

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE



TESI DI LAUREA TRIENNALE

La presenza di Zr, Ni e V in leghe di alluminio da fonderia

Relatore: Ch.mo Prof. Giulio Timelli

Correlatori: Ing. Stefano Capuzzi

Ing. Leonardo Capra

Laureando: Tommaso Giancesin

Anno Accademico 2012/2013

Indice

Sommario	vii
Introduzione.....	ix
Capitolo 1: Le leghe di alluminio	1
1.1. Cenni storici	1
1.2. Produzione dell'alluminio primario	3
1.3. Produzione dell'alluminio secondario	5
1.4. Applicazioni.....	6
1.5. Proprietà	7
1.6. Leghe da fonderia e da deformazione plastica	9
1.6.1. Leghe da fonderia.....	9
1.6.2. Leghe da deformazione plastica	10
Capitolo 2: Effetto dello Zr sulle leghe d'alluminio da fonderia	13
2.1. Introduzione	13
2.2. Lo Zr nelle leghe d'alluminio.....	14
2.3. Sistemi Al-Si e Al-Zr	14
2.3.1. Il sistema Al-Si.....	14
2.3.2. Il sistema Al-Zr.....	16
2.4. Effetto dello Zr sulla microstruttura.....	17
2.5. Morfologia delle fasi intermetalliche	20
2.6. Influenza dello Zr sulle proprietà meccaniche.....	23
2.6.1. Impatto dello Zr sulla risposta al trattamento termico T6	25
2.6.2. Impatto dello Zr sul comportamento a fatica	28
2.6.3. Analisi frattografiche	29
Capitolo 3: Effetto del Ni sulle leghe d'alluminio da fonderia	31
3.1. Introduzione	31
3.2. Il Ni nelle leghe d'alluminio.....	32
3.3. Il sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni e sistemi di non equilibrio	33
3.3.1. Il sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni	33
3.3.2. Sistemi di non equilibrio	36
3.4. Effetto del Ni sulla microstruttura e morfologia delle fasi intermetalliche...	37

3.5. Effetto del Ni sulla porosità del materiale	42
3.6. Influenza del Fe sul comportamento del Ni.....	43
3.7. Influenza del Cu sul comportamento del Ni	44
3.8. Influenza del Ni sulle proprietà meccaniche	47
3.9. Risposta al trattamento termico di invecchiamento dopo alligazione con Ni.....	50
Capitolo 4: Effetto del V sulle leghe d'alluminio da fonderia	57
4.1. Introduzione	57
4.2. Il V nelle leghe d'alluminio	58
4.3. Sistemi Al-V e Al-Si-V	59
4.3.1. Il sistema Al-V.....	59
4.3.2. Il sistema Al-Si-V	61
4.4. Analisi termica e influenza del V sulle curve di raffreddamento	65
4.5. Effetto del V sulla microstruttura e morfologia delle fasi intermetalliche....	68
4.6. Influenza del V sulle proprietà meccaniche	72
4.6.1. Impatto del V sulla risposta al trattamento termico T6.....	73
4.6.2. Impatto del V sul comportamento a fatica	76
Conclusioni.....	79
Bibliografia	83

Indice delle figure e delle tabelle

Tabella 1.1. Prezzo dell'alluminio primario, secondario e rottame negli anni 2011 e 2012 (in dollari per libbra) [1].	2
Tabella 1.2. Produzione mondiale di alluminio primario dell'anno 2012 in migliaia di tonnellate annue [1].	3
Figura 1.1. Da sinistra a destra: bauxite, polvere di allumina e pezzo di alluminio [2].	4
Figura 1.2. Colata di alluminio secondario fuso [2].	5
Figura 1.3. Diagramma della distribuzione dell'alluminio nelle diverse applicazioni nel mercato statunitense (dati preliminari relativi all'anno 2012) (elaborazione dei dati dello US Geological Survey [1]).	7
Figura 1.4. Getto per l'industria automobilistica [2].	8
Tabella 1.3. Classificazione delle leghe da fonderia della norma EN 1780.	10
Tabella 1.4. Classificazione delle leghe da fonderia secondo la norma statunitense.	10
Tabella 1.5. Classificazione delle leghe da deformazione plastica.	11
Tabella 1.6. Spedizioni di prodotti d'alluminio da fonderia (castings) e da deformazione plastica (wrought products) negli Stati Uniti in migliaia di tonnellate [1].	12
Tabella 2.1. Maggiori paesi produttori di Zr e rispettive riserve (in tonnellate annue). I dati degli Stati Uniti non sono segnalati per volontà delle aziende proprietarie [1].	13
Figura 2.1. Diagramma di fase Al-Si [7].	15
Figura 2.2. Diagramma di fase Al-Zr [8].	16
Figura 2.3. Diagramma di fase binario Al-Zr nell'intervallo 0-3% _{pond} di Zr [9].	17
Figure 2.4. Microstruttura delle leghe as-cast (a) A319 e (b) A319 con aggiunta di Zr [5].	18
Figure 2.5. (a) Microstruttura della lega Al-7Si-1Cu in condizioni T6 con (b) 0.20% _{pond} di Zr e (c) 0.11% _{pond} di Ti, 0.20% _{pond} di Zr e 0.25% _{pond} di V [6].	19
Figure 2.6. Microstruttura della lega Al-7Si-0.6Fe con (a,c) 0% Zr, (b,d) 0.3% Zr. (a,b) condizioni as-cast, (c,d) dopo trattamento di solubilizzazione di 24 ore [9].	20
Figure 2.7. Lega Al-7Si-1Cu-0.5Mg-0.11Ti-0.2Zr-0.25V: (a) e (c) immagini SEM di alcune fasi intermetalliche a diversi ingrandimenti, (b) e (d) scansioni EDS dei precipitati delle figure (a) e (c) rispettivamente [6].	21
Figure 2.8. Lega Al-7Si-0.6Fe-0.3Mg-0.25Cu-0.35Zn-0.02Ti con lo 0.3% di Zr: esame ai raggi X in condizioni (a) as-cast e (c) dopo solubilizzazione; estrazione di massa con lega (b) as-cast e (d) successivamente a solubilizzazione [9].	22

Tabella 2.2. Tensione di snervamento (YS) e di rottura (UTS), allungamento percentuale (EL) e indice di qualità (Q) della lega A319 con e senza aggiunta di Zr, as-cast o invecchiata [5].....	23
Figura 2.9. Grafico tensione-deformazione reale: lega A (Al-7Si-1Cu ⁸) senza Zr, lega B con 0.20% Zr e lega C con 0.20% Zr e 0.25% V [6].....	24
Figura 2.10. Variazione dei valori di durezza per invecchiamento a (a) 175°C, (b) 195°C, (c) 215°C e (d) 235°C della lega A319 con e senza aggiunta di Zr [5].	25
Figura 2.11. Durezza della lega as-cast e solubilizzata (24 ore) in funzione della concentrazione di Zr [9].	27
Figura 2.12. Invecchiamento a 154°C: variazione della durezza rispetto al tempo in leghe A356 con diverse quantità di Zr, dopo solubilizzazione di 24 ore [9].	27
Figura 2.13. Resistenza a fatica delle leghe (lega A) Al-7Si-1Cu ⁹ con (lega B) 0.20% _{pond} di Zr, e (lega C) 0.20% _{pond} di Zr e 0.25% _{pond} di V [6].	29
Figura 2.14. Immagini SEM di rotture a fatica sulla superficie dei campioni. (a) e (d) rotture nella lega A, (b) e (e) nella lega B e (c) e (f) nella lega C [6].	30
Tabella 3.1. Maggiori paesi produttori di Ni e rispettive riserve (in tonnellate annue) [1].....	32
Figura 3.2. Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni: (a) diagramma di stato con 0.35Mg, 0.5Cu, 0.1Fe, 1.0Ni, (b) quantità delle singole fasi in equilibrio in funzione della temperatura, (c) frazione in peso delle fasi solide in condizioni di non-equilibrio (Scheil) [10].	34
Figura 3.3. (a-c) Diagramma di stato della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe con variazione del Ni (due ingrandimenti) [10].	35
Figura 3.4. Serie delle reazioni del sistema Al-Si-Cu-Fe-Ni in equilibrio a seconda della concentrazione di Ni.	37
Figura 3.5. Effetto del Ni sulla quantità delle fasi della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe a (a) 300 e (b) 200°C in condizioni di equilibrio [10].	38
Tabella 3.2. Elenco delle fasi intermetalliche osservate nel sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni e relative caratteristiche [10].	38
Figura 3.6. Fasi ϵ e T nella microstruttura della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe dopo trattamento di solubilizzazione [10].	39
Figura 3.7. Microstruttura della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe as-cast con (a) 0.1Ni, (b) 0.3Ni, (c) 0.6Ni e (d) 1.0Ni [10].	40
Figura 3.8. Leghe Al-7Si con (a) 0.5Ni e (b) 1.0Ni, dove 1 indica la matrice α -Al, 2 il Si eutettico e 3 la fase NiAl ₃ [11].	41
Figura 3.9. Leghe Al-7Si-Sr con (a) 0.5Ni e (b) 1.0Ni, dove 1 indica la matrice α -Al, 2 il Si eutettico e 4 la fase NiAl ₃ [11].	41

Figura 3.10. Porosità nelle leghe Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe (a) in assenza di Ni e (b) con l'1.0% di Ni [10].	42
Figura 3.11. Distribuzione delle fasi (200°C) in una lega Al-7Si-0.35Mg con (a) 0.5Cu e (b) 0.1Fe [10].	44
Figura 3.12. Sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni: effetto dei rapporti Ni:Cu e Ni:Fe sulla formazione delle fasi [10].	45
Figure 3.13. Micrografie SEM della microstruttura della lega Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni con (a) 2.62Cu, (b) 3.64Cu, (c) 4.48Cu e (d) 5.45Cu [13].	46
Figure 3.14. Calcolo termodinamico tramite software Thermo-Calc della quantità delle fasi di Ni della lega Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni con (a) 2.62Cu, (b) 3.64Cu, (c) 4.48Cu e (d) 5.45Cu [13].	47
Figure 3.15. Curve tensione reale-deformazione logaritmica ottenute da test di compressione delle leghe AlSi12, AlSi1.1 ed AlSi12Ni (a) a temperatura ambiente e (b) a 300°C [14].	49
Figure 3.16. Ricostruzione tridimensionale delle fasi della lega AlSi12Ni: (a) particelle di Si in condizioni as-cast, (b) particelle di Si dopo trattamento di solubilizzazione, (c) fasi intermetalliche in condizioni as-cast e (d) fasi intermetalliche dopo solubilizzazione [15].	50
Figure 3.17. Microstruttura delle leghe (a) Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe-1.0Ni e (b) Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe As-Cast, dopo processo di solubilizzazione e dopo invecchiamento [10].	51
Tabella 3.3. Durezza delle leghe dopo solubilizzazione di 300 ore a 300°C e quantità calcolata delle fasi ricche in Ni [10].	52
Figure 3.18. (a) Livelli di durezza a diverse temperature di prova e per differenti fasi; (b) variazione di durezza percentuale tra 375°C e temperatura ambiente [16].	53
Figure 3.19. Immagine AFM (Atomic Force Microscopy) di una serie di prove di microdurezza su un grano Al-Cu-Ni con variazione di Ni [16].	53
Figure 3.20. Grafici carico-spostamento (penetrazione) di prove di microdurezza degli intermetallici (a) δ e (b) γ a temperatura ambiente (300K), a 225°C (500K) e a 375°C (650K) [16].	55
Tabella 4.1. Dati aggiornati al 2012 sulla produzione mondiale stimata e sulle riserve di V forniti dallo U.S. Geological Survey (rispettivamente in tonnellate annue e tonnellate) [1].	58
Figure 4.1. Diagramma di fase Al-V [18].	59
Figure 4.2. Zona ricca di Al del diagramma di fase binario Al-V [18].	60
Figure 4.3. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione isoterma parziale a 500°C della zona povera in V [20].	61

Figura 4.4. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione isoterma parziale a 620°C della zona povera in V [20].	62
Figura 4.5. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione isoterma parziale a 850°C della zona povera in V [20].	62
Figura 4.6. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione parziale della superficie del <i>liquidus</i> compreso il campo di cristallizzazione primaria. (b) ingrandimento dell'angolo ricco in Al [19].	63
Figura 4.7. Immagini BSE (Backscattered Electrons) di (a) $Al_{60}Si_{30}V_{10}$ dopo ricottura a 500°C, (b) $Al_{80}Si_{10}V_{10}$ dopo ricottura a 620°C e (c) $Al_{70}Si_{10}V_{20}$ dopo ricottura a 620°C [19].	64
Figura 4.8. Curva di solidificazione (T) insieme alla curva della derivata prima (dT/dt) ed alla curva di una lega binaria Al-Si (Baseline) [21].	65
Figura 4.9. Curva di raffreddamento (T) insieme alla curva della derivata prima (dT/dt) ed alla curva di una lega binaria Al-Si commerciale (Baseline): (a) lega Al-Si di riferimento, (b) con aggiunta di 600 ppm di V [21].	66
Tabella 4.2. Temperature caratteristiche dell'analisi termica della lega commerciale A356 (in °C) [21].	67
Tabella 4.3. Temperature di partenza delle reazioni C e D dall'analisi termica della lega commerciale A356 (in °C) [21].	68
Figura 4.11. (a) Immagine BSE di un precipitato di $\beta-Al_5FeSi$ con la corrispondente (b) immagine EDS con tracce di V [21].	69
Figura 4.12. Immagini SEM della lega A319 as-cast senza V e relativa mappatura EDS [22].	70
Figura 4.13. Immagini SEM della lega A319 as-cast con presenza di V e spettro EDS delle particelle indicate in micrografia [22].	71
Tabella 4.3. Proprietà meccaniche a trazione per leghe (A) Al-Si7.0-Cu1.0, (B) con aggiunta di 0.2%pond di Zr, (C) con aggiunta di 0.2%pond di Zr e 0.25%pond di V e leghe di riferimento 356 e 319 [6].	73
Figura 4.14. Immagini SEM della microstruttura della lega A319 dopo solubilizzazione e invecchiamento senza V e relativa mappatura EDS [22].	74
Figura 4.15. Immagini SEM della microstruttura della lega A319 dopo solubilizzazione e invecchiamento con il 2.5%pond di Al-V e spettro EDS delle particelle indicate in micrografia [22].	75
Figura 4.16. Numero di cicli prima della rottura rispetto all'ampiezza di deformazione plastica ciclica in test a deformazione controllata della (a) lega A, (b) lega B e (C) lega C [6].	77

Sommario

In soli duecento anni di storia l'alluminio, da elemento semisconosciuto, è diventato un metallo fondamentale per innumerevoli applicazioni. Le sue leghe, grazie alle loro proprietà, hanno acquisito nel tempo una crescente importanza.

Oggi una delle fonti principali di alluminio è il riciclo. Le leghe secondarie d'alluminio sono infatti ricavate dalla fusione di rottami e scarti, dei quali tuttavia è difficile conoscere e controllare la composizione chimica. Succede così che piccole porzioni di elementi chimici non voluti superino le operazioni di separazione e finiscano all'interno della lega secondaria ottenuta. Da tempi recenti si sta cercando di capire quali sono le influenze che queste impurezze, in concentrazioni più o meno grandi, possono avere sulle leghe d'alluminio.

Oggetto d'analisi di questo lavoro sono gli effetti di zirconio, nichel e vanadio nelle leghe d'alluminio da fonderia.

Nella prima parte vengono affrontati l'alluminio e le sue leghe da un punto di vista generale, cercando di dare il maggior numero di informazioni utili, benché sintetiche, su un argomento di notevole vastità.

Nella seconda parte si tratta l'influenza che, nell'ordine, zirconio, nichel e vanadio possono avere sulla microstruttura delle diverse leghe d'alluminio da fonderia, sull'eventuale formazione di particolari fasi intermetalliche e su possibili variazioni indotte nello SDAS o nella porosità. Vengono poi considerate le proprietà meccaniche e gli eventuali effetti di tali elementi in lega su di esse.

Il primo capitolo fa una panoramica generale sull'alluminio e le sue leghe, sia dal punto di vista dei processi che delle proprietà meccaniche.

Il secondo capitolo espone l'influenza dello Zr sulla microstruttura e sulle proprietà delle leghe d'alluminio.

Il terzo capitolo tratta gli effetti che il Ni comporta sulle caratteristiche delle leghe d'alluminio.

Infine il quarto capitolo mostra le conseguenze dell'aggiunta di V nelle leghe d'alluminio.

Introduzione

Le leghe d'alluminio con Si come maggiore alligante sono le più utilizzate tra le leghe da fonderia grazie alla fluidità che il Si garantisce loro. Ciò spiega l'uso crescente che ne è stato fatto negli ultimi anni in particolare in ambito aerospaziale e dell'automotive. Tali leghe sono andate a sostituire metalli come acciai e ghise in molte applicazioni grazie a caratteristiche come leggerezza, lavorabilità e spesso convenienza e maggiore attenzione all'ambiente.

Uno dei problemi riscontrati riguarda tuttavia la resistenza alle alte temperature. Vista infatti la temperatura di fusione relativamente bassa dell'alluminio, tali leghe da fonderia subiscono una perdita di resistenza se poste in esercizio a temperature superiori ai 150-200°C. L'aggiunta in lega di alcuni elementi come Zr, Ni e V, grazie alla loro bassa solubilità e diffusività nell'Al, permette la formazione di precipitati termicamente stabili. Questi garantiscono un mantenimento di buoni valori di resistenza meccanica anche a temperature fino ai 350°C. Tale caratteristica rende queste leghe particolarmente appetibili per la produzione di componenti meccanici in particolare nell'industria automobilistica (monoblocchi, testate, pistoni).

Lo Zr è un elemento chimico con proprietà interessanti, un punto di fusione molto alto (1800°C), buona duttilità e soprattutto ottima resistenza alla corrosione. La sua introduzione in leghe di Al da fonderia porta alla formazione di numerosi precipitati, di cui però soltanto uno esiste per piccole percentuali di Zr, ovvero Al_3Zr con struttura cubica. Generalmente tale fase è la prima a nucleare (Al_3Zr peritettico o primario) e, dopo la temperatura peritettica (circa 660 °C) facilita la nucleazione eterogenea della matrice α -Al.

Per piccole quantità di Zr non ci sono cambiamenti degni di nota nella microstruttura. Invece per concentrazioni sopra lo 0.2% si ha un modesto effetto di affinamento del grano anche se pare che la sua concentrazione non abbia legami poi con la potenza del fenomeno di affinamento.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, durezza e limite di snervamento vedono un incremento più o meno forte in dipendenza dalla composizione del materiale, mentre il limite di rottura resta attorno ai valori della lega senza Zr e la duttilità subisce un peggioramento.

Il Ni, come lo Zr, presenta un'ottima resistenza alla corrosione e viene spesso utilizzato in lega con altri elementi in modo da migliorare determinate proprietà.

Aggiunto in leghe metalliche Al-Si da fonderia, oltre a migliorare la resistenza alle alte temperature, riduce l'espansione termica del materiale e incrementa la colabilità. Si notano anche miglioramenti nella resistenza a corrosione.

Il sistema studiato, visto il diffuso impiego contemporaneo di tali elementi, è il sistema complesso Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni. Il numero di elementi in lega porta alla formazione di numerose fasi intermetalliche, che in taluni casi forniscono prestazioni migliori per quanto riguarda le proprietà meccaniche. Tra le più significative sono da segnalare le fasi ϵ -Al₃Ni, T-Al₉FeNi, δ -Al₃(CuNi)₂ e γ -Al₇Cu₄Ni.

Gli elementi Fe e Cu influenzano il comportamento del Ni, tanto da generare fasi diverse a seconda della loro quantità in lega. In particolar modo aumentando il rapporto Ni:Cu ed abbassando Ni:Fe si ha il passaggio dalla fase T alla γ , per poi procedere alla δ e infine alla ϵ .

Anche in questo caso si ha un leggero aumento della resistenza del materiale a discapito della duttilità.

Il V infine è un elemento molto usato in leghe metalliche (soprattutto acciai ferro-vanadio) e come disossidante grazie alla sua buona affinità con l'ossigeno.

Delle possibili fasi che possono essere generate in una lega Al-Si con presenza di V, nessuna è stata presa in considerazione in dettaglio negli studi oggetto di analisi. Si è notata però una leggera modificazione nelle curve di raffreddamento ed il fatto che il V va ad arricchire fasi esistenti come β -Al₅FeSi. Viene evidenziata poi la tendenza del V ad affinare leggermente la struttura interdendritica e a modificare la morfologia delle fasi ricche in Fe.

Le poche informazioni disponibili sulle proprietà meccaniche fanno intuire un incremento della resistenza, in particolare della resistenza a fatica, con peggioramenti nella duttilità.

CAPITOLO 1

Le leghe di alluminio

1.1. Cenni storici

L'alluminio (Al) è oggi uno dei materiali metallici più importanti ed interessanti del panorama industriale mondiale. Tuttavia la sua storia è piuttosto recente.

Dopo il Fe è l'elemento metallico che si trova in maggior quantità sulla Terra, e diventa il più abbondante se si considera la sola crosta terrestre (circa l'8%).

L'atomo di alluminio possiede 13 elettroni di cui tre nell'orbitale esterno, aspetto che lo spinge a legarsi con atomi di altri elementi chimici, in particolare con l'ossigeno, creando ossidi molto stabili. A causa di ciò in natura è possibile trovarlo all'interno di minerali come la bauxite, l'allume e una grande quantità di altri composti.

Questo, sommato al fatto che per separarlo dagli altri elementi è necessaria una tecnologia inventata agli inizi del XIX secolo, ha portato l'alluminio ad essere scoperto ed utilizzato dall'uomo molto tardi nella storia.

Se alla fine del 1700 si era ipotizzata la sua esistenza, è solo nel 1808 che se ne è avuto prova grazie al chimico inglese Humphry Davy il quale gli diede il nome attuale. Tredici anni dopo, nel sud della Francia, è stato trovato un materiale argilloso ricco di ossido di alluminio, materiale poi chiamato bauxite. Oggi questa è la prima fonte da cui viene estratto.

Nel 1825 il fisico e chimico danese Hans Christian Ørsted produsse la prima infinitesima quantità di alluminio seguito nel 1827 dal chimico tedesco Friedrich Wöhler il quale perfezionò il metodo per ricavarlo e viene spesso citato come colui che per primo ne ottenne l'isolamento. Nel 1854 Henry Deville ideò il primo processo industriale per la produzione dell'alluminio. Tuttavia il costo del prodotto finito era così alto da superare il costo dell'argento, relegando l'alluminio a prodotto di nicchia con cui venivano creati oggetti preziosi.

La situazione cambiò nel 1886 quando lo statunitense Charles Martin Hall e il francese Paul Louis Heroult scoprirono, contemporaneamente ma in modo indipendente, un nuovo identico metodo di produzione, ovvero il processo elettrolitico. Tale metodo è anche noto con il nome di processo Hall-Heroult. Nonostante gli innumerevoli sforzi per trovare metodi alternativi, esso, seppur perfezionato nel tempo, rimane tutt'oggi il processo più efficiente per produrre l'alluminio in quantità industriali.

Per dare un'idea dei costi, nel 1850 circa l'alluminio veniva venduto per 550 \$ a libbra (0.453 Kg) cioè, in dollari dei giorni nostri, più o meno 3000 \$ a libbra. Nel 1857, grazie

al processo scoperto da Henry Deville, il prezzo era sceso sensibilmente fino a raggiungere i 25 \$ a libbra. Nel 1890 il metodo elettrolitico Hall-Heroult aveva abbassato ulteriormente il costo, al punto che una libbra di alluminio poteva essere comprata per 2 \$.

Nel tempo la legge del mercato ha fatto sì che con l'aumentare vertiginoso della produzione di alluminio il prezzo calasse tanto che, da materia prima per la creazione di costosi gioielli, è diventato un materiale presente in buona parte degli oggetti della vita di tutti i giorni, dai più piccoli e semplici ai più grandi e complessi. In Tabella 1.1 i prezzi dell'alluminio nel 2011 e 2012.

Material	2011	2012
Primary aluminum, average: ¹		
U.S. market	1.161	1.010
London Metal Exchange cash price	1.088	0.916
NASAAC cash price, average ²	1.079	0.907
Secondary alloy, average: ³		
A319 (3% Cu)	1.233	1.100
A356 (0.2% Cu)	1.255	1.126
A360 (0.6% Cu)	1.245	1.116
A380 (3% Zn)	1.175	1.044
A413 (0.6% Cu)	1.247	1.117
Scrap, average: ³		
Clean, dry turnings	0.757	0.706
Mixed low-copper-content clips	0.819	0.748
Old cast	0.768 ⁴	0.733
Old sheet	0.750 ⁴	0.707
Used beverage cans	0.867	0.755

¹Source: Platts Metals Week.

²North American Special Aluminum Alloy Contract (NASAAC).

³Source: American Metal Market.

⁴Average price for April–December; prices for January through March were not available.

Tabella 1.1. Prezzo dell'alluminio primario, secondario e rottame negli anni 2011 e 2012 (in dollari per libbra) [1].

Se nel 1900 la produzione di alluminio primario contava 8000 ton/anno, vent'anni dopo la cifra raggiungeva già le 128000 ton/anno. Appena prima dello scoppio della seconda guerra mondiale, con la crescente richiesta di materiali innovativi e lo sviluppo

dell'industria aeronautica, la quantità prodotta era ulteriormente aumentata fino a 537000 ton/anno.

Negli anni '70 la produzione di alluminio aveva raggiunto e successivamente superato quella degli altri materiali metallici non ferrosi, mentre alla fine del secolo scorso si è arrivati alla soglia dei 24 milioni ton/anno superando di gran lunga i numeri di rame, magnesio e titanio. Unico metallo che può vantare cifre superiori è l'acciaio, che può presentare una produzione di circa 800 milioni ton/anno.

Oggi, secondo i dati stimati per il 2012 dello United States Geological Survey [1] visibili in Tabella 1.2, la produzione mondiale di alluminio primario ha raggiunto la quantità di quasi 45 milioni ton/anno, superando le stime di inizio secolo secondo le quali si sarebbe arrivati ai 50 milioni ton/anno attorno al 2030.

	Production		Yearend capacity	
	2011	2012	2011	2012
United States	1,986	2,000	3,160	2,900
Argentina	440	455	455	455
Australia	1,950	1,900	1,980	1,980
Bahrain	881	900	900	970
Brazil	1,440	1,450	1,700	1,700
Canada	2,980	2,700	3,020	3,020
China	18,100	19,000	25,000	25,000
Germany	433	405	620	620
Iceland	800	800	800	800
India	1,670	1,700	2,310	3,150
Mozambique	562	550	570	570
Norway	1,070	1,000	1,230	1,230
Qatar	390	585	585	585
Russia	3,990	4,200	4,450	4,450
South Africa	809	600	900	900
United Arab Emirates	1,800	1,850	1,800	1,850
Other countries	5,100	4,760	6,540	6,250
World total (rounded)	44,400	44,900	56,000	56,400

Tabella 1.2. Produzione mondiale di alluminio primario dell'anno 2012 in migliaia di tonnellate annue [1].

1.2. Produzione dell'alluminio primario

L'alluminio primario è l'alluminio metallico che viene ricavato direttamente dai minerali vergini. Il processo di produzione consiste sostanzialmente in quattro fasi indipendenti, ovvero l'estrazione del minerale ricco in alluminio dalla cava (generalmente bauxite), la produzione di allumina (Al_2O_3), la generazione di alluminio primario mediante elettrolisi e la fabbricazione del prodotto finito.



Figura 1.1. Da sinistra a destra: bauxite, polvere di allumina e pezzo di alluminio [2].

La bauxite (Figura 1.1) solitamente contiene concentrazioni di alluminio attorno al 50% e si trova in giacimenti vicini alla superficie il che rende semplice la sua estrazione. Le operazioni in miniera sono ridotte alla frantumazione e all'essiccazione. Il materiale ottenuto viene sottoposto al processo Bayer che lo converte in allumina (o ossido di alluminio). Da 1Kg circa di allumina, piccole quantità di criolite e carbone e più o meno 10000 W/ora di elettricità si produce più o meno mezzo kg di alluminio puro (99.6%) utilizzando l'elettrolisi secondo il metodo Hall-Heroult. Successivamente il processo può essere ripetuto per ottenere un grado di purezza ancora maggiore.

Una delle problematiche collegate alla produzione di alluminio per elettrolisi è la quantità di energia elettrica necessaria. Per quanto il processo sia stato migliorato negli anni, tale problema rimane, anche se un modo per superarlo è la produzione di alluminio secondario (riciclato), che garantisce consumi minori.

L'alluminio puro possiede un'ottima lavorabilità grazie alla sua malleabilità ed al suo comportamento plastico; tuttavia possiede proprietà, quali la resistenza meccanica, relativamente basse, che lo rendono poco appetibile per la maggior parte delle applicazioni per cui viene normalmente utilizzato.

Grazie all'aggiunta di piccole quantità di altri elementi è però possibile migliorare le proprietà dell'alluminio creando leghe di diversi tipi, ognuna con le sue caratteristiche a seconda degli elementi aggiunti.

Oggi le leghe d'alluminio possono essere considerate tra i materiali più importanti in uso.

1.3. Produzione dell'alluminio secondario

Uno degli aspetti positivi dell'alluminio è la possibilità del riutilizzo. L'evoluzione nelle tecnologie di estrazione e riciclo hanno permesso di ricavare un numero crescente di materiale dalla terra, ed al contempo di aumentare la quantità di alluminio riciclato.

È stato detto come si definisca primario l'alluminio ricavato direttamente o solo da minerali. Con alluminio secondario si indica l'alluminio ricavato dal riciclo dei rottami. Questi possono essere divisi in due famiglie: rottami nuovi e rottami vecchi.

I primi sono gli avanzi prodotti durante le lavorazioni. Sono generalmente puliti e quindi non necessitano di processi particolari di pulizia. Non devono essere disassemblati. La loro composizione è conosciuta e si conoscono quindi le impurezze presenti. Sono per esempio gli scarti di una lamiera da cui vengono ricavate le parti superiori ed inferiori delle lattine.



Figura 1.2. Colata di alluminio secondario fuso [2].

I rottami vecchi sono considerati tutti quegli oggetti d'alluminio che vengono recuperati dal riciclo, da una lattina usata ad un'automobile. Questi devono invece essere puliti, disassemblati e soprattutto non si conosce l'esatta composizione chimica del materiale che si otterrà, in particolare per quanto riguarda le impurezze. Proprio quello delle impurezze è uno degli aspetti fondanti di questo lavoro. Infatti mentre attraverso

determinati processi è possibile separare l'alluminio da altro materiale, molte impurezze, soprattutto in piccole quantità, sono difficilmente eliminabili rendendo complicato ottenere la composizione chimica voluta. Spesso non si conoscono gli effetti dovuti a tali impurezze, positivi o negativi che siano, in particolare per le leghe da fonderia. Riveste un'importanza crescente capire che influenza possa avere in tali leghe la presenza di determinati elementi, che, di anno in anno di riciclo in riciclo, aumentano la loro concentrazione media in termini di impurezze.

Ciò che rende ancora più interessante l'alluminio secondario è l'aspetto economico. Uno dei costi maggiori per la produzione di alluminio primario è quello energetico. Serve una grande quantità di energia elettrica per produrre una dose di alluminio limitata. Per l'alluminio secondario invece l'energia richiesta è inferiore del 90%.

1.4. Applicazioni

Grazie alle sue proprietà l'alluminio viene utilizzato in un gran numero di settori. Tra le maggiori applicazioni meritano di essere citati i trasporti, gli imballaggi, l'edilizia, l'elettricità, i beni di consumo durevoli e le macchine e attrezzature. Nel grafico a torta di Figura 1.3 si possono osservare le proporzioni degli usi nei vari campi all'interno del mercato statunitense

Il settore dei trasporti è quello che vede l'impiego di alluminio superiore in assoluto e con percentuali in aumento, sintomo di una continua e crescente richiesta del mercato. Nel mondo dei trasporti si distingue il campo aeronautico in cui le leghe leggere hanno nel tempo sostituito i precedenti materiali grazie al rapporto peso/proprietà meccaniche, ed il settore automobilistico in cui la capacità di alcune leghe di alluminio di resistere alle alte temperature (250-300°C) lo rende un materiale ambito per la produzione di parti meccaniche quali pistoni e cilindri, ma anche, nell'ultimo decennio, per la fabbricazione dei telai di autovetture.

Come imballaggio vengono prodotte lattine per bibite, contenitori per cibo, lamine per uso domestico ed industriale. Negli Stati Uniti le lattine riciclate sono una delle principali fonti di alluminio secondario.

