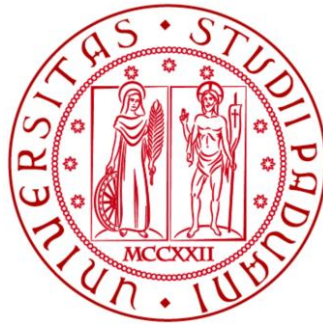


**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**



**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**EFFETTO DELL'ALLIGAZIONE  
SU COMPOSITI A MATRICE METALLICA DI  
ALLUMINIO, OTTENUTI MEDIANTE  
METALLURGIA DELLE POLVERI**

**Relatore: Prof. Manuele Dabalà**

**Correlatore: Ing. Luca Pezzato**

**Laureando: NICOLO' DE ROSSI**

**Matricola: 1134441**

**ANNO ACCADEMICO: 2018 – 2019**



*“Fare o non fare non c’è provare”.*

RESILIENZA.



## Ringraziamenti

*Al Professor Dabalà e a Luca per l'aiuto e la massima disponibilità durante tutto il periodo di tesi.*

*Ai miei genitori che mi hanno reso la persona che sono e che non mi hanno mai fatto mancare il loro supporto sin dal primo giorno. Questo traguardo è anche merito vostro.*

*A Simone perché un fratello è un amico che non ti scegli ed io non potrei chiedere di meglio. Spero che tu possa sempre essere fiero ed orgoglioso di me.*

*A Giorgia perché oltre ad essere la mia compagna di vita, sei la mia migliore amica, la migliore compagna di studio, nonché la persona che mi è sempre stata vicina e mi ha spronato nei momenti più difficili di questo percorso. Grazie. Di cuore.*

*Ai miei nonni.*

*Ai miei amici più stretti e ai miei compagni di corso che hanno reso questo percorso più piacevole e divertente.*



# Indice

Indice .....	1
Sommario .....	3
Abstract.....	5
1. Metallurgia delle polveri .....	7
1.1. Introduzione .....	7
1.2. Campi di applicazione .....	8
1.3. Tecnologie di produzione .....	8
1.3.1. Processi meccanici .....	8
1.3.2. Processi fisici (atomizzazione) .....	10
1.3.3. Processi chimici .....	12
1.4. Miscelazione .....	13
1.5. Sinterizzazione.....	14
1.6. Compattazione .....	17
1.7. Operazioni secondarie .....	20
2. Materiali e Metodi .....	21
2.1. Preparazione dei campioni.....	21
2.2. Microscopia ottica .....	25
2.3. Microscopia elettronica (SEM) .....	29
2.4. Diffrazione a raggi X (XRD).....	32
2.5. Prove di macrodurezza .....	34
2.6. Forno di sinterizzazione.....	36
3. Risultati ed Analisi .....	39
3.1. Suddivisione dei campioni.....	39
3.2. Analisi delle polveri costituenti.....	46
3.3. Analisi dei campioni “Verdi” .....	48
3.3.1. Analisi XRD .....	48
3.3.2. Analisi al microscopio ottico .....	50
3.3.3. Analisi delle porosità .....	58
3.3.4. Analisi della dimensione media dei grani.....	62
3.3.5. Analisi al SEM.....	70
3.4. Analisi dei campioni Sinterizzati.....	73
3.4.1. Analisi al microscopio ottico .....	73
3.4.2. Analisi SEM ed Analisi EDS.....	90
3.4.3. Prove di Macrodurezza .....	110
4. Conclusioni.....	115
Indice delle Figure .....	117
Indice delle Tabelle .....	119
Riferimenti Bibliografici .....	121



# Sommario

Il presente lavoro di tesi riguarda lo studio dell'effetto dell'alligazione, con particolari elementi alliganti (TiC, Cu), su compositi a matrice metallica di alluminio. I compositi di partenza sono stati ottenuti mediante metallurgia delle polveri e sono stati divisi in base alla presenza di elementi alliganti e in base al grado di pressatura subito: "1" *fully deformed*, "4" *partially deformed*, "7" *NO deformation*.

Lo scopo principale di questo lavoro è la caratterizzazione dei compositi prima della sinterizzazione e lo studio dell'effetto degli elementi alliganti sui compositi sinterizzati.

In seguito a delle ricerche in letteratura per individuare le condizioni ottimali, sono stati eseguiti due trattamenti di sinterizzazione differente; attraverso un forno FIBEX (continuo) e attraverso un forno MUFFOLA. Si è eseguita una caratterizzazione metallografica sui vari campioni tramite un'analisi al microscopio ottico e un'analisi al microscopio elettronico a scansione concentrandosi sulla formazione di composti intermetallici. In particolare, si è andati ad indagare su come la diversa presenza di elementi alliganti potesse influenzare la formazione di composti intermetallici preferenziali, correlando questi risultati sia con il grado di pressatura subito da ogni campione sia con il tempo totale di sinterizzazione.

Oltre allo studio sui campioni sinterizzati è stato effettuato anche uno studio preliminare sui campioni "verdi". È stata eseguita, infatti, una caratterizzazione metallografica anche su questi campioni tramite diffrazione ai raggi X, microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione. In particolare, tramite il software di analisi di immagine ImageJ si è andati a studiare sia il grado di porosità correlato ai diversi gradi di pressatura subito, sia la dimensione media dei grani e la relativa orientazione preferenziale lungo la direzione di orientazione dello sforzo.



# Abstract

This thesis work concerns the study of the effect of alloying, with particular elements (TiC, Cu), on Aluminum metallic matrix composites.

Starting composites have been obtained through powder metallurgy. They have been grouped on the basis of alloying elements and deformation degree: “1” fully deformed, “4” partially deformed, “7” NO deformation.

The main purpose of this work is the pre-sintered composites characterization and the study of alloying elements effect on sintered composites.

Some literature research has been made in order to identify the optimal conditions and after that, two different sintering treatments have been made: through a FIBEX furnace (continuous) and through a MUFFOLA furnace. We’ve proceeded with a metallographic characterization over different analysis: optical microscopy and scanning electron microscopy with EDS analysis. In particular, we looked into how alloying elements are capable to affect the formation of intermetallic compounds. This compound formation has been related to deformation degree and total time of sintering. As last analysis, macro-hardness tests have been made.

In addition to the study on sintered samples, a preliminary study on “green” samples has been made, as well. We’ve proceeded with a metallographic characterization over different analysis: X-ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy. In particular we’ve studied the porosity degree (related to deformation degree), the grains average size and the preferred orientation of this grains (along the strength application direction), through a software for image analysis called ImageJ.



# Capitolo 1

## 1. Metallurgia delle polveri

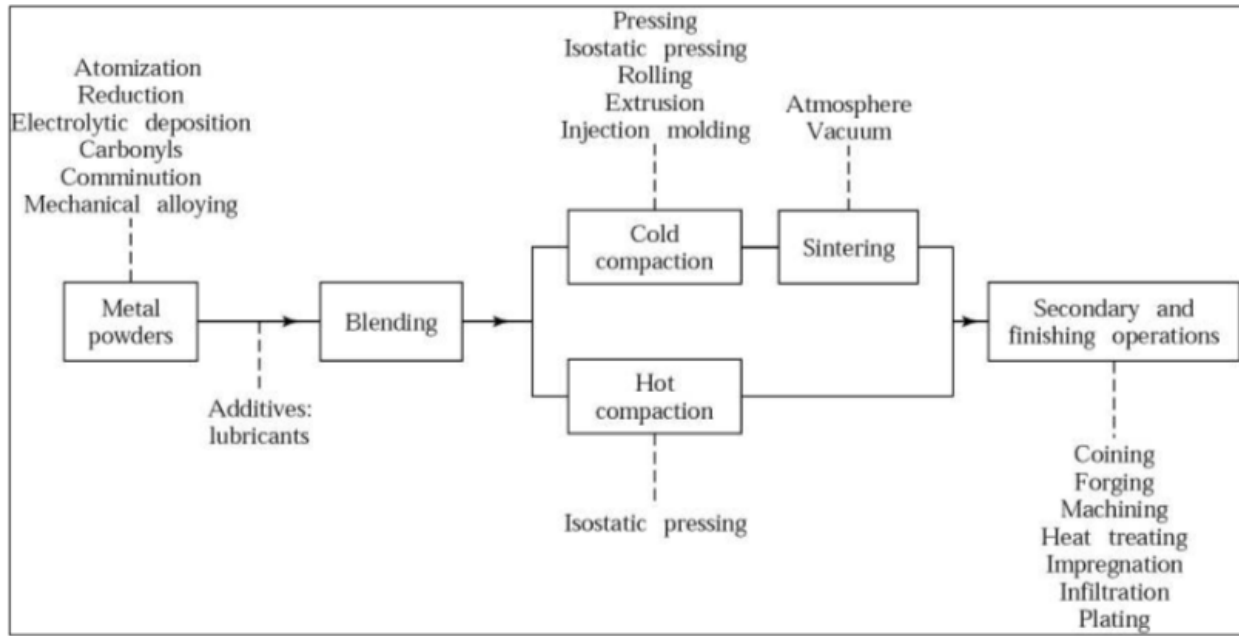


Figura 1.1 Schema metallurgia delle polveri

### 1.1. Introduzione

La metallurgia delle polveri tradizionale (PM), nella sua definizione più semplice, è un processo mediante il quale un metallo solido, una lega o un ceramico sotto forma di una massa di particelle asciutte, generalmente con un diametro massimo inferiore a 150 micron, viene convertito in un componente ingegneristico di una forma predefinita e avente proprietà che ne permettono l'utilizzo, nella maggior parte dei casi, senza processi aggiuntivi. La metallurgia delle polveri si usa spesso per produrre componenti difficilmente realizzabili con altri metodi, come ad esempio: il metallo duro, i magneti e particolari strutture porose.

