con dimensioni nanometriche, invece che micrometriche può ridurre la temperatura di sinterizzazione di qualche centinaia di gradi !

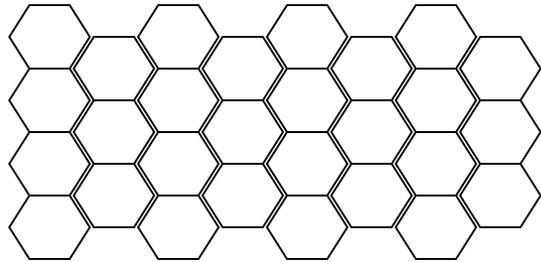
# Crescita dei granuli

- La **differenza di energia libera** tra le due parti di un bordo grano, è la forza motrice che **spinge il bordo verso il suo centro di curvatura**

→ **Riducendo l'area superficiale diminuisce l'energia del sistema che diventa più stabile**

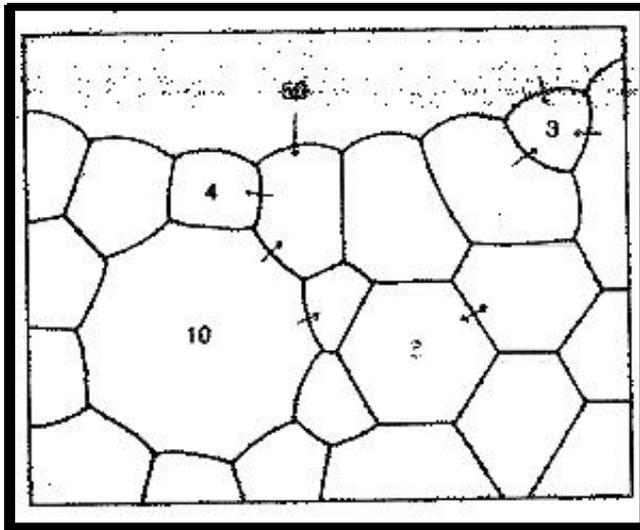
- Le superfici del materiale in sinterizzazione non si trovano allo stesso potenziale chimico  $\mu$ , attività chimica (  $a$  ) o pressioni parziali (  $p$  )

**$\mu$  superfici convesse  $>$   $\mu$  superfici piane  $>$   $\mu$  superfici concave**



Il **minimo energetico** corrisponde ad un minimo delle superfici di contatto

Geometricamente un poliedro di 6 lati piani rappresenta un policristallo a livello minimo di energia



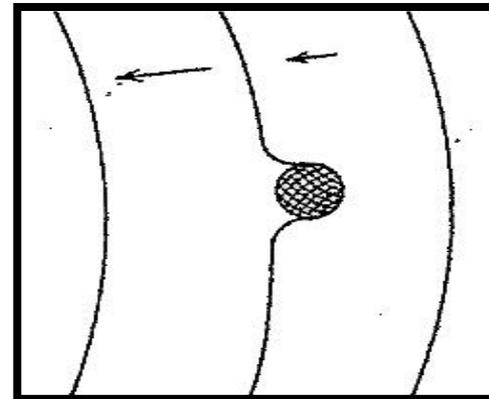
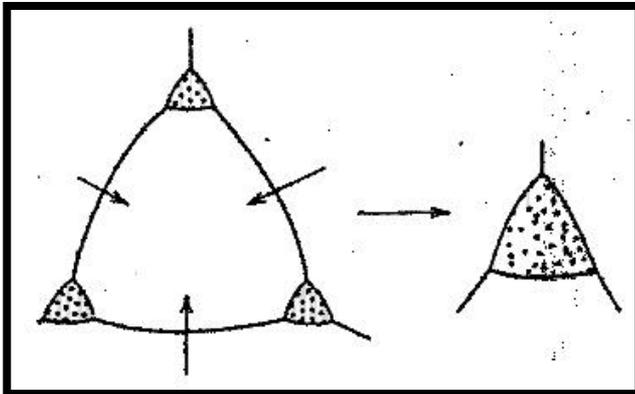
- L'esame delle forme dei grani e delle curvature dei bordi permette di stabilire la direzione di movimento

