



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE DII

*CORSO DI LAUREA MAGISTRALE
IN INGEGNERIA DEI MATERIALI*

TESI DI LAUREA

**CARATTERIZZAZIONE SISTEMATICA DELLE
PROPRIETÀ CHIMICHE, FISICHE, MECCANICHE E
MICROSTRUTTURALI DI POLVERI E
SINTERIZZATI IN ACCIAI MP**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Matteo Zanon

Laureando: ENRICO TOMAELLO

Matricola: 1057469

ANNO ACCADEMICO 2014 - 2015

Riassunto

Nel presente elaborato vengono caratterizzate due tipologie di acciai da metallurgia delle polveri a base ferro - carbonio - rame. Il lavoro sperimentale è suddiviso in due contesti di ricerca che vengono pianificati, sviluppati ed analizzati secondo i principi statistici del DOE (Design of Experiments). Nel primo vengono studiate premiscele di polveri a base ferrosa con 0.5% di grafite e 2% di rame che vengono sinterizzate in presenza di fase liquida. Nel secondo studio si opera su miscele di polveri di ferro con 20% di rame ad esso parzialmente legato ed aggiunta di 1.8% di grafite naturale. Di questi due sistemi metallurgici vengono caratterizzate le proprietà chimiche, fisiche, meccaniche e microstrutturali delle polveri, dei materiali pressati e di quelli finali dopo sinterizzazione. Nel primo studio le variabili sperimentali valutate sono la densità dei provini al verde, la diluizione con polvere di ferro atomizzato ad acqua ed il tipo di ferro base; nel secondo studio si considera la granulometria della grafite, il tempo, la temperatura di sinterizzazione e la tipologia di polvere di ferro a bassa densità. Su quest'ultimo aspetto verte la finalità principale della tesi che mira a valutare la possibilità di sostituire, in tali acciai, le polveri spugna Höganäs Corp. con una similare polvere a bassa densità prodotta da Pometon S.p.A. con un processo sofisticato. Lo studio confermerà a pieno questa possibilità.

Indice

INTRODUZIONE	1
---------------------	----------

CAPITOLO 1	3
-------------------	----------

METALLURGIA DELLE POLVERI

1.1 PRESENTAZIONE DELL'AZIENDA OSPITANTE	3
1.2 INTRODUZIONE ALLA METALLURGIA DELLE POLVERI	3
1.3 TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DI POLVERI METALLICHE	6
1.3.1 METODI FISICI. L'ATOMIZZAZIONE.	6
1.3.2 METODI CHIMICI. PRODUZIONE DI FERRO SPUGNA.	7
1.3.3 METODI MECCANICI	10
1.4 PROCESSO PRODUTTIVO DI COMPONENTI SINTERIZZATI	11
1.4.1 MISCELAZIONE	11
1.4.2 COMPATTAZIONE	12
1.4.3 SINTERIZZAZIONE	15
1.4.4 OPERAZIONI SECONDARIE	18
1.4.5 TECNICHE DI ALLIGAZIONE	19

CAPITOLO 2	21
-------------------	-----------

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE E METODI STATISTICI

2.1 TECNICHE SPERIMENTALI DI CARATTERIZZAZIONE	21
2.1.1 MASSA VOLUMICA APPARENTE E SCORREVOLEZZA DELLE POLVERI	21
2.1.2 DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA	22
2.1.3 COMPRIMIBILITÀ E RESISTENZA AL VERDE (TRSV E Kv)	25
2.1.4 RESISTENZA, VARIAZIONI DIMENSIONALI, ALLUNGAMENTO DEL SINTERIZZATO	27
2.1.5 DUREZZA	28
2.1.6 ANALISI CHIMICA	29
2.1.7 METALLOGRAFIA A MICROSCOPIO OTTICO	30
2.1.8 SUPERFICIE SPECIFICA	31
2.1.9 POROSITÀ E ANALISI D'IMMAGINE	32

2.2 METODI STATISTICI DI ANALISI DEGLI ESPERIMENTI	34
2.2.1 DOE. LA PROGETTAZIONE DEGLI ESPERIMENTI.....	34
2.2.2 ANOVA. ANALISI DELLA VARIANZA	37

CAPITOLO 3 45

STUDIO DEL SISTEMA FE - C - CU

3.1 CONSIDERAZIONI SUL SISTEMA METALLURGICO FE - C - CU	45
3.1.1 TERMODINAMICA E CINETICA DELLA LEGA FE - C - CU	45
3.1.2 SINTERIZZAZIONE IN FASE LIQUIDA E “COPPER SWELLING”	47
3.2 ATMOSFERE DI SINTERIZZAZIONE	51

CAPITOLO 4 53

SPERIMENTAZIONE SU POLVERI FE - C - CU PREMISCELATE E DIFFUSION-BONDED

4.1 POLVERI DI FERRO SPUGNA E A BASSA DENSITÀ.....	53
4.2 STATO DELL'ARTE NELL'IMPIEGO DI POLVERI A RIDOTTA DENSITÀ	56
4.2.1 COMPONENTI SMORZANTI IN AMMORTIZZATORI IDRAULICI	57
4.2.2 BOCCOLE AUTOLUBRIFICANTI	59
4.3 FINALITÀ DELLA TESI	60
4.4 SPERIMENTAZIONE SU ACCIAIO MP 2% CU – 0.5% GRAFITE. PROCEDURA.....	61
4.4.1 GENERALITÀ	61
4.4.2 SPERIMENTAZIONE SU POLVERI E PREPARAZIONE DELLE PREMISCELE	61
4.4.3 SPERIMENTAZIONE SUL MATERIALE PRESSATO.....	62
4.4.4 SPERIMENTAZIONE SUL MATERIALE SINTERIZZATO	62
4.5 SPERIMENTAZIONE SU ACCIAIO MP 20% CU – 1.8% GRAFITE. PROCEDURA.....	63
4.5.1 GENERALITÀ	63
4.5.2 PREPARAZIONE DELLE MISCELE FERRO - RAME DIFFUSION-BONDED	64
4.5.3 SPERIMENTAZIONE SUL MATERIALE PRESSATO.....	66
4.5.4 SPERIMENTAZIONE SUL MATERIALE SINTERIZZATO	67

CARATTERIZZAZIONE DI POLVERI E SINTERIZZATI CON 2% DI RAME PREMISCELATO

5.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE PREMISCELE	69
5.2 CARATTERIZZAZIONE AL VERDE	71
5.2.1 COMPRIMIBILITÀ DELLE PREMISCELE	71
5.2.2 RESISTENZA A FLESSIONE DEL VERDE.....	73
5.3 CARATTERIZZAZIONE DEL SINTERIZZATO.....	77
5.3.1 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL SINTERIZZATO	77
5.3.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE VARIAZIONI DIMENSIONALI.....	85
5.4 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA	90
5.5 POROSITÀ E ANALISI D’IMMAGINE.....	94
5.6 RUOLO DELLA POLVERE A BASSA DENSITÀ POMETON	96

CARATTERIZZAZIONE DI POLVERI E SINTERIZZATI CON 20% DI RAME DIFFUSION-BONDED

6.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI “DIFFUSION-BONDED” E PREMISCELE	99
6.2 CARATTERIZZAZIONE AL VERDE	103
6.3 CARATTERIZZAZIONE DEL SINTERIZZATO.....	105
6.3.1 RESISTENZA A SCHIACCIAMENTO RADIALE ED ALLUNGAMENTO	105
6.3.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE VARIAZIONI DIMENSIONALI.....	109
6.3.3 CARATTERIZZAZIONE DELLA DUREZZA DEI SINTERIZZATI.....	110
6.4 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA	113
6.5 POROSITÀ E ANALISI D’IMMAGINE.....	117
6.6 RUOLO DELLA POLVERE A BASSA DENSITÀ POMETON	122

Introduzione

La metallurgia delle polveri è una scienza dei materiali estremamente interessante, versatile e dalle grandi potenzialità se comparata con la metallurgia classica.

Esiste una forte spinta alla ricerca di nuove soluzioni in questo genere di industria, sia per quanto riguarda la produzione delle polveri metalliche, sia per quanto concerne la loro trasformazione in componenti meccanici sempre più prestazionali. Grande impulso alla ricerca in tale ambito deriva inoltre dalla volontà di sostituire sempre più prodotti della metallurgia fusoria classica con prodotti innovativi da metallurgia delle polveri. Spesso si desiderano componenti resistenti e leggeri, dotati di particolari proprietà sia nel volume che nella superficie del prodotto, sempre più economici e meno onerosi nel mantenimento degli impianti di formatura, inoltre sempre più selezionati nei costituenti metallici e negli additivi che possono essere nocivi o poco sostenibili nella filiera produttiva delle materie prime.

In questo lavoro di tesi, tra tutti questi aspetti, verrà considerata innanzitutto l'innovazione industriale nella realizzazione di polveri ferrose a bassa densità ed alta superficie specifica.

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto di studio due tipologie di acciaio MP basate sul sistema metallurgico ferro - carbonio - rame. Il primo deriva dalla formatura di premiscele a base ferro con 0.5% di grafite e 2% di rame miscelato. Questi sistemi di polvere vengono sinterizzati a 1120 °C in presenza di fase liquida, con possibilità d'impiego in componenti meccanici come ad esempio piattelli smorzanti in ammortizzatori. Il secondo acciaio invece si compone di una miscela *diffusion bonded* di polvere di ferro e 20% di Cu addizionata poi con 1.8% di grafite naturale dalla quale vengono pressati e sinterizzati provini cilindrici a bassa densità (6.00 g/cm³) per studiarne l'applicazione in boccole autolubrificanti.

In merito a tali acciai, l'obiettivo primario della tesi consiste nel valutare la possibilità di sostituire l'impiego di polveri di ferro spugna prodotte da Höganäs Corp. con il ferro Pometon S.p.A. a bassa densità atomizzato ad acqua e ridotto secondo un processo innovativo.

A partire dalle polveri, passando attraverso i materiali pressati per arrivare infine al prodotto sinterizzato vengono studiate inoltre variabili sperimentali come la densità del materiale MP, la diluizione delle polveri a bassa densità con polvere economica di ferro atomizzato ad acqua, la granulometria della grafite, il tempo e la temperatura di sinterizzazione.

La tesi si articola in sei capitoli dei quali si fa un breve accenno di seguito.

Nel primo capitolo verrà presentata una panoramica della metallurgia delle polveri delineandone le principali caratteristiche, vantaggi e limitazioni. Si accennerà inoltre alle principali metodologie di produzione delle polveri metalliche e alle fasi essenziali di formatura del prodotto sinterizzato.

Nel secondo capitolo vengono descritte esaurientemente tutte le tecniche sperimentali d'indagine scientifica impiegate, sia di tipo strumentale sia riguardanti i metodi di pianificazione e analisi statistica degli esperimenti.

Nel terzo capitolo è trattata la metallurgia del sistema ternario Fe - C - Cu sia negli aspetti termodinamici che cinetici, con particolare riferimento ai principali fenomeni di rafforzamento e variazione dimensionale da parte del carbonio e del rame.

Nel quarto capitolo vengono introdotte le caratteristiche e finalità del lavoro di tesi, descrivendo dettagliatamente il procedimento operativo delle due campagne sperimentali relative ai due acciai trattati.

Nel quinto e sesto capitolo vengono analizzati e riassunti i risultati sperimentali rispettivamente per lo studio dell'acciaio con 2% di rame premiscelato e di quello con 20% di rame parzialmente legato.

Capitolo 1

Metallurgia delle polveri

In questo capitolo viene trattata la metallurgia delle polveri, una particolare branca della metallurgia operante mediante la produzione e la trasformazione di polveri metalliche. Se ne descriveranno le caratteristiche fondamentali, con riguardo ai punti di forza rispetto alla classica metallurgia da solidificazione di un fuso.

1.1 Presentazione dell'azienda ospitante

Il presente lavoro di tesi è frutto di un tirocinio aziendale svolto presso il settore Ricerca e Sviluppo dell'azienda metallurgica Pometon S.p.A. di Maerne da autunno 2014 a primavera 2015.

L'azienda ospitante, unica in Italia, produce e vende polveri metalliche in tutto il mondo.

Nasce nel 1940, avviando la produzione di polveri di magnesio per impieghi militari ed ampliando rapidamente le tipologie di prodotto fino ai giorni nostri, in cui l'azienda focalizza la propria offerta su tre principali settori produttivi:

- Polveri ferrose;
- Polveri non ferrose;
- Graniglie di acciaio inossidabile.

Le tecnologie di produzione sono principalmente l'atomizzazione ad acqua con la quale si copre la produzione delle polveri ferrose, di rame e sue leghe (bronzi e ottoni) e l'atomizzazione ad aria mediante la quale vengono prodotte graniglie di acciaio inossidabile, polveri di stagno e zinco puro. Il comparto produttivo include inoltre la produzione di rame tramite riduzione elettrolitica e la preparazione di premiscele omogeneizzate pronte all'utilizzo [34].

1.2 Introduzione alla metallurgia delle polveri

La metallurgia delle polveri, abbreviata MP, è una tecnologia di produzione di polveri, e da esse di componenti metallici, che si differenzia dalla metallurgia da colata classica per il particolare processo di formatura del prodotto, il quale si ispira ampiamente alla tecnologia dei

materiali ceramici. L'idea di partire da polvere metallica, compattarla in una certa forma e consolidarla tramite un riscaldamento senza arrivare a fusione risale fino all'era dell'Antico Egitto in cui già si producevano dei rudimentali utensili di ferro o al periodo degli Incas con la lavorazione di metalli preziosi. Uno dei primi impieghi moderni di questa tecnica si colloca attorno agli '20 quando si trovò il modo di fabbricare filamenti di tungsteno per lampadine a incandescenza. L'impulso massimo allo sviluppo di questa tecnologia si ebbe dal Dopoguerra fino ad arrivare ai giorni nostri, configurando la metallurgia delle polveri come una tecnologia di fabbricazione rapida, economica ed in grado di sostenere elevati volumi di produzione garantendo la precisione richiesta dei componenti metallici.

Ad oggi la MP ricopre un mercato vastissimo, sia per le classi di leghe impiegabili sia per gli innumerevoli campi di applicazione. Il 70% della produzione mondiale viene assorbito dal settore automobilistico sotto forma di bielle, camme, fasce elastiche, boccole, ingranaggi e pastiglie freno. Altri impieghi spaziano dagli utensili per asportazione di truciolo ai telai di apparecchi domestici o elettrodomestici, spazzole e bronzine per motori elettrici, protesi, filtri metallici, materiali magnetici, componenti per aeronautica e aerospaziale.

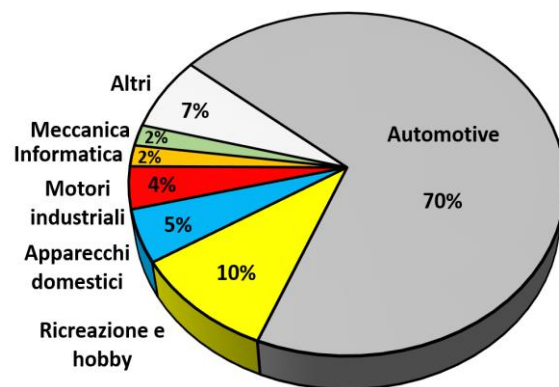


Figura 1.1. Distribuzione di mercato della MP.

Sono numerosi i possibili vantaggi riscontrabili in componenti ottenuti da MP.

- 1) Permette la realizzazione di materiali con proprietà peculiari che sarebbero precluse con l'impiego di tecniche di formatura convenzionali da materiale massivo. E' possibile l'ottenimento di particolari composizioni non previste da diagrammi di equilibrio, con più fasi che portano a microstrutture ad esempio amorfe o con spiccate proprietà magnetiche. Aspetto interessante è la possibilità di modulare le proprietà finali come ad esempio la densità, la capacità di smorzare vibrazioni, la rigidità, la durezza, la tenacità e anche proprietà elettriche e termiche.
- 2) La MP è talvolta l'unica soluzione per formare materiali innovativi come ad esempio metalli refrattari (es. tungsteno), superleghe alto-legate e compositi metallo-ceramici.
- 3) Possibilità di ottenere componenti di forma complessa senza discontinuità del materiale.
- 4) Tolleranze dimensionali molto vicine a quelle di progetto, senza ulteriori lavorazioni.
- 5) Buon livello di finitura superficiale.

- 6) Buona riproducibilità del processo produttivo.
- 7) Possibilità di impregnazione, ad esempio con oli, o di infiltrazione con altri metalli per abbassare il grado di porosità.

La MP oltre ad essere ingegneristicamente molto interessante può portare un notevole vantaggio economico rispetto ad altre tecnologie di formatura, si veda Figura 1.2.

- 1) Il consumo energetico complessivo per ottenere un kg di prodotto finito è tra i più bassi rispetto ad altre tecniche di formatura.
- 2) Il materiale di scarto è minimo in quanto i dettagli geometrici del prodotto sono ottenibili con ridotte lavorazioni aggiuntive. Ad esempio la presenza di fori è realizzata con anime nello stampo.
- 3) La velocità di produzione della filiera produttiva può essere molto elevata.

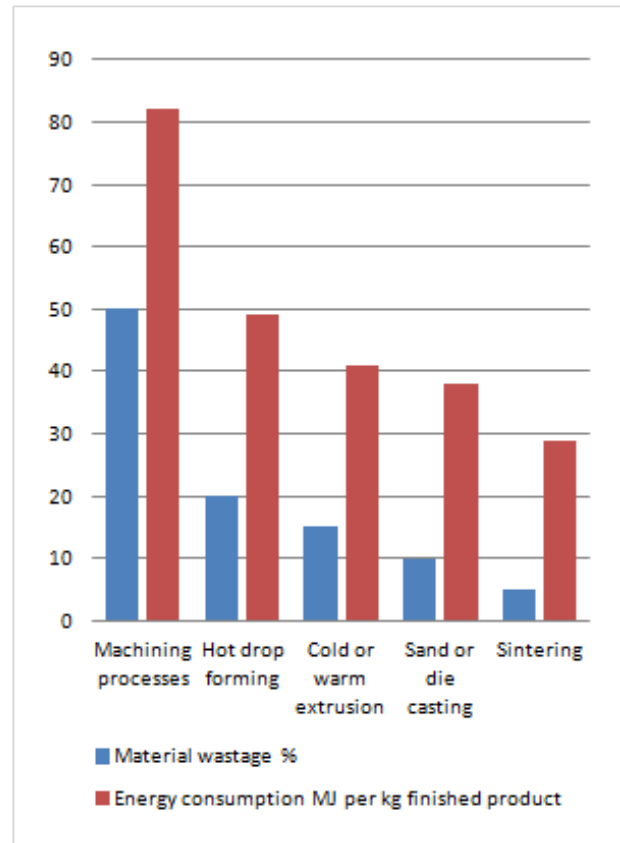


Figura 1.2. Consumo energetico e frazione di materiale scartato nei processi di formatura.

Fonte: <http://www.ipmd.net/>

La MP presenta tuttavia alcuni svantaggi e limitazioni.

- 1) Costi delle polveri metalliche di partenza relativamente elevati.
- 2) Costi considerevoli di investimento, progettazione e mantenimento degli impianti (presse, stampi, forni, ecc.).
- 3) Inevitabile presenza di un certo grado di porosità che limita le prestazioni meccaniche rispetto a componenti massivi ad esempio forgiati.
- 4) Le forme dei manufatti possono presentare un alto grado di complessità in una certa sezione piana ma sono spesso presenti delle limitazioni sulla terza dimensione assiale (lungo la corsa degli stampi) e sugli spessori.
- 5) Una reale convenienza si inizia ad avere con volumi di produzione minimi attorno alle 10000 unità all'anno.

1.3 Tecnologie di produzione di polveri metalliche

La produzione di polveri metalliche può avvenire mediante tre tipologie di processi:

- 1) Metodi fisici;
- 2) Metodi chimici;
- 3) Metodi meccanici.

Si espone di seguito il principio base di queste tecniche, ponendo l'attenzione alla tecnologia dell'atomizzazione e al processo di produzione del ferro spugna.

1.3.1 Metodi fisici. L'atomizzazione.

I metodi fisici, detti anche metallurgici, si riconducono alla tecnologia chiamata *atomizzazione*. La maggior parte delle polveri metalliche viene prodotta attraverso questo processo che ha inizio con la fusione del metallo, proveniente principalmente da recupero, in un forno elettrico o ad induzione. Da questo, previa affinazione della composizione, scorifica e raggiungimento della temperatura desiderata si porta il metallo fuso in una paniera al di sopra della stazione di atomizzazione.

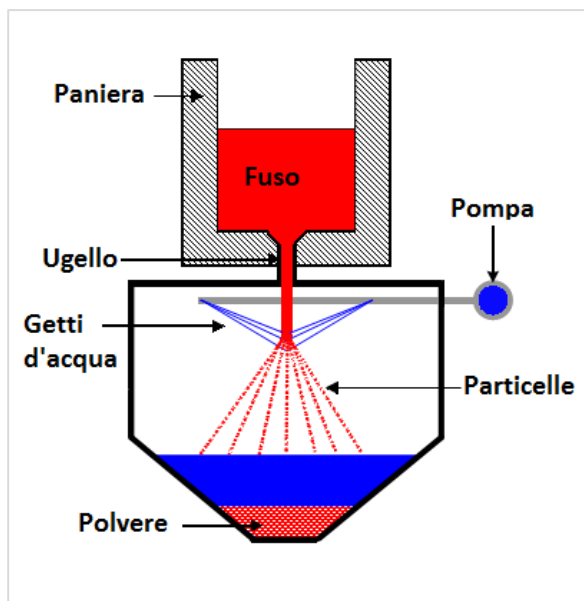


Figura 1.3. Schema dell'atomizzatore ad acqua.

Come raffigurato a lato, il metallo fuso viene colato sotto forma di vena fluida nella camera di atomizzazione, dove viene investito da alcuni getti di fluido ad alta pressione che disperdono il metallo in goccioline finissime le quali solidificano e si accumulano sul fondo della camera.

A seconda della natura del fluido si parla di atomizzazione ad acqua o a gas (aria o gas inerti).

Le due varianti discriminano il processo di atomizzazione nella fase di raffreddamento e solidificazione.

Con l'impiego di getti di gas si ottengono particelle tendenzialmente sferiche e con superficie relativamente liscia. Le velocità di raffreddamento normalmente non superano i 100 °C/s per questo motivo la camera dev'essere voluminosa, si possono superare i 20 m di altezza. Questo processo è usato per atomizzare metalli troppo reattivi con l'acqua come titanio, alluminio, magnesio, zinco e stagno.

L'atomizzazione ad acqua è tipicamente impiegata per produrre polveri ferrose e le particelle risultano irregolari e con superficie porosa, in virtù dell'alta velocità di raffreddamento che in questo caso può essere di 10^3 - 10^4 °C/s. I vantaggi di questa tecnica risultano essere, l'uniformità composizionale tra particelle e il buon controllo della loro dimensione, forma, struttura e purezza. Il rendimento complessivo del processo si stima essere attorno al 4%.

I parametri influenzanti la forma e la granulometria delle polveri sono numerosi, se ne riassume di seguito l'effetto.

Particelle fine sono favorite da:

- Bassa viscosità e tensione superficiale del metallo;
- Metallo surriscaldato;
- Basse portate di metallo;
- Alta pressione, velocità e viscosità del fluido atomizzante;
- Getti di fluido corti;
- Angoli del getto ottimali.

La sfericità delle particelle è favorita da:

- Alta temperatura e tensione superficiale del metallo;
- Intervallo di solidificazione della lega stretto;
- Bassa velocità dei getti di atomizzazione;
- Lunghe distanze di volo della particella.

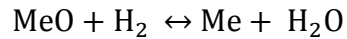
La polvere bagnata raccolta dal fondo della camera viene successivamente essiccata, separata magneticamente dalla scoria e vagliata. A questo punto la polvere risulta ossidata in superficie e può risultare fortemente temprata e dura. Segue quindi un trattamento termico di ricottura in forni a nastro con atmosfera riducente composta da idrogeno o ammoniaca dissociata. In forno il materiale può parzialmente sinterizzare, per questo si predispone una fase di macinazione. Infine la polvere viene setacciata mediante setacci vibranti o cicloni per essere selezionata con una granulometria attinente alla specifica del prodotto.

Le polveri atomizzate ad acqua che sono state usate nella campagna sperimentale sono il Fersint 180/2.6, la polvere di ferro Pometon a bassa densità ed il rame W150.

1.3.2 Metodi chimici. Produzione di ferro spugna.

Questa classe di processi produttivi annovera molte tecniche. Di ciascuna se ne descrive brevemente il principio, dettagliando maggiormente il processo di produzione del ferro spugna.

Riduzione chimica di ossidi. Consiste nel ridurre un ossido del metallo desiderato con un flusso di un opportuno gas riducente come può essere l'idrogeno o il monossido di carbonio. Per l'idrogeno la reazione sarà:



Alte temperature, lunghi tempi di processo e alti flussi di gas riducente producono polveri grossolane con bassa superficie specifica e basso contenuto di ossigeno.

Viene operata vantaggiosamente in metalli con alto punto di fusione come il tungsteno o il molibdeno ma anche in metalli atomizzabili ad esempio il ferro e il rame per ottenere particelle di morfologia particolare. E' il caso delle polveri di ferro spugna, il cui processo produttivo ideato da Höganäs, leader mondiale nella produzione di polveri metalliche, viene raffigurato e descritto in Figura 1.4 [35].

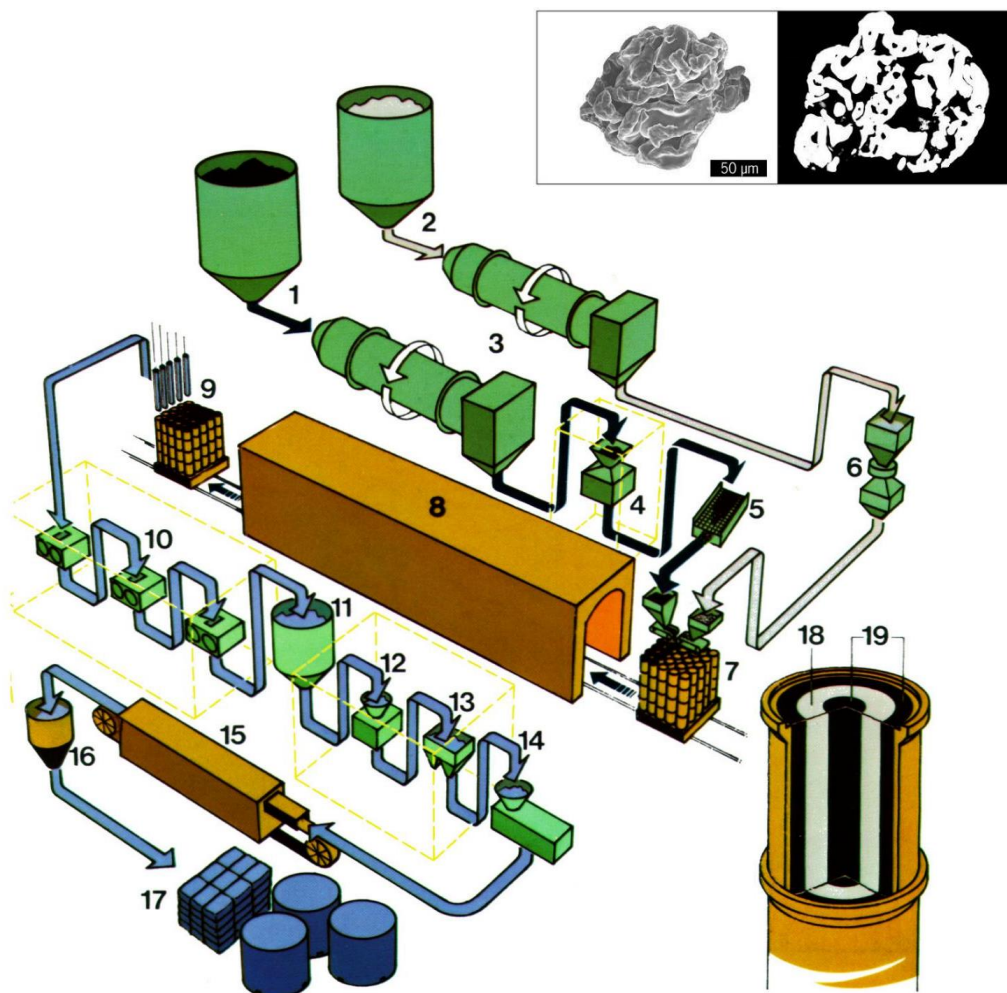


Figura 1.4. Schema del processo Höganäs di produzione del ferro spugna (in alto a destra).

Fonte: www.hoganas.com

Si descrivono in ordine sequenziale le fasi del processo.

- 1) Mix riducente composta da polvere di carbon coke e calcare.
- 2) Magnetite Fe_3O_4 ad elevata purezza da miniere del Nord della Svezia.
- 3) Essiccazione indipendente delle due materie prime in forni a tamburo.
- 4) Frantumazione della mix riducente agglomeratasi in essiccazione.
- 5) Vagliatura.
- 6) Separatore magnetico per arricchimento ulteriore del minerale.
- 7) Riempimento a strati concentrici di mix riducente (19) e minerale (18) in tubi ceramici.
- 8) Riduzione tramite CO (da combustione coke) in forni a tunnel, lunghi 260 m, a 1200°C .
Il coke viene gassificato ad alta temperatura: $2\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$
La magnetite viene ridotta per via indiretta: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$
L'anidride carbonica ad alta temperatura risulta instabile: $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$
- 9) Scarico dal forno dei tubi ceramici in SiC.
- 10) Frantumazione grossolana sotto i 3 mm.
- 11) Stoccaggio in silos.
- 12) Frantumazione fine.
- 13) Separazione magnetica.
- 14) Macinazione e setacciatura sotto i $150\ \mu\text{m}$.
- 15) Ricottura in forno a nastro a circa $800\text{-}900^\circ\text{C}$, in atmosfera riducente di H_2 .
- 16) Mescolatore di omogeneizzazione.
- 17) Imballaggio.

Le polveri di ferro spugna che sono state impiegate nel lavoro sperimentale qui trattato sono la NC 100.24 e la MH 80.23 prodotte col processo Höganäs sopra descritto.

Esistono altri metodi chimici.

Processo idrometallurgico. La riduzione avviene per insufflaggio di idrogeno in una soluzione acquosa di un sale metallico a circa 200°C nel caso del Ni.

Processo Kroll. Sarebbe riduttivo citarlo solo come metodo per produrre polveri di titanio perché in primis è il principale processo produttivo di titanio e zirconio. Da minerale, il TiO_2 viene carboclorurato a TiCl_4 per poi essere ridotto secondo $\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{Mg}(\text{l}) \leftrightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$.

Decomposizione di idruri o carbonili metallici. Nel primo caso il metallo di partenza in forma di trucioli viene trasformato in idruro per reazione con idrogeno ad alta temperatura. Questo risulta macinabile finemente per poi essere decomposto in metallo in una camera a vuoto, sempre ad alta temperatura. In questo modo si produce uranio in polvere.

I carbonili sono composti liquidi ottenuti per reazione del metallo con CO ad alta pressione e temperatura attorno i 200 °C. La decomposizione a metallo viene effettuata poi riscaldando i vapori di metallocarbonile a pressione ambiente. In questo modo si producono polveri di ferro sotto i 10 µm.

Metodo elettrolitico. La polvere di metallo si forma per riduzione di un sale del metallo in soluzione acquosa o di un sale fuso.

La cella elettrolitica si compone di un generatore di corrente continua, di un catodo (-) dove viene a ridursi il catione metallico del sale della soluzione elettrolitica, un anodo (+) ad alta purezza che si consuma, rifornendo il bagno di cationi del metallo desiderato. Il deposito metallico al catodo viene poi essiccato, ricotto, ridotto e mulinato.

Riduzioni polverose vengono favorite da alte densità di corrente, basse concentrazioni di sale del metallo, basse temperature, aggiunta di colloidi e acidi, alte viscosità dell'elettrolita e bassa agitazione/convezione del bagno.

La tecnica consente l'ottenimento di polveri estremamente pure, tipicamente di rame, con morfologia dendritica ad alta superficie specifica.

Il rame LT12F che sarà usato è prodotto con questa tecnica.

1.3.3 *Metodi meccanici*

Consistono nella comminazione (polverizzazione) del metallo attraverso abrasione, impatto o schiacciamento contro dei corpi macinanti. Un tipico dispositivo per la macinazione di polveri metalliche è il mulino a palle, costituito da un cilindro rotante ad asse orizzontale riempito per circa il 40-50% del volume da sfere di acciaio assieme al materiale da macinare. La velocità di rotazione ideale è tale da sollevare i corpi macinanti e farli ricadere, liberi dalla forza centrifuga, sul letto di materiale in macinazione.

Questi metodi, al contrario della tecnologia delle polveri ceramiche, trovano un impiego limitato con i metalli in quanto materiali tipicamente duttili piuttosto che fragili. Vengono impiegati invece con ferroleghie o composti intermetallici ma il rendimento rimane sempre inferiore all'1%.

1.4 Processo produttivo di componenti sinterizzati

A partire dalle polveri, un tipico processo di formatura tramite MP si articola tipicamente secondo la sequenza schematizzata in Figura 1.5. Le fasi sono:

- 1) Miscelazione
- 2) Compattazione
- 3) Sinterizzazione
- 4) Operazioni secondarie (opzionale)

Per ciascuna se ne fornisce una breve descrizione.

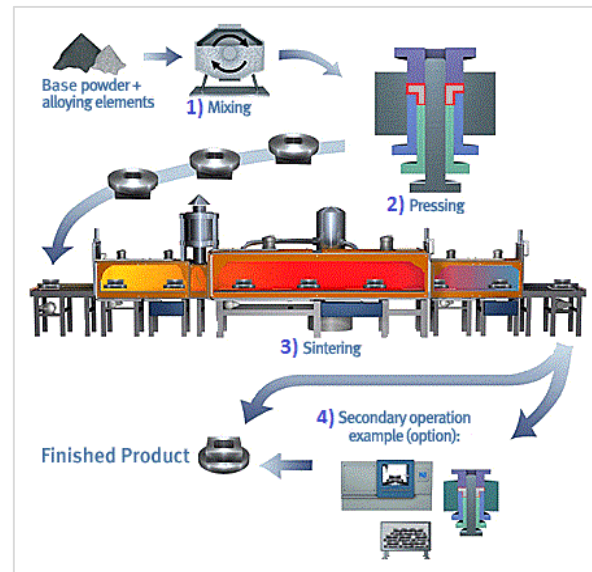


Figura 1.5. Processo di formatura di prodotti MP.
Fonte: GKN [36].

1.4.1 Miscelazione

Il materiale sotto forma di polvere da cui si parte per ottenere il sinterizzato consiste sempre in una miscela di componenti come il metallo base, gli elementi alliganti, ad esempio la grafite, ed alcuni additivi di processo. In quest'ottica la miscelazione assolve diversi compiti.

Il primo consiste nell'assicurare l'uniformità composizionale del lotto di polvere che andrà a produrre un certo quantitativo di componenti sinterizzati. Senza la miscelazione si avrebbe una composizione variabile che renderebbe i pezzi prodotti diversi fra loro.

Anche se si usasse un singolo costituente la polvere non miscelata sarebbe disomogenea al suo interno, in termini di granulometria e forma delle particelle costituenti. Il componente da formare presenterebbe quindi delle disomogeneità interne insite nella polvere che andrebbero a sommarsi ad altre disuniformità derivanti successivamente dalla compattazione e sinterizzazione.

Tranne in alcune applicazioni elettriche, la miscela per la fabbricazione di componenti in MP include sempre degli additivi. Tra essi il più importante è il *lubrificante* il cui scopo primario è di abbassare l'attrito tra polvere in compattazione e stampo di pressatura, dispositivo costoso del quale è necessario massimizzare la vita utile. Una seconda funzione consiste nell'aumentare la scorrevolezza della polvere, parametro importante per i tempi di riempimento dello stampo. I lubrificanti possono essere ad esempio stearato di zinco, acido stearico o altre cere in frazioni solitamente inferiori all'1%.

La miscelazione dev'essere condotta in tempi e modi congrui ad evitare fenomeni di deterioramento e inquinamento delle polveri. Un'eccessiva miscelazione porterebbe modificazioni alla forma e allo stato di incrudimento delle particelle comportando un peggioramento del comportamento alla compattazione del materiale.

I miscelatori normalmente impiegati sono delle camere di varie forme che ruotano in modo da mescolare la polvere evitando la segregazione dei costituenti a densità più alta o granulometria maggiore. Un tipico miscelatore a Y è mostrato in Figura 1.6.



Figura 1.6. Miscelatore a Y.
Fonte: www.erweka.com

1.4.2 Compattazione

Per compattazione o pressatura si intende il conferimento alle polveri metalliche della forma del prodotto e della resistenza meccanica necessaria alla manipolazione del materiale prima di essere sinterizzato.

Il materiale pressato, detto verde o compatto, possiede la forma finale del prodotto MP sebbene le dimensioni di progetto non siano ancora raggiunte. Inoltre grazie a questo processo che normalmente viene condotto a temperatura ambiente, la polvere raggiunge una soglia di coesione tale da garantire una sufficiente *resistenza al verde* nelle fasi di estrazione dallo stampo e trasporto al forno di sinterizzazione.

Di seguito viene rappresentata una tipica sequenza di compattazione di polveri metalliche.

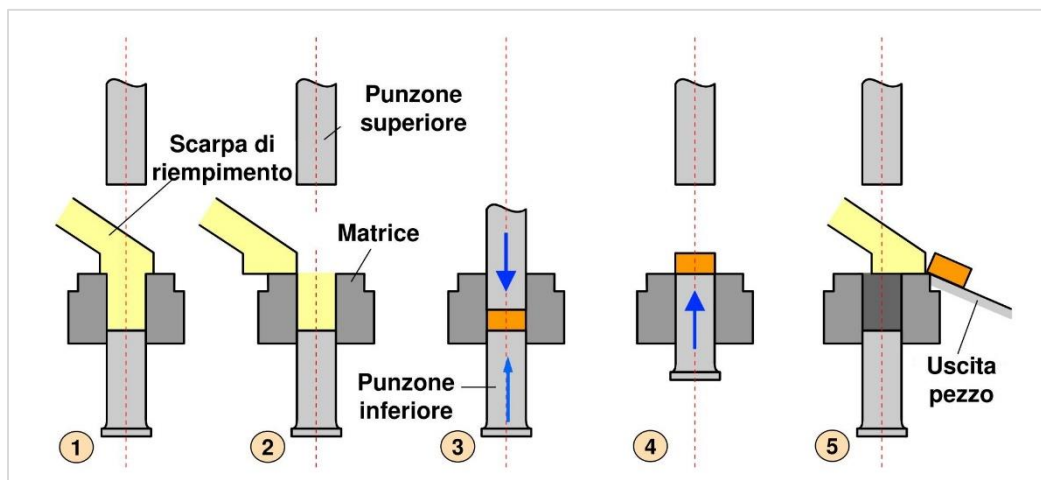


Figura 1.7. Sequenza di compattazione di polveri metalliche. Fonte: GKN [36].

Con il riempimento si va a trasferire la polvere miscelata nello stampo di forma desiderata. Il riempimento ideale dovrebbe essere rapido e portare ad un accumulo di polvere omogeneo. Da qui si comprende l'importanza della scorrevolezza di una polvere lubrificata. Il quantitativo di materiale necessario per produrre un componente in uno stampo assiale, ovvero il cui volume risulta dalla traslazione del punzone lungo il suo asse, è determinato dall'altezza voluta del verde moltiplicata per il rapporto di compressione della polvere [5].

$$\text{Altezza polvere caricata} = \text{Altezza verde} \times \frac{\text{Densità del verde}}{\text{Densità apparente}}$$

Il denominatore indica la massa volumica della polvere libera, non compattata.

I “sinterizzatori” preferiscono polveri con densità apparente alta in quanto consentono minori corse dei punzoni degli stampi, con il risultato di abbassare la loro usura, i consumi e i tempi di movimentazione dei macchinari di pressatura.

La fase di compattazione (3 in Figura 1.7) consiste nell'aumentare la densità delle polveri fino a tendere alla densità del materiale massivo, privo di porosità.

Una descrizione del processo di densificazione delle polveri può essere data analizzando in sequenza i seguenti meccanismi.

- 1) Addensamento della polvere mediante la *ridistribuzione delle particelle* nello spazio, con passaggio ad una configurazione relativamente più densa.
- 2) Fine dell'addensamento derivante dalla ridistribuzione delle particelle e *deformazione elastica* progressivamente crescente fino a *deformazione plastica localizzata*. A questo punto non si ha coesione tra le particelle, e la massa di polvere ritorna allo stato incoerente se tolta dallo stampo.
- 3) Addensamento della polvere mediante *deformazione plastica diffusa* delle particelle metalliche. Queste si aggrovigliano e si compenetrano fra di loro mediante le loro asperità e cavità iniziando ad aderire incastrandosi reciprocamente. Il cedimento plastico diffuso dà luogo ad un incrudimento altrettanto diffuso e la velocità di addensamento inizia a diminuire. L'estendersi delle “isole” di incrudimento comporta un aumento delle pressioni richieste per un ulteriore addensamento. Il raggiungimento di una resistenza minima su un volume limitato si denota col termine *coesione*.
- 4) Addensamento della polvere mediante la *deformazione plastica estesa* a tutta la massa delle particelle metalliche. L'incrudimento aumenta sempre più causando una notevole e sempre maggiore resistenza all'ulteriore addensamento. In questa fase il materiale acquista *coerenza* in tutto il volume, risultando sufficientemente resistente.

Le particelle del verde sono quindi tenute assieme dal concatenamento tra le loro asperità superficiali e dalla formazione di microsaldature a freddo in seguito alle alte pressioni.

L'aggiunta di lubrificanti, indispensabile per ridurre l'attrito, ha un effetto di riduzione della densità teorica della polvere. Infatti, nel processo di compattazione, parte del lubrificante aggiunto viene costretto a passare fra stampo e parete dove assolve la sua funzione e parte rimane intrappolato all'interno dei pori chiusi opponendosi al processo di densificazione.

Al termine della compattazione il verde si trova costretto nello stampo, esercitando sulle sue pareti uno sforzo radiale di natura elastica. Questo si traduce in un forte attrito radente statico che bisognerà vincere se si vuole estrarre il verde dalla matrice.

All'inizio della fase di estrazione (4 in Figura 1.7) sia il coefficiente di attrito, sia la pressione di estrazione hanno il valore massimo in quanto tutta la superficie laterale del compatto agisce sullo stampo. Quando il compatto inizia ad uscire dallo stampo si espande elasticamente mentre la parte ancora dentro alla matrice rimane compressa dallo sforzo radiale. La deformazione finale del pezzo estratto rispetto alle dimensioni dello stampo si chiama *spring-back* o *ritorno elastico* o *respiro* e si calcola prendendo come riferimento la dimensione prevalente della sezione di pianta del pezzo.

$$Spring\ Back = \frac{d_{verde} - d_{stampo}}{d_{stampo}}$$

Questa espansione andrà in parte a compensare il ritiro dovuto alla sinterizzazione, tuttavia se troppo alta può portare a cricche orizzontali nel verde in estrazione dallo stampo.

Le presse impiegate in questo contesto di ricerca sono state di tipo meccanico e idraulico di portata fino a 40 ton. I sistemi di pressatura impiegati sono di tipo monoassiale, con punzone superiore e inferiore entrambi liberi di assecondare la compressione della polvere entro la matrice. Questa configurazione dello stampo è detta a *doppia azione* (o doppio effetto) e permette una maggiore uniformità della densità nel volume del compatto. Come si vede da Figura 1.8, il piano mediano del provino risulta essere la sezione a minima densificazione. In un sistema di compattazione a singolo punzone mobile si parla invece di pressatura a *singolo effetto*, la quale presenta maggiori gradienti di densità che si riflettono in ritiri e distorsioni più accentuate dopo sinterizzazione. Il piano a minima densificazione si nota essere la sezione più lontana dal punzone.

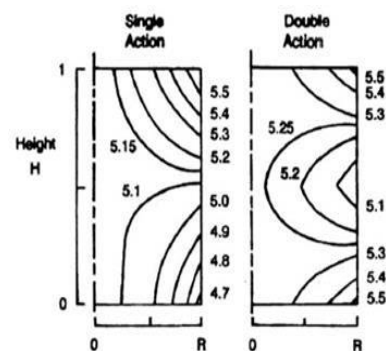


Figura 1.8. Linee iso-densità in provini pressati a singola o doppia azione. Fonte: [37].

1.4.3 Sinterizzazione

La sinterizzazione è il processo mediante il quale un aggregato di particelle debolmente legate, come nel caso del verde, si trasforma in un solido resistente e denso. Questo processo consiste in un trattamento termico a temperatura inferiore a quella di fusione del componente base, durante il quale si verificano trasporti di materia che portano le particelle a divenire una fase continua. La “forza motrice” che permette la giunzione delle particelle consta di tre contributi.

- Diminuzione della superficie totale e dell’energia superficiale ad essa associata.
- Sostituzione dell’interfaccia particella/poro con l’interfaccia meno energetica particella/particella.
- Diffusione di materia per annullare gradienti di concentrazione composizionale e di difetti reticolari.

I flussi di materia si esplicano secondo sei modalità riassunte in Figura 1.9 [3].

- 1) Sublimazione e condensazione.
- 2) Diffusione da superficie attraverso il reticolo cristallino.
- 3) Diffusione attraverso superficie della particella.
- 4) Diffusione attraverso bordi grano.
- 5) Diffusione da bordi grano attraverso il reticolo.
- 6) Moto di dislocazioni (deformazione plastica).

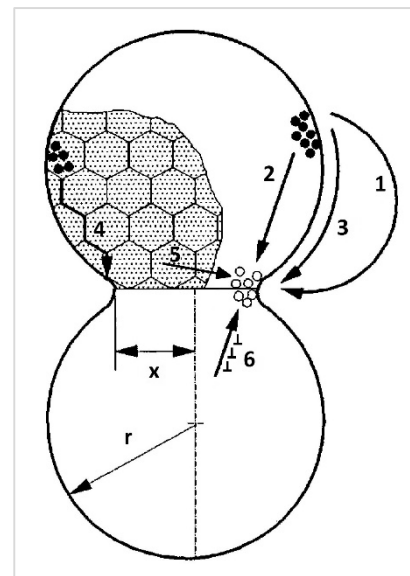


Figura 1.9. Trasporto di materia in sinterizzazione.

I meccanismi 1, 2 e 3 non avvicinano i baricentri delle particelle e non riducono la porosità ma soltanto ingrossano il collo di giunzione, rinforzando il legame interparticellare. I meccanismi 4, 5 e 6 comportano invece trasporto di materia all’interno delle particelle, avvicinandole e riducendo la porosità.

I coefficienti di diffusione attraverso superficie, bordo grano e reticolo sono in quest’ordine decrescenti, almeno con un ordine di grandezza di differenza.

La sinterizzazione si può dividere in tre stadi principali.

Nel primo le particelle di polvere aumentano la superficie di contatto con conseguente arrotondamento dei pori. L’aggregato comincia a densificare per effetto della diminuzione della porosità e dell’avvicinamento dei grani di polvere. In questa maniera si verifica un ritiro del pezzo.

Nel secondo stadio le polveri cominciano a non essere più distinguibili e si possono avere dei fenomeni di accrescimento del grano. La morfologia dei pori diventa liscia e cominciano a integrarsi con le particelle. Quando la velocità di crescita della particella è particolarmente elevata, cioè quando la temperatura di sinterizzazione è alta, il poro tende a staccarsi e rimanere isolato, dando così il via alla formazione di porosità chiusa.

Nel terzo stadio, infine, i vuoti nel sinterizzato diventano isolati e tendono ad ingrossare a scapito di quelli più piccoli. Questo pregiudica la possibilità di ottenere densificazione completa anche per tempi di sinterizzazione estremamente lunghi.

Tutti i fenomeni finora descritti prevedono meccanismi che coinvolgono il materiale in fase solida (*Solid Phase Sintering*).

A causa però della presenza di polveri metalliche che possono fondere a temperatura inferiore a quella di sinterizzazione, si può avere la sinterizzazione in fase liquida (*Liquid Phase Sintering*). Il vantaggio di questa tecnica risiede nel forte incremento della velocità di sinterizzazione e nella maggiore chiusura della porosità.

La sinterizzazione in fase liquida può essere *permanente* o *temporanea* [38].

La *permanent LPS* si impiega negli acciai rapidi, nel “metallo duro” e nei bronzi sfruttando l’effetto legante del costituente che liquefa durante l’intero processo (ramo sinistro di Figura 1.10). Si articola in tre fasi.

- 1) *Fusione e riarrangiamento*, in cui la fase liquida permea per capillarità nella polvere base permettendo la risistemazione delle particelle in configurazione più compatta.
- 2) *Soluzione e riprecipitazione*, simile alla diffusione di tipo 3) in questo caso avviene però attraverso la fase liquida formatasi che può anche dissolvere interamente alcuni piccoli grani di materiale base (Ostwald ripening).
- 3) *Densificazione allo stato solido*, simile alla SPS vista sopra. La fase liquida si accumula nei pori riducendoli ulteriormente.

La *temporary LPS* (ramo destro di Figura 1.10) vede la fase liquida scomparire andando in lega nel metallo base.