La metallurgia delle polveri offre anche numerosi vantaggi sia dal punto di vista delle proprietà che della geometria dei pezzi. Tramite specifici processi produttivi PM, infatti, si possono ottenere proprietà non raggiungibili o che andrebbero perse applicando i processi produttivi convenzionali. Oltre a ciò si possono anche generare forme net-shape che non possono essere prodotte con altre metodologie. [7]

Confrontando la PM con altre tecniche produttive risulta essere quella con il maggior tasso di utilizzo della materia prima (lo scarto è inferiore al 5%) e il minor consumo di energia per Kg di pezzi prodotti.

## 1.2. Campi di applicazione

Per dare un'idea delle dimensioni commerciali della metallurgia delle polveri, possiamo ricordare che il solo mercato europeo ha un fatturato di oltre dieci miliardi di euro, con una produzione annua mondiale di polveri metalliche che supera il milione di tonnellate. I più importanti settori di impiego di componenti PM sono: l'automotive (che ne consuma circa l'80% per la produzione di parti strutturali), l'aerospaziale e il medicale. [7] Le polveri, ovviamente, non sono utilizzate solamente per applicazioni in merito alla metallurgia delle polveri ma vengono utilizzate anche per la produzione di: elettrodi da saldatura, pitture, componentistica per automobili, filtri, utensili da taglio, giochi pirotecnici, componenti di elettrodomestici di uso comune tra cui il frigorifero, magneti, schiume metalliche, boccole autolubrificanti, filamenti di tungsteno per le lampadine ad incandescenza ecc.

## 1.3. Tecnologie di produzione

La metallurgia delle polveri si presta alla produzione di componenti e/o particolari di qualsiasi forma. Per la produzione delle polveri metalliche si distinguono tre processi principali:

- Processi meccanici
- Processi fisici (atomizzazione)
- Processi chimici

### 1.3.1. *Processi meccanici*

I processi meccanici come la macinazione sono i processi più antichi e, sebbene siano molto utilizzati nell'industria ceramica e dei cementi, il loro utilizzo è limitato nell'industria metallurgica.

I fenomeni generali alla base della riduzione di dimensione allo stato solido si basano sulla meccanica della frattura: nucleazione della cricca, seguita da propagazione della stessa, e frattura. Dato che la meccanica della frattura è il motore di questo processo, il limite minimo dimensionale ottenibile varia tra 0,1 e 1 micron.

Per la macinazione del materiale, nei processi meccanici, si utilizzano dei mulini e il più utilizzato in metallurgia è il mulino a palle (Fig. 1.2).

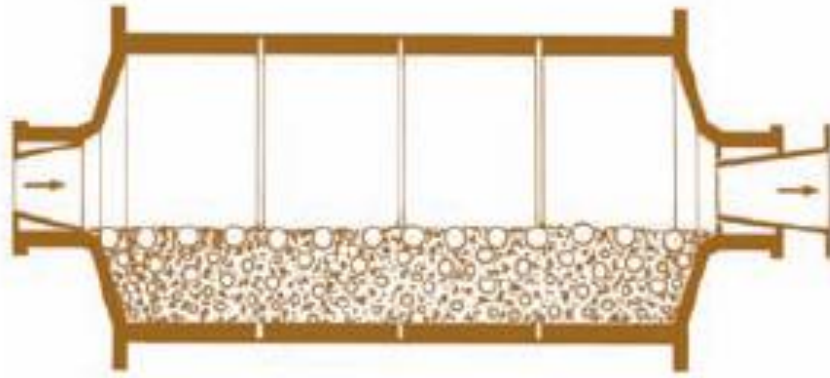


Figura 1.2: Mulino a palle

Un mulino a palle è un apparecchio cilindrico usato per macinare materiali come: minerali, sostanze chimiche, materie prime ceramiche e metalliche ecc. Questi mulini ruotano attorno ad un asse orizzontale, parzialmente riempiti con il materiale da tritare e con i mezzi di macinazione (solitamente le palle per la macinazione occupano del 40-50 % del volume e hanno dimensione circa 20 volte quella della polvere iniziale). All'interno del mulino si verifica un effetto a cascata che riduce il materiale in polvere finissima. I mulini a palle industriali possono funzionare in modo continuato, altrimenti possono essere alimentati da un lato e svuotati dall'altro. Durante il funzionamento del mulino, un parametro molto importante da controllare è la velocità di rotazione che deve essere al di sotto di una certa velocità critica, ovvero quella velocità al di sopra della quale le sfere (che sono responsabili della triturazione delle particelle) iniziano ad aderire al bordo del cilindro non svolgendo più la funzione di triturazione venendo meno l'effetto a cascata. [14]

Infine, un'altra variabile fondamentale durante il processo di macinazione è la tipologia di mezzo (sfera) utilizzata, in quanto ogni materiale ha le sue proprietà specifiche e i suoi vantaggi. La scelta del materiale per le sfere ha un'importanza cruciale sia per l'efficacia della macinazione sia per cercare di ridurre al minimo la contaminazione del campione con impurezze per abrasione. Infatti, le polveri possono risultare contaminate da particelle provenienti sia dalle sfere sia dal mulino.

### 1.3.2. *Processi fisici (atomizzazione)*

L'atomizzazione è il processo di produzione delle polveri più usato e permette di produrre polveri delle più diverse composizioni anche in condizioni che non rientrano tra quelle di equilibrio termodinamico. [7] I processi di atomizzazione coinvolgono l'uso di un getto fluido ad alta pressione che rompe una vena di metallo fuso in gocce molto fini le quali, successivamente, solidificano in particelle.

Esistono vari processi di atomizzazione:

- Atomizzazione ad acqua
- Atomizzazione a gas
- Atomizzazione sotto vuoto
- Atomizzazione in centrifuga
- Atomizzazione a disco rotante
- Atomizzazione ad ultrasuoni

Di seguito si illustra una breve illustrazione del principale meccanismo di atomizzazione.

#### → **Atomizzazione ad acqua**

L'atomizzazione ad acqua è una tecnica usata prevalentemente per la produzione di polveri a base di ferro. La Fig. 1.3 mostra lo schema di un atomizzatore ad acqua. Il materiale iniziale (materia prima) viene fuso in una fornace e successivamente versato in una panierina la quale permette la fuoriuscita continua e regolare del metallo fuso. Questa vena di metallo fuso entra nella parte alta della camera dell'atomizzatore dove dei getti d'acqua ad alta pressione disintegrano il flusso di metallo in tante piccole goccioline dalle quali viene estratto il calore permettendone la solidificazione.

Queste particelle solidificate, sono poi raccolte nel recipiente al di sotto dell'atomizzatore e possono essere setacciate per eliminare la frazione indesiderata più grossa.

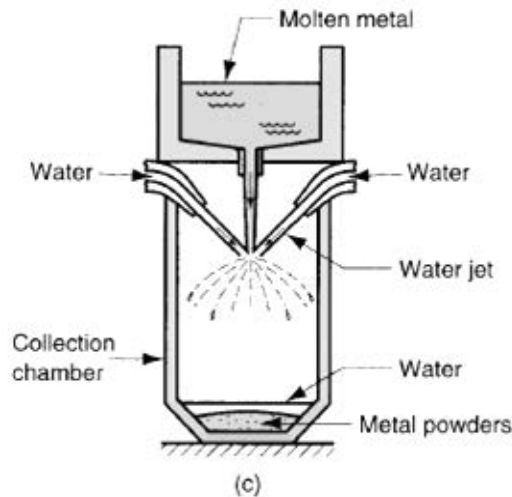


Figura 1.3: Atomizzatore ad acqua

Le caratteristiche della polvere prodotta dipendono dai parametri di processo utilizzati e le principali variabili sono:

- Tipo, pressione e velocità del fluido
- Dimensione, numero e geometria degli ugelli
- Temperatura e tensione superficiale del metallo fuso

Il parametro più importante in assoluto è il tipo di fluido, in quanto caratterizza il tipo di materiale che si può atomizzare. Materiali come rame e acciai bassoalegati sono normalmente atomizzati con acqua mentre acciai inossidabili o superleghe di titanio possono essere atomizzate solo con fluidi inerti, data la loro affinità con l'ossigeno. La scelta del tipo di fluido, inoltre, influenza anche la forma e la dimensione delle particelle prodotte.

Nel caso dell'atomizzatore ad acqua, quest'ultima viene immessa dagli ugelli con velocità molto elevata e le goccioline che si creano sono caratterizzate da una forma piuttosto irregolare. Questa forma irregolare è dovuta al fatto che l'acqua permette una elevata velocità di raffreddamento dello strato superficiale delle singole gocce di fuso, congelando la forma prodotta senza permettere alle gocce di rimodellarsi nella forma sferica che naturalmente sarebbe favorita in quanto a minor energia.

Se invece, si opera con un atomizzatore ad aria/gas, la solidificazione delle particelle risulta più lenta e per questo la gocciolina, avendo più tempo, raggiunge la forma sferica.

Per quanto riguarda le dimensioni dei grani di polvere prodotti, invece, è molto importante controllare parametri come: velocità del fluido e angolo di impatto contro la vena di metallo fuso. Infatti, utilizzando un atomizzatore a gas (che ha una velocità di esercizio supersonica) si riescono ad ottenere polveri più fini (20-300  $\mu\text{m}$ ) rispetto all'atomizzazione ad acqua (30-1000  $\mu\text{m}$ ).