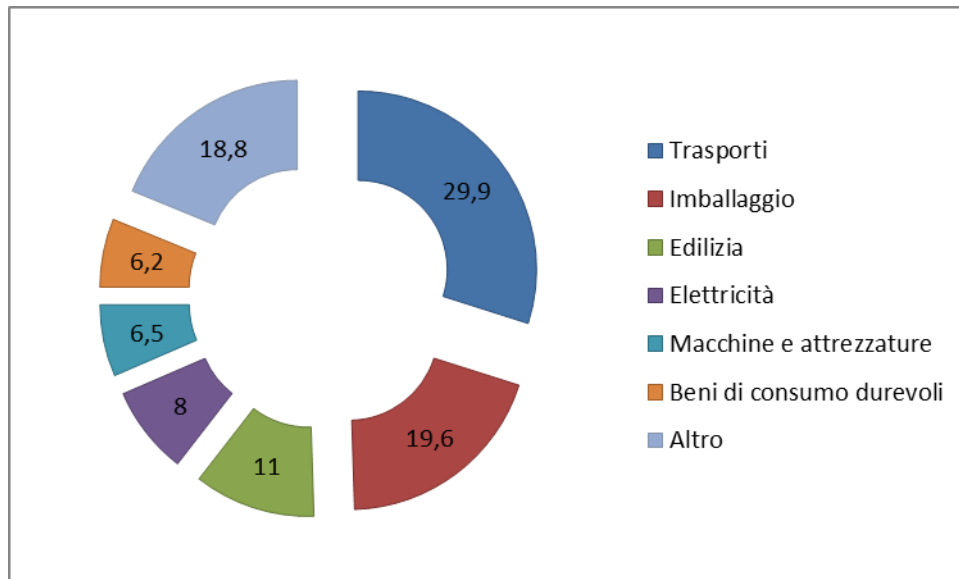


Figura 1.3. Diagramma della distribuzione dell'alluminio nelle diverse applicazioni nel mercato statunitense (dati preliminari relativi all'anno 2012) [1].

Nell'edilizia viene utilizzato per serramenti, coperture esterne, radiatori e impianti di climatizzazione.

In campo elettrico invece in forma di trafilato per cavi e conduttori, sostituendo in alcuni casi il rame.

1.5. Proprietà

Le caratteristiche dell'alluminio lo hanno reso uno dei materiali più importanti in una lunga serie di settori differenti. Di seguito l'elenco delle più importanti [3].

- *Leggerezza*: basso peso specifico ($\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$, che diventa $2.6\text{-}2.8 \text{ g/cm}^3$ per le leghe, rispetto ai 7.83 g/cm^3 degli acciai o agli 8.93 g/cm^3 del rame).
- *Resistenza alla corrosione*: è dovuta all'ottima affinità con l'ossigeno. A contatto con l'aria infatti sulla superficie si forma una sottile pellicola di ossido di alluminio che funge da passivante proteggendo il materiale dalla corrosione. Mantiene una buona resistenza anche in acqua dolce, in acqua marina e nei confronti di molti agenti chimici. A contatto con acciaio inossidabile e titanio possono però verificarsi fenomeni di corrosione galvanica.
- *Lavorabilità*: sia l'alluminio puro che le sue leghe a basso tasso di alliganti sono facilmente lavorabili grazie alla notevole malleabilità. Dopo la leggerezza è forse la proprietà più apprezzata in campo industriale.

- *Resistenza meccanica*: dipende molto dalla composizione chimica della lega (circa da 60 a 530 MPa). Si va da valori molto bassi a valori che superano quelli di acciai ad alta resistenza.
- *Bassa temperatura di fusione*: ruota attorno ai 660°C (dipende dagli elementi in lega). Limita la sua applicazione a temperature d'esercizio non superiori ai 250-300°C.
- *Riflettanza*: la superficie riflette efficientemente luce visibile, onde elettromagnetiche, energia radiante, calore radiante.
- *Conduttività elettrica*: l'alluminio possiede generalmente una più che buona conduttività elettrica (circa il 50-60% di quella del rame ma è preferibile in certe applicazioni). Al contrario alcune sue leghe posseggono un'alta resistività in dipendenza a determinati alliganti. Ciò le rende utili in alcuni settori (motori elettrici).
- *Conduttività termica*: va da 80 a 230 W/m. Tali valori lo hanno reso utile per prodotti come radiatori, pistoni ed elementi in cui è richiesta buona conducibilità.
- *Magnetismo*: non è un metallo ferromagnetico.

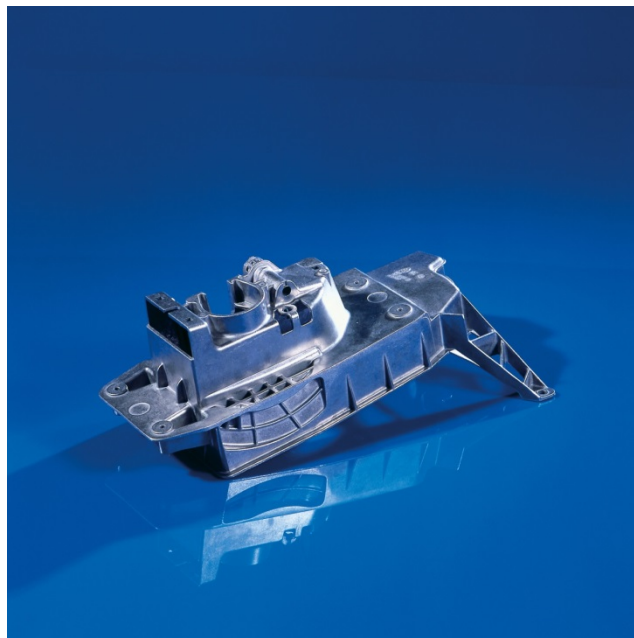


Figura 1.4. Getto per l'industria automobilistica [2].

1.6. Leghe da fonderia e da deformazione plastica

Le leghe di alluminio vengono solitamente divise in due famiglie: le leghe da fonderia e le leghe da deformazione plastica. Esse si differenziano a seconda delle tecnologie usate per ottenerle e dei trattamenti che ricevono. A seconda della composizione chimica possono presentare proprietà differenti che le rendono adatte ad applicazioni e usi diversi.

1.6.1. Leghe da fonderia

Le leghe da fonderia (*casting alloys*) si basano sulla colata dell'alluminio fuso all'interno di una forma. Quando il metallo fuso solidifica all'interno della forma si ha la realizzazione del getto che riproduce in negativo il profilo della cavità. Una volta ottenuto il getto il processo è terminato.

Esistono varie tecniche di fonderia, ma due sono le più importanti: la colata a gravità e la pressocolata.

La colata a gravità consiste unicamente nel versare il metallo liquido all'interno della forma. Questa può essere di sabbia (forma perduta) e quindi essere utilizzata una sola o poche volte, oppure di metallo ovvero la cosiddetta conchiglia (forma permanente) che può essere riutilizzata innumerevoli volte ed è quindi adatta alla produzione in serie. Mentre la conchiglia non ha bisogno di alcun modello, le colate in forma perduta necessitano di un modello, che può essere permanente nel caso delle formature o perduto per la colata in cera persa.

La pressocolata invece sfrutta la spinta generata da un pistone per far sì che il metallo fuso raggiunga ogni punto della forma.

Le leghe da fonderia sono classificate secondo normative internazionali e nazionali. La normativa europea è la EN 1780. Ogni lega presenta delle lettere e dei numeri che indicano: la normativa (EN - European Standard), il materiale principale (A - Aluminium), la tipologia della lega (B – Ingot, C – Casting, M – Master alloy) ed un numero di cinque cifre che indica gli elementi in lega (vedi Tabella 1.3).

LEGHE DA FONDERIA EN AB- EN AC- EN AM-	Sigla	Maggiore elemento alligante
	1xxx0	Nessuno (minimo 99% Al)
	2xxx0	Cu
	4xxx0	Si
	5xxx0	Mg
	7xxx0	Zn
	8xxx0	Sn
	9xxx0	Master alloys

Tabella 1.3. Classificazione delle leghe da fonderia della norma EN 1780.

La normativa statunitense si discosta da quella europea usando una classificazione differente (Tabella 1.4). In questo caso si hanno dei codici da due o tre numeri che indicano i maggiori alliganti.

Sigla	Maggiore elemento alligante
Da 1 a 99	Si
1xx	Cu
2xx	Mg
3xx	Si
4xx	Mn
5xx	Ni
6xx	Zn
7xx	Sn

Tabella 1.4. Classificazione delle leghe da fonderia secondo la norma statunitense.

1.6.2. Leghe da deformazione plastica

Le leghe da deformazione plastica (*wrought alloys*) sono invece leghe d'alluminio che, una volta ottenuta la placca o billetta, subiscono delle operazioni di deformazione per impartire particolari proprietà.

Si suddividono in leghe trattabili termicamente o meno, dove il trattamento consiste nel solubilizzare, temprare e successivamente invecchiare, artificialmente o naturalmente,

la lega, generando la precipitazione di fasi che possono portare al miglioramento delle prestazioni del materiale.

Un'altra suddivisione riguarda le deformazioni. Esse possono essere svolte a basse temperature (lavorazioni plastiche a freddo) o ad alte temperature (lavorazioni plastiche a caldo).

Le prime, a fronte di una deformazione minore, portano il materiale ad incrudirsi aumentando la durezza della lega.

Le seconde, grazie alle alte temperature, permettono di sfruttare la maggior lavorabilità del metallo riscaldato garantendo grandi deformazioni.

Tra le principali lavorazioni di questo tipo si può citare: l'estrusione a caldo, di cui esistono più varianti e che permette di ottenere profilati (estrusi, fili, barre, tubi) spingendo il materiale tramite pistone in una matrice che dà la forma finale al pezzo; la trafilatura, da cui si ottengono, applicando una forza di trazione al pezzo costretto a passare in una matrice, prodotti di sezione minore ma maggiore lunghezza; la laminazione a caldo o a freddo, con la quale una lamiera viene fatta passare attraverso due rulli che ne diminuiscono lo spessore.

Per quanto riguarda la classificazione, anche in questo caso le diverse leghe sono rappresentate da un codice, questa volta di quattro cifre, in base agli elementi alliganti presenti in maggior quantità (Tabella 1.5). In questo caso il primo numero indica la classe, il secondo rappresenta lo scostamento dalla lega originaria e gli ultimi due specificano in di che lega si tratta.

Sigla	Maggiore elemento alligante
1xxx	Nessuno
2xxx	Cu
3xxx	Mn
4xxx	Si
5xxx	Mg
6xxx	Si e Mg
7xxx	Zn
8xxx	Vari

Tabella 1.5. Classificazione delle leghe da deformazione plastica.

A titolo di esempio in Tabella 1.6 sono elencate le spedizioni di prodotti d'alluminio da fonderia e da deformazione plastica effettuate nel mercato statunitense dal 2010 al 2012.

	2010 ^r	2011	2012 ^p
Wrought products:			
Sheet, plate, foil	4,450	4,640	4,770
Pipe, tube, extruded shapes	1,530	1,620 ^r	1,720
Rod, bar, wire, cable	543	621 ^r	676
Forgings (including impacts)	96	122 ^r	137
Powder, flake, paste	64	67 ^r	60
Total	6,680	7,070 ^r	7,370
Castings:			
Sand	147	178	127
Permanent and semipermanent mold	475	494	589
Die	949	1,010	1,110
Other	5	9	34
Total	1,580	1,690	1,860
Grand total	8,260	8,760	9,220

^pPreliminary. ^rRevised.

Tabella 1.6. Spedizioni di prodotti d'alluminio da fonderia (castings) e da deformazione plastica (wrought products) negli Stati Uniti in migliaia di tonnellate [1].

CAPITOLO 2

Effetto dello Zr sulle leghe d'alluminio da fonderia

2.1. Introduzione

Lo zirconio (dall'arabo *zarkûn*, a sua volta derivato dal persiano *zargûn*, "simile all'oro") è un metallo di transizione di colore grigio-bianco avente numero atomico 40. Fu scoperto nel 1789 da Klaproth e successivamente isolato come metallo nel 1824 da Berzelius [4].

Lo Zr presenta caratteristiche interessanti, dalla duttilità alla buona conducibilità termica ed elettrica, con proprietà meccaniche simili al titanio e all'acciaio inossidabile austenitico. La temperatura di fusione è elevata (1800°C). L'eccellente resistenza a molti agenti corrosivi e la sua bassa sezione di assorbimento dei neutroni lo hanno reso un ottimo sostituto dell'acciaio inossidabile negli impianti nucleari. In essi viene utilizzato come rivestimento del combustibile e nelle strutture di sostegno al nocciolo. Un altro campo in cui ricopre grande importanza è quello delle apparecchiature per trattamenti chimici sottoposte a particolari corrosioni, oltre a lampade per flash e, data la sua infiammabilità, ordigni incendiari.

In forma di Zircone (ZrSiO_4) è usato per sabbie da fonderia, materiali refrattari, per opacizzare la ceramica ed anche nel campo della gioielleria [3].

In Tabella 2.1 sono elencati i dati aggiornati al 2012 sulla produzione globale di Zr dello U.S. Geological Survey [1].

	Zirconium mine production (thousand metric tons)		Zirconium reserves (thousand metric tons, ZrO_2)
	2011	2012	
United States	W	W	500
Australia	762	610	21,000
China	150	150	500
India	39	40	3,400
Indonesia	130	60	NA
Mozambique	44	47	1,200
South Africa	383	400	14,000
Other countries	110	109	7,200
World total (rounded)	1,620	1,420	48,000

Tabella 2.1. Maggiori paesi produttori di Zr e rispettive riserve (in tonnellate annue). I dati degli Stati Uniti non sono segnalati per volontà delle aziende proprietarie [1].

2.2. Lo Zr nelle leghe d'alluminio

Per quanto riguarda lo Zr come elemento aggiunto in leghe d'alluminio, se per le leghe da deformazione la letteratura è ormai vasta, per le leghe da fonderia gli studi effettuati fino ad oggi sono esigui.

Le leghe d'alluminio da fonderia maggiormente utilizzate, che verranno a breve prese in considerazione, sono leghe con Si come principale elemento alligante.

Grazie all'alta fluidità che il Si fornisce al materiale, esse rivestono un ruolo principale tra le leghe d'alluminio da fonderia.

L'aggiunta dello Zr porta ad alcuni cambiamenti nelle proprietà della lega. In particolare alta resistenza, durezza, limitata dilatazione termica ed alta resistenza ad usura, sommate ad un'ottima colabilità, sembrano rendere tale materiale interessante soprattutto per l'industria dei trasporti, dove le leghe d'alluminio, grazie alla convenienza economica, all'eco-sostenibilità, al rapporto resistenza-peso e alle ottime proprietà, stanno soppiantando l'acciaio e la ghisa. Le leghe Al-Si con presenza di Zr risultano essere particolarmente interessanti per componenti come monoblocchi, testate e pistoni, pertanto elementi che sono sottoposti a sollecitazioni termiche [5]. A questo proposito un altro fattore da sottolineare è il mantenimento della resistenza alle alte temperature. Infatti, come affermano Elhadari et al. [6], per la maggior parte delle leghe di alluminio da fonderia la resistenza decresce a temperature vicine ai 200°C; i precipitati, che determinano l'alta resistenza, diventano grossolani o si dissolvono a temperature sopra i 150°C, causando un peggioramento delle prestazioni con conseguente limitazione delle applicazioni pratiche. L'aggiunta dello Zr (così come del Vanadio, del Nichel o del Titanio), grazie alla bassa solubilità e diffusione nell'Al, genera dei precipitati termicamente stabili che permettono di conservare alti livelli di resistenza fino anche ai 350°C. Ciò è dovuto anche dal fatto che l'energia dell'interfaccia tra precipitato e matrice risulta contenuta, rendendo il precipitato stesso resistente all'ingrossamento, fenomeno che diminuirebbe la resistenza del materiale.

2.3. Sistemi Al-Si e Al-Zr

2.3.1. Il sistema Al-Si

Come accennato precedentemente, le leghe Al-Si sono le leghe d'alluminio da fonderia più utilizzate poiché le quantità di Si utilizzate (5-13%pond) garantiscono un'elevata fluidità allo stato liquido e quindi ottima colabilità oltre a buona resistenza alla corrosione. Generalmente maggiore è il livello di Si maggiore è la fluidità.

Il diagramma di fase del sistema binario Al-Si (Figura 2.1) presenta un unico punto eutettico in presenza del 12.6% di Si a 577°C.

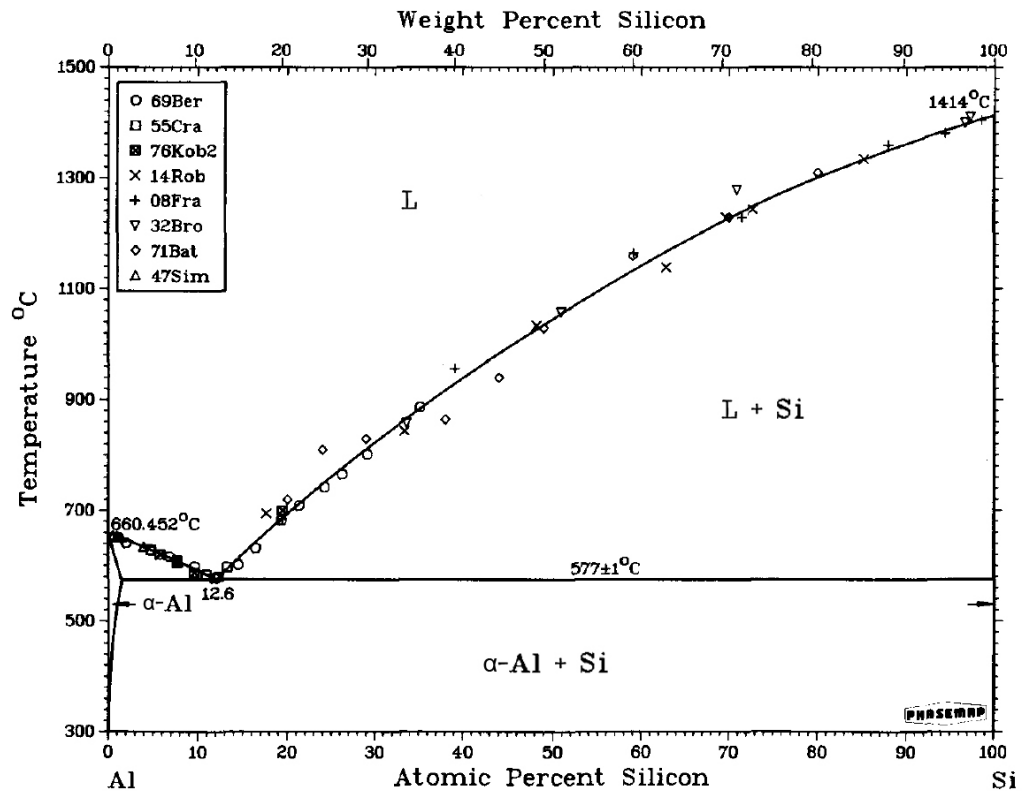


Figura 2.1. Diagramma di fase Al-Si [7].

Tale punto divide le leghe ottenibili in tre famiglie: ipoeutettiche, eutettiche ed ipereutettiche.

Le prime, con quantità di Si comprese tra 2-9%pond, possiedono alti livelli di resistenza; le seconde, con Si tra 10-13%pond, offrono un intervallo di solidificazione molto breve (contenendo dimensione e numero di dendriti) e fluidità maggiore; infine le terze, con Si tra 14-25%pond, sono utili per applicazioni che richiedono elevata resistenza all'usura.

L'aggiunta di determinati elementi in lega permette di perfezionare o esaltare le proprietà citate e di offrirne di ulteriori.

2.3.2. Il sistema Al-Zr

Il sistema binario Al-Zr presenta un diagramma di fase piuttosto complesso (Figura 2.2). Sono presenti numerose reazioni eutettiche e peritettiche, con formazione di ben dieci fasi intermetalliche: Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_5Al_3 , Zr_3Al_2 , Zr_4Al_3 , Zr_5Al_4 , $ZrAl$, Zr_2Al_3 , $ZrAl_2$, e $ZrAl_3$.

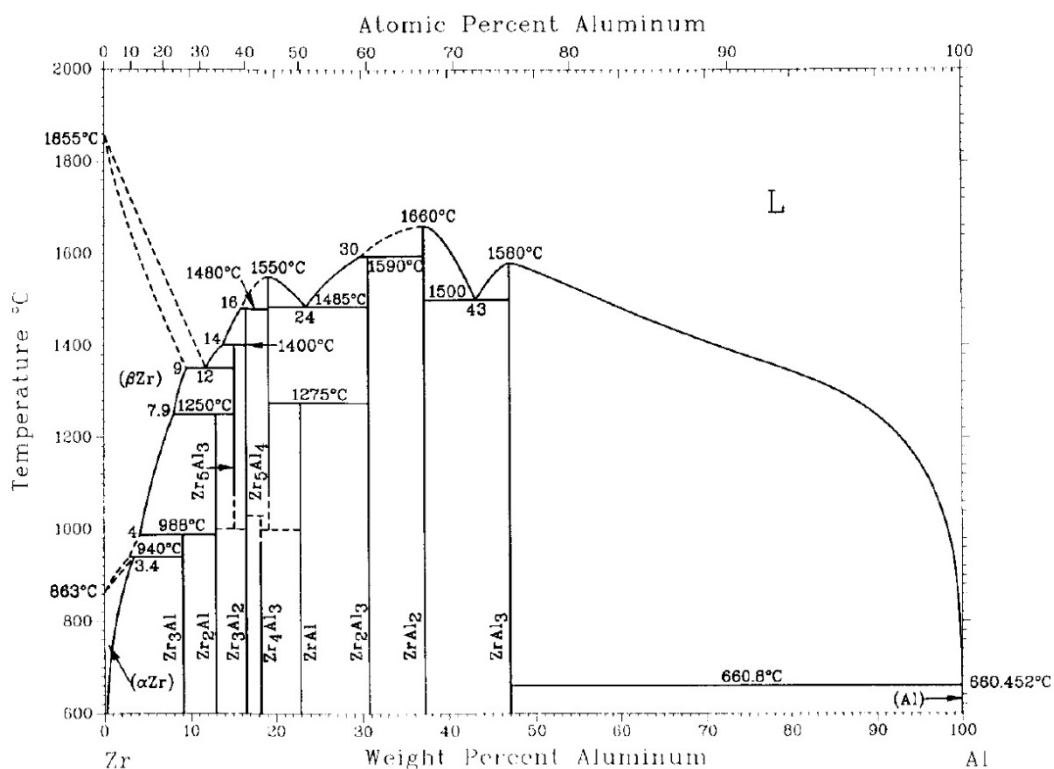


Figura 2.2. Diagramma di fase Al-Zr [8].

Di queste, ai fini della nostra ricerca, è interessante lo studio della fase Al_3Zr , essendo termodinamicamente stabile per piccole quantità di Zr. Proprio per questo è conveniente studiare il diagramma di figura 2.3, nel quale è rappresentata la zona ad alta percentuale di alluminio del diagramma Al-Zr.

Il primo solido a formarsi in condizioni di equilibrio è Al_3Zr properitettico o primario. A circa 660°C compare il punto peritettico, dove la solubilità dello Zr nell'Al è pari a 0.083 at.% e abbiamo la reazione $Al_3Zr + L \rightarrow \alpha-Al$ (con struttura fcc).

Durante la solidificazione, Al_3Zr nuclea e accresce sotto forma di precipitato con struttura cubica ($L1_2$). Avendo un parametro reticolare molto più piccolo di quello della fase $\alpha-Al$, fungerà da eterogeneità permettendo e facilitando la nucleazione della

matrice α -Al stessa. Per questo lo Zr può essere considerato un *elemento affinante* nelle leghe d'alluminio.

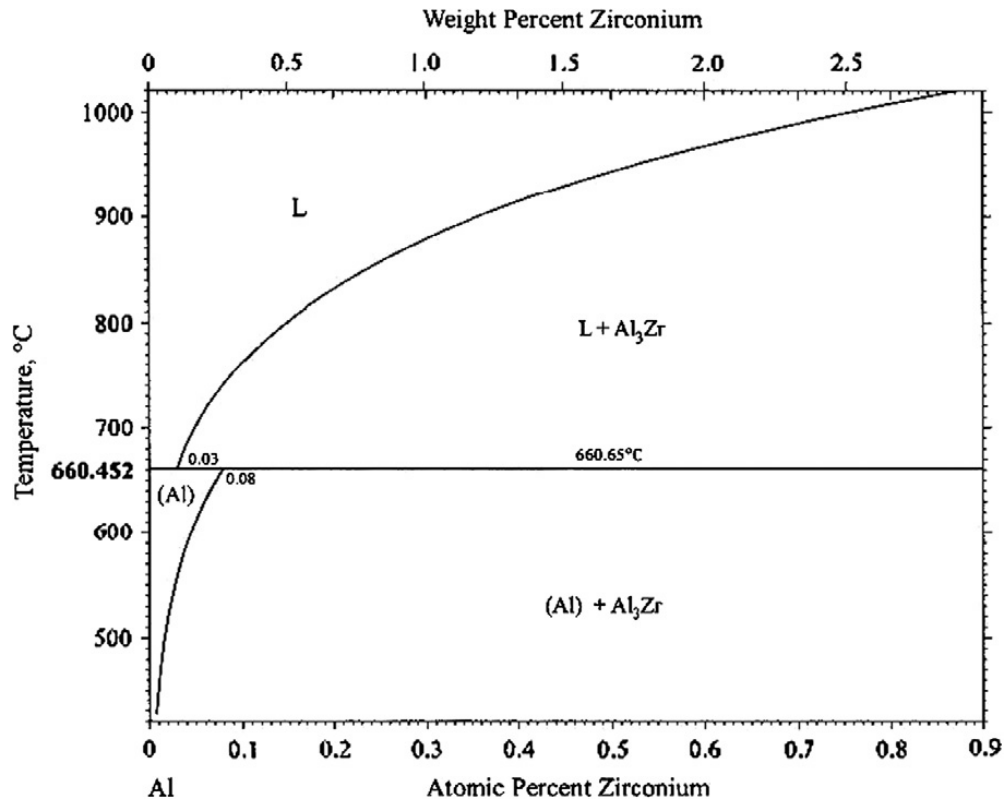


Figura 2.3. Diagramma di fase binario Al-Zr nell'intervallo 0-3%pond di Zr [9].

2.4. Effetto dello Zr sulla microstruttura

È stato osservato che, contrariamente alle leghe da deformazione, l'aggiunta di Zr in piccole quantità non porta a sostanziali cambiamenti nella microstruttura del materiale se non a una lievissima riduzione della distanza tra i bracci dendritici (SDAS) causata dall'effetto di affinazione del grano dovuto allo Zr. Questo effetto può essere notato da concentrazioni di Zr superiori allo 0.2%pond, assumendo dimensioni importanti per livelli di Zr tra lo 0.37 e lo 0.69%pond [6].

Per quanto riguarda la porosità non si notano mutamenti particolari riconducibili alla presenza dello Zr.

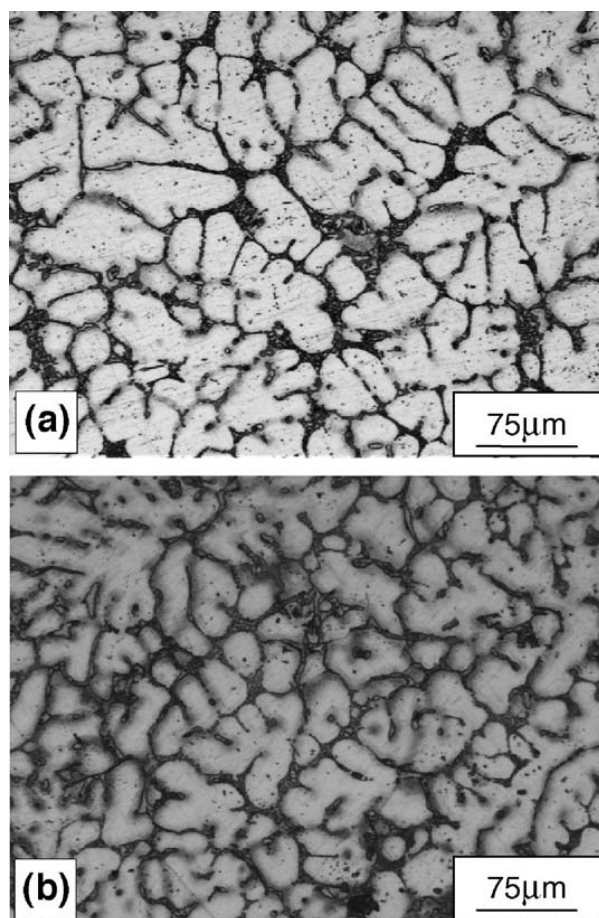


Figure 2.4. Microstruttura delle leghe as-cast (a) A319 e (b) A319 con aggiunta di Zr [5].

In Figura 2.4 si può osservare la microstruttura di una lega A319 di composizione Al-5Si-3.8Cu¹ a cui è stato aggiunto lo 0.15 wt.% di Zr. Si nota lo stesso comportamento in Figura 2.5 riferita a una lega Al-7Si-1Cu² con aggiunte di Zr (0.2%pond) e di Zr e V (rispettivamente 0.2 e 0.25%pond).

Entrambi i materiali nelle loro varianti, dopo la solubilizzazione e un invecchiamento artificiale, presentano la classica struttura dendritica di Al in una matrice Al-Si eutettica (modificata termicamente) nella quale sono presenti, oltre a particelle di Mg, fasi ricche in Fe e Cu e precipitati Al₃Zr.

¹ Al-5Si-3.8Cu-0.2Fe-0.26Mg-0.08Ti

² Al-7Si-1Cu-0.12Fe-0.5Mg-0.11Ti

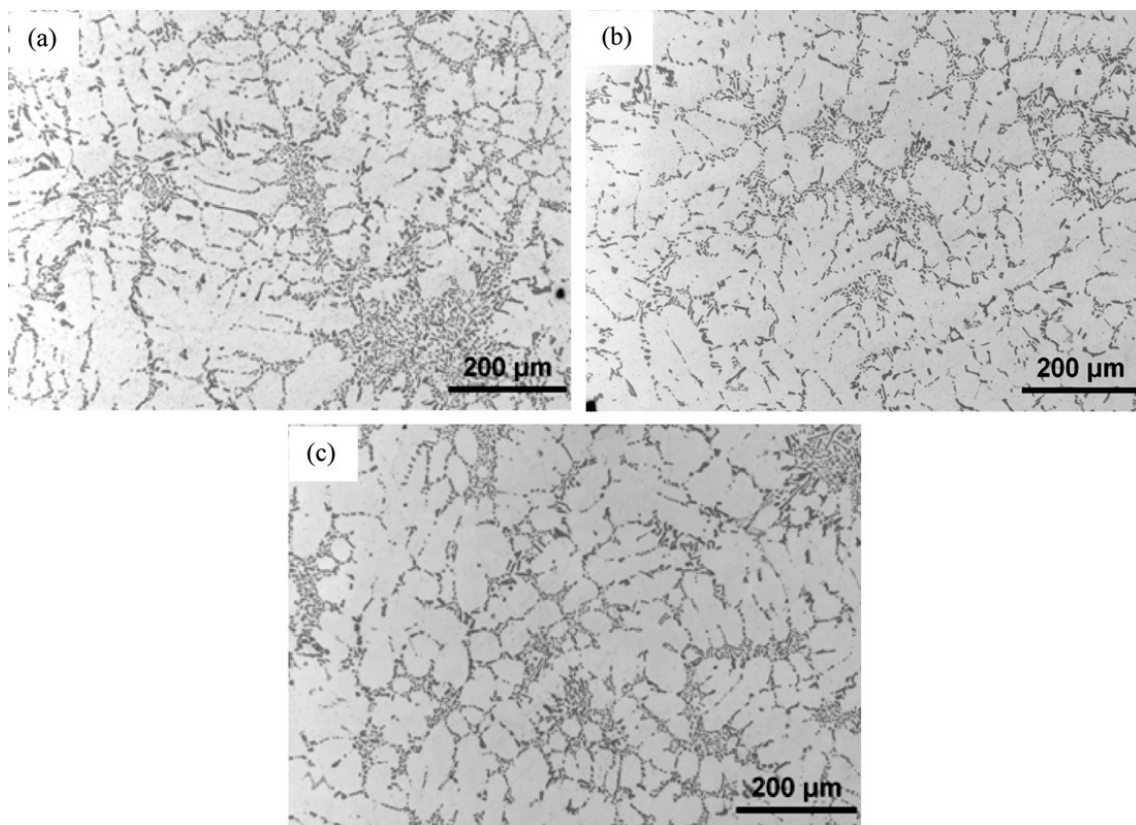


Figure 2.5. (a) Microstruttura della lega Al-7Si-1Cu³ in condizioni T6 con (b) 0.20%pond di Zr e (c) 0.11%pond di Ti, 0.20%pond di Zr e 0.25%pond di V [6].

Baradarani e Raiszadeh [9] hanno studiato una lega A356 di composizione Al-7Si-0.6Fe⁴ con valori di Zr pari a: 0, 0.1, 0.2 e 0.3%pond. La microstruttura di tale lega è riconoscibile in Figura 2.6 senza e con lo 0.3% di Zr. In condizioni as-cast, mentre la lega priva di Zr presenta una struttura a grana grossa (*coarse grain structure*) con diametro medio dei grani di 0.9 mm, la lega con lo 0.3% di Zr vede una riduzione di diametro a 0.7 mm, il che conferma quanto detto sul ruolo di affinante del grano dello Zr in tali leghe. Tuttavia, in questo caso, la concentrazione dello Zr pare non abbia un'influenza rilevante sul livello dell'affinazione, il che potrebbe essere spiegato per via dei comunque piccoli valori di Zr aggiunto. Oltre a ciò si ritiene non inibisca l'accrescimento del grano durante la solubilizzazione, poiché il grano passa da 0.9 ad 1.3 mm di diametro medio nel caso di solubilizzazione della lega senza Zr, da 0.7 a 0.9 mm nel caso con lo Zr (Figure 2.6b e d).