Se il verde contenesse solo una polvere, ad esempio ferro,

il risultato della sinterizzazione sarebbe un certo ritiro volumetrico del prodotto. In presenza di

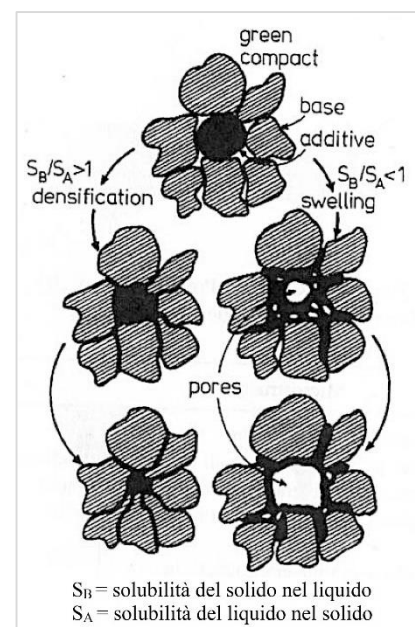


Figura 1.10. LPS permanente (sinistra) e LPS temporanea (destra). Fonte: “Ceramic process and sintering”. Rahaman. 2003.

fase liquida anche debolmente solubile nel ferro, com'è il caso del rame, si verificano rigonfiamenti che compensano la contrazione del sinterizzato. Questo fenomeno è chiamato *copper swelling* e verrà approfondito nel Capitolo 3.

I forni per sinterizzazione sono principalmente distinti in discontinui (batch) o continui.

Nel laboratorio di R&S presso Pometon è stato utilizzato un forno continuo a nastro, chiamato Fibex 2, riscaldato tramite resistenze elettriche. L'impianto, schematizzato in Figura 1.11 è lungo 5 metri e viene attraversato da un nastro che movimenta, da sinistra verso destra, i provini da sinterizzare. In verso contrario fluisce l'atmosfera risultante dall'unione di vari flussi di gas

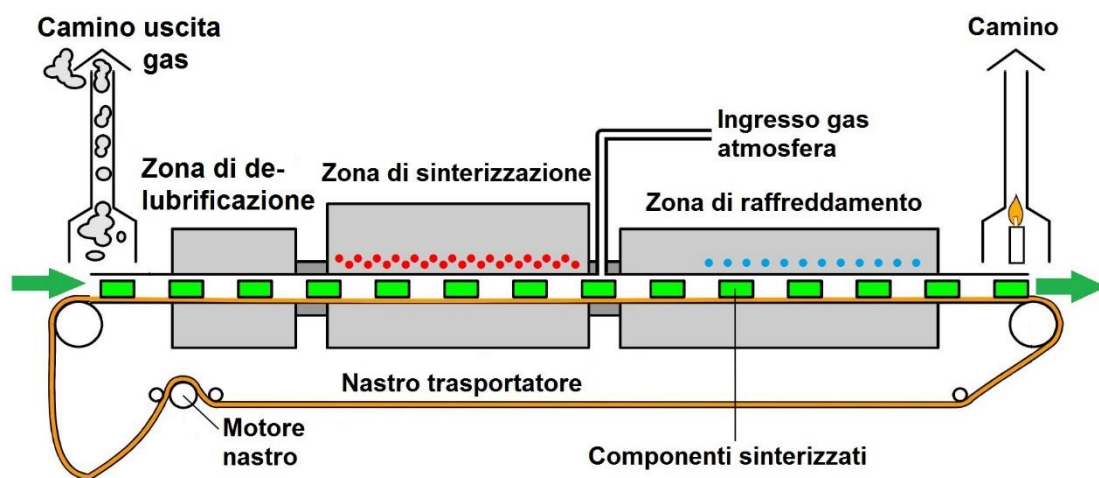


Figura 1.11. Forno di sinterizzazione a nastro.

a seconda delle reazioni chimiche che si desiderano indurre nel materiale. Costituenti tipici sono N_2 , H_2 , CH_4 o ENDOGAS (contenente CO e CO_2) e possono dare un'atmosfera riducente, neutra, carburante o decarburante. Può essere inoltre impostata la temperatura in sei punti del forno e la velocità del nastro che determina il tempo di permanenza del materiale pressato nelle varie sezioni dell'impianto indicate in Figura 1.11 e descritte sotto.

- *Zona di delubrificazione.* Qui, tra 250 °C e 700 °C, ha luogo la rimozione del lubrificante tramite decomposizione termica. E' importante che il lubrificante sia rimosso prima che sia raggiunta la temperatura di sinterizzazione.
- *Zona di sinterizzazione.* Un primo tratto è dedicato al riscaldamento del materiale, segue poi la zona calda in cui i componenti permangono alla temperatura di sinterizzazione.
- *Zona di raffreddamento.* Si compone di una prima zona di raffreddamento lento che si può ritenere una continuazione della zona calda e di un successivo tratto raffreddato mediante scambiatori ad acqua nelle pareti del canale.

1.4.4 Operazioni secondarie

Al termine della sinterizzazione il componente MP può essere sottoposto a uno o più trattamenti aggiuntivi come: calibratura e coniatura, burattatura, infiltrazione, impregnazione, trattamenti galvanici, peen plating, lavorazione per asportazione di truciolo e trattamenti termici. Se ne descrivono alcuni, di maggiore interesse in questo lavoro sperimentale.

La *calibratura* viene effettuata comprimendo il componente in uno stampo tramite alte pressioni. Le funzioni sono di:

- raggiungere le tolleranze dimensionali previste da progetto;
- diminuire la rugosità superficiale (Figura 1.12), con evidenti vantaggi tribologici;
- aumentare sensibilmente ($< 5\%$) la densità del sinterizzato.

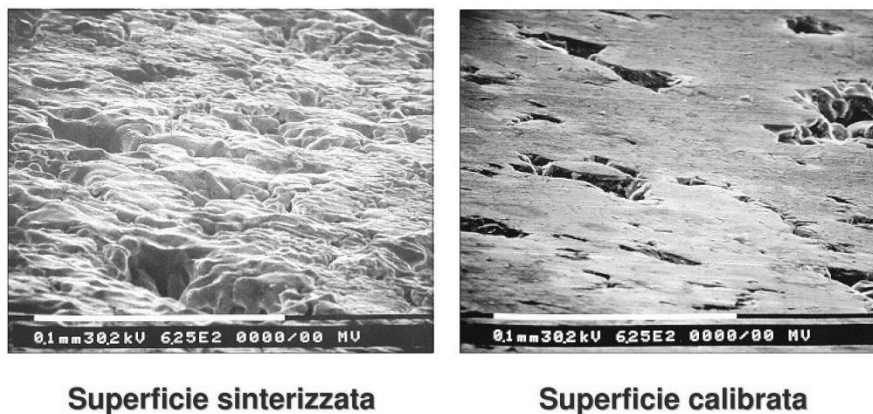


Figura 1.12. Effetto della calibratura sulla finitura superficiale. Fonte: GKN [36].

Il processo di calibratura dev'essere eseguito interponendo un lubrificante tra superficie del pezzo e dello stampo, innanzitutto per limitare l'usura per abrasione di quest'ultimo ma anche per diminuire la potenza necessaria alla pressa e per ottenere i migliori risultati di finitura superficiale.

Esiste un certo interesse da parte di chi effettua calibratura su componenti MP nel cercare di sfruttare la composizione del materiale per assolvere, almeno in parte, la funzione del lubrificante. A questo riguardo si esaminerà la possibilità di ottenere componenti a base Fe-C-Cu con grafite libera a scopo lubrificante oltre che alligante.

Si cita inoltre il trattamento di *impregnazione* con olio che sfrutta la porosità residua interconnessa di sinterizzati a bassa densità. Con questa tecnica l'accumulo di un lubrificante liquido all'interno del materiale sinterizzato ne conferisce proprietà autolubrificanti, vantaggiosamente sfruttate in boccole per sedi di alberi rotanti e anelli di cuscinetti.

1.4.5 Tecniche di alligazione

Raramente in MP il prodotto finito è un metallo puro. Si impiegano normalmente elementi alliganti per ottenere leghe dure, resistenti e trattabili termicamente. Nel campo degli acciai l'alligante principale è il carbonio che in MP viene aggiunto essenzialmente come grafite. Tutti gli altri elementi possono essere addizionati tramite varie metodologie, riassunte in Figura 1.13.

La *polvere premiscelata* (*admixed o premix*) è costituita da un metallo base mescolato con tutti gli alliganti e additivi necessari. I vantaggi di questa tecnica sono la facilità di preparazione, la libertà di composizione anche fuori equilibrio, l'ottima comprimibilità della polvere e una minore usura degli stampi. I lati negativi risiedono nella disomogeneità composizionale dovuta a diffusione incompleta, segregazione delle polveri o perdita di componenti per spolverio.

La polvere *prealligata* (*prealloyed*) è tipicamente una lega atomizzata tal quale. Con questa modalità

si rinuncia ai vantaggi delle polveri premiscelate ma si garantisce l'uniformità composizionale che in alcune situazioni è imprescindibile. Ne sono un esempio gli acciai inossidabili dove il tenore di cromo passivante deve essere uniformemente sopra il 13%.

La polvere *parzialmente legata* (*diffusion bonded*, abbreviato *DB*) viene prodotta miscelando le componenti alla polvere base e sottoponendo un letto di questa polvere ad un trattamento termico di diffusione in atmosfera inerte a meno di 1000 °C. Il risultato è quello di una leggera sinterizzazione nella quale le polveri risultano saldate tra loro mantenendo la propria identità.

La polvere dopo questo trattamento risulta rappresa e viene disgregata attraverso uno o più passaggi di mulinatura, che la riportano alla densità apparente desiderata.

Questa tecnica mira a combinare i vantaggi delle polveri prealligate e premiscelate.

Non è infrequente trovare situazioni ibride come ad esempio il caso che tratteremo di ferro con rame *diffusion bonded* e successivamente miscelato con grafite e lubrificante.

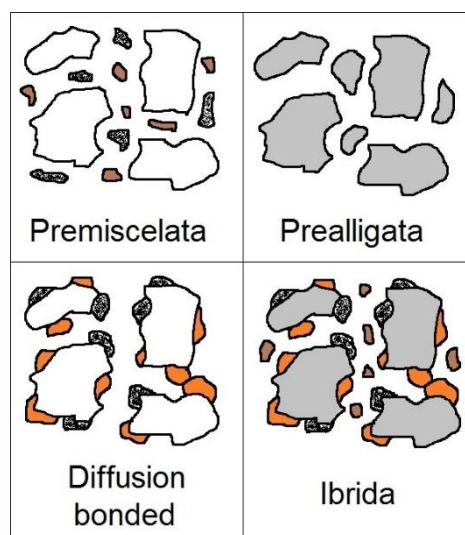


Figura 1.13. Tecniche di alligazione.

Capitolo 2

Tecniche di caratterizzazione e metodi statistici

Questo capitolo si articola su due paragrafi. Nel primo verranno descritte le principali proprietà fisiche e metallurgiche delle polveri, delle miscele, del materiale compattato e sinterizzato. Per ciascuna ne sarà descritta la tecnica di caratterizzazione con il relativo principio di funzionamento. Nel secondo paragrafo si tratterà in maniera esaustiva della progettazione degli esperimenti e del metodo statistico ANOVA di analisi dei risultati sperimentali.

2.1 Tecniche sperimentali di caratterizzazione

A seguire, in ciascun sottoparagrafo, si tratterà delle principali proprietà misurabili delle polveri, miscele e materiali formati in uso nella MP. Verrà data una breve descrizione della strumentazione di misura con riferimento alle normative vigenti.

2.1.1 Massa volumica apparente e scorrevolezza delle polveri

La *massa volumica apparente*, detta anche *densità apparente*¹, è definita come il rapporto tra massa della polvere e volume da essa occupato nello stato non compattato.

La sua determinazione è effettuata nel rispetto della normativa ISO 3923-1 del 2008 [22]. Tale normativa prevede l'impiego di un flussimetro di Hall e di un bicchiere cilindrico di geometria e volume definiti, vedasi Figura 2.1. Il dispositivo dev'essere periodicamente tarato nei parametri dimensionali e nella rugosità del cono di scarico.

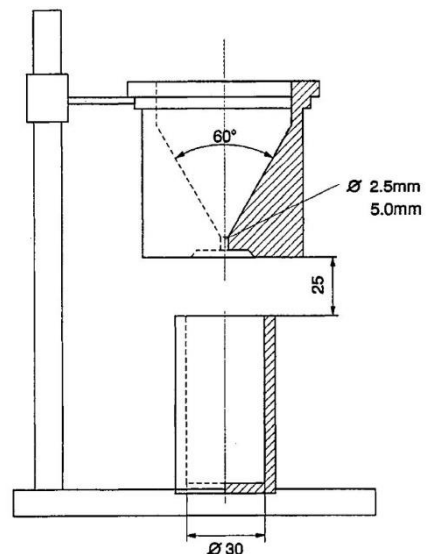


Figura 2.1. Flussimetro di Hall.

¹ Abbreviata D.A.

La procedura prescrive il riempimento, senza urti o vibrazioni, del cono del flussimetro con un quantitativo congruo di polvere, solitamente 100 g, che scende nel bicchierino per gravità attraverso un foro calibrato. La polvere che trabocca viene livellata a filo del bordo del cilindro e ne viene pesato il contenuto tramite una bilancia. Il volume del bicchierino è noto, 25 cm³. La densità apparente viene calcolata in [g/cm³] con arrotondamento al centesimo (0.01 g/cm³).

La scorrevolezza di una polvere non pressata definisce la capacità della stessa di fluire liberamente attraverso un orifizio. Con questa proprietà si ha un'indicazione della facilità con la quale la polvere si distribuirà nello stampo di compattazione.

Per questa misurazione si fa riferimento alla normativa ISO 4490 del 2014 [23], la quale prescrive di usare lo stesso flussimetro di Hall per la densità apparente. Di fatto le due prove avvengono in contemporanea ovvero si cronometra il tempo che ci impiegano 100 g di polvere a scorrere attraverso il flussimetro con foro di 2.5 o 5 mm. La normativa tuttavia definisce la scorrevolezza come il tempo per fluire di 50 g di polvere. Risulterà quindi:

$$\text{scorrevolezza} = t_{50} = t_{100} / 2 \text{ [s]}$$

Il valore viene arrotondato a 0,5 s.

2.1.2 Distribuzione granulometrica

La caratterizzazione granulometrica di una polvere è un parametro molto importante in MP, per questo motivo si fa uso di tecniche atte a quantificare la distribuzione dimensionale delle particelle. Nell'ambito di questo lavoro le metodologie impiegate sono state due.

- Setacciatura
- Granulometria a diffrazione laser

La *setacciatura* viene eseguita secondo quanto prescritto dalla normativa ISO 4497:1983 [24]. Si fa uso di una serie di setacci calibrati, ciascuno contraddistinto da un numero di maglie per pollice lineare, detto *mesh*. Questi vengono impilati in maniera ordinata, dal più grossolano in alto al più fino in basso, sopra un fondo di raccolta delle particelle più fini. Si pesano 100 g di polvere miscelata che viene versata sul setaccio in alto ed il tutto viene posizionato in una macchina vibrante detta Rotap operante per circa 15 minuti. Al termine si preleva un setaccio per volta e si pesa, per ciascuno, la polvere trattenuta. I pesi parziali di queste polveri possono essere rappresentati in un istogramma detto *distribuzione granulometrica frazionaria*. Si veda Figura 2.2.

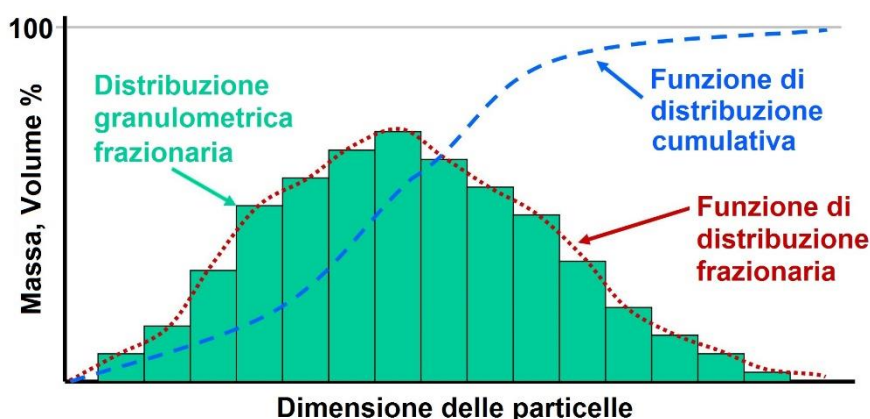


Figura 2.2. Distribuzioni granulometriche di polveri.

La tecnica della *granulometria a diffrazione laser* consente la caratterizzazione dimensionale di particelle tra 0.01 e 3500 μm , su campioni di pochi grammi ed in tempi rapidi.

Essa si basa sul principio che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della dimensione delle particelle, l'angolo osservato di scattering (diffusione) aumenta in maniera logaritmica.

L'intensità di scattering dipende anch'essa dalle dimensioni delle particelle e diminuisce, con una buona approssimazione, in relazione alla superficie della sezione trasversale della particella. Semplificando, particelle grandi diffondono la luce con angoli stretti ed alta intensità, mentre le particelle piccole con angoli più ampi e bassa intensità.

La misura primaria per un sistema di diffrazione laser è la cattura di tutta la luce diffusa dalle particelle che si stanno analizzando.

Un tipico sistema, schematizzato in Figura 2.3, è costituito da:

- Un laser, per fornire una fonte di luce con lunghezza d'onda fissa, coerente ed intensa. Oltre al laser rosso, può esserne impiegato anche uno blu che aumenta la sensibilità dello strumento con particelle inferiori ai 2 μm .

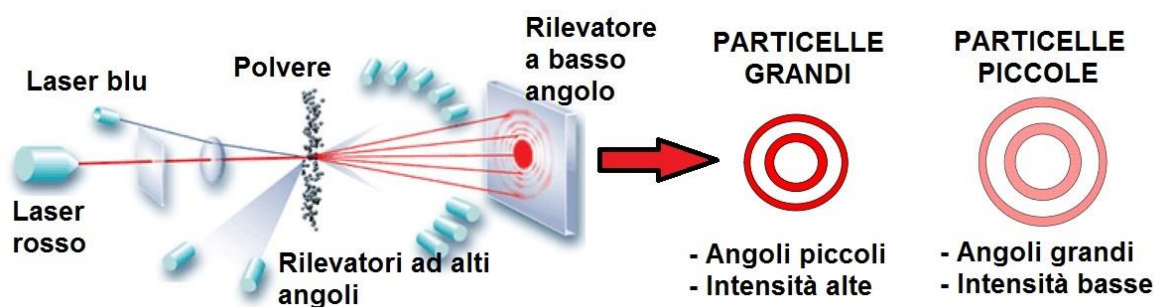


Figura 2.3. Schema di funzionamento del granulometro a diffrazione laser.

- Un sistema di esposizione del campione per garantire che la polvere passi attraverso il raggio laser con un flusso omogeneo di particelle in uno stato di dispersione noto e riproducibile.
- Una serie di rivelatori che sono utilizzati per misurare il “pattern” di luce ottenuto in una vasta gamma di angoli.

Il campo granulometrico accessibile durante la misura è correlato direttamente alla gamma di angoli di scattering misurabili. Gli strumenti moderni sono in grado di effettuare misure da circa 0.02° fino a 135° . La sensibilità ottimale viene ottenuta utilizzando un rivelatore logaritmico, in cui i rivelatori sono raggruppati in modo ravvicinato a piccoli angoli e più distanziati ad angoli ampi.

Nella granulometria a diffrazione laser, le distribuzioni granulometriche sono calcolate confrontando lo scattering di un campione con un modello ottico appropriato ed usando un processo di inversione matematica. Tradizionalmente vengono utilizzati due diversi modelli: la teoria di Mie e l'approssimazione di Fraunhofer.

La teoria di Mie fornisce una soluzione rigorosa per il calcolo delle distribuzioni granulometriche dai dati di scattering della luce e si basa sulle equazioni di Maxwell dei campi elettromagnetici. Si prevede l'intensità di scattering per tutte le particelle, piccole o grandi.

L'approssimazione di Fraunhofer veniva soprattutto usata in strumenti di vecchia generazione, soprattutto perché è più semplice da calcolare e non richiede la conoscenza di proprietà ottiche del campione. Questo modello risulta accettabile per particelle di grandi dimensioni (oltre i $50\ \mu\text{m}$), ma introduce errori crescenti via via che si misurano particelle più piccole [39][25].

Il granulometro può operare a secco, disperdendo la polvere tramite un flusso d'aria, o a umido impiegando una camera a pareti di vetro attraversata da una dispersione acquosa della polvere. La scelta dipende dalle dimensioni delle particelle e dall'attitudine alla coalescenza. Particelle grossolane sono tipicamente analizzate a secco. Al contrario se la curva prevede frazioni rilevanti di polvere con diametri nell'intorno di $1\ \mu\text{m}$ è inevitabile la formazione di aggregati e, quindi, la necessità di passare all'umido.

Il risultato di una granulometria a diffrazione laser è la curva granulometrica. Essa consiste in una funzione di distribuzione, cumulativa o frazionaria, riportante in ordinata la percentuale volumetrica di polvere ed in ascissa (su scala logaritmica) la dimensione delle particelle in termini di diametro della sfera equivalente sul volume.

In quest'ambito si parla di D_{v10} , D_{v50} (mediana) e D_{v90} come la dimensione granulometrica al di sotto della quale la distribuzione cumulativa comprende il 10, 50 o 90% del volume di polvere esaminata. L'ampiezza della distribuzione granulometrica si calcola come:

$$span = \frac{Dv90 - Dv10}{Dv50}$$

Si sottolinea che le distribuzioni granulometriche da diffrazione sono su base volumetrica. Risulta differente, per la medesima polvere, una distribuzione di numero o superficie delle particelle [40].

2.1.3 Comprimibilità e resistenza al verde (TRSV e Kv)

La *comprimibilità* quantifica la capacità di una polvere metallica di comprimersi sotto l'effetto di una pressione. Essa è espressa dalla densità di un provino compattato ad una certa pressione di compattazione. La misurazione viene eseguita secondo la normativa ISO 3927 [26], la quale prescrive di produrre tre provini parallelepipedi di dimensioni 30 x 12 x 6 mm ad una pressione di 600 MPa. Di questi verrà misurato il peso e le dimensioni tramite micrometro. Dal rapporto massa/volume si ricava la comprimibilità che viene espressa in $[g/cm^3]$ arrotondando a 0.01 g/cm^3 .

Per *resistenza al verde* si intende la resistenza meccanica di un componente dopo compattazione. Dev'essere sufficientemente alta da poter estrarre il componente dallo stampo e maneggiarlo prima della sinterizzazione.

Questa proprietà meccanica viene misurata con due tipologie diverse di provini: barrette rettangolari e boccole. La prima prova è indicata per componenti con stati tensionali riconducibili a flessione piana, mentre la seconda per condizioni di sollecitazione radiale come può avvenire in componenti anulari. Si parlerà quindi di:

- *Resistenza flessionale su tre punti*, detta TRSV (*Transverse Rupture Strength verde*);
- *Resistenza a schiacciamento radiale* indicata come Kv.

Per la misura della *resistenza flessionale su tre punti* si fa riferimento alla normativa ISO 3995 [27], la quale prevede la produzione di tre pressati parallelepipedi di dimensioni nominali 30 x 12 x 6 mm da sottoporre alla prova di resistenza in flessione su tre punti, Figura 2.4.

I campioni preventivamente misurati col micrometro sono sottoposti a flessione misurando la forza di rottura. La resistenza flessionale si calcolerà con la formula:

$$TRS = \frac{3}{2} \frac{F_{rott} \cdot D}{l \cdot s^2}$$

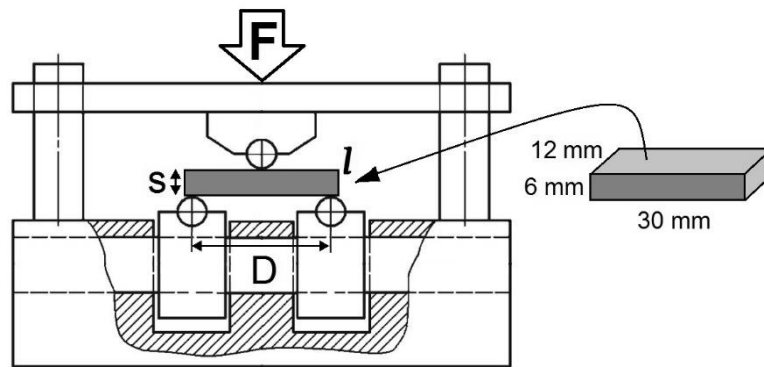


Figura 2.4. Prova di resistenza a flessione su tre punti.

dove “ F_{rott} ” è il valore della forza di rottura, “ D ” è la distanza tra gli appoggi inferiori, “ s ” è lo spessore della barretta e “ l ” la larghezza dello stesso. Il valore di TRS viene espresso in MPa (N/mm^2) ed approssimata al primo decimale.

La prova di *resistenza a schiacciamento radiale* viene effettuata come dettato dalla normativa ISO 2739 [28] che si applica sia per la resistenza meccanica di boccole al verde che sinterizzate. In questo lavoro sono state prodotte boccole di diametro esterno 20 mm, diametro interno 15 mm ed altezza 10 mm nominali. Queste dimensioni sono state misurate con il micrometro ed è stata eseguita la prova di rottura come rappresentato in Figura 2.5, rilevando la forza di rottura.

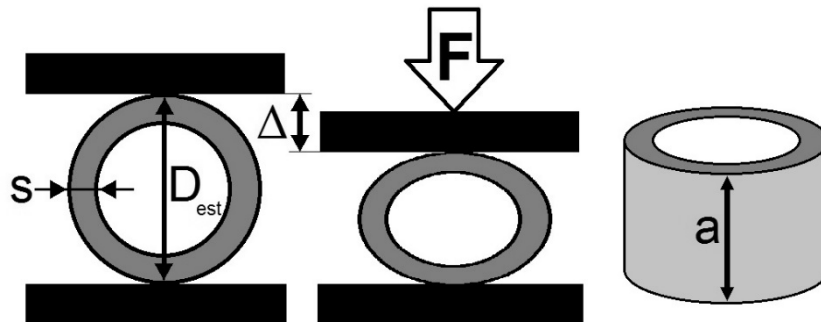


Figura 2.5. Prova di resistenza a schiacciamento radiale di boccole.

Il calcolo del K_v avviene con la formula seguente.

$$K_v = \frac{F_{rott}}{a \cdot s^2} \cdot (D_{est} - s)$$

dove “ F_{rott} ” è il valore della forza di rottura, “ a ” è l’altezza della boccia, “ s ” è lo spessore della parete e “ D_{est} ” è il diametro esterno della boccia. Il valore di K_v viene espresso in MPa (N/mm^2) ed approssimato a 0.1 MPa.

2.1.4 Resistenza, variazioni dimensionali, allungamento del sinterizzato

I provini di polvere compattata, barrette o boccole, dopo sinterizzazione vengono sottoposti a prove di resistenza meccanica analoghe al caso di materiale pressato. Dopo sinterizzazione si parlerà quindi di TRSs, ottenuto con prova di flessione a tre punti e Ks, ottenuto da schiacciamento radiale.

Nel primo caso la normativa di riferimento diviene la ISO 3325 [29], la quale prevede un apparato di prova identico a quello di Figura 2.4 e raccomanda di replicare la prova almeno con tre barrette. Il valore di TRSs si calcola con la stessa formula del verde e viene dato in MPa arrotondando all'unità.

Come già detto per il calcolo della resistenza allo schiacciamento radiale del sinterizzato si fa riferimento sempre alla normativa ISO 2739 [28]. Nel lavoro condotto, l'unica differenza rispetto alla resistenza al verde risiede nella geometria delle boccole che per sinterizzazione hanno diametro esterno 14 mm, diametro interno 9 mm e altezza sempre 10 mm.

Il valore di Ks si calcola con la medesima formula del verde e viene dato in MPa arrotondando all'unità.

La *variazione dimensionale*, abbreviata VD, definisce la dilatazione o il restringimento lineari che il materiale compattato subisce in seguito a sinterizzazione.

La sua importanza è cruciale per la realizzazione di componenti MP con forma e dimensioni attinenti al progetto meccanico.

Anche per questa proprietà si distingue il caso di provini parallelepipedi e boccole.

Nel primo caso la normativa di riferimento è la ISO 4492 del 2013 [30] per la quale è necessario produrre cinque barrette con dimensioni 30 x 12 x 6 mm, delle quali misurare la dimensione maggiore prima e dopo sinterizzazione. La variazione dimensionale può essere riferita sia alle dimensioni del provino compattato, sia a quelle dello stampo. Nel secondo caso, più usato, sarà:

$$VD_{sinter-stampo} = \frac{l_{sinter} - l_{stampo}}{l_{stampo}}$$

La differenza tra VD rispetto allo stampo e VD rispetto al compatto consiste nello spring-back.

La misura va espressa in percentuale.

Nel caso di boccole sinterizzate il metodo è analogo, con l'unica differenza che si rileva la variazione dimensionale sul diametro esterno.

$$VD_{sinter-stampo} = \frac{D_{sinter}^{est} - D_{stampo}^{est}}{D_{stampo}^{est}}$$

In concomitanza alla prova di resistenza allo schiacciamento radiale di boccole sinterizzate può essere misurato l'*allungamento*, un parametro che fornisce un'indicazione della duttilità del materiale ovvero della deformazione a rottura.

Facendo riferimento alla Figura 2.5, l'allungamento si calcola come:

$$A = \frac{\Delta}{D_{est}}$$

Anche questa quantità adimensionale dev'essere fornita in forma percentuale.

2.1.5 Durezza

La durezza può essere definita in vario modo secondo il contesto di applicazione della prova. In base alla definizione mineralogica, la durezza evidenzia la resistenza alla scalfittura, secondo la designazione fisico-meccanica specifica la resistenza alla deformazione elasto-plastica mentre, facendo riferimento alla caratterizzazione tecnologica, indica la resistenza alla penetrazione di un corpo duro.

Nel corso dell'esperienza di tirocinio sono state misurate durezze Brinell e microdurezze Vickers, rispettivamente normate da ISO 6506-1 del 2014 [31] e ISO 4516 del 2002 [32].

La *durezza Brinell*, HB, viene misurata sulla superficie levigata del provino sinterizzato, imprimendo un'impronta circolare attraverso un penetratore sferico di acciaio duro di diametro "D" e caricata con un carico prefissato "P" in kgf, si veda Figura 2.6. L'indentazione avviene a velocità controllata ed il carico insiste sull'impronta per 5 s circa. Questa viene proiettata a 70 ingrandimenti su uno schermo, e ne viene misurato il diametro "d" in mm reali (sul metallo).

La formula per calcolare la durezza Brinell è

$$HB_{2.5/187.5/5} = \frac{2P}{\pi D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

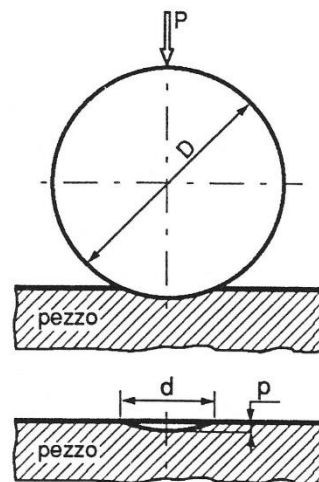


Figura 2.6. Geometria dell'impronta Brinell.

L'unità di misura è kgf/mm², tuttavia viene omessa. E' importante specificare le condizioni di prova con tre pedici riportanti il diametro della sfera in mm, il carico in kgf e il tempo di permanenza dell'indentatore in s. I valori riportati sono quelli utilizzati in laboratorio.

In MP è più adeguato parlare di durezza apparente, intendendo con questa non la durezza intrinseca del materiale, quanto invece la durezza del pezzo sinterizzato con la sua porosità.

La seconda prova di durezza eseguita sui campioni sinterizzati è il test di *microdurezza Vickers*, HV. In questo tipo di prova il carico applicato per generare l'impronta non supera mai il kgf, al contrario della durezza dove sono applicate forze di decine o centinaia di kgf.

La microdurezza Vickers viene misurata su un campione a finitura metallografica con un microdurimetro dotato di microscopio incorporato a 100 e 400 ingrandimenti. Il carico impiegato è stato di 25 g.

Nella microdurezza Vickers il penetratore in diamante viene avvicinato lentamente sul campione fino a contatto. Il carico viene lasciato per circa 10 secondi così da garantire la plasticizzazione del metallo. A seguito il penetratore viene sollevato e le diagonali dell'impronta quadrata vengono misurate a 400 ingrandimenti con un opportuno micrometro.

La microdurezza Vickers viene calcolata usando l'espressione:

$$HV = \frac{1854.4 \cdot P}{d^2}$$

dove "P" è il carico in g e "d" è la media algebrica delle due diagonali in μm .

Questo tipo di durezza coinvolge il singolo grano ed è quindi necessario effettuare più misurazioni, una decina, per ottenere una media significativa di HV.

2.1.6 Analisi chimica

Nelle analisi sperimentali è stato fatto uso di *analizzatori LECO* per determinare la frazione ponderale di carbonio ed ossigeno nelle polveri e nei materiali sinterizzati.

Per il carbonio, il principio di funzionamento dell'analizzatore prevede una combustione del campione all'interno di una fornace ad *induzione elettromagnetica* a 950 °C ed in eccesso di ossigeno, mediante la quale il carbonio si ossida a CO_2 . I gas, privati del particolato, sono poi inviati tramite gas inerte Argon ai rivelatori ad assorbimento infrarosso per la misurazione della concentrazione della CO_2 . Questa viene correlata al tenore di carbonio mediante un modello lineare costruito da una taratura con campioni di composizione in carbonio nota.

Lo strumento per la determinazione del tenore di ossigeno opera in maniera simile. Per reazione del campione fuso con il crogiolo di grafite si forma ad alta temperatura CO che successivamente viene ossidata a CO_2 , rilevabile quantitativamente mediante assorbimento IR.

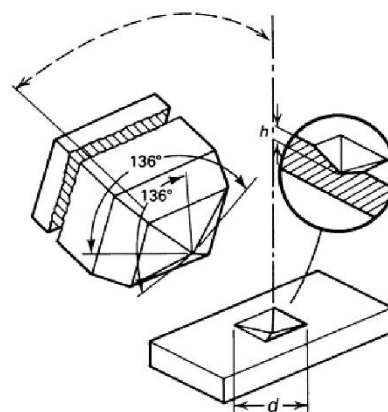


Figura 2.7. Geometria dell'impronta Vickers.

2.1.7 Metallografia a microscopio ottico

La caratterizzazione metallurgica non può prescindere dall'analisi metallografica delle microstrutture risultanti dai diversi trattamenti con i quali è stato realizzato il materiale da MP. La corretta sequenza di preparazione di un provino metallografico si compone di cinque fasi.

- 1) Prelievo dei saggi dalla massa del materiale trattato (*cutting*).
- 2) Inglobamento dei saggi in una formella di resina (*mounting*).
- 3) Levigatura detta anche spianatura degli inglobamenti (*grinding*).
- 4) Lucidatura detta anche lappatura della superficie metallica esposta (*polishing*).
- 5) Attacco chimico della superficie lucidata (*etching*).

Il prelievo del materiale viene eseguito sezionando il sinterizzato con una troncattrice raffreddata ad acqua. Segue l'inglobamento dei campioni in resina termoplastica trasparente, portata a fusione grazie ad una macchina inglobatrice dotata di una pressa cilindrica riscaldata a 180 °C. La levigatura viene operata su carte abrasive identificate da un grado crescente come 320, 500, 800 e 1200, corrispondente a granulometria via via più fina. Queste carte ruotano sul piatto della lucidatrice con un adeguato flusso d'acqua a scopo lubrificante e refrigerante. La lucidatura avviene su panni impregnati di una dispersione acquosa di allumina a 6 µm e diamanti sintetici di 1 µm.

Al termine si avrà un piano metallografico con finitura a specchio e porosità superficiale aperta. A questo punto la superficie al microscopio risulta indiscriminata e questo viene sfruttato per realizzare micrografie in contrasto chiaro/scuro al fine di studiare la porosità del sinterizzato. Per mettere in risalto i costituenti microstrutturali del campione è necessario effettuare un attacco chimico della superficie mediante opportuni reagenti. Per l'acciaio MP studiato è stata impiegata una soluzione di acido nitrico all'1% in etanolo chiamata NITAL 1 che applicata per pochi secondi sulla superficie lucidata, mette in risalto costituenti microstrutturali come ferrite (F), perlite (P), austenite stabilizzata (A), martensite (M), rame diffuso (R) e pori (V) che appaiono come mostrato a scopo illustrativo in Figura 2.8.

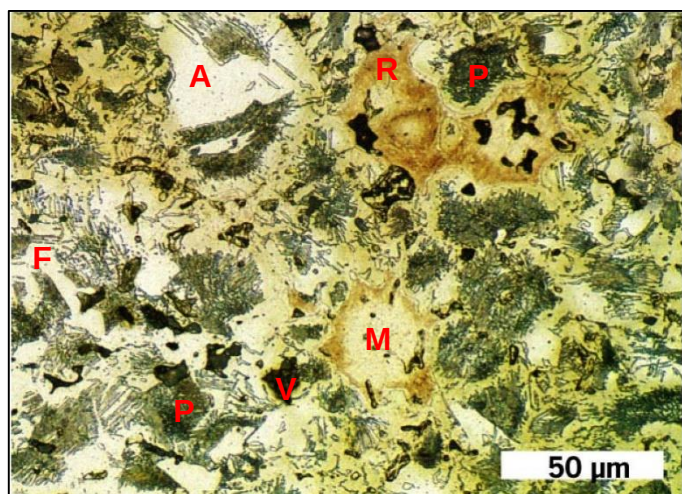


Figura 2.8. Esempio di microstruttura MP. NC 100.24 + 2.5% Cu + 2.5% Ni + 0.6% C. Fonte: Höganäs PM School

2.1.8 Superficie specifica

Con *superficie specifica* si intende la superficie che un'unità in massa di polvere espone verso l'esterno. Come è stato detto al §1.4.3 la superficie esterna è da considerarsi come un "serbatoio" di energia che fornisce la spinta termodinamica al processo di sinterizzazione. Inoltre la superficie è sede, proporzionalmente alla sua estensione, di siti attivi dove svariate reazioni chimico-fisiche avvengono. Risulta quindi importante valutare questo parametro.

La superficie specifica di una polvere metallica è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle. Inoltre aumenta con la porosità aperta della particella ed in ultima istanza anche con la sua irregolarità di forma.

Per misurare questa proprietà delle polveri esistono diverse tecniche: assorbimento di gas, picnometria, porosimetria a mercurio e permeametria. Sotto quest'ultima categoria rientra il metodo descritto dalla normativa ISO 10070 del 1991 [33] che fa uso dello strumento "Fisher Sub-Sieve Sizer" schematizzato in Figura 2.9.

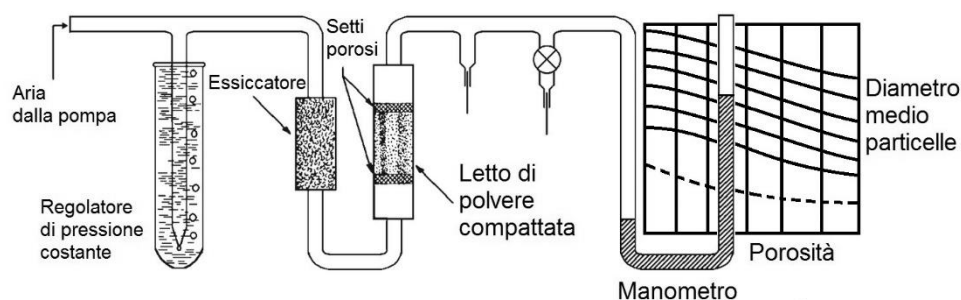


Figura 2.9. Schema di funzionamento del "Fisher Sub-Sieve Sizer".

Il principio di funzionamento si basa sulla caduta di pressione ΔP che subisce un fluido gassoso nel passare attraverso un letto di polveri. Più le polveri sono fini (ad alta superficie specifica), maggiore sarà il ΔP . Questo fenomeno è descritto in dettaglio dall'equazione di Carman-Kozeny.

La prova si effettua pesando un quantitativo di polvere pari alla sua densità teorica (a porosità nulla) ρ in g/cm^3 . Risulterà quindi un cm^3 di materiale. Questo viene compresso a pressione fissata in un cilindro di volume misurabile, dando quindi la possibilità alla macchina di restituire un valore di porosità. Come descritto da normativa, con questo valore si fissa la posizione sullo strumento di un nomogramma costruito con l'equazione di Carman-Kozeny. A questo punto viene fatta fluire aria a pressione costante attraverso il letto di polvere ed un manometro a U indicherà la caduta di pressione, che viene correlata sul nomogramma con un valore leggibile del *diametro di Fisher* " d_F " in μm . Questo numero è il diametro medio equivalente delle particelle, assunte tutte sferiche, lisce e della stessa dimensione. Un letto di polveri idealizzato

con tali caratteristiche presenterà una permeabilità pari a quella della polvere reale che avrà in realtà una granulometria maggiore del diametro di Fisher. Con questo diametro “equivalente” possiamo però calcolare la superficie specifica ponderale S_p con la semplice formula per la sfera.

$$S_p = 10000 \frac{6}{d_F \cdot \rho} \left[\frac{cm^2}{g} \right]$$

Il coefficiente 10000 serve per convertire il diametro da μm a cm.

2.1.9 Porosità e analisi d'immagine

Quando si parla di materiali sinterizzati non si può prescindere dal parlare di porosità.

Innanzitutto, in relazione ai materiali massivi, questa caratteristica va vista come un difetto che indebolisce il materiale quantomeno per la diminuzione della sezione portante ma anche per il ruolo di intensificatore degli sforzi che assume il poro.

D'altro canto si è visto che nei materiali MP c'è la possibilità di effettuare un'impregnazione con lubrificanti, come ad esempio in boccole autolubrificanti.

Per porosità si intende la frazione volumetrica di materiale occupata da vuoto e può essere facilmente relazionata alla densità del materiale sinterizzato secondo l'equazione:

$$\rho = \rho_{teorico} \cdot (1 - \varepsilon_{tot}) \quad \text{con} \quad \varepsilon_{tot} = \varepsilon_{aperta} + \varepsilon_{chiusa}$$

dove con ρ si intende la densità propria del materiale sinterizzato e con $\rho_{teorico}$ la densità del materiale “pore-free”. La porosità totale è la somma di due contributi: la porosità chiusa o isolata e la porosità aperta o interconnessa. Solo quest'ultima risulta sfruttabile in un processo di impregnazione.

La porosità totale è quindi facile da calcolare, basta rapportare la densità del sinterizzato al valore di densità massiva. Se si volesse però distinguere le due voci e valutare quanto una porosità sia interconnessa un metodo valido è l'analisi d'immagine.

Questa tecnica consiste nell'elaborazione tramite software di un'immagine acquisita al microscopio ottico e della misurazione di alcune proprietà sullo spazio bidimensionale come numero di pori, frazione superficiale interessata da pori (porosità), area e dimensione media dei pori, lunghezza totale del contorno e dimensione frattale dei pori.

Per quanto riguarda la porosità ci si potrebbe chiedere se la sua quantificazione sul piano d'immagine risulta equiparabile alla sua valutazione sul volume con la formula delle densità.

Con buona approssimazione, doverosa soprattutto per l'incertezza dell'analisi d'immagine a computer, le porosità “2D” e “3D” sono confrontabili come citato in [16].

Un approfondimento merita la *dimensione frattale* “ D ”, concetto di geometria piana introdotto nel 1977 da B.B. Mandelbrot. Questa caratteristica è un indice di *rugosità superficiale* di particelle della stessa dimensione e forma [3][4].

Geometricamente questa grandezza può essere compresa immaginando di coprire con tratti di compasso, di lunghezza λ , il bordo di una figura piana irregolare. Tanto più corto è il passo, tanto maggiore sarà il perimetro poligonale P_λ e tanto più si avvicinerà al perimetro reale, Figura 2.10.

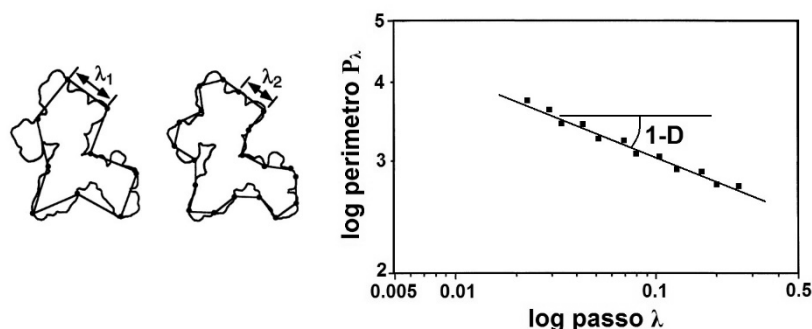


Figura 2.10. Analisi frattale di una particella irregolare.

La funzione $P_\lambda(\lambda)$ risulta lineare in un diagramma log-log e si può descrivere con la formula:

$$P_\lambda = cost \cdot \lambda^{1-D}, \quad \text{linearizzata: } \log P_\lambda = cost' + (1 - D) \cdot \log \lambda$$

Aumentando la dimensione frattale D , aumenta la pendenza negativa della retta descritta e quindi il perimetro poligonale aumenta più rapidamente col passo λ , come risulta intuitivo in particelle dal bordo molto frastagliato. Una particella liscia possiede D unitario.

Con software di analisi d'immagine il calcolo della dimensione frattale D risulta immediato. L'algoritmo che usano tali software (in questo lavoro è stato usato *Gwyddion* [41]) opera sul conteggio degli elementi di una griglia che cadono sul bordo e viene citato in letteratura come “Box Counting Method” [15]. In questo caso con λ si indica il lato del quadretto della griglia e con N il conteggio dei quadretti coprenti il bordo. Analogamente al metodo analitico, si considera la funzione $N(\lambda)$. La dimensione frattale D risulta essere la pendenza dell'interpolazione lineare della funzione $\log(N)$ vs. $\log(1/\lambda)$, si veda esempio di Figura 2.11.

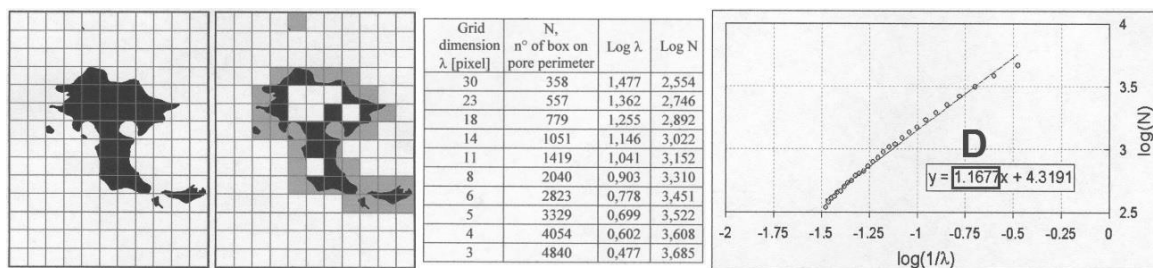


Figura 2.11. Calcolo della dimensione frattale tramite metodo di analisi d'immagine BCM. Fonte: [15].

2.2 Metodi statistici di analisi degli esperimenti

La statistica è un metodo imprescindibile in ogni contesto in cui sia necessario raccogliere, presentare, analizzare e usare dati per prendere decisioni o risolvere problemi.

Comunemente questa disciplina viene suddivisa in due indirizzi: la statistica descrittiva e la statistica inferenziale. La prima si occupa di descrivere la massa di dati sperimentali con pochi numeri o grafici significativi. Quindi per così dire si occupa di fotografare una data situazione e di sintetizzarne le caratteristiche salienti. La statistica inferenziale utilizza i dati statistici relativi ad un campione di unità statistiche parte di una certa popolazione per fare previsioni di tipo probabilistico o prendere decisioni riguardanti fenomeni relativi all'intero insieme di unità statistiche.

In ambito industriale le unità statistiche e le rilevazioni su di esse effettuate prendono la forma dell'esperimento scientifico che implica una precisa sequenza di attività [1].

- 1) L'ipotesi – un'assunzione sufficientemente rilevante da giustificare un esperimento.
- 2) Sperimentazione – una serie di prove condotte per rilevare i fenomeni ipotizzati.
- 3) Analisi – capire la natura dei dati e applicare adeguati metodi statistici.
- 4) Interpretazione – comprendere i risultati delle analisi sperimentali.
- 5) Conclusione – affermare se l'ipotesi iniziale è vera o falsa, in caso formularne una nuova.

Il razionale svolgimento di queste attività va sotto il nome di DOE, *Design of Experiments*.

2.2.1 DOE. La progettazione degli esperimenti

Per DOE, *Design of Experiments*, si intende il processo di pianificazione, progettazione e analisi degli esperimenti con il quale si può arrivare a trarre conclusioni valide ed oggettive.

Il metodo fu sviluppato negli anni '20 da Sir Ronald Fisher (1890-1962) in Inghilterra, interessato a studiare l'effetto dei fertilizzanti sui diversi terreni. Fisher usò i principi del DOE per discernere l'effetto dei fertilizzanti da quello di altri fattori [1].

In genere gli esperimenti studiano il comportamento di processi o sistemi industriali nei quali si parte da uno stato iniziale che evolve in quello finale per l'effetto di un certo numero di *variabili di processo* dette *fattori*. In input al processo si può avere, ad esempio una materia prima che viene trasformata in un prodotto finito secondo un processo impiegante diversi trattamenti controllati come la scelta della composizione, una temperatura per un certo trattamento termico, una pressione di compattazione, ecc. Inevitabilmente però entreranno nel processo molti altri fattori non controllabili come possono essere le condizioni ambientali o l'accortezza di un operatore.