### 1.3.3. *Processi chimici*

I processi chimici principali nella metallurgia delle polveri comportano la riduzione dei componenti metallici come ossidi, carbonati, nitrati ecc. con gas (solitamente idrogeno) o solidi (carbonio o metalli altamente reattivi) e generalmente si utilizzano per polveri che non si possono produrre con i due metodi visti precedentemente. Nella maggior parte dei casi i componenti metallici che devono essere ridotti, sono allo stato solido. Quando la reazione avviene allo stato solido o si verifica una reazione solido-gas, non è possibile nessuna purificazione secondaria. Per questo è necessario fornire una quantità adeguata di materia prima.

Per ragioni cinetiche il componente che deve essere ridotto deve avere particelle sufficientemente piccole altrimenti il processo di diffusione potrebbe avere reazioni eccessivamente lunghe e quindi non accettabili nella pratica.

#### → **Riduzione chimica da ossidi in polvere**

Questo sistema utilizza ossidi in polvere che vengono ridotti, mediante gas appunto riducenti (CO, H<sub>2</sub>).

La reazione alla base di questo processo può essere descritta dalla seguente formula:



MO → ossido del metallo

M → metallo

Questa è una reazione a più fasi, endotermica, che necessita quindi l'apporto di calore dall'esterno. Inoltre, è reversibile perciò si può verificare facilmente il ritorno all'ossido di partenza anziché ottenere il prodotto voluto. [7]

#### → **Riduzione Elettrolitica**

Le condizioni di processo di questo metodo sono scelte in modo tale che il metallo, a purezza molto elevata, precipiti, in soluzione acquosa, sul catodo di una cella elettrolitica. Il metallo viene disciolto in un bagno di acqua e acido solforico, e rideposto su barre insolubili periodicamente vibrare. La polvere così ottenuta si deposita sul fondo della vasca dove viene raccolta.

La polvere risultante è di forma dendritica, altamente irregolare. La morfologia può essere alterata agendo sulle variabili di processo (corrente e concentrazione su tutte), creando un'ampia gamma di prodotti con una densità apparente compresa fra gli 0,5 ed i 3,5 g/cm<sup>3</sup>. I fattori che promuovono il deposito delle polveri sono: elevata densità di corrente, bassa concentrazione del metallo, pH del bagno, bassa temperatura, alta viscosità e agitazione dell'elettrolita (al fine di evitare la formazione di fenomeni convettivi).

Le polveri più leggere hanno maggior superficie specifica, maggior contenuto di ossigeno e, ovviamente, maggior costo.

## 1.4. Miscelazione

Le polveri, prodotte con i processi fin qui elencati, sono spesso ottenute da metalli puri o da leghe che sono successivamente miscelate con altri elementi per ottenere le composizioni desiderate. Inoltre, possono essere aggiunti additivi o lubrificanti per facilitare la produzione del componente e minimizzare l'usura della strumentazione.

Distinguiamo due differenti tipologie di miscelazione:

- **Blending** → processo di miscelazione nel quale polveri con la stessa composizione nominale ma, differente dimensione delle particelle, sono mescolate tra loro. [1, 21] Questo è utilizzato sostanzialmente per due motivi: (i) ottenere una distribuzione uniforme della dimensione delle particelle, infatti polveri con dimensione delle particelle molto differenti sono spesso miscelate per diminuire la porosità; (ii) per aggiungere del lubrificante alla polvere in modo tale da migliorare la fase di compattazione.
- **Mixing** → processo di miscelazione che consiste nella combinazione di polveri con diversa natura chimica (es. Cu-Sn o polveri metallo/non metallo). Questo procedimento può essere fatto ad umido o a secco a seconda delle polveri utilizzate e del risultato finale che si vuole ottenere.

La qualità della miscelazione può essere classificata a seconda che essa sia: (i) miscelazione perfetta o uniforme, (ii) miscelazione casuale o (iii) miscelazione non avvenuta (Fig. 1.4).

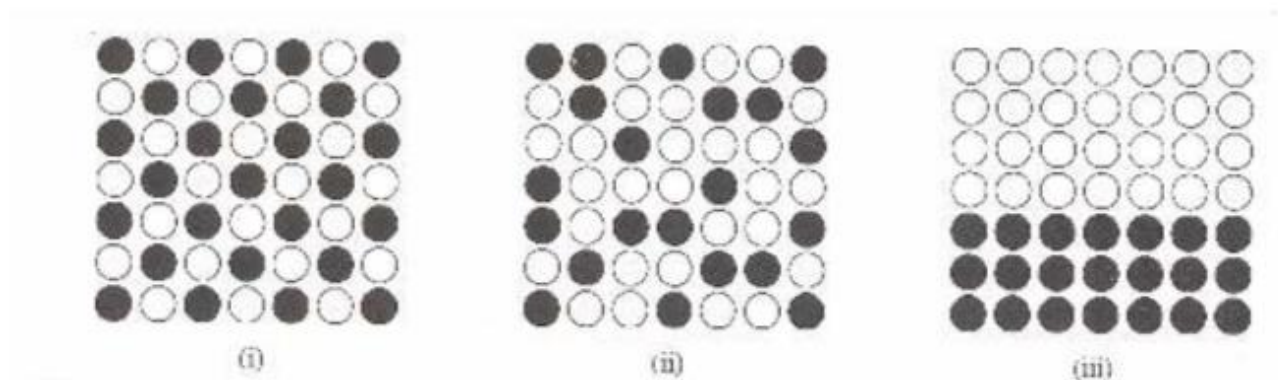


Figura 1.4: Grado di miscelazione delle polveri

## 1.5. Sinterizzazione

La sinterizzazione è un particolare trattamento termico (cioè ad elevata temperatura) che trasforma un materiale pulverulento in un materiale indivisibile. Questo tipo di trattamento si utilizza per produrre materiali dotati di proprietà che non si potrebbero ottenere se fossero creati con altre tecniche. Ad esempio: invece di colare la materia prima (metallo) allo stato fuso (cioè liquida) in un calco, se ne può fare una sinterizzazione, partendo da piccole particelle solide (“polveri”), che vengono saldate tra loro mediante l’aumento della temperatura.

La sinterizzazione può quindi essere intesa come un processo di densificazione di un compatto di polveri con riduzione della porosità interstiziale. [1, 2, 5]

Queste polveri sono caratterizzate da un’elevata area superficiale; ad essa è associato un elevato valore di energia libera totale, che costituisce parte della forza motrice necessaria al processo di sinterizzazione

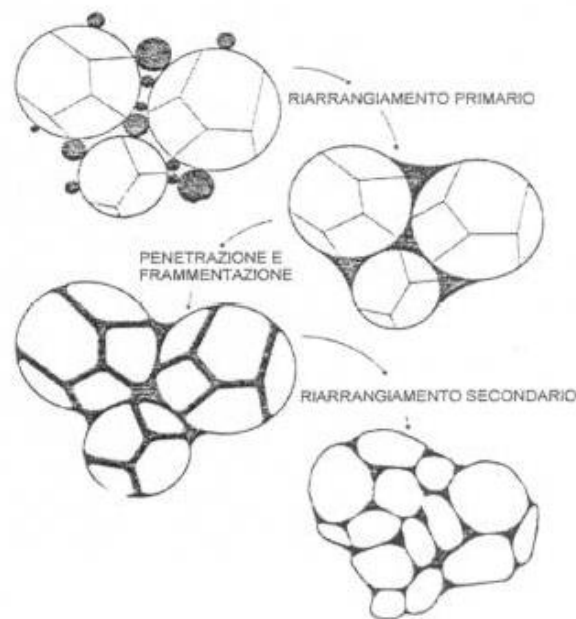


Figura 1.5: Schema di sinterizzazione delle particelle di polvere [7]

L’evoluzione del compatto, ovvero la modifica della sua struttura e proprietà, è un processo che avviene per formazione e crescita di un legame tra i grani di polvere. Questo avviene a seguito di molteplici fenomeni di trasporto di materia, il più importante dei quali è sicuramente la diffusione.

Il processo di sinterizzazione si può suddividere in tre stadi principali:

- Nel primo i grani 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 e in questo modo 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 ad integrarsi con i bordi grano. Quando la velocità di crescita del grano 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 rotondeggianti e tendono ad ingrossarsi a scapito di quelli più piccoli. Questo pregiudica la possibilità di ottenere una densificazione completa anche per tempi di sinterizzazione estremamente lunghi.

Come è facilmente intuibile, la sinterizzazione è sicuramente la parte più importante di tutto il processo, infatti, è quella che influenza maggiormente tutte le caratteristiche della polvere. [21] Analizziamo ora i principali metodi di sinterizzazione:

- Sinterizzazione termica

A conclusione della fase di compattazione nella quale la polvere è pressata in uno stampo dotato di forma opportunamente disegnata, spesso con l'aggiunta di leganti polimerici per tenerlo assieme, l'oggetto è estratto. Quest'ultimo, denominato "verde" (ovvero il pressato crudo che esce dallo stampo), viene trasferito in un forno in grado di eseguire un ciclo di de-binding o de-waxing in cui viene eliminato il legante polimerico. Successivamente si passa alla sinterizzazione vera e propria in cui l'oggetto riduce le sue dimensioni eliminando le porosità. L'oggetto così ottenuto ha una forma molto simile a quella dell'oggetto definitivo. I tempi di processo e le temperature sono correlate con le dimensioni, con la natura del materiale che costituisce i componenti. Tipicamente possono durare da svariati minuti a giorni, per temperature comprese tra i 400 e oltre 2000 °C.

- Sinterizzazione termomeccanica

In questa famiglia di sinterizzazioni, il riscaldamento ed il mantenimento della temperatura è coadiuvato dal controllo della pressione meccanica dei sinterizzati (la fase di compattazione e di sinterizzazione sono unite).