# Spostamento dei granuli

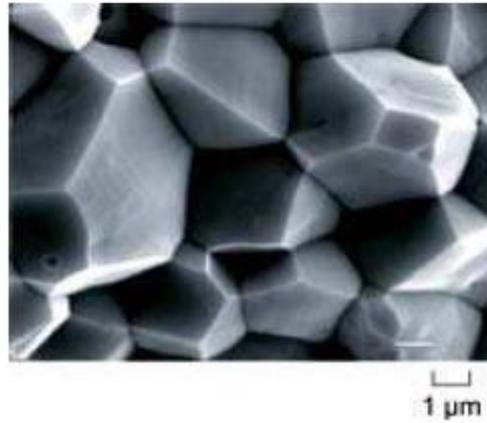
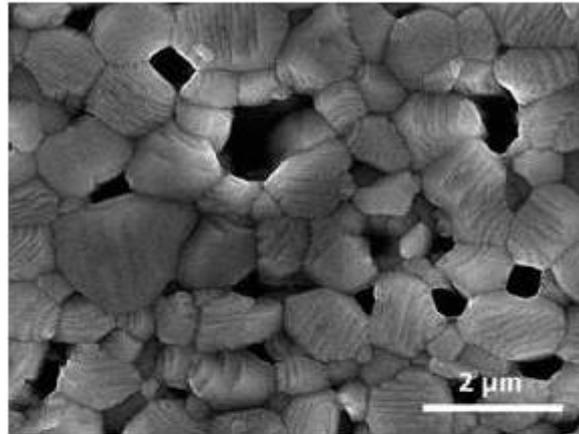
- Particelle con più di 6 lati hanno bordi che sono convessi se visti dal centro della particella
- Particelle con meno di 6 lati hanno bordi concavi
- I granuli cresceranno o si ritireranno a seconda del numero di lati, quelli con più di 6 lati cresceranno, quelli con meno si ritireranno
- I grani maggiori crescono a spese di quelli più piccoli

# Movimento della porosità

- La porosità può rimanere attaccata al bordo grano in movimento ed essere trasportata. In questo caso le porosità si agglomerano e vengono eliminate rapidamente
- La porosità può venir inglobata dal grano la cui parete si muove troppo rapidamente. In questo caso i pori si muovono lentamente e sono difficilmente eliminabili



# Porosità residua e morfologia poliedrica di grani di BaTO<sub>3</sub>



# USO DI ADDITIVI PER LIMITARE LA CRESCITA DEI GRANI

- Per produrre ceramiche più dense si deve limitare la crescita dei granuli aggiungendo, per esempio, **additivi come MgO in  $Al_2O_3$  che vincolano il bordo**
- Gli additivi esercitano un controllo microstrutturale del prodotto. **Le concentrazioni degli additivi devono essere molto basse e mai superiori ai limiti di solubilità**

# Sinterizzazione in fase liquida ( LPS )

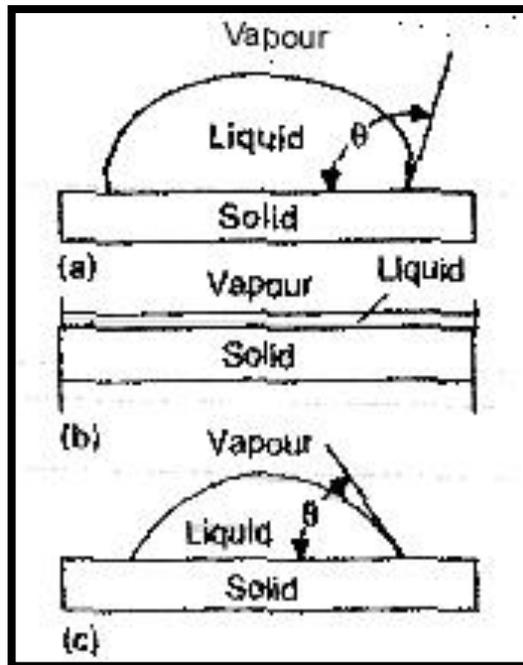
- Nella prassi industriale è un processo comune perché **la fase liquida permette di aumentare la velocità di densificazione**
- Questo processo permette di lavorare a T inferiori a quelle che sarebbero servite ad esempio nella sinterizzazione allo stato solido
- **La fase liquida si genera spontaneamente dalle impurità chimiche presenti o può essere indotta dall'aggiunta di additivi**