In output non si ha solamente il prodotto del processo ma anche tutte le qualità ad esso attribuibili. Si parla in questo caso di *variabili risposta* osservabili come ad esempio misure di peso, resistenza meccanica, deformazioni, ecc.

le quali, per il fatto di essere misurate, avranno un certo errore ed una certa dispersione se ripetute.

I fattori possono essere classificati in due classi: qualitativi o quantitativi. Un fattore qualitativo può essere scelto in un range continuo di valori come ad esempio la temperatura o la pressione. Fattori qualitativi invece sono variabili di processo categoriali come ad esempio può essere il produttore di un certo additivo.

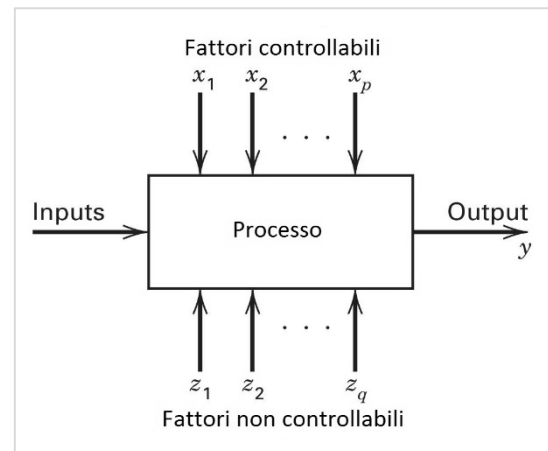


Figura 2.12. Processo industriale e fattori.

Le entità discrete con il quale un fattore di manifesta vengono definite col termine di *livelli*. Per il fattore pressione si potranno considerare ad esempio tre livelli 400, 600, 800 MPa, mentre per un additivo si potranno avere livelli identificanti il produttore A, B o C.

Con più fattori si possono avere combinazioni di livelli chiamati in genere *trattamenti*. Nel caso di prima ci potranno essere nove trattamenti come [400 ; A], [600 ; A], ..., [800 ; C].

Queste suddivisioni definiscono il concetto di *esperimento fattoriale* il cui scopo è quello di comprendere il rapporto causa-effetto tra i fattori con i loro livelli e la variabile risposta osservata. Tra le varie possibilità, l'esperimento fattoriale che vede k fattori ciascuno a due livelli "alto" e "basso" è detto esperimento fattoriale 2^k ed assume un ruolo importante per comprendere l'effetto dei fattori e loro possibili interazioni nelle prime fasi di studio.

L'efficiente implementazione del DOE passa attraverso tre principi fondamentali: randomizzazione, replicazione e blocco [1]. La loro osservanza è indispensabile per evitare che l'effetto dei fattori non controllabili vada a mascherare l'effetto dei fattori controllati a cui si è interessati.

1) *Randomizzazione*. Per ogni trattamento si prepara almeno un campione da testare.

Randomizzare significa sottoporre all'esperimento ciascun campione del set di combinazione di livelli in maniera casuale, in modo da far ricadere uniformemente sulle prove gli effetti incontrollabili dovuti a fenomeni perturbativi.

Questo principio viene applicato oltre che alla misurazione delle variabili risposta anche nell'applicare i trattamenti mediante il processo industriale. La prima situazione potrebbe essere il caso di un operatore che nel procedere del suo lavoro effettua misurazioni in

maniera sempre più imprecisa oppure derive temporali della taratura di uno strumento. Nel secondo caso, ad esempio, un forno potrebbe accusare fluttuazioni della temperatura che renderebbero alcuni provini diversi dagli altri.

Randomizzare, in altre parole, garantisce che tutti i livelli dei fattori abbiano la stessa probabilità di essere perturbati da fenomeni indesiderati.

Questa accortezza però non sempre risulta conveniente in termini di tempo e può presentare degli effetti collaterali. Ad esempio nel produrre provini di polveri metalliche si possono avere decine di trattamenti combinazione di fattori e livelli. Per l'operatore alla pressa sarebbe complicato applicare ciascuna pressione a ciascuna miscela di polveri in maniera completamente casuale, senza un ordine temporale intuitivo, con il rischio di introdurre errori da parte dell'operatore. Si assume così che la pressa, tarata ed in temperatura, non abbia derive temporali nell'applicare il trattamento pressione in maniera accurata. In casi come questo si parla di *randomizzazione ristretta*.

- 2) *Replicazione*. Mentre la randomizzazione prevedeva l'applicazione dei trattamenti e l'effettuazione delle prove in ordine casuale, la replicazione implica la ripetizione dell'esperimento complessivo. Questo si fa usando più unità statistiche, ad esempio provini, per ciascuna condizione sperimentale (trattamento). Tale accorgimento non va confuso con la *ripetizione* delle prove sperimentali che consiste semplicemente nell'effettuare n misurazioni y_i di una certa qualità su un'unità statistica soggetta ad un trattamento. Ad esempio su un provino si usano effettuare più prove di durezza per poi calcolarne la media aritmetica, la varianza o la deviazione standard (non corretta per la statistica inferenziale con $n-1$) delle quali, rispettivamente, richiamiamo le definizioni.

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \qquad \sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \qquad \sigma_y = \sqrt{\sigma_y^2}$$

La replicazione porta notevoli vantaggi. Il principale consiste nel diminuire l'errore sperimentale e quindi di aumentare la precisione dei risultati. Se il numero delle repliche fosse uno, difficilmente si potrebbero trarre conclusioni soddisfacenti sull'effetto dei fattori e delle loro interazioni o, peggio ancora, potrebbero rivelarsi falsamente significativi per effetto perturbativo dell'errore troppo elevato.

Va tenuto conto tuttavia che la replicazione moltiplica anche i tempi e i costi sperimentali.

- 3) *Blocco*. Spesso esperimenti molto approfonditi richiedono molto tempo e anche materiale. Può capitare quindi che l'esperimento si svolga su più giornate di lavoro o con più lotti di materiale. Il blocco è un metodo per limitare la fonte di variabilità derivante da questi fattori

“estensivi” che non sono voluti ma necessari. Risulta quindi essere un insieme di condizioni sperimentali relativamente omogenee.

L’idea è quindi di confinare parti dell’esperimento in questi blocchi che vanno ad essere trattati come un ulteriore fattore da controllare.

Nei casi pratici si può spesso trascurare questo principio. Nel presente lavoro di tesi gli esperimenti sono stati svolti senza blocchi ma con un certo grado di “buon senso”. Ad esempio si è prestata attenzione a svolgere le misurazioni tutte nella stessa giornata ed in maniera analoga anche ad applicare i trattamenti.

2.2.2 ANOVA. *Analisi della varianza*

Frutto del DOE risulta essere la raccolta delle variabili risposta, replicate o meno, per ciascun trattamento risultante dalla combinazione dei livelli dei fattori di cui si è interessati studiarne l’effetto. A questo punto il numero di osservazioni sperimentali effettuate può essere molto alto, in tal caso la statistica descrittiva raramente risulta adeguata a descrivere razionalmente il rapporto causa-effetto tra trattamenti e variabili risposta.

Il metodo più adeguato per questo tipo di problemi è la tecnica detta analisi della varianza (ANOVA dall’inglese ANalysis Of VAriance).

I problemi risolti tramite ANOVA possono essere di vario tipo, in particolare a seconda del numero di fattori o a seconda che le variabili risposta in ingresso al metodo siano frutto di esperimenti replicati o non replicati. A questo proposito si anticipa e puntualizza che nei DOE trattati in questo lavoro di tesi si è operato con replicazioni a livello di DOE (più provini per ogni trattamento) ma successivamente le variabili osservate sono state date in ingresso al metodo ANOVA come valori mediati da ripetizioni di misure e non propriamente come replicazioni. Questo favorisce l’accuratezza dell’ANOVA rendendo maggiormente significativi gli indicatori statistici inferenziali che verranno trattati.

Di seguito viene presentato e descritto in sufficiente dettaglio un esempio di *ANOVA a due fattori senza replicazioni*, simile a quello che viene usato nel corso della tesi. Si voglia studiare la resistenza al verde di provini da sinterizzare al variare di tre tipi di additivo (1° fattore sperimentale A) e di quattro tipi di polvere di ferro base (2° fattore sperimentale B). La situazione sia riportata nella tabella seguente, i numeri² rappresentano i valori di resistenza al verde misurati e già presentati come media aritmetica per ogni trattamento.

² Valori a scopo d’esempio, non attinenti a sperimentazioni reali

Tabella 2.1. Dataset ANOVA a due fattori senza replicazioni di resistenze al verde di provini MP.

	Polvere 1	Polvere 2	Polvere 3	Polvere 4
Additivo 1	21	12	9	6
Additivo 2	13	10	8	5
Additivo 3	8	8	7	1

In statistica risulta utile riferirsi a dei modelli lineari, per un caso di questo genere si assume:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \epsilon_{ijk} \quad \begin{cases} \text{livello fattore A: } i = 1, 2, \dots, a \\ \text{livello fattore B: } j = 1, 2, \dots, b \\ \text{replicazione: } k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad ; \quad \epsilon_{ijk} \sim N(0, \sigma^2)$$

Con y_{ijk} si indica il fattore risposta osservato per un certo trattamento ij e replicazione k che nel caso presentato è unica. μ è detta *media generale* e dà una misura dell'effetto complessivo dei fattori sulla risposta. A questa si aggiungono dei termini α_i e β_j che misurano l'effetto del livello rispettivamente del fattore A e B, in inglese chiamati *main effects*. Il termine $(\alpha\beta)_{ij}$ quantifica un possibile effetto combinato dei due fattori detto *interazione*. Con ϵ_{ijk} si indica l'errore statistico insito in qualsiasi misurazione sperimentale. Assunzione fondamentale del metodo ANOVA è che ϵ_{ijk} segua una distribuzione normale gaussiana di media 0 e varianza σ^2 costante [2].

I problemi che ci si propone di risolvere sono due.

- 1) Verificare ad un certo livello di significatività α l'ipotesi che le medie delle popolazioni del fattore A (additivo) siano uguali ovvero in termini di effetto del fattore A:

$$H_0: \alpha_{add1} = \alpha_{add2} = \alpha_{add3} = 0$$

$$H_1: \text{almeno un } \alpha_{add} \neq 0$$

- 2) Analogamente per le medie delle popolazioni del fattore B (polvere base):

$$H_0: \beta_{polv1} = \beta_{polv2} = \beta_{polv3} = \beta_{polv4} = 0$$

$$H_1: \text{almeno un } \beta_{polv} \neq 0$$

H_0 è detta ipotesi nulla, H_1 ipotesi alternativa.

Una valutazione analoga può essere fatta anche sul termine di interazione.

Con α si intende il massimo livello di rischio accettabile di rigettare un'ipotesi nulla vera (errore del primo tipo) e si esprime come una probabilità molto bassa, solitamente scelta 0.05.

In generale la situazione sarà la seguente.

Tabella 2.2. Dataset generale di ANOVA a due fattori senza replicazioni.

Livelli del fattore sperimentale A	Livelli del fattore sperimentale B						Medie livelli fattore A
	1	2	...	j	...	b	
1	$y_{1,1}$	$y_{1,2}$	...	$y_{1,j}$	...	$y_{1,b}$	$M(y_{1.})$
2	$y_{2,1}$	$y_{2,2}$	...	$y_{2,j}$	...	$y_{2,b}$	$M(y_{2.})$
...	...	...	...	...	...	...	...
i	$y_{i,1}$	$y_{i,2}$	...	$y_{i,j}$	...	$y_{i,b}$	$M(y_{i.})$
...	...	...	...	...	...	...	...
a	$y_{a,1}$	$y_{a,2}$	...	$y_{a,j}$	...	$y_{a,b}$	$M(y_{a.})$
Medie livelli fattore B	$M(y_{.1})$	$M(y_{.2})$	...	$M(y_{.j})$	...	$M(y_{.b})$	$M(y)$

$M(y_{.j})$ = media aritmetica per colonna delle risposte per ogni livello del fattore sperimentale B

$M(y_{i.})$ = media aritmetica per riga delle risposte per ogni livello del fattore sperimentale A

$M(y)$ = media aritmetica di tutti i valori risposta osservati $y_{i,j}$

Nel nostro caso specifico la tabella diventa:

Tabella 2.3. Dataset ANOVA a due fattori senza replicazioni di resistenze al verde con medie.

	Polvere 1	Polvere 2	Polvere 3	Polvere 4	Medie polveri
Additivo 1	21	12	9	6	12
Additivo 2	13	10	8	5	9
Additivo 3	8	8	7	1	6
Medie additivi	14	10	8	4	$M(y) = 9$

Si calcola la *varianza spiegata per colonne* (in inglese *mean square*) in quanto può essere spiegata dal fatto che le righe provengono da popolazioni di diversa media (nel nostro caso dalle diverse polveri):

$$MS_B = \frac{a \sum_{j=1}^b (M(y_{.j}) - M(y))^2}{b-1} = \frac{SS_B}{b-1} = \frac{3[(14-9)^2 + (10-9)^2 + (8-9)^2 + (4-9)^2]}{3} = 52$$

dove SS_B è la *somma dei quadrati spiegata* del fattore B ed $b-1$ sono i gradi di libertà. Nel nostro caso $SS_B = 156$.

Si calcola poi la *varianza spiegata per righe* (cioè spiegata dai diversi additivi):

$$MS_A = \frac{b \sum_{i=1}^a (M(y_{i.}) - M(y))^2}{a-1} = \frac{SS_A}{a-1} = \frac{4[(12-9)^2 + (9-9)^2 + (6-9)^2]}{2} = 36$$

dove SS_A è la *somma dei quadrati spiegata* del fattore A ed $a-1$ sono i gradi di libertà. Nel nostro caso $SS_A = 72$.

I numeratori sono anche chiamati *devianze* o *somme dei quadrati degli scarti dalla media*, in inglese *sum of squares*. Viene calcolata la *devianza totale*. Essa ha $rt-1$ gradi di libertà.

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (y_{ij} - M(y))^2 = (21 - 9)^2 + (13 - 9)^2 + \dots + (1 - 9)^2 = 266$$

Vale inoltre un teorema:

devianza tot = devianza spiegata fatt. A + devianza spiegata fatt. B + devianza non spiegata
cioè in simboli $SS_T = SS_A + SS_B + SS_E$.

Quest'ultima anche detta devianza d'errore è $SS_E = SS_T - SS_B - SS_A = 266 - 156 - 72 = 38$

Un'espressione analoga vale anche per i gradi di libertà.

$$\begin{aligned} \text{g.l.}(SS_E) &= \text{g.l.}(SS_T) - \text{g.l.}(SS_B) - \text{g.l.}(SS_A) = \\ &= (ab - 1) - (b - 1) - (a - 1) = ab - b - a + 1 = b(a - 1) - (a - 1) = (a - 1)(b - 1) \end{aligned}$$

La *varianza non spiegata* o *d'errore* è quindi:

$$MS_E = \frac{SS_E}{(a - 1)(b - 1)} = \frac{38}{6} = 6.33$$

Infine si calcola la statistica F per i fattori A (additivo) e B (polvere).

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_E} = \frac{36}{6.33} = 5.68 \quad , \quad F_B = \frac{MS_B}{MS_E} = \frac{52}{6.33} = 8.21$$

Se il fattore F calcolato è maggiore di quello tabulato nella distribuzione di Fisher per un fissato α e per determinati gradi di libertà al numeratore ed al denominatore, allora si rifiuta l'ipotesi nulla H_0 , altrimenti si accetta. Gli statistici preferiscono ricondursi ad un indice inferenziale detto *p-value* chiamato anche *livello di significatività osservato* da comparare al *livello di significatività α* solitamente assunto pari a 0.05.

La decisione inferenziale tra le due ipotesi viene determinata come segue, ad esempio per il fattore B.

- Se $p > \alpha$ allora l'ipotesi nulla è da ritenersi plausibile $H_0: \beta_{\text{polv1}} = \beta_{\text{polv2}} = \beta_{\text{polv3}} = \beta_{\text{polv4}} = 0$
Significa che il fattore polvere non ha rilevante influenza sulla resistenza al verde.
- Se $p < \alpha$ allora è da ritenere valida l'ipotesi alternativa H_1 : almeno un $\beta_{\text{polv}} \neq 0$
Significa che il fattore polvere ha rilevante influenza sulla resistenza al verde.

Il metodo ANOVA è conveniente da implementare con software statistici, specialmente quando i fattori sono più di due. In questo lavoro di tesi si è fatto uso del software *Minitab* [42]. In esso

viene preparato una dataset suddiviso in colonne di variabili risposta e colonne di fattori controllati, successivamente si analizzano i dati osservati con metodi di statistica descrittiva ed inferenziale. Si presenta di seguito l'output ANOVA dell'esempio trattato.

General Linear Model: TRS versus Polvere base; Additivo

Factor Information

Factor	Type	Levels	Values
Polvere base	Fixed	4	Polv1; Polv2; Polv3; Polv4
Additivo	Fixed	3	Add1; Add2; Add3

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Polvere base	3	156,00	52,000	8,21	0,015
Additivo	2	72,00	36,000	5,68	0,041
Error	6	38,00	6,333		
Total	11	266,00			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,51661	85,71%	73,81%	42,86%

Regression Equation

TRS = 9,000 + 5,00 Polv1 + 1,00 Polv2 - 1,00 Polv3 - 5,00 Polv4
+ 3,00 Add1 - 0,00 Add2 - 3,00 Add3

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	TRS	Fit	Resid	Std Resid	
1	21,00	17,00	4,00	2,25	R

R Large residual

Il report fornito da *Minitab* mostra lo schema del metodo ANOVA con i risultati che si erano calcolati analiticamente e presenta i p-value per i fattori additivo e polvere. Questi sono inferiori al livello di significatività fissato a 0.05 quindi si conclude che i fattori additivo e polvere hanno influenza sulla resistenza al verde dei provini.

Questo output è titolato *General Linear Model* perché implementa oltre all'ANOVA, algoritmo statistico per capire se un fattore è influente o meno, anche un modello gerarchico di regressione lineare multipla che stima la variabile risposta in funzione dei livelli dei trattamenti. Il modello di regressione in questo caso presenta una serie di variabili indipendenti che diventano 1 se il

livello del fattore è valutato, 0 in caso contrario. Ad esempio per il trattamento [Additivo1; Polvere1] risulta un valore predetto del TRS pari a $\hat{y} = 17$. Si definisce con *residuo* “e” lo scarto tra il valore della risposta osservata e predetta dal modello $e = y - \hat{y} = 21 - 17 = 4$. I residui per ogni combinazione di trattamenti risultano utili per tracciare dei diagrammi detti *Residual Plots*. La funzione di questi plottaggi è di validare le assunzioni alla base di una corretta analisi ANOVA.

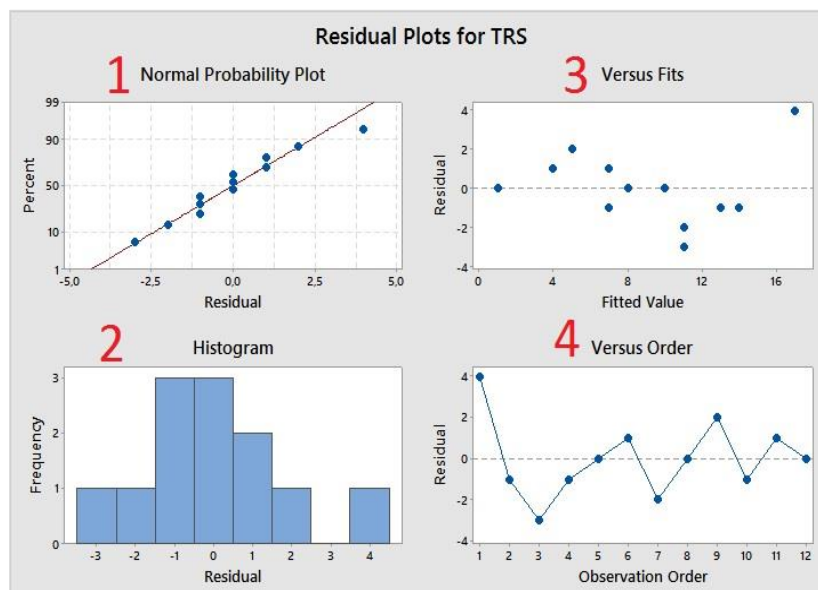


Figura 2.13. Esempio di residual plots ottenuti con Minitab.

I quadranti 1 e 2 servono a validare l’ipotesi di normalità degli errori. I punti dovrebbero ricalcare la linea obliqua, mentre l’istogramma dovrebbe essere di forma gaussiana.

Il grafico 3 verifica l’ipotesi di costanza dell’errore tra trattamenti. La dispersione dovrebbe costituire una fascia uniforme con mezzera la linea tratteggiata. Si noti che per ciascun punto la somma dell’ascissa con l’ordinata restituisce il valore della risposta osservata.

Il grafico 4 serve ad avvalorare l’ipotesi di indipendenza tra gli errori. La spezzata dovrebbe essere a zig-zag tra la linea tratteggiata, senza mostrare derive.

Se una o più di queste ipotesi diventano labili il modello descriverà male il legame tra fattori e risposte sperimentali, introducendo molto errore.

I parametri S , R^2 , $R^2(\text{adjusted})$ e $R^2(\text{predicted})$ indicano quanto accuratamente il modello di regressione lineare descriva i valori osservati.

S è la deviazione standard dei residui e più è piccola, più le risposte osservate sono mediamente vicine al modello. S ha la stessa unità di misura di y .

R^2 , detto anche coefficiente di determinazione, quantifica quanto espresso dal rapporto

$$\frac{\text{Variazione di } y \text{ spiegata dal modello}}{\text{Variazione di } y \text{ osservata}} \%$$

L' R^2 (adjusted o corretto) è una variante dell' R^2 semplice.

Mentre quest'ultimo è utilizzato per l'analisi di regressioni lineari semplici come principale indice di bontà della curva di regressione, R^2 (adjusted) viene utilizzato per l'analisi di regressione lineare multipla. All'aumentare del numero di variabili esplicative (o predittori), aumenta anche il valore di R^2 , per cui spesso è utilizzato al suo posto R^2 (adjusted), che serve a misurare la frazione di varianza spiegata.

R^2 , R^2 (adjusted) è bene che siano sopra l'80%, ottimo se oltre il 90%.

Capitolo 3

Studio del sistema Fe - C - Cu

In questo capitolo si analizza dal punto di vista metallurgico il sistema di polveri ferro – carbonio – rame con riferimento alle fasi previste termodinamicamente dai diagrammi di stato Fe-C e Fe-Cu, sottolineando inoltre alcuni aspetti cinetici legati alla diffusione del carbonio e del rame nelle particelle ferrose. Verranno esposti inoltre fenomeni metallurgici relativi al rafforzamento e alle variazioni dimensionali che subisce il compatto in sinterizzazione e alle interazioni tra questo con le atmosfere tipiche dei forni.

3.1 Considerazioni sul sistema metallurgico Fe - C - Cu

Nella siderurgia convenzionale il rame assume un ruolo marginale come elemento di lega. Sebbene come alligante conferisca un certo rafforzamento, segregando a bordo grano penalizza la plasticità a caldo a causa della sua bassa temperatura di fusione $T_f = 1085\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il rame, tuttavia, è sfruttato vantaggiosamente per aumentare la resistenza agli agenti atmosferici come accade nell'acciaio Cor-ten con tenore 0.3% di rame.

Nella MP invece, il sistema di lega Ferro - Carbonio - Rame riveste un ruolo primario per le ottime proprietà meccaniche, per la facilità di sinterizzazione, per la versatilità delle possibili operazioni secondarie e per i costi competitivi. Componenti meccanici come ingranaggi di frizioni, pignoni, pulegge dentate, piattelli per ammortizzatori e boccole autolubrificanti sono prodotti a partire da polveri di Fe-C-Cu [14, p. 11].

Assunto il ruolo e la conoscenza dei fenomeni metallurgici tra ferro e carbonio si trattano, a seguire, le principali peculiarità derivanti dall'interazione metallurgica tra ferro (con carbonio) e rame.

3.1.1 Termodinamica e cinetica della lega Fe - C - Cu

Il rame in lega con il ferro è un elemento gammageno a campo allargato, come il carbonio. Il diagramma Fe-Cu risulta essere quindi formalmente analogo a quello Fe-C, si veda la Figura 3.1.

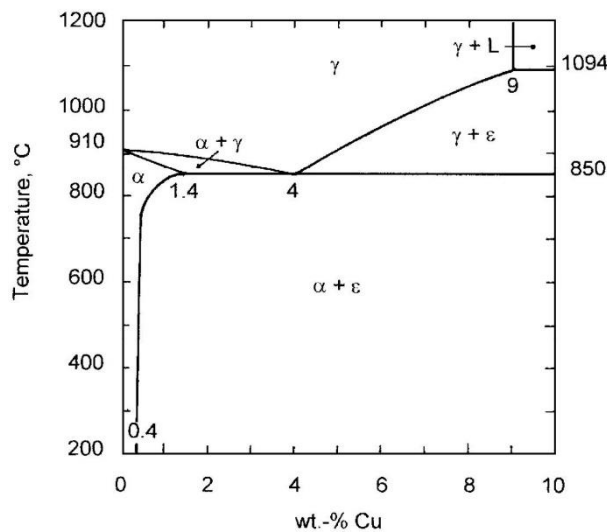


Figura 3.1. Diagramma di fase ferro - rame.

Il rame alliga il ferro come elemento sostituzionale e dà luogo ad una trasformazione eutettoidica a 850 °C. Al di sopra di questa temperatura il rame può arrivare a dissolversi nell'austenite³ fino ad una frazione in peso del 9%.

A temperatura ambiente invece la solubilità nella ferrite è limitata allo 0.4%. Il primo meccanismo di rafforzamento è quindi quello per *soluzione solida sostituzionale*.

Il secondo meccanismo consiste

nell'*indurimento per precipitazione* o *invecchiamento* (*precipitation hardening*).

Quando la lega, contenente ad esempio 2% di rame, viene riscaldata a 925 °C tutto l'alligante si dissolve nell'austenite. Tramite un raffreddamento sufficientemente rapido (tempra di solubilizzazione) l'austenite ricca in rame si trasforma in ferrite soprassatura. Se si rinviene poi la lega tra 100 e 500 °C precipitano particelle fini di rame coerenti CCC che poi accrescendosi diventano incoerenti CFC (soluzione solida ϵ con un po' di ferro). Più bassa è la temperatura di rinvenimento e maggiore è il tempo di precipitazione, più fine sono le particelle e più rafforzata risulta la lega. Questo effetto si spiega con il moto delle dislocazioni che risulta ostacolato dalle particelle coerenti secondo il meccanismo di Orowan o per taglio del dispersoide.

In sinterizzazione tramite forni continui, la tempra e il rinvenimento possono avvenire in rapida successione. Passata la zona calda, tipicamente a 1120 °C, il profilo di raffreddamento può essere abbastanza ripido da "congelare" la struttura, successivamente a temperature sotto 850 °C la ferrite soprassatura può "rigettare" rapidamente il rame sotto forma di particelle fine [10]. Il carbonio in MP viene aggiunto sotto forma di grafite, sebbene superficialmente il tenore possa variare a seconda dell'effetto carburante o decarburante dell'atmosfera. Nel sistema Fe-C-Cu l'effetto del carbonio è di promuovere la formazione di strutture perlitiche, solo in caso di raffreddamenti molto rapidi può comparire bainite o martensite. Normalmente aumentando il tenore di carbonio legato aumenta la resistenza meccanica, la durezza e sensibilmente anche le variazioni dimensionali dopo sinterizzazione. Se la composizione in carbonio legato è superiore allo 0.9%, ad esempio grazie ad un'atmosfera carburante, si può avere la presenza di cementite a bordo grano con effetto infragilente [6].

³ Austenite di rame, da distinguere da quella del carbonio, sebbene condividano campi in larga parte sovrapponibili.

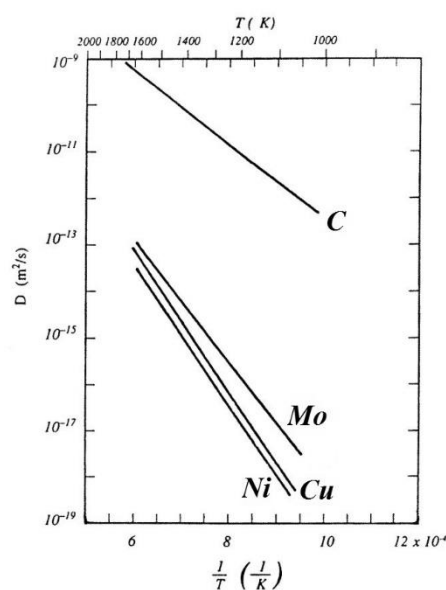


Figura 3.2. Diffusività di C e Cu nel Fe. Fonte [9, p. 77].

In generale la diffusione del carbonio è molto più rapida di quella del rame che all'esame del microscopio ottico appare come una corona di colore arancio-bruno attorno alla superficie delle particelle. Questo diverso comportamento è da ricondursi teoricamente al coefficiente di diffusione, molto maggiore per il carbonio essendo un elemento interstiziale. Come si vede in Figura 3.2 le diffusività differiscono di cinque ordini di grandezza.

In MP la grafite impiegata può essere sintetica o naturale. La prima, più costosa, gode di elevata purezza. La seconda ha un titolo di carbonio attorno al 95% dove il restante possono essere ceneri, ossidi ed umidità.

Questi costituenti, in fase di diffusione del grano grafítico, si accumulano sulla superficie delle particelle metalliche e diminuiscono la diffusività del carbonio [14, p. 8]. In questo lavoro è stata usata solo grafite naturale, di varie granulometrie. I meccanismi esposti finora avvengono in ogni caso, sia con sinterizzazione in stato solido, SPS, che con presenza di fase liquida, LPS. Si prosegue la discussione dettagliando questo secondo caso.

3.1.2 Sinterizzazione in fase liquida e "Copper swelling"

La scarsa diffusività del rame allo stato solido è parzialmente recuperata in condizioni di sinterizzazione in fase liquida, LPS, ovvero a temperature superiori a quella di fusione del rame, 1085 °C. In queste condizioni il rame liquido si infila nei pori del materiale compattato e si distribuisce sulla superficie delle particelle dove poi diffonde gradualmente, portando i benefici visti prima. Questo fenomeno avviene per capillarità ovvero il rame liquido bagna il ferro con un angolo molto basso e la sostituzione dell'energia interfacciale ferro-aria con quella ferro-rame porta un vantaggio energetico al sistema di particelle.

Questo processo tuttavia comporta un fenomeno di rigonfiamento del materiale in sinterizzazione con conseguenti variazioni dimensionali di segno positivo nel prodotto finale che solitamente sono indesiderate in quanto possono portare distorsioni e richiedono, o la lavorazione a macchine utensili oppure la progettazione di stampi sottodimensionati.

La descrizione di questo fenomeno, il "Copper swelling", può essere vista chiaramente dalle micrografie di Figura 3.3.

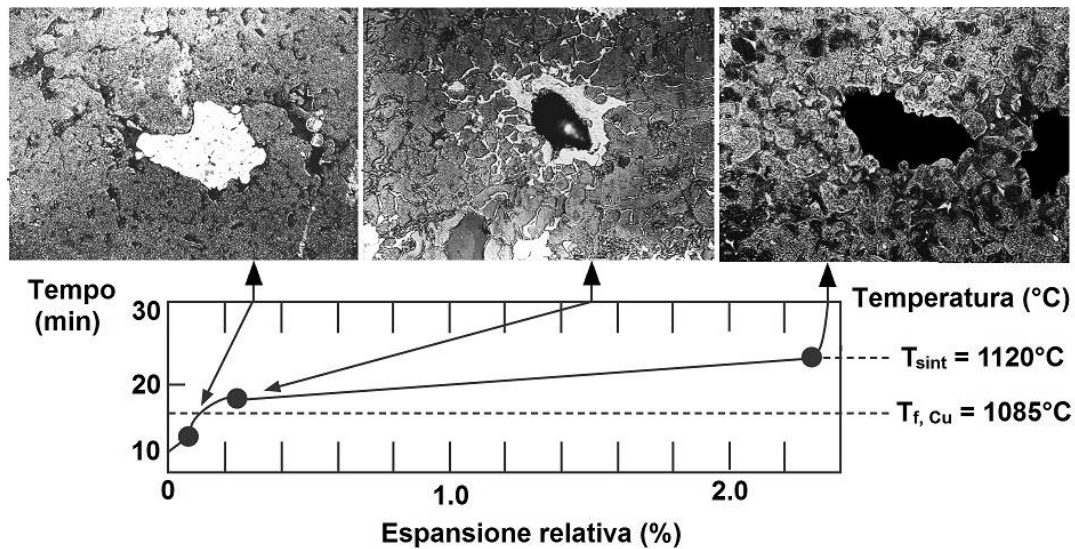


Figura 3.3. Meccanismo a tre stadi del “Copper swelling”. Fonte: [9, p. 81].

La solubilità del rame nel ferro è maggiore della solubilità opposta quindi, come già anticipato al §1.4.3, si configura una sinterizzazione in fase liquida di tipo temporaneo ovvero il quantitativo di alligante fuso non si conserva fino a solidificazione ma evolve verso il suo assorbimento (Figura 3.3 centro). Se alla temperatura di processo la solubilità del soluto (il rame) è rilevante ed il quantitativo di materiale solvente (il ferro) è preponderante sulla fase fusa si può avere la scomparsa completa di quest’ultima. In questo modo la fase liquida lascia spazio a larghi pori mentre la sua infiltrazione e successiva diffusione ingrossa le particelle nell’intorno, che costituendo la fase continua del materiale, comportano una dilatazione permanente del pezzo in sinterizzazione (Figura 3.3 destra). Il risultato del “Copper swelling” è perciò una forte dilatazione del sinterizzato, anche superiore al 2%, che si manifesta in LPS tra 1085 °C e la temperatura di sinterizzazione, solitamente 1120 °C.

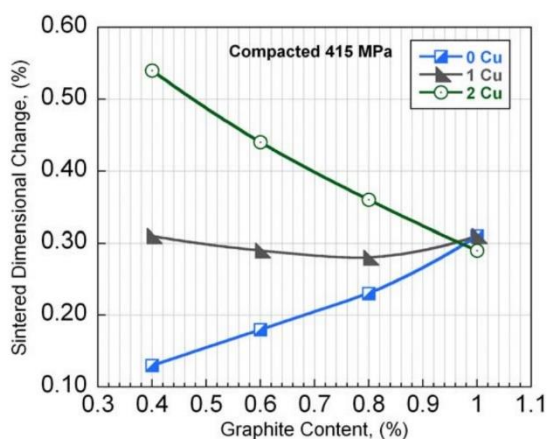


Figura 3.4. Variazioni dimensionali di sinterizzati Fe-C-Cu con ferro a bassa densità. Fonte: [17].

I principali fattori influenzanti il “Copper swelling” sono il tenore di rame e di carbonio in lega. Il primo risulta evidente da Figura 3.4 e la spiegazione è intuitiva: più rame è presente, maggiore è la superficie delle particelle di ferro che può essere interessata da fenomeni di rigonfiamento. Studi condotti tuttavia confermano che la tendenza si inverte sopra l’8% circa di Cu [14].

Tenori di carbonio crescenti, influiscono positivamente sul “Copper swelling” nel

senso di contrastarlo. Sebbene in una lega di solo ferro e carbonio quest'ultimo manifesti un effetto dilatante, curva blu di Figura 3.4, quando si è in presenza di rame l'aumento del tenore di carbonio si focalizza nell'effetto di deprimere il “*Copper swelling*” e abbassare le variazioni dimensionali della sinterizzazione.

La spiegazione a questo effetto consiste in due contributi. Il carbonio, che diffonde rapidamente nel ferro, rende le particelle ferrose meno bagnabili da parte del rame ovvero l'angolo acuto di bagnabilità tra superficie di ferro e rame fuso aumenta. Questo riflette l'aumento dell'energia interfacciale che rende il processo di bagnabilità più oneroso dal punto di vista energetico. In questa maniera l'effetto di capillarità del rame fuso si abbassa. Il secondo contributo vede la solubilità del rame nel reticolo del ferro diminuire tanto più in esso è disciolto carbonio; di questa tendenza si propone una simulazione tramite Thermo-calc [14, p. 50], Figura 3.5.

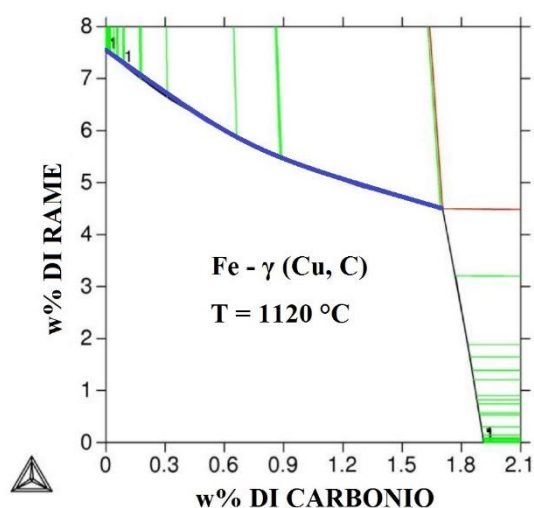


Figura 3.5. Influenza del carbonio sulla solubilità del rame nell'austenite, curva blu. Fonte [14, p. 50].

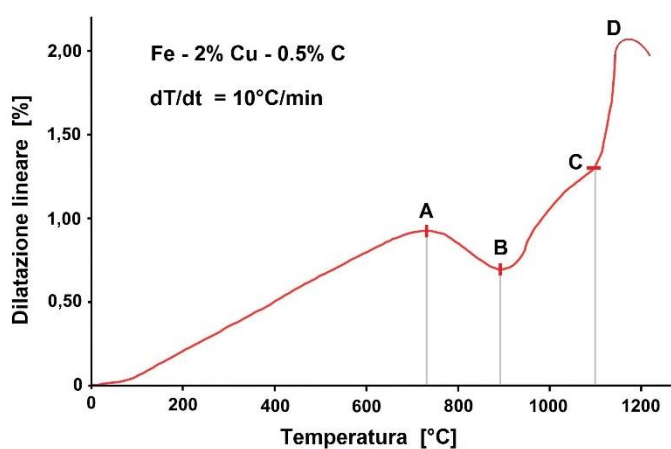


Figura 3.6. Esempio di curva dilatometrica in riscaldamento. Diagramma riadattato da [14, pp. 25-26].

Accenniamo ad altri fattori influenzanti le variazioni dimensionali in LPS di Fe-C-Cu [10, p. 50]. Aumentando la densità del verde si agevola l'effetto di capillarità del rame fuso e quindi il rigonfiamento. Tempo e temperatura spingono l'avanzamento della sinterizzazione che porta un avvicinamento dei baricentri delle particelle, quindi a contrazione.

Uno strumento utile per quantificare i contributi alle variazioni dimensionali sono le curve dilatometriche. Esse sono ottenute col dilatometro, uno strumento che incorpora una piccola fornace operante secondo una precisa rampa di temperatura e un apparato di misurazione della dilatazione lineare dL/L_0 di un campione di materiale in sinterizzazione.

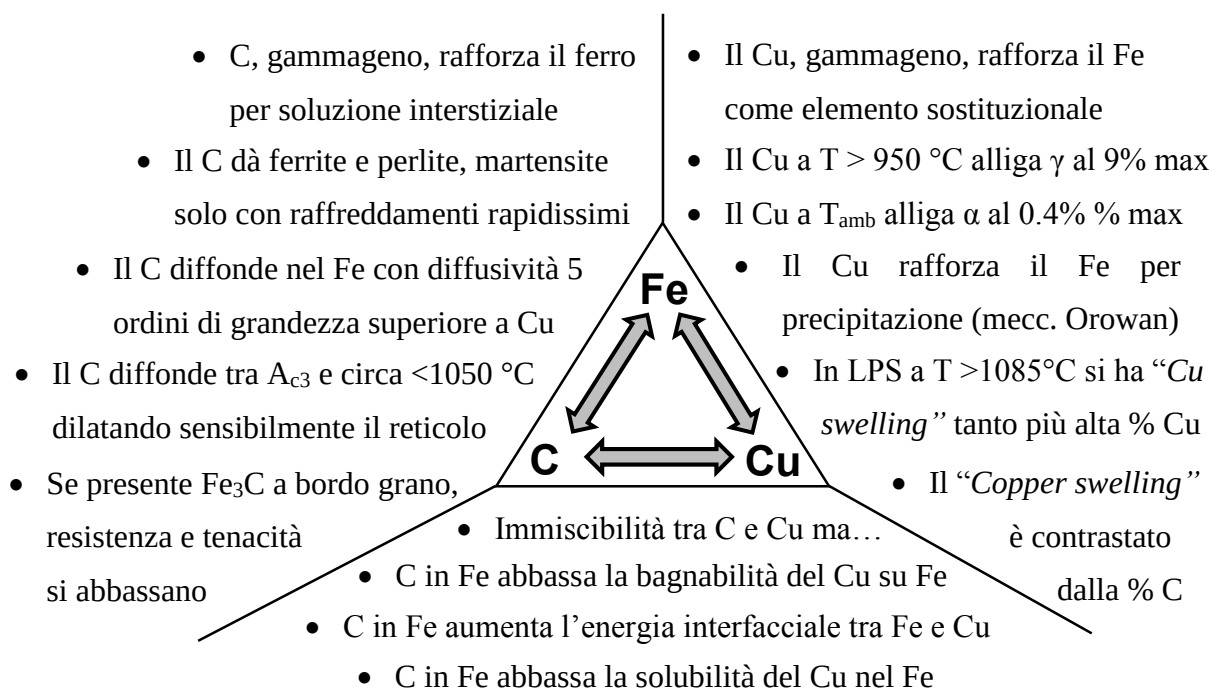
La curva rappresentata in Figura 3.6 è relativa alla fase di riscaldamento di una premiscela Fe – 2% Cu – 0,5% C da grafite naturale fina ($D_{90} \approx 10\mu\text{m}$).

Il primo tratto rettilineo, dall'origine al punto A, corrisponde alla dilatazione termica lineare della ferrite. Superata la temperatura di trasformazione ferrite-austenite A_{c1} , indicativamente a 730-750 °C, avviene una contrazione del materiale fino a completamento del passaggio di fase ad austenite attorno al valore di A_{c3} , verso circa 900 °C. Dal punto B la dilatazione riprende secondo il coefficiente di espansione termica del Fe- γ ma a questo effetto si somma il contributo dilatante della diffusione del carbonio che, iniziata ben prima di A, continua e si completa prevalentemente dopo B manifestando un aumento della pendenza della curva. La derivata della curva dilatometrica, che dimensionalmente è una deformazione per unità di tempo (lineare con la temperatura), risulta confrontabile con il flusso diffusivo J, descritto dalla legge di Fick, in quanto anch'esso è una quantità di materia diffondente per unità di tempo e area.

Superata la temperatura di circa 1000 °C la diffusione del carbonio gradualmente termina e la pendenza ritorna ad essere il coefficiente di dilatazione termica dell'austenite. Fino a questo punto si è in SPS. Giunti alla temperatura di fusione del rame, 1085 °C (punto C), la sinterizzazione avanza in presenza di fase liquida (LPS) e si manifesta “*Copper swelling*”, osservabile con un ripido aumento della pendenza della curva dilatometrica fino a che il rame fuso non viene completamente assorbito (punto D).

Al raffreddamento la dilatometria mostra soltanto il passaggio di fase $\gamma \rightarrow \alpha$ tra A_{r3} e A_{r1} .

Si presenta un riassunto schematico dei principali fenomeni interessanti il sistema Fe-C-Cu.



3.2 Atmosfere di sinterizzazione

Le atmosfere di sinterizzazione contengono solitamente diversi costituenti: N_2 , O_2 , H_2 , H_2O come vapore, C come fuliggine, CO, CO_2 ed in alcuni casi CH_4 . La tendenza di un componente in sinterizzazione ad ossidarsi, a ridurre il contenuto di ossido, a carburarsi o decarburarsi dipende dalla temperatura di processo e dalle proporzioni dei gas dell'atmosfera.

Questa ha un forte effetto soprattutto sul quantitativo di carbonio legato durante la sinterizzazione. Se il potenziale carbonio non viene controllato, troppa grafite potrebbe essere persa nell'atmosfera o potrebbe avvenire un'eccessiva carburazione.

Il potenziale carbonio è determinato dalla proporzione tra acqua ed idrogeno, tra anidride carbonica e monossido di carbonio e tra metano ed idrogeno.

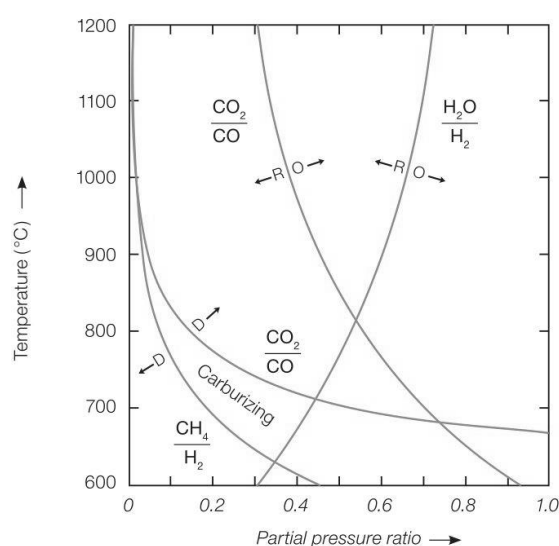
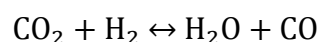


Figura 3.7. Rapporti di equilibrio nei gas in atmosfere di sinterizzazione. O=ossidazione, R=riduzione, D=decarburazione
Fonte: [9, p. 105].

La Figura 3.7 mostra i suddetti rapporti di equilibrio a varie temperature e per le reazioni di ossidazione (O) / riduzione (R) e carburazione (C) / decarburazione (D).

Tipicamente il rapporto CO_2/CO può essere abbastanza alto a tutte le temperature senza causare ossidazione, ad ogni modo è opportuno mantenere il contenuto di CO_2 basso per non causare decarburazione.

Il contenuto di anidride carbonica viene limitato mantenendo basso il punto di rugiada della miscela gassosa, proporzionale all'umidità relativa. Si sfrutta la reazione:

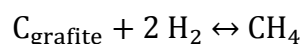


Un punto di rugiada tra -4 e -1 °C risulta abbastanza basso da garantire un potenziale carbonio tra 0.70 e 0.90% durante la sinterizzazione di miscele Fe-C in forni continui.

Se si desidera minor carbonio in lega, allora si può prevedere di lavorare con punti di rugiada maggiori per aumentare la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera.

Nel lavoro svolto si è fatto uso di atmosfere a base di azoto con aggiunta di idrogeno e metano. Il ruolo dell'azoto con il sistema Fe - C - Cu è di gas inerte portante, non inducendo di per sé effetti di nitrurazione (reazione che potrebbe avvenire con atmosfere ammoniacali). Si segnala tuttavia che con acciai al cromo basso-legati o inox si verifica una certa nitrurazione anche in atmosfere a base azoto.

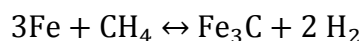
Va tenuto presente che anche la quantità di carbonio nel materiale in sinterizzazione contribuisce al potenziale carbonio nell'atmosfera del forno, secondo gli equilibri visti prima. Esso infatti, oltre al ruolo di alligante, svolge anche la funzione di riduzione diretta di ossidi superficiali presenti sulla superficie delle polveri di ferro, anche nel cuore del materiale [9, p. 109]. A supporto delle riduzioni di ossidi viene poi aggiunto idrogeno nell'atmosfera. Questo tuttavia può indurre decarburazione, reagendo con il carbonio in lega per formare metano secondo la reazione:



Questa può essere bilanciata con un appropriato contenuto di metano nell'atmosfera.

Come si è visto in Figura 3.7 il rapporto CH_4/H_2O determina la tendenza dei sinterizzati ad acquisire o cedere carbonio. Alle normali temperature di sinterizzazione anche piccole aggiunte di metano all'atmosfera possono aumentare la tendenza alla carburazione.

Inoltre il metano può reagire direttamente anche con il ferro per dare cementite.



Queste tre reazioni citate possono essere visualizzate nel loro mutuo equilibrio nel diagramma di Figura 3.8, valido per un'atmosfera con componenti attivi H_2 e CH_4 , oltre che all'azoto inerte.

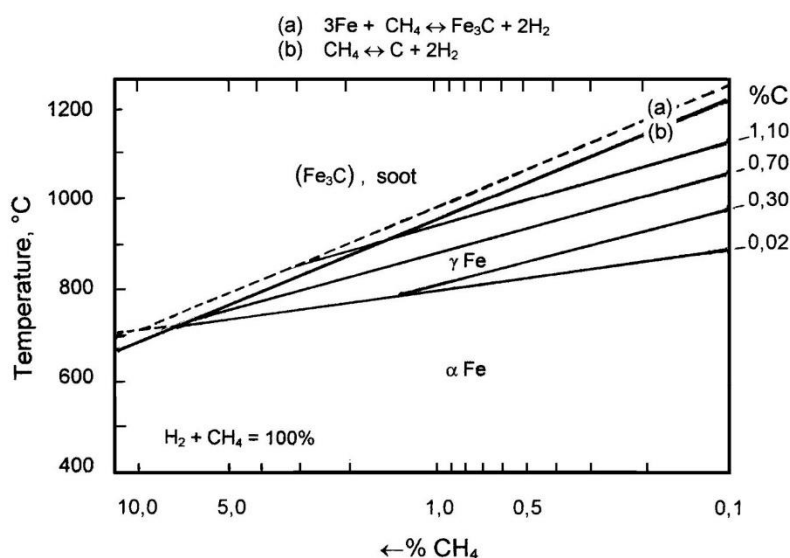


Figura 3.8. Equilibri Fe , C , Fe_3C , H_2 e CH_4 in sinterizzazione. Fonte: [9, p. 103].