Un esempio di sinterizzazione termomeccanica è la cosiddetta pressatura isostatica a caldo (HIP, Hot Isostatic Pressing). Essa è eseguita in stampi, opportunamente progettati per comprimere in modo omogeneo il compatto di polveri, attraverso la pressione esercitata da un gas o un liquido. Il valore della pressione per tale processo si aggira tipicamente intorno a 20-50 MPa, mentre i valori della temperatura variano fra i 600 °C e i 2100 °C.

- Sinterizzazione elettro-termica o elettro-termomeccanica

Quando le polveri sono riscaldate più o meno indirettamente con l'ausilio di campi elettromagnetici, in particolare utilizzando correnti elettriche, entrano in gioco diversi fenomeni legati al comportamento dei materiali con il campo elettromagnetico. Negli ultimi anni sono state oggetto di ampia ricerca all'estero. In Italia stanno prendendo sempre più piede, anche grazie ai ridotti consumi energetici. Tutta l'energia richiesta viene assorbita dalla rete elettrica senza bruciare gas o idrocarburi per riscaldare un forno. La corrente viene convogliata in modo efficiente esclusivamente nella zona interessata. Le nuove tecnologie sono in grado di concentrare tutta l'energia elettromagnetica solo sulle polveri. Esse variano dalla sinterizzazione con laser (SLS) alla sinterizzazione con formazione di scintille e plasma (SPS), fino ad arrivare agli estremi delle sinterizzazioni a singolo impulso come la sinterizzazione a scarica capacitiva (CDS).

## 1.6. Compattazione

Raggiunta una miscelazione adeguata, le polveri vengono pressate nella forma desiderata tramite compattazione (pressatura). Le tecniche di compattazione più usate sono sostanzialmente due: (i) *Die compaction* in cui si utilizza uno stampo rigido e una pressa uniassiale (Fig. 1.5) e (ii) *Cold Isostatic Pressing (CIP)* che è una tecnica basata su una pressione isostatica per densificare una massa di polvere all'interno di uno stampo flessibile. [1, 2]

Comparando i due metodi, il primo è largamente più usato perché garantisce un tasso di produzione più alto e un miglior controllo dimensionale. Di contro, però, con il metodo *CIP* è possibile produrre forme non ottenibili con il primo e il costo dell'attrezzatura è decisamente inferiore.

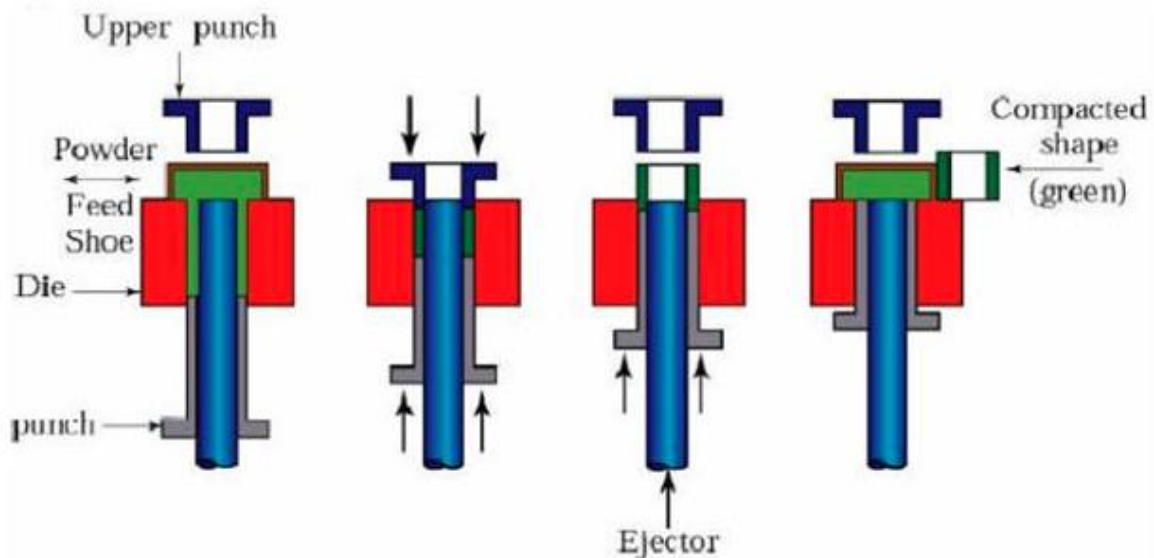


Figura 1.6: Die compaction (compattazione uniassiale)

Durante la fase di pressatura si ha una successione di fasi intermedie che portano alla compattazione delle polveri:

- Addensamento della polvere

In questo stadio si ha la redistribuzione delle particelle nello spazio con passaggio ad una configurazione relativamente più densa. La pressione richiesta è irrilevante e l'aumento di densità è minore del 15-20%.

- Fine dell'addensamento

In questa fase si ha una deformazione elastica che cresce progressivamente. La pressione media è molto bassa (inferiore ai 50MPa) mentre la pressione locale può superare il limite di snervamento. In questo stadio si hanno aumenti di densità dell'ordine del 30-40%. Fino a questo punto non si ha coesione delle particelle e nel caso si togliesse la polvere dallo stampo essa ritornerebbe allo stato originario. Si possono osservare, inoltre, degli incrudimenti localizzati che provocano aumenti di durezza.

- Deformazione plastica diffusa

In questo stadio le particelle aderiscono tra loro e si compenetrano mediante le mutue asperità; si ha un incrudimento diffuso. Dato che l'incrudimento richiede un aumento della pressione, la velocità di addensamento diminuisce. L'aumento di densità è superiore al 40%.

- Deformazione plastica estesa

In questa fase aumenta l'area di materiale che si oppone all'azione della pressione. L'aumento di densità è superiore al 100% e può arrivare anche al 300%. In questo stadio il materiale acquista coerenza in tutto il suo volume. Per coerenza intendiamo che è necessaria una certa forza minima per poter rompere il compatto.

Si può quindi definire come soglia di coesione lo stato in cui il materiale addensato presenta una resistenza minima su un volume limitato. [21]

La soglia di coesione viene stimata dalle curve di comprimibilità.

Le curve di comprimibilità sono delle curve che mettono in relazione la densità del compatto e la pressione di pressatura; possiamo vederne un esempio nella figura sottostante (Fig. 1.6).

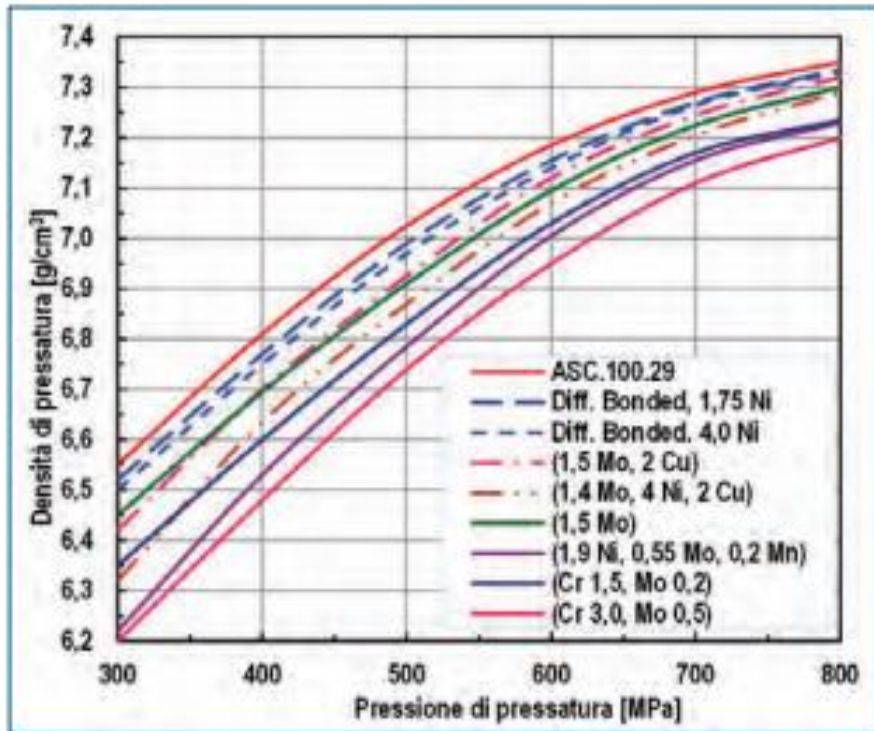


Figura 1.7: Curve di comprimibilità

Solitamente il processo di compattazione è eseguito in due stadi:

- I. Si inserisce la polvere nello stampo e si pressa leggermente
- II. Si inserisce altra polvere nello stampo e si pressa nuovamente

È molto importante prestare attenzione al grado di pressatura del primo stadio in quanto se si arrivasse a pressioni troppo alte, quando viene aggiunta altra polvere non si realizzerebbe una saldatura all'interfaccia e non si otterrebbe un compatto coerente. [21]

## 1.7. Operazioni secondarie

Oltre alla fase di sinterizzazione, si possono effettuare diverse operazioni secondarie in base al tipo di prodotto che si vuole ottenere:

- Pressatura dei componenti sinterizzati → operazioni come calibratura e coniatura per avere un aumento di densità e un miglioramento delle tolleranze e della finitura superficiale. Durante la fase di compressione si è verificato un aumento dell'incrudimento che poi è scomparso con la ricristallizzazione causata dall'elevata temperatura di sinterizzazione. Grazie a questo processo il materiale incrudisce nuovamente.
- Impregnazione con olio → il materiale diventa autolubrificante.
- Impregnazione con polimero termoindurente → eseguita per rendere il materiale impermeabile a gas e liquidi.
- Impregnazione con metallo basso-fondente → eseguita per ridurre la porosità interconnessa e migliorare le proprietà meccaniche ed a fatica.
- Trattamenti Galvanici → deposizione di uno strato sottile metallico sulla superficie del pezzo mediante elettrodeposizione per ottenere una maggiore resistenza alla corrosione, una maggiore resistenza all'usura ed una migliore finitura superficiale (brillantezza). [21]

# Capitolo 2

## 2. Materiali e Metodi

Nel Capitolo 2 si analizzeranno le metodologie di prova e le tecniche di caratterizzazione utilizzate in questo lavoro: microscopia ottica, microscopia elettronica, analisi EDS (tramite SEM), diffrazione ai raggi X e analisi di macrodurezza.