# Sinterizzazione in fase liquida ( LPS )

- Nella sinterizzazione con formazione di fase liquida; le polveri della sostanza da sinterizzare contengono **additivi** atti alla formazione di una fase liquida, **per un tenore non superiore al 5%**.
- E' il meccanismo di sinterizzazione riscontrato per importanti materiali ceramici "tecnici", come l'allumina  $Al_2O_3$  (additivata con MgO e  $SiO_2$ ), il nitruro di silicio  $Si_3N_4$  (additivato con MgO,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ).
- **La fase liquida, solidificatasi come vetro, ovvero come fase amorfa, è un punto debole nelle applicazioni ad alta temperatura, allorché rammollisce lasciando "slegati" i grani cristallini.**
- **Le condizioni di parziale dissoluzione e distribuzione omogenea della fase liquida sono naturalmente raggiungibili solo in condizioni di elevata "bagnabilità" tra liquido e polvere da densificare.**

# Wetting

- Il concetto di wetting può essere espresso e spiegato in termini di energie superficiali



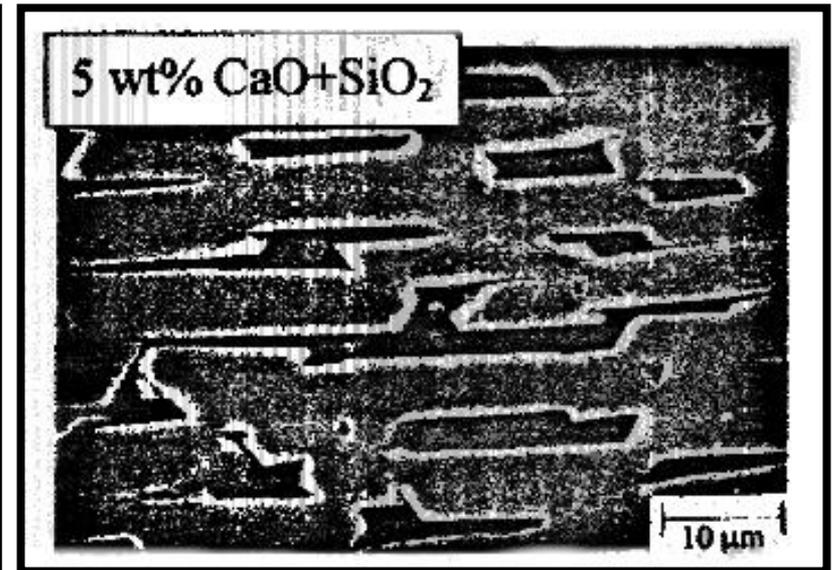
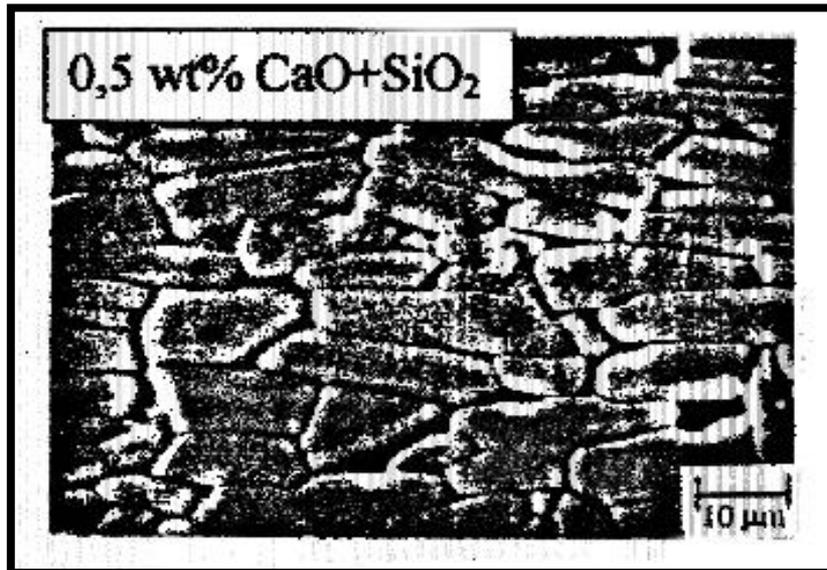
$$0 \leq \theta \leq 180$$