Capitolo 4

Sperimentazione su polveri Fe - C - Cu premiscelate e diffusion-bonded

Con questo capitolo si introdurranno le caratteristiche e le finalità del lavoro di tesi sperimentale svolto su acciai MP a base di ferro, carbonio e rame. In particolare si distingueranno due lavori: il primo su materiale compattato e sinterizzato da polvere premiscelata per impieghi meccanici, il secondo inerente a polveri e loro prodotti ad alta concentrazione di grafite e rame *diffusion bonded*, bassa densità e porosità controllata.

4.1 Polveri di ferro spugna e a bassa densità

Al §1.3 sono stati introdotti i principali metodi di produzione delle polveri, tra i quali quello chimico di riduzione per la produzione di ferro spugna. Il prodotto derivante è oggetto di studio in questa tesi per le particolari proprietà risultanti dalla morfologia di questo genere di polveri ferrose. In particolare viene fatto riferimento alle polveri-spugna Höganäs MH 80.23 e NC 100.24.

L'oggetto di confronto con questi prodotti è una polvere ferrosa a bassa densità prodotta da Pometon con una morfologia simile alle MH 80.23 e NC 100.24. Questa polvere “*sponge-like*” viene prodotta per atomizzazione ad acqua e successive riduzioni secondo un processo sofisticato, senza perciò partire dalla riduzione del minerale di ossido.

Viene inoltre impiegata una polvere di ferro base, atomizzata ad acqua anch'essa, prodotta da Pometon e denominata Fersint 180/2.6. I numeri identificativi della polvere definiscono rispettivamente la dimensione massima nominale delle particelle costituenti e la densità apparente. Si tratta di una polvere a bassissimo contenuto di zolfo e carbonio e dalla forma irregolare delle particelle senza avere però porosità interna, al contrario delle altre polveri presentate.

A seguire si riportano alcune micrografie delle polveri allo stato libero MH 80.23, NC 100.24 e Pometon a bassa densità, abbreviata B.D.

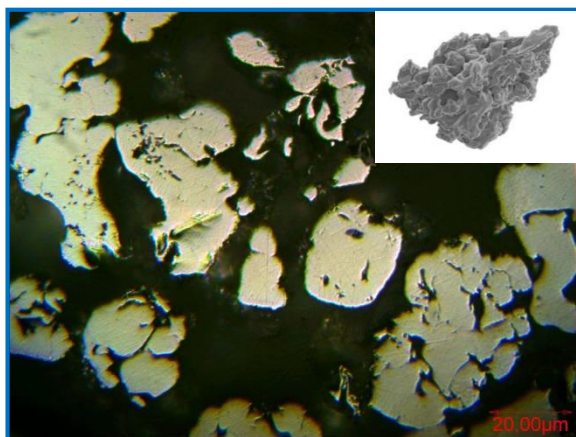


Figura 4.1. MH 80.23 a LOM 500X e SEM.

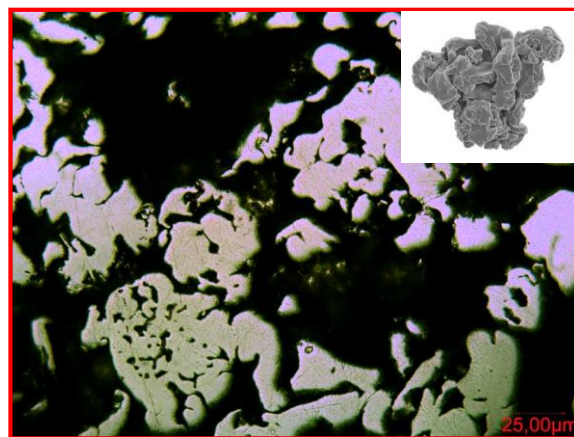


Figura 4.2. NC 100.24 a LOM 500X e SEM..

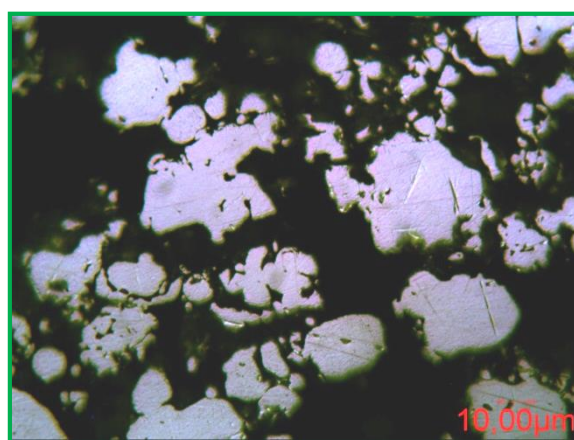


Figura 4.3. Pometon B.D. a LOM 500X.

Si nota come le polveri di ferro spugna abbiano un rilevante quantitativo di porosità interna, mentre il ferro a bassa densità sfrutta l'elevata superficie specifica come porosità aperta.

Si riassumono di seguito le principali caratteristiche chimico-fisiche delle polveri sfuse.

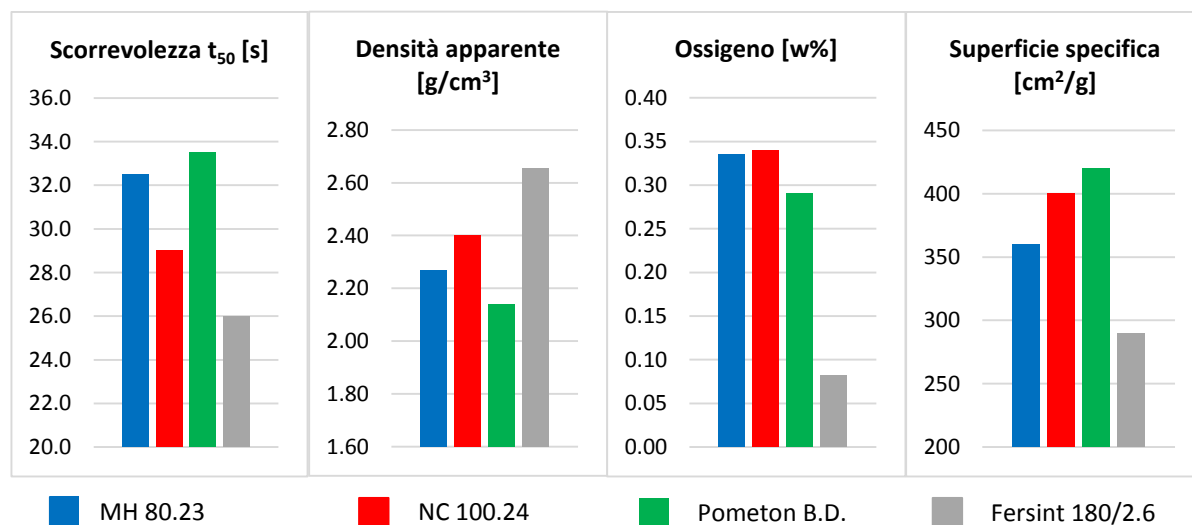


Figura 4.4. Principali proprietà delle polveri di ferro impiegate (lubrificante assente).

Dai dati riportati negli istogrammi appare che l'ordinamento secondo il t_{50} rispecchia l'ordine opposto in termini di densità apparente. Essendo la scorrevolezza legata fortemente alla forma delle particelle, si può pensare che la densità sia prima di tutto determinata dalla loro morfologia. Le micrografie sembrerebbero confermare questa ipotesi infatti il ferro a B.D. mostra tendenzialmente un contorno più irregolare rispetto alle polveri-spugna. La superficie specifica è determinata dalla granulometria, solo secondariamente dalla porosità aperta che nella MH 80.23 e NC 100.24 risulta essere molto profonda. In questo modo, giocando più sulla forma che sulla porosità, la polvere Pometon B.D. si garantisce inoltre un tenore di ossigeno più basso andando, in previsione, a consentire diffusività maggiori alle specie alliganti.

Nella Figura 4.5 vengono mostrati i risultati delle granulometrie per setacciatura.

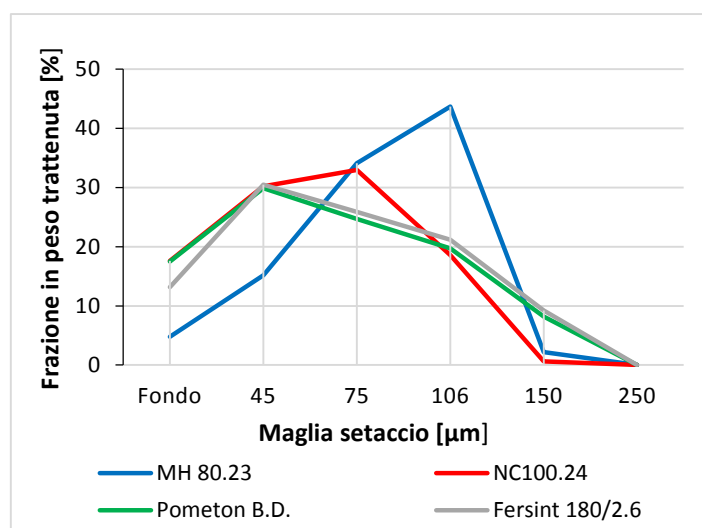


Figura 4.5. Granulometrie tramite setacciatura.

Da queste distribuzioni si nota come la polvere MH 80.23 sia più grossa delle altre che si possono ritenere equiparabili in termini granulometrici. Sebbene la superficie specifica misurata col metodo di Fisher sia in genere abbastanza imprecisa, si osserva come le polveri a distribuzione più fina abbiano superficie specifica maggiore, a conferma quindi della bontà di quest'ultima proprietà.

Si conclude infine con uno sguardo alle proprietà meccaniche delle polveri compattate. L'applicazione di questo trattamento vede l'impiego di 0.8% di stearato di zinco come lubrificante.

La comprimibilità si manifesta più bassa nell'MH 80.23 in quanto contiene circa lo 0.1% di carbonio, al contrario delle

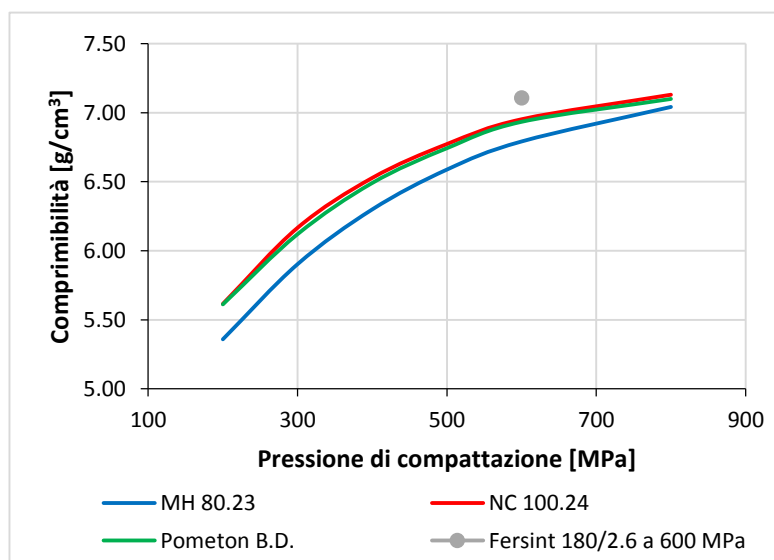


Figura 4.6. Curve di comprimibilità per polveri di ferro base.

altre polveri che sono carburate sotto lo 0.01%, quindi più duttili e comprimibili.

La scarsa porosità interna della polvere Pometon a B.D. permette, rispetto alla MH 80.23, il raggiungimento di una prefissata densità con minori pressioni, tonnellaggio e potenza delle presse.

In generale quando un materiale presenta buona resistenza meccanica con densità basse significa che la matrice gode di una continuità materiale meccanicamente molto efficiente. Nel caso delle proprietà al verde, il TRSv indica la capacità del compatto di resistere alla movimentazione dallo stampo al forno di sinterizzazione e la sua densità non sarà generalmente molto differente da quella del sinterizzato finale.

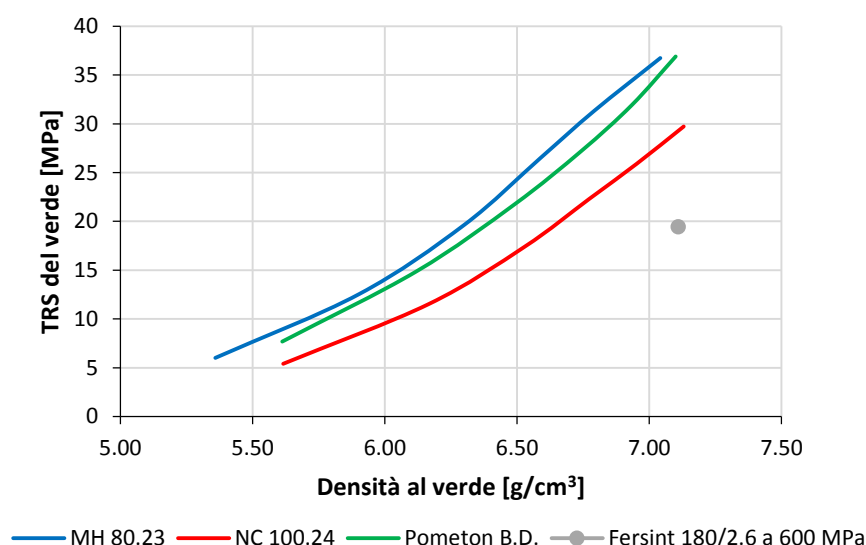


Figura 4.7. TRS vs. densità al verde.

Dalla Figura 4.7 si vede come la polvere di ferro a B.D. Pometon superi di molto la spugna NC 100.24 ed equipari quasi la MH 80.23. La polvere “*sponge-like*” realizza agganci meccanici e microsaldate efficienti grazie al connubio tra irregolarità di forma ed elevata superficie specifica.

4.2 Stato dell'arte nell'impiego di polveri a ridotta densità

Sebbene nella maggior parte dei componenti realizzati da metallurgia delle polveri ci sia la necessità di raggiungere alte resistenze meccaniche e densità, una parte del mercato dei prodotti MP a base ferro viene realizzata in un intervallo di densità tra 6.0 e 6.6 g/cm³ per sfruttare la loro porosità residua e la leggerezza. Le polveri di ferro spugna o, in alternativa al processo di riduzione Höganas, le polveri ferrose “*sponge-like*” possiedono svariati sbocchi applicativi.

Oltre che per impieghi meccanici, possono essere un costituente importante in materiali d'attrito per sistemi frenanti o, grazie alla loro superficie specifica, risultare adatti anche come reagenti in reazioni autocatalitiche esotermiche sfruttate ad esempio in pacchetti riscaldanti per la stagione invernale [17].

In ottica di applicazioni strutturali, una tipica composizione in uso delle leghe ferrose basate su queste polveri risulta essere quella con carbonio e rame come elementi di lega.

Nello studio presentato in questa tesi vengono trattate due classi di acciai MP di composizione Fe-C-Cu e basati sulle polveri ferrose a ridotta densità.

- La prima consiste in una *premiscela* a contenuto di grafite 0.5% e rame al 2%.
- La seconda è costituita da una polvere di ferro a bassa densità con 20% di rame *parzialmente legato* (*diffusion bonded*) e grafite in frazione ponderale 1.8%.

A seguire si fa cenno alle applicazioni di queste due classi di materiali.

4.2.1 Componenti smorzanti in ammortizzatori idraulici

La premiscela Fe - 0.5% C - 2% Cu viene impiegata con successo in ammortizzatori idraulici, in particolare nel componente meccanico di smorzamento delle oscillazioni elastiche. Esso consiste in un piattello forato (*shock absorber*) che funge da pistone all'estremità dello stelo dell'ammortizzatore, Figura 4.8. Questo elemento forato è libero di scorrere all'interno di un cilindro pieno d'olio, il quale fluisce con moto viscoso da una faccia all'altra del piattello, dando l'effetto desiderato di smorzamento del ritorno elastico nelle sospensioni.

Studi indirizzati specificamente a questa applicazione [18] hanno evidenziato che la formulazione Fe - 0.5% C - 2% Cu per impiego in *shock absorber* manifesta ottime



Figura 4.8. Esempi di “*shock absorber*” in ammortizzatori idraulici.

Fonte: www.precision-powder-metallurgy.com

caratteristiche solo se la porosità viene controllata. Nello specifico vengono valutati campioni a 10, 20 e 30% di porosità e si conclude che il livello di porosità al 10% (corrispondente ad una densità del sinterizzato di circa 7.00 g/cm^3) e la forma meno irregolare dei pori, ottimizzano le proprietà meccaniche e tribologiche della lega, in particolare:

- La resistenza meccanica, la durezza e la tenacità risultano esaltate;
- Viene minimizzato il coefficiente di attrito e l'estensione della superficie dello *shock absorber* soggetta ad usura.

Tuttavia l'industria degli *shock absorber* limita la densità a 6.60 g/cm^3 (16% di porosità totale) in quanto alcuni dettagli geometrici complessi sono realizzati con punzoni sottili che impongono limiti alle pressioni di compattazione.

Come si può notare da Figura 4.8 il componente in questione presenta fori, fessure e nervature che si prestano bene alla produzione attraverso MP. In questa maniera si limitano drasticamente gli interventi di lavorazione alle macchine utensili. Tuttavia queste operazioni secondarie in alcuni casi possono rivelarsi indispensabili. Si fa riferimento a casi in cui nel componente sia necessario ricavare cavità, sedi, fori, tasche e filettature trasversali alla direzione di movimentazione dei punzoni di pressatura.

In letteratura [7], la lega Fe - C - Cu viene considerata avere ottima lavorabilità alle macchine utensili, soprattutto per la presenza del rame che produce microstrutture molto rafforzate ma nel contempo abbastanza omogenee (ferrite e perlite). Inoltre il rame aumenta sensibilmente la conducibilità termica del materiale, consentendo minori surriscaldamenti degli utensili. In Figura 4.9 si mostra come il sinterizzato da premiscela Fe - 0.5% C - 2% Cu presa in esame, consenta forature con forze relativamente basse.

Bisogna tuttavia puntualizzare che la lavorazione alle macchine utensili in materiali

con polveri di ferro poco irregolari e poco porose risulta sempre più facile rispetto a quella di polveri ferrose a bassa densità. Questo perché l'azione dell'utensile risulta fortemente discontinua e ne accelera l'usura.

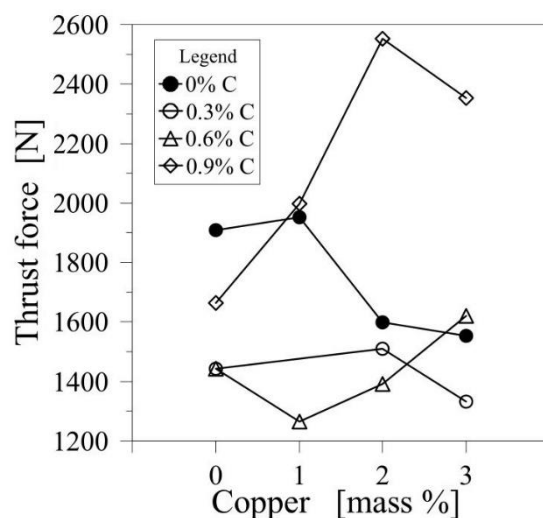


Figura 4.9. Spinta nella foratura di Fe-C-Cu sinterizzato. Densità 6.7 g/cm^3 . 30 min a 1120°C in endogas. Test di foratura: punta HSS 8 mm, 840 rpm, $v_{cut} = 21.1 \text{ m/min}$, feed 0.10 mm/giro, refrigerante olio minerale.
Fonte: [7, p. 291].

4.2.2 Boccole autolubrificanti

La miscela ibrida di ferro a ridotta densità con 20% di rame *diffusion bonded* e di grafite in frazione 1.8% trova impiego tipico come materiale di partenza per la sinterizzazione di *boccole autolubrificanti*. Questi particolari componenti meccanici godono di ottime proprietà tribologiche in virtù della loro capacità di impregnazione con oli e dell'alto contenuto di grafite libera, ovvero non in lega, che svolge la funzione di lubrificante solido.

Le boccole in Fe-C-Cu si contrappongono alle consuete boccole in bronzo per sopportare carichi maggiori a velocità di rotazione più basse [5, p. 154].

Le boccole autolubrificanti a base ferrosa hanno solitamente almeno il 18% di porosità interconnessa che rende possibile l'accumulo di oli lubrificanti fino al 30% del volume del componente. La grafite mostra la sua funzione tipicamente in due fasi. La prima funzione della grafite è quella di preservare la boccia da condizioni di scarsa lubrificazione nel momento in cui si mette in moto [19, p. 39]. Risulta quindi importante in boccole a funzionamento fortemente discontinuo, "attacca-stacca". Come lubrificante a secco la grafite ha inoltre un ruolo attivo di diminuzione dell'usura degli stampi nel processo secondario di calibratura che quasi sempre viene operato su questi componenti di precisione.

La boccia può essere vista meccanicamente come una coppia tribologica, la quale può funzionare secondo tre regimi distinti. Questi vengono mostrati in Figura 4.10 in corrispondenza delle relative regioni della curva di Stribeck che plotta il coefficiente di attrito della coppia contro la velocità N in giri/min dell'accoppiamento meccanico. Il coefficiente di

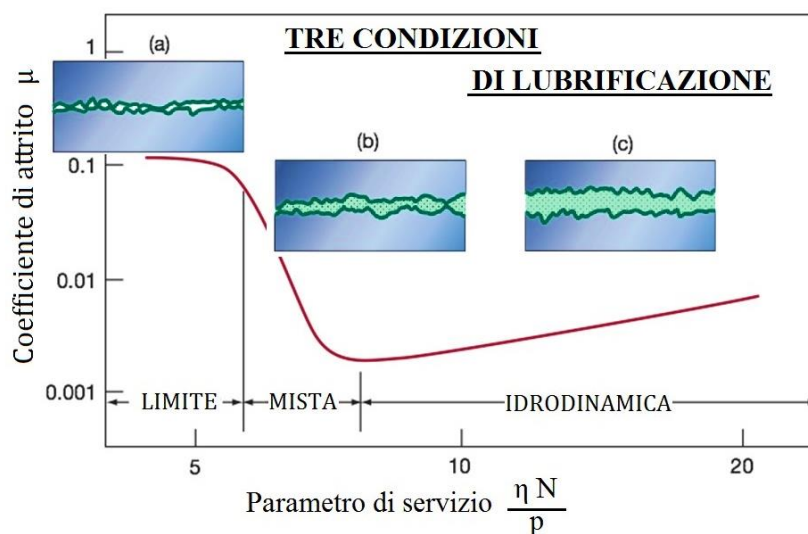


Figura 4.10. Tribologia. Curva di Stribeck.

μ =viscosità dinamica, p =carico per unità di lunghezza della boccia
Fonte: B.J.Hamrock et al., "Fundamentals of Fluid Film Lubrication".

attrito nel caso di boccole è circa 0.03-0.10, mentre per cuscinetti a sfera può cadere nell'intervallo 0.001-0.003 [19].

In questo confronto tuttavia le boccole autolubrificanti si avvantaggiano della bassa rumorosità, delle tolleranze dimensionali ristrette, delle buone

finiture superficiali e del prezzo molto inferiore a quello dei cuscinetti.

Il funzionamento di una boccola autolubrificante è schematizzato nella sequenza di Figura 4.11. La porosità, la finitura superficiale ed il contenuto di olio della boccola devono essere tali da garantire, durante la rotazione a regime, condizioni di lubrificazione idrodinamica.

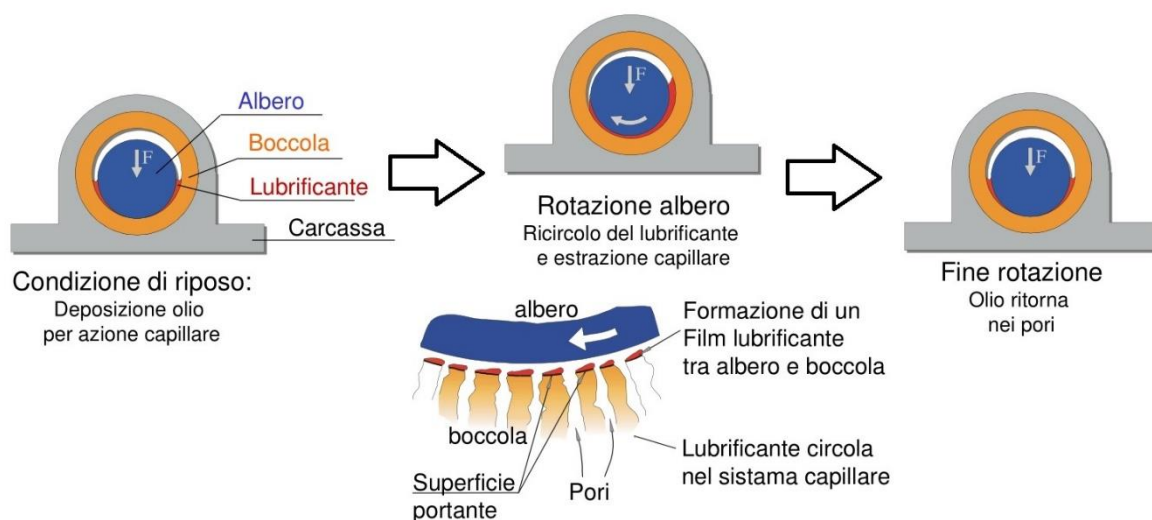


Figura 4.11. Principio di funzionamento di boccole autolubrificanti. Fonte: [19].

4.3 Finalità della tesi

L'obiettivo generale di questa tesi consiste nel valutare le proprietà dei materiali MP ottenuti con polveri ferrose a bassa densità Pometon in comparazione a quelle che si hanno con l'impiego di polveri di ferro spugna Höganäs. Da questo confronto si potrà quindi capire quando la polvere ferrosa "sponge-like" risulta in grado di replicare, o superare, le caratteristiche fisico-chimiche delle polveri, dei compatti e dei sinterizzati ottenute da polveri spugnose prodotte col processo Höganäs brevettato descritto in Figura 1.4.

Riguardo alle premiscele Fe - 2% Cu - 0.5% grafite si caratterizzeranno tutte le proprietà meccaniche dell'acciaio MP di rilievo nelle prestazioni di componenti strutturali come gli *shock absorber*. Verrà inoltre valutata l'interazione con l'atmosfera di sinterizzazione e l'effetto dei trattamenti sulla porosità totale.

Nella formulazione di acciaio MP per boccole autolubrificanti, Fe - 20% Cu *diffusion bonded* - 1.8% grafite, verrà studiato, oltre alle proprietà meccaniche e di stabilità dimensionale, anche l'effetto dei trattamenti sulla quantità e morfologia della porosità.

4.4 Sperimentazione su acciaio MP 2% Cu – 0.5% grafite. Procedura

4.4.1 Generalità

Questa prima parte del lavoro di tesi vede l'impiego di miscele di polveri a composizione fissata. La premiscela risulta costituita da diverse tipologie di *ferro base* (si veda tabella successiva) con aggiunta di 2% di rame atomizzato ad acqua W150 (dimensione massima nominale delle particelle 150 μm) e di 0.5% di grafite naturale UF4 (D90 = 11 μm).

L'impiego tipico di tale miscela è, come già discusso, in pistoncini di ammortizzatori con densità generalmente attorno a 6.60 g/cm³.

Il *ferro base* è costituito da polveri ferrose a limitata densità (spugna MH 80.23 e NC 100.24 Höganäs o “*sponge-like*” Pometon) diluite a varie percentuali con ferro atomizzato ad acqua Fersint 180/2.6.

4.4.2 Sperimentazione su polveri e preparazione delle premiscele

Innanzitutto le polveri ferrose MH 80.23, NC 100.24, bassa densità Pometon e Fersint 180/2.6 sono state prelevate, omogeneizzate e caratterizzate in termini di scorrevolezza, densità apparente, analisi chimica, granulometria intra-setaccio, granulometria a diffrazione laser, TRS e comprimibilità al verde. I risultati di queste caratterizzazioni sono già stati presentati al §4.1. Con queste polveri base sono state preparate dieci premiscele secondo differenti diluizioni con il Fersint 180/2.6.

Tabella 4.1. Premiscele sperimentali 1° parte

Tipo di ferro base	Diluizione con Fersint 180/2.6	Rame	Grafite	Lubrificante
MH 80.23	0%	2%	0.5%	0.8%
NC 100.24	0%	2%	0.5%	0.8%
Pometon B.D.	0%	2%	0.5%	0.8%
MH 80.23	33%	2%	0.5%	0.8%
NC 100.24	33%	2%	0.5%	0.8%
Pometon B.D.	33%	2%	0.5%	0.8%
MH 80.23	66%	2%	0.5%	0.8%
NC 100.24	66%	2%	0.5%	0.8%
Pometon B.D.	66%	2%	0.5%	0.8%
Fersint 180/2.6	100%	2%	0.5%	0.8%

Alle miscele è stato aggiunto come surplus 0.8% di lubrificante zinco stearato, successivamente le polveri sono state omogeneizzate nel mescolatore a Y per 15 minuti.

Per ciascuna mescola è stata misurata la densità apparente e la scorrevolezza, parametri importanti in una premiscela che debba essere processata efficientemente in stampi di compattazione. Di questi due parametri verrà studiato l'effetto del tipo di polvere e della diluizione con Fersint 180/2.6.

4.4.3 *Sperimentazione sul materiale pressato*

Per ciascuna delle dieci premix sono stati compattati due provini alle pressioni 200, 400, 600 e 800 MPa, in totale 80 barrette. Di queste sono state misurate la comprimibilità (densità del verde a pressione fissata) e il TRSv. Con questi dati sono state elaborate le curve di comprimibilità e TRSv per ogni tipo di polvere di ferro base e diluizione.

I modelli di regressione lineare multipla ai minimi quadrati⁴ usati sono i seguenti:

- $\rho = a\sqrt{P} + bP + c$
- $TRS = aP^2 + bP + c$

I provini compattati sono caratterizzati da una precisa pressione di compattazione ma, in ambito produttivo, solitamente è più significativo ragionare in termini di densità del verde.

Per ciascuna miscela, dalle curve di comprimibilità, sono quindi state estrapolate le pressioni per ottenere densità del verde fissate: 6.00, 6.45, 6.90 g/cm³.

Sempre dai dati elaborati è stato possibile ricavare i TRSv relativi alle tre densità citate.

4.4.4 *Sperimentazione sul materiale sinterizzato*

La caratterizzazione al verde termina con la rottura dei provini, prodotti in controllo di pressione di compattazione. Al contrario, lo studio delle proprietà dei sinterizzati ottenuti da ciascuna miscela preparata, viene svolto in controllo di densità. A questo fine sono prodotte quattro barrette 30 x 12 x 6 mm per ciascuna premix e per ciascuna densità target 6.00, 6.45, 6.90 g/cm³. Di queste, oltre ai precedenti risultati, viene misurato anche lo *spring-back* come definito al §1.4.2.

Queste 120 barrette, previa misurazione delle loro dimensioni e del loro peso, vengono sinterizzate disponendole in opportune vaschette secondo un ordine che permette di evitare che l'atmosfera del forno induca dei gradienti di concentrazione nei provini.

Nella tabella a seguire si riassumono tutti i parametri di sinterizzazione.

⁴ Per lineare si intende che i coefficienti (a, b, c) sono di grado 1. Multipla significa che la variabile risposta (ρ , TRSv) è descritta da più variabili esplicative (P^2 , $P^{0.5}$, $P \dots$), dette anche regressori.

Parametri forno	Velocità [mm/min]	Profilo termico [°C]					
	40	600	1100	1120	1120	1120	1100

Atmosfere	Metano	Idrogeno	Endogas	Azoto (sicurezza - processo - cappa)		
[l/ora]	50	300	0	500	750	1000

Sui provini sinterizzati sono state misurate la densità, la durezza Brinell, il TRSs, le variazioni dimensionali tra sinterizzato e verde e le variazioni dimensionali tra sinterizzato e stampo.

Tra queste due vale la relazione: $VD_{\text{sinter-stampo}} = VD_{\text{sinter-verde}} + \text{Spring-back}$

Queste variabili risposta del materiale sono state valutate al variare dei tre fattori con i livelli riportati di seguito:

- Tipo di ferro a ridotta densità: MH 80.23, NC 100.24, Pometon B.D.
- Diluizione con Fersint 180/2.6: 0%, 33%, 66%, 100% (tutto Fersint).
- Densità nominale (verde): 6.00, 6.45, 6.90 g/cm³.

Con queste variabili verranno presentati al capitolo successivo numerosi diagrammi e output del metodo ANOVA.

Per concludere questo primo lavoro sono stati preparati i provini metallografici relativi alla densità intermedia 6.45 g/cm³. Da questi sono state ricavate metallografie al microscopio ottico sia a cuore, sia in prossimità del bordo a contatto con l'atmosfera che potrebbe indurre una certa carburazione. A questo proposito sono anche stati misurati i tenori di carbonio a cuore e in superficie.

Infine sono state elaborate micrografie in bianco/nero con le tecniche di analisi d'immagine per ottenere informazioni sulla porosità.

4.5 Sperimentazione su acciaio MP 20% Cu – 1.8% grafite. Procedura

4.5.1 Generalità

Con questa seconda parte del lavoro di tesi si studiano i principali parametri di fabbricazione delle boccole autolubrificanti. Esistono numerose composizioni della polvere per produrre tali componenti, sia ferrose che non ferrose. In questa sede viene preparata una miscela a base di ferro a ridotta densità con il 20% di rame “*diffusion bonded*”. A questa polvere metallica parzialmente legata, che chiamiamo *ferro base*, viene aggiunto 1.8% di grafite naturale a

diverse granulometrie. Infine vengono sperimentate quattro condizioni di sinterizzazione differenti.

I fattori dell'esperimento ed i loro livelli sono elencati di seguito:

- Polvere di ferro: 100% MH 80.23, 100% NC 100.24, 100% Pometon B.D., 100% Fersint 180/2.6, 50% Pometon B.D. + 50% Fersint 180/2.6.
- Granulometria della grafite naturale: Timrex PG25 (D90 = 25 μm), Wilson 0157 (D90 = 90 μm) e Timrex M100 FR (D90 = 150 μm).
- Temperatura di sinterizzazione: 1020 °C e 880 °C.
- Tempo in zona di sinterizzazione: 24 e 8 minuti ($v_{\text{nastro}} = 40$ e 120 mm/min).

Si fa notare che anche in questo lavoro la composizione chimica nominale della miscela è fissa. A differenza della prima parte con il 2% di rame, in questo caso la temperatura rimane sempre sotto quella di fusione del rame quindi la sinterizzazione avviene in fase solida, SPS.

4.5.2 Preparazione delle miscele ferro - rame diffusion-bonded

La funzione principale del trattamento *diffusion-bonding* consiste nell'evitare che il rame, in grande quantità, segreghi in miscela con il ferro. La diffusione, tuttavia, dovrà essere appena sufficiente ad "incollare" le particelle di rame al ferro senza risultare in un'alligazione di quest'ultimo altrimenti la comprimibilità della polvere si abbassa.

Il rame impiegato, denominato LT12F, è di tipo elettrolitico e possiede una granulometria per la quale D50 = 12 μm e D90 = 28 μm .

Ognuna delle cinque polveri di ferro elencate sopra viene additivata in rapporto 4:1 con il rame e tale miscuglio viene omogeneizzato per 15 minuti in un miscelatore a Y. Al termine la polvere viene setacciata su una maglia da 250 μm per eliminare particelle estranee. Per ciascuna di queste cinque polveri di ferro a ridotta densità e rame elettrolitico viene misurata la curva granulometrica tramite diffrazione laser.

A questo punto le polveri di ferro e rame vengono distribuite in alcune vaschette rivestite al loro interno di un sottile strato di talco con funzione antiaderente. Il letto di polvere così formato viene fatto passare in forno secondo i parametri indicati.

Parametri forno	Velocità [mm/min]	Profilo termico [°C]					
	56	850	850	850	850	850	850

Atmosfere	Metano	Idrogeno	Endogas	Azoto (sicurezza - processo - cappa)		
[l/ora]	0	500	0	500	750	1000

Al termine del trattamento termico *diffusion bonding* la polvere risulta compatta ed è necessario riportarla allo stato polverulento con densità apparente desiderata. Questo si ottiene facendo passare una o più volte la polvere parzialmente legata in un mulino a coltelli (Figura 4.12) che disgrega l'aggregato di particelle. In tabella si riportano le densità apparenti ottenute.

Ferro base: Fe + 20% Cu <i>diffusion bonded</i>	Densità apparente [g/cm³]	N° passate
MH 80.23	2.48	2
NC 100.24	2.45	4
Pometon B.D.	2.44	2
50% B.D. + 50% Fersint	2.50	1
Fersint 180/2.6	3.03	1



Figura 4.12. Mulino a coltelli.
Fonte: www.retsch.com

Del prodotto, setacciato a 250 μm , viene misurata la granulometria a diffrazione laser.

Esiste un metodo per calcolare la frazione di rame che non ha subito *diffusion bonding* (DB) e che quindi rimane allo stato libero. Questa tecnica necessita del confronto delle curve granulometriche della polvere di ferro puro, della polvere pre-DB e post-DB.

In Figura 4.13 si mostra un esempio di tali curve (frazionarie) per il caso dell'MH 80.23.

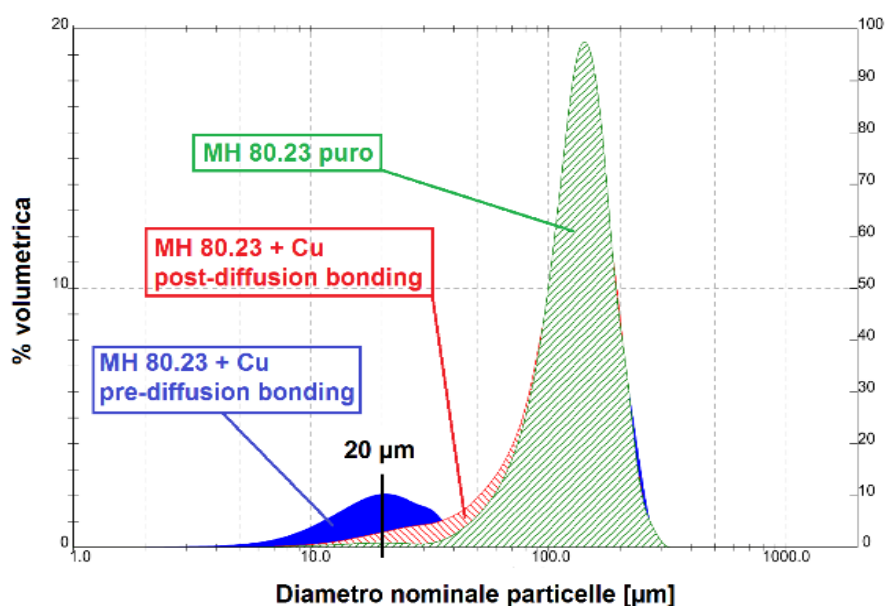


Figura 4.13. Confronto di curve granulometriche frazionarie per MH 80.23.

Tenuto conto che il rame LT12F presenta una granulometria prevalentemente inferiore a 20 μm si possono rilevare, sotto tale diametro nominale delle particelle, le frazioni volumetriche cumulative per ciascuno dei tre stati della polvere. La percentuale di rame non legatosi alle particelle di ferro si calcola con la formula:

$$\% \text{ Cu non diffuso} = 100 \cdot \frac{\%V_{\text{Fe+Cu postDB}} - \%V_{\text{Fe puro}}}{\%V_{\text{Fe+Cu preDB}} - \%V_{\text{Fe puro}}}$$

Risultato analogo si otterrebbe dalla sottrazione delle aree valutate sotto 20 μm sulla curva granulometrica frazionaria, Figura 4.13. Di seguito si riassumono i risultati.

Ferro base: Fe + 20% Cu <i>diffusion bonded</i>	% di rame non <i>diffusion bonded</i>
MH 80.23	11.8
NC 100.24	3.0
Pometon B.D.	1.0
50% B.D. + 50% Fersint 180/2.6	5.0
Fersint 180/2.6	12.6

Le miscele per compattazione si preparano, a partire dalle cinque polveri base, aggiungendo 1.8% di grafite naturale, secondo le tre granulometrie viste. Come surplus, inoltre, viene additivato lo 0.8% di lubrificante “Acrawax”. Si procede poi all’omogeneizzazione in mescolatore per 15 minuti e alla successiva setacciatura di controllo su maglia 250 μm .

Alla fine risultano quindi 15 miscele ibride di polveri che differiscono nella tipologia di ferro base e nella granulometria della grafite.

Per ciascuna di queste polveri sono state misurate la densità apparente e la scorrevolezza tramite flussimetro di Hall.

4.5.3 *Sperimentazione sul materiale pressato*

Il comportamento delle 15 miscele al verde viene caratterizzato con due metodologie distinte. La prima prevede la formatura di boccole secondo i parametri geometrici esposti al §2.1.3. Questi provini tubolari vengono compattati a densità costante $6.00 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$. La prova di schiacciamento radiale, replicata su due boccole, fornisce il Kv.

La seconda prova di resistenza al verde consiste nel misurare il TRSv su due barrette 30 x 12 x 6 mm pressate a 600 MPa come fatto per il lavoro precedente sulle premiscele. Delle barrette, tramite misurazione della geometria e del peso, viene anche ricavata la comprimibilità.

4.5.4 Sperimentazione sul materiale sinterizzato

Come indicato al §4.5.1 si opera con 5 polveri base, 3 grafiti, 2 tempi e 2 temperature di sinterizzazione. In questo lavoro i trattamenti complessivi, frutto della combinazione dei fattori sperimentali con i propri livelli, sono quindi 60. Per ciascun trattamento vengono pressate cinque boccole di diametro esterno 14 mm, altezza 10 mm e peso tale da realizzare, fissata la geometria, una densità dei pressati pari a $6.00 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$.

Le 300 boccole ottenute vengono sinterizzate in forno, disponendole in posizione random ma rintracciabile su vasche che attraversano il forno nelle quattro combinazioni di velocità e temperatura riassunte di seguito. Le sinterizzazioni presentano la medesima atmosfera standard.

Atmosfere	Metano	Idrogeno	Endogas	Azoto (sicurezza - processo - cappa)		
[l/ora]	0	300	0	500	750	1000

	Velocità [mm/min]	Profilo termico [°C]					
Sinterizzazione N°1	120 (8 min in HZ)	600	1000	1020	1020	1020	1000
Sinterizzazione N°2	40 (24 min in HZ)	600	1000	1020	1020	1020	1000
Sinterizzazione N°3	120 (8 min in HZ)	600	860	880	880	880	860
Sinterizzazione N°4	40 (24 min in HZ)	600	860	880	880	880	860

HZ = Hot zone, zona di sinterizzazione lunga circa 1 m.

Per ogni trattamento, delle cinque boccole ne è stata messa da parte una che sarà destinata all'indagine tramite microscopia ottica.

Delle altre quattro boccole vengono misurate accuratamente, con micrometro, l'altezza ed il diametro esterno, infine ne viene rilevato il peso con una bilancia analitica. I risultati sono la densità del sinterizzato e le variazioni dimensionali riferite allo stampo.

Si effettua poi la prova di resistenza a schiacciamento radiale sul sinterizzato ottenendo il valore di K_s in MPa e l'allungamento percentuale, indice della duttilità del materiale.

Per ognuna di queste variabili risposta è stata condotta un'analisi statistica descrittiva, tramite diagrammi, e un'analisi inferenziale tramite metodo ANOVA per capire l'effetto e le interazioni dei quattro fattori sopra elencati.

Delle boccole rimanenti, una per ognuno dei 60 trattamenti, sono state prelevate quelle relative al tempo di sinterizzazione più breve, 8 minuti. Questi 30 provini sono stati sezionati con troncatrice refrigerata ad acqua, esponendo la sezione meridiana della boccola (10 x 2.5 mm).

Rispetto a questo piano metallografico, i campioni di materiale sono stati inglobati, levigati e lappati. Facendo uso di reagente NITAL 1 per circa 4 secondi è stata posta in risalto la microstruttura del sinterizzato.

I campioni così preparati sono stati osservati al microscopio ottico, prelevando micrografie sia prima dell'attacco chimico, utili per analisi d'immagine della porosità, sia dopo attacco per indagine sui costituenti microstrutturali della lega.

Per finire, sulla medesima superficie metallografica visionata al microscopio sono state rilevate le microdurezze Vickers, ripetendo la misurazione dieci volte ed applicando un carico di 25 g. Anche questa variabile risposta è stata studiata con metodo ANOVA (escludendo il fattore tempo) e si è trovata una correlazione con la resistenza K_s .

Capitolo 5

Caratterizzazione di polveri e sinterizzati con 2% di rame premiscelato

In questo capitolo viene presentato il lavoro di caratterizzazione meccanica, fisica, chimica e microstrutturale delle polveri, dei compatti e dei sinterizzati ottenuti dalla premiscela Fe – 0.5% grafite – 2% Cu. I risultati ottenuti dalla procedura sperimentale descritta al §4.4 e condotta secondo i principi del DOE, verranno valutati alla luce dei principali requisiti richiesti nei materiali impiegati, a titolo d'esempio, negli *shock absorber* presenti in ammortizzatori. Particolare attenzione verrà riposta al ruolo della polvere di ferro a bassa densità Pometon.

5.1 Caratterizzazione delle premiscele

Come descritto al §4.4.2 sono state prodotte dieci premiscele differenziate nella diluizione con il Fersint 180/2.6 e nella tipologia di ferro base a ridotta densità (spugne Höganäs MH 80.23, NC 100.24 e polvere ferrosa a bassa densità Pometon).

In una industria di sinterizzazione, tali premiscele vengono impiegate senza particolari trattamenti aggiuntivi ed il lubrificante è già incluso. Si studia l'effetto dei parametri citati su ciascuna miscela, in termini di densità apparente e scorrevolezza della polvere.

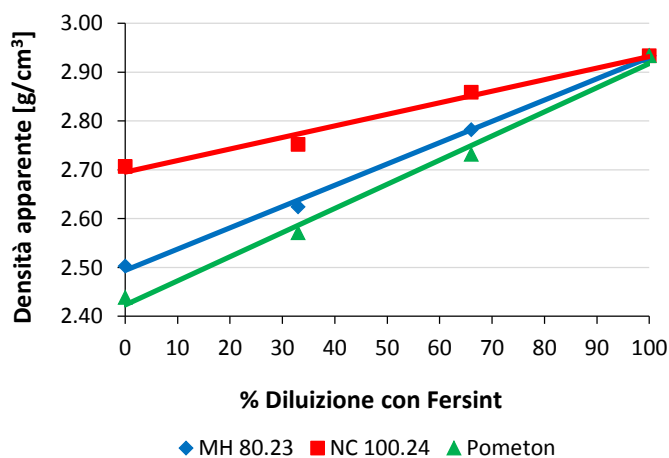


Figura 5.1. Densità apparente vs. diluizione e ferro base.

L'importanza di questi due parametri risiede nell'efficienza operativa degli stampi, ovvero nella rapidità e omogeneità di riempimento, nella corsa e potenza richiesta dalla pressa e nella vita utile di matrici e punzoni sottoposti ad usura abrasiva.

Nel diagramma a lato vengono riassunti i valori misurati di densità apparente.

Confrontando le densità a diluizione 0% con i corrispettivi valori delle polveri di ferro pure mostrati in Figura 4.4, si rileva un aumento di circa 0.25-0.30 g/cm³. Questo incremento è da ricondursi solo marginalmente all'aggiunta del 2% di rame e del 0.5% di grafite, e va attribuito sostanzialmente all'effetto densificante dello zinco stearato che rende le particelle più scorrevoli e capaci di accumularsi in configurazione più compatta.

In generale le premix a base di ferro a bassa densità Pometon non vantano una densità apparente superiore alle spugne Höganäs. Questo si traduce in riempimenti più voluminosi degli stampi e conseguenti corse maggiorate dei punzoni di compattazione. Questo aspetto, poco desiderato da chi forma componenti MP, può essere parzialmente corretto diluendo con Fersint 180/2.6. Con un 35% di quest'ultimo si ottiene una miscela a base ferro “sponge-like” Pometon che presenta una soddisfacente densità apparente intermedia tra le spugne Höganäs.

La scorrevolezza è da considerarsi tanto migliore quanto più basso è il valore di t_{50} , ovvero il tempo che impiegano 50 g di polvere a fluire attraverso il flussimetro di Hall.

La sua importanza si riflette sui tempi di riempimento degli stampi, quindi sulla capacità produttiva degli impianti di formatura con MP.

Si presenta di seguito il diagramma relativo a tale proprietà delle premiscele con lubrificante.