³ Al-7Si-1Cu-0.5Mg-0.11Ti

⁴ Al-7Si-0.6Fe-0.3Mg-0.25Cu-0.35Zn-0.02Ti

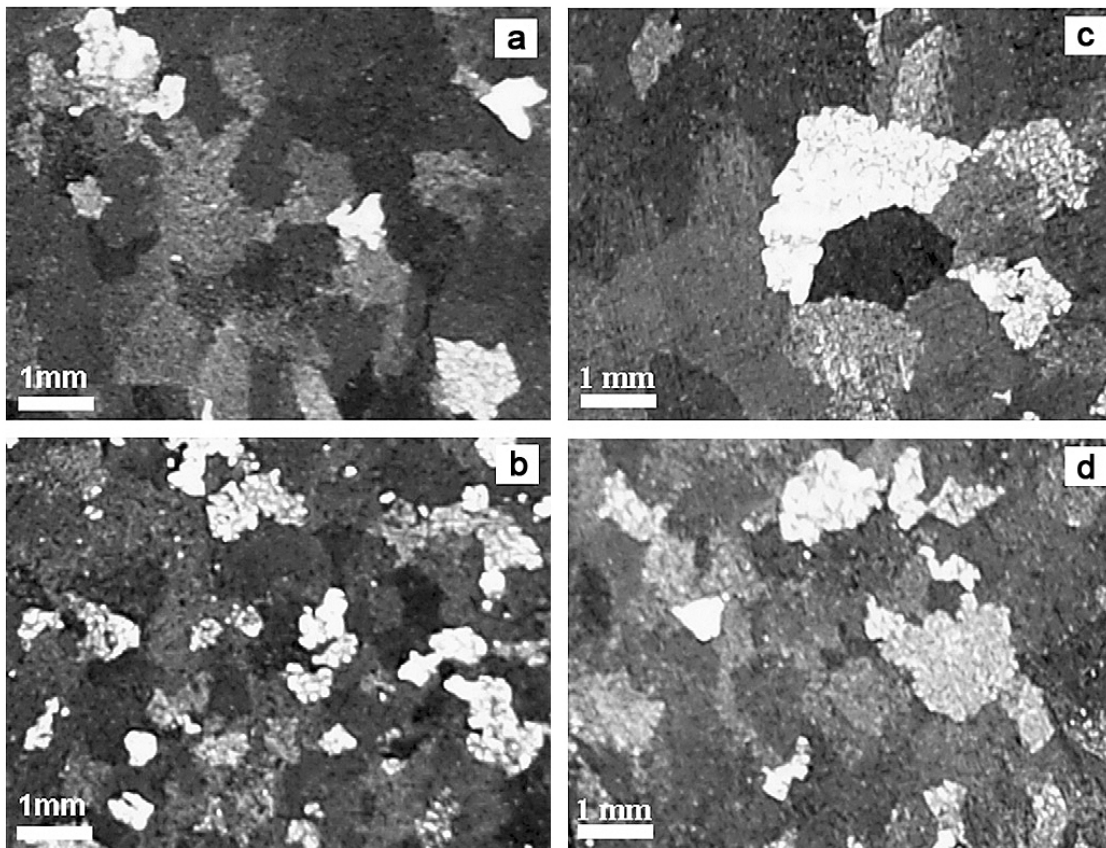


Figure 2.6. Microstruttura della lega Al-7Si-0.6Fe⁵ con (a,c) 0% Zr, (b,d) 0.3% Zr. (a,b) condizioni as-cast, (c,d) dopo trattamento di solubilizzazione di 24 ore [9].

2.5. Morfologia delle fasi intermetalliche

Grazie ad Elhadari et al. [6] in Figura 2.7 si possono osservare delle micrografie SEM di più fasi della lega Al-7Si-1Cu-0.5Mg⁶ a cui sono stati aggiunti Ti, Zr e V, insieme ai corrispettivi spettri EDS. Si può osservare, oltre all'esistenza di fasi contenenti Si, Cu, Mg e Fe, la presenza di precipitati chiari ricchi in Zr contenenti piccole quantità di Ti e V, assenti nella lega con la sola aggiunta di Ti. Si ritiene che tali fasi si siano formate come fasi primarie all'inizio del processo di solidificazione, diversamente da quanto affermato da Mahmudi et al. [5] per cui la fase ricca in Zr comparirebbe solo successivamente alla solubilizzazione.

Grazie ad analisi più approfondite delle fasi intermetalliche, si può anche rilevare la presenza di piccoli precipitati secondari ricchi in Zr. Si ritiene siano precipitati Al₃Zr (o in alcuni casi, dove presente il V, Al₃(Zr-V)), formatisi per nucleazione durante l'invecchiamento artificiale e in alcuni casi già durante il processo di solubilizzazione. Si

⁵ Al-7Si-0.6Fe-0.3Mg-0.25Cu-0.35Zn-0.02Ti

⁶ Al-7Si-1Cu-0.5Mg-0.11Ti-0.2Zr-0.25V

ritiene che tali precipitati siano coerenti con la matrice, così come avviene nelle leghe da deformazione (tipo $L1_2$, struttura cubica). L'intervallo di temperature per ottenere la loro formazione è tra 495 e 530°C.

Proprio questi precipitati permettono buoni livelli di resistenza ad elevate temperature. La loro esistenza, nonostante le difficoltà di individuazione con gli spettri XRD (al di sotto del limite di rilevamento), è stata confermata da estrazioni e dalle osservazioni allo STEM.

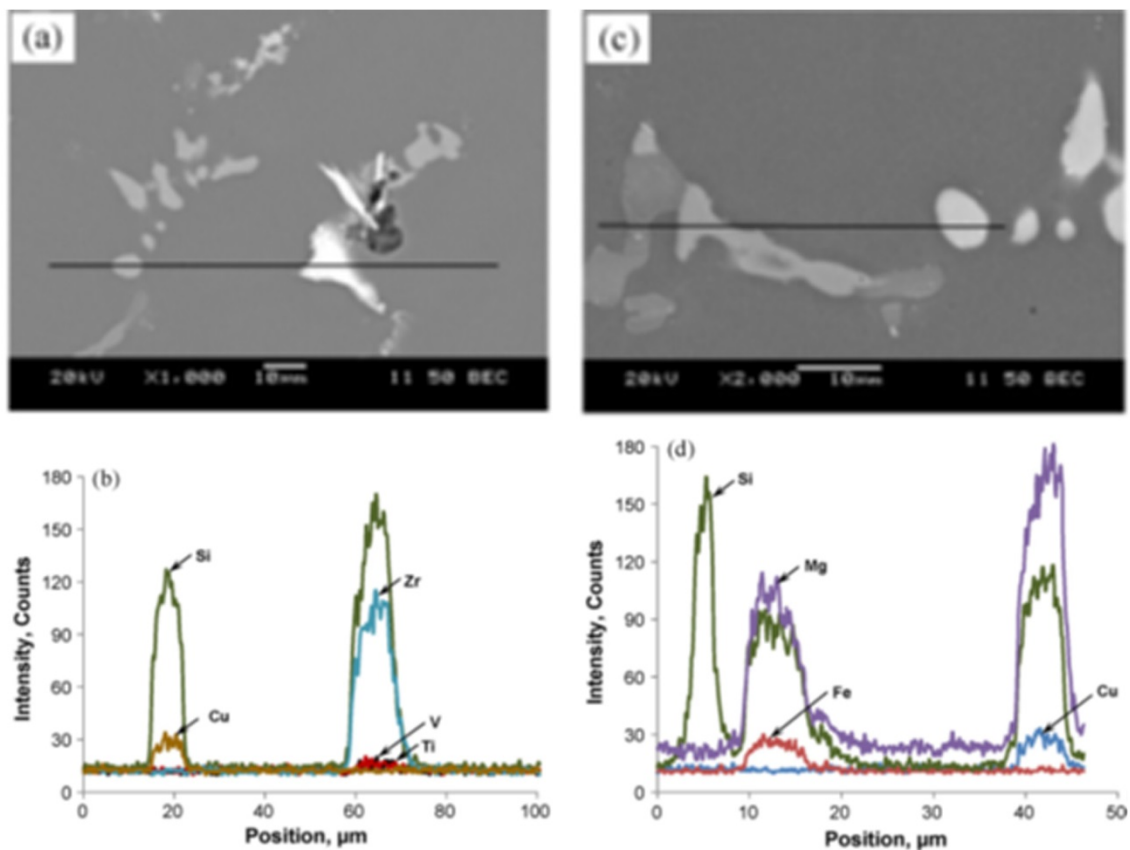


Figure 2.7. Lega Al-7Si-1Cu-0.5Mg-0.11Ti-0.2Zr-0.25V: (a) e (c) immagini SEM di alcune fasi intermetalliche a diversi ingrandimenti, (b) e (d) scansioni EDS dei precipitati delle figure (a) e (c) rispettivamente [6].

Più dettagliatamente Baradarani e Raiszadeh [9] dimostrano come nella loro lega A356 in condizione as-cast e con lo 0.3% di Zr, siano presenti dei precipitati di diametro medio pari a 600 nm in cui le analisi EDX confermano la presenza di Zr.

Ulteriore conferma viene anche in questo caso dalle analisi XRD e dalle estrazioni di massa per dissolvere la matrice e analizzare quindi le sole fasi intermetalliche (Figure 2.8).

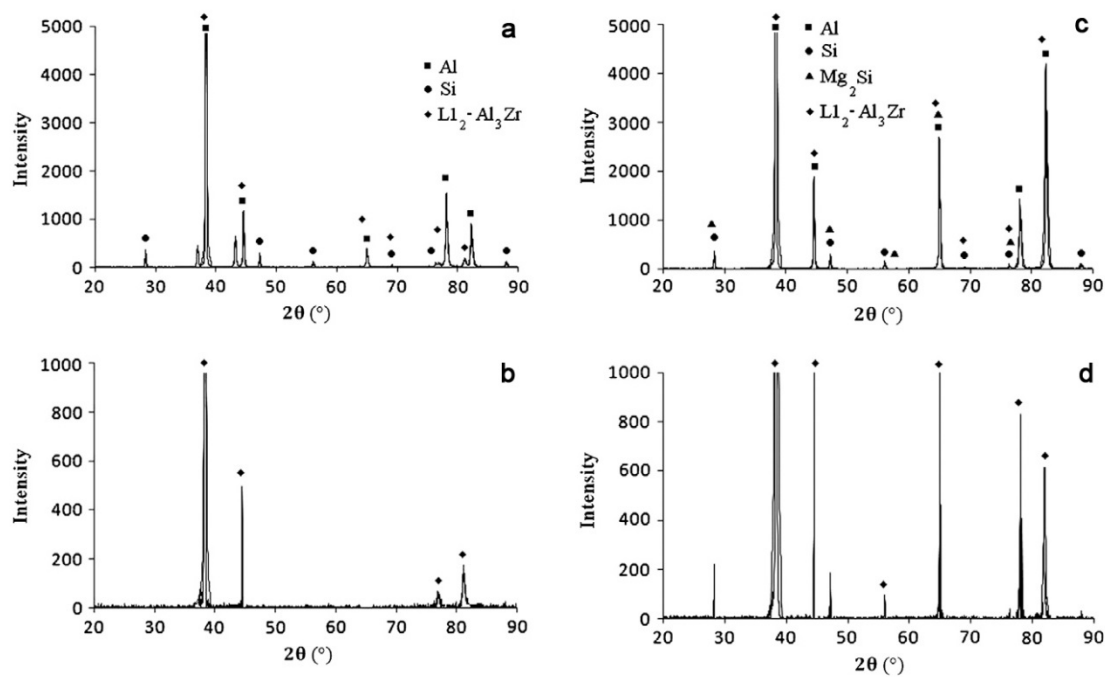


Figure 2.8. Lega Al-7Si-0.6Fe-0.3Mg-0.25Cu-0.35Zn-0.02Ti con lo 0.3% di Zr: esame ai raggi X in condizioni (a) as-cast e (c) dopo solubilizzazione; estrazione di massa con lega (b) as-cast e (d) successivamente a solubilizzazione [9].

Se qualche dubbio può emergere dalle prime (a causa del reticolo simile tra matrice e Al_3Zr i loro picchi si sovrappongono), le estrazioni non lasciano spazio a dubbi confermando la presenza della fase metastabile Al_3Zr .

Come già affermato, l'ingrossamento del grano durante il processo di solubilizzazione, essendo uguale in tutte le leghe, non ha legami con la presenza dello Zr.

È interessante notare che, dopo la solubilizzazione di 24 ore, mentre gli XRD riconfermano la presenza di particelle Al_3Zr , le analisi EDX e SEM non sembrano trovarne traccia. Probabilmente o dopo 24 ore il processo di solubilizzazione non è completo o la fase Al_3Zr si è dissolta completamente nella matrice ed è poi riprecipitata. Ad ogni modo la loro presenza confermata dagli XRD e l'aumento di durezza della lega fanno intuire che i precipitati Al_3Zr sono ancora presenti e ma sono ora dispersi in maniera fine e coerente con la matrice.

Tale riprecipitazione viene spiegata con il movimento dei bordi grano alle alte temperature. Infatti con la solubilizzazione i grani crescono ma sono ostacolati dagli Al_3Zr primari che possiedono orientamento differente. Ciò porta all'aumento dell'energia tra le due fasi generando incoerenza. Si ha allora un cambiamento nel potenziale chimico locale che permette il dissolvimento degli Al_3Zr nella matrice grazie al movimento dell'interfaccia per diffusione attraverso lo spostamento dei bordi grano [9]. Una volta completato il movimento dei bordi grano il soluto in eccesso può riprecipitare formando Al_3Zr finemente dispersi. In questo caso l'orientazione delle celle matrice-precipitato sarà uguale, formando quindi legami coerenti tra le due fasi.

2.6. Influenza dello Zr sulle proprietà meccaniche

La tensione di snervamento è un fattore importante per la progettazione di un materiale. Essa rappresenta il punto di passaggio da deformazione elastica (reversibile) a deformazione plastica (irreversibile), e in una curva tensione-deformazione può essere rappresentata da un punto evidente (flesso), da un intervallo di valori (bande di Luders) o giungere in maniera graduale alla deformazione plastica. La tensione di rottura indica la massima tensione a cui il materiale può giungere, procedendo da una deformazione plastica uniforme ad una non uniforme (strizione localizzata).

<i>Condition</i>	<i>YS (MPa)</i>	<i>UTS (MPa)</i>	<i>EL (%)</i>	<i>Q (MPa)</i>
A319-cast	90	210	3.2	272
A319Zr-cast	101	216	3.4	282
A319-aged	112	275	3.6	344
A319Zr-aged	135	285	3.5	353

Tabella 2.2. Tensione di snervamento (YS) e di rottura (UTS), allungamento percentuale (EL) e indice di qualità (Q) della lega A319 con e senza aggiunta di Zr, as-cast o invecchiata [5].

Come dimostrato da Mahmudi et al. [5] l'aggiunta di 0.15%pond di Zr in una lega Al-5Si-3.8Cu⁷ porta un buon incremento del carico di snervamento (+12%) mentre varia di poco il carico di rottura (+3%). Quando entra in gioco l'invecchiamento la crescita della

⁷ Al-5.0Si-0.2Fe-3.8Cu-0.26Mg-0.08Ti

resistenza si fa più marcata, cosa visibile in Tabella 2.2. In essa si rileva che l'allungamento percentuale non ha subito peggioramenti nonostante l'aumento di resistenza e che, mediante l'indice di qualità $Q = UTS \text{ (MPa)} + 124 \log (\%EL)$, l'aggiunta di Zr migliora la qualità della lega.

I risultati di Elhadari et al. [6] invece non presentano miglioramenti così accentuati e suggeriscono che con l'aggiunta di 0.2%_{pond} di Zr in una lega Al-7Si-1Cu⁸, il limite di snervamento, osservabile in Figura 2.9, aumenta ma in maniera meno pronunciata (da 297±5 a 301±2 MPa), il limite di rottura diminuisce seppur di poco (da 340±4 a 337±7 MPa) ed il peggioramento nell'allungamento esiste seppure in misura molto lieve (da 2.8±0.4 a 2.3±0.3 MPa), fenomeno comune nelle leghe d'alluminio da fonderia all'aumentare della resistenza. Questa discordanza può essere riconducibile alla diversa composizione della lega di partenza oltre al diverso trattamento di solubilizzazione e invecchiamento artificiale utilizzato.

Naturalmente all'incremento del limite di snervamento consegue un decremento della duttilità del materiale e della capacità di incrudimento (rappresentata dalla pendenza del tratto plastico) poiché diminuisce la capacità di accumulare dislocazioni.

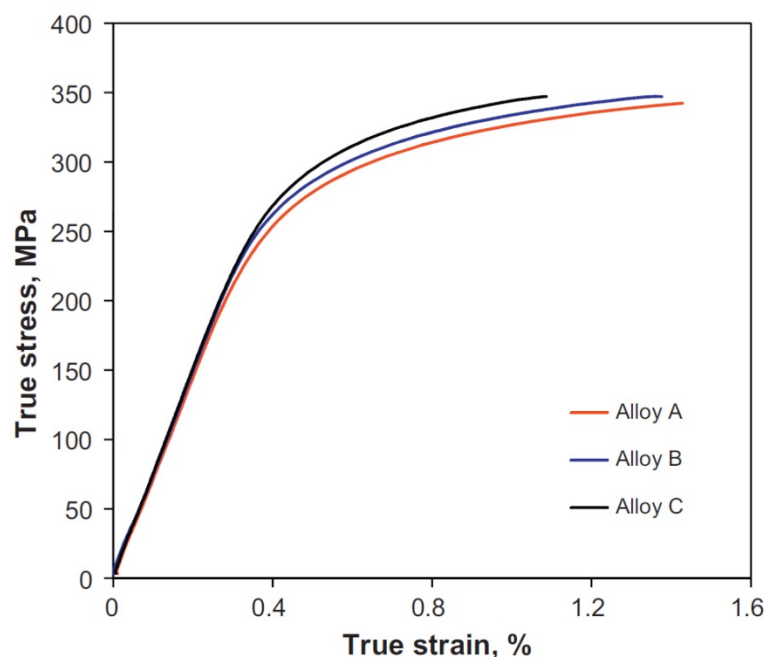


Figura 2.9. Grafico tensione-deformazione reale: lega A (Al-7Si-1Cu⁸) senza Zr, lega B con 0.20% Zr e lega C con 0.20% Zr e 0.25% V [6].

⁸ Al-7Si-1Cu-0.12Fe-0.5Mg-0.11Ti

2.6.1. Impatto dello Zr sulla risposta al trattamento termico T6

La formazione di precipitati di fase Al_3Zr secondari durante il trattamento di solubilizzazione provoca un aumento di durezza della lega (da 58 BHN senza Zr a 66 BHN con lo Zr per una lega A319). Questo grazie alla funzione di ostacolo alle dislocazioni che i precipitati assumono. Come visibile nei grafici di Figura 2.10, la durezza raggiunge valori maggiori con il processo di invecchiamento artificiale, portando ad un aumento dell'8-10% in tutti i casi (A319).

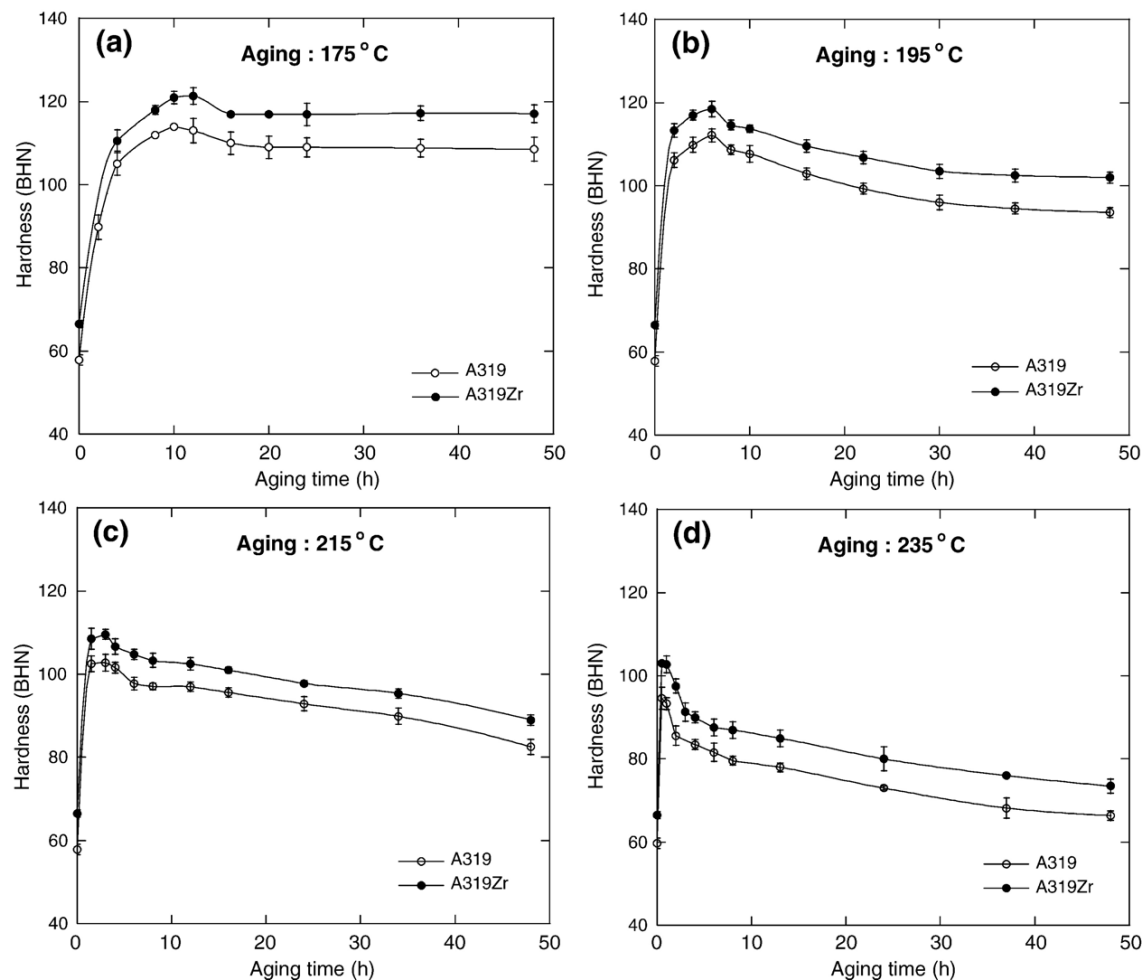


Figure 2.10. Variazione dei valori di durezza per invecchiamento a (a) 175°C, (b) 195°C, (c) 215°C e (d) 235°C della lega A319 con e senza aggiunta di Zr [5].

È visibile ad occhio nudo come all'aumentare della temperatura di invecchiamento il picco di massima durezza si sposta sempre più a sinistra (segno che si riduce il tempo necessario ad ottenerlo) e in basso. Quindi si ottengono valori più alti con temperature

di invecchiamento minori (in questo caso 175°C). Dopo il picco la durezza comincia a diminuire per effetto del sovrainvecchiamento, cioè dell'accrescimento delle fasi secondarie fino al punto di evolversi in grandi precipitati incoerenti con la matrice, facendo degenerare le proprietà del materiale.

A causa della mancata crescita della durezza delle leghe as-cast nonostante l'aggiunta di Zr, Mahmudi et al. [5] ritengono che la fase Al_3Zr compaia solo con la solubilizzazione. Teoria confutata da Baradarani e Raiszadeh [9] che, come già detto, hanno dimostrato l'esistenza della fase anche in condizioni as-cast. È vero tuttavia che l'aumento di durezza diventa importante con la solubilizzazione (Figura 2.11) raggiungendo incrementi dell'8% e del 15% dopo un processo di, rispettivamente, 8 e 24 ore.

Anche in questo caso (lega A356) con l'invecchiamento si hanno valori maggiori di durezza con dei picchi massimi ed un successivo abbassamento dovuto al sovrainvecchiamento. Tuttavia dopo 24 ore di invecchiamento, a differenza della lega senza Zr, vengono mantenuti valori di durezza interessanti più o meno costanti (circa 95 BHN), fenomeno osservabile in Figura 2.12.

In realtà, dopo le solubilizzazioni per 8 e 24 ore, i picchi di durezza delle leghe con differenti concentrazioni di Zr presentato più o meno lo stesso valore (107 BHN). Da ciò si deduce che il picco massimo raggiunto in otto ore di invecchiamento è dovuto alla precipitazione della fase Mg_2Si e che la successiva decrescita nasce dall'ingrossamento e sovrainvecchiamento di tali precipitati. Quindi la fase contenente Zr non influisce sul processo d'invecchiamento, a patto che la solubilizzazione avvenga per un tempo sufficiente.

La crescita dei precipitati Al_3Zr è infatti più lenta ed il loro pregio è di mantenersi coerenti con la matrice e di non far scendere quindi la durezza sotto i 95 BHN dopo 48 ore.

Nel caso della lega A319 abbiamo affermato che l'aumento di durezza tra le leghe senza e con Zr, entrambe invecchiate, è del 10% circa [5]. Questo aumento di durezza è accompagnato, nella lega con presenza di Zr, ad un incremento di resistenza all'usura del 60%. Si ritiene che l'aumento di durezza dovuto alla presenza dei precipitati Al_3Zr sia causa diretta dell'aumento di resistenza all'usura.

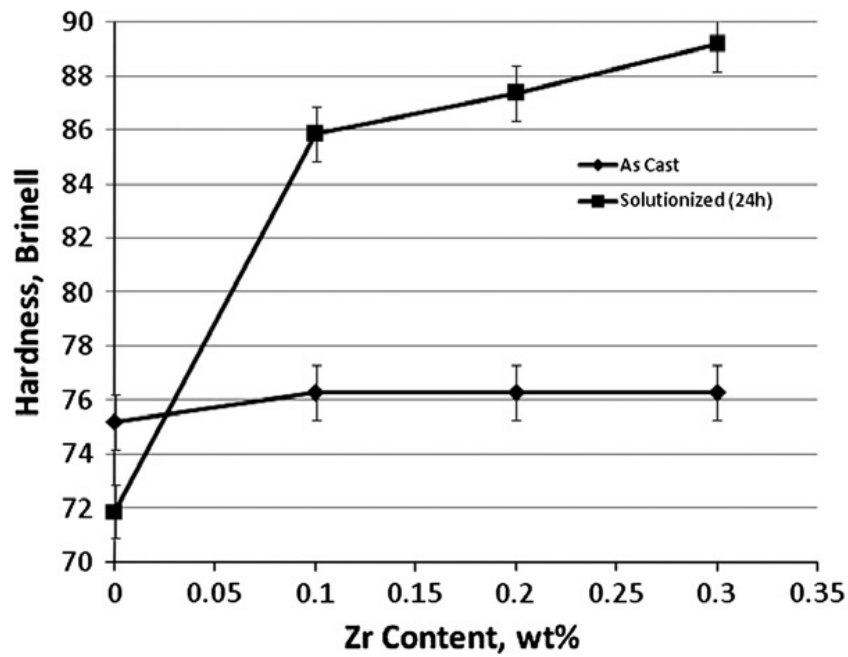


Figura 2.11. Durezza della lega as-cast e solubilizzata (24 ore) in funzione della concentrazione di Zr [9].

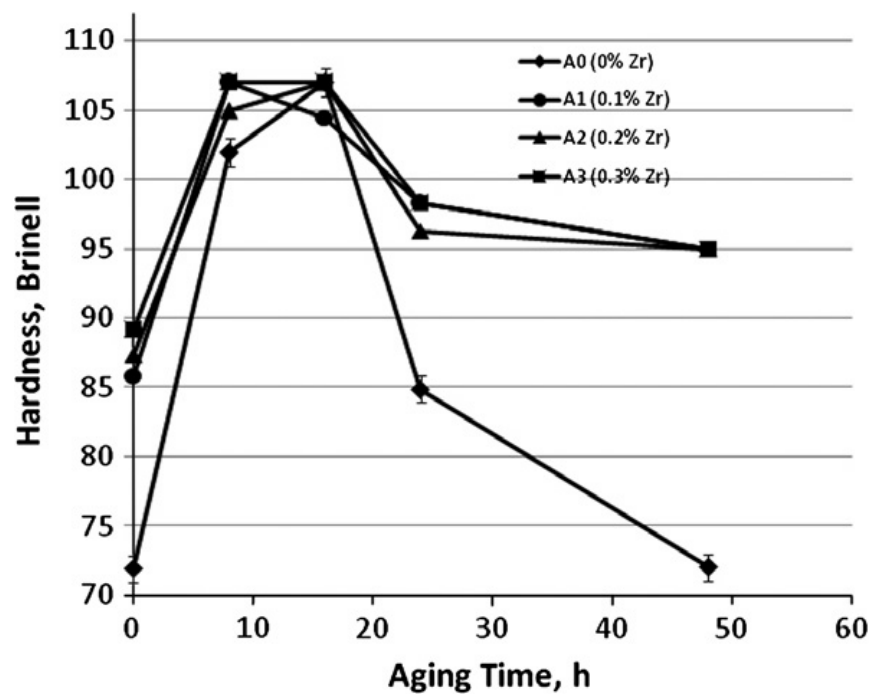


Figura 2.12. Invecchiamento a 154°C: variazione della durezza rispetto al tempo in leghe A356 con diverse quantità di Zr, dopo solubilizzazione di 24 ore [9].

2.6.2. Impatto dello Zr sul comportamento a fatica

In generale è stato dimostrato che nelle leghe d'alluminio da fonderia esiste un legame stretto tra microstruttura e prestazioni a fatica. Queste sono influenzate da fattori come la morfologia e distribuzione delle particelle di Si, dagli elementi alliganti e dallo spazio tra i bracci secondari delle dendriti o SDAS per i quali valori inferiori a 60 μm possono portare ad un miglioramento nelle prestazioni.

Tutto dipende quindi dal processo di colata, dal contenuto di elementi in lega e dai trattamenti termici applicati. Sono poi il tipo, la forma e la vicinanza alla superficie dei difetti sorti in colata a condizionare l'eventuale innesco delle cricche di fatica.

La Figura 2.13 mostra la differente resistenza a fatica di una lega Al-7Si-1Cu-0.5Mg⁹ senza Zr (lega A) rispetto ad una in cui è presente (lega B). Naturalmente la vita dei provini è maggiore quando il carico applicato è inferiore mentre la dispersione dei dati è dovuta alle piccole differenze microstrutturali. Ad ogni modo mentre la lega A presenta valori maggiori per tensioni inferiori allo 0.4%, la situazione si inverte sopra tale valore.

Migliore delle due è però la terza lega (lega C) in cui, oltre allo Zr allo 0.2 wt.% è presente V allo 0.25 wt.%. Tali valori sono riconducibili alla presenza dei precipitati che acquistano maggiore importanza più elevato è il numero di elementi alliganti. I valori del carico di snervamento ciclico o a fatica (330 per la lega A, 344 MPa per la B e 347 MPa per la C) sono superiori ai valori del limite di snervamento monotono (rispettivamente 297 ± 5 , 301 ± 2 e 309 ± 3 MPa) ma simili come incremento. Si può concludere che tali leghe presentano una capacità di incrudimento maggiore sotto stress ciclico e che lo Zr porta ad un innalzamento della resistenza a fatica incrementando, seppur di pochi MPa, il carico di snervamento ciclico.

⁹ Al-7Si-1Cu-0.5Mg-0.11Ti

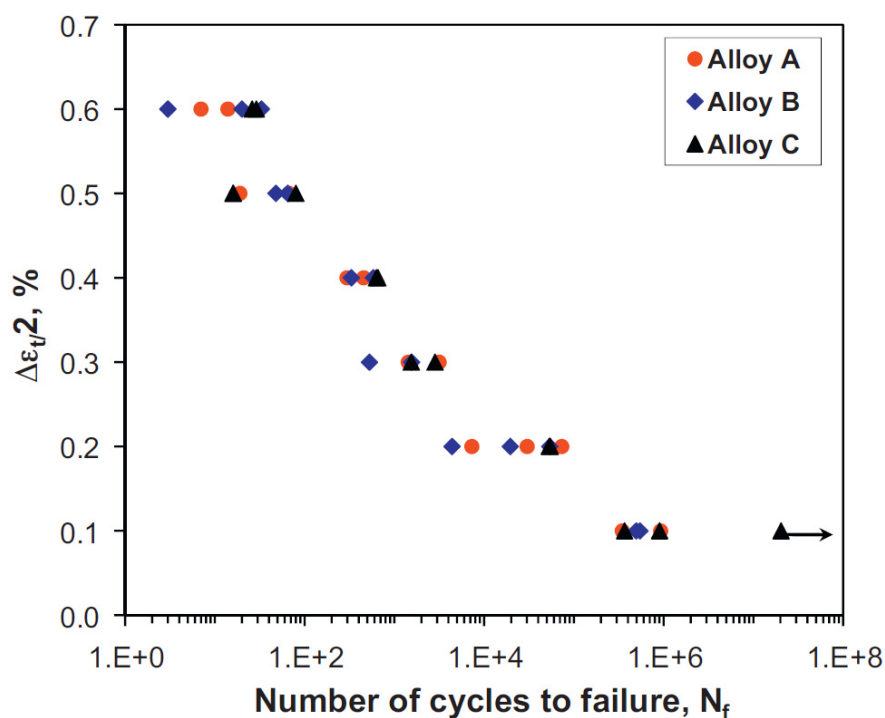


Figura 2.13. Resistenza a fatica delle leghe (lega A) Al-7Si-1Cu⁹ con (lega B) 0.20%pond di Zr, e (lega C) 0.20%pond di Zr e 0.25%pond di V [6].