I materiali di partenza di questo progetto di tesi sono dei compositi a matrice metallica di Alluminio alligati con Rame e/o Carburo di Titanio.

I provini sono divisi in cinque classi:

Al-2Cu  
Al-4Cu  
Al-4TiC  
Al-4TiC-2Cu  
Al-4TiC-4Cu

Queste cinque classi, a loro volta, sono suddivise in tre sottoclassi in base al grado di deformazione (pressatura) che ciascuna ha subito:

“1” = Fully Deformed  
“4” = Partially Deformed  
“7” = NO Deformation

### 2.1. Preparazione dei campioni

Come primo step è necessario preparare adeguatamente i campioni, tagliando i compositi di partenza, tramite una troncitrice metallografica, in modo da ottenere dei campioni di dimensioni ridotte. I pezzi ottenuti sono inglobati in formelle di resina allo scopo di facilitare la manipolazione del pezzo consentendo anche un bloccaggio efficace durante le operazioni di spianatura e lucidatura, sia manuale, sia con apparecchiature automatiche.

Si procede con l'inglobatura "a freddo" nella quale si adoperano resine che polimerizzano a temperatura ambiente. Si usano resine acriliche, poliestere o epossidiche che, al momento dell'uso, mediante miscelazione con un catalizzatore (indurente) producono un liquido viscoso che viene poi colato in uno stampo contenente il provino. Queste resine sono preferite per inglobare metalli e leghe bassofondenti, materiali teneri oppure per leghe che possono subire trasformazioni strutturali alle temperature di polimerizzazione delle resine termoindurenti.



Figura 2.1 Campione inglobato

Completata l'operazione di inglobamento, si passa alla spianatura dei provini per mezzo di mole o carte abrasive a granulometria controllata via via più fine. La spianatura avviene alla presenza di liquidi lubro-refrigeranti che facilitano l'asportazione dei detriti durante l'abrasione ed evitano, nello stesso tempo, alterazioni strutturali generate dal calore derivante dall'attrito fra carta abrasiva e provino metallico. [6]

Infine, si esegue una lucidatura (lappatura) mediante macchine lappatrici dotate di piatti rotanti che sostengono dischi di tessuto (lino, cotone, nylon), capaci di trattenere sulla superficie una sospensione (acquosa o alcolica) di polveri abrasive a base di  $Al_2O_3$  o  $SiC$  o  $B_4C$ .

Nel caso in cui non si riesca ad ottenere una superficie perfettamente lucidata a specchio, si ricorre ad una ulteriore lucidatura utilizzando un apposito panno cosparso con una soluzione costituita da una parte di acqua e quattro parti di "Fumed Silica Suspension".



Figura 2.2 Levigatrice automatica + lappatrici

L'operazione, eseguita in progressione partendo da abrasivi con granulometria di  $5\div 6\ \mu\text{m}$  sino a  $0.20\div 0.10\ \mu\text{m}$ , termina quando la superficie metallica è completamente esente da rigature. Occorre, quindi, lavare il campione con acqua e sapone, poi con alcool e, infine, asciugarlo con un getto di aria compressa.

L'ultimo passaggio di questa prima fase di preparazione dei campioni, prevede che si effettui un attacco chimico su metà della superficie lucidata del campione metallico. (attacco realizzato solo su metà della superficie del provino per consentire una successiva comparazione tra zona attaccata e zona non attaccata). Fig. 2.3.

L'attacco chimico delle superfici metalliche lucidate, permette di evidenziare la struttura cristallina, per effetto della corrosione selettiva operata da soluzioni chimiche, su zone superficiali dotate di maggiore energia. La composizione dei reattivi chimici è formulata in base alla natura della lega metallica o delle fasi a cui si vuole dare maggior risalto. [6] Ogni specie strutturale da far risaltare richiede un reattivo specifico. In ogni caso, il reattivo d'attacco svolge una duplice funzione:

- ossidante e/o complessante nei confronti di zone superficiali con maggiore contenuto energetico come bordi grano, fasi non coerenti, zone incrudite, inclusioni, etc.
- lisciviante verso i prodotti d'ossidazione, allo scopo di staccarli ed allontanarli dai bordi di grano o dalle superfici corrose.

Il reattivo d'attacco utilizzato per i campioni studiati durante questo progetto di tesi è il reattivo di Keller (  $1\text{ cm}^3$  di  $\text{HF}$  –  $1,5\text{ cm}^3$  di  $\text{HCl}$  –  $2,5\text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  –  $95\text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ ).

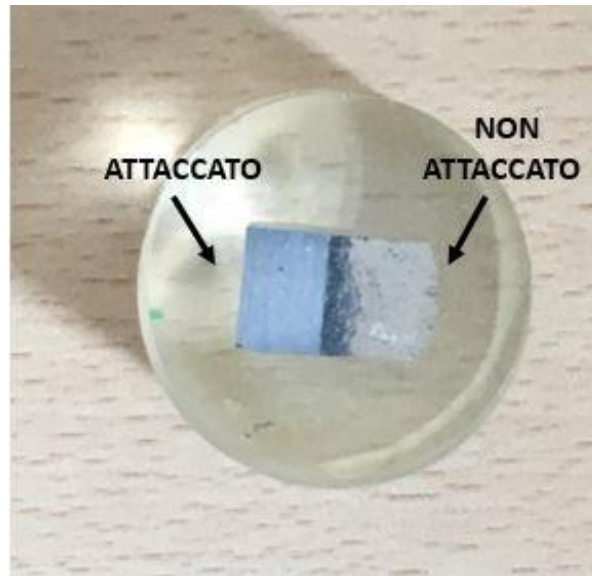


Figura 2.3 Campione inglobato e parzialmente attaccato

## 2.2. Microscopia ottica

I microscopi ottici sono utilizzati per l'analisi microstrutturale che consente di determinare: forma e dimensioni dei grani, distribuzione delle fasi, presenza di difetti. In genere sono dotati di un sistema di acquisizione delle immagini (macchina fotografica, telecamera) e software di analisi delle stesse. Questo strumento è utilizzato per l'osservazione micrografica dei metalli e delle leghe. Il microscopio ottico differisce dai microscopi comuni perché il campione metallico, che per la sua opacità non può essere osservato per trasparenza anche in sezione sottile, dev'essere osservato per riflessione. [6] L'obiettivo del microscopio non raccoglie la luce che ha attraversato il campione, ma la luce riflessa proveniente dal campione.

### Principio di funzionamento della Microscopia Ottica

La superficie da osservare è appoggiata ad un supporto, orientabile mediante due viti micrometriche, al cui centro è presente un foro per il passaggio della luce. La luce proveniente da una sorgente, opportunamente collimata da diaframmi e condensatori, è orientata in modo tale da passare attraverso l'obiettivo. La luce riflessa che ne deriva, si concentra nuovamente nell'obiettivo, è deviata dal prisma verso la lente oculare, e questo permette la visione ingrandita del preparato. Il segnale può essere deviato da uno specchio e inviato ad uno schermo fotografico o ad una telecamera.

### Componenti del microscopio ottico

- Sorgenti di illuminazione che possono essere: lampade a incandescenza (caratterizzate da basso voltaggio e basso amperaggio), lampade ad arco con elettrodi di carbone oppure lampade a scarica di gas come lampade a vapori di mercurio ad altissima pressione o lampade allo Xeno.
- Condensatore: raccoglie, focalizza e regola la luce fra la sorgente luminosa e la superficie del campione in esame. Situato fra la sorgente e l'illuminatore, dà luogo a raggi sensibilmente paralleli.
- Diaframmi: il diaframma di campo che ha la funzione di evitare l'abbagliamento dell'operatore e di ridurre le riflessioni spurie nell'obiettivo e il diaframma di apertura che consente di ottenere un buon equilibrio fra condizioni di contrasto e di risoluzione dell'immagine poiché permette di variare l'intensità e l'angolo del cono di luce che giunge sull'obiettivo.