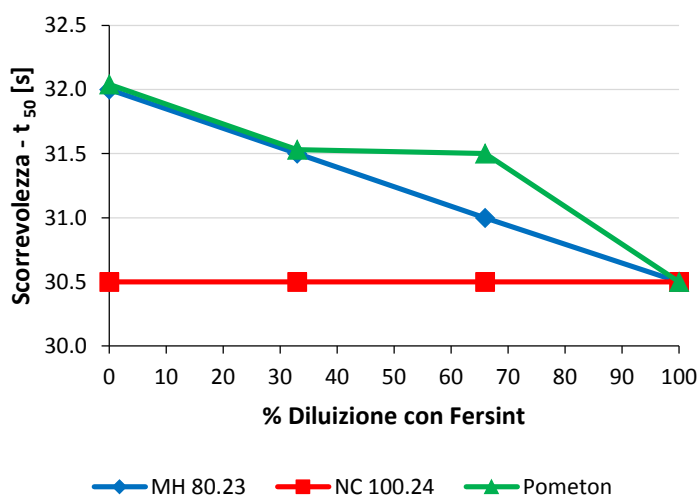


Figura 5.2. t_{50} (scorrevolezza) vs. diluizione e ferro base.

Nel complesso si può affermare che la diluizione con Fersint 180/2.6 ha un effetto migliorativo ma poco rilevante sulla scorrevolezza delle premiscele.

Con un valore di t_{50} pari a 26.0 allo stato puro, il Fersint 180/2.6 (punto di convergenza delle curve) risulta, in premiscela, meno scorrevole nonostante la presenza del lubrificante. Questo incremento anomalo del tempo di scorrimento può essere spiegato

con la presenza di grafite UF4 che, essendo molto fina, si impacca sulla superficie delle particelle rendendole meno scorrevoli tra loro. La scorrevolezza delle miscele a base Pometon B.D. non risulta competitiva rispetto alle polveri spugna, neanche con diluizione.

5.2 Caratterizzazione al verde

Le premix vengono studiate nel loro comportamento alla densificazione sotto pressione imposta e viene valutata la resistenza a flessione dei provini compattati, TRSv.

5.2.1 Comprimibilità delle premiscele

Il primo aspetto viene analizzato attraverso i risultati di comprimibilità, ovvero la massa volumica del provino a pressione di compattazione fissata. Tali valori sono stati ottenuti per pressioni di 200, 400, 600, 800 MPa e successivamente interpolati con una regressione ai minimi quadrati.

Si presentano di seguito le curve di comprimibilità per le miscele di ferro Pometon a bassa densità, parametriche nella sua frazione percentuale.

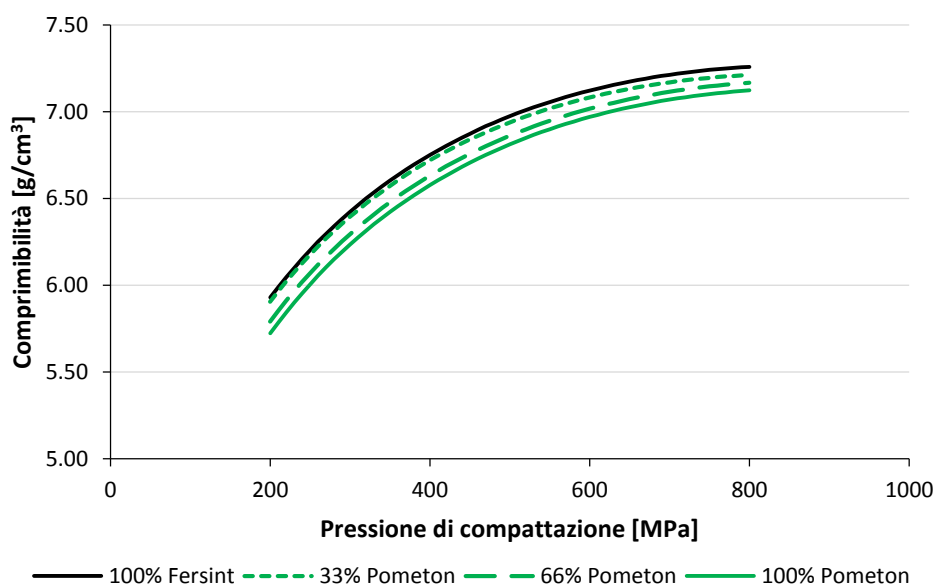


Figura 5.3. Curve di comprimibilità per premix con ferro Pometon B.D. a varie diluizioni.

Nell'industria della MP, una miscela dotata di curva di comprimibilità alta e ripida nel primo tratto è desiderata in quanto consente il raggiungimento della densità prefissata con pressioni minori e quindi con potenze e tonnellaggio delle presse più contenuti.

Il diagramma di Figura 5.3 dovrebbe essere confrontato con gli analoghi per le miscele a base MH 80.23 e NC 100.24, tuttavia alla vista del lettore questi tre diagrammi affiancati risulterebbero quasi identici. In tutti e tre i casi le curve si sviluppano a partire da densità 5.50-6.00 g/cm³ e arrivano, all'aumentare della diluizione, alla curva nera relativa alla miscela composta da solo Fersint 180/2.6.

Per porre in risalto le differenze tra le polveri di ferro base in termini di comprimibilità, vengono estrapolati tali valori a 600 MPa e riproposti contestualmente nel diagramma di Figura 5.4.

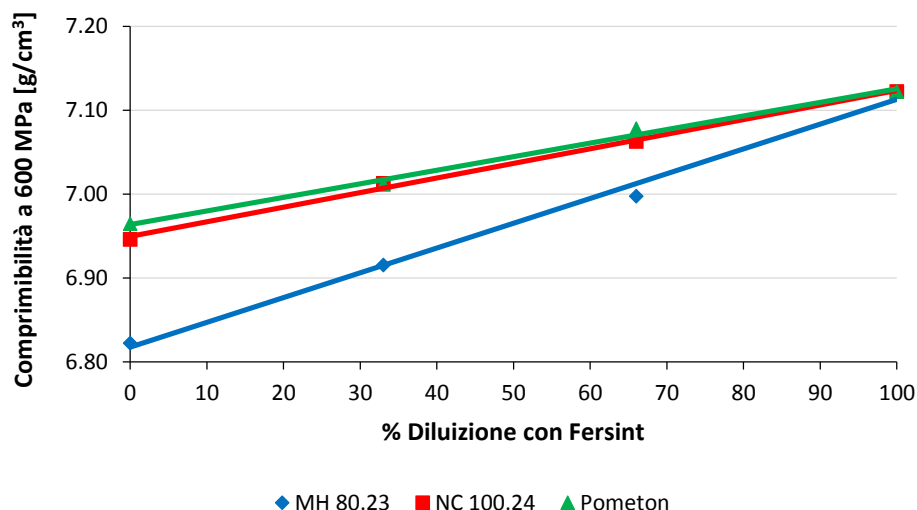


Figura 5.4. Curve di comprimibilità a 600 MPa vs. varie diluizioni e tipo di ferro base.

Il diagramma mostra come sussista una relazione di linearità tra la comprimibilità e la diluizione con Fersint 180/2.6. L'altezza delle rette di interpolazione riflette ciò che si sarebbe potuto concludere dal confronto diretto delle curve di comprimibilità: la polvere di ferro a bassa densità Pometon conferisce la comprimibilità più alta rispetto alle polveri di ferro spugna Höganäs, specialmente l'MH 80.23.

Dal confronto della comprimibilità e della densità apparente, o meglio dal loro rapporto, si quantifica il rapporto di compressione della polvere. Se si considerano le *miscele non diluite* si trova che la polvere “*sponge-like*” Pometon presenta un rapporto pari a 2.85, l'MH 80.23 un valore di 2.73 e l'NC 100.24 il rapporto più basso 2.56.

Questo diverso comportamento va ricercato soprattutto nella morfologia e composizione chimica delle polveri base. A meno dell'effetto marginale del rame e della grafite, si può quindi fare riferimento a quanto osservato al §4.1. Dalle micrografie di Figura 4.1-2-3, si nota come la polvere a bassa densità Pometon sia molto povera di porosità interna partendo quindi avvantaggiata in termini di massa volumica della particella, al contrario dell'NC 100.24 e MH 80.23. Quest'ultima inoltre possiede nativamente un tenore di carbonio dello 0.1% che come visto in Figura 4.6 rende la polvere chiaramente meno comprimibile.

Altro fattore che penalizza l'MH 80.23 è la granulometria meno dispersa delle altre polveri base, Figura 4.5, che quindi riempie meno efficacemente i vuoti interparticellari.

L'NC 100.24 e la “sponge-like” Pometon godono quindi di buona comprimibilità riuscendo, sotto compattazione, ad estinguere parte della loro porosità aperta.

Il rapporto di compressione 2.85 della polvere Pometon, come già detto al §1.4.2 non è vantaggioso nelle operazioni di stampaggio, tuttavia un letto di polvere con un'altezza iniziale che viene ridotta di 2.85 volte a raggiungere l'altezza finale può riflettersi positivamente su altri parametri come ad esempio il TRSv, i cui risultati vengono presentati al successivo paragrafo.

5.2.2 Resistenza a flessione del verde

La resistenza meccanica del compatto si misura su barrette come valore di TRSv. Di questo parametro, i produttori richiedono un valore minimo per poter maneggiare il prodotto MP al verde senza che si sgretoli.

Come fatto per la comprimibilità si potrebbero presentare le curve TRSv contro la pressione di compattazione. Tuttavia, anziché riferirsi all'azione di compattazione è più significativo ricondursi al suo effetto ovvero alla densificazione. Quindi relazioniamo il TRSv alla densità del compatto che da un'indicazione immediata della quantità di materiale “portante” presente per unità di volume.

Le curve parametriche così ottenute sono qui riportate, con scale concordi.

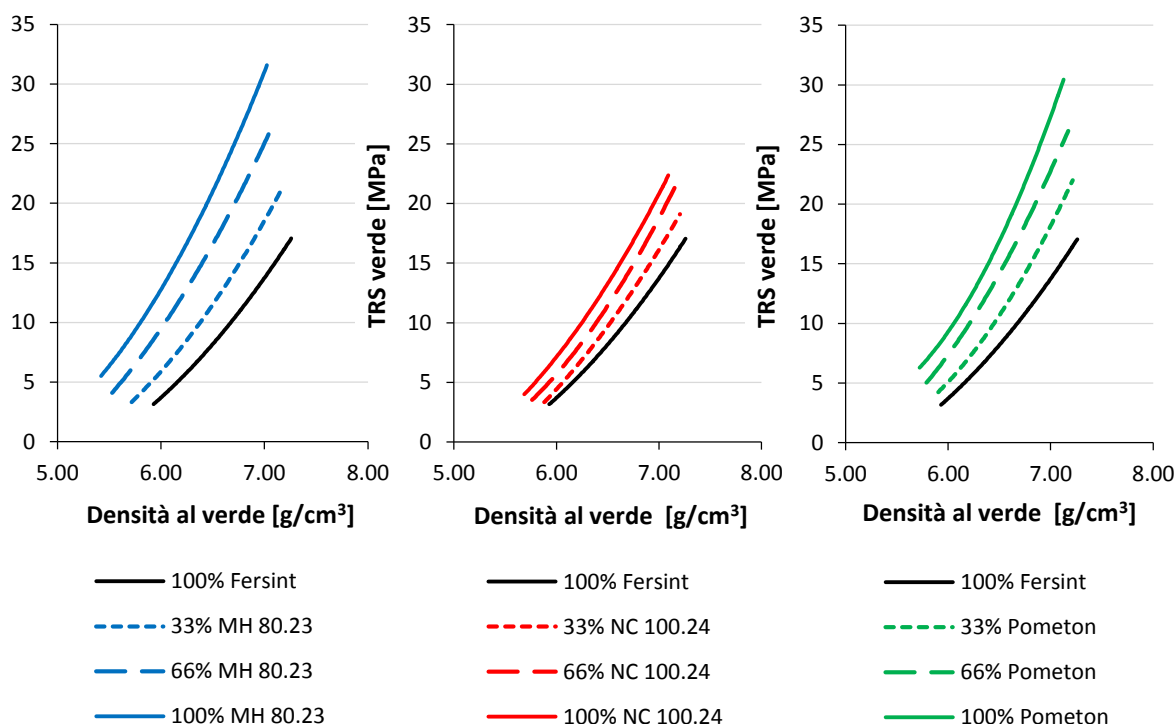


Figura 5.5. Curve di TRS verde vs. densità del verde secondo ferro base e relativa frazione percentuale.

Il TRSv aumenta con la densità di compattazione, al contrario con l'aumentare della diluizione le curve si abbassano verso quella del Fersint 180/2.6. Dal confronto con le linee di riferimento si nota come le curve di TRSv più elevate competano alla polvere MH 80.23, solo di poco inferiore risulta essere il ferro a bassa densità Pometon che supera abbondantemente la polvere spugna NC 100.24.

Per discernere ulteriormente l'effetto del fattore “tipo di ferro base” e “diluizione con Fersint 180/2.6” riportiamo due diagrammi ottenuti da “sezioni” del precedente a densità 6.00 e 6.60 g/cm³. Questa seconda densità è la massa volumica tipica con cui si producono componenti strutturali come gli *shock absorber*. Di seguito il diagramma con scale comparabili.

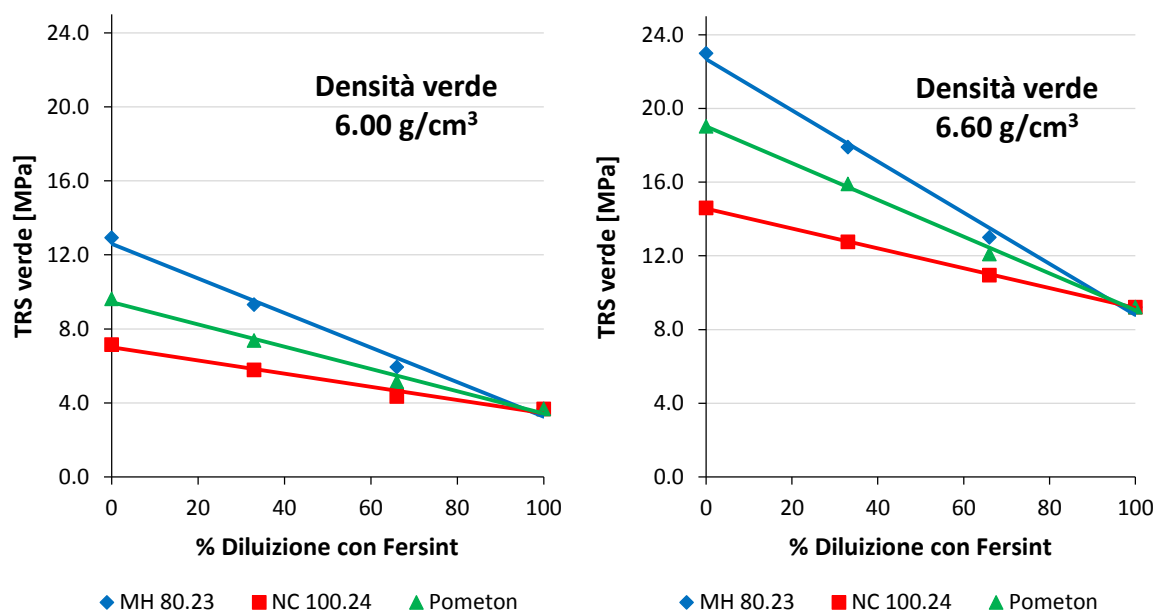


Figura 5.6. TRS verde vs. diluizione con Fersint 180/2.6 secondo ferro base. Densità fissa.

Come per la comprimibilità, anche il TRSv è correlato linearmente alla diluizione con Fersint 180/2.6. I valori assoluti per la spugna Pometon, esaltati a densità 6.60 g/cm³, risultano soddisfacenti e si collocano tra la resistenza al verde della NC 100.24 e MH 80.23.

Lavorando col 2% di rame e lo 0.5% di grafite si può in prima battuta attribuire il comportamento meccanico della miscela compattata al solo ferro base. Da uno sguardo alle relative proprietà riportate nei diagrammi di Figura 4.4, non si notano particolari correlazioni tra questi parametri delle polveri base ed il “ranking” di resistenza TRSv visto sopra.

Caratteristiche come superficie specifica, tenore di ossigeno (ossido), rapporto di comprimibilità non spiegano chiaramente la superiorità nel TRSv della polvere MH 80.23.

La giustificazione del fatto che tale ferro spugna Höganäs conferisca il massimo TRSv è con tutta probabilità da rintracciare nella peculiare morfologia delle particelle.

In tal senso l'immagine SEM di Figura 4.4, maggiormente esplicativa rispetto alla micrografia ottica, mostra come la superficie sia popolata da fitte asperità che evidentemente rendono più frequenti i fenomeni di aggancio meccanico e microsaldatura tra le particelle di ferro.

Il divario di resistenza tra NC 100.24 e “*sponge-like*” Pometon si può giustificare col divario di fattore di comprimibilità, per la prima di 2.56, per la seconda pari a 2.85 (600 MPa). Risulta evidente un fatto: maggiore è il rapporto di comprimibilità che una polvere manifesta, maggiore è la riduzione di volume in compattazione e quindi maggiore è lo spostamento relativo tra particelle per consentire la densificazione. Più le particelle si deformano e scorrono microscopicamente tra loro, maggiore è la frequenza con la quale si verificano agganci superficiali e microsaldature a freddo tra particelle.

Confrontando i valori di TRSv a 6.60 g/cm^3 delle polveri pure (con 0.8% di lubrificante), Figura 4.7, e delle stesse polveri ma in premiscela col rame e con la grafite, Figura 5.6, si nota come queste aggiunte comportino una perdita di 3-4 MPa di TRSv. Quest'abbassamento di resistenza al verde è dovuto all'aggiunta di grafite che si accumula sulla superficie delle particelle andando così a perturbare i fenomeni di legame a freddo tra particelle in compattazione. Inoltre il rame W150 atomizzato ad acqua, con la sua minore superficie specifica ed irregolarità, contrasta i benefici meccanici derivanti dal ferro spugna e simile.

A conclusione di questo studio sulle proprietà al verde delle premiscele Fe – 0.5% grafite – 2% Cu riportiamo dei diagrammi di uso pratico che riportano l'effetto della percentuale di ferro a ridotta densità (complementare alla diluizione con Fersint 180/2.6) sulle proprietà come la densità apparente della polvere, il TRSv a 6.60 g/cm^3 (assi e retta rossa) e la comprimibilità a 600 MPa (assi e retta blu). Oltre alle scale in valore assoluto si riportano anche le relative misure percentuali considerando come 100% quelle proprie del ferro base Fersint 180/2.6.

I punti relativi a questa polvere sono quelli collocati a destra e sono fissi.

Una miscela ideale dovrebbe avere le rette di TRSv e comprimibilità entrambe alte.

Come detto nelle sezioni precedenti, anche da questi diagrammi notiamo come il ferro “*sponge-like*” Pometon abbia un'ottima comprimibilità ed una buona resistenza al verde.

Puntualizziamo inoltre che la diluizione con Fersint 180/2.6, migliorativa della comprimibilità e peggiorativa del TRSv, porta il prodotto ad avere, almeno in linea di principio, anche un costo inferiore in quanto è una polvere realizzata tramite materie prime economiche ed atomizzazione ad acqua.

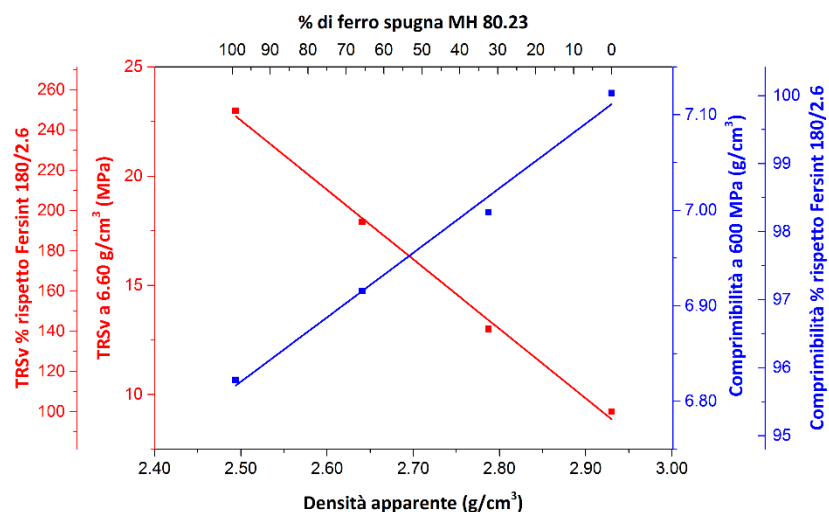


Figura 5.7. TRSV a 6.60 g/cm³, comprimibilità a 600 MPa e densità apparente per MH 80.23.

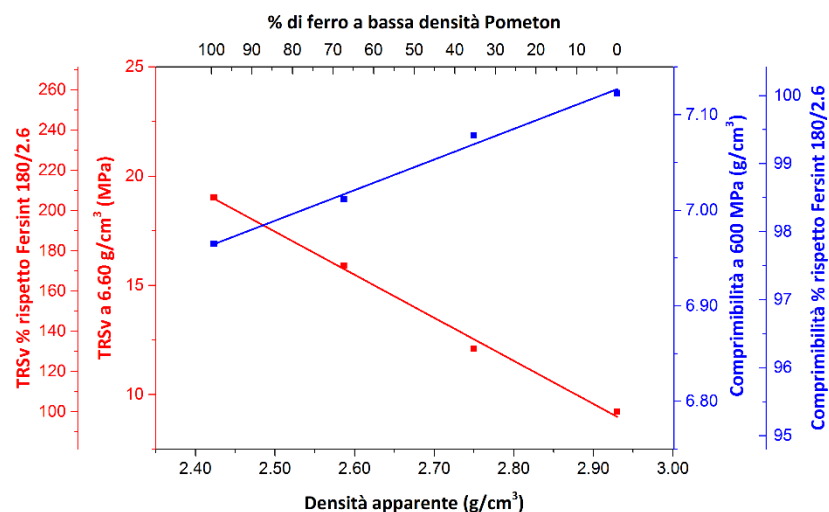


Figura 5.8. TRSV a 6.60 g/cm³, comprimibilità a 600 MPa e densità apparente per Pometon B.D.

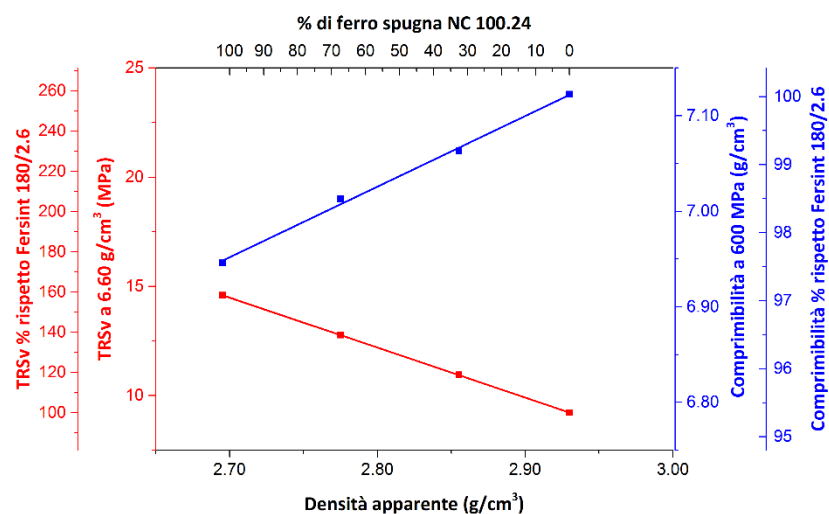


Figura 5.9. TRSV a 6.60 g/cm³, comprimibilità a 600 MPa e densità apparente per NC 100.24.

5.3 Caratterizzazione del sinterizzato

Dallo studio condotto sulle premiscele pressate è stato possibile caratterizzare il comportamento alla pressione di compattazione dei diversi sistemi di polveri. Come è stato detto, per comprendere il comportamento meccanico dei materiali pressati o sinterizzati risulta più significativo fissare la densità del materiale.

In questa parte del lavoro verrà considerato quindi anche il fattore *densità nominale del verde* oltre alla tipologia di ferro base e alla diluizione con Fersint 180/2.6. Esso possiede i livelli 6.00, 6.45 e 6.90 g/cm³. In questa situazione a tre fattori risulta conveniente l'impiego del metodo ANOVA.

Le variabili risposta che verranno esaminate sono principalmente: la resistenza a flessione su tre punti del sinterizzato TRSs, la durezza Brinell HB, le variazioni dimensionali tra sinterizzato e stampo $VD_{\text{sint-stam}}$, la sensibilità di questo parametro alla densità e la carburazione superficiale dei provini.

5.3.1 Caratterizzazione meccanica del sinterizzato

In questa sezione si studierà l'effetto dei fattori sperimentali sul TRSs e sulla durezza HB del materiale sinterizzato. Queste due proprietà meccaniche sono di primaria importanza nella progettazione e realizzazione di componenti strutturali per applicazioni meccaniche. Nel caso tipico degli *shock absorber*, tali componenti meccanici sono sottoposti ad intense forze di attrito viscoso che sollecitano il piattello forato a flessione ed anche a fatica, essendo un componente caricato ciclicamente insieme all'ammortizzatore.

Si presentano i risultati del metodo ANOVA per comprendere come i fattori (tipo di ferro base, diluizione con Fersint 180/2.6 e densità al verde nominale) con i loro livelli influenzino il TRSs. Di questa analisi vengono riportati alcune parti del report Minitab.

General Linear Model: TRS Sint versus Dens. Verde; Diluizione %; Ferro base

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Dens. Verde	2	718075	359037	1208.83	0.000
Diluizione %	3	22707	7569	25.48	0.000
Ferro base	2	4560	2280	7.68	0.007
Dens. Verde*Diluizione %	6	14583	2430	8.18	0.001
Dens. Verde*Ferro base	4	2595	649	2.18	0.132
Diluizione %*Ferro base	6	4521	754	2.54	0.080

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
17.2340	99.54%	98.65%	95.84%

Innanzitutto il modello ANOVA risulta molto accurato in quanto la deviazione standard dei residui è contenuta e l' R^2 è sufficientemente alto da rendere il modello adeguato a correlare accuratamente le misure di TRSs osservate, in tutto il loro campo di variabilità.

Per tutti i fattori valutati, i p-value sono ben inferiori al livello di significatività α assunto pari a 0.050. Questo significa che sia da ritenere plausibile la loro influenza sulla resistenza del sinterizzato.

Questi effetti si riassumono nei diagrammi detti “*Main effects plot*” e “*Interaction plot*” in Figura 5.10 e 5.11.

Il primo diagramma mostra l'effetto dei singoli fattori sul TRSs in termini additivi rispetto alla media generale delle variabili risposta osservate, da considerarsi come un valore di riferimento (linea tratteggiata) in Figura 5.10.

La densità al verde appare evidente essere un parametro significativo. Dalla densità

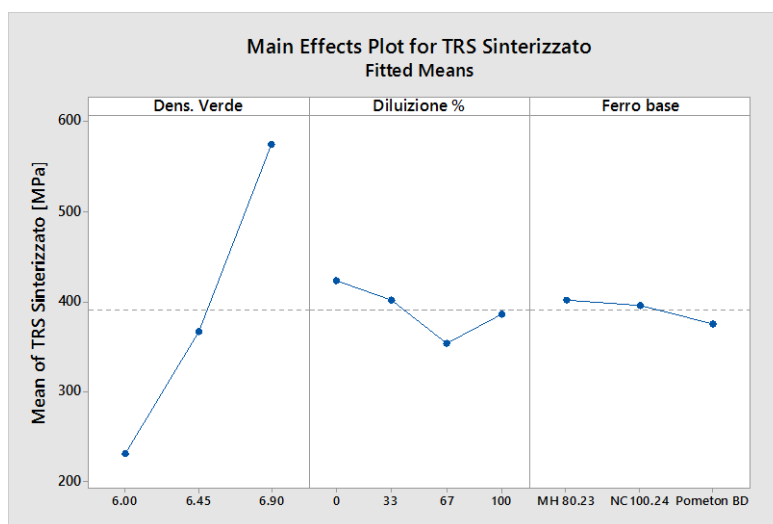


Figura 5.10. *Main effects plot per TRSs.*

6.00 g/cm³, l'aumento di un'unità di massa volumica comporta un incremento nel TRSs di circa 400 MPa. La diluizione con Fersint 180/2.6, anch'essa parametro significativo, non mostra più un effetto lineare come valeva per il TRS al verde. I massimi valori di resistenza si ottengono con il ferro a ridotta densità non diluito mentre con diluizioni attorno al 66% risultano i valori minimi. Il Fersint 180/2.6, usato in miscela con un 33% di ferro a bassa densità, accusa delle resistenze minori di quanto si sarebbe ottenuto dal suo impiego puro. Una spiegazione potrebbe derivare dalle microstrutture osservate nei sinterizzati di solo Fersint 180/2.6 (Figura 5.22g), che si osserva avere una spiccata attitudine a formare cementite a bordo grano, che come noto porta fragilità.

Unitamente a questo primo effetto indebolente, con l'aggiunta del 33% di ferro a ridotta densità si introduce nel sinterizzato una porosità non liscia, come sarebbe col solo Fersint 180/2.6, ma a più alta superficie specifica. Questa favorisce ulteriormente la diffusione del carbonio dalla grafite, la carburazione dall'atmosfera e quindi la facilità a realizzare cementite a bordo grano.

Per quanto riguarda l'effetto del tipo di ferro base si può dire che la polvere a bassa densità Pometon manifesti delle resistenze del sinterizzato competitive, sebbene di poco inferiori a quelle del ferro spugna Högånäs.

Un maggiore dettaglio delle prestazioni dei sinterizzati si ottiene dall'osservazione dell'*interaction plot* riportato di seguito.

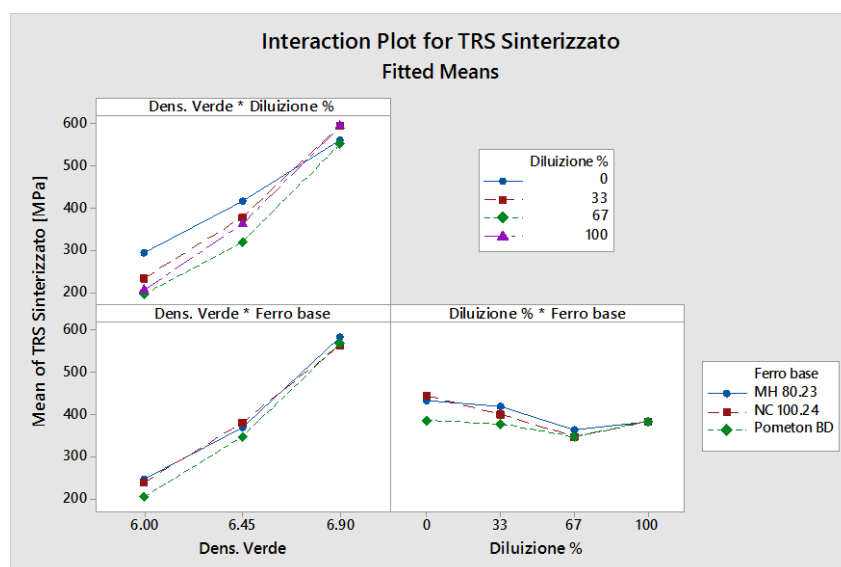


Figura 5.11. Interaction plots per TRSs.

Lo studio di un *interaction plot* consente, oltre che di avere una visione complessiva di tutti i trattamenti, di trovare interazioni tra due fattori. Graficamente queste sinergie si notano dal mancato parallelismo del fascio di curve parametriche secondo il fattore posto dopo il segno *. L'interazione significativa risulta essere quella tra densità del verde e diluizione. Il plottaggio mostra come ad alta densità, 6.90 g/cm^3 , la diluizione abbia un discreto effetto migliorativo sul TRSs a livelli 33% e 100%. Dagli altri due diagrammi abbiamo conferma della sensibile inferiorità della polvere "sponge like" Pometon.

Il modello ANOVA, precisamente detto *General Linear Model*, consente di valutare sistematicamente la variabile risposta, in questo caso il TRSs, per ogni combinazione di livelli di un dato trattamento. Questo modello può essere implementato in generale per cercare quali trattamenti conferiscano le migliori prestazioni da una data proprietà del materiale.

Nella tabella a seguire si vuole evidenziare come l'impiego migliore del ferro a bassa densità Pometon sia inferiore di solo il 5% dalla premiscela con TRSs migliore in assoluto. Inoltre impiegando ferro "sponge-like" Pometon diluito al 33% si potrebbe pensare di sostituire la premiscela a base MH 80.23 perdendo solo l'1% di prestazioni.

TRS sinterizzato:	Trattamento			TRS assoluto [MPa]	TRS relativo
	Ferro base	Diluizione	Densità verde		
1) Migliore in assoluto	MH 80.23	33%	6.90	617	+ 5.1%
2) Più prossimo a ferro Pometon B.D.	MH 80.23	100%	6.90	594	+ 1.1%
3) Migliore con ferro a B.D. Pometon	Pometon B.D	33%	6.90	587	= 100%

A conclusione dello studio sul TRSs è stata effettuata una ricerca sistematica di possibili proprietà del materiale che presentassero una correlazione con la resistenza a flessione. L'unico parametro individuato è il tenore di carbonio a cuore dei provini (valutato solo per le premiscele non diluite) che mostra una discreta correlazione con coefficiente di determinazione $R^2 = 63.7\%$. Va sottolineato che il tenore

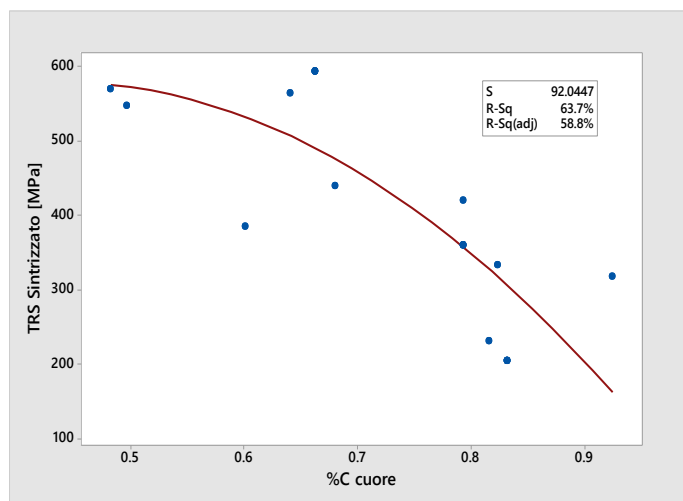


Figura 5.12. Correlazione tra TRSs e %C a cuore.

di grafite nominale a cuore è 0.5% quindi quanto misurato tramite analizzatore LECO include una quota di carburazione per effetto del metano nell'atmosfera di sinterizzazione. Questa acquisizione di carbonio è fortemente legata alla densità del verde e quindi al contenuto di porosità che offre superficie di reazione all'atmosfera carburante. Bisogna quindi ritenere, al contrario di quello che può far pensare la correlazione, che l'effetto di questo carbonio acquisito si rifletta sul TRSs solo marginalmente per motivi metallurgici ma semplicemente rispecchia la densità del verde che abbiamo visto essere fortemente influente sul TRSs.

In maniera simile a quanto svolto per il TRSs, si esamina ora la durezza Brinell del sinterizzato, HB_{2.5/187.5/5}. L'analisi ANOVA presenta il seguente report:

General Linear Model: HB Sint versus Dens. Verde; Diluizione %; Ferro base

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Dens. Verde	2	29315.4	14657.7	1544.38	0.000
Diluizione %	3	391.6	130.5	13.75	0.000
Ferro base	2	226.0	113.0	11.91	0.000
Diluizione %*Ferro base	6	214.7	35.8	3.77	0.010

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
3.08074	99.31%	98.91%	98.16%

Il modello ANOVA risulta “fittare” molto bene i dati, con una deviazione standard dei residui molto contenuta.

I tre fattori sono da ritenere tutti significativi, come anche l’interazione tra la diluizione con Fersint 180/2.6 e la tipologia di ferro base. In Figura 5.13 si mostra il *main effects plot* per la durezza Brinell ed le relative regressioni lineari contro la densità al verde per la polvere Pometon a bassa densità ed a varie diluizioni.

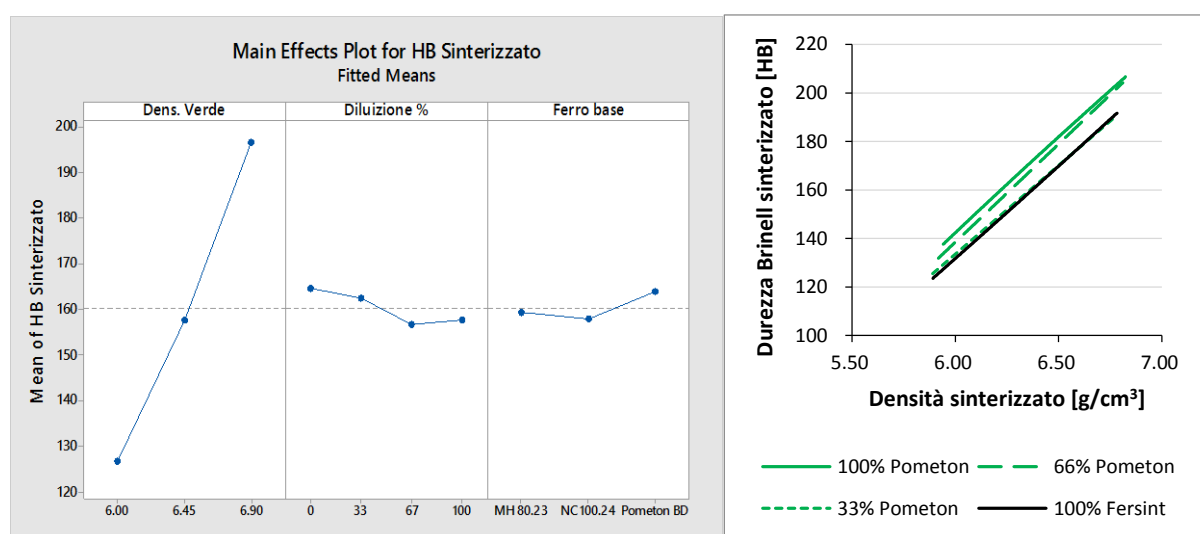


Figura 5.13. Main effects plot per la durezza Brinell (sinistra) ed interpolazione per Pometon B.D. (destra).

Dal *main effects plot* si nota come anche per la durezza, in maniera simile al TRSs, la densità del compatto abbia un forte effetto migliorativo. Passando da 6.00 g/cm³ a 6.90 g/cm³ HB aumenta del 55%. Bisogna tuttavia ricordare che la durezza rilevata su sinterizzati è da intendersi come apparente, ovvero è relativa ad un materiale con una certa frazione volumetrica di vuoto che lo rende fittiziamente più tenero.

La diluizione della premiscela con Fersint 180/2.6 comporta mediamente un calo della durezza. All’aumentare del contenuto di questa polvere di ferro atomizzata ad acqua, la superficie specifica complessiva della polvere diminuisce, così la diffusione del carbonio e del rame coinvolge una superficie e quindi un volume del materiale minore. La conseguenza è un minore rafforzamento per alligazione da carbonio e per diffusione e successiva precipitazione di rame. Al contrario aumentare la presenza del ferro a ridotta densità, conferisce alle polveri maggiore superficie specifica, rendendole maggiormente reattive alla carburazione per effetto del metano in atmosfera. Fasi di cementite o perlite sono più dure della ferrite.

L'effetto del tipo di ferro base vede la polvere “*sponge-like*” Pometon conferire maggiore durezza al sinterizzato rispetto al ferro spugna Höganäs.

Questo effetto risulta maggiormente evidente sull'*interaction plot*, Figura 5.14.

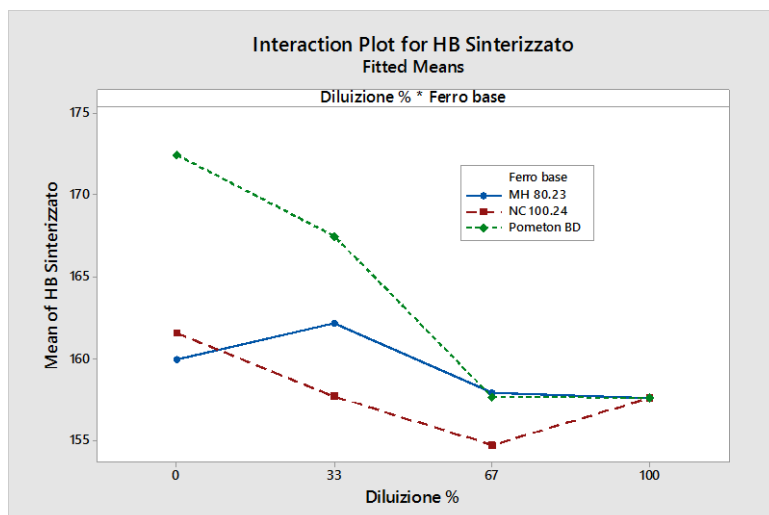


Figura 5.14. Interaction plot per HB tra diluizione e tipo di ferro.

Questo diagramma ci informa di come le premiscele con base ferro a bassa densità Pometon, siano ottimizzate nella durezza per diluizione 33% o assente.

Si cerca una giustificazione alla maggiore durezza indotta da questo prodotto rispetto alle polveri spugna Höganäs. A questo proposito risulta utile esporre i risultati delle misurazioni della frazione ponderale percentuale di carbonio sui sinterizzati senza diluizione con Fersint.

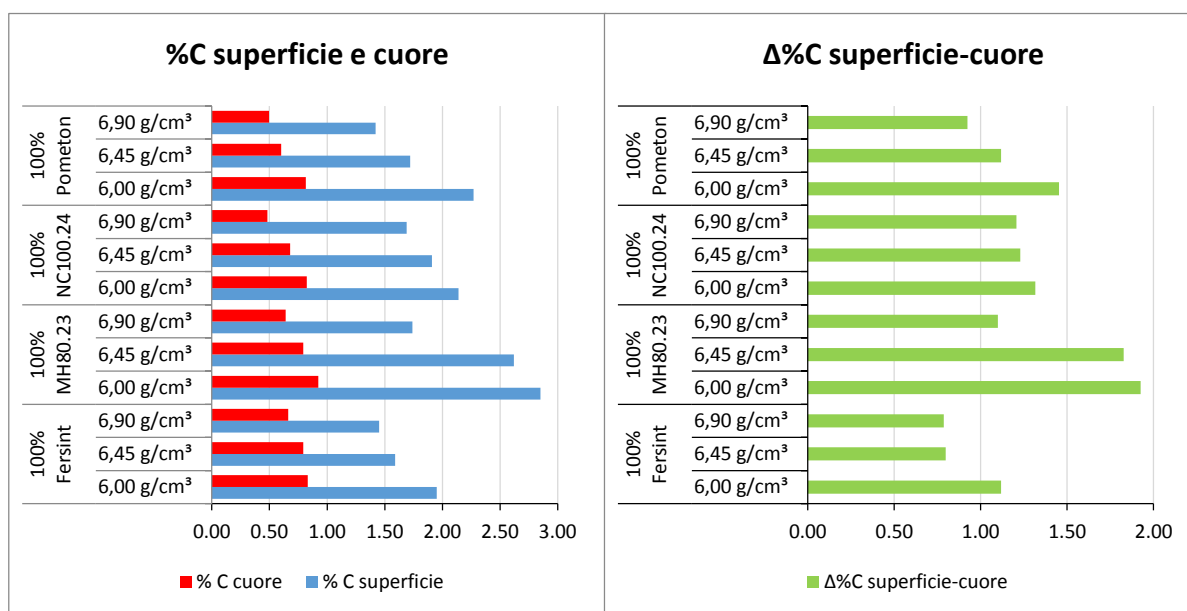


Figura 5.15. Tenore % di carbonio in superficie e a cuore di sinterizzati da premiscele senza diluizione.

Considerando sinterizzati da premiscele con densità fissata, ad esempio 6.45 g/cm^3 , la porosità totale che ne consegue è il 18%. Di questa la porosità interna delle premiscele con ferro spugna Höganäs è rilevante, mentre nella polvere a bassa densità Pometon è da ritenersi quasi del tutto porosità aperta. Di ciò si ha conferma anche dai valori di superficie specifica che per il ferro “*sponge-like*” Pometon è massima con $420 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Detto questo sarebbe possibile riproporre i ragionamenti fatti per giustificare il fattore diluizione, tuttavia l'effetto indurente del carbonio, affiancato a quello del rame, va ridimensionato alla luce dei diagrammi di Figura 5.15. Da questi, a densità esempio 6.45 g/cm^3 , si nota come la polvere a bassa densità Pometon abbia sempre un'attitudine minore alla carburazione per reazione con l'atmosfera (il tenore di carbonio premiscelato non supera il 0.5%). Quindi stando all'effetto rafforzante del carbonio, la durezza dovrebbe essere maggiore nelle polveri di ferro spugna Höganäs, cosa che non accade.

La corretta giustificazione all'indurimento dei sinterizzati va ricercata nella presenza di silicio nelle polveri di ferro. Esso è 0.77% nell'MH 80.23, 0.23% nell'NC 100.24, 0.12% nel ferro B.D. Pometon e 0.05% nel Fersint 180/2.6. In acciai con carbonio superiore allo 0.8%, il silicio in tenori elevati impedisce la diffusione del carbonio nella cementite sopprimendo tale fase che si ricorda avere durezza elevatissime, circa 1300 HV [20, p. 07-83]. La maggior durezza del sinterizzato a base di ferro “*sponge-like*” Pometon consegue quindi dalla bassa composizione in silicio che non impedisce la formazione di carburo di ferro indurente.

Oltre a questi meccanismi è possibile anche ipotizzare un comportamento diverso in fase di raffreddamento. Non è sbagliato pensare che le polveri Höganäs, avendo una porosità interna rilevante, possiedano una conducibilità termica inferiore a quella della polvere “*sponge-like*” Pometon. Questa, avvantaggiata dal punto di vista della conduzione termica, subisce un raffreddamento più marcato rispetto al ferro spugna e la tempra di solubilizzazione risulterà più efficace. In questo modo l'invecchiamento coinvolgerà un maggiore quantitativo di rame metastabile che nuclea in particelle fini, conferendo maggiore rafforzamento e durezza al materiale sinterizzato. Da studi specifici su bielle MP in leghe simili si è trovato che l'intervallo di temperature 120-150 °C risulta ottimale per il trattamento di invecchiamento artificiale [21]. Velocità di raffreddamento più elevate consentono inoltre la formazione di perlite più fina che conferisce maggiore durezza.

Come fatto per il TRSs, anche per la durezza HB si riassumono i trattamenti migliori per le polveri Höganäs e per la polvere Pometon. Anche diluito con 33% di Fersint 180/2.6 il ferro “*sponge-like*” Pometon conferisce più durezza di qualsiasi altra spugna Höganäs valutata.

HB sinterizzato:	Trattamento			HB assoluto	HB relativo
	Ferro base	Diluizione	Densità verde		
1) Migliore in assoluto	Pometon B.D.	0%	6.90	209	= 100%
2) Seconda soluzione migliore	Pometon B.D.	33%	6.90	204	- 2.9%
3) Migliore con ferro MH 80.23	MH 80.23	33%	6.90	198	- 5.3%
4) Migliore con ferro NC 100.24	NC 100.24	0%	6.90	197	- 5.7%

Come riassunto delle proprietà meccaniche è stato elaborato un diagramma di dispersione evidenziante il rapporto tra durezza Brinell e resistenza a flessione del sinterizzato. I punti raffigurati rappresentano i singoli trattamenti valutati, tuttavia si rimarca l'effetto della densità del compatto (cerchi neri) e la tipologia di polvere di ferro (rette di regressione lineare medie sulla diluizione con Fersint 180/2.6).

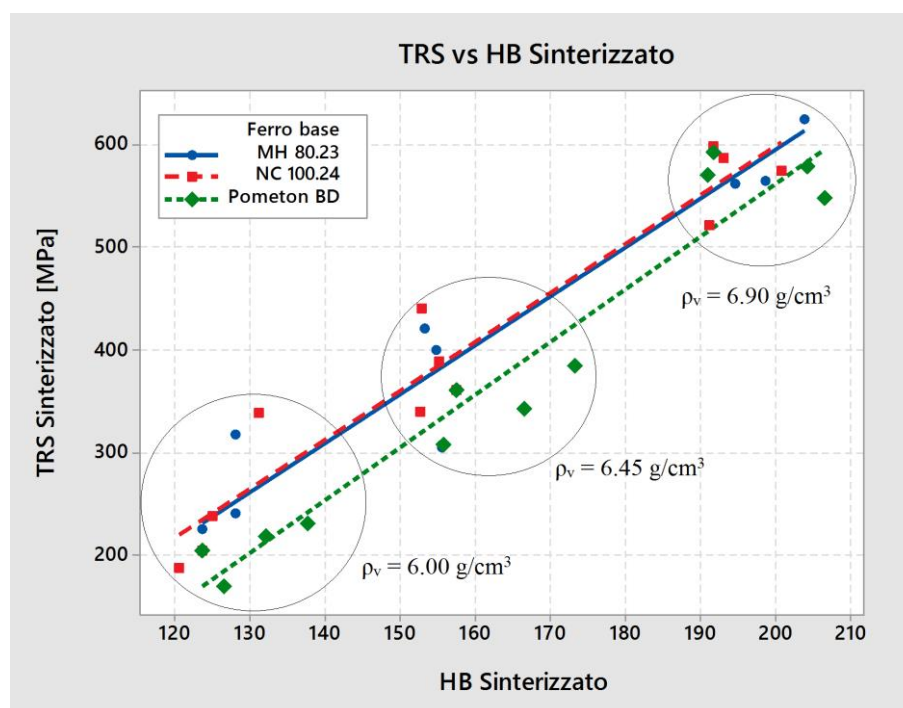


Figura 5.16. Resistenza a flessione vs. durezza Brinell dei sinterizzati.