$\theta = 90^\circ$  è un valore che costituisce il confine tra comportamento **WETTING** e **NON WETTING**

La situazione verso cui si tende è che il **liquido abbia un comportamento wetting**, cioè si sparga e bagni bene le particelle.

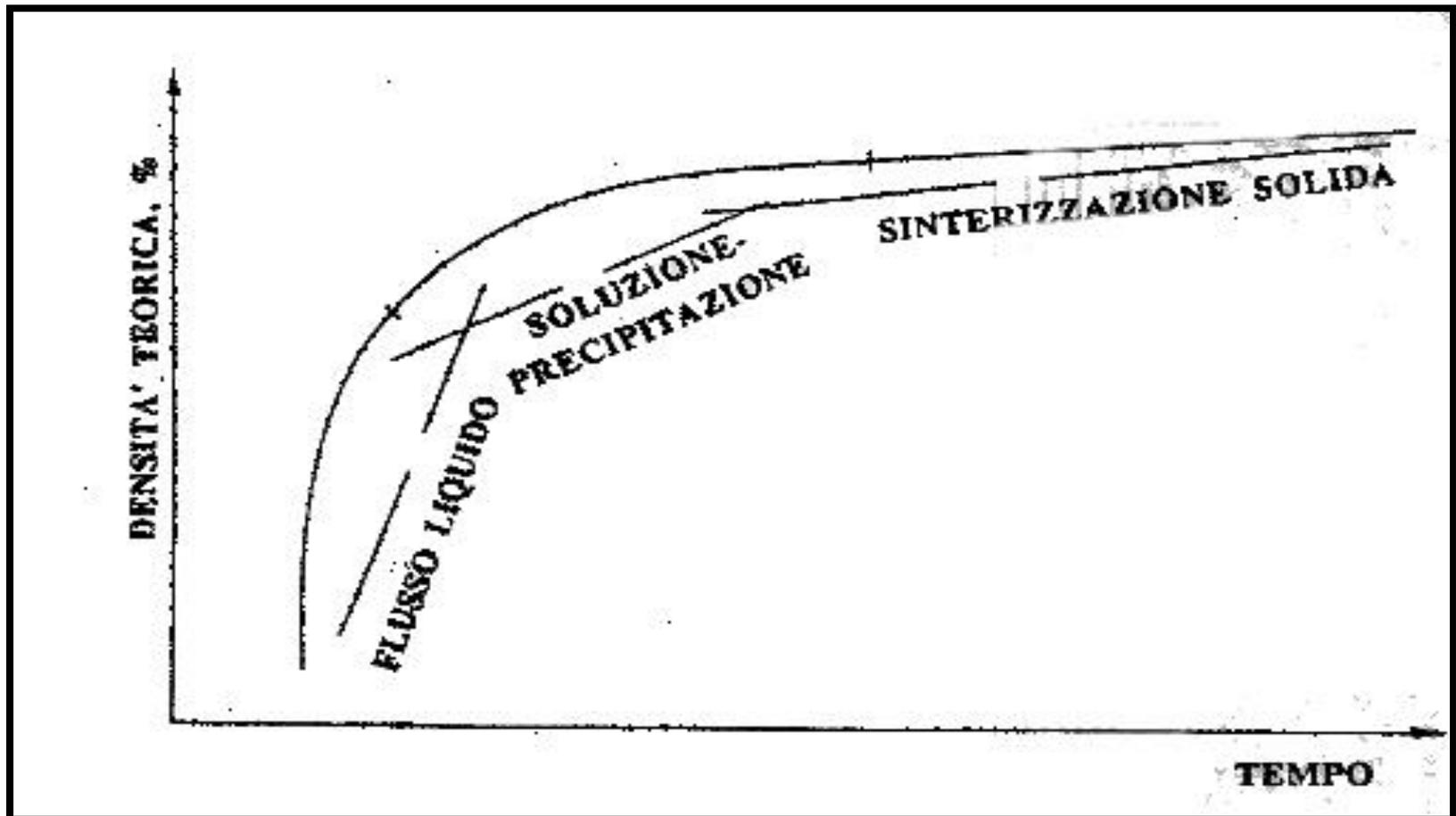
# Bagnamento del liquido additivato

- Il liquido può effettivamente aiutare la sinterizzazione solo se è in grado di penetrare e di bagnare almeno tutta la lunghezza degli spigoli delle particelle, cioè quando  $\theta < 60^\circ$
- La microstruttura del materiale sinterizzato che si ottiene è costituita da **grani di materiale cristallino immersi nella fase liquida**.
- E' necessario che il **solido che costituisce il compatto** sia **solubile nel liquido**



# Stadi del processo di sinterizzazione in fase liquida

Kingery ( 1959 ) ha descritto il processo di LPS in 3 stadi.



# I Stadio ( riorganizzazione del solido compatto e formazione dei colli )

- Formazione del liquido
- Il liquido tende ad unire insieme le particelle
- Formazione di colli
- La fase termina quando tutte le particelle sono a contatto tra di loro

## II STEP ( soluzione - precipitazione )

$$- \Delta V / V_0 = K t^{1/n}$$

$$\begin{aligned} n &= 1/3 \\ \Delta V &= \text{Cambiamento di volume} \\ V_0 &= \text{Volume originale} \\ K &= \text{Costante che dipende da} \\ &\quad \text{viscosità e } T \end{aligned}$$

- Le particelle più piccole vanno in soluzione nel liquido e si ha precipitazione su quelle più grosse
- I colli tra i granuli a contatto vanno in soluzione e si ha precipitazione sui granuli non compressi
- Gli angoli più acuti e le forme più convesse vanno in soluzione. Precipitazione su quelle convesse

### III STEP ( coalescenza )

- Quando si è raggiunta una crescita dei grani sufficiente per formare uno scheletro solido
- La porosità da aperta diventa chiusa
- Eliminazione della porosità chiusa