- **Obiettivi da microscopio:** sono sistemi ottici centrati costituiti da numerose lenti convergenti, rigorosamente calcolate nella forma, nelle dimensioni, nelle distanze e nelle combinazioni; atti a formare immagini reali. Sono classificati in base al loro livello di correzione. Una classificazione, sia pure generica, consente di suddividerli in acromatici e apocromatici, che corrisponde anche alla suddivisione in base al loro costo. Per osservazioni in contrasto di fase, in luce polarizzata o in luce riflessa sono stati sviluppati obiettivi specifici, per i quali, tuttavia, valgono i già citati criteri di massima per la suddivisione.
  - Acromatici: basati su un sistema costituito da due vetri a bassa dispersione, detti vetro Flint e Crown, in grado di mettere a fuoco la lunghezza d'onda relativa al blu e al rosso. Gli acromatici sono dunque corretti nel campo del massimo della sensibilità cromatica dell'occhio umano e sono perciò adatti per osservazioni visuali.
  - Apocromatici: obiettivi con cui si provvede alla messa a fuoco della lunghezza d'onda del rosso e del blu e anche del verde, grazie alla sostituzione del vetro Crown con un vetro di fluorite. La definizione dell'immagine ottenuta con un apocromatico garantisce massima nitidezza, contrasto e potere risolutivo. Gli apocromatici sono, perciò, gli obiettivi preferiti per i lavori di ricerca in cui si richiede il riconoscimento di minuscoli elementi strutturali.
- **Filtri:** eliminano le componenti luminose indesiderate come, ad esempio, il rosso a cui l'occhio umano è più sensibile.
- **Ingrandimento totale ottenuto mediante l'equazione:**  

$$\text{Tot} = \text{obiettivo} \times \text{ottica intermedia} \times \text{oculare}.$$
- **Oculari:** sono sistemi ottici che servono a trasformare l'immagine prodotta da un obiettivo in un'immagine adatta all'osservazione e, precisamente, all'infinito o ad una distanza convenzionale di 250mm. [22]

- Condizioni di illuminazione: può essere distinta in due differenti condizioni di illuminazione: campo chiaro e campo scuro.
  - Campo chiaro: nella microscopia in campo chiaro a luce riflessa, la luce colpisce i particolari piatti nel campione, perpendicolari all'asse ottico, e viene riflessa nell'obiettivo dove appare chiara nell'immagine. La luce che colpisce le zone non piatte della superficie viene deviata e appare scura nell'immagine. Questo permette di ricostruire la microstruttura in modo indiretto. Specifici trattamenti superficiali (chimici e meccanici) permettono di evidenziare tutti gli elementi oggetto di analisi (fasi, grani, inclusioni, ecc.).
  - Campo scuro: l'illuminazione in campo scuro produce l'inverso del contrasto di immagine che si ottiene dall'analisi in campo chiaro. La luce deviata viene raccolta ed appare chiara nell'immagine, mentre la luce che si riflette direttamente non dà alcun contributo nella formazione dell'immagine. Questa tecnica permette di avere un'accurata rilevazione delle irregolarità della superficie e dei particolari quali: bordi di grano e geminati, linee di scorrimento, graffi, ecc.

In questo progetto di tesi è stato utilizzato un microscopio ottico Leica DMR equipaggiato con camera AxioCamERc5s (Fig. 2.4) e software AxioVisionLE64. Le immagini sono state acquisite con ingrandimenti 100X 200X e 500X, ed è stato utilizzato un campo di illuminazione in campo chiaro.



Figura 2.4 Microscopio ottico Leica DMR + camera AxioCamERc5s

### 2.3. Microscopia elettronica (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione è basato sulla generazione di un fascio elettronico ad alta energia, nel vuoto. Il fascio è focalizzato da un sistema di lenti e deflesso per sottoporre a scansione un'area del campione. L'interazione fascio-campione genera vari segnali che sono acquisiti da opportuni detectors, che poi sono elaborati fino a formare un'immagine 3D a livelli di grigio.

Un fascio di elettroni, con energie cinetiche tra 1 e 30KeV detti elettroni primari, è generato da un cannone elettronico (catodo) situato sulla sommità della colonna. Il fascio è attratto dall'anodo (campione da analizzare), condensato da lenti collimatrici e focalizzato, attraverso lenti obiettivo, sul campione massivo. Il campione si definisce massivo quando lo spessore è sufficiente da non essere attraversato completamente dagli elettroni incidenti. Il fascio elettronico colpisce il campione producendo: raggi X, elettroni Auger, elettroni assorbiti, elettroni secondari ed elettroni retrodiffusi (come da Fig. 2.5).

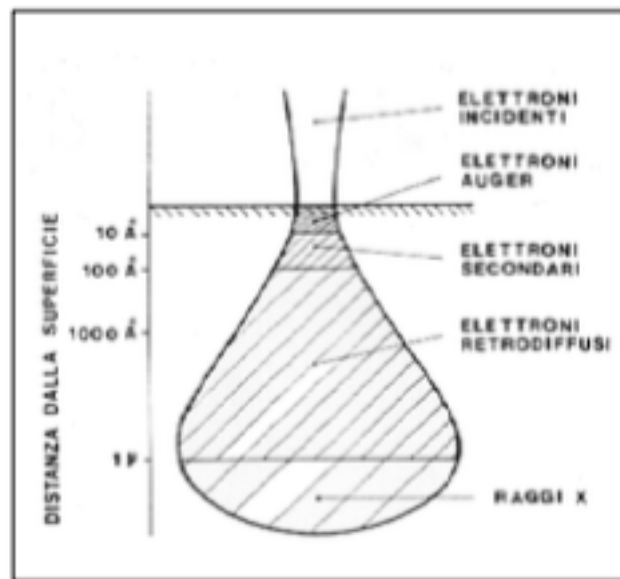


Figura 2.5 Tipologia di elettroni prodotti in relazione alla distanza dalla superficie

Un elemento che contribuisce alla versatilità del SEM è la possibilità di ottenere immagini mediante le diverse radiazioni emesse dal campione, quando questo è esplorato dal fascio di elettroni primari. Ciò consente di studiare sia la morfologia che la composizione del campione:

- Morfologia: mediante l'analisi degli elettroni secondari e retrodiffusi.
- Composizione: mediante l'analisi dei raggi X emessi, le cui energie hanno caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono, quindi, essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione.

Oltre ad una semplice osservazione ad elevati ingrandimenti, infatti, il SEM permette anche analisi chimiche puntuali ed estese attraverso il sistema EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Questa tipologia di analisi chimiche è stata sfruttata, nel progetto di tesi, per ricercare l'eventuale presenza di intermetallici all'interno dei campioni analizzati.

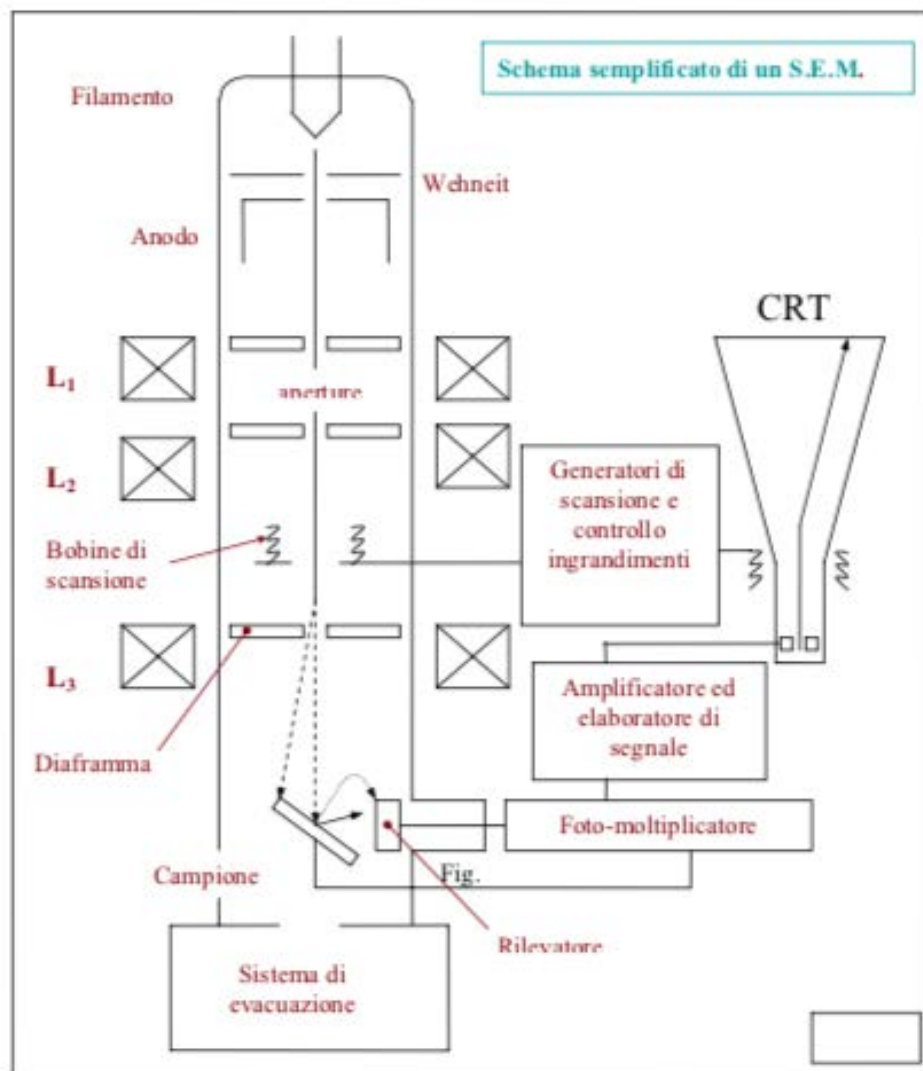


Figura 2.6 Schema semplificato di un SEM

Con riferimento alla Fig. 2.6, il filamento di tungsteno, posto sulla sommità della colonna, è percorso da una corrente opportuna, si riscalda, ed emette elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni sono accelerati da un anodo forato verticalmente lungo l'asse della colonna dello strumento. Il fascio elettronico così formato, attraversa diverse aperture di centraggio e due o tre lenti magnetiche (L1, L2, L3) che hanno il compito di ridurre progressivamente il diametro del fascio e di focalizzarlo sulla superficie del campione. Per mezzo di apposite bobine di scansione il fascio è fatto oscillare regolarmente su una porzione di superficie del campione. Per permettere che gli elettroni del fascio abbiano un lungo libero cammino medio occorre che la colonna e la camera del campione siano in condizioni di vuoto. Il vuoto è raggiunto mediante una pompa a diffusione d'olio che lavora in serie con una pompa rotativa. Gli elettroni sono raccolti da un detector per elettroni secondari ed uno per elettroni retrodiffusi, i quali convertono quanto rilevato, in segnali elettrici che, successivamente, sono amplificati. Questi vengono convertiti in pixels ed elaborati da un sistema dotato di computer. I raggi X vengono raccolti da un rivelatore Si(Li). [6, 20]

I pregi del microscopio elettronico a scansione sono diversi: alta risoluzione, alti ingrandimenti (fino a 100000X), alta profondità di campo (permette di osservare efficacemente anche superfici rugose come fratture, usure, sinterizzati, etc.) e facile preparazione del campione.