Oltre all'effetto primario della densità del verde, il diagramma mostra come il tipo di ferro base influenzi le proprietà meccaniche in maniera distinta tra ferro spugna Höganäs e ferro “sponge-like” Pometon. Quest'ultimo, come già detto conferisce ai sinterizzati maggiore durezza a scapito della resistenza flessionale. L'MH 80.23 e NC 100.24, considerando un effetto medio della diluizione, risultano equivalenti dal confronto tra TRSs e durezza Brinell.

5.3.2 Caratterizzazione delle variazioni dimensionali

In linea di principio nella produzione di componenti in MP si desidererebbe non doversi preoccupare delle variazioni dimensionali che subisce l'oggetto durante la formatura, ovvero si vorrebbe che la geometria del prodotto sinterizzato coincidesse con le dimensioni di progetto imposte dallo stampo. Tuttavia il materiale pressato, venendo spinto fuori dalla matrice di compattazione manifesta un ritorno elastico in espansione. La successiva sinterizzazione solitamente provoca una contrazione del pezzo per effetto dell'estinzione di parte della porosità. Tuttavia impiegando miscele a base ferro con rame al di sopra del suo punto di fusione, come è questo il caso, si ha il fenomeno del “*copper swelling*” trattato dettagliatamente al §3.1.2.

T trattare lo *spring back* e le variazioni dimensionali tra verde e sinterizzato è di interesse minore rispetto a valutarle subito nel loro complesso, come interessa di fatto a chi produce componenti MP da premiscele usando atmosfere standard collaudate. Studiamo quindi il seguente parametro delle premiscele: $VD_{\text{sinter-stampo}} = VD_{\text{sinter-verde}} + \text{Spring-back}$.

L'analisi ANOVA viene costruita sempre sugli stessi fattori e riporta quanto segue.

General Linear Model: VD versus Dens. Verde; Diluizione %; Ferro base

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Dens. Verde	2	0.003184	0.001592	1.93	0.187
Diluizione %	3	0.114855	0.038285	46.43	0.000
Ferro base	2	0.002484	0.001242	1.51	0.261
Dens. Verde*Diluizione %	6	0.042850	0.007142	8.66	0.001
Dens. Verde*Ferro base	4	0.011329	0.002832	3.43	0.043
Diluizione %*Ferro base	6	0.010904	0.001817	2.20	0.115

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0.0287147	94.94%	85.24%	74.45%

L'analisi mostra la significatività del solo fattore diluizione con Fersint 180/2.6 e delle interazioni dei fattori con la densità del verde nominale. Il modello ANOVA risulta essere sufficientemente accurato e la deviazione standard dei residui è di un ordine di grandezza inferiore ai valori di variazioni dimensionali che sono tipicamente tra 0.3-0.6%.

Si prosegue con analizzare la Figura 5.17 ossia il *main effects plot* per $VD_{\text{sinter-stampo}}$.

L'effetto della densità sulle $VD_{\text{sinter-stampo}}$ appare contenuto, tuttavia essendo mediato sulla diluizione e sul tipo di ferro base, richiede un'analisi più accurata con l'*interaction plot*.

Anche il tipo di ferro base sembra avere un'influenza limitata sulle variazioni dimensionali complessive, in realtà da un'analisi più accurata si vedrà come il ferro spugna Höganäs e il ferro “*sponge-like*” Pometon, esplicitando il fattore densità del verde, mostrino importanti differenze.

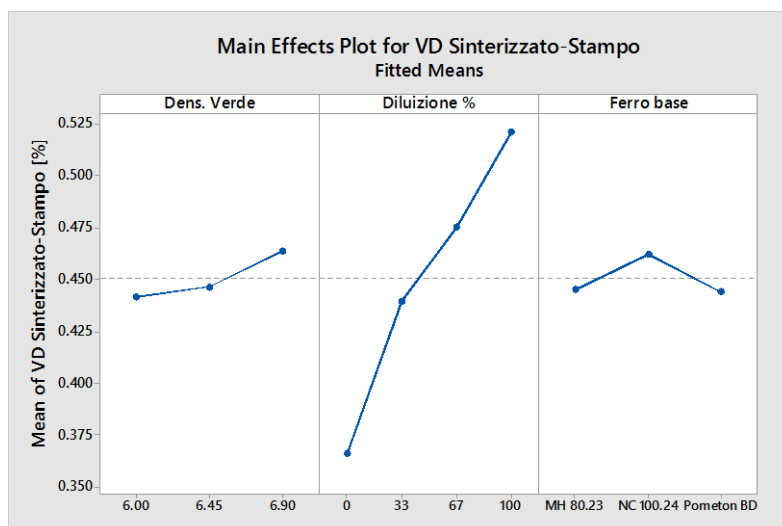


Figura 5.17. Main effects plot per variazioni dimensionali sinterizzato-stampo.

Maggiore approfondimento merita l'effetto della diluizione con Fersint 180/2.6 che mostra una forte influenza sulle variazioni dimensionali. Per comprendere come mai le polveri di ferro a ridotta densità manifestino le minime variazioni dimensionali tra sinterizzato e stampo risulta utile valutare quest'ultimo nei due contributi $VD_{\text{sinter-verde}}$ e spring-back. In Figura 5.18 si mostrano queste grandezze e la loro dipendenza al variare della diluizione con Fersint 180/2.6.

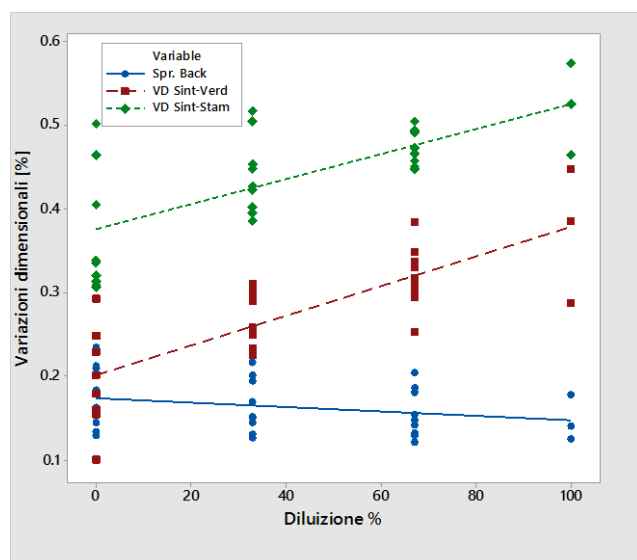


Figura 5.18. Componenti della variazione dimensionale in funzione della diluizione.

Lo spring-back (curva blu) diminuisce sensibilmente con la diluizione in virtù del fatto che il Fersint 180/2.6 mostra maggiore comprimibilità rispetto al ferro a bassa densità e di conseguenza, opponendosi meno all'azione compattante, mostra minore ritorno elastico all'estrazione dallo stampo.

L'effetto della diluizione sulle variazioni dimensionali dovute alla sinterizzazione dev'essere analizzato alla luce del comportamento del rame, che in questo processo si presenta allo stato liquido.

Innanzitutto si nota che le VD sono tutte positive, quindi avverranno fenomeni "dilatanti" che prevalgono nettamente sulla contrazione che normalmente una sinterizzazione realizza.

Risulta utile fare riferimento alla curva dilatometrica di Figura 3.6 nella quale fino a 1085°C la sinterizzazione è in fase solida, SPS, successivamente alla fusione del rame si passa a LPS con

presenza di *copper swelling* che determina un rigonfiamento della struttura attorno ai pori e lascia nel materiale sinterizzato delle deformazioni permanenti positive, §3.1.2.

Il carbonio proveniente dalla grafite ed in parte dalla carburazione del metano in atmosfera, diffonde ben prima del rame anche se la scarsa purezza della grafite naturale limita la velocità di tale processo.

Dalla curva dilatometrica si vede che, al netto della dilatazione termica recuperabile del materiale, il ruolo dilatante del carbonio che diffonde interstizialmente nel reticolo del ferro è quantitativamente trascurabile rispetto all'effetto ben maggiore del *copper swelling*.

Su questo fenomeno dilatante, tuttavia, il carbonio ha indirettamente una forte influenza. Come spiegato al §3.1.2 tanto maggiore è il tenore di carbonio nel ferro, tanto maggiore diventa l'energia interfacciale tra grani di ferro e rame liquido, con conseguente riduzione della sua bagnabilità e dell'entità del *copper swelling*.

Alla luce di quanto riportato in Figura 5.15 il Fersint 180/2.6 si carbuera in misura nettamente inferiore a quanto avviene nel ferro base a ridotta densità Höganäs e Pometon. Inoltre, nei provini con tali polveri base lo spessore di materiale carburato, a pari densità, si è visto essere superiore a quanto osservato invece sulle barrette con solo Fersint 180/2.6, dove la porosità risulta meno interconnessa ed offre una superficie specifica minore alle reazioni con l'atmosfera.

In conclusione i provini da premiscele a basse diluizioni con Fersint 180/2.6 presentano un tenore medio di carbonio sul volume maggiore risultando quindi interessati da *copper swelling* in misura minore (come si vede anche da Figura 3.4). In questo modo si spiega l'andamento con la diluizione delle variazioni dimensionali tra verde e sinterizzato.

La variazione dimensionale complessiva quindi risulterà somma di due contributi positivi e crescenti con la diluizione, come risulta dal *main effects plot*.

Grazie al modello ANOVA sono state quantificate sistematicamente le variazioni dimensionali minime e nella tabella seguente si riportano i risultati.

VD _{sinterizzato-stampo} :	Trattamento			VD assoluta [%]	VD relativa
	Ferro base	Diluizione	Densità verde		
1) Migliore in assoluto (minima)	Pometon B.D.	0%	6.45	0.321	= 100%
3) Migliore con ferro MH 80.23	MH 80.23	0%	6.45	0.346	+ 7.8%
4) Migliore con ferro NC 100.24	NC 100.24	0%	6.45	0.399	+ 24.3%

Precisiamo che la densità ottenuta dopo sinterizzazione si abbassa di circa 0.1 g/cm^3 da quella al verde che usiamo come riferimento. I tre casi esaminati sono stati valutati a 6.45 g/cm^3 essendo una densità prossima a quella con cui vengono costruiti componenti meccanici come gli *shock absorber*. Dai risultati si vede come il ferro a bassa densità Pometon *non diluito* conferisca le minime variazioni dimensionali complessive. Le prestazioni in tal senso delle polveri di ferro spugna Höganäs invece mostrano variazioni dimensionali più grandi di parecchi punti percentuali.

In Figura 5.19 si riporta l'*interaction plot* che mostra una significatività delle interazioni con il fattore densità al verde.

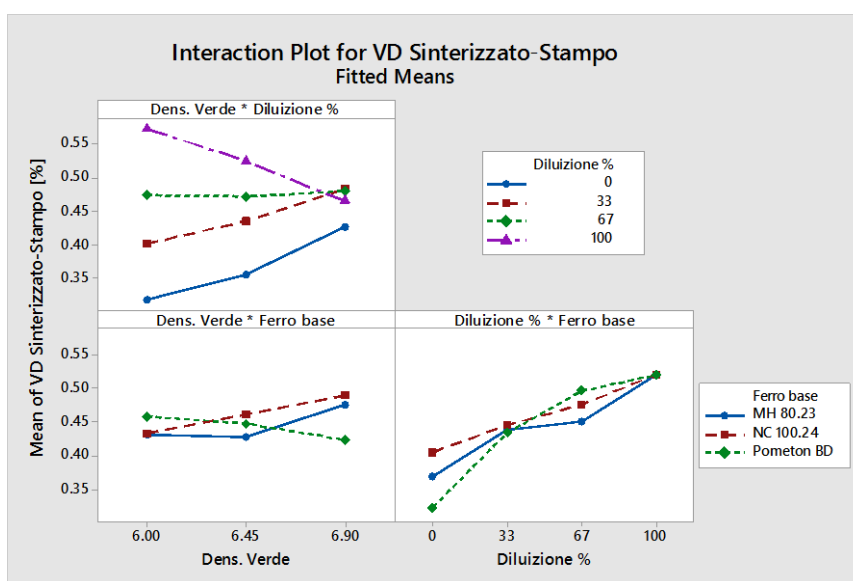


Figura 5.19. Interaction plots per variazioni dimensionali sinterizzato-stampo.

Dall'interazione tra densità del verde e diluizione si vede come quest'ultima a bassa densità sia molto influente mentre ad alta abbia un effetto marginale. Nel quadrante in alto si vede come passando da polveri di ferro pure, in basso, a polvere via via più diluite con Fersint 180/2.6, in alto, le variazioni dimensionali crescano. Ciò è stato giustificato prima con il ruolo antagonista al *copper swelling* del carbonio assorbito dall'atmosfera carburante.

L'interazione tra densità del verde e diluizione con Fersint 180/2.6 nelle premiscele sinterizzate, si basa tendenzialmente sul fatto che più la densità aumenta, minore è la porosità, minore è la superficie esposta alla carburazione dell'atmosfera quindi minori diventano le differenze nel manifestare *copper swelling* tra premiscele a diversa diluizione.

Per quanto riguarda l'effetto combinato del tipo di ferro base con la densità o la diluizione si propongono dei diagrammi più dettagliati rispetto a quanto riportato dall'*interaction plot*. Per

brevità si riporta soltanto il caso del ferro spugna NC 100.24 in quanto molto simile nelle VD all'MH 80.23.

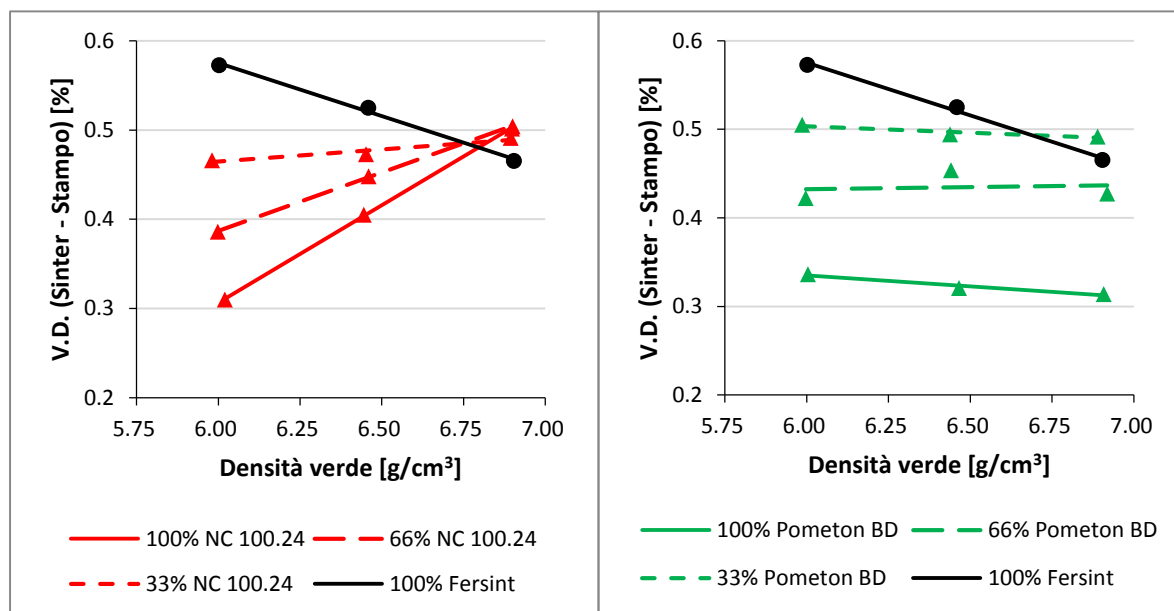


Figura 5.20. VD sinterizzato-stampo vs. densità al verde per NC 100.24 e Pometon B.D.

Mentre l'effetto della diluizione sull'entità del *copper swelling* veniva spiegato attraverso la tendenza del sinterizzato a carburarsi, il ruolo della densità del verde sembra essere più complesso. Per il diagramma di destra in Figura 5.20 si ha che l'NC 100.24 a densità maggiori, quindi porosità e carburazioni minori, appare interessato maggiormente da *copper swelling*. Tuttavia per il Fersint 180/2.6 (linea di riferimento nera) e per la polvere a bassa densità Pometon, le variazioni dimensionali complessive non possono essere spiegate solamente con l'interazione carbonio-rame liquido. Non risulta semplice comprendere quali fenomeni portino un effetto "restringente" o che possano sopprimere il *copper swelling* in maniera alternativa al ruolo del carbonio. Il contenuto di ossigeno originario tra ferro NC 100.24 e "sponge-like" Pometon è quasi identico (attorno a 0.30%), come anche la superficie specifica, la granulometria, il contenuto di carbonio e la comprimibilità. Nel ferro a bassa densità Pometon probabilmente esistono delle condizioni metallurgiche tali da favorire i meccanismi 4, 5, 6 riportati in Figura 1.9 del §1.4.3. Questi prevedono un trasporto di materia all'interno dei "colli di giunzione" realizzando un avvicinamento dei baricentri delle particelle in sinterizzazione, dando un risultato "restringente".

Ad ogni modo, i risultati sperimentali conferiscono alla polvere di ferro a bassa densità Pometon un grande pregio: l'insensibilità delle variazioni dimensionali alla densità del verde (o del sinterizzato) a qualsiasi grado di diluizione con Fersint 180/2.6. Il progettista del componente

MP può considerare le variazioni dimensionali rispetto allo stampo come una costante della premiscela dipendente solo dal grado di diluizione con Fersint 180/2.6. La densità del compatto potrà subire variazioni, volute o meno, senza che i componenti sinterizzati mostrino delle dilatazioni differenziate.

La *sensibilità delle variazioni dimensionali alla densità* viene definita come il coefficiente angolare della retta di regressione lineare dei punti (VD vs. ρ_{verde}), come visibile in Figura 5.20. Si presenta quindi un diagramma riportante questo parametro al variare della diluizione.

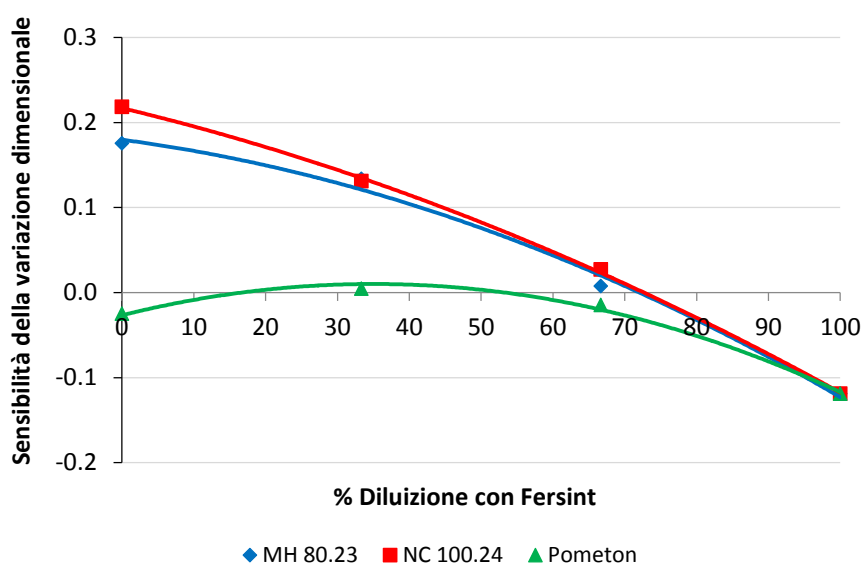


Figura 5.21. Sensibilità delle variazioni dimensionali alla densità vs. diluizione.

Il diagramma mostra come, per il ferro “sponge-like” Pometon, la sensibilità alle variazioni dimensionali sia ad ogni diluizione prossima a zero. Questo rende la premiscela estremamente prevedibile in termini di variazioni dimensionali complessive, sulla base delle quali progettare lo stampo per il componente MP.

5.4 Caratterizzazione metallografica

Il sistema metallurgico Fe – 2% Cu – 0.5 C mostra sostanzialmente la presenza di tre costituenti microstrutturali: la ferrite, la perlite e la cementite. Il rame precipitato risulta troppo fino per essere visto al microscopio ottico. La fase ferritica risulta essere una soluzione solida non soltanto del carbonio interstiziale ma anche del rame sostituzionale (solubilità a $T_{\text{amb}} = 0.4\%$). A seguire vengono riportate le micrografie a densità del verde intermedia 6.45 g/cm^3 , per ciascun ferro base alle diluizioni con Fersint 0% e 66%, sia in superficie che a cuore del provino.

Figure 5.22. Densità 9.45 g/cm^3 - 200 ingrandimenti - Superficie del provino (bordo in alto)

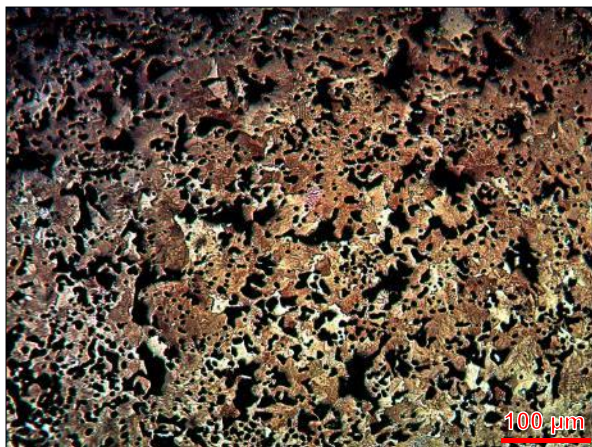


Figura 5.22a. MH 80.23 - Diluizione con Fersint assente.

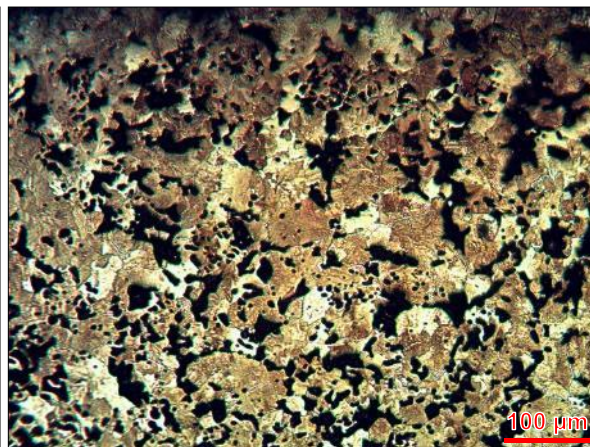


Figura 5.22b. MH 80.23 - Diluizione con Fersint 66%.

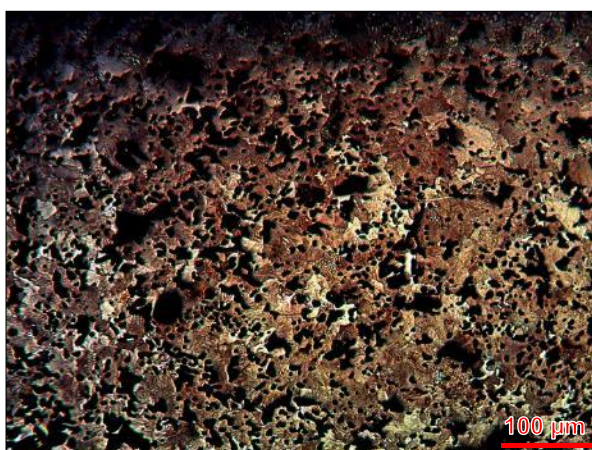


Figura 5.22c. NC 100.24 - Diluizione con Fersint assente.

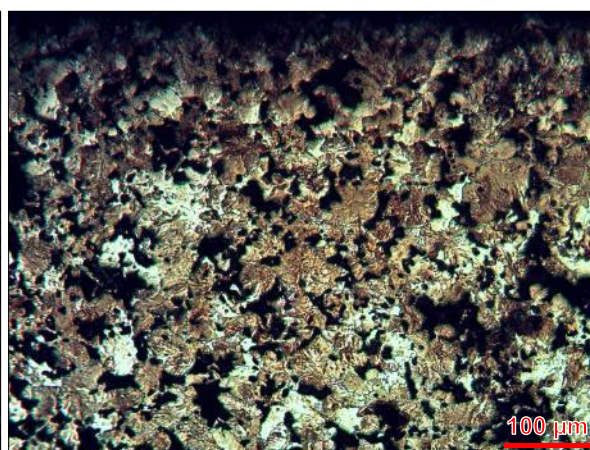


Figura 5.22d. NC 100.24 - Diluizione con Fersint 66%.

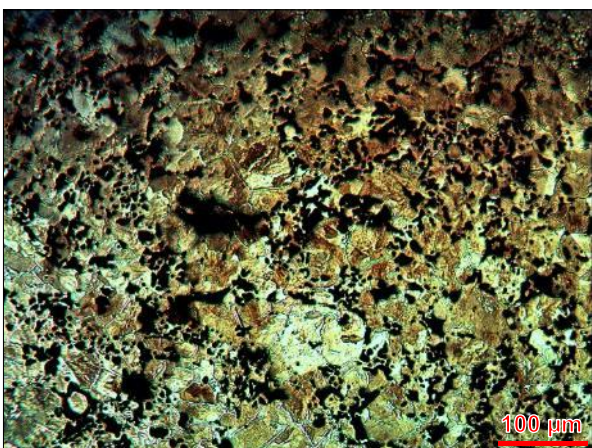


Figura 5.22e. Pometon a bassa densità - Diluizione con Fersint assente.

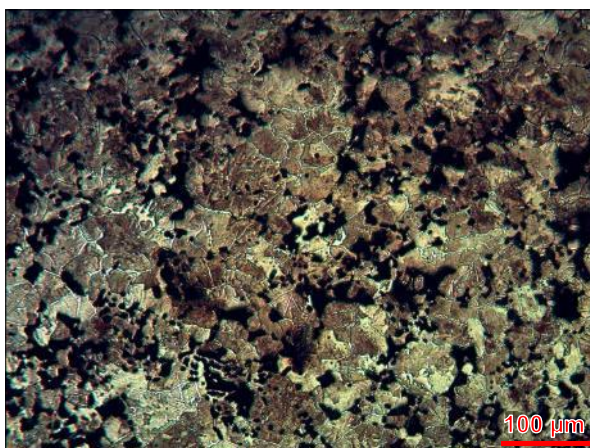


Figura 5.22f. Pometon a bassa densità - Diluizione con Fersint 66%.

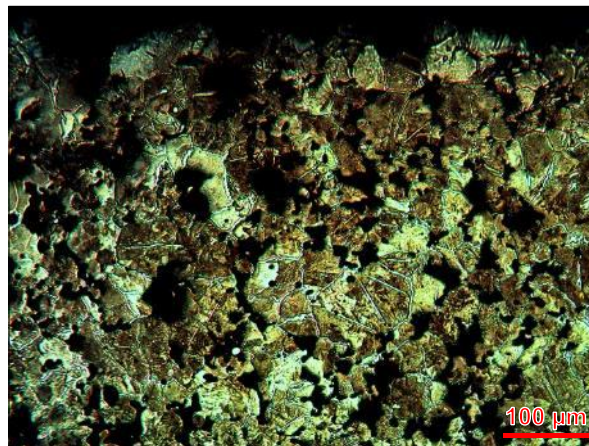


Figura 5.22g. *Fersint 180/2.6.*

Le fasi chiare con bordi ben distinti sono costituite da ferrite, di origine proeutettoidica. Zone in prossimità dei pori che manifestano una colorazione arancio-marrone sfumata sono i punti in cui è avvenuta la diffusione del rame in fase liquida nell'austenite. Questa ha portato dilatazione dei grani a causa del *copper swelling* e, al raffreddamento, precipitazione di particelle fini di rame.

La perlite è identificata dalla fase colore verde-marrone frutto della coesistenza di lamelle di ferrite e cementite. Quest'ultima, sebbene non visibile nella microstruttura perlitica, si percepisce come fase proeutettoidica a forma di strisce chiare a bordo grano. Dalle micrografie si nota come coesistano ferrite, perlite e cementite. Questa coesistenza è dovuta all'alligazione del rame, senza il quale la struttura dovrebbe essere tipica di composizioni iper-eutettoidiche, esenti da ferrite, dato che il tenore medio superficiale di carbonio si è visto essere ben sopra l'1.2% (Figura 5.15). Nelle Figure 5.22b e f si vede come a bordo del provino prevalga perlite e cementite, mentre scendendo in profondità nel materiale la ferrite diventa tendenzialmente più abbondante. Ciò riflette la presenza di carbonio derivante da carburazione dell'atmosfera.

Dalle micrografie si osserva come il Fersint 180/2.6 e la polvere “*sponge-like*” Pometon conferiscano un maggiore contenuto di cementite libera. Nonostante la carburazione dei sinterizzati a base polvere di ferro Pometon risulti inferiore a quanto rilevato nel ferro a bassa densità Höganäs, la tendenza alla formazione di cementite a bordo grano viene motivata dalla presenza di silicio che, come spiegato al §5.3.1, sopprime la formazione di cementite [20]. Ciò conferma la maggiore durezza associata alla polvere a bassa densità Pometon che, sebbene meno carburata, presenta più cementite indurente in virtù del suo basso contenuto di silicio.

Nelle Figure 5.23 si riportano le microstrutture a cuore dei provini dove la cementite è assente e le fasi predominanti sono la perlite e la ferrite con zone ricche in rame diffuso dalla porosità.

Figure 5.23. Densità 9.45 g/cm^3 - 400 ingrandimenti - Cuore del provino

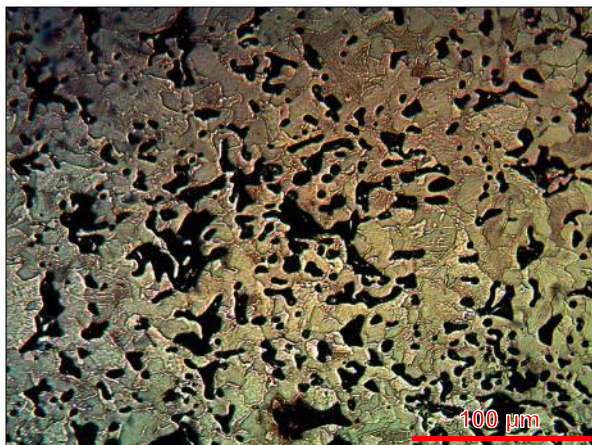


Figura 5.23a. MH 80.23 - Diluizione con Fersint assente.

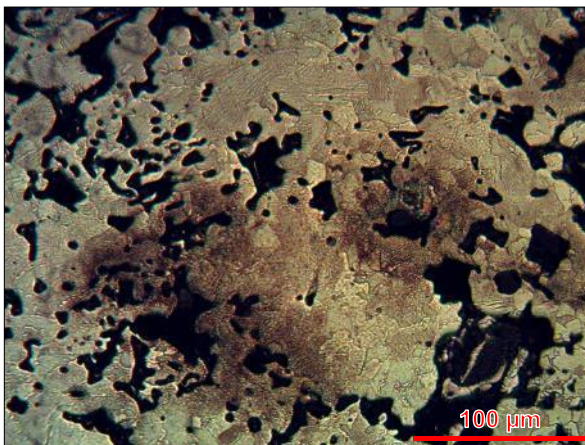


Figura 5.23b. MH 80.23 - Diluizione con Fersint 66%.

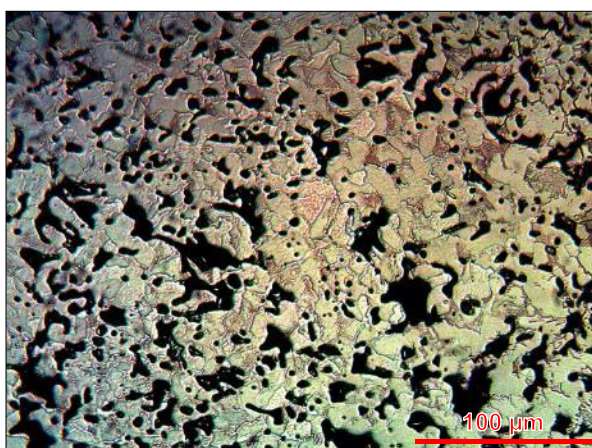


Figura 5.23c. NC 100.24 - Diluizione con Fersint assente.

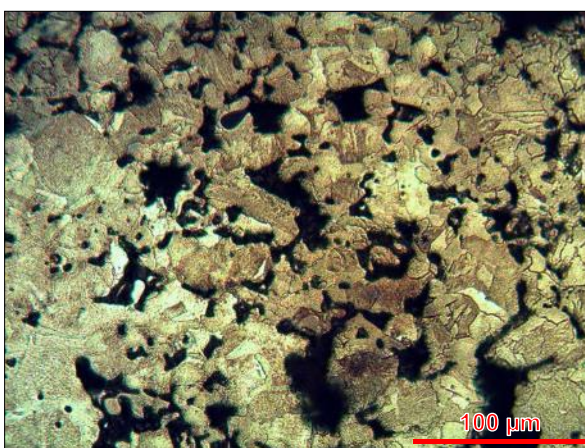


Figura 5.23d. NC 100.24 - Diluizione con Fersint 66%.

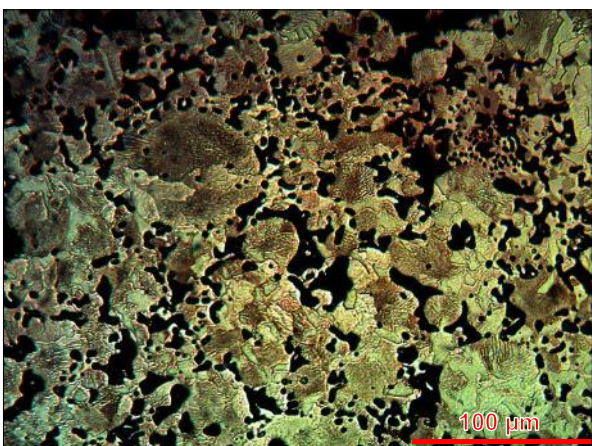


Figura 5.23e. Pometon a bassa densità - Diluizione con Fersint assente.

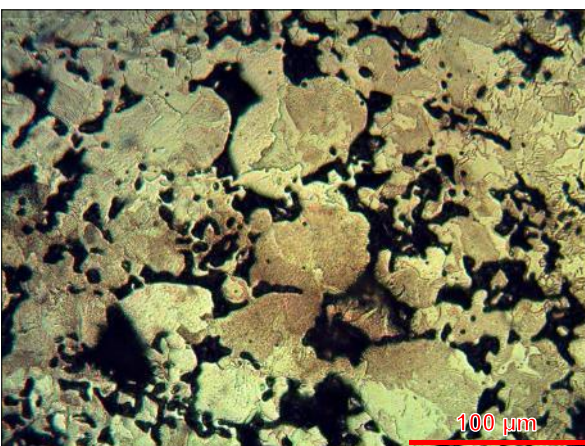


Figura 5.23f. Pometon a bassa densità - Diluizione con Fersint 66%.



Figura 5.23g. *Fersint 180/2.6.*

5.5 Porosità e analisi d'immagine

Nelle Figure 5.25 vengono riportate micrografie non attaccate per i provini sinterizzati da premiscele compattate a densità 6.45 g/cm^3 . La porosità totale teorica, calcolata dalle densità come visto al §2.1.9 è attorno al 18%. Tuttavia l'analisi d'immagine riporta una porosità sul piano da circa il 30%, a 66% di diluizione con Fersint, fino al 35% con le polveri base non diluite. Dalle immagini è ragionevole ritenere che la maggior parte della porosità sia interconnessa soprattutto nella polvere a bassa densità Pometon. Questa polvere si contraddistingue per avere degli aggregati di particelle molto grossi interposti tra zone a porosità elevata e molto fina, quasi a far sembrare assente la presenza di una matrice continua. Dall'analisi d'immagine sono stati ottenuti diversi parametri come numero di pori, porosità, area e dimensione media dei pori, lunghezza totale del contorno e dimensione frattale. Di queste grandezze sono state cercate delle correlazioni con le principali variabili risposta.

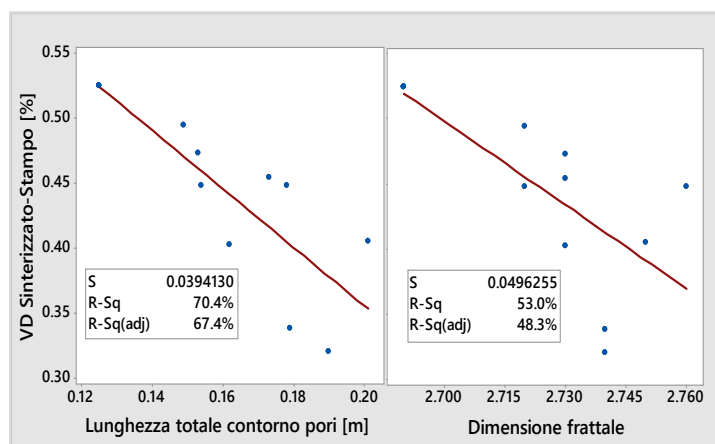


Figura 5.24. *Effetto della porosità sulle variazioni dimensionali totali.*

Solamente per le variazioni dimensionali è stata trovata una modesta correlazione con la lunghezza totale del bordo dei pori e con la dimensione frattale. Questo conferma che pori aventi rugosità superficiale alta possono limitare le dilatazioni dovute a *copper swelling*, grazie al maggiore assorbimento di carbonio dall'atmosfera carburante.

Figure 5.25. Porosità totale - Densità 9.45 g/cm^3 - 100 ingrandimenti

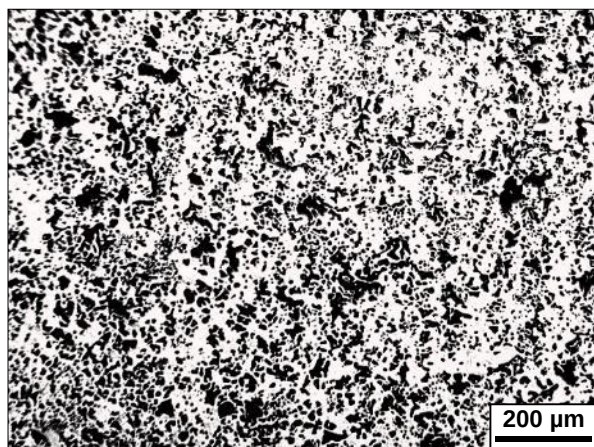


Figura 5.25a. MH 80.23 - Diluizione con Fersint assente.

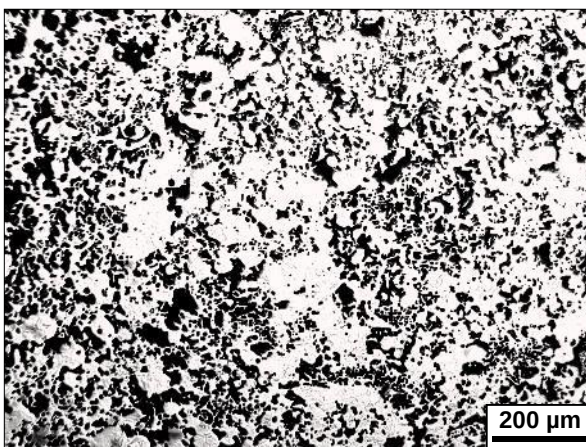


Figura 5.25b. MH 80.23 - Diluizione con Fersint 66%.

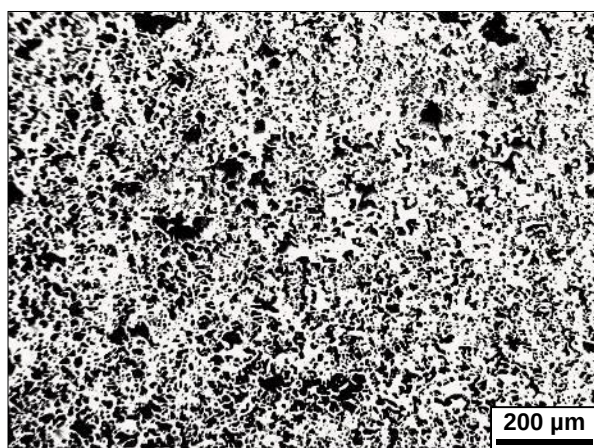


Figura 5.25c. NC 100.24 - Diluizione con Fersint assente.

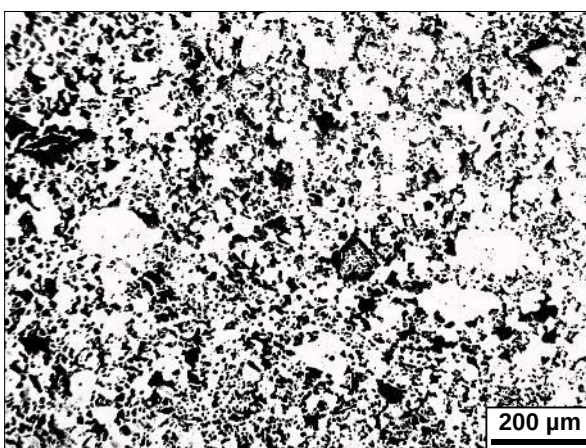


Figura 5.25d. NC 100.24 - Diluizione con Fersint 66%.

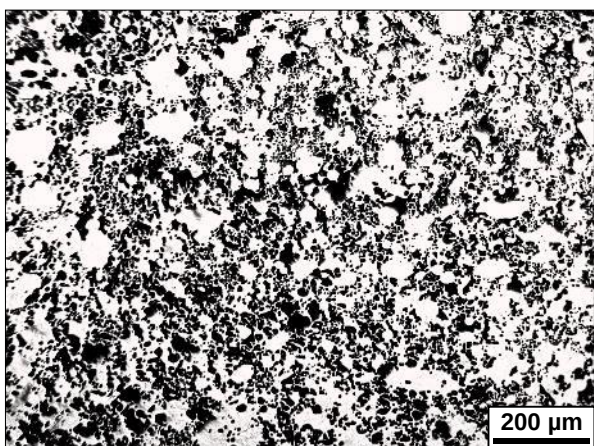


Figura 5.25e. Pometon a bassa densità - Diluizione con Fersint assente.

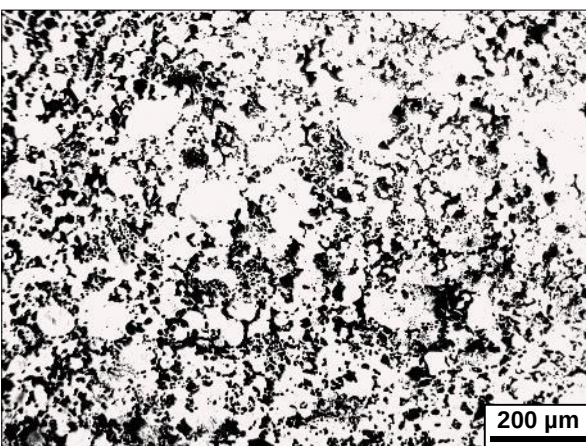


Figura 5.25f. Pometon a bassa densità - Diluizione con Fersint 66%.

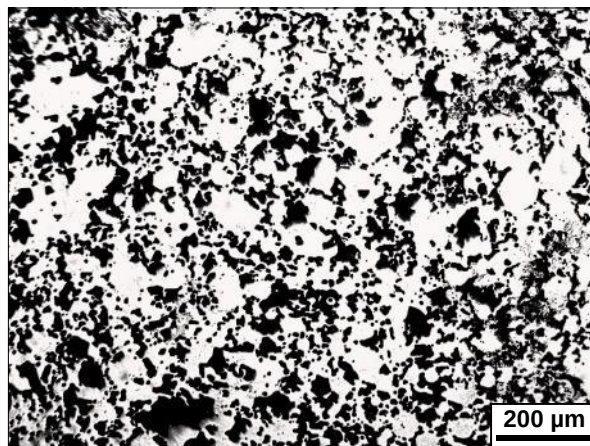


Figura 5.25g. Fersint 180/2.6.

5.6 Ruolo della polvere a bassa densità Pometon

Quest'ultimo paragrafo vuole essere un riassunto dei principali punti di forza e limitazioni dell'impiego del ferro a bassa densità Pometon in premiscele con il 2% di rame e 0.5% di grafite da sinterizzare in presenza di fase liquida (1120 °C).

Vengono elencati i principali vantaggi derivanti dall'impiego del ferro “*sponge-like*” Pometon in alternativa all'uso delle polveri di ferro spugna Höganäs.

- Comprimibilità delle premiscele maggiore rispetto alla polvere NC 100.24 e di molto superiore alla MH 80.23 a tutte le diluizioni con Fersint 180/2.6.
- Sinterizzati nettamente più duri di quanto ottenibile dal ferro spugna Höganäs. Questa superiorità, circa del 5%, si ha per l'impiego della polvere a bassa densità Pometon non diluita ma anche miscelata col 33% di Fersint 180/2.6 con vantaggi anche economici.
- A densità 6.45 g/cm³, prossima a quella usata per componenti meccanici come *shock absorber*, la polvere Pometon non diluita conferisce le minime variazioni dimensionali tra sinterizzato e stampo pari a circa 0.32%. Con l'impiego migliore di MH 80.23 e NC 100.24 si otterrebbero valori più alti rispettivamente di 8% e 24%.
- La polvere di ferro “*sponge-like*” Pometon gode di una sensibilità quasi nulla delle variazioni dimensionali alla densità al verde, questo a qualsiasi diluizione con Fersint. La produzione di componenti MP potrà contare su una grande stabilità e prevedibilità delle variazioni dimensionali complessive.

Le criticità dell'impiego della polvere Pometon a bassa densità risiedono nel comportamento della polvere all'atto del riempimento dello stampo. I problemi sono due.

- Densità apparente, per ogni diluizione, più bassa di quanto mostrato dal ferro spugna Höganäs. Questo rende più dispendiosa la fase di compattazione.
- Scorrevolezza del ferro “*sponge-like*” Pometon leggermente inferiore alle polveri spugna.

Nelle restanti proprietà delle premiscele il prodotto Pometon risulta competitivo, tuttavia non migliore delle polveri spugna Höganäs. Gli aspetti sono due e vengono brevemente richiamati.

- Proprietà intermedie tra l'NC 100.24 e MH 80.23 si hanno in merito alla resistenza al verde TRSv del ferro Pometon, a tutte le diluizioni con Fersint 180/2.6.
- Nella resistenza del sinterizzato TRSs le polveri Höganäs si trovano solo di 1-5 punti % al di sopra delle prestazioni del ferro Pometon che risulta ottimizzato con il 33% di diluizione tramite Fersint 180/2.6.

Per questa classe di premiscele per impiego in componenti meccanici, il ferro “*sponge-like*” Pometon può rivestire il ruolo di valido sostituto alle polveri spugna Höganäs, sacrificando in minima parte la resistenza al verde e sinterizzato, ma garantendo tuttavia maggiore durezza, comprimibilità e minime variazioni dimensionali.

Capitolo 6

Caratterizzazione di polveri e sinterizzati con 20% di rame diffusion-bonded

In questo capitolo viene presentato il lavoro di caratterizzazione meccanica, fisica, chimica e microstrutturale delle polveri, dei compatti e dei sinterizzati ottenuti dalla miscela Fe – 1.8% grafite – 20% Cu *diffusion bonded*. I risultati ottenuti dalla procedura sperimentale descritta al §4.5 e condotta secondo i principi del DOE, verranno valutati alla luce dei principali requisiti richiesti nei materiali impiegati, a titolo d'esempio, nelle boccole autolubrificanti.

Particolare attenzione verrà riposta al ruolo della polvere di ferro a bassa densità Pometon.

6.1 Caratterizzazione delle polveri “diffusion-bonded” e premiscele

Prima di arrivare alla sinterizzazione dei componenti costituiti da polveri a base ferro con 20% di rame *diffusion bonded* e 1.8% di grafite, i fattori sperimentali considerati sono il tipo di polvere di ferro base e la granulometria della grafite naturale.

Quest'ultima, come descritto nella procedura sperimentale al §4.5, assume i valori 25 µm (Timrex PG25), 90 µm (Wilson 0157) e 150 µm (Timrex M100).

Per polvere di ferro base si intende il risultato del trattamento di *diffusion bonding* del rame con cinque miscele di ferro: 100% MH 80.23, 100% NC 100.24, 100% Pometon B.D., 100% Fersint 180/2.6 e 50% Pometon B.D. + 50% Fersint 180/2.6.

Queste polveri di partenza sono già state descritte al §4.1, di seguito vengono invece dettagliate le caratteristiche delle rispettive polveri dopo *diffusion bonding* e mulinatura. Useremo sempre chiamare queste *polveri di ferro base* con gli stessi nominativi elencati prima, sottintendendo che possiedono il 20% di rame parzialmente legato.

Dalla caratterizzazione per diffrazione laser della granulometria risultante dai due processi indicati sono state ricavate le curve granulometriche di ciascun ferro base, tuttavia si omette di presentarle in quanto dalla sovrapposizione delle cinque curve risulterebbe un diagramma troppo confusionario. Si preferisce riportare per ciascuna polvere *diffusion bonded* i valori tipici

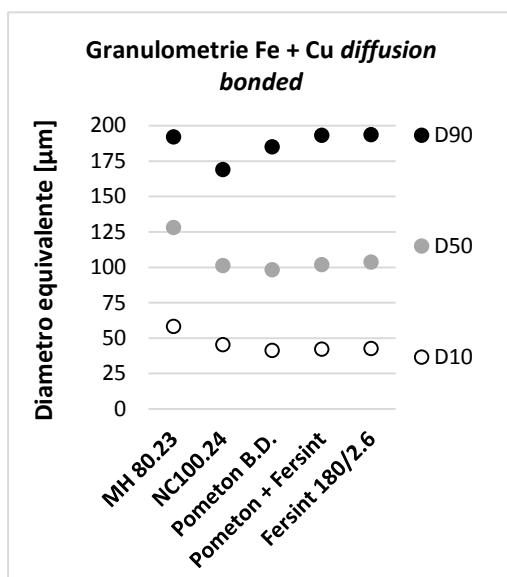


Figura 6.1. Diametri tipici della granulometria delle polveri base.

di diametro (equivalente) delle particelle al di sotto del quale si ha il 10%, 50% e 90% di frazione volumetrica di polvere, rispettivamente indicati con D10, D50 e D90 (Figura 6.1).