2.6.3. Analisi frattografiche

Elhadari et al [6], grazie ad osservazioni al SEM, hanno concluso che le rotture per fatica e per trazione della lega con e senza Zr presentano una superficie simile. Esse procedono attraverso il Si eutettico e la fase primaria praticando una rottura intergranulare con alcuni segni di sfaldatura ed esibendo caratteristiche fragili. Le fratture per fatica iniziano laddove sono presenti pori e inclusioni superficiali o vicini alla superficie.

In Figura 2.14 sono mostrate delle immagini SEM di inneschi di rotture per fatica e le relative zone di propagazione. La superficie risulta piatta e senza slabbrature o parti inclinate. Gli ingrandimenti maggiori mostrano come le spaccature abbiano avuto inizio laddove c'erano difetti superficiali come pori, inclusioni o incisioni, elementi che fungono da concentratori di tensione e sono quindi punti deboli per il pezzo.

Si può concludere dunque che lo Zr non incide in modo particolare sul comportamento a frattura del materiale.

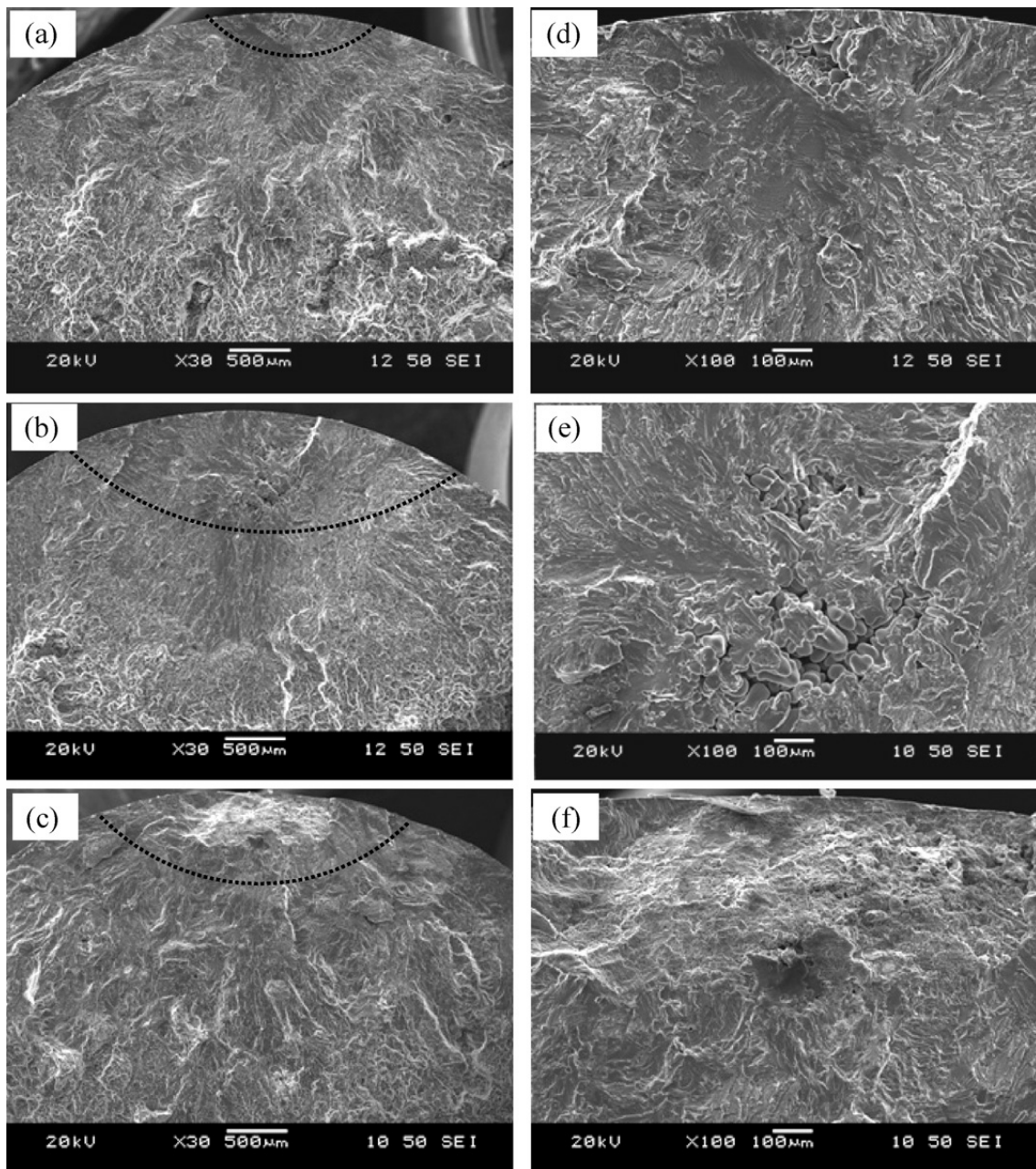


Figure 2.14. Immagini SEM di rotture a fatica sulla superficie dei campioni. (a) e (d) rotture nella lega A, (b) e (e) nella lega B e (c) e (f) nella lega C [6].

CAPITOLO 3

Effetto del Ni sulle leghe d'alluminio da fonderia

3.1. Introduzione

Il Nichel (o Nickel) è un metallo chiaro argenteo del gruppo del Fe (numero atomico 28) la cui somiglianza al Cu lo ha portato ad avere nella storia nomi quali rame bianco e falso rame.

Il suo nome deriva dal tedesco "Kupfer-Nickel", un folletto della mitologia tedesca, e si deve al fatto che quando agli inizi del 1700 dei minatori della Sassonia provarono a lavorare il "metallo bianco" scoprirono essere troppo duro e pensarono fosse maledetto.

È stato isolato e classificato per la prima volta nel 1751 dal chimico e mineralogista svedese Axel Fredrik Cronstedt. Esistono tuttavia prove del suo utilizzo in armi, monete e oggetti di vario genere fin dal 3500 a.c., seppure unito ad altri elementi chimici.

Grazie alle sue proprietà ha avuto, ha ed avrà un ruolo importante nel mondo dei materiali e nelle applicazioni industriali, soprattutto usato come alligante.

Tra le sue caratteristiche trova particolare rilevanza la resistenza alla corrosione, tanto che viene spesso impiegato per placcare altri metalli maggiormente soggetti a problemi di ossidazione (processo di nichelatura).

Principali applicazioni sono infatti l'acciaio inossidabile per cui vengono usati due terzi della produzione mondiale di nichel, altri tipi di acciai, superleghe, batterie ricaricabili, placcature, monete.

In Tabella 3.1 sono elencati i principali paesi produttori di Ni e le proprie riserve secondo i dati aggiornati al 2012 dello U.S. Geological Survey [1].

Da notare come il maggiore produttore mondiale siano le Filippine, seguite da Indonesia e Russia. Considerevoli riserve sono possedute da Australia e Nuova Caledonia (Francia).

Per quanto riguarda gli Stati Uniti non hanno attualmente miniere attive, quindi sono semplicemente consumatori. Ci sono tuttavia dei progetti per avviarne un certo numero.

	Mine production		Reserves
	<u>2011</u>	<u>2012</u>	
United States	—	—	7,100
Australia	215,000	230,000	20,000,000
Botswana	26,000	26,000	490,000
Brazil	109,000	140,000	7,500,000
Canada	220,000	220,000	3,300,000
China	89,800	91,000	3,000,000
Colombia	76,000	80,000	1,100,000
Cuba	71,000	72,000	5,500,000
Dominican Republic	21,700	24,000	970,000
Indonesia	290,000	320,000	3,900,000
Madagascar	5,900	22,000	1,600,000
New Caledonia	131,000	140,000	12,000,000
Philippines	270,000	330,000	1,100,000
Russia	267,000	270,000	6,100,000
South Africa	44,000	42,000	3,700,000
Other countries	103,000	120,000	4,600,000
World total (rounded)	1,940,000	2,100,000	75,000,000

Tabella 3.1. Maggiori paesi produttori di Ni e rispettive riserve (in tonnellate annue) [1].

3.2. Il Ni nelle leghe d'alluminio

Le leghe d'alluminio contenenti Ni sono impiegate in larga misura nella produzione di pezzi meccanici per l'industria automobilistica e in generale per il settore dei trasporti. Vengono utilizzate soprattutto nella produzione di parti mobili e soggette ad alte temperature come i pistoni. Se infatti le leghe d'alluminio contenenti silicio permettono un'ottima resistenza a sforzi ciclici di tipo meccanico e termico ma non eccellenti proprietà meccaniche, l'aggiunta di Ni, spesso insieme ad altri elementi (in particolare il Cu), migliora la resistenza ad elevate temperature (sopra i 200°C), la colabilità (*castability*) e riduce l'espansione termica del materiale. In più si possono notare miglioramenti per quanto riguarda la resistenza a corrosione ed abrasione, oltre ad un alto rapporto resistenza-peso (proprietà comune alle leghe d'alluminio).

Naturalmente le proprietà meccaniche dipendono dalla composizione della lega (tipo e quantità di elementi alliganti), dalle caratteristiche morfologiche e dalla struttura degli eventuali precipitati. Questi ultimi rivestono un ruolo fondamentale. La loro natura può cambiare notevolmente con piccole variazioni e combinazioni di elementi differenti. Con la natura degli intermetallici cambiano di conseguenza struttura e proprietà meccaniche della lega. Tali caratteristiche sono quindi strettamente legate.

Fondamentale è tenere presente che il Ni ha una solubilità molto limitata nell'Al (circa lo 0.05%*pond*), che diventa quasi insignificante per valori di Si vicini al 7% anche alle alte temperature. Ciò significa che, in questi casi, nella matrice di Al non si dissolve/solubilizza Ni.

3.3. Il sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni e sistemi di non equilibrio

3.3.1. Il sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni

Visto il numero di elementi presenti, il sistema multicomponente Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni presenta un diagramma di fase molto complesso. Come affermano Farkoosh et al. [10] queste leghe contengono generalmente valori compresi tra 10-25 wt.% di Si, 0.5-6 wt.% di Cu, 0.6-1.3 wt.% di Mg, 0.4-1.5 wt.% di Fe e 0.5-4 wt.% di Ni. In Figura 3.2a si possono osservare tutte le differenti fasi nel diagramma di stato di una lega di alluminio con 0.5% Cu, 0.35% Mg, 0.1% Fe e 1.0% Ni al variare della percentuale di Si.

Nel diagramma del sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni sono presenti undici fasi: Al, Si, ϵ -Al₃Ni, δ -Al₃(CuNi)₂ (o Al₃Ni₂), γ -Al₇Cu₄Ni, T-Al₉FeNi, M-Mg₂Si, θ -Al₂Cu, Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆, β -Al₅FeSi, e π -Al₈FeMg₃Si₆. Di queste undici quattro sono dovute al Ni.

Come affermano Farkoosh et al. [10], prendendo come esempio la lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe-1Ni (linea tratteggiata in figura 3.2 a), tutto inizia con la solidificazione della fase Al a 615°C, che viene seguita da una reazione eutettica a circa 570°C. Con l'abbassamento della temperatura la struttura eutettica Al-Si continua a formarsi fino a 554°C dove, con la reazione ternaria $L \rightarrow Al + Si + T$, si ha la formazione della fase T-Al₉FeNi. Continuando ad abbassare la temperatura prosegue il processo di solidificazione e a 548°C la reazione prima ternaria diventa quaternaria con l'origine della fase ϵ -Al₃Ni ($L \rightarrow Al + Si + T + \epsilon$), finché, a 546°C termina la solidificazione. Le due reazioni che portano a produrre T e ϵ avvengono quindi in un range piuttosto ridotto.

Progredendo con il raffreddamento si ha la precipitazione del Si dalla matrice α -Al.

A 492°C si forma una piccola quantità di fase M-Mg₂Si (max 0.2%) che a 441°C dà luogo ad una reazione peritettica portando alla nascita di Q: $Al + M \rightarrow Q$.

A 333°C avviene una seconda reazione peritettica che crea la fase ternaria δ -Al₃(CuNi)₂ seguendo la reazione: $Al + \epsilon \rightarrow \delta$. Come visibile in Figura 3.2b la quantità di ϵ da 333°C a temperatura ambiente diminuisce dall'1% allo 0.7%.

Alla temperatura di 300°C, temperatura media di lavoro di un motore Diesel, la struttura in equilibrio termodinamico possiede il 6.7% Si, 2.1% T, 1% Q, 0.85% ϵ e 0.3% δ .

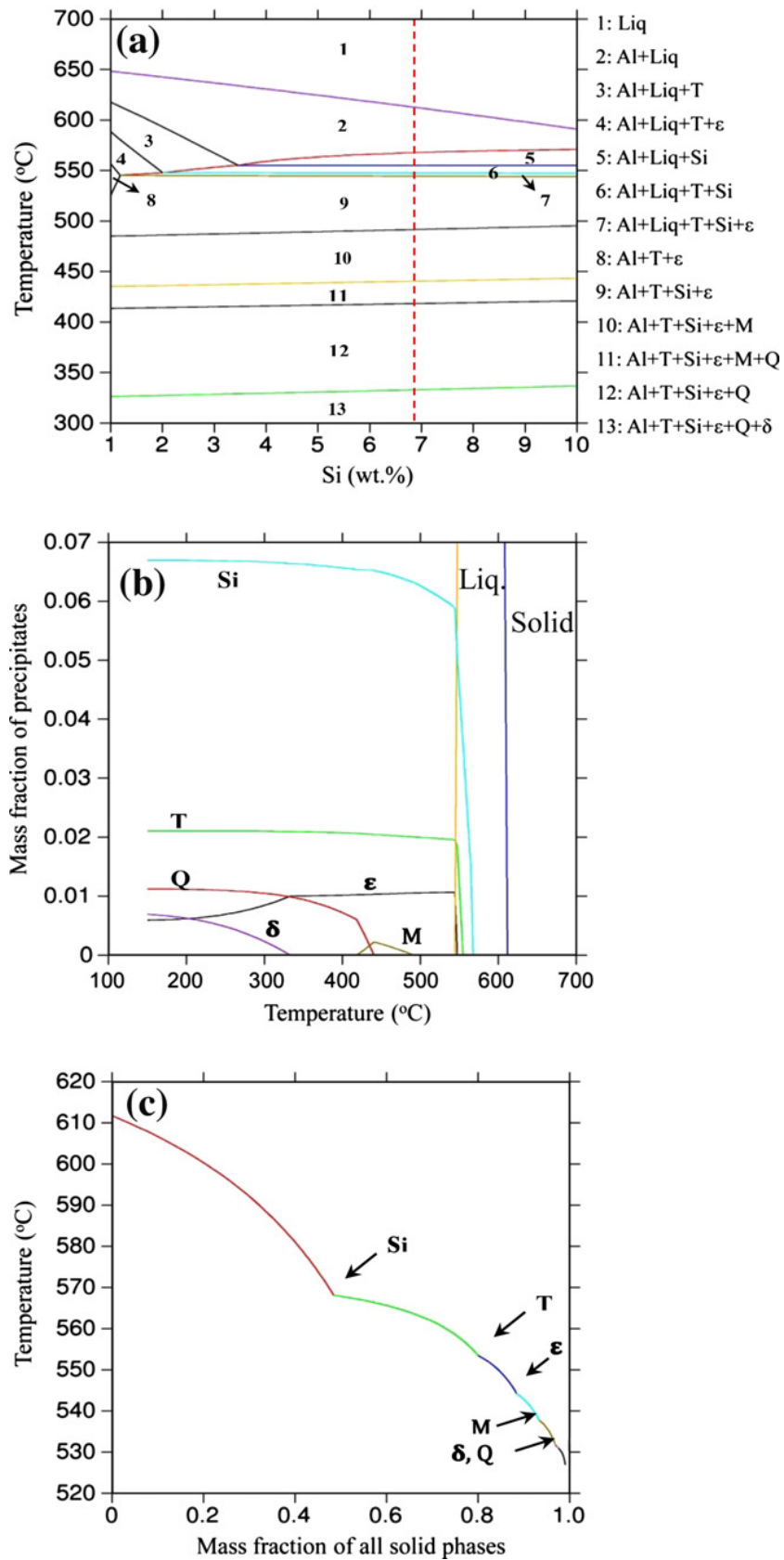


Figure 3.2. Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni: (a) diagramma di stato con 0.35Mg, 0.5Cu, 0.1Fe, 1.0Ni, (b) quantità delle singole fasi in equilibrio in funzione della temperatura, (c) frazione in peso delle fasi solide in condizioni di non-equilibrio (Scheil) [10].

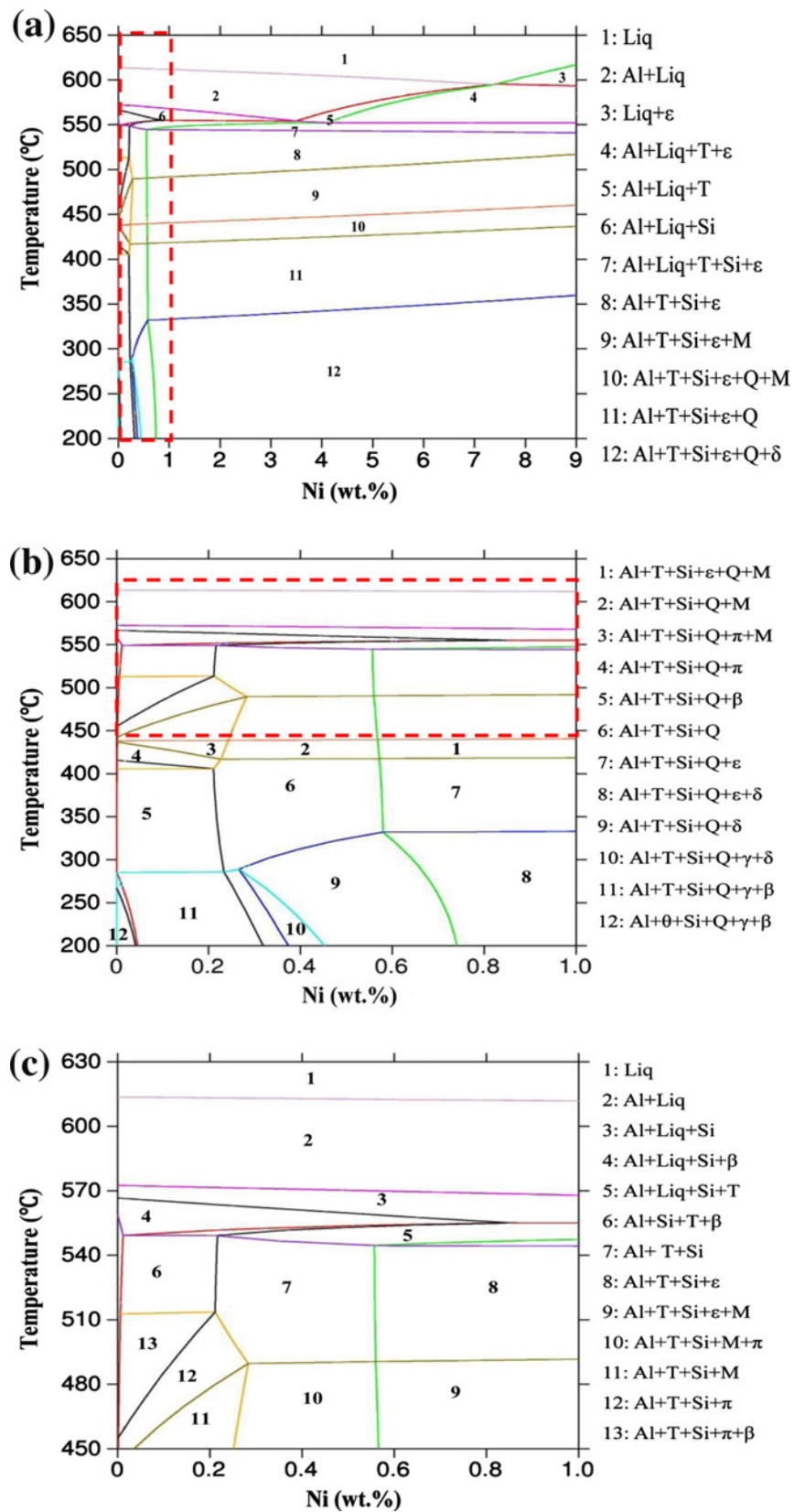


Figure 3.3. (a-c) Diagramma di stato della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe con variazione del Ni (due ingrandimenti) [10].

3.3.2. Sistemi di non equilibrio

La microstruttura di una lega as-cast e in particolare la distribuzione degli elementi nelle varie fasi dipendono consistentemente dalla velocità di raffreddamento durante la solidificazione. La solubilità degli elementi varia infatti a seconda di essa e della temperatura stessa. Minori temperature comportano non solo reticoli più piccoli, e quindi minore solubilità, ma anche una minore diffusione atomica. Si può allora andare incontro a sistemi di non equilibrio.

Nel caso sopra descritto, simulando una situazione di non equilibrio secondo il modello di raffreddamento di Scheil, si presuppone che non ci siano retrodiffusioni nella fase solida assumendo che la concentrazione del solido resti costante durante la solidificazione così come la concentrazione della fase liquida grazie al rimescolamento (*mixing*). Il risultato, visibile in figura 3.2 c, è che mentre le temperature di inizio e fine formazione delle fasi differiscono dal sistema ideale in equilibrio, le fasi presenti a temperatura ambiente sono pressoché le stesse. Infatti, per quanto riguarda il sistema in equilibrio, si considera infinita la diffusione sia allo stato solido che allo stato liquido e, per la conservazione della massa, vale che:

$$C_{Ni}^S f^S + C_{Ni}^L f^L = C_0 \quad (3.1)$$

dove C_{Ni}^S è la concentrazione di Ni nel solido, C_{Ni}^L la concentrazione di Ni nel liquido, f^S la quantità di solido, f^L la quantità di liquido e C_0 la concentrazione iniziale della lega. In condizioni di non equilibrio si è considerata l'equazione di Scheil:

$$(C_{Ni}^L - C_{Ni}^S)df^S = (1 - f^S)dC_{Ni}^L \quad (3.2)$$

A causa della limitata solubilità del Ni nell'Al, la concentrazione di Ni nel solido è trascurabile e quella nel liquido diventa quindi pari a C_0 (con f^S pari a 0), quindi i casi di equilibrio e non equilibrio danno la stessa concentrazione di Ni nella fase liquida in ogni momento della solidificazione.

3.4. Effetto del Ni sulla microstruttura e morfologia delle fasi intermetalliche

In Figura 3.3 è raffigurato il diagramma di stato della lega di alluminio con 7 Si, 0.5 Cu, 0.35 Mg, 0.1 Fe per differenti quantità di Ni. Si può notare come, per piccole quantità di Ni, le linee di solvus sono molto vicine, il che lascia intuire che anche piccole variazioni di Ni portano alla presenza di una fase anziché un'altra.

Quindi a seconda della quantità di Ni in lega cambiano le reazioni, le fasi presenti, la loro quantità e di conseguenza, come già affermato, la microstruttura e le proprietà del materiale. In Figura 3.4 sono elencate le reazioni che si susseguono in caso di perfetto equilibrio termodinamico.

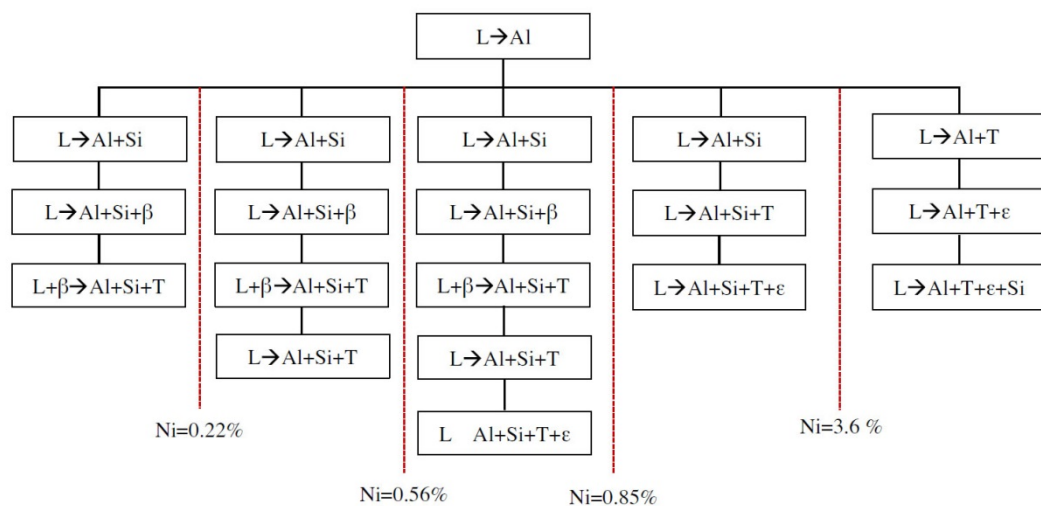


Figura 3.4. Serie delle reazioni del sistema Al-Si-Cu-Fe-Ni in equilibrio a seconda della concentrazione di Ni.

La differente quantità in massa dei diversi precipitati a diverse temperature (300 e 200°C) a seconda della quantità di Ni è evidenziata in Figura 3.5. A 300°C, in assenza di Ni, le fasi in equilibrio contano lo 0.4% β -Al₅FeSi, l'1% di Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆ ed il 6.6% di Si eutettico. Qui l'aggiunta di Ni, vista l'ottima affinità con il Fe, porta alla scomparsa della fase β in favore della fase T-Al₉FeNi. Tra lo 0.3 e lo 0.6% di Ni aumenta la fase T e appare la fase δ -Al₃(CuNi)₂. Sopra lo 0.6% di Ni tali fasi non aumentano più, mentre fa la sua comparsa la fase ϵ -Al₃Ni.

A 200°C è presente, fino allo 0.48% di Ni, anche la fase γ -Al₇Cu₄Ni, mentre la fase θ -Al₂Cu resiste per piccoli valori di Ni e la Q risulta essere indipendente.

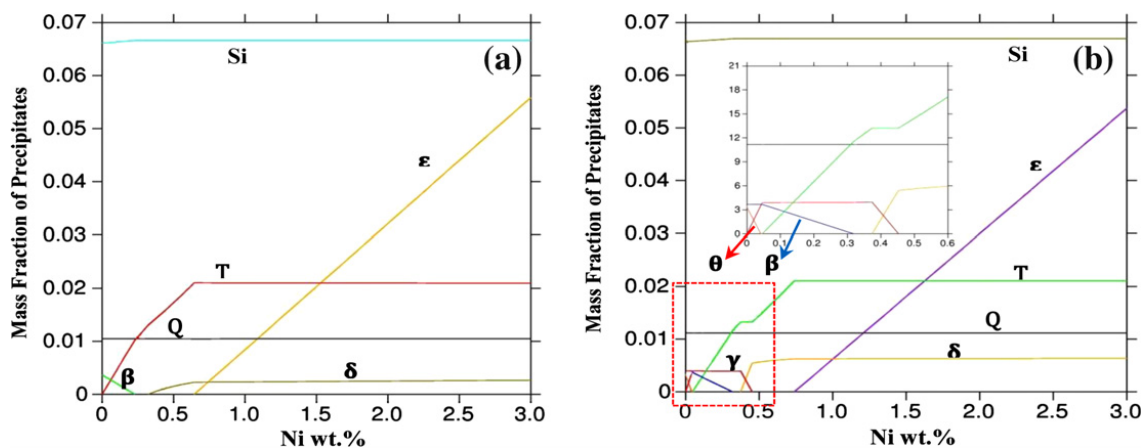


Figure 3.5. Effetto del Ni sulla quantità delle fasi della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe a (a) 300 e (b) 200°C in condizioni di equilibrio [10].

Phase	Density (g/cm ³)	Composition range (wt.%)					Vickers hardness at 27 °C (GPa)	Microhardness at 300 °C (GPa)	Crystal structure	Space group	Lattice parameters
Al ₃ Ni- ϵ	3.95				42		7-7.7	3.54	Orthorhombic	Pnma	$a = 6.611, b = 7.366, c = 4.90$
Al ₃ CuNi (Al ₃ Ni ₂)- δ	4.76			0-31.2	29.2-60		-11	-	Hexagonal	P3ml	$a = 4.036, c = 4.90$
									Rhombohedral ^a	R32, R3m or R3m	$a = 13.5, \alpha = 17^\circ 27'$
Al ₇ Cu ₄ Ni- γ	5.48			38.7-50.7	11.8-22.2		9.87-10	5.8	Hexagonal	-	$a = 0.41-0.42$
Al ₃ FeNi-T	3.4				18-28	4.5-14	7.71	-	bcc	-	$a = 1.46, c = 0.497-0.503$
Mg ₂ Si-M	1.88	63.2	36.8				4.5	1.77	Monoclinic	P2 ₁ /c	$a = 6.2, b = 6.3, c = 8.6, \alpha = 95^\circ$
Al ₂ Cu- θ	4.34			52.5-53.9			4-6	2	Cubic	Fm3m	6.35-6.4
Al ₂ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ -Q	2.79	31.1	27	20.3			6.5	-	Tetragonal	I4/mcm	$a = 6.066, c = 4.874$
Al ₃ FeSi- β	3.3		12-15			25-30	5.8	7.85	Hexagonal	-	$a = 10.32, c = 4.05$
Al ₃ FeMg ₃ Si ₆ - π	2.82	14.1	32.9			10.9	6.85	3.76	Monoclinic	-	$a = b = 6.12, c = 41.5, \alpha = 91^\circ$
									Hexagonal	p62m	$a = 6.63, c = 7.94$

^a Structure and lattice parameters varies with composition.

Tabella 3.2. Elenco delle fasi intermetalliche osservate nel sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni e relative caratteristiche [10].

In Tabella 3.2 sono elencate le fasi intermetalliche con relativa densità, intervallo di composizione, durezza e microdurezza, struttura cristallina, *space group* e parametri reticolari.

La fase ϵ -Al₃Ni (ortorombica) presenta un intervallo di stabilità di temperatura molto ampio, dalla temperatura di *solidus* fino alla temperatura ambiente ma un range di composizione molto ridotto (37.6-38% di Ni). Mostra solubilità fino al 2.6% di Cu e alla vista è un precipitato chiaro biancastro con forma compatta (*blocky shape*), solitamente associato a precipitati T (Figura 3.6). Farkoosh et al. [10] hanno osservato una quantità

dello 0.85% della fase ϵ nella lega Al-7Si-0.5Cu-1.0Ni¹⁰ a 300°C, e dopo il trattamento di solubilizzazione non ha subito modifiche.

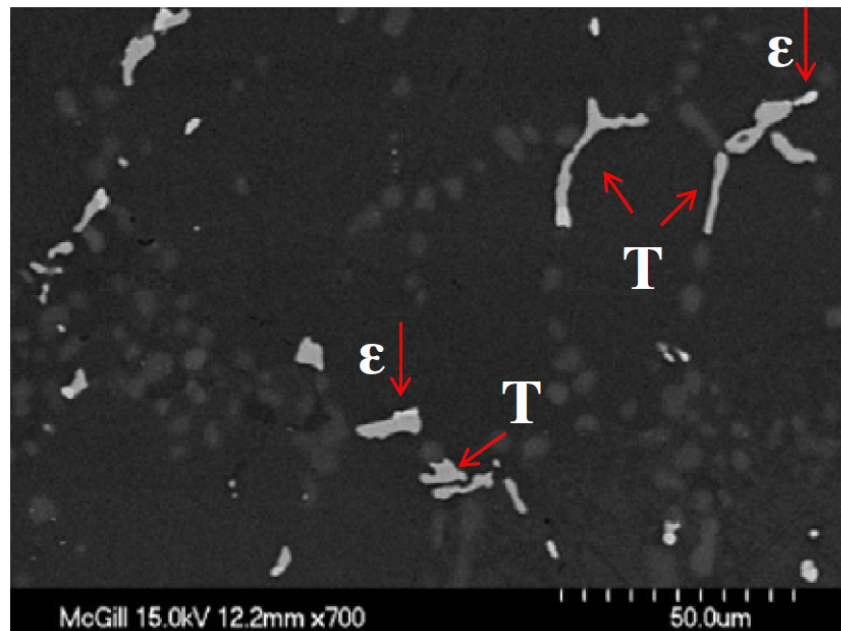


Figura 3.6. Fasi ϵ e T nella microstruttura della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe dopo trattamento di solubilizzazione [10].

La fase T-Al₉FeNi (monoclina) è presente nelle intercapedini interdendritiche in forma di precipitati grigi a *chinese script* di circa 1 μ m. Essa dipende dal Ni tanto da aumentare in quantità con il suo incremento (fenomeno visibile in Figura 3.7) ed ha un campo di esistenza molto ampio (ha solubilità nella matrice per valori di Si e Cu fino a rispettivamente 1.2 e 1%). Come si può notare in Figura 3.5, a 300 e 200°C, T è la fase dominante per valori di Ni compresi all'incirca tra lo 0.3 e l'1.5-1.6%.

Altre fasi ricche in Ni sono la fase δ -Al₃(CuNi)₂ (o in alcuni casi Al₃Ni₂) e la fase γ -Al₇Cu₄Ni (esagonale o romboedrica la prima, esagonale o cubica a corpo centrato l'ultima, entrambe a seconda della composizione). Tali fasi hanno un aspetto molto simile, entrambe con morfologia a monolite chiaro-bianco, che può rendere difficile distinguerli (Figura 3.7). La fase δ la si può trovare con valori di Ni in lega superiori allo 0.3% e avrà concentrazioni di circa il 25-28% di Cu e il 29-30% di Ni. La fase γ invece è limitata a quantità di Ni in lega pari a 0.1-0.3% ed è composta per il 32-38% di Cu ed

¹⁰ Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe-1.0Ni

per il 17-21% di Ni. Le fasi δ e γ diventano termodinamicamente instabili al di sotto di, rispettivamente, 333°C e 290°C.