# Stadi di sviluppo della porosità

## SINTERIZZAZIONE :

I STEP

Cala il numero dei pori che tendono a crescere di dimensione

II STEP

La porosità continua a crescere nelle dimensioni ed a diminuire nella quantità

10% di porosità residua

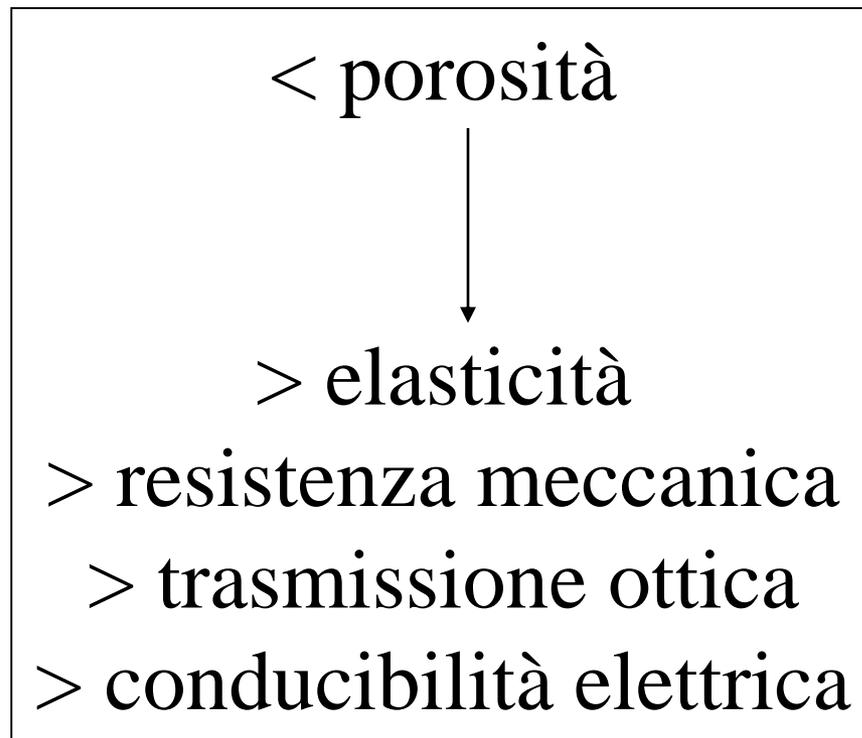
---

III STEP

Lenta eliminazione dei pori di dimensioni maggiori. Nella struttura finale si osservano solo piccoli pori all'interno dei grani

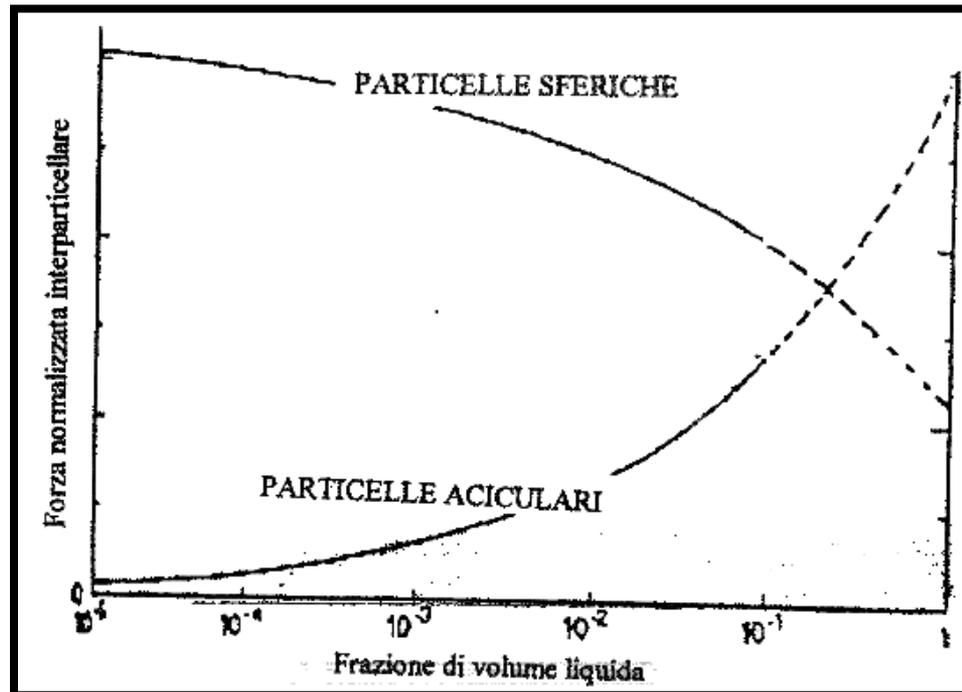
# Proprietà del materiale per porosità residua

La necessità di eliminare la porosità è legata al fatto che :