Le tre tipologie di polveri DB ottenute da prodotti Pometon si possono considerare avere la medesima granulometria. La polvere a base di ferro spugna NC 100.24 possiede un diametro medio come le precedenti ma una dispersione granulometrica inferiore. Tra tutte, il prodotto a base MH 80.23 mostra una granulometria sensibilmente più grossolana e più ristretta.

Il processo di mulinatura si rende necessario per riportare la massa di ferro e rame debolmente diffuso a 850 °C allo stato di polvere. Il parametro di controllo in questo processo è la densità apparente che deve ricadere tra 2.40 e 2.50 g/cm³. Oltre a questa caratteristica viene misurata anche la scorrevolezza (flussimetro con foro di 2.5 mm) e con il metodo descritto al §4.5.2, si calcola la percentuale di rame che rimane libero e non “incollato” per diffusione alle particelle di ferro.

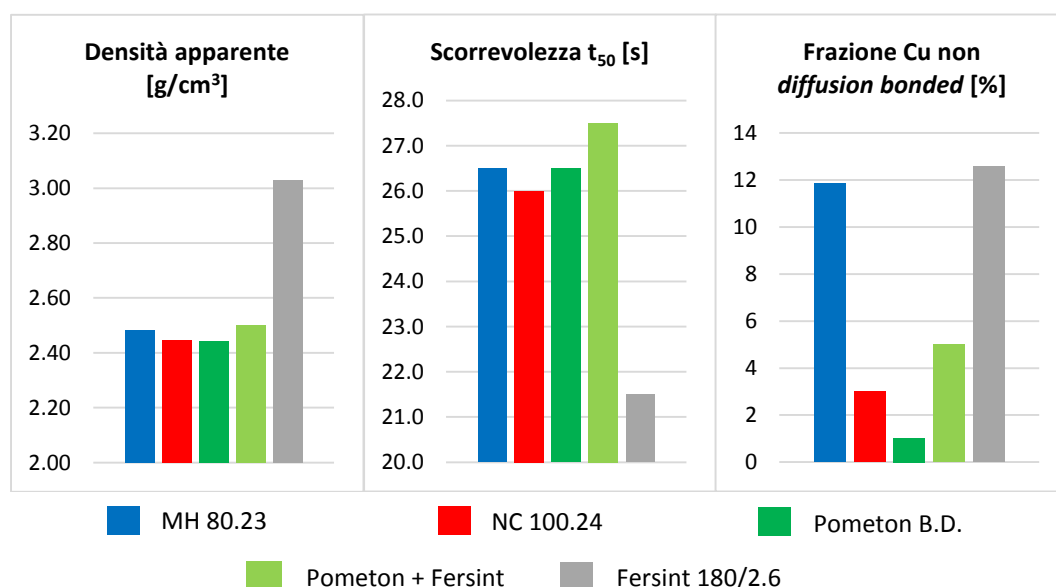


Figura 6.2. Principali caratteristiche delle polveri base Fe + 20% Cu diffusion bonded.

La polvere *diffusion bonded* a base di Fersint 180/2.6 presenta già dalla prima passata al mulino una densità apparente di 3.03 g/cm^3 , che riflette l'alta densità apparente di questa polvere atomizzata ad acqua. Ulteriore passate di mulinatura aumenterebbero tale parametro.

Le polveri a base di ferro spugna o ferro a bassa densità Pometon mostrano una scorrevolezza simile, mentre il trattamento di *diffusion bonding* abbassa notevolmente il t_{50} del Fersint 180/2.6.

L'istogramma a destra mostra come le particelle di rame parzialmente legate possano rimanere libere in frazioni rilevanti. Il motivo può essere o il distacco delle particelle di rame da quelle di ferro in fase di mulinatura o la mancata “saldatura” per diffusione durante il trattamento a

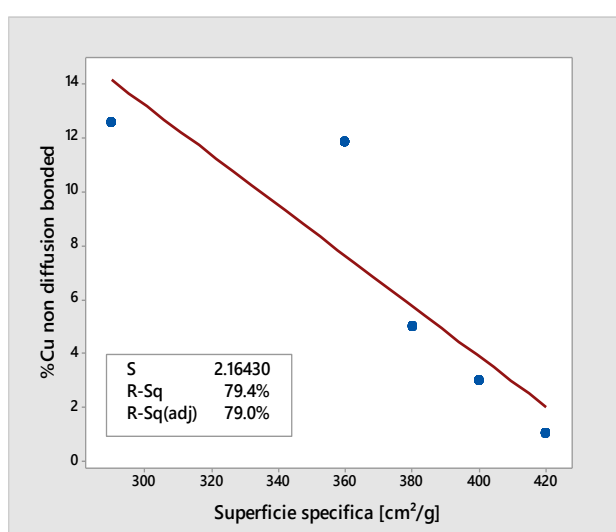


Figura 6.3. Influenza della superficie specifica sulla percentuale di rame non legato per diffusione.

850 °C. Ovviamente tanto più il rame è prelegato al ferro tanto più facilitata sarà la sua ulteriore diffusione in fase di sinterizzazione, che si ricorda avvenire allo stato solido, SPS. Da questo punto di vista la polvere a base di ferro “*sponge-like*” Pometon sembra essere avvantaggiata, vedendo il 99% del rame allo stato prediffuso. Segue la spugna NC 100.24. Tra la percentuale di rame non legatosi e la superficie specifica delle polveri di ferro originarie è stata trovata una buona correlazione, riportata in Figura 6.3.

A partire dalle cinque tipologie di ferro base analizzate, si ottengono le premiscele da pressare tramite aggiunta dell'1.8% di grafite naturale a tre diverse granulometrie e della cera lubrificante “Acrawax”, come surplus al 0.8%. Il risultato quindi è un set di 15 premiscele dalle quali poi si otterranno i provini a forma di boccia da sinterizzare con densità fissa 6.00 g/cm^3 . A seguire, in Figura 6.4, viene presentata la caratterizzazione di tali premiscele in merito alle loro capacità di riempimento dello stampo quindi densità apparente e scorrevolezza.

La densità apparente, rispetto a quanto visto per le polveri base, risulta aumentare per alcune premiscele e diminuire per altre. Il lubrificante, in linea di principio, dovrebbe aumentare la densità apparente per via della riduzione dell'attrito tra particelle che possono trovare così configurazioni più compatte. L'effetto della grafite dipende dalla sua granulometria.

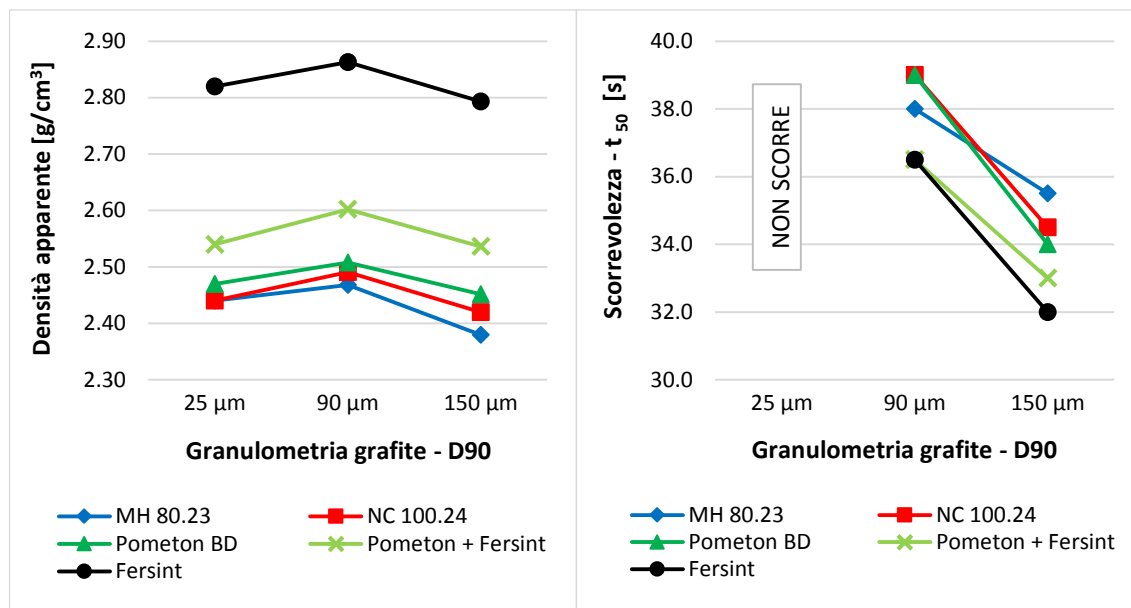


Figura 6.4. Principali caratteristiche delle premiscele Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite + cera.

Se grossa, o comunque di dimensioni comparabili a quella della polvere, abbassa la densità possedendo una massa volumica minore rispetto ai metalli. Se molto fina, come la PG25, c'è la tendenza ad aderire alla superficie delle particelle andando a distanziarle o comunque contrastare l'assestamento dei grani metallici, risultando anche in questo caso in un abbassamento della densità apparente. Se la granulometria è intermedia, come ad esempio D90 = 90 µm, le particelle di grafite possono sistemarsi nei vuoti della polvere ferrosa, senza modificare il volume della miscela ma aggiungendo massa quindi portando un aumento di densità. Questi fenomeni possono così motivare l'andamento a “collina” della densità apparente all'aumentare della granulometria.

In generale possiamo affermare che la polvere *diffusion bonded* a base di ferro a bassa densità Pometon e la sua variante diluita al 50% con Fersint 180/2.6 mostrano densità apparenti maggiori delle spugne Höganäs. Questo è vantaggioso perché consente letti di polvere nello stampo più bassi, quindi minore movimentazione ed usura dei punzoni e della matrice.

La scorrevolezza pone in risalto una grande limitazione nell'impiego di grafite fina PG25. Con essa nessuna premiscela scorre né sul flussimetro di Hall con foro 5 mm né tantomeno su quello da 2.5 mm. In generale dai diagrammi di Figura 6.4 si può affermare che più grossa è la grafite maggiore è la scorrevolezza. Anche la diluizione con Fersint 180/2.6 aiuta in tal senso. La polvere “sponge-like” Pometon conferisce alle premiscele una scorrevolezza del tutto comparabile con quella derivante dal ferro spugna NC 100.24 e MH 80.23.

6.2 Caratterizzazione al verde

La caratterizzazione delle proprietà dei compatti ottenibili dalle 15 premiscele può essere effettuata su provini ottenuti con due modalità: a pressione di compattazione o a densità del verde imposta. Quest'ultimo approccio viene tenuto poi anche per produrre i provini da sinterizzazione. In questa sede studiamo le proprietà dei compatti secondo entrambi gli approcci.

Imponendo una pressione di compattazione pari a 600 MPa sono pressate due barrette 30 x 12 x 6 mm per ogni premiscela. Di esse ne viene misurata la massa volumica, detta comprimibilità, e la resistenza flessionale su tre punti ovvero il TRSv.

L'altro approccio prevede la formatura di boccole al verde tramite un apposito stampo cilindrico dotato di anima e di punzoni tubolari, attraverso il quale vengono imposti al pressato i parametri geometrici che, fissando il peso di polvere caricata, determinano la densità del compatto. Questa viene scelta pari a $6.00 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ e vengono prodotte due boccole per ciascuna premiscela, sulle quali viene condotta la prova di resistenza a schiacciamento radiale che fornisce il valore di Kv. Questa misurazione ha senso in componenti anulari sollecitati a flessione.

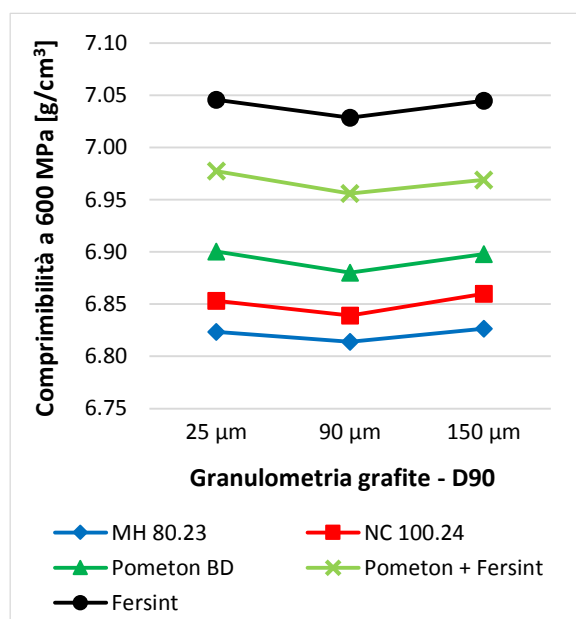


Figura 6.5. *Comprimibilità delle premiscele a base Fe + 20% Cu diffusion bonded.*

In Figura 6.5 vengono mostrati i risultati di comprimibilità su barrette.

Dalle curve parametriche si può osservare come l'influenza della granulometria della grafite sulla comprimibilità sia marginale. Tendenzialmente la minima comprimibilità è fornita dalla grafite Wilson 0157 con D90 = 90 μm.

L'effetto primario sulla comprimibilità è indotto dalla tipologia di ferro base in miscela con la grafite e la cera lubrificante. Si ricorda che questo parametro si vorrebbe fosse alto, così da permettere la densificazione voluta con minori pressioni, quindi tonnellaggi e potenze delle presse. In quest'ottica, la polvere a bassa

densità Pometon mostra un netto vantaggio rispetto al ferro spugna Höganäs. Con il 50% di diluizione con Fersint 180/2.6 si migliora ulteriormente la comprimibilità, portandola verso 7.00 g/cm^3 .

In Figura 6.6 viene diagrammato l'effetto della grafite e del tipo di ferro base sulla resistenza al verde, nelle varianti TRSv e Kv. Innanzitutto si nota come all'aumentare della granulometria della grafite ci sia un incremento di entrambi i parametri resistenziali.

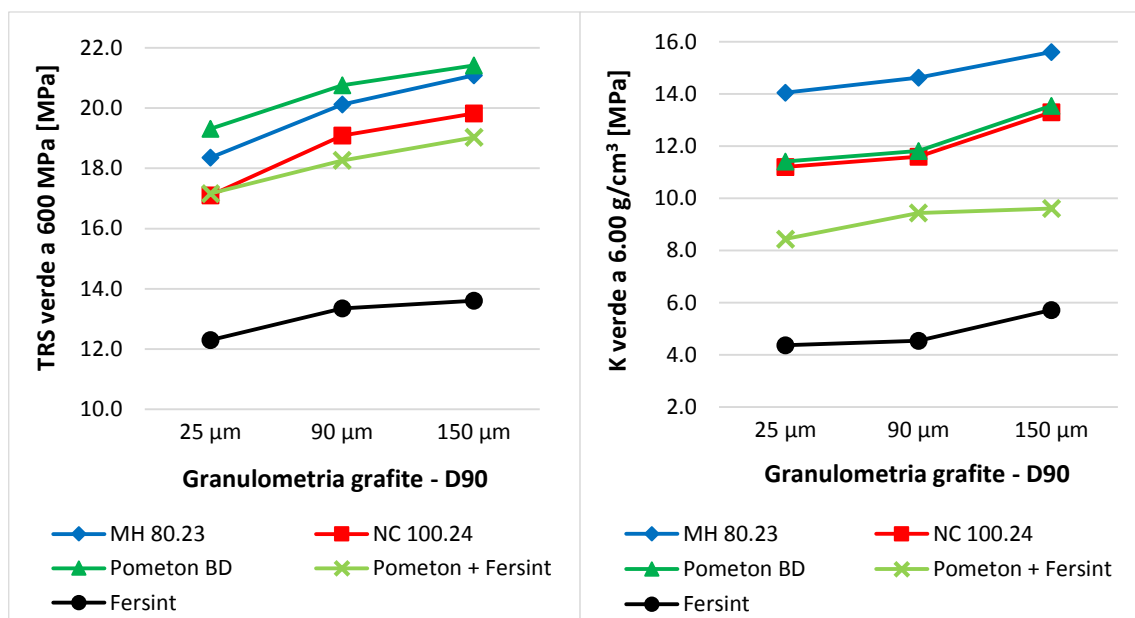


Figura 6.6. TRSv e Kv delle premiscele a base Fe + 20% Cu diffusion bonded.

Per tutte le tipologie di ferro base, si ha la minima resistenza al verde a 25 µm. Questo fatto confermerebbe quanto detto prima riguardo al ruolo “intaccante” della grafite fina sulla superficie delle particelle di ferro e rame. Quando la grafite si interpone tra i punti di contatto delle particelle si ha un certo impedimento agli agganci meccanici e alle microsaldature.

Nello specifico del TRSv a 600 MPa di compattazione, la polvere di ferro e rame prediffuso che conferisce la maggiore resistenza al verde risulta essere la polvere “sponge-like” Pometon, in grado di superare TRSv = 20 MPa con impiego di grafite medio-grossa. Tuttavia va precisato che risulta più significativo valutare la resistenza a densità costante, ovvero a quantità di materiale “portante” per unità di volume fissata. Osservando quindi la resistenza allo schiacciamento radiale di boccole a densità del verde 6.00 g/cm³ (Figura 6.6, destra) si pone in risalto il ruolo della polvere MH 80.23. La giustificazione è analoga a quanto detto al §5.2.2 e consiste nella peculiare morfologia delle particelle di MH 80.23, che favoriscono la formazione di agganci meccanici e microsaldature tra particelle in compattazione. A seguire nella scala delle resistenze troviamo a pari merito la polvere a bassa densità Pometon e la spugna NC 100.24. I valori di Kv sono ritenuti buoni se superiori a 10 MPa.

6.3 Caratterizzazione del sinterizzato

In questo paragrafo verrà studiato l'effetto dei fattori sperimentali sulle proprietà meccaniche e dimensionali di sinterizzati da polveri miste composte di ferro con 20% di rame *diffusion bonded* e 1.8% di grafite naturale. L'impiego tipico sul quale si focalizza questo studio riguarda le boccole autolubrificanti usate come sede di supporto per alberi rotanti o traslanti, spesso preferibile all'uso dei cuscinetti a sfere, sicuramente più costosi. Le prove sperimentali vengono quindi realizzate su provini di diametro esterno 14 mm, interno 9 mm ed altezza circa 10 mm pressati a densità fissa $6.00 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$.

Le variabili risposta del materiale sinterizzato saranno fondamentalmente quattro: la resistenza a schiacciamento radiale K_s , l'allungamento percentuale a rottura, la microdurezza Vickers e le variazioni dimensionali totali.

Oltre al tipo di polvere base di ferro e rame *diffusion bonded* e alla granulometria della grafite naturale vengono presi in considerazione altri due fattori a due livelli: la temperatura di sinterizzazione, 880 o 1020 °C, e il tempo di permanenza dei provini nella zona calda del forno, 8 o 24 minuti. L'atmosfera di sinterizzazione è composta da azoto e idrogeno, senza metano.

6.3.1 Resistenza a schiacciamento radiale ed allungamento

Si è studiata la variabile risposta K_s , la resistenza a schiacciamento radiale del sinterizzato, al variare dei quattro fattori precedentemente indicati. A tal scopo è stato impiegato il metodo ANOVA del quale riportiamo parte dell'output Minitab.

General Linear Model: K_s versus Polvere base; Grafite; Tempo; Temperatura				
Source	DF	Adj SS	Adj MS	... P-Value
Polvere base	4	78080	19520	... 0.000
Grafite	2	20546	10273	... 0.000
Tempo [min]	1	41291	41291	... 0.000
Temperatura [°C]	1	290371	290371	... 0.000
Polvere base*Grafite	8	2534	317	... 0.001
Polvere base*Tempo [min]	4	509	127	... 0.069
Polvere base*Temperatura [°C]	4	8474	2118	... 0.000
Grafite*Tempo [min]	2	129	65	... 0.283
Grafite*Temperatura [°C]	2	11488	5744	... 0.000
Tempo [min]*Temperatura [°C]	1	1009	1009	... 0.000
...interazioni di 3° grado...	.	...	...	... 0.000
S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)	
6.87356	99.84%	99.40%	97.70%	

Il modello messo a punto possiede degli ottimi coefficienti di determinazione ed una contenuta deviazione standard dei residui, inoltre mostra la significatività di tutti i fattori e le interazioni considerate ad eccezione della combinazione di granulometria della grafite e tempo.

A seguire si riportano contestualmente il *main effects plot* e l'*interaction plot* per Ks.

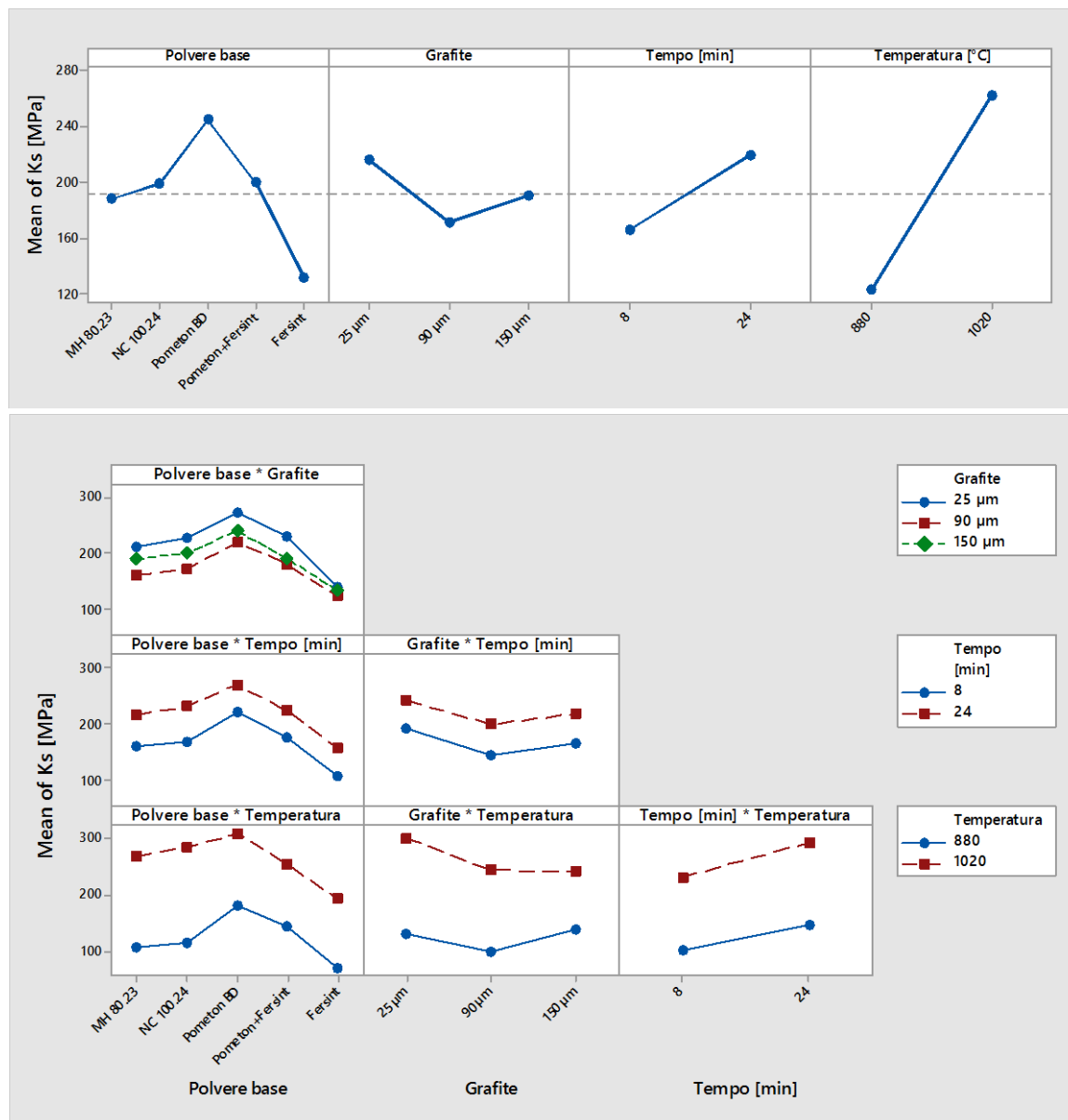


Figura 6.7. Main effects plot e interaction plot per Ks di sinterizzati Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

La temperatura è il fattore che mostra la maggiore influenza. Con un incremento di soli 140 °C la resistenza del sinterizzato aumenta più del doppio. Pur essendo in condizioni di sinterizzazione in assenza di fase liquida, l'aumento della temperatura esalta la cinetica di tutti i meccanismi visti al §1.4.3, per la maggior parte diffusivi. Anche il tempo ha un notevole impatto sulla resistenza di sinterizzazione, permettendo a questo processo di passare dal primo

al secondo stadio per poi proseguire al terzo dove il suo effetto diminuisce e la densificazione totale non viene mai raggiunta.

Al diminuire della granulometria della grafite si ha tendenzialmente un aumento del K_s , specialmente a 1020°C. Tuttavia l'andamento non è monotono ed in genere a 90 μm si ha un minimo di resistenza. A 25 μm l'effetto rafforzante è massimo in quanto è plausibile pensare che la grafite fine possa andare a diffondere efficacemente anche all'interno di buona parte della porosità, dove sarebbero interdette le grafite più grosse.

In merito all'effetto del tipo di ferro base *diffusion bonded* sul K_s , si può affermare che la polvere a bassa densità Pometon conferisca il massimo rafforzamento, nettamente superiore alle polveri di ferro spugna Höganäs. Inoltre la diluizione al 50% con Fersint 180/2.6 consente delle resistenze pari a quelle ottenibili con l'NC 100.24, anche superiori a 880°C.

Questo vantaggio delle polveri Pometon è legato a motivi metallurgici, nella fattispecie relativi alla diffusione del carbonio e del rame nel ferro e alla precipitazione di quest'ultimo. Tuttavia non sono state trovate correlazioni significative tra il K_s e parametri delle polveri come la superficie specifica, il contenuto di ossigeno o la frazione di rame non *diffusion bonded*.

In chiusura di questa prima indagine sul K_s è doveroso precisare che le valutazioni costruite sui diagrammi di Figura 6.7 non possono essere considerate una definizione certa delle proprietà dei materiali MP ma sono delle indicazioni dell'effetto di un fattore sul K_s , quest'ultimo mediato tra i valori che assume ai livelli di tutti gli altri fattori non valutati. Inoltre gli *interaction plot* non mostrano l'effetto delle interazioni di terzo grado che tuttavia il modello implementa nel restituire la risposta prevista, il *fitted value*. Sebbene la deviazione standard dei residui sia bassa, i valori di K_s osservati potrebbero differire, per alcuni trattamenti, dalle valutazioni fatte con l'ANOVA. Un esempio è riportato in Figura 6.8 dove il primato assoluto di K_s non è della polvere “sponge-like” Pometon ma dell'NC 100.24.

Uno studio razionale, tuttavia, viene condotto con modelli e valutazioni generali affette da errore e non su singole osservazioni “puntuali”, convenienti o meno che siano.

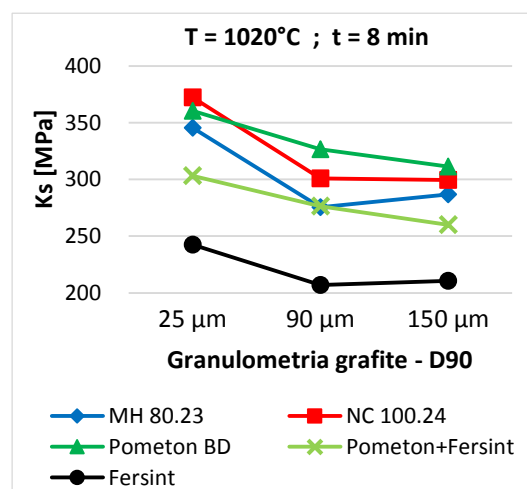


Figura 6.8. K_s sperimentale.

L'allungamento percentuale è una misura indicativa della duttilità del materiale MP, ovvero della deformazione plastica a rottura. Si misura come descritto al §2.1.4 dal rapporto tra diminuzione di diametro della boccola e il suo diametro esterno iniziale.

Nel condurre l'analisi ANOVA dell'allungamento percentuale è stato costruito un modello del tutto simile a quello visto per Ks. I fattori e le interazioni sono simili, quindi ci si limita a presentare i parametri di accuratezza del modello.

General Linear Model: A% versus Polvere base; Grafite; Tempo; Temperatura

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
0.0882704	98.82%	95.65%	83.39%

In Figura 6.9 viene mostrato l'*interaction plot*, poco differente da quanto visto per Ks.

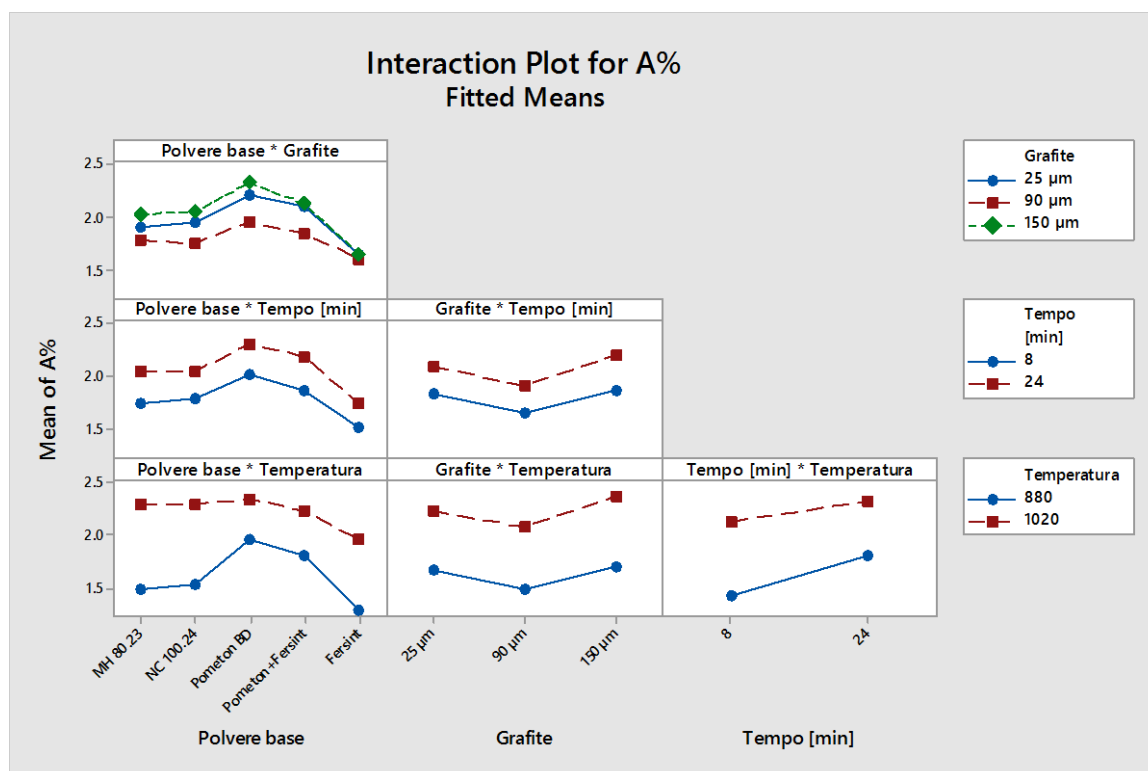


Figura 6.9. Interaction plot per A% di sinterizzati con Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

Da questi diagrammi, a meno dell'effetto delle interazioni di terzo grado, risulta plausibile ritenere che l'allungamento percentuale massimo si ottenga per alte temperature (1020 °C), tempi di permanenza in zona di sinterizzazione lunghi (24 minuti), granulometrie della grafite attorno 150 µm e polveri da *diffusion bonding* di rame con ferro a bassa densità Pometon non diluito o in miscela al 50% con Fersint 180/2.6.

6.3.2 Caratterizzazione delle variazioni dimensionali

Le boccole sinterizzate di diametro 14 mm sono state ottenute per compattazione a densità *target* 6.00 g/cm³. Questo basso livello di densificazione, unitamente alla geometria cava del provino al verde rende del tutto trascurabile il ritorno elastico all'estrazione dallo stampo. In questo modo si valuteranno le variazioni dimensionali complessive come misurazione delle variazioni dimensionali tra verde e sinterizzato.

Anche in questo caso il modello ANOVA è del tutto simile a quanto visto per il Ks e i fattori principali risultano tutti quattro significativi. Le interazioni “Polvere base*Grafite” e “Polvere base*Tempo” sono da ritenere ininfluenti come possibile vedere dalla Figura 6.10.

La bontà del modello è riscontrabile dai valori di S e R² ottenuti:

General Linear Model: VD versus Polvere base; Grafite; Tempo; Temperatura

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
0.0290330	97.67%	91.39%	67.18%

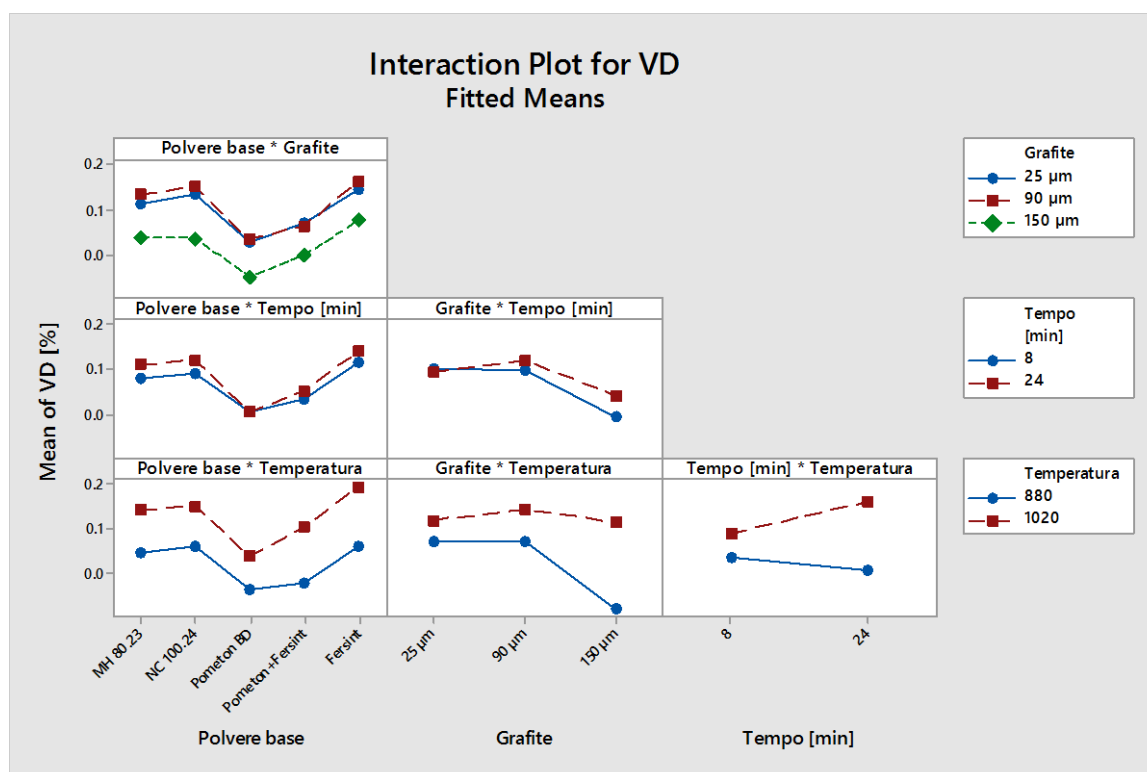


Figura 6.10. Interaction plot per VD di sinterizzati con Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

Innanzitutto si nota come le variazioni dimensionali possano essere positive o negative. Il primo caso conseguirà dalla diffusione del carbonio e del rame (senza *copper swelling*) nel reticolo

del ferro in condizioni di sinterizzazione in fase solida. Il secondo caso vede prevalere i meccanismi della sinterizzazione operanti mediante un trasporto di materia interno alle particelle che quindi ne avvicina i baricentri, risultando in una contrazione del materiale.

La sinterizzazione a temperatura più alta, 1020 °C, porta variazioni dimensionali maggiori del medesimo processo svolto a 880 °C, condizione nella quale si possono rilevare VD nulle o negative.

Il fattore tempo in zona calda di sinterizzazione, passando da 8 a 24 minuti, mostra un effetto contrattivo a bassa temperatura mentre ad alta un effetto dilatante. Questo comportamento diversificato suggerisce che a temperatura maggiore (1020 °C), assumendo qualitativamente valida in SPS la dilatomia di Figura 3.6, si ha diffusione allo stato solido sia del carbonio sia ulteriormente del rame già in parte prediffuso. A 880 °C la temperatura limita a livelli minimi entrambi i processi diffusivi permettendo quindi alla sinterizzazione di manifestare nel tempo la contrazione del sistema di particelle.

La granulometria della grafite influisce sulle VD in particolare a 150 µm, livello al quale la dissoluzione dei grani di grafite e la diffusione del carbonio risulta rallentata e probabilmente meno uniformemente distribuita sulla superficie delle particelle di ferro e rame. Tra le granulometrie 90 µm e 25 µm non sussiste differenza, entrambe rendono disponibile prontamente il carbonio da diffondere nel ferro.

L'effetto della tipologia di ferro base vede i prodotti Pometon avere un ruolo interessante anche nelle variazioni dimensionali. In particolare il ferro a bassa densità mostra VD molto basse mentre la relativa miscela 50/50 con Fersint 180/2.6 conferisce VD circa nulle a temperatura 880 °C e grafite grossa.

Anche per le VD sono state cercate sistematicamente correlazioni con parametri “extra-fattoriali” delle polveri come la superficie specifica, la porosità, il contenuto di ossigeno o la frazione di rame non *diffusion bonded* ma non sono state riscontrate dipendenze significative.

6.3.3 Caratterizzazione della durezza dei sinterizzati

Oltre alla resistenza meccanica del componente in MP, quando si parla di coppie tribologiche anche la durezza diviene un parametro importante da valutare. In un cuscinetto a strisciamento (boccola) tanto più la sede di rotazione di un albero è dura tanto minore sarà la sua usura nonostante l'accoppiamento meccanico debba trovarsi in condizioni di lubrificazione idrodinamiche. Tuttavia nella fase di avvio ovvero nella condizione limite o mista (curva di Stribeck, Figura 4.10), l'attrito tra asperità del materiale è una voce da tenere in considerazione.

La durezza viene misurata nella variante microscopica, all'interno dei singoli grani di ferro, in quanto diviene così una proprietà peculiare del metallo costituente la fase continua del materiale MP. La microdurezza Vickers (HV) si contrappone alla durezza Brinell che, coinvolgendo una superficie porosa, deve essere considerata una misurazione di durezza apparente, non intrinseca del metallo sinterizzato.

Le misurazioni sono state effettuate su provini a preparazione metallografica limitatamente al tempo di sinterizzazione 8 minuti. I fattori sperimentali per HV sono quindi tre: la temperatura, la granulometria della grafite e il tipo di ferro base *diffusion bonded*.

A seguire si riporta l'output dell'ANOVA a tre fattori.

General Linear Model: HV versus Polvere base; Grafite; Temperatura

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Polvere base	4	10977	2744.2	14.13	0.001
Grafite	2	15062	7530.8	38.78	0.000
Temperatura [°C]	1	27741	27740.5	142.86	0.000
Polvere base*Grafite	8	3316	414.5	2.13	0.152
Polvere base*Temperatura [°C]	4	2485	621.3	3.20	0.076
Grafite*Temperatura [°C]	2	19234	9617.0	49.53	0.000

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
13.9349	98.07%	92.99%	72.82%

I fattori risultano tutti influenti e di seguito si riportano i *main effects plot* e l'*interaction plot*.

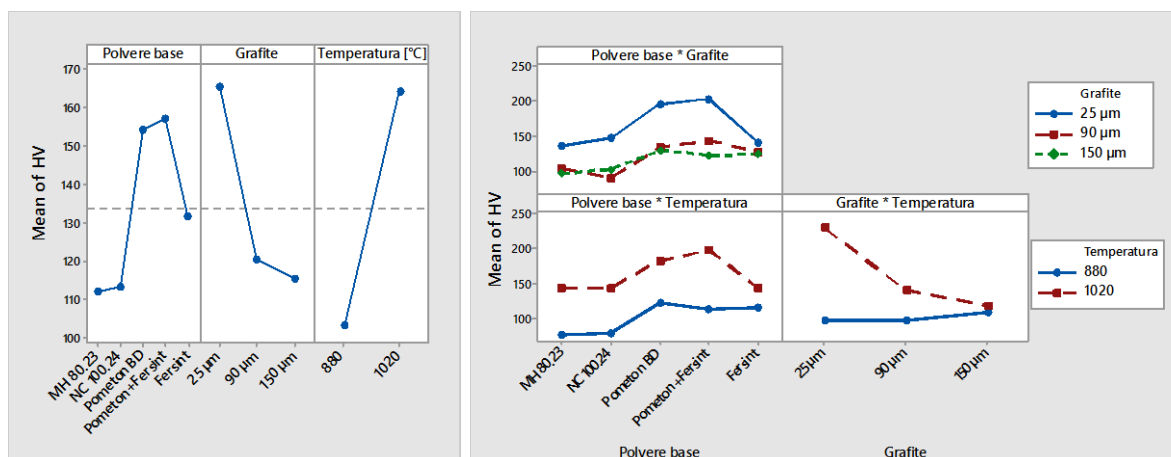


Figura 6.11. Main effects plot e interaction plot per HV di sinterizzati Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

Come per la resistenza Ks, la temperatura risulta essere fortemente migliorativa della durezza della lega. Si riscontra inoltre una forte interazione tra temperatura e granulometria della grafite, in particolare più quest'ultima aumenta, tanto minore è l'effetto di indurimento della

temperatura ma soltanto per il livello 1020 °C. A 880 °C si manifesta un'insensibilità della durezza alla granulometria della grafite. Questo si spiega alla luce della temperatura di inizio diffusione della grafite, individuabile attraverso prove dilatometriche. Come detto prima, si assume qualitativamente valida la curva dilatometrica di Figura 3.6 dove si può vedere come il carbonio inizi a diffondere sopra circa 900 °C e termini, anche a seconda del suo quantitativo, all'incirca verso i 1100 °C. Da ciò si comprende come a 880 °C la diffusione del carbonio e del rame sia trascurabile, quindi non vada ad influenzare la durezza. Durante la sinterizzazione a 1020 °C (SPS) si è in piena fase di diffusione del carbonio e del rame, sebbene limitato nella solubilità dal primo, e la granulometria della grafite risulta molto influente. La tipologia PG25, essendo molto fina, penetra velocemente e consente un'alligazione più omogenea del volume delle particelle conferendo una durezza diffusa maggiore di quella derivante da grafiti più grosse che limiterebbero la carburazione delle particelle metalliche più esternamente e disuniformemente. Inoltre, ad alta temperatura, grafite fine comporta una tensione di vapore del carbonio maggiore che in grafite grossa.

Il fattore polvere base (ferro e rame parzialmente legati), vede in generale la polvere a bassa densità Pometon e la sua miscela al 50% con Fersint 180/2.6 conferire durezza superiori anche più di 50 HV rispetto al ferro spugna Höganäs sia NC 100.24 che MH 80.23, i cui valori di microdurezza vengono superati in talune condizioni anche dal sinterizzato a base di solo Fersint 180/2.6. L'effetto sinergico del ferro “*sponge-like*” Pometon e del Fersint 180/2.6 sulla durezza è riconducibile a particolari condizioni favorevoli alla diffusione del carbonio. Questa viene favorita, come già detto, nel ferro a bassa densità dall'elevata superficie specifica mentre l'effetto migliorativo del Fersint 180/2.6 può essere attribuito al basso tenore originario di ossigeno, quindi ossido, in questa polvere atomizzata ad acqua (Figura 4.4). L'ossido ostacolerebbe la diffusione del carbonio (anche del rame) e trasformerebbe parte di esso in gas CO e CO₂.

Anche per HV sono stati cercati legami significativi con parametri intrinseci delle polveri. L'unica correlazione, piuttosto scarsa ($R^2 = 0.48$), è stata trovata tra HV per la grafite fine PG25 a 1020 °C e la superficie specifica delle polveri di ferro originarie.

Per concludere, con Figura 6.12, si raffronta la resistenza dei sinterizzati Ks contro la relativa microdurezza Vickers, distinguendo l'effetto delle due temperature e delle cinque polveri base. Di quest'ultime è stata evidenziata la differenza tra polveri a ridotta densità Höganäs e Pometon (magenta), Fersint 180/2.6 (grigio) e la miscela col 50% di “*sponge-like*” Pometon (arancione).

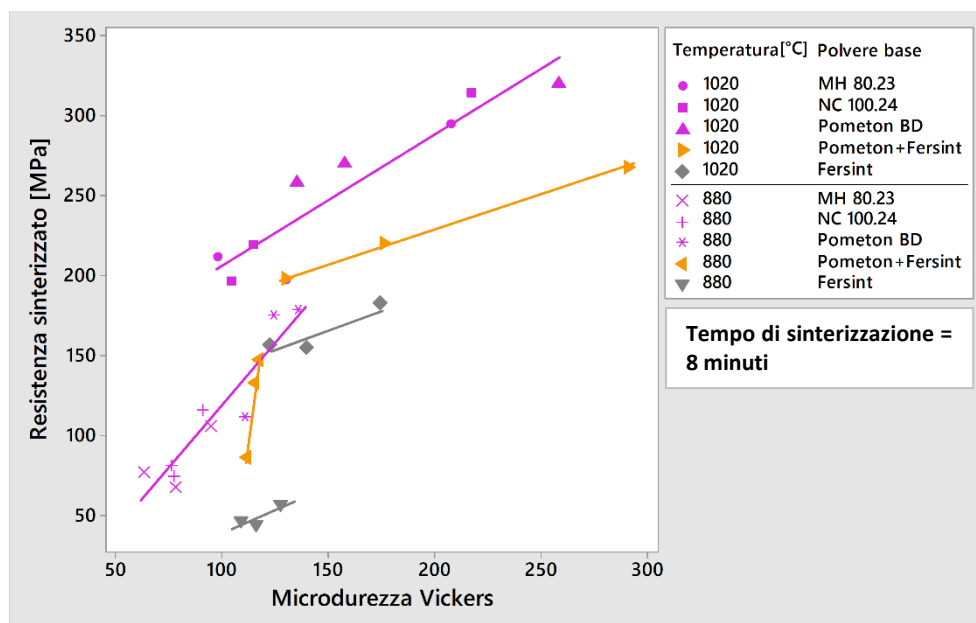


Figura 6.12. Ks vs HV a 880 °C e 1020 °C in sinterizzati Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

I punti relativi alle “spugne”, raggruppati con color magenta, risultano ben correlati sia a 1020 °C che a 880 °C. In opposizione a questi troviamo le correlazioni per i sinterizzati a base di solo Fersint 180/2.6, in grigio. Ciascuno di questi due gruppi si colloca verso l’incrocio degli assi con i valori relativi alla sinterizzazione a 880 °C e più in alto con i relativi punti per 1020 °C. Nel primo caso le rette magenta e grigio risultano staccate da più di 100 MPa, mentre ad alta temperatura si hanno le rispettive regressioni più ravvicinate nel loro campo di esistenza. Questa separazione è indicativa di quanto procede la sinterizzazione alle due temperature. A 880 °C la sinterizzazione è leggera e il legame meccanico derivante dall’aggancio di forma è assai rilevante. A 1020 °C il divario prestazionale tra ferro “spugna” e atomizzato ad acqua invece si riduce. Questo scarto tra le due categorie di polveri metalliche andrebbe in linea teorica ad annullarsi all’aumentare della temperatura di ipotetiche sinterizzazioni.

I quattro punti più lontani dall’incrocio degli assi, quindi più duri e resistenti in assoluto sono ottenuti a 1020 °C e con grafite fina PG25. Di questi, i due punti all’estremo delle rette di regressione arancione e magenta sono sinterizzati basati su polveri Pometon, delle quali la polvere a bassa densità mostra eccezionale resistenza e ottima durezza.

6.4 Caratterizzazione metallografica

Nelle due pagine a seguire si riportano le metallografie delle boccole sinterizzate a 8 minuti. A destra si trovano quelle relative a 880 °C, a sinistra 1020 °C. Le tipologie di polvere riportate sono NC 100.24, Pometon bassa densità e Fersint 180/2.6. Le grafite sono PG25 e Wilson 0157.