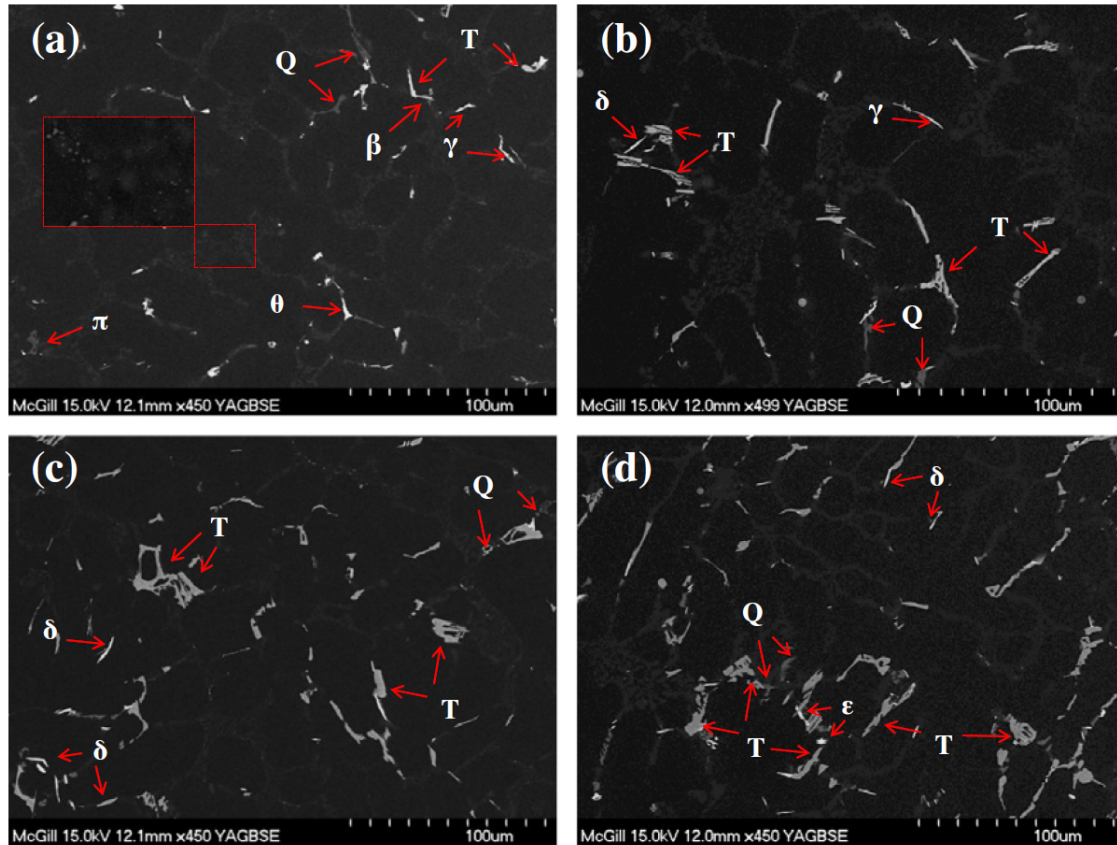


Figure 3.7. Microstruttura della lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe as-cast con (a) 0.1Ni, (b) 0.3Ni, (c) 0.6Ni e (d) 1.0Ni [10].

Sia in caso di lega as-cast che solubilizzata che invecchiata, non sono presenti particolari differenze nei valori di SDAS a seconda delle diverse quantità di Ni.

Tuttavia, come descritto da García-Hinojosa et al.[11], in caso di presenza di Sr in una lega Al-7Si-Ni, si ha una parziale modificazione del Si eutettico con la trasformazione da una morfologia aciculare ad una più marcatamente globulare-fibrosa, che porta ad un lieve miglioramento delle proprietà meccaniche. Lo Sr non porta invece a variazioni per quanto riguarda la morfologia dei precipitati ϵ -Al₃Ni.

Quanto detto lo si può osservare in Figura 3.8 e 3.9, nell'ordine senza e con lo 0.02 wt.% di Sr. In entrambi i casi la figura riguarda una lega Al-7Si-0.5Ni e una lega Al-7Si-1.0Ni.

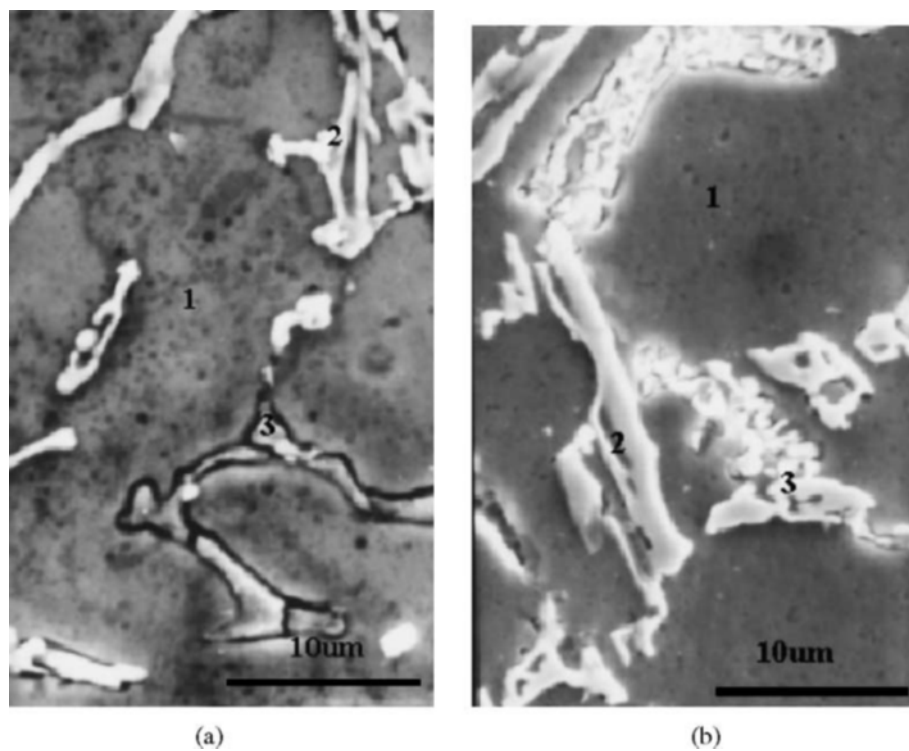


Figure 3.8. Leghe Al-7Si con (a) 0.5Ni e (b) 1.0Ni, dove 1 indica la matrice α -Al, 2 il Si eutettico e 3 la fase NiAl_3 [11].

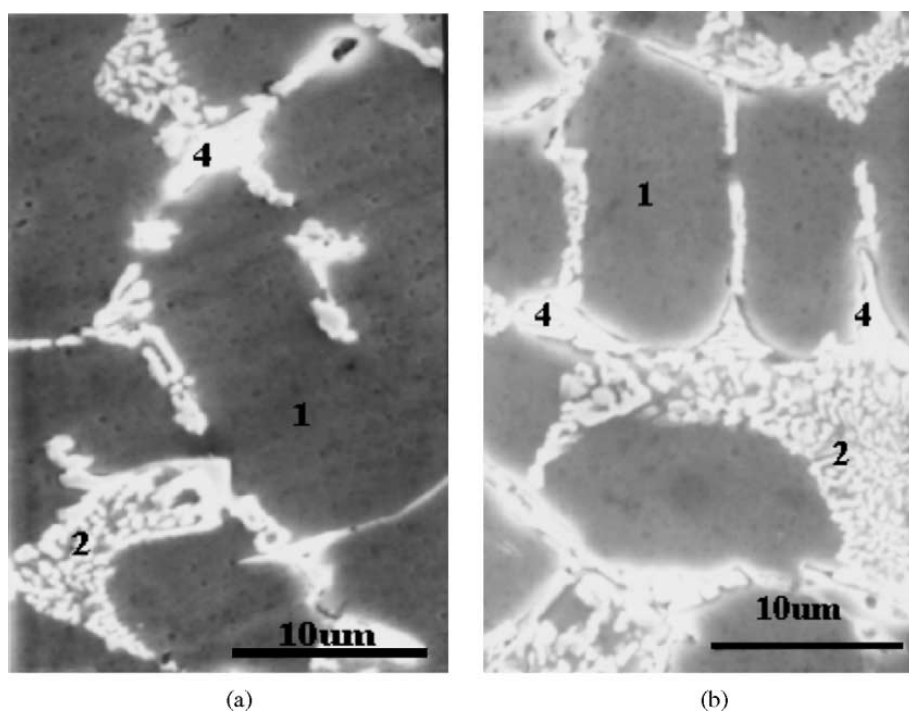


Figure 3.9. Leghe Al-7Si-Sr con (a) 0.5Ni e (b) 1.0Ni, dove 1 indica la matrice α -Al, 2 il Si eutettico e 4 la fase NiAl_3 [11].

3.5. Effetto del Ni sulla porosità del materiale

La porosità è un fenomeno che affligge i metalli da fonderia portando effetti negativi sulla finitura superficiale, sulla duttilità, sulla resistenza meccanica e sulla durabilità del materiale.

Eventuali cause possono essere la presenza di gas intrappolati nel liquido in via di solidificazione, il fenomeno del ritiro durante la solidificazione stessa (macro o microporosità) e talvolta la presenza di determinate fasi.

Come si può osservare in Figura 3.10, dove la porosità è identificabile nelle macchie scure, c'è differenza tra assenza e presenza di Ni in lega: in assenza di Ni, la porosità è limitata, mentre con l'1.0% di Ni la porosità aumenta visibilmente.

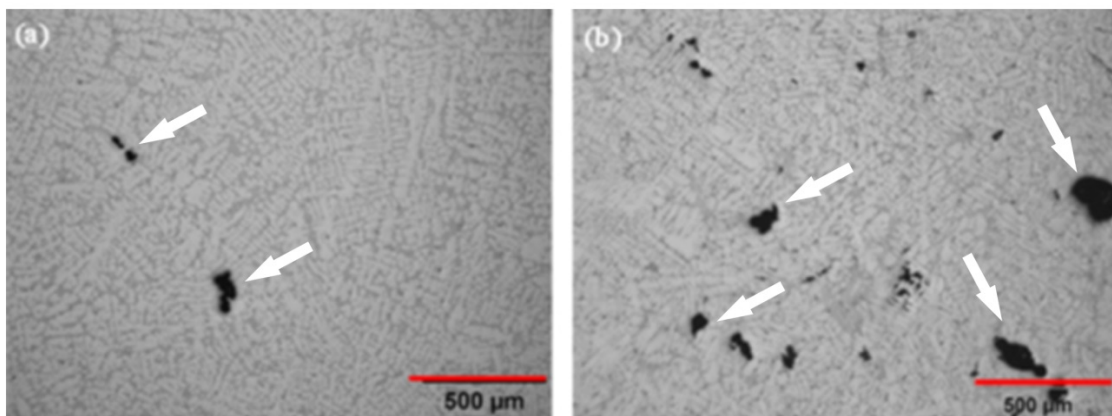


Figura 3.10. Porosità nelle leghe Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe (a) in assenza di Ni e (b) con l'1.0% di Ni [10].

Farkoosh et al.[10] spiegano che ciò è dovuto al fatto che maggiore è il livello di Ni più decresce la temperatura di reazione eutettica Al-Si, il che comporta un incremento dell'intervallo di raffreddamento pro-eutettico (da 41°C per la lega senza Ni, a 57°C per la lega con Ni). Questo è causa di porosità e quindi di possibile peggioramento delle prestazioni meccaniche.

3.6. Influenza del Fe sul comportamento del Ni

La presenza del Fe come impurezza nelle leghe d'alluminio da fonderia è molto diffusa ed è un fattore che influenza la composizione delle fasi.

Nelle leghe Al-Si, in assenza di Mn, i composti intermetallici ricchi in Fe cristallizzano come fase β -Al₅FeSi avente morfologia lamellare. Tale fase comporta generalmente grano più grossolano, SDAS minore, porosità interdendritica e un peggioramento della fluidità (e quindi lavorabilità) del materiale nonché delle proprietà meccaniche della lega.

Particolarmente in questa lega il Ni ha una buona affinità con il Fe tanto da poter essere considerato un suo "correttore". Il rapporto tra Ni e Fe incide dunque sulla formazione di una fase piuttosto di un'altra. Nella lega Al-7Si-0.57Cu¹¹ infatti l'aggiunta di Ni porta alla trasformazione della fase β -Al₅FeSi nella fase T-Al₉FeNi. Perché questa trasformazione sia totale il rapporto tra Ni e Fe dev'essere circa pari a due. In tal modo la fase T soppianderà completamente la fase β , ma, perché ciò avvenga, ci dev'essere in lega almeno lo 0.2%_{pond} di Fe [12].

Se, in caso di sistema Al-Si-Ni-Mg-Fe, la reazione peritettica che porta alla trasformazione di T non dovesse completarsi prima della fine della solidificazione, si potrebbe trovare la fase T al di sotto della linea del *solidus*. In tal caso sarebbe il risultato di una solidificazione in regime di non equilibrio.

Quando il Ni ha terminato la trasformazione con il Fe comincerà a reagire con il Cu, creando le fasi δ o γ .

In Figura 3.11a è rappresentata la relazione tra Ni e Fe per la lega Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg a 200°C e le relative fasi.

¹¹ Al-6.94Si-0.57Cu-0.32Mg-0.13Fe-0.1Ti-1.02Ni

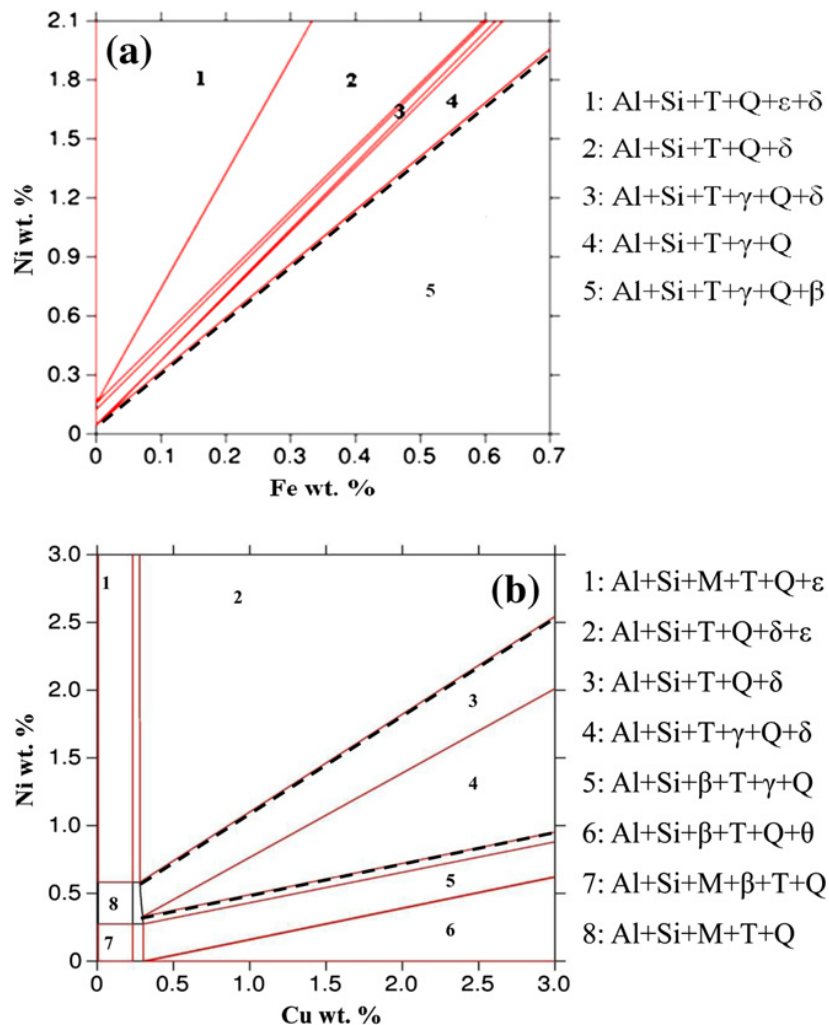


Figura 3.11. Distribuzione delle fasi (200°C) in una lega Al-7Si-0.35Mg con (a) 0.5Cu e (b) 0.1Fe [10].

3.7. Influenza del Cu sul comportamento del Ni

Come il Fe anche il Cu influenza il comportamento del Ni in lega e condiziona il suo modo di presentarsi (Figura 3.11b). Come detto nel paragrafo precedente esiste una relazione tra i tre elementi Ni, Fe e Cu. Il Ni prima si unirà con il Fe formando la fase T- Al_9FeNi , dopodiché si congiungerà con il Cu creando la fase δ o γ . Ciò che decide la formazione dell'una piuttosto che dell'altra è la proporzione tra il Ni e il Cu stesso.

In Figura 3.12 è rappresentato l'andamento delle fasi intermetalliche incrementando il rapporto Ni:Cu e riducendo il rapporto Ni:Fe.

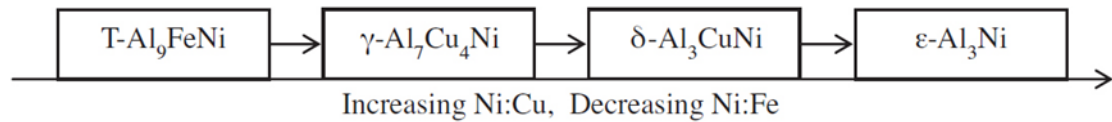


Figura 3.12. Sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni: effetto dei rapporti Ni:Cu e Ni:Fe sulla formazione delle fasi [10].

Il risultato è che se il rapporto Ni:Cu è inferiore a 0.25 sussiste la fase γ ; se è maggiore di tale valore comincia a formarsi la fase δ e si può avere coesistenza con la precedente fase γ ; se infine il rapporto è maggiore di 1.5 può esistere anche la fase ϵ - Al_3Ni .

È importante notare un altro effetto: in condizioni di equilibrio, all'aumentare della concentrazione di Cu si ha un abbassamento della curva del *solidus*.

Yang et al.[13] hanno studiato questo fenomeno in una lega Al-Si-Cu-Ni¹² variando di lega in lega la quantità di Cu dal 2.63% fino al 5.45%.

A conferma di quanto detto precedentemente, a parità di Ni, ma con valori via via crescenti di Cu e quindi con il conseguente decremento del rapporto Ni:Cu, abbiamo il passaggio dalla fase ϵ alla fase δ e infine alla fase γ . Queste trasformazioni comportano cambiamenti importanti nella morfologia del materiale, poiché le tre fasi mostrano forme differenti: da striscia breve e sottile (Figura 3.13a) a forma reticolare (figure 3.13b,c) ad anulare o semianulare (figura 3.13d).

Tali modifiche morfologiche sono quindi da imputare alla composizione del materiale: con l'aumentare del Cu si ha un abbassamento della temperatura della reazione eutettica. Quindi, se nel caso con minore Cu in lega nella matrice α -Al i bracci dendritici non riescono a svilupparsi in maniera pronunciata, negli altri casi la matrice α -Al crescerà più velocemente nel liquido sottoraffreddato vista la minore temperatura degli intermetallici, dando luogo a bracci più spessi. Quindi se nel primo caso il maggiore spazio interdendritico permette la crescita di precipitati di forma lineare con una buona dispersione, negli altri il minore spazio porterà all'avvicinamento dei precipitati con formazioni reticolari o anulari.

¹² 12.72-12.87% Si, 1.01-1.07% Mg, 1.83-1.93% Ni, 0.03- 0.19% Fe, 0.2-0.24% Mn, 0.07-0.128 Ti e 0.0052-0.0074 P

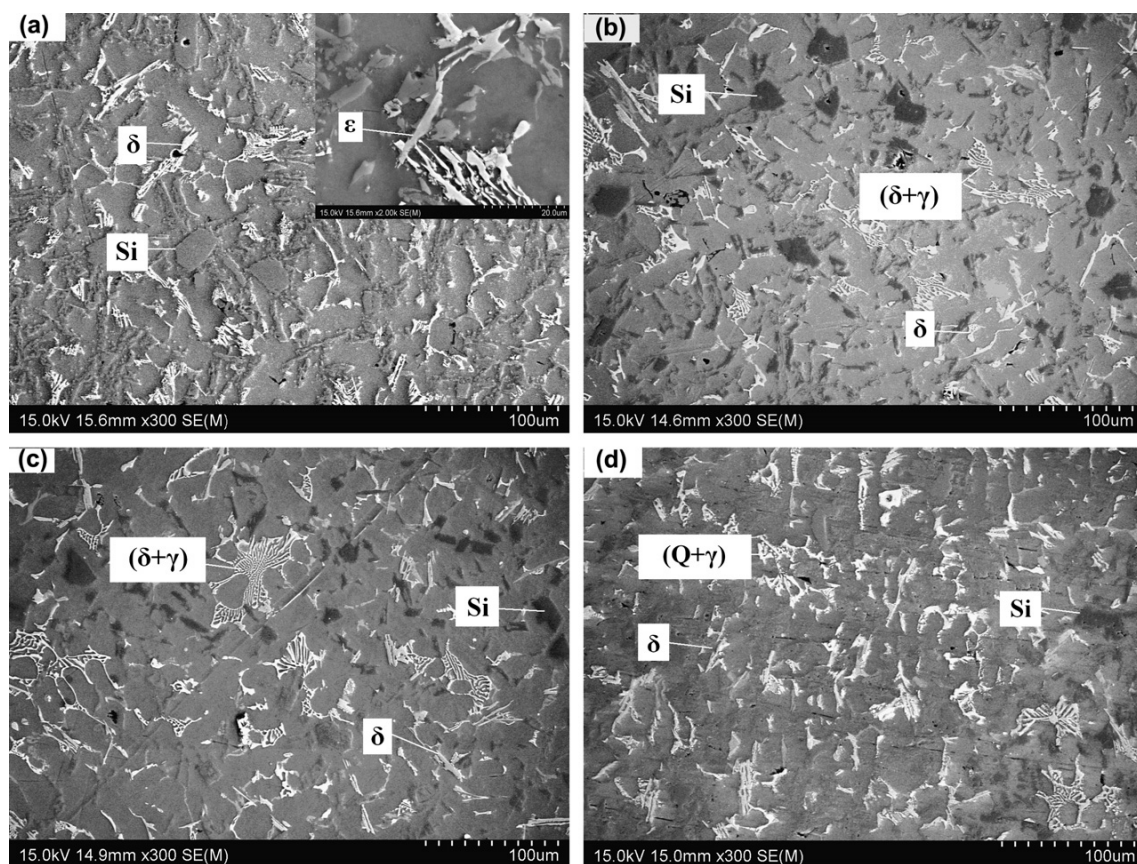


Figure 3.13. Micrografie SEM della microstruttura della lega Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni con (a) 2.62Cu, (b) 3.64Cu, (c) 4.48Cu e (d) 5.45Cu [13].

Le quantità delle fasi in dipendenza della concentrazione di Cu sono state riportate in Figura 3.14. All'aumentare del Cu si ha un conseguente incremento della frazione molare delle fasi ricche in Ni e di altri intermetallici. La migliore distribuzione e morfologia che ne deriva porta ad un aumento della densità della microstruttura che, insieme alla resistenza maggiore, decrementa la tendenza a formare difetti ad alte temperature.

Come effetto sulle proprietà meccaniche l'aumentare di Cu in lega porta un incremento della resistenza a trazione alle alte temperature, mentre a temperatura ambiente dapprima le prestazioni peggiorano passando dal 2.63% di Cu al 3.64%, per poi ritornare ad aumentare dal 4.48% al 5.45%. Da segnalare l'abbassamento del coefficiente di espansione termica legato all'aumento di Cu in lega.

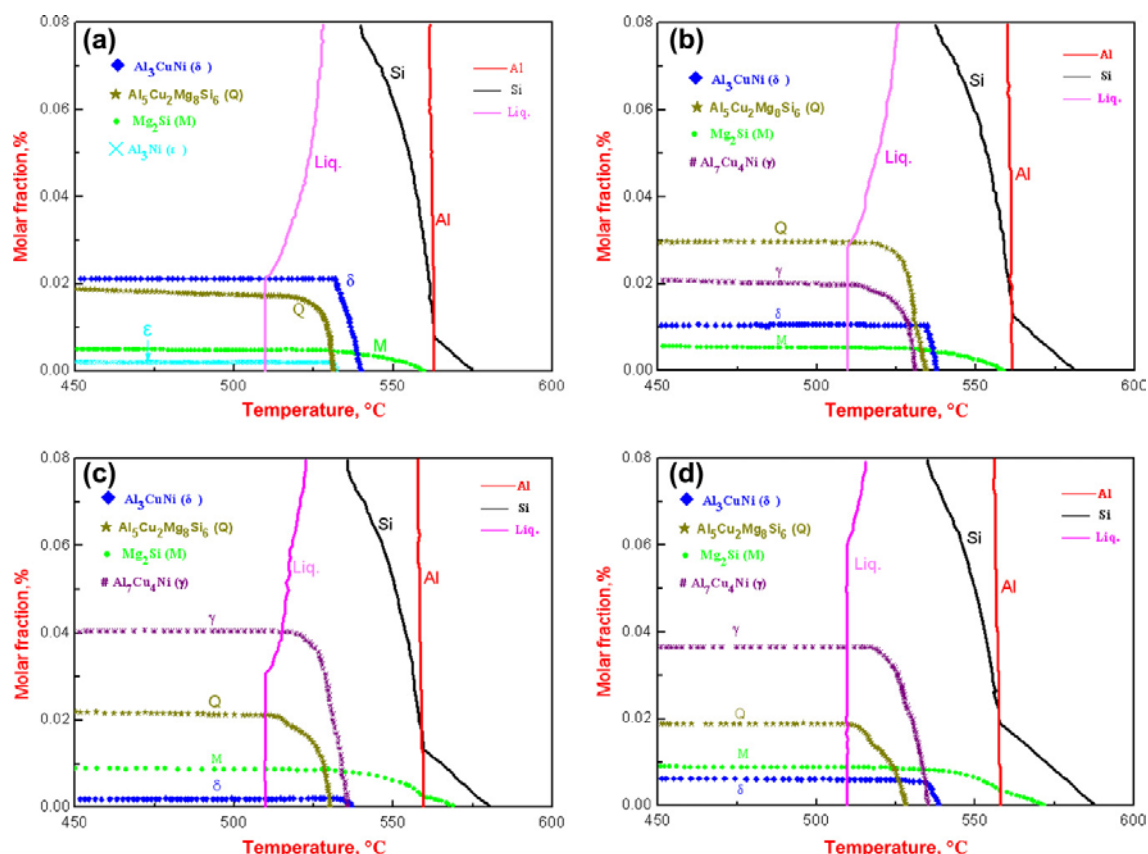


Figure 3.14. Calcolo termodinamico tramite software Thermo-Calc della quantità delle fasi di Ni della lega Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni con (a) 2.62Cu, (b) 3.64Cu, (c) 4.48Cu e (d) 5.45Cu [13].

3.8. Influenza del Ni sulle proprietà meccaniche

Il carico di snervamento riveste un ruolo importante nella progettazione di un componente poiché l'intero dimensionamento viene fatto allo snervamento, ponendo questo come limite da non superare in esercizio.

Nel caso di una lega Al-7Si, García-Hinojosa et al. [11] mostrano come, mentre il limite di rottura peggiora lievemente (pochi MPa) con l'aggiunta di Ni¹³, il limite di snervamento aumenta da 80 MPa a 146 MPa e scende poi a 134 MPa. Questo, come spesso succede, a discapito dell'allungamento che vede una diminuzione dal 3% al 2.2%, al 2.5%. Come accade solitamente, ad un aumento della resistenza corrisponde un peggioramento della duttilità.

Un fattore importante per quanto riguarda la resistenza ed in particolare il limite di rottura è la temperatura. Aumentando la temperatura generalmente la resistenza delle leghe d'alluminio diminuisce, gli atomi hanno maggiore energia, i reticoli si allargano e i

¹³ Da 160 MPa senza Ni a 156 MPa con 0.5% di Ni a 154 MPa con 1.0% di Ni

singoli atomi o particelle hanno maggiore libertà di movimento, ma soprattutto le dislocazioni hanno maggiore possibilità di movimento ed una più ampia scelta di modalità per superare gli ostacoli.

Uno degli effetti del Ni nelle leghe Al-Si è di mantenere una buona resistenza ad alte temperature (300-350°C), temperature a cui sono sottoposti molti componenti meccanici dell'industria automobilistica.

Ciò è dimostrato da Asghar et al. [14] i quali hanno effettuato dei test di compressione confrontando le leghe AlSi12, AlSi1.1 ed AlSi12Ni (con l'1.22% di Ni) a temperatura ambiente e a 300°C, in condizioni as-cast e dopo diversi cicli di solubilizzazione a 540°C.

I risultati sono visibili in Figura 3.15. La prima grande differenza è nella scala degli assi delle ordinate: a temperatura ambiente abbiamo valori superiori rispetto alle alte temperature. In Figura 3.15a è chiaro come la resistenza delle leghe as-cast sia maggiore rispetto alle leghe che hanno subito la solubilizzazione così come in Figura 3.15b, dove si nota la tipica perdita di resistenza alle alte temperature, specificamente nelle leghe as-cast.

L'aumento del limite di snervamento a temperatura ambiente nella lega AlSi12Ni as-cast è circa del 20% rispetto alla stessa lega senza Ni; valore che aumenta al 60% circa a 300°C.

Per il carico di rottura, ovvero per la tensione massima, l'incremento è invece dell'8% a temperatura ambiente e addirittura del 50% a 300°C.

Riassumendo, a temperatura ambiente il carico di snervamento è maggiore in presenza di Ni mentre il carico di rottura è simile. A 300°C entrambe le tensioni sono maggiori con il Ni.

Si ritiene che l'incremento della resistenza sia dovuto principalmente a tre fattori:

- Presenza di regioni incrudite createsi attorno alle fasi intermetalliche e al Si eutettico con coefficiente di espansione termica inferiore rispetto alla matrice di α -Al;
- Trasferimento di carico (*transfer of load*) dalla matrice alle altre fasi più rigide grazie alla loro maggior capacità di assorbire i carichi tensionali (dovuta a morfologia, grandezza, volume, forma e proprietà meccaniche);
- Livello di interconnessione delle diverse fasi incorporate nella matrice (Figura 3.16) che si traduce in un ulteriore innalzamento del livello di trasferimento di carico dalla matrice alle fasi più dure, fenomeno particolarmente importante alle alte temperature quando la matrice diventa meno resistente.

Ad alte temperature a causa dei processi di recovery e di poligonizzazione, l'incrudimento diminuisce notevolmente annullando il primo dei tre fattori [14].

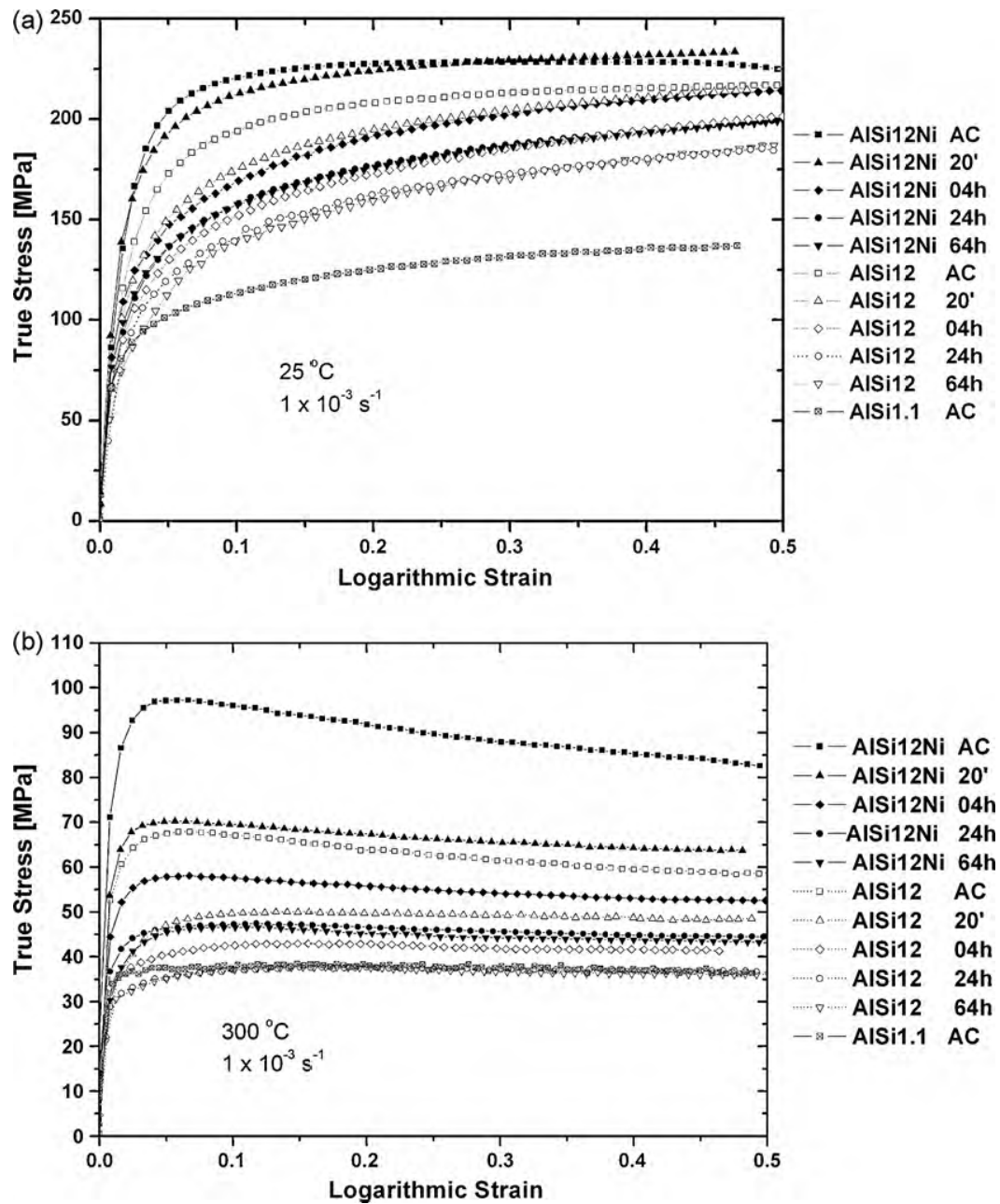


Figure 3.15. Curve tensione reale-deformazione logaritmica ottenute da test di compressione delle leghe AISi12, AISi1.1 ed AISi12Ni (a) a temperatura ambiente e (b) a 300°C [14].