I campioni da analizzare devono essere, però, sufficientemente conduttori o resi tali (mediante deposizione di oro o carbonio) al fine di evitare accumuli di cariche sulla superficie che possono disturbare il segnale.

In questo progetto di tesi è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione Cambridge stereoscan 440 equipaggiato con microsonda Philips PV 800 EDS (Fig. 2.7). Le immagini SEM sono state ottenute attraverso gli elettroni retrodiffusi (BSE backscattered electron mode) operanti a 25KV.



Figura 2.7 Cambridge stereoscan 440 SEM

## 2.4. Diffrazione a raggi X (XRD)

I raggi X sono onde elettromagnetiche della stessa natura della luce visibile ma con lunghezza d'onda molto più piccola. Le apparecchiature, comunemente presenti in commercio, usano un fascio di elettroni ad alta energia (50 KV). Questo fascio è indirizzato verso una superficie di metallo raffreddata (superficie bersaglio) ed entra in collisione con essa. Parte dell'energia del fascio ne risulta assorbita, questo provoca il movimento degli atomi e si traduce in calore così da rendere necessario un circuito di raffreddamento ad acqua. Una porzione del fascio, invece, è catturata nel campo elettrico dell'atomo stesso. Quando questa piccola ma significativa componente del fascio di elettroni collide con gli elettroni dell'atomo, alcuni di essi vengono spinti fuori dagli orbitali lasciando l'atomo in uno stato di eccitazione. Tale condizione si conserva poco e l'energia accumulata viene rilasciata quando un elettrone, da un altro orbitale, cade nella posizione vacante. L'energia che accompagna queste transizioni elettroniche è quantizzata così che le radiazioni emesse in conseguenza all'evento, risultano avere quelle specifiche lunghezze d'onda che caratterizzano i raggi X. Il fatto che: la lunghezza d'onda dei raggi X sia confrontabile con la spaziatura degli atomi in un reticolo cristallino, dà origine a fenomeni di diffrazione, il cui studio può rivelarsi molto fruttuoso per la determinazione della struttura fine di materiali cristallini. Tale misura è rilevata dai diffrattometri di raggi X che forniscono lo spettro di diffrazione mediante un listato contenente posizione angolare e intensità dei diversi picchi riferiti ai piani cristallini del campione. [6, 22] La diffrazione è l'interferenza che subisce la radiazione elettromagnetica quando si diffonde da un oggetto posto sul cammino della radiazione. Sappiamo che un reticolo cristallino è costituito da un accatastamento di piani reticolari; la diffrazione, quindi, è assimilabile ad una semplice riflessione da parte dei piani reticolari. Tuttavia, i raggi X riescono a penetrare anche dentro il reticolo, per cui ci sono raggi diffusi anche da piani reticolari interni.

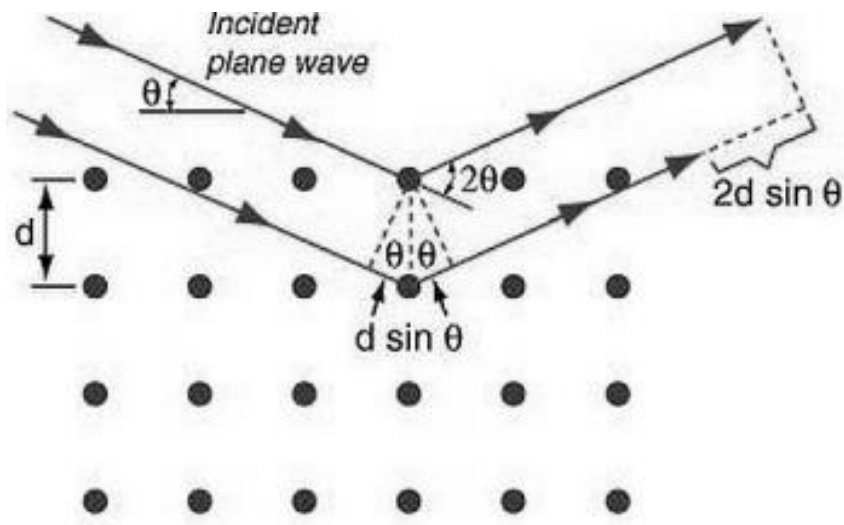


Figura 2.8 Rappresentazione grafica della legge di Bragg

Ogni materiale produce uno spettro di diffrazione univoco, rendendo possibile l'identificazione di un materiale incognito per confronto con un database di spettri di sostanze note. Fondamentalmente, la tecnica di diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg che così recita: quando un fascio di raggi X monocromatici è incidente su un piano reticolare con un determinato angolo, si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza  $d$ ) è un multiplo della lunghezza d'onda (Fig. 2.8).

Informazioni ottenibili dalla diffrazione dei raggi X:

- Posizione dei picchi:
  - Distanze interplanari
  - Sistema cristallino
  - Dimensione cella cristallografica
  - Analisi qualitativa
- Intensità dei picchi:
  - Intensità di una fase
  - Analisi strutturale
  - Intensità di più fasi
  - Analisi quantitativa
- Larghezza dei picchi:
  - Dimensione dei cristalli
  - Deformazione dei cristalli
- Rumore di fondo:
  - Dipende dalle interazioni casuali della radiazione con l'aria, diffrattometro, ecc.



Figura 2.9 XRD utilizzato in questo progetto di tesi

## 2.5. Prove di macrodurezza

La durezza è definita come la resistenza che un materiale oppone alla penetrazione statica da parte di un materiale più duro, secondo una compressione localizzata. La penetrazione statica si suddivide in macrodurezza quando coinvolge un “grande” volume di materiale e microdurezza quando coinvolge un “piccolo” volume di materiale.

La prova di durezza è una delle prove più utilizzate che si eseguono in laboratorio. La definizione di durezza non è unica, infatti, si tratta di una proprietà convenzionale dei materiali che dipende dal metodo utilizzato per rilevarla. I valori della durezza vengono determinati secondo vari metodi, fra i quali i più comunemente impiegati sono i metodi Brinell, Vickers e Rockwell.

Ogni metodo usa un diverso penetratore e un valore diverso del carico. Se, su uno stesso materiale, eseguiamo prove di durezza con metodi differenti, otteniamo indici differenti. Perciò, nel fornire gli indici di durezza dei materiali, è necessario indicare sempre il tipo di prova effettuata: HB (Brinell), HR (Rockwell), HV (Vickers).

## Prova di durezza Brinell

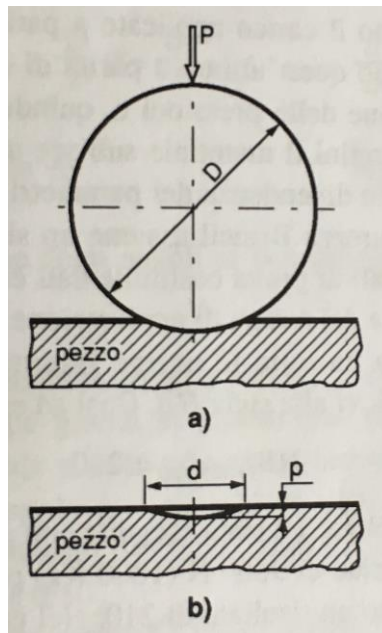


Figura 2.10 Prova di durezza Brinell

In questo progetto di tesi sono state eseguite delle prove di macrodurezza Brinell. Questo metodo viene usato in prevalenza per materiali teneri: quali acciai dolci, ottoni, leghe leggere. Consiste nel premere una sfera levigata d'acciaio temperato o di metallo duro di diametro " $D$ ", per un prestabilito intervallo di tempo, con una prestabilita forza " $P$ " (carico di prova), contro la superficie del pezzo in esame e nel misurare il diametro medio " $d$ " dell'impronta, dopo la rimozione del carico di prova.



Figura 2.11 Durometro utilizzato in questo progetto di tesi

## 2.6. Forno di sinterizzazione

Essendo la sinterizzazione un processo che si svolge ad elevata temperatura, il forno riveste un'importanza fondamentale.