Figure 6.13. Grafite PG25 ($D_{90} = 25 \mu\text{m}$) - Tempo 8 minuti - 400x - Cuore - 6.00 g/cm^3

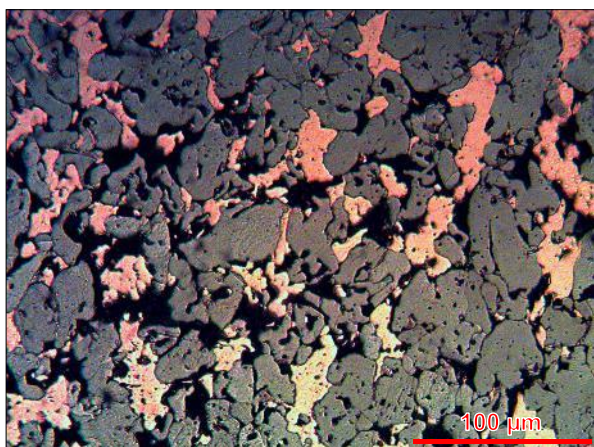


Figura 6.13a. NC 100.24 - $T = 880 \text{ °C}$ - $HV = 76$

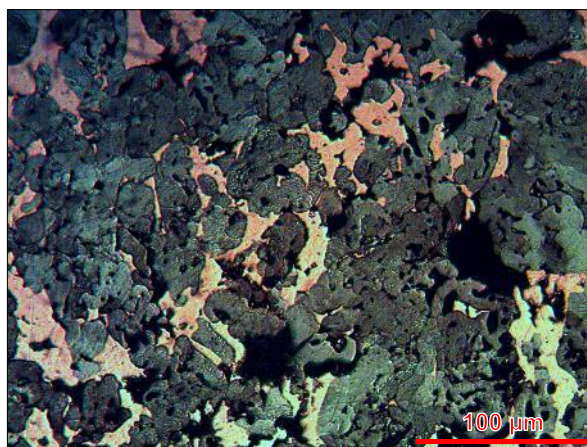


Figura 6.13b. NC 100.24 - $T = 1020 \text{ °C}$ - $HV = 218$

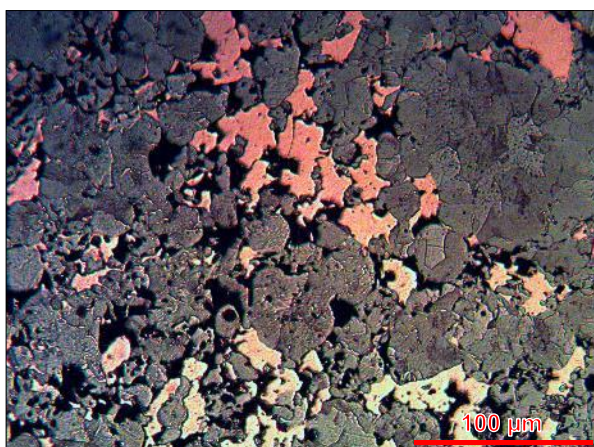


Figura 6.13c. Pometon BD - $T = 880 \text{ °C}$ - $HV = 136$

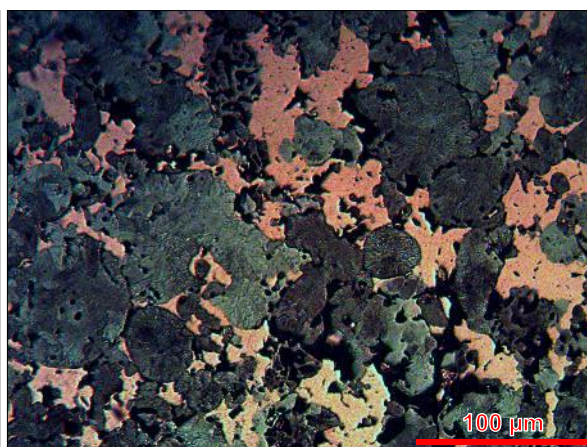


Figura 6.13d. Pometon BD - $T = 1020 \text{ °C}$ - $HV = 259$

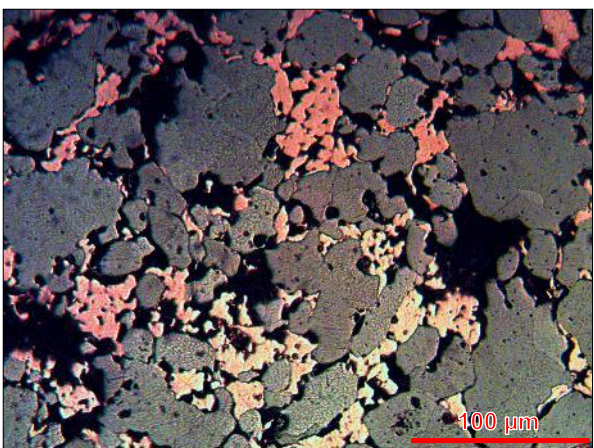


Figura 6.13e. Fersint 180/2.6 - $T = 880 \text{ °C}$ - $HV = 109$



Figura 6.13f. Fersint 180/2.6 - $T = 1020 \text{ °C}$ - $HV = 175$

Figure 6.14. Grafite W0157 ($D_{90} = 90 \mu\text{m}$) - Tempo 8 minuti - 400x - Cuore - 6.00 g/cm^3

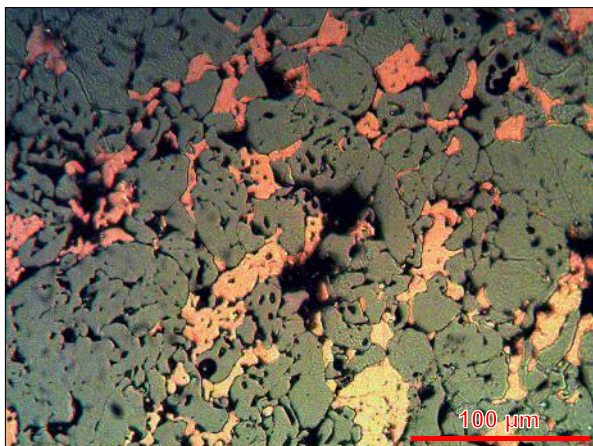


Figura 6.14a. NC 100.24 - $T = 880 \text{ °C}$ - $HV = 77$



Figura 6.14b. NC 100.24 - $T = 1020 \text{ °C}$ - $HV = 104$

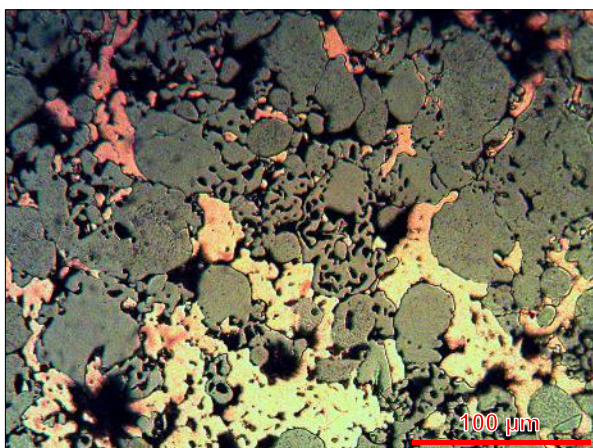


Figura 6.14c. Pometon BD - $T = 880 \text{ °C}$ - $HV = 111$

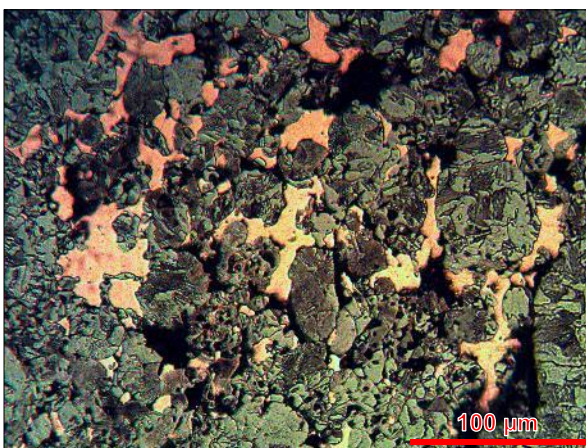


Figura 6.14d. Pometon BD - $T = 1020 \text{ °C}$ - $HV = 158$

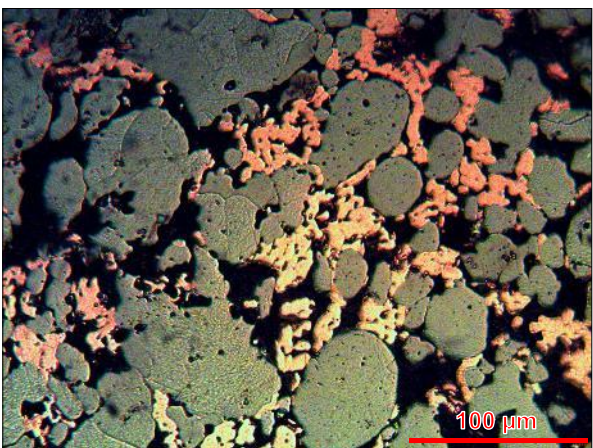


Figura 6.14e. Fersint 180/2.6 - $T = 880 \text{ °C}$ - $HV = 116$

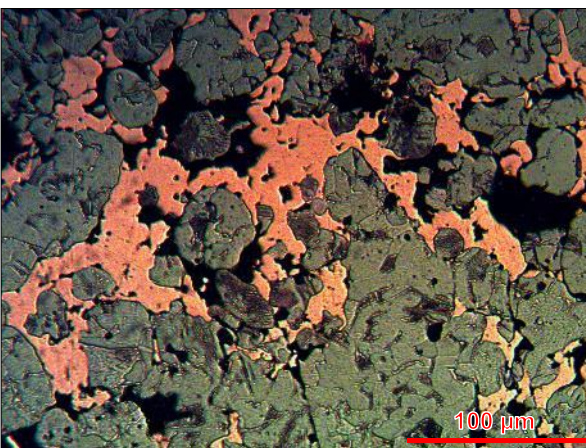


Figura 6.14f. Fersint 180/2.6 - $T = 1020 \text{ °C}$ - $HV = 140$

Nelle micrografie riportate sono identificabili sostanzialmente tre fasi.

Il rame *diffusion bonded* che durante la sinterizzazione è sempre rimasto solido, appare come grani giallo-arancio. Come si nota possiede una certa porosità in quanto ottenuto da riduzione elettrolitica che conferisce solitamente una morfologia dendritica.

La ferrite appare di colore grigio chiaro o scuro ed è, insieme al rame, la fase meno dura.

La perlite appare come delle porzioni di grano grigio-verde scuro con un aspetto superficiale rugoso, non omogeneo. Essa è la fase più dura riscontrabile in questo genere di acciai MP, la cui durezza dipende dal suo contenuto di carbonio e dalla finezza della struttura lamellare.

Infine è bene ricordare che la miscela di polveri possiede 1.8% di grafite naturale che difficilmente sarà scomparsa tutta per diffusione del carbonio alligante. Essa rimane in parte nei pori del materiale, tuttavia non è visibile al microscopio in quanto scura e opaca. La sua presenza allo stato libero è facilmente riscontrabile in quanto lascia le dita unte di grafite. Questa è proprio la funzione che viene ricercata con l'alta percentuale di grafite, sfruttata come lubrificazione a secco nei processi secondari di calibratura dei componenti sinterizzati oppure, ancora più importante, come lubrificante nella fase di avvio dei cuscinetti a strisciamento (boccole) autolubrificanti che all'inizio della rotazione possono non presentare un adeguato film di olio lubrificante.

Dal punto di vista comparativo si nota come a 880 °C ci sia la totale assenza di perlite in virtù del fatto che a tale temperatura il carbonio inizia appena a diffondere nel ferro. A 1020 °C invece, il carbonio è in piena fase diffusiva ed il relativo tenore permette la comparsa della cementite (sotto forma di lamelle nella perlite) al raffreddamento dall'austenite.

Quanto detto viene esaltato dalla finezza della grafite. I sinterizzati con grafite PG25 mostrano chiaramente microstrutture più ricche di perlite, quindi più dure. Come è stato detto parlando di durezza, la grafite fina rende più efficace la diffusione del carbonio nelle particelle di ferro porose. La grafite Wilson W0157 con D90 pari a 90 µm difficilmente realizza strutture perlitiche che coinvolgono grani interi, piuttosto forma delle "isole perlitiche".

Anche in questa sede si ha riscontro del fatto che il ferro base prodotto a partire da polvere "sponge-like" Pometon manifesti una grande affinità col carbonio della grafite. Da un confronto con il ferro spugna NC 100.24 si vede come il prodotto Pometon conferisca delle microstrutture ad alto contenuto perlitico (Figura 6.14d contro 6.14b), tali da coinvolgere anche interi grani (Figura 6.13d). La conseguenza è una maggiore durezza (Figure 6.13d e 6.14d).

Le micrografie per MH 80.23 appaiono simili ad NC 100.24, per questo vengono omesse.

Anche nel ferro base con solo Fersint 180/2.6 si rintraccia la presenza di perlite con sinterizzazioni a 1020 °C, indice dell'effetto ritardante del silicio sulla formazione del carburo.

6.5 Porosità e analisi d'immagine

Nella pagina successiva, alle Figure 6.15 e 6.16, si riportano le micrografie in contrasto bianco/nero per la valutazione della quantità e della morfologia della porosità. Questo aspetto del materiale sinterizzato è una caratteristica fondamentale nel funzionamento delle boccole autolubrificanti. Tali componenti devono avere una porosità interconnessa almeno del 18% [5, p.154] che può arrivare a superare anche il 30% consentendo l'impregnazione di molto olio lubrificante. Si rende quindi necessario assicurare che nel materiale MP prodotto con la lega Fe – C – 20% Cu esista tale livello minimo di porosità.

I provini sperimentali a forma di boccola sono pressati a densità 6.00 g/cm^3 . La densità teorica (*pore-free*) della lega considerata si calcola in prima approssimazione combinando linearmente le densità di ferro e rame per le rispettive frazioni ponderali. Il risultato è circa 8.06 g/cm^3 . Dal rapporto di queste due densità risulta un valore teorico di porosità totale pari al 26%. Tale valore tuttavia non può essere considerato direttamente come indice della capacità della boccola di contenere lubrificante. Gli aspetti da considerare sono tre.

- La porosità calcolata dalle densità è totale mentre ai fini dell'impregnazione si è interessati a conoscere il valore della porosità aperta (interconnessa).
- Dal calcolo sopra riportato deriva un valore di frazione di vuoto media sul volume. Essendo la boccola un accoppiamento tribologico è più significativo valutare la frazione di vuoto sul piano.
- Inoltre va considerato che la porosità è anisotropa sul volume della boccola. In fase di compattazione la porosità sul piano trasversale (quello della corona circolare) evolve poco nella forma. Nel piano meridiano invece la porosità evolve da una forma originaria circa equiassica ad una forma appiattita che può permanere anche dopo sinterizzazione.

Risulta quindi necessario abbandonare il riferimento di porosità media volumetrica e valutare direttamente quella esposta su un certo piano metallografico. Per questo scopo si fa uso dell'analisi d'immagine che restituisce diversi parametri come numero di pori, area e dimensione media dei pori, lunghezza totale del contorno, dimensione frattale e porosità superficiale. Su questi ultimi due vengono valutati gli effetti delle variabili sperimentali.

Dall'osservazione delle micrografie seguenti è possibile affermare con sufficiente certezza che la quota di porosità chiusa sia minoritaria e buona parte di quella che appare tale è in realtà, nello sviluppo tridimensionale, di tipo interconnesso.

Figure 6.15. Porosità - Grafite PG25 - Tempo 8 minuti - 100x - Cuore - 6.00 g/cm³

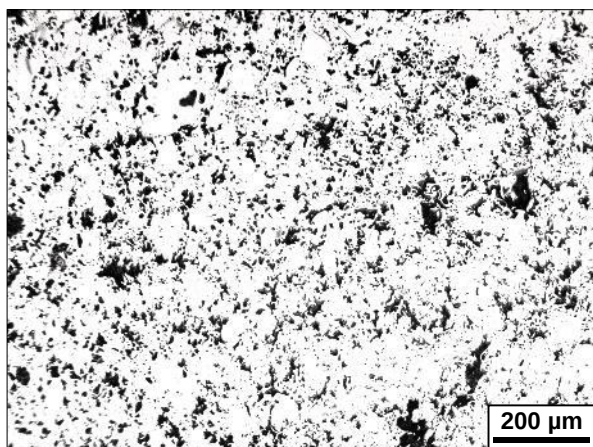


Figura 6.15a. NC 100.24 - T = 880 °C

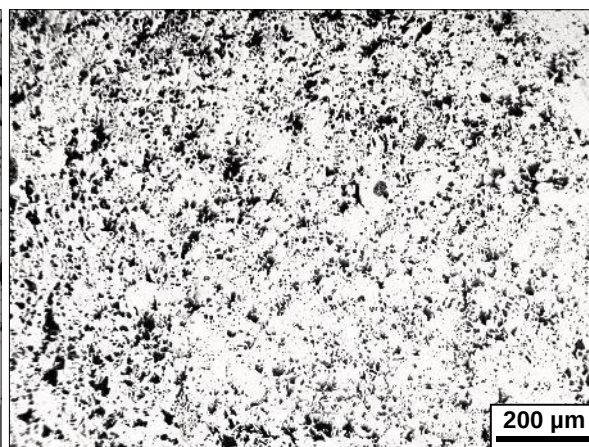


Figura 6.15b. NC 100.24 - T = 1020 °C

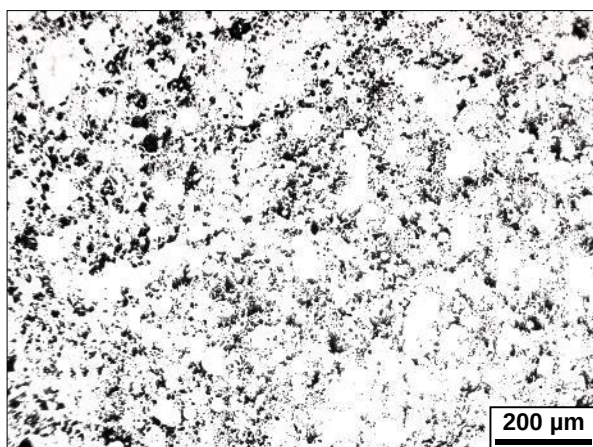


Figura 6.15c. Pometon BD - T = 880 °C

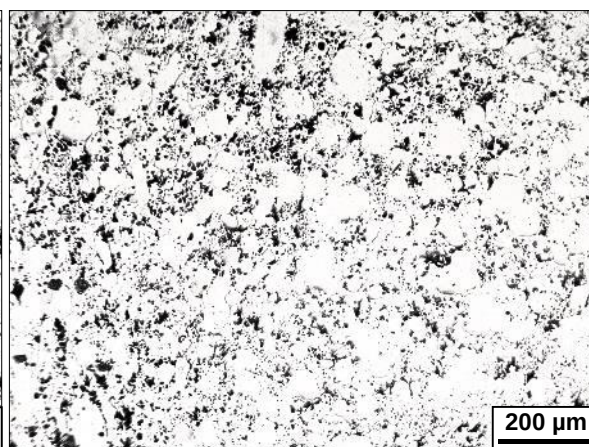


Figura 6.15d. Pometon BD - T = 1020 °C

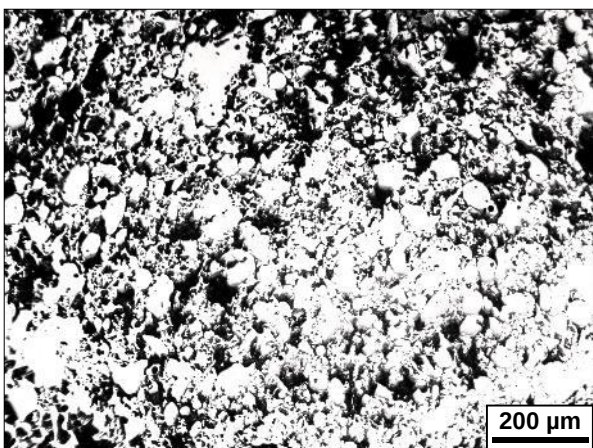


Figura 6.15e. Fersint 180/2.6 - T = 880 °C

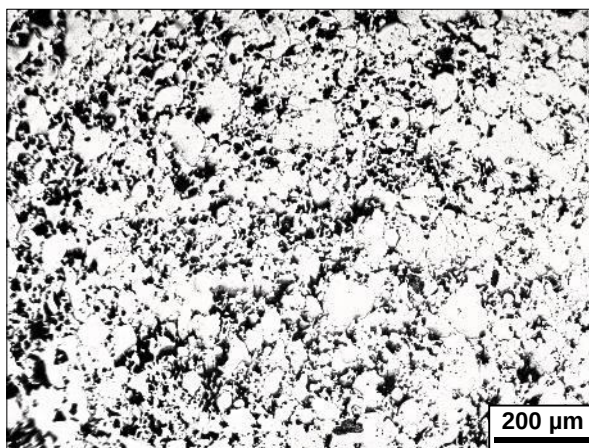


Figura 6.15f. Fersint 180/2.6 - T = 1020 °C

Figure 6.16. Porosità - Grafite W0157 - Tempo 8 minuti - 100x - Cuore - 6.00 g/cm³

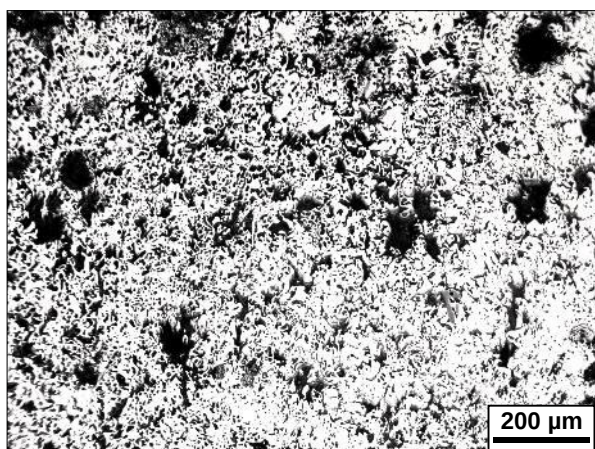


Figura 6.16a. NC 100.24 - T = 880 °C

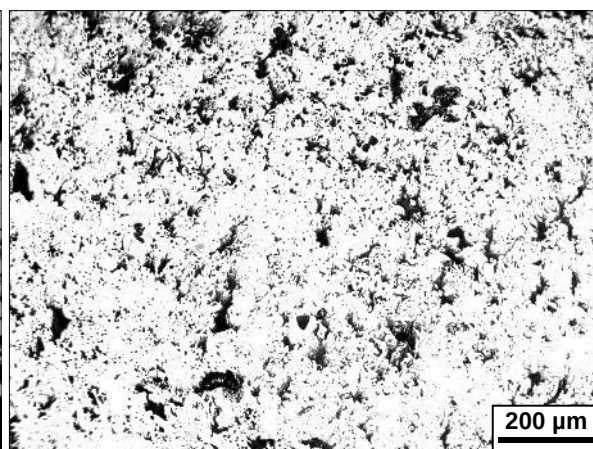


Figura 6.16b. NC 100.24 - T = 1020 °C

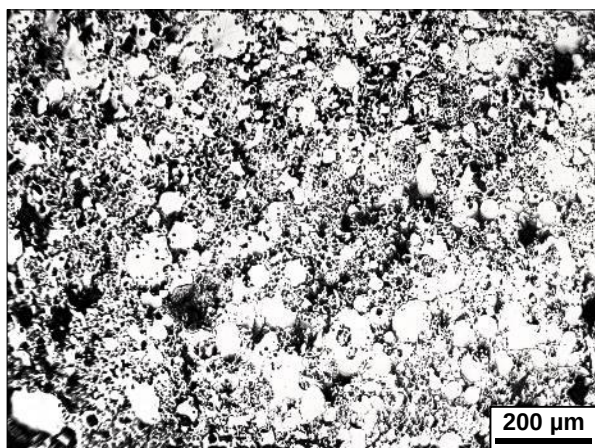


Figura 6.16c. Pometon BD - T = 880 °C

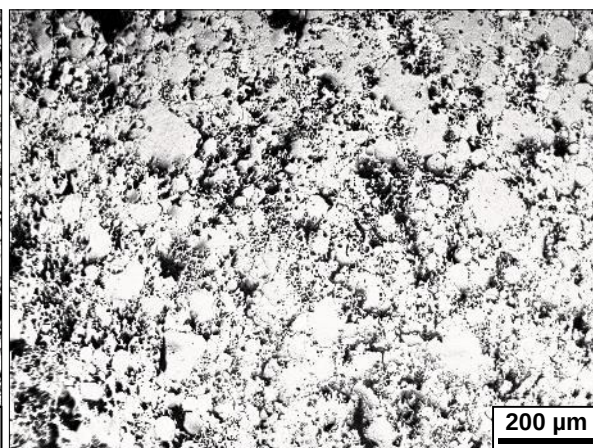


Figura 6.16d. Pometon BD - T = 1020 °C

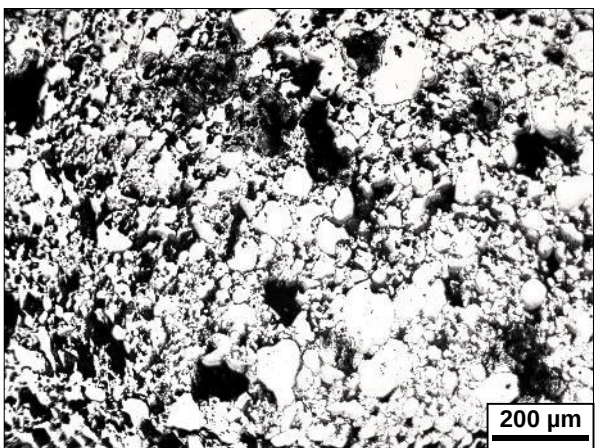


Figura 6.16e. Fersint 180/2.6 - T = 880 °C

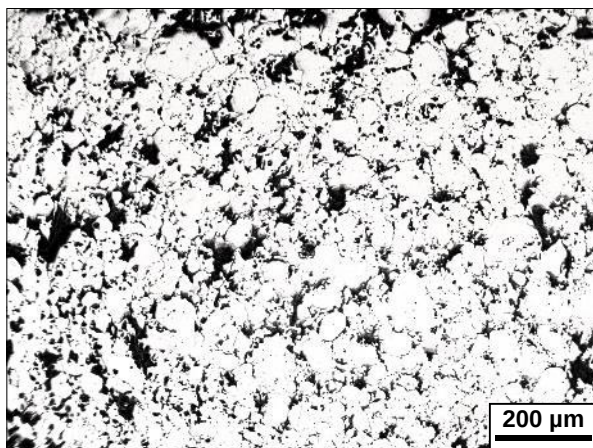


Figura 6.16f. Fersint 180/2.6 - T = 1020 °C

Effettivamente dall'osservazione delle micrografie in contrasto non risulta facile scorgere differenze dovute ai livelli dei fattori sperimentali. Presentiamo di seguito i diagrammi della porosità rilevata sul piano metallografico secondo i diversi trattamenti.

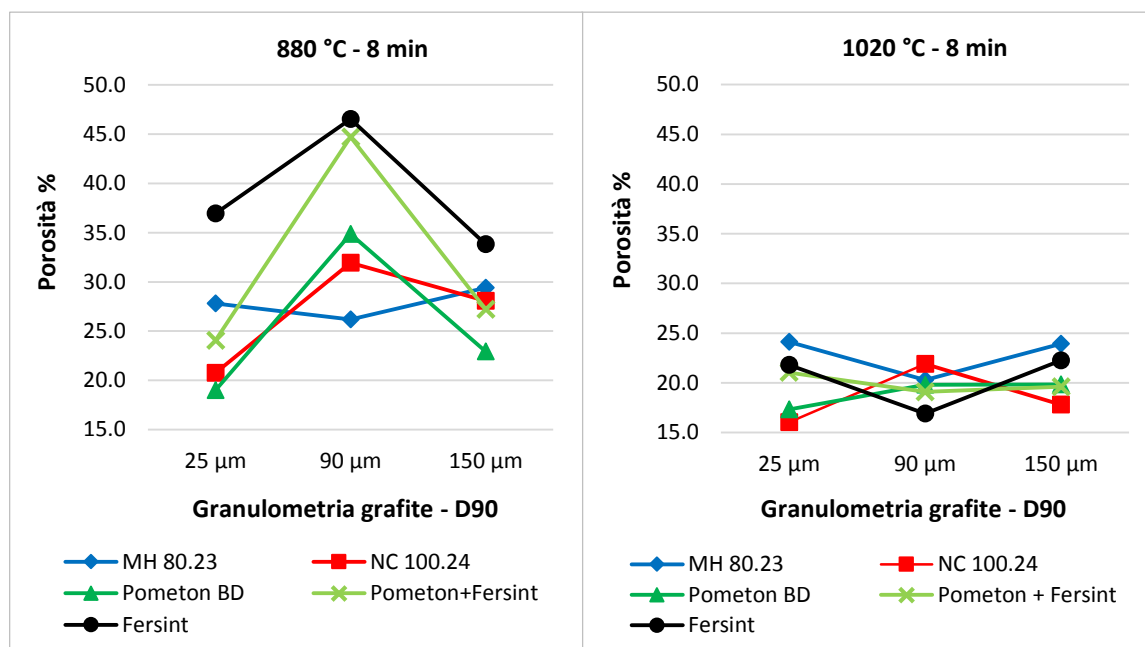


Figura 6.17. Porosità a 880 °C e 1020 °C in sinterizzati Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

La temperatura ha un effetto primario sulla porosità, in particolare a 880 °C si può affermare che le boccole presentano molto più vuoto in grado di immagazzinare lubrificante. Tuttavia questo aspetto va in forte contrasto con le proprietà meccaniche del componente MP.

Il tipo di grafite appare essere fortemente influente solo a bassa temperatura. Il grande effetto che parrebbe portare la grafite a granulometria intermedia non è facilmente giustificabile, soprattutto alla luce del fatto che a tale temperatura la grafite diffonde solo in maniera marginale. Probabilmente la grafite Wilson W0157 avendo un diametro intermedio riempie bene le cavità interparticellari, accomodando la struttura che le particelle ferrose realizzano dopo compattazione e contribuisce anche in sinterizzazione a preservarla.

Il ruolo della polvere base appare controintuitivo in quanto polveri ferrose a bassa densità dovrebbero portare a maggiore porosità. Dai risultati di analisi d'immagine però si ha evidenza del fatto che il Fersint 180/2.6 immette della porosità di area media anche il doppio rispetto a quella delle polveri spugna. Questa porosità è più difficile da estinguere in sinterizzazione quindi rimane nella microstruttura finale. La polvere "sponge-like" Pometon, soprattutto in combinazione con il Fersint 180/2.6, si può ritenere conferire un livello di porosità più che sufficiente alla realizzazione di boccole autolubrificanti.

La *dimensione frattale*, come esposto al §2.1.9, è un indice di rugosità superficiale della fase considerata nell'analisi al computer. In questo caso ci informa di quanto “frastagliati” risultano essere i pori che costituiscono la porosità. A parità di area, un poro con bordo molto irregolare rispetto ad un poro con bordo tendenzialmente liscio comporta il vantaggio di trattenere maggiormente il lubrificante liquido all'interno del componente, grazie ad un *maggiore effetto di capillarità*. Da questo punto di vista è importante che la boccola autolubrificante, che può contenere un volume d'olio anche superiore al 30%, riesca anche a trattenerlo efficacemente evitando che questo percoli da superfici non interfacciate nell'accoppiamento tribologico.

Nel diagramma di Figura 6.18 si evidenzia l'effetto dei fattori, come visto per la porosità.

Va precisato che la dimensione frattale, numericamente, è una grandezza molto sensibile ovvero un incremento di anche un solo centesimo del valore risulta in un apprezzabile aumento della rugosità superficiale dei pori.

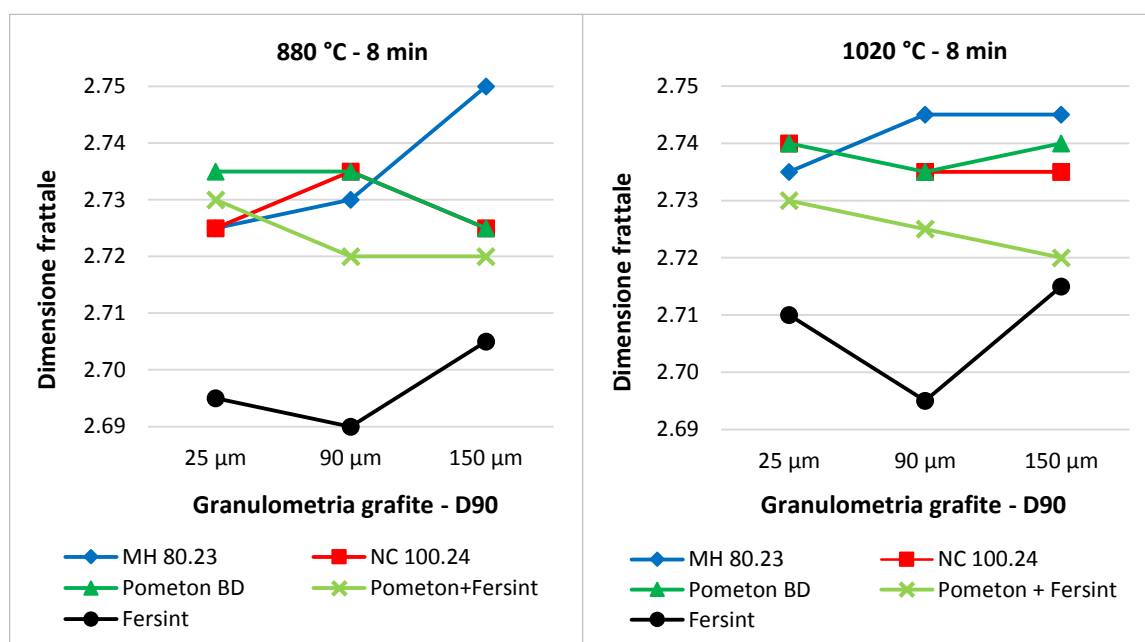


Figura 6.18. Dimensione frattale a 880 °C e 1020 °C in sinterizzati Fe + 20% Cu DB + 1.8% grafite.

Con l'aiuto dell'analisi ANOVA i fattori significativi risultano essere la temperatura e il tipo di ferro base. Della temperatura, alla luce delle considerazioni fatte sulla porosità, facciamo riferimento al solo livello 880 °C. In questo caso si vede come i pori maggiormente irregolari siano ottenuti con l'impiego di polveri di ferro a limitata densità. In particolare, impiegando grafiti di granulometria 25 – 90 µm, possiamo concludere che la polvere di ferro a bassa densità Pometon risulti preferibile rispetto ai prodotti Höganas in ottica di garantire un'impregnazione delle boccole autolubrificanti duratura, che non si impoverisca per percolazione del lubrificante.

6.6 Ruolo della polvere a bassa densità Pometon

In quest'ultimo paragrafo si vogliono riassumere i principali punti di forza e limitazioni dell'utilizzo del ferro “*sponge-like*” Pometon in miscele di polveri ferrose con 20% di rame *diffusion bonded* e 1.8% di grafite naturale, da sinterizzare in fase solida.

Vengono elencati i principali vantaggi derivanti dall'impiego di tali miscele di polvere a base di ferro a bassa densità Pometon in alternativa all'uso delle polveri di ferro spugna Höganäs.

- La polvere base e la variante diluita con Fersint 180/2.6 conferisce alle premiscele, dopo aggiunta di grafite e lubrificante, densità apparente maggiore rispetto ai prodotti Höganäs.
- La polvere base “*sponge-like*” Pometon consente alle premiscele una scorrevolezza del tutto comparabile a quella risultante dall'impiego di NC 100.24 e MH 80.23. Tuttavia la grafite fina PG25 rende tali premiscele, come anche tutte le altre, non scorrevoli nel flussimetro di Hall.
- La polvere Pometon possiede comprimibilità a 600 MPa superiore di almeno 0.05 g/cm³ rispetto a quanto ottenibile dalle polveri NC 100.24 e MH 80.23. Con la diluizione tramite Fersint 180/2.6 tale proprietà migliora ulteriormente portandosi verso 7.00 g/cm³.
- In merito alla resistenza a schiacciamento radiale del sinterizzato Ks a densità 6.00 g/cm³ si può affermare che la polvere a bassa densità Pometon conferisca il massimo rafforzamento, nettamente superiore alle polveri di ferro spugna Höganäs. Inoltre la diluizione al 50% con Fersint 180/2.6 consente delle resistenze pari a quelle ottenibili con l'NC 100.24, anche superiori in sinterizzazioni a 880 °C.
- L'allungamento percentuale massimo si ottiene con l'uso di polveri *diffusion bonded* con ferro a bassa densità Pometon non diluito o in miscela al 50% con Fersint 180/2.6.
- Il ferro “*sponge-like*” Pometon porta variazioni dimensionali complessive molto basse mentre la relativa miscela 50/50 con Fersint 180/2.6 conferisce variazioni dimensionali circa nulle a temperatura 880 °C e grafite grossa.
- Sinterizzati derivanti dalla polvere a bassa densità Pometon e dalla sua miscela diluita al 50% realizzano durezza superiori anche più di 50 punti HV rispetto al ferro spugna Höganäs sia NC 100.24 che MH 80.23, i cui valori di microdurezza vengono superati in talune condizioni anche dal sinterizzato a base di solo Fersint 180/2.6.

- In impieghi in cui si voglia massimizzare sia la resistenza meccanica che la durezza, i sinterizzati a base di ferro “*sponge-like*” Pometon portano l’ottimizzazione migliore in assoluto.
- Tramite analisi al microscopio ottico si ha riscontro del fatto che il ferro base prodotto a partire da polvere a bassa densità Pometon manifesti una grande affinità col carbonio della grafite. Da un confronto con il ferro spugna NC 100.24 si vede come il prodotto Pometon conferisca delle microstrutture ad alto contenuto perlitico tali da coinvolgere anche interi grani.
- In merito al comportamento tribologico delle boccole autolubrificanti si ha evidenza del fatto che il prodotto a bassa densità Pometon, soprattutto in combinazione con il Fersint 180/2.6, conferisca la porosità necessaria all’impregnazione del lubrificante. Con grafite PG25 si arriva a circa il 35% di porosità superficiale, in larga parte da ritenere interconnessa (aperta).
- Inoltre tali sinterizzati derivanti da polveri Pometon conferiscono, abbinate all’uso di grafiti di granulometria 25 - 90 μm , valori di dimensione frattale sensibilmente più elevati di quelli ottenibili da ferro spugna Höganäs. Da questa proprietà risultano pori a maggiore rugosità superficiale utile a garantire un’impregnazione delle boccole autolubrificanti stabile, che non si impoverisca per percolazione del lubrificante.

L’unica criticità dell’impiego della polvere Pometon a bassa densità riguarda la resistenza a schiacciamento radiale Kv delle premiscele a densità 6.00 g/cm^3 che risulta nettamente inferiore al ferro spugna MH 80.23. Tuttavia rispetto all’NC 100.24, la polvere Pometon mostra pari prestazioni, ben superiori a 10 MPa.

Conclusioni

Il filo conduttore di questo lavoro di tesi è stato lo studio di acciai ottenuti da metallurgia delle polveri riconducibili al sistema metallurgico ferro – carbonio – rame. Il tirocinio, ed il presente elaborato da esso derivante, è stato sviluppato in due ben distinte campagne sperimentali.

Con la prima sono state preparate dieci premiscele costituite da diverse tipologie di ferro a bassa densità, rame in frazione 2% semplicemente mescolato, grafite naturale in tenore 0.5% e un additivo lubrificante.

Nella seconda campagna invece, alle varie tipologie di ferro a bassa densità è stato parzialmente legato il 20% di rame attraverso il metodo chiamato *diffusion bonding*. Solo dopo macinazione di questo materiale leggermente sinterizzato sono state aggiunte la grafite naturale in frazione 1.8% ed il lubrificante.

Dalla preparazione delle polveri, passando attraverso la miscelazione, la compattazione fino ad arrivare infine alla sinterizzazione sono state rilevate numerose proprietà dei sistemi di polveri: scorrevolezza, densità apparente, granulometria, comprimibilità, resistenza al verde, resistenza del sinterizzato, durezza, variazioni dimensionali e quantità e morfologia della porosità.

Le variabili sperimentali attraverso le quali i materiali considerati sono stati trattati e modificati sono anch'esse distinte nei due lavori.

Nella prima parte le premiscele differivano nella tipologia di ferro base e nella diluizione con una polvere economica di ferro atomizzato ad acqua detta Fersint 180/2.6. A partire dalla compattazione fino alla sinterizzazione i materiali studiati sono stati diversificati nella loro densità al verde: 6.00, 6.45 e 6.90 g/cm³.

Nella seconda parte i fattori sperimentali caratterizzanti l'esperimento sono stati la tipologia di ferro a bassa densità di partenza e la granulometria della grafite naturale impiegata secondo i valori di diametro caratteristici 25, 90 e 150 µm. La fase di compattazione ha imposto la densità fissa di 6.00 g/cm³. In sinterizzazione, infine, sono stati valutati due livelli di temperatura, 880 °C e 1020 °C e due tempi di permanenza nella zona del forno di sinterizzazione ovvero 8 e 24 minuti.

Tra tutti i fattori sperimentali indicati il ruolo di maggiore importanza ed interesse in questo lavoro è stato assunto dalla tipologia di ferro base. In particolare sono state studiate due polveri di ferro spugna prodotte da Höganäs, NC 100.24 e MH 80.23, ed una terza prodotta da Pometon con morfologia e proprietà simili. Le prime due polveri sono prodotte con un processo di riduzione che parte direttamente dall'ossido di ferro minerale. In conseguenza al fatto che

questo processo è di esclusiva dell'azienda Höganäs, Pometon S.p.A. ha studiato e messo a punto con successo un metodo innovativo di produzione di polveri a bassa densità che opera, anziché secondo i principi della metallurgia primaria, secondo la tecnica di atomizzazione di acciaio fuso e successiva riduzione secondo un processo sofisticato.

La grande finalità di questa tesi, che abbraccia entrambi i lavori, risulta quella di valutare la possibilità di impiego della polvere “*sponge-like*” Pometon in sostituzione delle polveri di ferro spugna Höganäs. I risultati di questa indagine sono stati molto soddisfacenti e vengono riassunti brevemente di seguito.

Nel primo lavoro con le premiscele Fe - C - 2% Cu la polvere base a bassa densità Pometon ha conferito proprietà migliori rispetto ai prodotti Höganäs nei seguenti aspetti.

- Comprimibilità al verde maggiore, con vantaggi nel processo di pressatura.
- Durezza del materiale sinterizzato significativamente superiore.
- Minime variazioni dimensionali tra materiale sinterizzato e stampo.
- Quasi totale insensibilità delle variazioni dimensionali a variazioni della densità.
- Resistenza al verde e del sinterizzato non superiori ma competitive.

Nel secondo studio in merito all'impiego di polveri ferrose con rame prediffuso, l'evidenza sperimentale ha riconosciuto nella polvere a bassa densità Pometon numerosi punti di forza, rispetto alle polveri spugna Höganäs.

- Densità apparente maggiore e buona scorrevolezza al riempimento dello stampo.
- Comprimibilità al verde significativamente superiore.
- Massima resistenza del sinterizzato allo schiacciamento radiale di boccole.
- Ottimo allungamento a rottura, indice di grande tenacità.
- Variazioni dimensionali contenute, spesso nulle o negative.
- Elevate durezza, indice della grande affinità al carbonio diffondente.
- Buona predisposizione a formare porosità aperta, essenziale nell'impregnazione con oli lubrificanti.

Gli acciai MP studiati trovano impiego, nella prima tipologia come materiali metallici per la costruzione di componenti meccanici di complessità particolare come i piattelli smorzanti in ammortizzatori (*shock absorber*), nella seconda parte come lega da sinterizzazione a bassa densità per produzione di boccole autolubrificanti.

Ringraziamenti

In chiusura di questo lavoro di tirocinio e tesi desidero rivolgere un sincero ringraziamento a Pometon S.p.A. per avermi offerto una grandissima opportunità formativa nell'ambito della metallurgia delle polveri e di arricchimento personale nel mondo del lavoro.

Un ringraziamento speciale va a Matteo per avermi gentilmente supportato in tutte le fasi del tirocinio, mostrandosi sempre disponibile a chiarire aspetti del lavoro sperimentale essenziali alla realizzazione della tesi.

A Mirko e Francesco vorrei esprimere la mia gratitudine per il tempo dedicato ad istruirmi nelle tecniche e procedure sperimentali in Ricerca&Sviluppo e per aver reso l'intenso lavoro mai noioso.

Un grazie anche ad Alessandro per tutti i suoi preziosi consigli "di stile" e per tutte le occasioni di cordiale e sincero confronto.

Infine desidero ringraziare Paolo, Stefano, Dennis, Roberto, Massimo e Andrea per aver reso sempre piacevole ed allegro l'ambiente di lavoro.

Riferimenti bibliografici

Libri

- [1] J. Antony – *Design of Experiments for Engineers and Scientists* (2th ed.) – Elsevier, Heriot-Watt University (UK), 2014, p. 2-11
- [2] D. C. Montgomery – *Design and Analysis of Experiments* (8th ed.) – John Wiley & Sons Inc., Arizona State University (USA), 2013, p. 574
- [3] F. Thümmeler e R. Oberacker – *Introduction to powder metallurgy* (1st ed.) – The Institute of Materials, London (UK), 1993, p.184, pp. 77-79
- [4] M. E. Fayed e L. Otten – *Handbook of powder science & technology* (2nd ed.) – Chapman & Hall, New York (USA), 1997, pp. 44-48
- [5] G. S. Upadhyaya – *Powder metallurgy technology* (1st ed.) – Cambridge International Science Publishing, Cambridge (UK), 2002, pp. 47, 154, 174
- [6] A. Šalak e V. Riečansky – *Ferrous powder metallurgy* (1st ed.) – Cambridge International Science Publishing, Cambridge (UK), 1995, p. 204-208
- [7] A. Šalak, M. Selecká e H. Danninger – *Machinability of powder metallurgy steels* (1st ed.) – Cambridge International Science Publishing, Cambridge (UK), 2005, pp. 77, 212, 213, 290-293, 309
- [8] Höganäs Handbook for Sintered Components – *Book 1. Material and powder properties* – Höganäs AB, 2013
- [9] Höganäs Handbook for Sintered Components – *Book 2. Production of Sintered Components* – Höganäs AB, 2013, pp. 77, 81, 103, 105, 109
- [10] Höganäs Handbook for Sintered Components – *Book 3. Design and Mechanical Properties* – Höganäs AB, 2013, pp. 50, 96, 97
- [11] Höganäs Handbook for Sintered Components – *No.0. Iron and steel powders for sintered components* – Höganäs AB, 2010
- [12] Höganäs Handbook for Sintered Components – *No.5. Höganäs Handbook for Machining Guidelines* – Höganäs AB, 2004
- [13] Höganäs Handbook for Sintered Components – *No.6. Metallography* – Höganäs AB, 2007

Tesi

[14] Krishnapraveen Jonnalagadda – *Influence of graphite type on copper diffusion in Fe - Cu - C pm alloys* – Höganäs AB, 2012, pp. 8, 11-12, 32

Articoli scientifici

[15] G.F. Bocchini et al. – The fractal analysis as a measure of the sintering degree of p/m materials

[16] M.R. Pinasco, E. Stagno, M.G. Ienco – Influenza dell'atmosfera del forno sulla sinterizzazione di componenti in acciaio – *La Metallurgia Italiana*, Nov-Dic 2000, p. 32

[17] P. Sokolowski e F. Hanejko – Atomized Low Apparent Density (AD) Iron Powder For Advanced PM Applications – Presentato a *PM2010 World Congress – Water Atomized Powders*, Firenze (Italia), 10 - 14 Ottobre 2010

[18] Bekir Yalçın – Effect of porosity on the mechanical properties and wear performance of 2% copper reinforced sintered steel used in shock absorber piston production – *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no.5, 2009

[19] Wolfgang Pahl, GKN Sinter Metals, Brunico Center of Excellence – GdS AIM: Metalli non ferrosi sinterizzati – Presentato a *Politecnico di Milano*, Sede di Piacenza, 15 Aprile 2008

[20] C. Schade & T. Murphy, A. Lawley & R. Doherty – Microstructure and mechanical properties of PM steels alloyed with silicon and vanadium, p. 07-83

[21] E. Ilia – The effect of copper precipitation on mechanical properties at operating temperature of the materials used to manufacture powder forged connecting rods, p. 7-8

Normative

[22] ISO 3923-1:2008, Metallic powders -- Determination of apparent density -- Part 1: Funnel method, 2008

[23] ISO 4490:2014, Metallic powders -- Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeter), 2014

[24] ISO 4497:1983, Metallic powders -- Determination of particle size by dry sieving, 1983

[25] ISO 13320:2009, Particle size analysis -- Laser diffraction methods, 2009

- [26] ISO 3927:2011, Metallic powders, excluding powders for hardmetals -- Determination of compressibility in uniaxial compression, 2011
- [27] ISO 3995:1985, Metallic powders -- Determination of green strength by transverse rupture of rectangular compacts, 1985
- [28] ISO 2739:2012, Sintered metal bushings -- Determination of radial crushing strength, 2012
- [29] ISO 3325:1996, Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Determination of transverse rupture strength, 1996
- [30] ISO 4492:2013, Metallic powders, excluding powders for hardmetals -- Determination of dimensional changes associated with compacting and sintering, 2013
- [31] ISO 6506-1:2014, Metallic materials -- Brinell hardness test -- Part 1: Test method, 2014
- [32] ISO 4516:2002, Metallic and other inorganic coatings -- Vickers and Knoop microhardness tests, 2002
- [33] ISO 10070:1991, Metallic powders -- Determination of envelope-specific surface area from measurements of the permeability to air of a powder bed under steady-state flow conditions, 1991

Siti internet

- [34] <http://www.pometon.com>
- [35] <http://www.hoganas.com>
- [36] <http://www.gkn.com>
- [37] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/>
- [38] http://www.ipmd.net/Introduction_to_powder_metallurgy/
- [39] <http://www.alfatest.it>
- [40] <http://www.horiba.com>
- [41] <http://gwyddion.net>
- [42] <http://www.minitab.com>
- (ultimo accesso 30 settembre 2015)