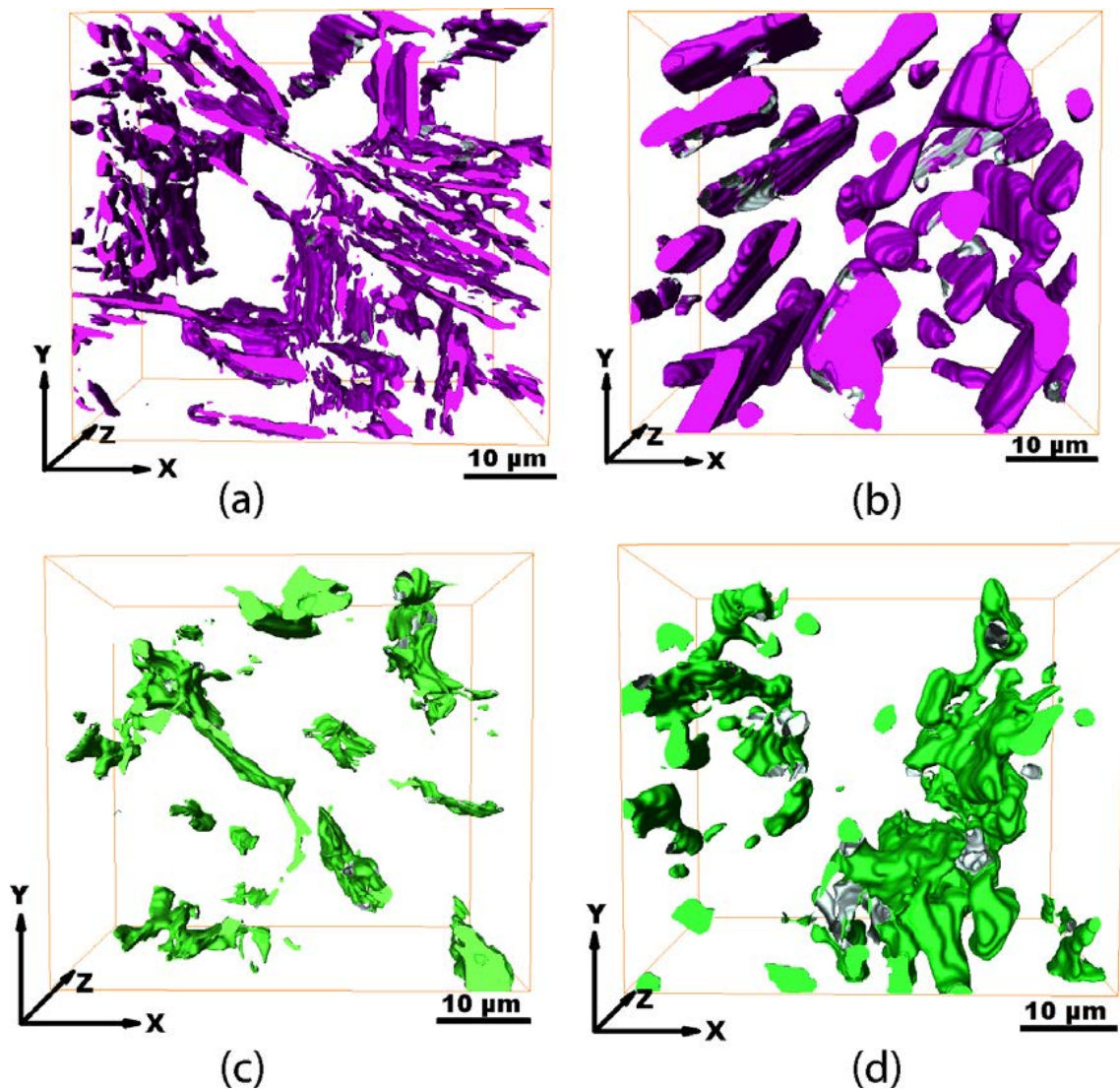


Figure 3.16. Ricostruzione tridimensionale delle fasi della lega AlSi12Ni: (a) particelle di Si in condizioni as-cast, (b) particelle di Si dopo trattamento di solubilizzazione, (c) fasi intermetalliche in condizioni as-cast e (d) fasi intermetalliche dopo solubilizzazione [15].

3.9. Risposta al trattamento termico di invecchiamento dopo alligazione con Ni

Dopo aver effettuato i processi di solubilizzazione e tempra, l'invecchiamento porta alla nucleazione e successivo accrescimento delle fasi intermetalliche, con il risultato di un indurimento per precipitazione della lega. La temperatura, inferiore a quella della solubilizzazione, accelera la diffusione degli atomi.

In generale all'aumentare del livello di Ni si ha un aumento della durezza, tranne che in alcuni casi con l'aggiunta di quantità modeste (0.1%).

In una lega Al-7Si-0.5Cu¹⁴ con diversi livelli di Ni (0%, 0.1%, 0.3%, 0.6%, 1.0%) sottoposta a trattamento T7 (invecchiamento a 200°C per 5 ore con la relativa microstruttura riportata in Figura 3.17), l'andamento della durezza e la quantità calcolata delle differenti fasi intermetalliche sono rappresentate in Tabella 3.3. L'aggiunta di un quantitativo di Ni dello 0.1% genera un decremento del 3.4% della durezza rispetto alla lega in cui il Ni è assente. L'aggiunta di Ni infatti porta alla sostituzione dei precipitati θ -Al₂Cu con precipitati di tipo δ -Al₃(CuNi)₂ e γ -Al₇Cu₄Ni. Poiché la fase θ (insieme alla fase Q su cui il Ni non influisce) aumenta la sua durezza con l'invecchiamento (*age-hardening*), l'eliminazione di questa può ridurre la durezza della lega. In più diminuisce anche la fase β -Al₅FeSi. Con il Ni allo 0.3% si ha un incremento del 12.4% della durezza rispetto alla lega senza Ni, che diventa del 42.4% con una concentrazione di Ni dello 0.6%. È interessante osservare che con il Ni all'1.0% non ci sono sostanziali variazioni, il che significa che lo 0.85% di fase ϵ -Al₃Ni incide in maniera limitata sulla durezza.

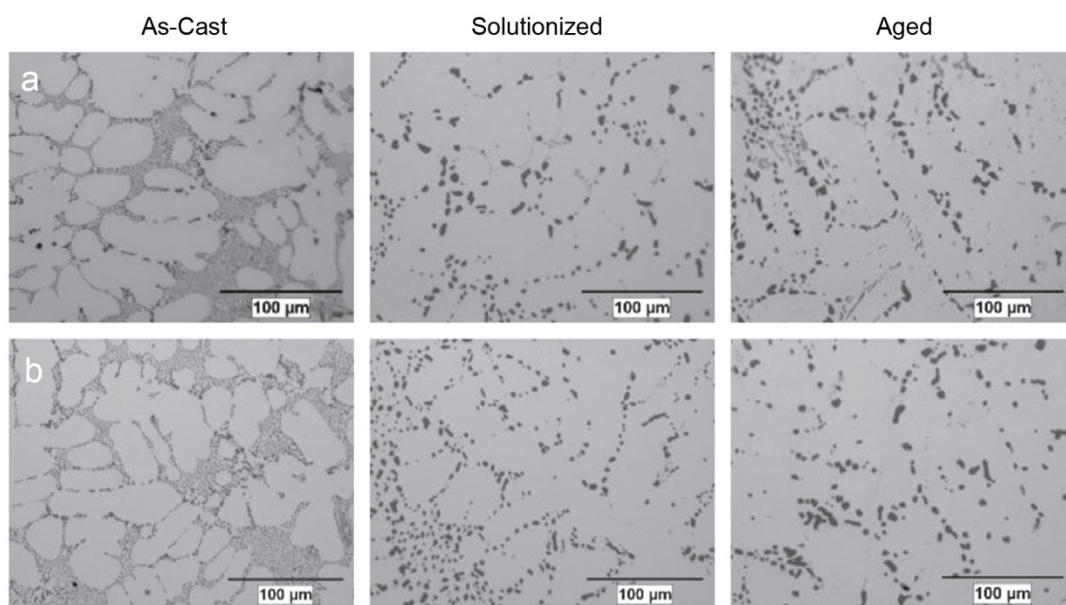


Figure 3.17. Microstruttura delle leghe (a) Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe-1.0Ni e (b) Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe As-Cast, dopo processo di solubilizzazione e dopo invecchiamento [10].

¹⁴ Al-7Si-0.5Cu-0.35Mg-0.1Fe

Alloy	Calculated amount of Ni-bearing precipitates at 300 °C				T7 hardness after 300 h soaking at 300 °C (HRF)
	T	γ	δ	ϵ	
R	0.0	0.0	0.0	0.0	23.4
R + 0.1Ni	0.5	0.0	0.0	0.0	22.6
R + 0.3Ni	1.2	0.0	0.0	0.0	26.3
R + 0.6Ni	2.0	0.0	0.3	0.0	33.3
R + 1.0Ni	2.1	0.0	0.3	0.85	34.5

Tabella 3.3. Durezza delle leghe dopo solubilizzazione di 300 ore a 300°C e quantità calcolata delle fasi ricche in Ni [10].

Per questa lega si può arrivare alla conclusione che la massima durezza è ottenibile in presenza di precipitati di tipo δ . Se si vuole quindi massimizzare la durezza si deve ottenere la più alta quantità possibile di δ , traguardo generalmente raggiungibile con un rapporto Ni:Cu pari a circa 1.5.

Nel caso della lega Al-7Si-0.2Cu¹⁵ con valori di Ni pari a 0.5% e 1.0% si ha sempre un aumento della durezza ma meno pronunciato (da 54 HB a 57, a 59) e ciò può essere spiegato con la distribuzione e morfologia delle fasi intermetalliche: se grossolane e non distribuite in maniera uniforme nella matrice possono essere causa di fragilità e di proprietà meccaniche non all'altezza delle aspettative [11].

Vengono ora prese in considerazione alcune singole fasi, nello specifico: δ -Al₃(CuNi)₂ (o Al₃Ni₂), γ -Al₇Cu₄Ni e θ -Al₂Cu.

Richter et al. [16] hanno effettuato prove di microdurezza su una lega Al-14.81Si-1.58Ni con quantità minori di Cu, Mg, Fe ed Mn. In Figura 3.18 traspare come il Si possieda la durezza maggiore, l'Al la minore e gli intermetallici occupino valori intermedi tra i due.

¹⁵ Al-7Si-0.2Cu-0.3Mg-0.15Fe-0.12Mn-0.1Zn-0.1Ti

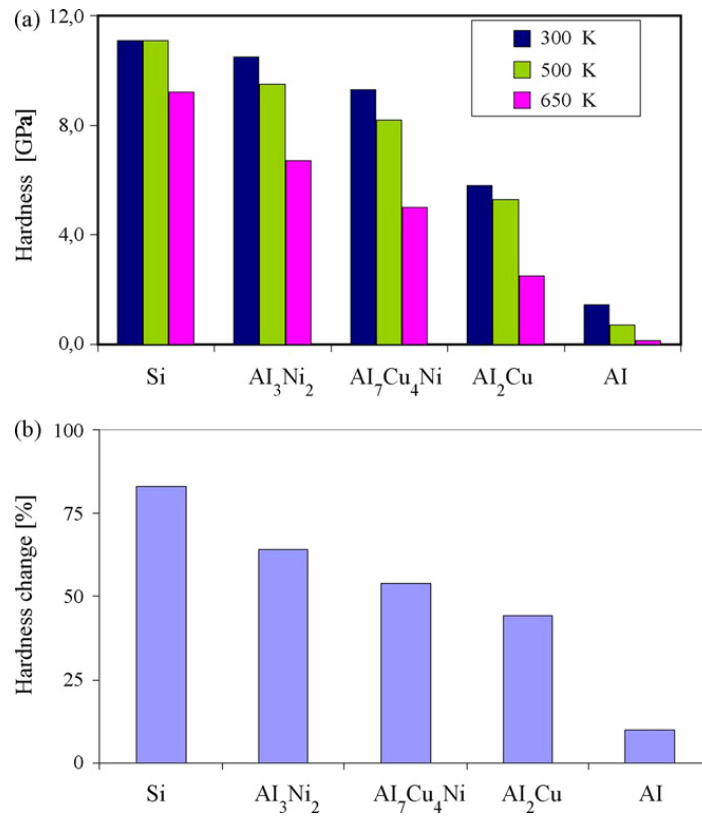


Figure 3.18. (a) Livelli di durezza a diverse temperature di prova e per differenti fasi; (b) variazione di durezza percentuale tra 375°C e temperatura ambiente [16].

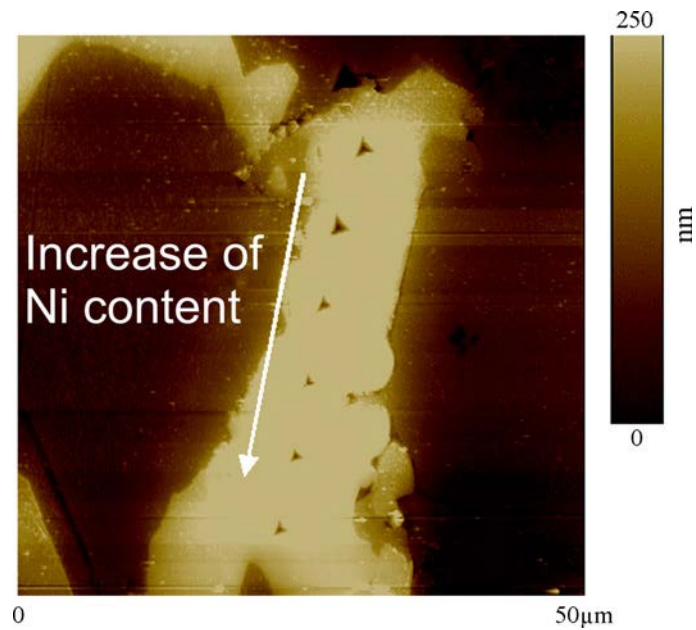


Figura 3.19. Immagine AFM (Atomic Force Microscopy) di una serie di prove di microdurezza su un grano Al-Cu-Ni con variazione di Ni [16].

Dei tre intermetallici analizzati, θ - Al_2Cu presenta i valori minori, poi troviamo γ - $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ e infine δ - $\text{Al}_3(\text{CuNi})_2$ (o Al_3Ni_2), che, come detto, è la fase che porta maggiori innalzamenti nei valori di durezza, anche ad alte temperature. In Figura 3.19 è visibile come, incrementando il contenuto di Ni, le impronte siano via via più piccole, indicando una durezza crescente.

È infine lampante la diminuzione di durezza che si ha innalzando la temperatura. Con i grafici di Figura 3.20 viene sottolineato tale aspetto mostrando i diversi comportamenti delle fasi δ e γ a temperatura ambiente, 225 e 375°C con un carico di 20mN. Per entrambe le fasi la durezza diminuisce in maniera lieve fino ai 225°C, dopodiché il decremento accelera.

La fase γ mostra fenomeni di creep più evidenti.

Per quanto riguarda l'invecchiamento analisi TEM/SEM hanno rivelato che durante tale processo non si ha la formazione di precipitati di Ni. Tuttavia a 300°C il Cu per diffusione si lega alla fase ϵ - Al_3Ni o T- Al_9FeNi generando precipitati δ - $\text{Al}_3(\text{CuNi})_2$ e γ - $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ (meccanismo assente a 200°C).

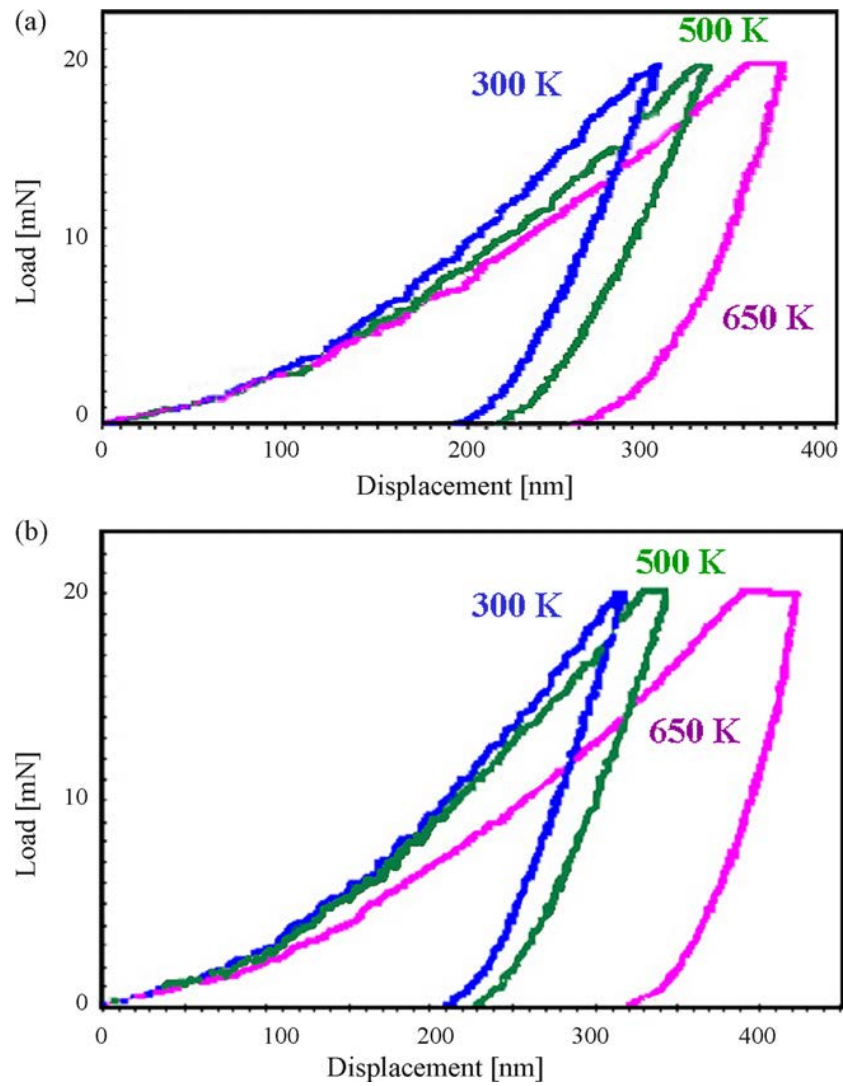


Figure 3.20. Grafici carico-spostamento (penetrazione) di prove di microdurezza degli intermetallici (a) δ e (b) γ a temperatura ambiente (300K), a 225°C (500K) e a 375°C (650K) [16].

CAPITOLO 4

Effetto del V sulle leghe d'alluminio da fonderia

4.1. Introduzione

Il vanadio è un metallo di transizione grigio argenteo (numero atomico 23) reperibile in natura sotto forma di composto in numerosi minerali come la vanadinite, la patronite, la bauxite e in combustibili fossili come il carbone e il petrolio.

È stato scoperto nel 1801 dal chimico e geologo spagnolo Andrés Manuel del Río il quale dapprima gli diede il nome di “piombo bruno”, cambiandolo poi in “paracromo” a causa della colorazione simile, e poi in “eritronio” visto il colore rosso dei suoi sali. In un secondo momento lo rinnegò credendo si trattasse di Cr. Nel 1831 il chimico svedese Nils Sefström, studente di Berzelius (colui che isolò lo Zr), riconfermò la tesi iniziale di del Río. Infine nel 1937 fu isolato come metallo dall'inglese Henry Enfield Roscoe.

Il nome vanadio gli fu assegnato da Sefström e deriva dal nome della dea della bellezza della mitologia nordica, *Vanadis*, per la varietà dei colori che esso assume nei suoi diversi composti.

Il V è un elemento la cui durezza e al contempo duttilità forniscono proprietà interessanti.

Le maggiori applicazioni riguardano leghe metalliche, in particolare acciai ferro-vanadio, come ad esempio acciai semirapidi per utensili, in cui il V rimuove le occlusioni di azoto ed ossigeno e aumenta così elasticità e resistenza a trazione, o acciai inossidabili speciali, e poi leghe di titanio e alluminio per il settore aeronautico e militare. Viene utilizzato in campo nucleare grazie alla ridotta sezione d'urto con i neutroni, nell'industria dei semiconduttori e componenti elettronici e, in forma di composti, come catalizzatore in diversi processi industriali come la produzione di acido solforico.

Per la facilità a legarsi con l'ossigeno viene anche impiegato come elemento disossidante, grazie anche alla successiva tendenza a passare nella scoria.

Caratteristica del vanadio è la sua infiammabilità che, associata all'alta tossicità di numerosi suoi composti (particolarmente il pentossido di V), ne fa un elemento potenzialmente pericoloso.

In Tabella 4.1 sono elencate le quantità di V prodotte a livello globale nel 2011 e stimate nel 2012, oltre alle riserve possedute dai vari paesi. I valori più o meno

stazionari ed in particolare il decremento nella produzione statunitense sono dovuti alla crisi del 2009.

Poiché il vanadio viene generalmente usato come elemento aggiunto in leghe metalliche (ed in quantità spesso limitate), il livello della produzione mondiale non dà un'immagine chiara delle scorte disponibili.

	Mine production		Reserves (thousand metric tons)
	<u>2011</u>	<u>2012</u>	
United States	590	270	45
China	23,000	23,000	5,100
Russia	15,200	16,000	5,000
South Africa	22,000	22,000	3,500
Other countries	<u>1,600</u>	<u>1,600</u>	<u>NA</u>
World total (rounded)	62,400	63,000	14,000

Tabella 4.1. Dati aggiornati al 2012 sulla produzione mondiale stimata e sulle riserve di V forniti dallo U.S. Geological Survey (rispettivamente in tonnellate annue e tonnellate) [1].

4.2. Il V nelle leghe d'alluminio

Come per lo Zr anche per il V la letteratura risulta essere più ricca per le leghe da deformazione plastica, mentre per le leghe d'alluminio da fonderia si è riscontrata una certa difficoltà a reperire materiale su studi approfonditi riguardanti la sua influenza, particolarmente per gli effetti sulle proprietà meccaniche.

Se infatti si possono trovare ricerche sull'effetto del V unito ad altri elementi (in particolare il Ni), sono pochi gli studi che prendono in considerazione il solo V e le sue proprietà. In alcuni casi si prevedono già ulteriori analisi future e si è certi che per questo argomento la letteratura resterà scarna ancora per poco [17].

Anche in questo caso le leghe analizzate saranno leghe da fonderia Al-Si, con ottima colabilità e buona resistenza alla corrosione.

In alcuni articoli molto recenti viene analizzata la presenza di V insieme ad altri elementi in qualità di impurezza, quindi in piccolissime quantità, come accade nelle leghe secondarie. Si ritiene che mentre per piccole quantità il V non si manifesta se non andando ad arricchire fasi preesistenti, per quantità più elevate porti a modifiche della struttura dendritica della lega.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche le poche informazioni a disposizione lasciano intuire un possibile incremento della tensione di snervamento, un

miglioramento nella resistenza a fatica e lievi peggioramenti per altre proprietà come la duttilità.

Un fattore interessante riguarda la conducibilità elettrica. Infatti il V, insieme ad elementi quali titanio (Ti), cromo (Cr) e molibdeno (Mo), aumentano la resistività elettrica delle leghe d'alluminio diminuendone la capacità di condurre elettricità. Nei casi in cui questa risulti essere una proprietà negativa, si rimedia aggiungendo alla lega il boro (B), il quale porta alla precipitazioni degli elementi citati garantendo buone prestazioni di conducibilità al materiale. Il V è anche presente come impurezza negli anodi di coke utilizzati per la separazione dell'alluminio da altri elementi nel processo elettrolitico. Durante l'uso è possibile che la barra che funge da anodo si usuri rilasciando nell'alluminio tracce di elementi tra cui il V.

4.3. Sistemi Al-V e Al-Si-V

4.3.1. Il sistema Al-V

Il sistema Al-V è un sistema binario con diagramma di fase relativamente semplice (Figura 4.1).

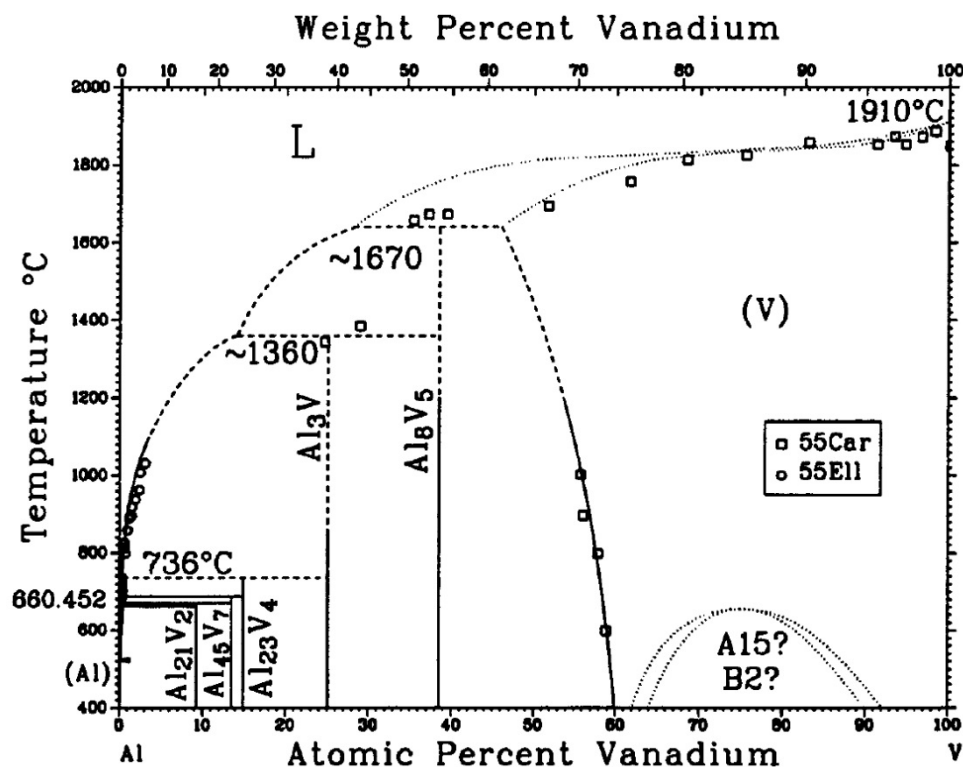


Figura 4.1. Diagramma di fase Al-V [18].

Come affermano Huber et al. [19] la solubilità del V nel Al allo stato solido arriva allo 0.3%at di V. Nella zona ad alta percentuale di Al sono presenti gran parte delle fasi

intermetalliche del sistema. In tutto esse sono cinque: Al_8V_5 (D8_2 , cubica), Al_3V (DO_{22} , tetragonale), Al_{23}V_4 (esagonale), Al_{45}V_7 (monoclina), e Al_{21}V_2 (cubica).

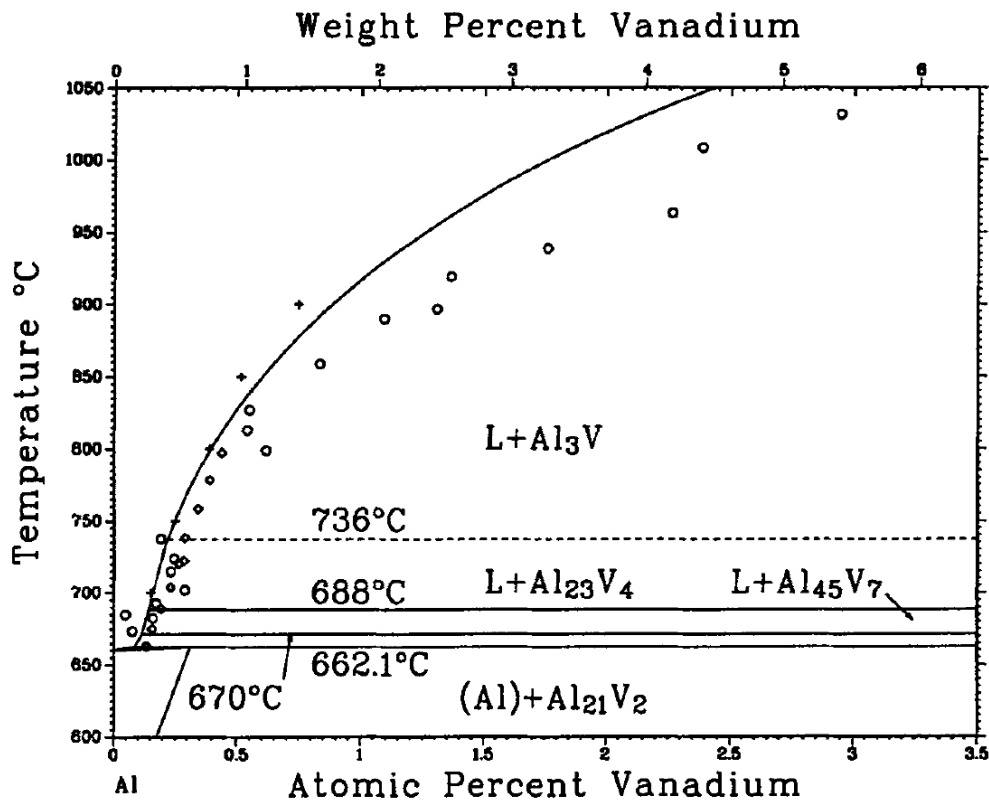


Figura 4.2. Zona ricca di Al del diagramma di fase binario Al-V [18].

Tutte e cinque le fasi intermetalliche si formano per reazione peritettica. In Figura 4.2, nell'ingrandimento della zona con percentuale di V fino al 3.5%at, è visibile a 662°C la reazione peritettica di fusione della fase (Al).

È importante segnalare che mentre il V possiede una struttura di cella cubica a corpo centrato, l'Al ha un reticolo cubico a facce centrate. A parità di raggio atomico la cella cubica a facce centrate è più stipata di atomi rispetto alla cella cubica a corpo centrato, ma, grazie alla disposizione più razionale degli atomi, presenta dei siti interstiziali maggiori che le permettono di avere solubilità interstiziale più elevata.

4.3.2. Il sistema Al-Si-V

Il sistema ternario Al-Si-V viene qui studiato nella parte povera di V, perché nelle leghe che saranno frutto d'analisi esso è presente in modestissime quantità.

In tale sistema vi è un gran numero di fasi in gioco che chiaramente variano a seconda della composizione e della temperatura del materiale. Nelle Figure 4.3, 4.4 e 4.5 sono rappresentate le sezioni isoterme parziali del diagramma di fase ternario alle temperature, rispettivamente, di 500, 620 e 850°C.

A 500°C le fasi intermetalliche Al_{45}V_7 e Al_3V del sistema Al-V si dissolvono, nell'ordine, fino all'2.6 ed all'1.2%at di Si, mentre la fase Si_2V del sistema binario Si-V si dissolve fino a 8.5%at di Al.

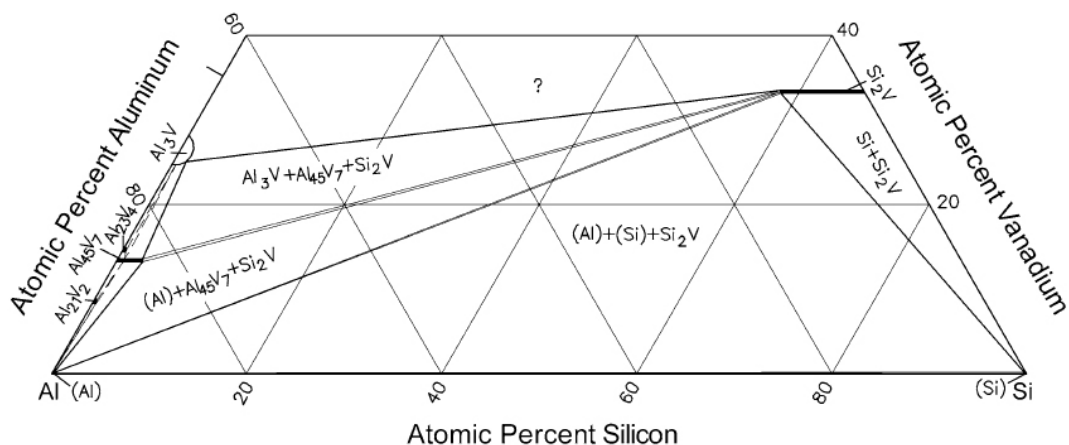


Figura 4.3. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione isoterma parziale a 500°C della zona povera in V [20].