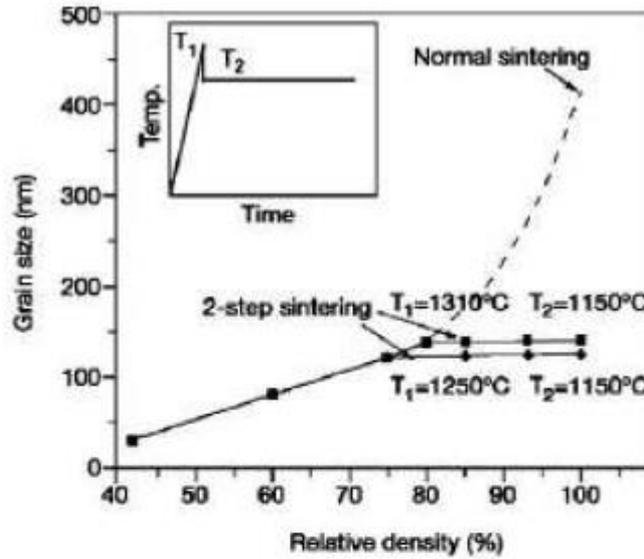


# Sinterizzazione materiali ceramici

- Componenti ceramici ai quali è richiesta alta resistenza meccanica e minima porosità, sono prodotti partendo da polveri aventi particelle di taglia inferiore a 1 micron e superfici maggiori di  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$
- Anche la forma delle particelle ha una forte importanza nel processo LPS, in quanto influenza in modo determinante l'andamento delle forze capillari

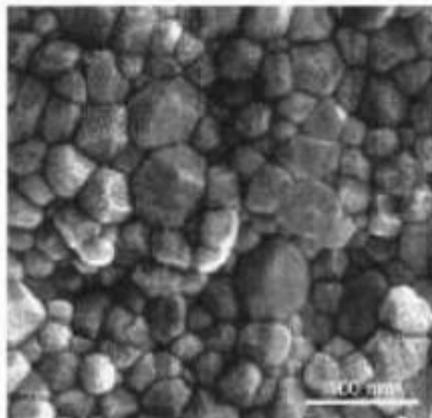


# Sinterizzazione di nanoparticelle di $Y_2O_3$



La sinterizzazione avviene in due stadi ed in 24 ore.

A  $1080^\circ\text{C}$  viene aggiunto 1 % di MgO



# Esempio

- Le porcellane sono dei sinterizzati in fase liquida
- Una comune porcellana è formata da 50 % caolino ( 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 55 %  $\text{SiO}_2$ ), 25 % KF e 25 %  $\text{SiO}_2$
- Sopra i  $1200^\circ$  si forma già una quantità di liquido sufficiente ad ottenere un buon sinterizzato

# Esempio

- Attualmente ceramiche avanzate con composizioni basate su  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- Richiedono additivi come  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e ossidi di terre rare
- Opportuno ciclo tempo/T
- Deposizione di cristalli allungati di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
- Alta resistenza alla fratturazione

# Esempio

- Ferriti usate per misurare la permeabilità magnetica necessitano di grani piuttosto grossi, con bordi regolari e punti tripli.
- $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  con aggiunta di 0.02 % in peso di  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  allo scopo di promuovere la crescita dei granuli e quindi aumentare la permeabilità magnetica

# Reactive Sintering

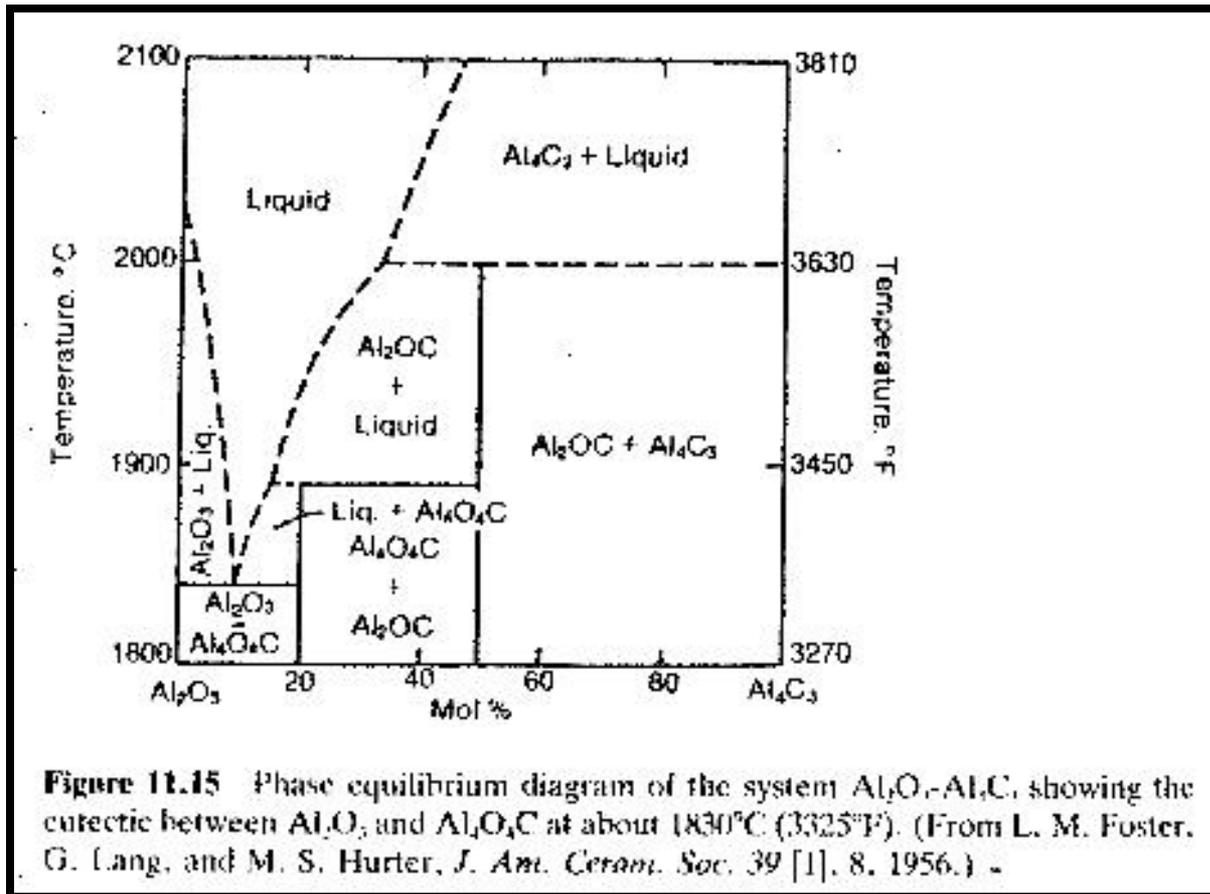
- Questa tecnica può essere distinta dalle convenzionali LPS o SSS, perché in questo caso le ceramiche aumentano in massa attraverso reazioni con gas o fasi liquide
  - Il trasporto della materia avviene via vapore o soprattutto in fase liquida, Il liquido è presente durante il processo per dare la stessa forza motrice già descritta nel LPS
  - Il liquido può cambiare composizione, sparire durante il processo oppure dopo che esso si è completato
- Se la fase liquida viene consumata dalle reazioni, il materiale Risultante può avere ottime proprietà alle alte T

# Modi per ottenere la fase liquida

1. Selezionare una polvere di partenza o additivi che si combinino e reagiscano in modo da dare uno o più componenti intermedi liquidi, prima che si formino i componenti solidi finali
2. Usare polveri di partenza che possano formare all'equilibrio una soluzione solida, ma che passi prima attraverso stati liquidi
3. Sinterizzare in fase liquida, raffreddare per produrre vetro tra i bordi grano, e poi trattare con il calore per far cristallizzare il vetro

# Esempio

- L'obiettivo è sinterizzare il SiC a T inferiori a  $2150^{\circ}$  per ottenere un materiale con ottime proprietà ad alte T
- Si sfrutta l'eutettico presente tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  nel sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{C}_3$



- Si formerà  $\text{Al}_2\text{OC}$  che ha la stessa struttura di  $\beta$ -SiC, e può dare una quasi completa soluzione solida con SiC
- Il materiale finale non contiene vetro tra i bordi, viene completamente densificato dopo 10 minuti a  $2000^\circ$