A 620°C invece le fasi Al_{45}V_7 , Al_{23}V_4 ed Al_3V si disciolgono fino a 3.7, 0.5 e 1.4%at di Si, Si_2V fino all'8.5%at di Al. Qui aumentando la concentrazione di Si dallo 0 al 3.7%at variano i parametri reticolari della cella monoclinica di Al_{45}V_7 . Allo stesso modo con l'incremento dell'Al dallo 0 all'8.5%at variano i parametri della cella esagonale di Si_2V , accrescendoli.

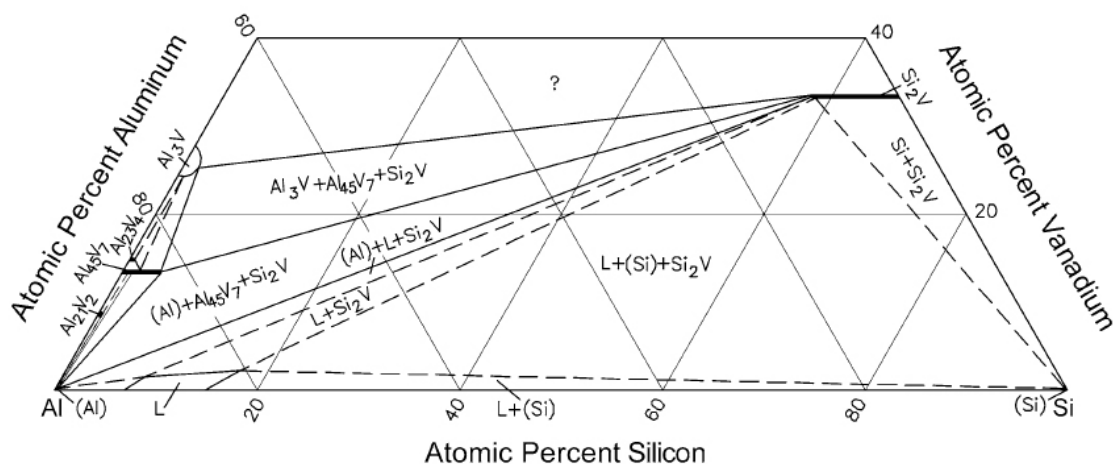


Figura 4.4. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione isoterma parziale a 620°C della zona povera in V [20].

Infine ad 850°C le fasi intermetalliche Al_3V e Al_8V_5 si dissolvono fino all'1.9 ed allo 0.9 %at di Si, mentre le fasi Si_2V , Si_5V_6 e Si_3V_5 del sistema binario Si-V si dissolvono rispettivamente fino a 5.4, circa 0 e 1.8%at di Al.

A titolo di esempio in Figura 4.7 sono mostrate alcune delle fasi presenti.

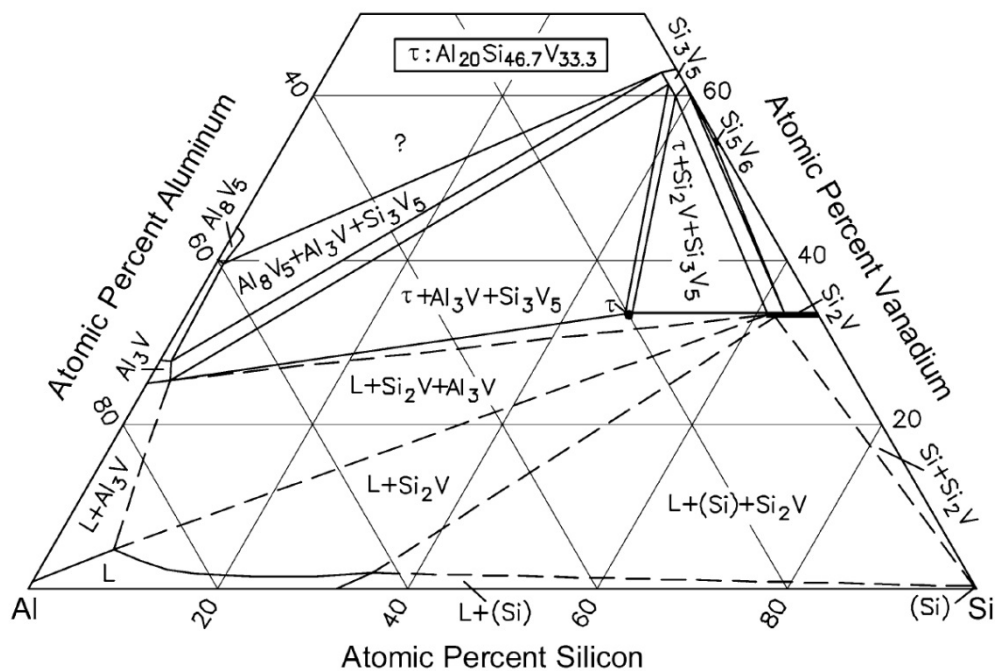


Figura 4.5. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione isoterma parziale a 850°C della zona povera in V [20].

Considerando la sezione parziale della superficie del *liquidus* del diagramma Al-Si-V in Figura 4.6 sono rappresentate con linee tratteggiate le temperature dai 600 ai 1400°C. Le valli del *liquidus* che separano i campi di cristallizzazione primaria sono invece raffigurate da linee piene con frecce che indicano la direzione di abbassamento della temperatura. I cerchi invece indicano le reazioni invarianti ed in particolare nell'ingrandimento si notano U3 (733°C : $\text{Al}_3\text{V} + \text{L} \leftrightarrow \text{Al}_{23}\text{V}_4 + \text{Al}_{45}\text{V}_7$), U2 (circa 664°C: $\text{Al}_{21}\text{V}_2 + \text{L} \leftrightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{45}\text{V}_7$) ed E1 (577°C: $\text{L} \leftrightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + \text{Si}_2\text{V}$). Si può osservare come gran parte delle reazioni avvengano nella zona ricca di Al.

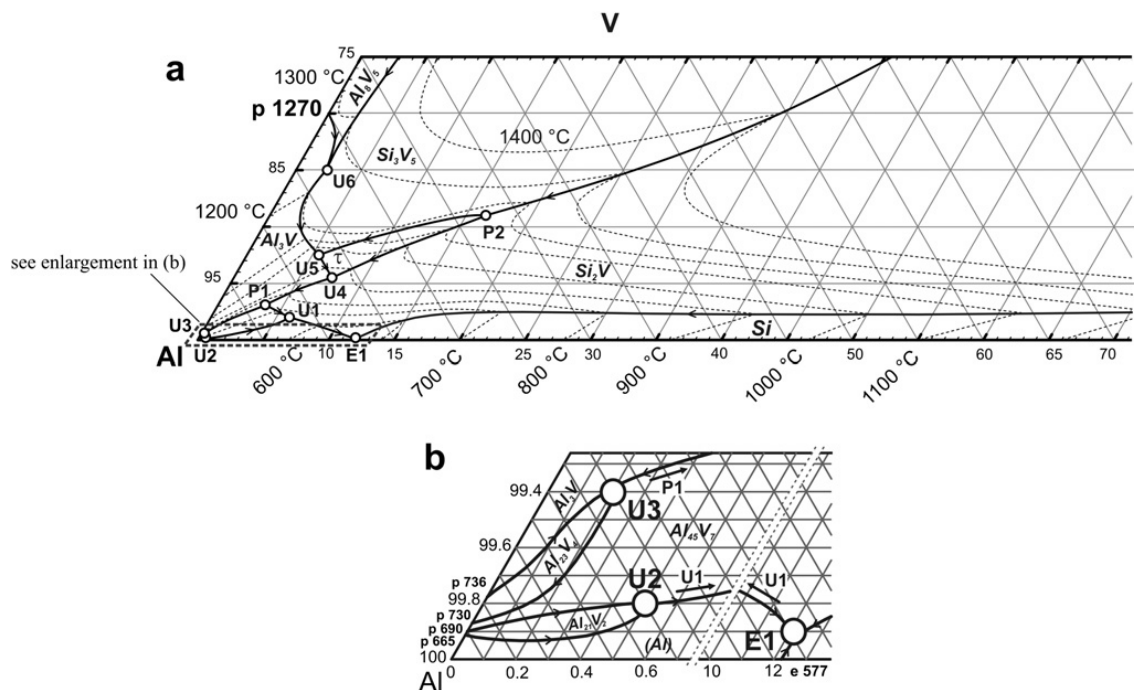


Figura 4.6. Diagramma ternario di fase del sistema Al-Si-V: sezione parziale della superficie del *liquidus* compreso il campo di cristallizzazione primaria. (b) ingrandimento dell'angolo ricco in Al [19].

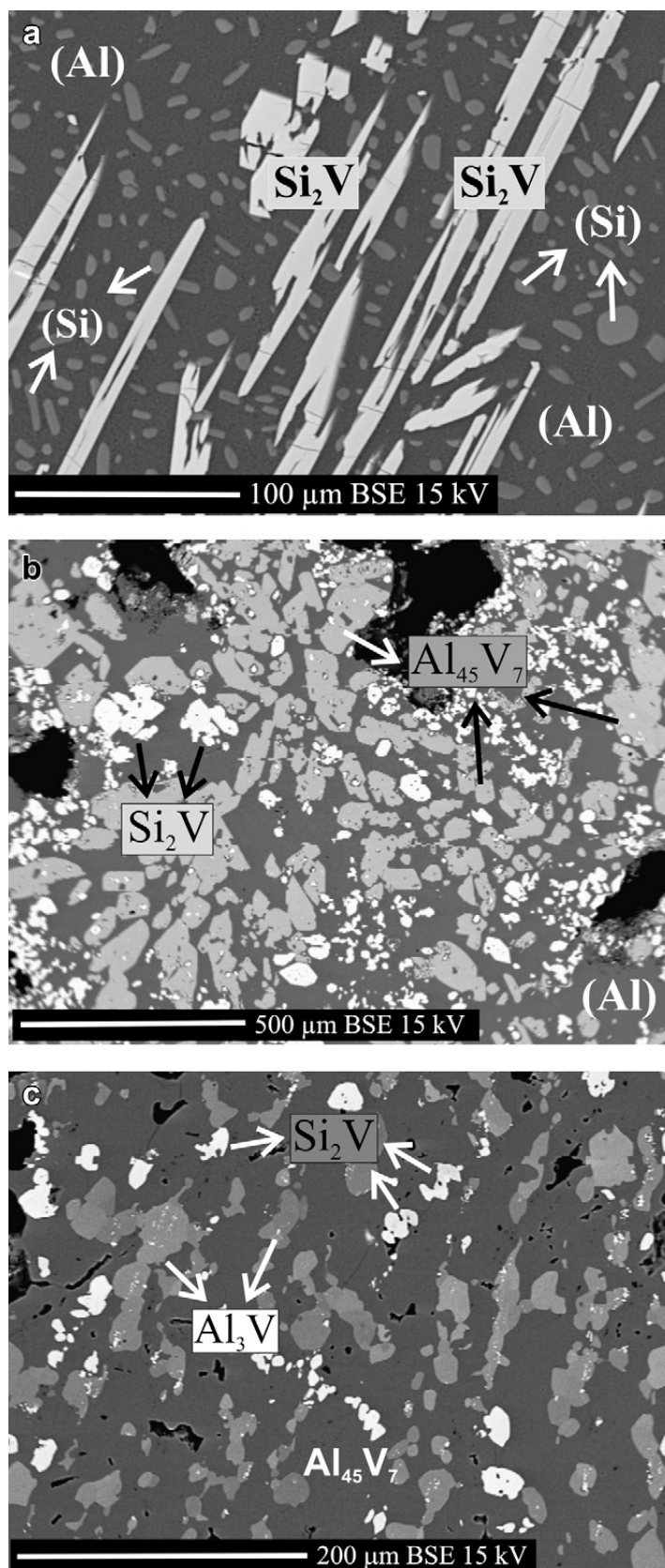


Figure 4.7. Immagini BSE (Backscattered Electrons) di (a) $\text{Al}_{60}\text{Si}_{30}\text{V}_{10}$ dopo ricottura a 500°C , (b) $\text{Al}_{80}\text{Si}_{10}\text{V}_{10}$ dopo ricottura a 620°C e (c) $\text{Al}_{70}\text{Si}_{10}\text{V}_{20}$ dopo ricottura a 620°C [19].

4.4. Analisi termica e influenza del V sulle curve di raffreddamento

Già è noto che fattori come la presenza di Mg e Mn, la velocità di raffreddamento, i rapporti Mg:Fe, Ni:Cu ed Ni:Fe influenzano il modo di solidificare delle leghe A356. Poco è noto invece sugli effetti che elementi, spesso presenti come impurezze nelle leghe d'alluminio come il V, possono avere su di esse.

Ludwig et al. [21] hanno effettuato analisi termiche su una lega ad alta purezza Al-Si con successiva aggiunta di elementi, e su una lega commerciale A356 di composizione Al-7.22Si-0.31Mg¹⁶, e con aggiunte di V di 300 e 600 ppm (in questo modo il V in lega da 0.0064%_{pond} diventa rispettivamente 0.0315%_{pond} e 0.0618%_{pond}) e di altri elementi quali Ca, Ni e Zn.

In Figura 4.8 è possibile osservare la curva di solidificazione T (media delle leghe prese in considerazione) con la relativa curva di derivata prima (dT/dt) e la curva di una lega binaria semplice Al-Si (Baseline) in cui sono stati stimati gli effetti del raffreddamento e si è assunto non avvenisse nessuna trasformazione di fase. Dunque ogni qual volta si ha uno scarto positivo da tale curva significa che avviene una reazione che rilascia calore latente.

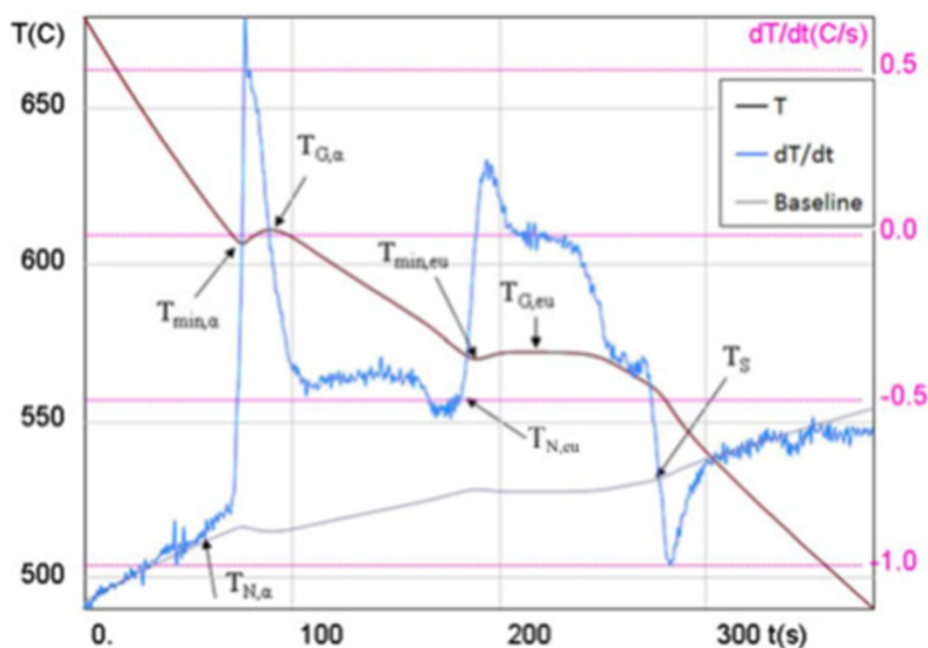


Figura 4.8. Curva di solidificazione (T) insieme alla curva della derivata prima (dT/dt) ed alla curva di una lega binaria Al-Si (Baseline) [21].

¹⁶ Al-7.22Si-0.31Mg-0.09Fe-0.0064V-0.006Mn-0.003Zn-0.0027Ni-0.0004Ca

Infatti alla temperatura $T_{N,\alpha}$ avviene la nucleazione dei grani di α -Al con conseguente rilascio di calore. Proprio in questo punto la curva della derivata prima, precedentemente combaciante con la baseline, devia il suo percorso giungendo ad un picco di massimo per poi cominciare a calare a causa dell'abbassamento del livello di calore latente rilasciato per la crescita e ingrossamento dei grani ($T_{G,\alpha}$, temperatura di crescita di α -Al).

La successiva crescita della derivata prima si presenta con la nucleazione del Si eutettico ($T_{N,eu}$, temperatura di inizio nucleazione; $T_{min,eu}$, temperatura minima dell'eutettico, con bilanciamento perfetto tra calore latente rilasciato e calore estratto dal forno; $T_{G,eu}$, temperatura di crescita dell'eutettico) e la conseguente comparsa dei primi cristalli di Si. Tale fenomeno continua finché il materiale non è completamente solido e quindi la curva della derivata prima non torna a coincidere con la baseline (T_s , temperatura del solidus). Si possono osservare i punti in cui avviene la recalescenza $\Delta T_{R,\alpha} = T_{G,\alpha} - T_{min,\alpha}$ e $\Delta T_{R,eu} = T_{G,eu} - T_{min,eu}$.

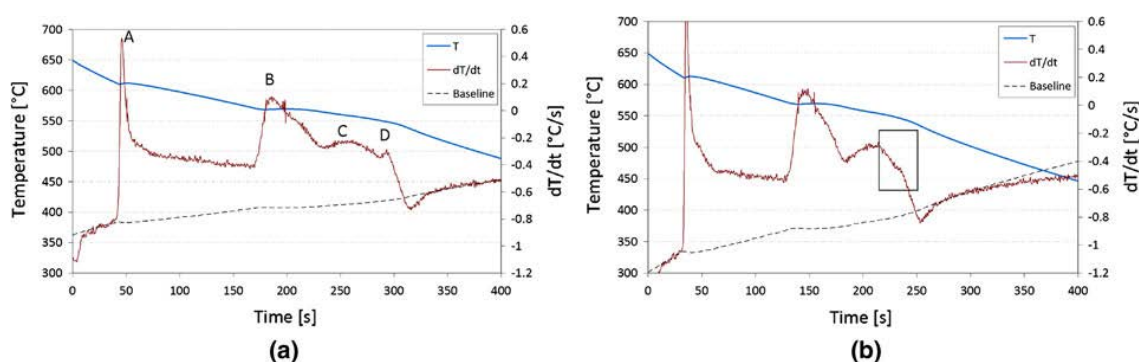


Figure 4.9. Curva di raffreddamento (T) insieme alla curva della derivata prima (dT/dt) ed alla curva di una lega binaria Al-Si commerciale (Baseline): (a) lega Al-Si di riferimento, (b) con aggiunta di 600 ppm di V [21].

Per la lega A356, considerata senza aggiunte di elementi, con una velocità di raffreddamento prima della solidificazione di 1.1 K/s, viene a formarsi la curva di raffreddamento di Figura 4.9a, in cui i punti critici sono evidenziati da lettere.

Il punto A (alla temperatura di 610°C) indica l'inizio della solidificazione con formazione della fase α -Al.

Il punto B (a 568°C) evidenzia l'avvio della reazione eutettica $L \rightarrow Al + Si + Al_5FeSi$.

Il punto C (a 557°C) rappresenta la precipitazione della fase Mg_2Si seguendo la reazione $L \rightarrow Al + Si + Mg_2Si$ (reazione eutettica secondaria).

Infine il punto D (a 550°C) individua il processo di precipitazione del complesso eutettico con reazione $L \rightarrow Al + Si + Mg_2Si + Al_8Mg_3FeSi_6$ (reazione eutettica secondaria).

Mentre la curva resta sostanzialmente invariata con aggiunte in lega di Ca, Ni e Zn, nel caso di immissione di 600 ppm di V la curva subisce una variazione. Come mostrato in Figura 4.9b, è facile accorgersi dell'assenza del picco D, ovvero della reazione che porta alla precipitazione del complesso eutettico. Tuttavia è accertata la presenza delle fasi Mg_2Si ed $Al_8Mg_3FeSi_6$ con le loro caratteristiche comuni, il che significa che non ci dovrebbero essere state variazioni di alcun genere.

In Tabella 4.2 sono elencate le temperature critiche a seconda dell'aggiunta (in ppm) di Ca, Ni, V e Zn.

Osservando le temperature di nucleazione e crescita della fase α -Al non si notano particolari differenze. Queste compaiono con incrementi nella concentrazione di Ca e Ni per le trasformazioni eutettiche.

Per quanto riguarda il Ni le differenze si notano soprattutto per la temperatura del *solidus*, con, anche in questo caso, una riduzione delle temperature.

Il V sembra non causare variazioni di sorta rispetto alla lega di riferimento, tranne un lieve innalzamento delle temperature di sottoraffreddamento $\Delta T_{R,\alpha}$ e ΔT_S .

	Addition (ppm)	$T_{N,\alpha}$	$T_{min,\alpha}$	$\Delta T_{R,\alpha}$ (K)	$T_{G,\alpha}$	$T_{N,eu}$	$T_{min,eu}$	$\Delta T_{R,eu}$ (K)	$T_{G,eu}$	T_S	ΔT_S (K)
Ref.		612.2	610.3	1.7	612.0	570.9	568.2	1.0	569.2	541.0	71.2
Ca	50	611.6	609.9	1.7	611.6	567.8	564.6	2.6	567.2	539.7	71.9
Ca	100	612.2	610.1	1.5	611.6	567.2	564.8	1.8	566.6	537.7	74.4
Ni	300	612.3	609.7	2.0	611.7	570.3	567.7	1.0	568.7	538.5	73.8
Ni	600	612.4	610.5	1.7	612.2	569.5	566.9	1.0	567.9	536.4	76.1
V	300	612.4	610.2	1.9	612.2	570.9	568.5	1.1	569.6	539.6	72.9
V	600	612.4	610.5	2.1	612.6	570.6	568.2	1.0	569.1	539.5	72.9
Zn	300	612.4	610.4	1.6	612.0	570.3	567.5	1.2	568.7	540.3	72.1
Zn	600	612.3	610.4	1.8	612.3	570.8	569.0	0.7	569.7	539.3	73.0

Tabella 4.2. Temperature caratteristiche dell'analisi termica della lega commerciale A356 (in °C) [21].

In Tabella 4.3 invece si evidenziano le temperature di partenza delle reazioni C e D sempre in dipendenza ai differenti incrementi di elementi in lega. Si può notare l'assenza di valori per la reazione del complesso eutettico (D) per l'aggiunta di 600 ppm di V, mentre subiscono variazioni i valori delle leghe con Ca e Ni, con un abbassamento delle temperature di reazione a livelli più bassi.

	Ref.	Ca	Ca	Ni	Ni	V	V	Zn	Zn
(ppm)	—	50	100	300	600	300	600	300	600
Reaction C	563.1	561.1	559.9	562.2	562.0	563.1	563.1	562.8	563.5
Reaction D	549.9	548.8	546.6	548.1	546.3	549.0		549.1	549.9

Tabella 4.3. Temperature di partenza delle reazioni C e D dall'analisi termica della lega commerciale A356 (in °C) [21].

4.5. Effetto del V sulla microstruttura e morfologia delle fasi intermetalliche

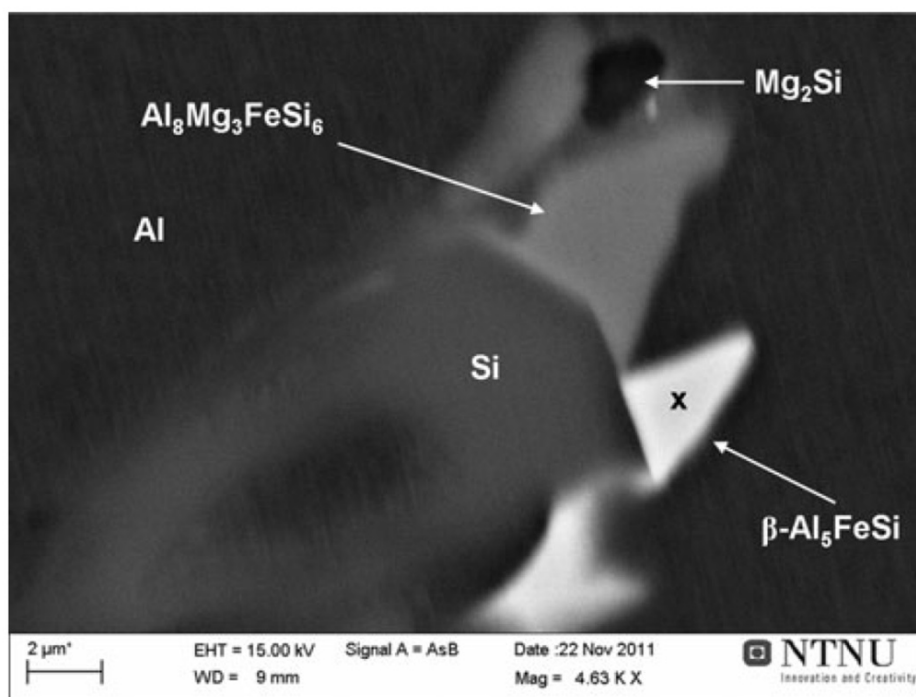
Come affermano Ludwig et al. [21] la solubilità del V nell'Al arriva allo 0.91%at a 735°C ed a 0.2%at a 660°C nell'Al solido.

Nel caso del paragrafo precedente, quindi con presenza di 300 ppm e di 600 ppm, non si notano modifiche nella microstruttura né fasi intermetalliche ricche in V. In realtà, studiando il diagramma di fase ternario Al-Si-V, nell'angolo ricco in Al si possono osservare fasi del sistema Al-V e Si-V, in particolare la reazione eutettica $L \leftrightarrow (Al) + (Si) + Si_2V$ a 577°C con una percentuale di V bassa (0.1%at) ma, evidentemente, non abbastanza.

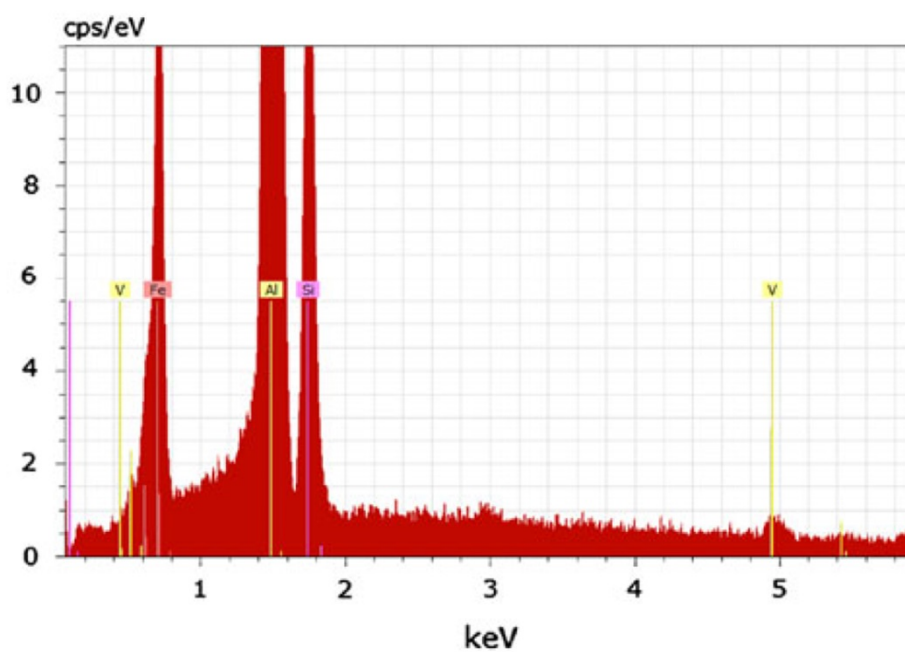
Per piccole quantità il V sembra rimanere in soluzione nella matrice α -Al e, per quantità superiori ai 600 ppm, sembra essere presente nella fase intermetallica β -Al₅FeSi. Ciò è dimostrato dall'analisi EDS di Figura 4.11b dove il V compare anche se con tracce non molto marcate. La fase β avrebbe composizione 76.02%at Al, 8.88%at Si, 14.85%at Fe e 0.24%at V. Essa è visibile in colore chiaro nella Figura 4.11a.

Si possono osservare anche le fasi Mg₂Si ed Al₈Mg₃FeSi₆, a conferma che la mancanza del picco D nella derivata prima della curva di raffreddamento della lega A356 con aggiunta di V non porta evidenti conseguenze alle due fasi intermetalliche, come segnalato precedentemente.

Tale tesi per piccole dosi di V in una lega A356 è in parte confermata dal lavoro di Suming Zhu et al [17]. Innanzitutto essi affermano che, essendo la solubilità del V nell'alluminio circa lo 0.4%pond alla temperatura peritettica, è piuttosto improbabile che si formino fasi intermetalliche contenenti V per concentrazioni al di sotto dello 0.1%pond.



(a)



(b)

Figure 4.11. (a) Immagine BSE di un precipitato di $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ con la corrispondente (b) immagine EDS con tracce di V [21].

In questo caso, con lo 0.1%pond di V, ne viene sì confermata la presenza come soluto nella matrice d'alluminio α -Al, ma non si fanno cenni riguardo all'arricchimento della fase intermetallica β -Al₅FeSi. Si fa però riferimento al fatto che verranno effettuate ulteriori analisi per studiare più approfonditamente l'influenza degli elementi Ni e V nelle leghe A356.

Si consideri che i livelli delle impurezze di V sono sicuramente inferiori a 0.1%, ma per avere coscienza dei possibili effetti è bene effettuare studi con quantità maggiori, per avere manifestazione di eventuali conseguenze nelle proprietà del materiale altrimenti non visibili.

Aumentando ancora la quantità di V, Prasada Rao [22] ha studiato una lega A319 con aggiunte di 0.1, 0.8, 1.0, 1.5 e 2.5%pond della master alloy Al-5V.

In assenza di V si è notata una struttura aghiforme di Si eutettico lungo le regioni interdendritiche nella matrice α -Al. Sempre nella zona interdendritica sono presenti fasi intermetalliche ricche in Fe e Cu a forma di piastrina (Figura 4.12).

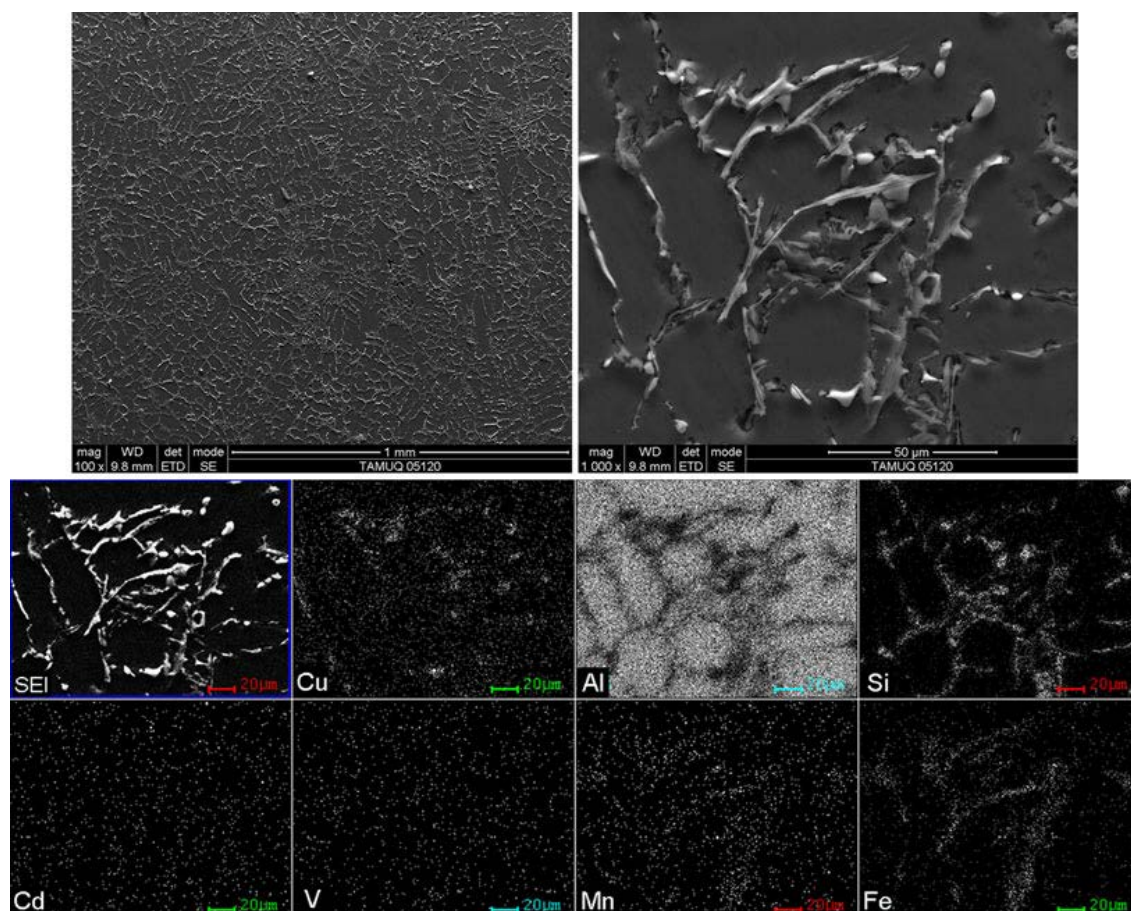


Figura 4.12. Immagini SEM della lega A319 as-cast senza V e relativa mappatura EDS [22].

Aggiungendo il 2.5%_{pond} di Al-5V sempre in condizioni as-cast si può osservare un effetto di affinamento della struttura dendritica con cambiamento della morfologia da colonnare a equiassica. Inoltre si ritiene che il V modifichi le fasi accresciute ricche in Fe a forma di piastrina andando a creare dei complessi intermetallici sempre ricchi in Fe ma con forma equiassica (Figura 4.13). Questa nuova morfologia rende il materiale più interessante dal punto di vista delle proprietà meccaniche.

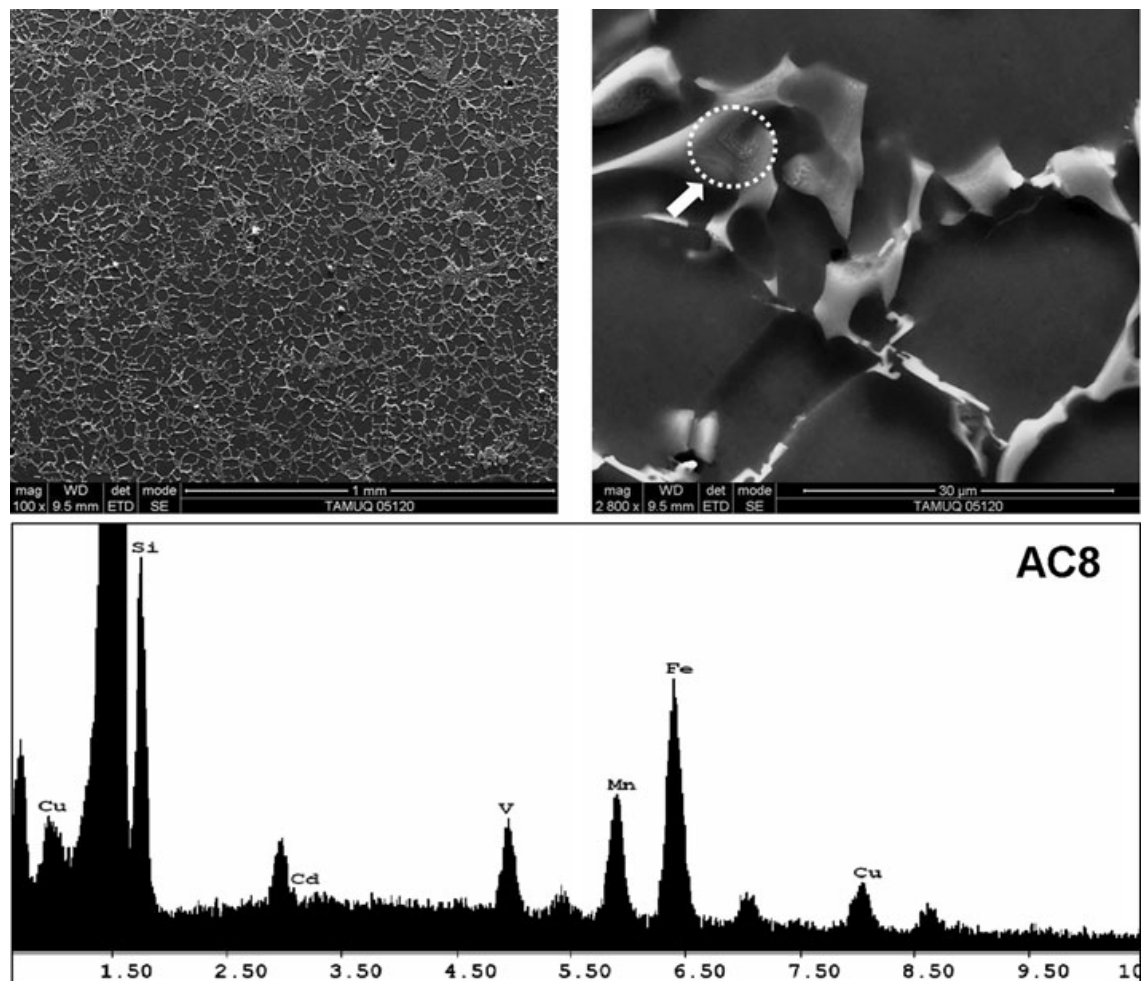


Figura 4.13. Immagini SEM della lega A319 as-cast con presenza di V e spettro EDS delle particelle indicate in micrografia [22].

Si ipotizza che l'effetto d'affinazione del grano sia dovuto alla presenza di alcune fasi intermetalliche dei sistemi Al-V e Si-V. Una di queste potrebbe essere Al_3V (con struttura cristallina simile ad Al_3Ti) o Si_2V che si forma durante la reazione eutettica a 577°C insieme al Si eutettico.

Infine Elhadari et al. [6] hanno considerato una lega Al-7Si-1Cu¹⁷ con e senza 0.25%_{pond} di V.

Anch'essi confermano che per piccole quantità di V non avvengono mutamenti particolari nella microstruttura né affinazione del grano, cosa che appare per concentrazioni maggiori. Infatti con lo 0.25%_{pond} aggiunto si ha una lieve affinazione, con le dendriti che variano da uno SDAS di $31 \pm 2 \mu\text{m}$ senza V a $28 \pm 2 \mu\text{m}$ in sua presenza. Non si segnalano effetti sulla temperatura di sottoraffreddamento che porta alla nucleazione della matrice $\alpha\text{-Al}$.

Tracce di V sono invece presenti, secondo gli spettri EDS di Figura 2.7b, nella fase intermetallica ricca in Zr, cioè in Al_3Zr . Questa è una fase secondaria (descritta nel capitolo 2) formatasi durante il processo di invecchiamento artificiale e che contribuisce alla resistenza del materiale, in particolar modo al mantenimento della resistenza anche alle alte temperature grazie alla stabilità termica che presentano, maggiore di quella di precipitati contenenti Cu o Mg (anch'essi presenti in lega).

L'aggiunta di Cu porta alla formazione della fase Al_2Cu e a variazioni delle fasi fragili del sistema ternario Al-Fe-Si, incrementando la resistenza generale grazie alla loro precipitazione e la resistenza alla corrosione del materiale.

Il Mg, con la precipitazione della fase Mg_2Si , contribuisce alla resistenza della lega, tuttavia le fasi citate, se a temperatura ambiente e senza subire invecchiamento possono vantare valori di durezza e resistenza maggiori delle fasi con V o Zr, ad alte temperature tendono ad ingrossarsi e diventare incoerenti con la matrice, riducendo sensibilmente il loro apporto positivo.

4.6. Influenza del V sulle proprietà meccaniche

Lo studio della lega Al-7Si-1Cu² con e senza 0.25%_{pond} di V da parte di Elhadari et al. [6] vede ancora una volta un incremento del limite di snervamento (da $301 \pm 2 \text{ MPa}$ senza V a $309 \pm 3 \text{ MPa}$ con V) dovuto alla funzione di ostacolo che la fase Al_3Zr arricchita di V compie rispetto alle dislocazioni, innalzando la tensione necessaria perché abbia inizio la deformazione plastica (frutto del movimento delle dislocazioni stesse). Dall'altra parte si ha un possibile decremento del limite di rottura (da $337 \pm 7 \text{ MPa}$ senza V a $335 \pm 12 \text{ MPa}$ con V) con conseguente diminuzione della capacità di incrudimento (da 0.12 a 0.08) e dell'allungamento percentuale (da $2.3\% \pm 0.3$ senza V a $2\% \pm 0.2$ con V) e quindi una perdita generale di duttilità (Tabella 4.3).

¹⁷ Al-7Si-1Cu-0.5Mg-0.12Fe-0.11Ti-0.2Zr

Lega	YS (MPa)	UTS (MPa)	Allungamento (%)	Capacità di incrudimento
A	297±5	340±4	2.8±0.4	0.14
B	301±2	337±7	2.3±0.3	0.12
C	309±3	335±12	2±0.2	0.08
356-T6, sand cast	165	230	4	0.39
356-T6, permanent mold	185	260	5	0.41
319-T6, sand cast	165	250	2	0.52
319-T6, permanent mold	185	275	3	0.49

Tabella 4.3. Proprietà meccaniche a trazione per leghe (A) Al-Si7.0-Cu1.0¹⁸, (B) con aggiunta di 0.2%pond di Zr, (C) con aggiunta di 0.2%pond di Zr e 0.25%pond di V e leghe di riferimento 356 e 319 [6].

I dati mostrati in tabella sono visibili in forma di diagramma tensione-deformazione reali in Figura 2.9, dove la curva della lega in cui è presente il V sovrasta le altre, rendendo maggiormente visibile l'aumento di resistenza.

Il lieve calo nei valori della tensione di rottura è ricollegabile all'altrettanto lieve diminuzione della duttilità.

4.6.1. Impatto del V sulla risposta al trattamento termico T6

Considerando ancora la lega Al-7Si-1Cu-0.2Zr con e senza 0.25 wt.% di V, le misure effettuate per ottenere la durezza secondo la scala Rockwell B non hanno evidenziato variazioni degne di nota, il che corrisponde alle piccole differenze tra i valori della tensione di rottura. La durezza è infatti un indicatore della resistenza del materiale alla deformazione plastica e, in questo caso, è proporzionale al limite di rottura.

¹⁸ Al-Si7.0-Cu1.0-Fe0.12Mg0.5-Ti0.11

Si ha invece una diminuzione della capacità di incrudimento (Tabella 4.3). Questo comportamento è possibile spiegarlo con l'aumento della tensione di snervamento ed il conseguente abbassamento della disponibilità di stoccaggio delle dislocazioni durante la deformazione plastica.

Prasada Rao [22] descrive le conseguenze del trattamento termico T6 sulle leghe A319 senza e con il 2.5%_{pond} di Al-5V.

La solubilizzazione a 503°C per 24 ore ed il successivo invecchiamento a 175°C per 16 ore portano ad un mutamento della morfologia del Si eutettico passando da aghiforme a sferoidale (Figura 4.14).

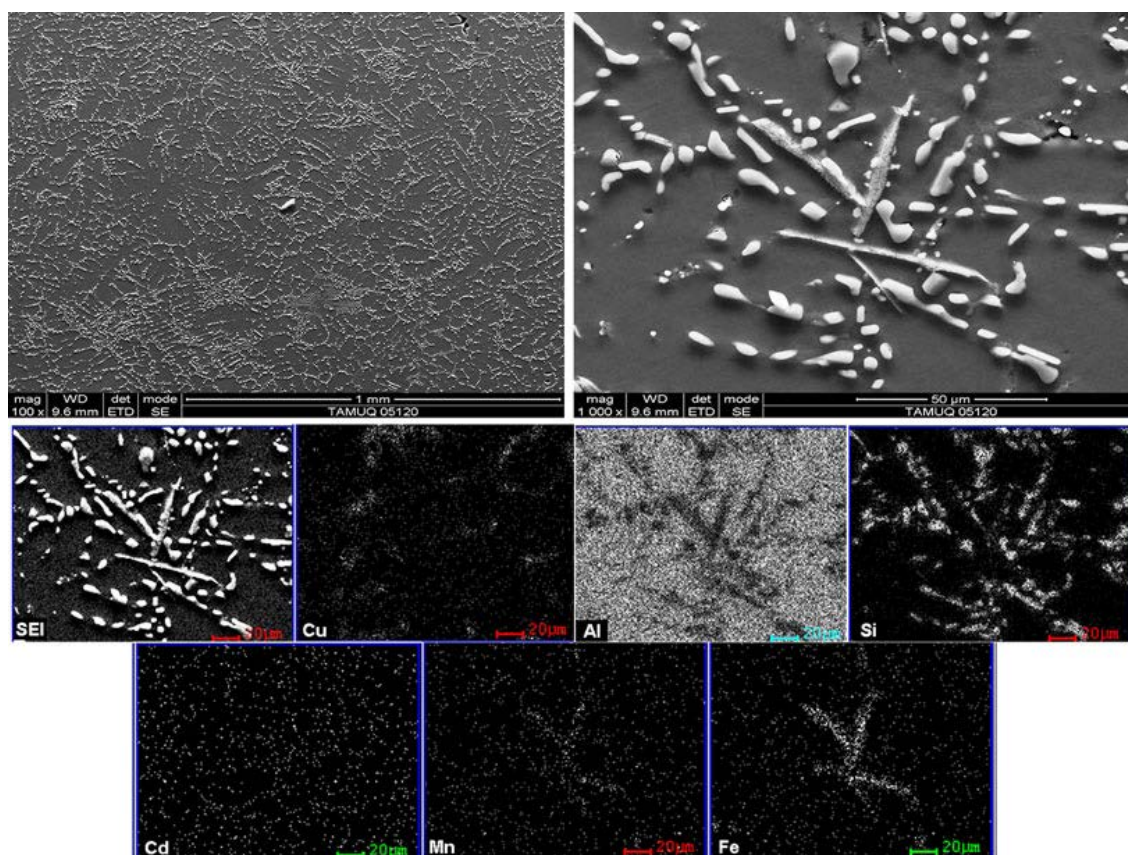


Figura 4.14. Immagini SEM della microstruttura della lega A319 dopo solubilizzazione e invecchiamento senza V e relativa mappatura EDS [22].

Lo stesso fenomeno lo si può osservare in caso di presenza di V, il quale sembra aiuti il processo di sferoidizzazione (Figura 4.15). Bisogna poi segnalare il fatto che gli intermetallici ricchi in Fe, in caso di assenza di V, mantengono la forma a placchetta

anche successivamente al trattamento termico. Tuttavia non vengono fatti cenni riguardo alla durezza delle leghe ed a misurazioni di parametri importanti quali tensioni di snervamento e rottura, allungamento percentuale, coefficiente di incrudimento, comportamento a fatica. Ad ogni modo si può affermare che la sferoidizzazione del Si eutettico e degli intermetallici ricchi in Fe porta sicuramente miglioramenti nelle prestazioni e nella resistenza a rottura, offrendo meno zone concentratrici di tensioni (quali sono gli spigoli).

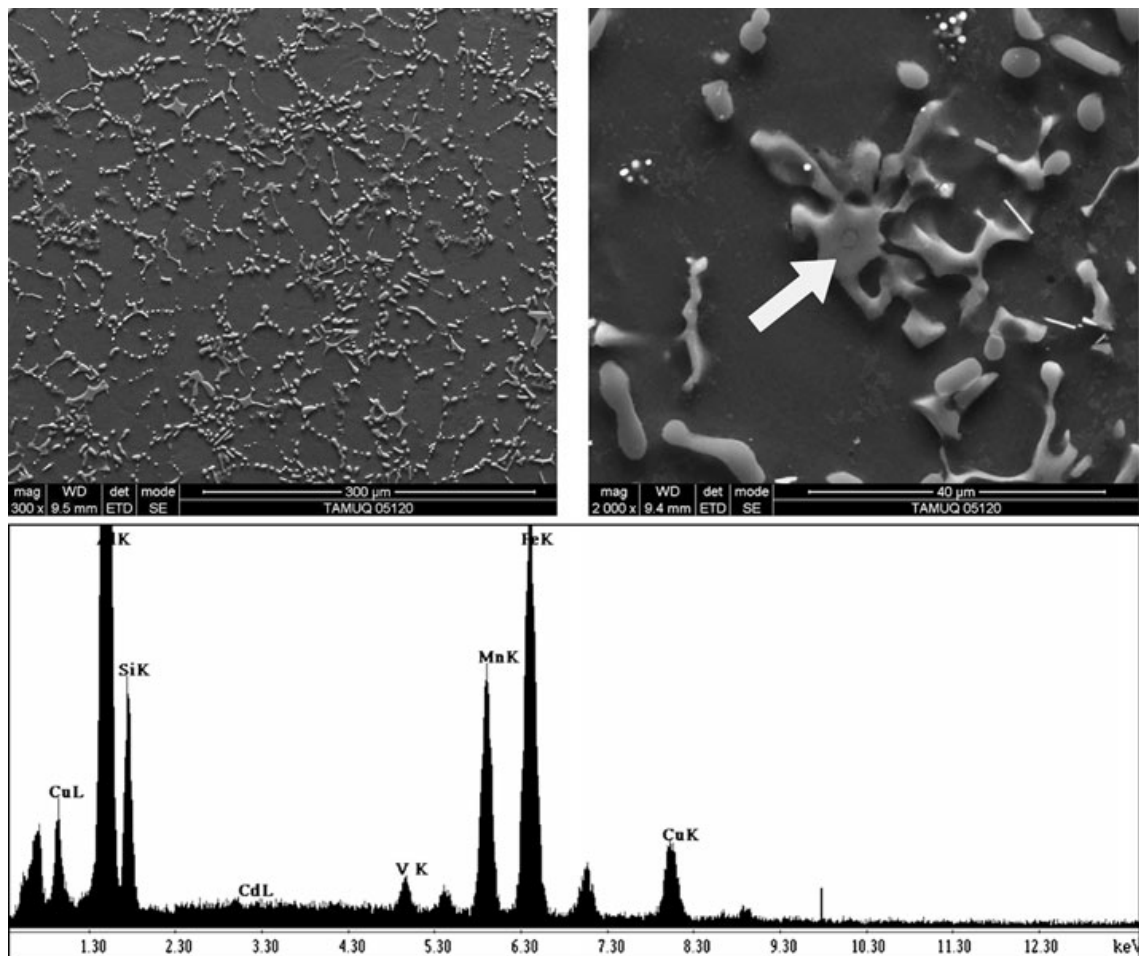


Figura 4.15. Immagini SEM della microstruttura della lega A319 dopo solubilizzazione e invecchiamento con il 2.5%pond di Al-V e spettro EDS delle particelle indicate in micrografia [22].

4.6.2. Impatto del V sul comportamento a fatica

A seconda della microstruttura di una lega e della conformazione e morfologia delle fasi si hanno comportamenti a fatica molto diversi che possono fare la differenza tra un materiale utile o facilmente danneggiabile e quindi dispendioso in termini di costi di manutenzione o sostituzione.

Il Si nelle leghe di alluminio da fonderia ha un ruolo fondamentale. La possibilità di averlo sotto forma di sferoidi piuttosto che di lamelle (come sopra descritto) può rendere l'intera lega meno soggetta a rotture per fatica ed avere dunque un'aspettativa di vita più ampia.

Lo stesso vale per fasi intermetalliche come quelle ricche in Fe, che spesso hanno una forma ad ago che indebolisce la struttura e che il V tende a sferoidizzare migliorando le prestazioni.

Altro fattore importante è lo spazio esistente tra i bracci interdendritici, per cui minore è, cioè maggiore è l'affinazione del grano, migliore è il comportamento a fatica.

D'altro canto la presenza di difetti superficiali o cricche interne non fa che rendere molto probabili e temporalmente vicine le rotture.

Elhadari et al. [6] hanno effettuato prove di resistenza a tensioni cicliche per le tre leghe A, B e C rispettivamente senza Zr né V, con 0.20%_{pond} di Zr e con 0.20%_{pond} di Zr e 0.25%_{pond} di V.

Tra queste la lega che mostra le migliori prestazioni a fatica è proprio la lega C in cui è presente il V. Si deduce che questa prestazione sia dovuta ai precipitati che, maggiori sono gli elementi in lega, più significativi diventano.

In Figura 4.16 si evidenzia ancora un comportamento a fatica leggermente migliore per la lega con presenza di V in un grafico con numero di cicli rispetto ad ampiezza di deformazione.

Le analisi frattografiche in seguito a rotture per fatica non segnalano particolari differenze tra le leghe, indicando che il V non influisce sul comportamento a rottura.

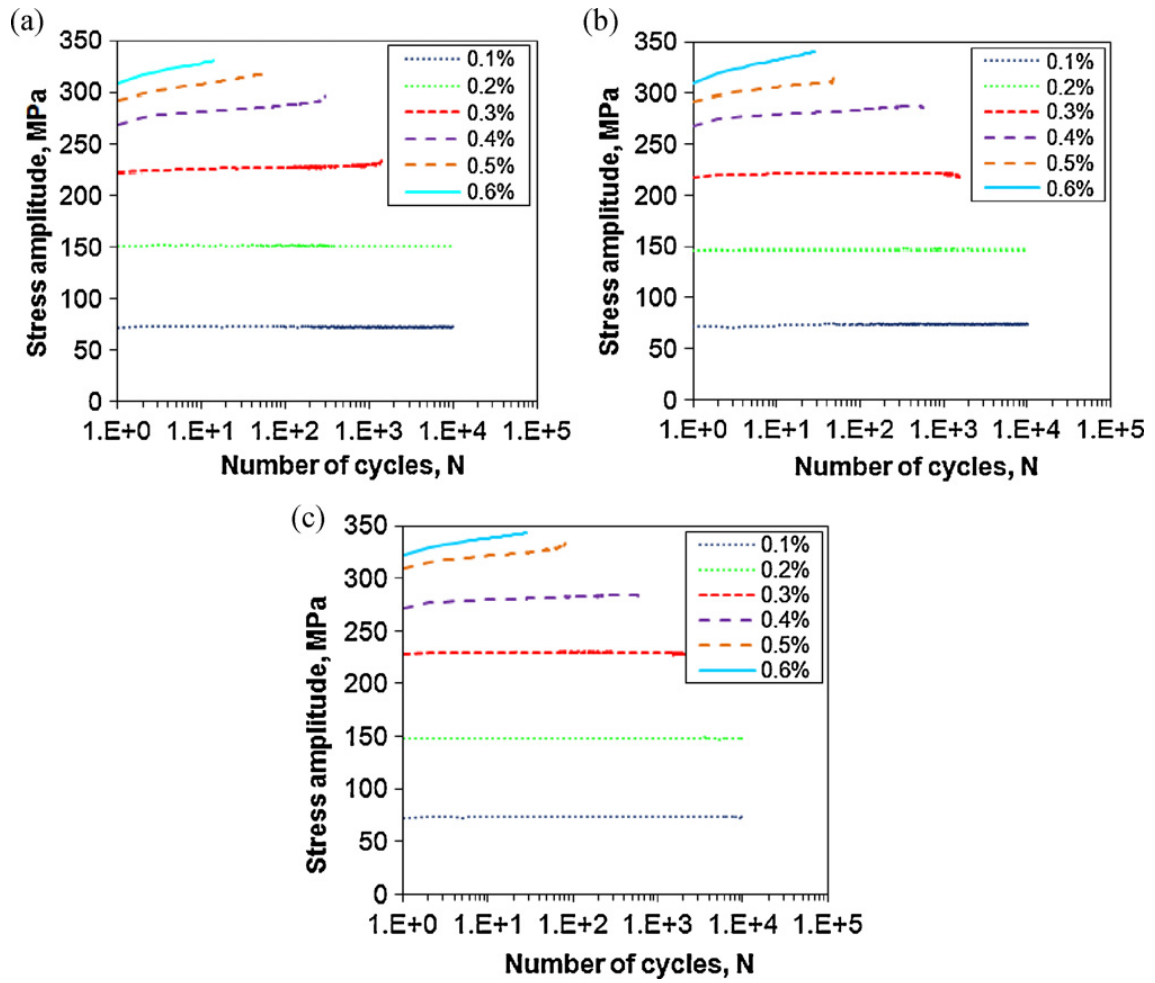


Figure 4.16. Numero di cicli prima della rottura rispetto all'ampiezza di deformazione plastica ciclica in test a deformazione controllata della (a) lega A, (b) lega B e (c) lega C [6].

Conclusioni

Sono stati analizzati i possibili effetti che gli elementi Zr, Ni e V possono avere in leghe d'alluminio da fonderia Al-Si. La quantità limitata di materiale a disposizione lascia presagire che lo studio di tali influenze è materia d'attualità e che verranno effettuate analisi più approfondite già nell'immediato futuro, come esplicitato in alcuni articoli presenti in bibliografia.

In caso di presenza di quantità limitate di Zr in lega si è arrivati alla conclusione che:

- (i) per concentrazioni inferiori allo 0.2% non si hanno particolari cambiamenti nella microstruttura, mentre valori superiori generano un, comunque lieve, effetto di affinamento del grano;
- (ii) l'ingrossamento del grano non è inibito dalla presenza dello Zr;
- (iii) lo Zr forma con l'Al la fase cubica Al_3Zr primaria e secondaria, che, vista la sua stabilità termica, permette il mantenimento di buoni valori di resistenza alle alte temperature;
- (iv) durante il processo di solubilizzazione si ha il dissolvimento della fase Al_3Zr primaria ed una successiva riprecipitazione con formazione di Al_3Zr coerenti e finemente dispersi;
- (v) in generale aumenta la resistenza, con incrementi della tensione di snervamento e valori della tensione di rottura più o meno stazionari, mentre l'allungamento tende a peggiorare;
- (vi) grazie alla precipitazione di fase si ha un aumento generale della durezza (8-15%);
- (vii) con l'invecchiamento artificiale, mentre i picchi di durezza sono dovuti ad altre fasi presenti in lega (ad esempio Mg_2Si), la crescita lenta dei precipitati Al_3Zr , che restano a lungo coerenti con la matrice, garantisce buoni livelli di resistenza alle alte temperature;
- (viii) la resistenza a fatica aumenta per valori di ampiezza di deformazione totale superiori allo 0.4%.

Si ritiene quindi che la presenza di Zr porti un leggero ma sostanziale miglioramento delle proprietà

Con l'aggiunta di Ni in leghe d'alluminio da fonderia Al-Si (fino al 2%) si è dimostrato che:

- (i) nel sistema Al-Si-Cu-Mg-Fe-Ni si arriva alla formazione delle fasi intermetalliche ϵ -Al₃Ni, δ -Al₃(CuNi)₂ (o Al₃Ni₂), γ -Al₇Cu₄Ni, T-Al₉FeNi, in dipendenza delle concentrazioni in gioco e della temperatura;
- (ii) il Ni non porta a variazioni effettive nello SDAS, né in condizioni as-cast, né dopo i trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento;
- (iii) al suo aumentare in concentrazione, decresce la temperatura della reazione eutettica implicando un incremento dell'intervallo di raffreddamento pre-eutettico. Ciò è causa di porosità nel materiale;
- (iv) essendo alta l'affinità tra Ni e Fe, se il rapporto Ni:Fe è pari a due, si ha la trasformazione completa della fase β -Al₅FeSi nella fase T-Al₉FeNi;
- (v) incrementando il rapporto Ni:Cu e riducendo il rapporto Ni:Fe si ha la trasformazione da fase T-Al₉FeNi a γ -Al₇Cu₄Ni e successivamente a δ -Al₃(CuNi)₂ ed a ϵ -Al₃Ni;
- (vi) si ha un miglioramento della resistenza (grazie a presenza di zone incrudite, trasferimento di carico dalla matrice alle altre fasi e livello di interconnettività delle differenti fasi intermetalliche) con un lieve peggioramento dell'allungamento;
- (vii) in generale la durezza aumenta con l'incremento della quantità di Ni, tranne che in caso di concentrazione ridotta (0.1% di Ni);
- (viii) mentre la fase ϵ -Al₃Ni sembra non incidere sulla durezza, questa può essere massimizzata quanto più alta è la quantità di precipitati δ -Al₃(CuNi)₂, cioè con un rapporto Ni:Cu pari a 1.5.

In ogni caso le prestazioni della lega sembrano migliorare con la presenza di Ni, anche se si ha un possibile aumento di porosità nel materiale.

Infine l'analisi di leghe a cui è stato aggiunto V ci porta a poter concludere che:

- (i) nelle curve di raffreddamento, la presenza di V tende a far sparire, dalla curva della derivata prima, il picco relativo alla reazione eutettica secondaria $L \rightarrow Al + Si + Mg_2Si + Al_8Mg_3FeSi_6$, che porta alla formazione del complesso eutettico. Tuttavia non sono segnalate particolari modificazioni nella microstruttura;
- (ii) nei casi studiati il V sembra rimanere principalmente in soluzione solida nella matrice α -Al ed andare ad arricchire altre fasi (β -Al₅FeSi, o Al₃Zr), senza comparire in fasi intermetalliche ricche in V a causa delle basse concentrazioni;

- (iii) è stato osservato un lieve effetto di affinamento della struttura dendritica con variazione della forma da struttura colonnare a equiassica nonché un cambiamento delle fasi intermetalliche ricche in Fe da forma a piastrina a morfologia equiassica;
- (iv) si ha un aumento generale della resistenza, con una crescita del limite di snervamento ed un lieve abbassamento del limite di rottura e dell'allungamento;
- (v) con i trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento artificiale (T6) il V aiuta il processo di sferoidizzazione;
- (vi) migliora la resistenza a fatica, anche se potrebbe essere collegato al semplice aumento di elementi in lega che renderebbero i precipitati più significativi.

Nonostante le poche informazioni a riguardo, anche il V sembra non portare effetti negativi ma anzi alcuni miglioramenti. Va comunque considerato che, in termini di impurezze, le leghe possono contenere quantità di Zr, Ni e V inferiori a quelle considerate in questa trattazione.

Bibliografia

- [1] U.S. Geological Survey (<http://www.usgs.gov/>), 2 settembre 2013.
- [2] International Aluminium Institute (<http://www.world-aluminium.org/>), 5 settembre 2013.
- [3] "Properties and Selection; Non Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials", *ASM Metals Handbook*, Vol. 2, sezione 1, 1992, pp. 489, 490, 513, 1363-1365, 1947.
- [4] Environmental Chemistry (<http://environmentalchemistry.com>), 6 giugno 2013.
- [5] R. Mahmudi, P. Sepehrband, H.M. Ghasemi, "Improved properties of A319 aluminum casting alloy modified with Zr", *Materials Letters*, Vol. 60, 2006, pp. 2606-2610.
- [6] H.A. Elhadari, H.A. Patel, D.L. Chen, W. Kasprzak, "Tensile and fatigue properties of a cast aluminum alloy with Ti, Zr and V additions", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, 25 ottobre 2011, pp. 8128-8138.
- [7] J. L. Murray, A. J. McAlister, "The Al-Si (Aluminum-Silicon) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 5, 1984, pp. 74-84.
- [8] J. L. Murray, A. Peruzzi, J.P. Abriata, "The Al-Zr (Aluminum-Zirconium) System", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 13, 1992, pp. 277-291.
- [9] B. Baradarani, R. Raiszadeh, "Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy", *Materials and Design*, Vol. 32, 2011, pp. 935-940.
- [10] A.R. Farkoosh, M. Javidani, M. Hoseini, D. Larouche, M. Pekguleryuz, "Phase formation in as-solidified and heat-treated Al-Si-Cu-Mg-Ni alloys: Thermodynamic assessment and experimental investigation for alloy design", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 551, 2013, pp. 596-606.
- [11] J.A. García-Hinojosa, C.R. González, G.M. González, Y. Houbaert, "Structure and properties of Al-7Si-Ni and Al-7Si-Cu cast alloys nonmodified and modified with Sr", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 143-144, 2003, pp. 306-310.
- [12] N.A. Belov, D.G. Eskin, N.N. Avxentieva, "Constituent phase diagrams of the Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys", *Acta Materialia*, Vol. 53, 2005, pp. 4709-4722.
- [13] Yang Yang, Kuilong Yu, Yunguo Li, Degang Zhao, Xiangfa Liu, "Evolution of nickel-rich phases in Al-Si-Cu-Ni-Mg piston alloys with different Cu additions", *Materials and Design*, Vol. 33, 2012, pp. 220-225.

- [14] Z. Asghar, G. Requena, F. Kubel, "The role of Ni and Fe aluminides on the elevated temperature strength of an AlSi12 alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, 2010, pp. 5691-5698.
- [15] Z. Asghar, G. Requena, H.P. Degischer, P. Cloetens, "Three-dimensional study of Ni aluminides in an AlSi12 alloy by means of light optical and synchrotron microtomography", *Acta Materialia*, Vol. 57, 2009, pp. 4125-4132.
- [16] A. Richter, C.-L. Chen, R. Smith, E. McGee, R.C. Thomson, S.D. Kenny, "Hot stage nanoindentation in multi-component Al-Ni-Si alloys: Experiment and simulation", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 494, 2008, pp. 367-379.
- [17] Suming Zhu, Ji-Yong Yao, Lisa Sweet, Mark Easton, John Taylor, Paul Robinson, Nick Parson, "Influences of Nickel and Vanadium Impurities on Microstructure of Aluminum Alloys ", *Jom*, Vol. 65, No. 5, 21 Febbraio 2013, pp. 584-592.
- [18] J.L. Murray, "Al-V (Aluminum-Vanadium)", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 10, No. 4, 1989, 352-357.
- [19] Beatrix Huber, Herta S. Effenberger, Klaus W. Richter, "Phase equilibria in the Al-Si-V system", *Intermetallics*, Vol. 18, 2010, pp. 606-615.
- [20] V. Raghavan, "Al-Si-V (Aluminum-Silicon-Vanadium)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 32, No. 1, 2011, pp. 68-71.
- [21] Thomas Hartmut Ludwig, Paul Louis Schaffer, Lars Arnberg, "Influence of Some Trace Elements on Solidification Path and Microstructure of Al-Si Foundry Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 44a, Agosto 2013, pp. 3783-3796.
- [22] A. K. Prasada Rao, "Influence of Vanadium on the Microstructure of A319 Alloy", *Trans Indian Inst Met*, Vol. 64, Ottobre 2011, pp. 447-451.