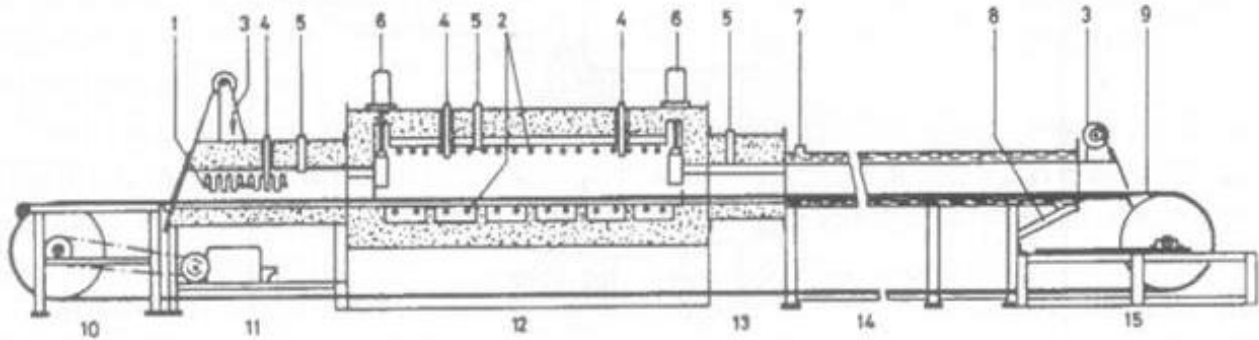


Figura 2.12 Forno a nastro [7]

Forno a nastro: 1,2)elementi riscaldanti, 3)entrata, uscita, 4)termocoppia, 5)emissione di gas protettivo, 6) saracinesca intermedia, 7)immissione acqua di raffreddamento, 8)uscita acqua di raffreddamento, 9)nastro, 10)zona di entrata, 11)zona di delubrificazione, 12)zona di sinterizzazione, 13)zona di raffreddamento lento, 14)zona di raffreddamento ad acqua, 15)zona di uscita

Il forno può essere di diverse forme e dimensioni (In Fig. 2.12 vediamo un esempio di forno a nastro) e può essere suddiviso in più “zone”, ciascuna con il suo ruolo attivo nel processo:

- Dewaxing zone: è la zona in cui avviene la delubrificazione tramite cracking termico o bruciatura (burn off). È una fase importante perché tracce di lubrificante possono provocare dei problemi in fase di sinterizzazione.
- Heating zone: è la zona di riscaldamento e serve a portare i pezzi alla giusta temperatura di sinterizzazione.
- Hot zone: è la zona di sinterizzazione vera e propria. La massima temperatura raggiungibile è limitata dalle caratteristiche del forno e del nastro. [7]
- Slow cooling zone: zona in cui avviene un primo raffreddamento dei pezzi. In realtà è un'estensione della hot-zone, senza elementi riscaldanti e con un sottile isolamento attorno.
- Water cooling zone: zona di raffreddamento ad acqua. Il nastro si trova a scorrere in una camicia raffreddata da scambiatori ad acqua.

Queste tipologie di forno possono avere diverse atmosfere di sinterizzazione: neutre (a base di azoto e vuoto), riducenti (a base di idrogeno o gas endotermici) e ossidanti (a base di gas esotermici e vapore acqueo).

Per questo progetto di tesi i campioni sono stati sinterizzati con l'ausilio di un forno Fibex (forno a nastro) e un forno Muffola (classico forno statico) presso un'azienda leader nel settore delle polveri metalliche: Pometon s.p.a. a Maerne di Martellago (VE).



# Capitolo 3

## 3. Risultati ed Analisi

### 3.1. Suddivisione dei campioni

Vista la numerosità dei campioni, dopo la fase di preparazione descritta nel capitolo precedente, si è proceduto ad una suddivisione ed a una catalogazione dei vari provini, come descritto dalle tabelle seguenti.

In un primo momento ci si è concentrati sulle polveri costituenti dei campioni, ma soprattutto sui campioni “verdi” ovvero pressati ma non sinterizzati. In un secondo momento si è proceduto alla sinterizzazione dei campioni, per studiare l’effetto degli elementi in lega, anche su provini sinterizzati, e confrontare così i risultati ottenuti con lo studio effettuato sui provini “verdi”.

La sinterizzazione è stata condotta per un tempo di trenta minuti sia in un forno Fibex che in un forno Muffola. In seguito, si è visto che, ad una prima analisi la sinterizzazione in Muffola era decisamente migliore, quindi si è deciso di preparare un altro set di campioni e di procedere ad una ulteriore sinterizzazione in Muffola a tempi maggiori, per studiare l’influenza del tempo di sinterizzazione. È stata effettuata una sinterizzazione prolungata per un tempo totale di sessanta minuti ed una sinterizzazione prolungata per un tempo totale di centoventi minuti.

- Provini Polveri costituenti

CAMPIONI POLVERI	
Tipo	Nome provino
Polvere di Alluminio	x
Polvere di carburo di Titanio	y
Polvere Rame	z

Tabella 3.1 Denominazione campioni di polveri costituenti

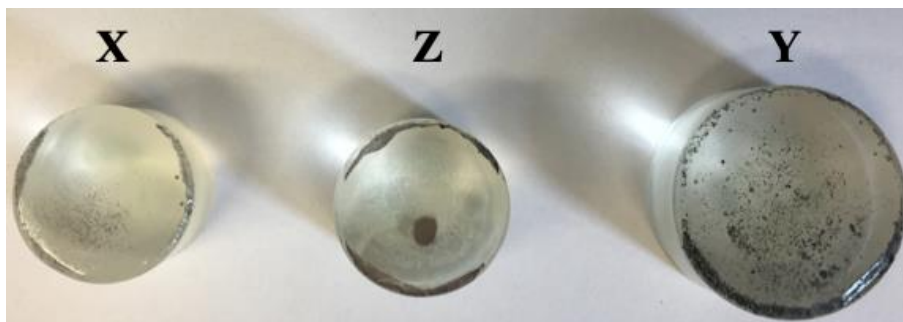


Figura 3.1 Provini polveri costituenti

- Provini “Verdi” - Fully Deformed

CAMPIONI "1" - FULLY DEFORMED		
Classe	Colore	Nome provino
Al-2Cu	rosso	V1A
Al-4Cu	verde	
Al-4TiC-2Cu	blu	V1B
Al-4TiC-4Cu	giallo	
Al-4TiC	nessuno	V1C

Tabella 3.2 Denominazione campioni Fully Deformed

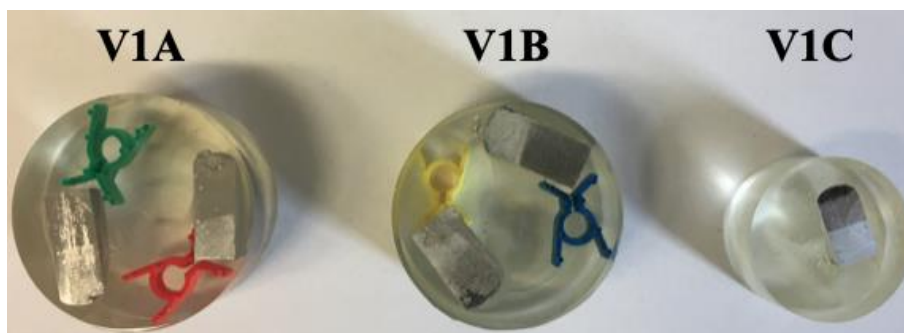


Figura 3.2 Provini Fully Deformed

- Provini “Verdi” - Partially Deformed

CAMPIONI "4" - PARTIALLY DEFORMED		
Classe	Colore	Nome provino
Al-2Cu	rosso	V4A
Al-4Cu	verde	
Al-4TiC-2Cu	blu	V4B
Al-4TiC-4Cu	giallo	
Al-4TiC	nessuno	V4C

Tabella 3.3 Denominazione campioni Partially Deformed

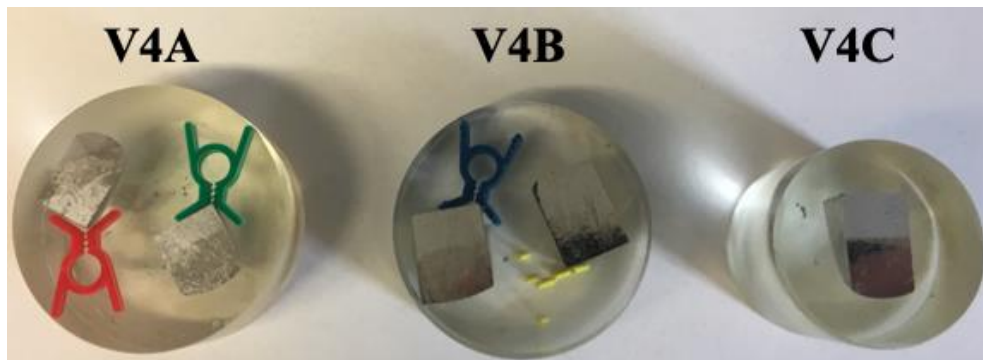


Figura 3.3 Provini Partially Deformed

- Provini “Verdi” - No Deformation

CAMPIONI "7" - NO DEFORMATION		
Classe	Colore	Nome provino
Al-2Cu	rosso	V7A
Al-4Cu	verde	
Al-4TiC-2Cu	blu	V7B
Al-4TiC-4Cu	giallo	
Al-4TiC	nessuno	V7C

Tabella 3.4 Denominazione campioni No Deformation

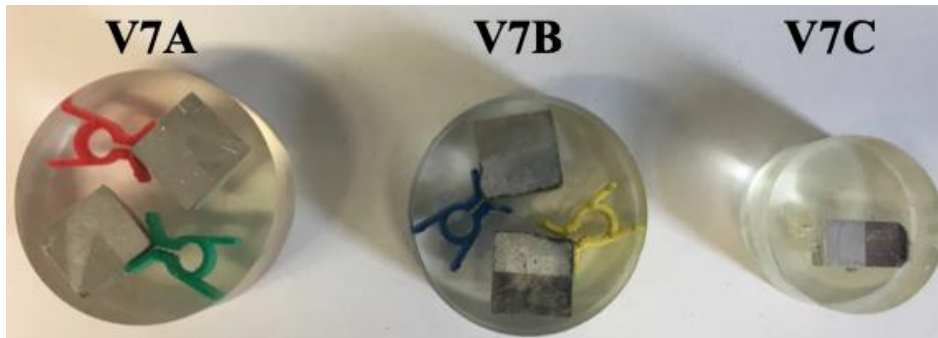


Figura 3.4 Provini No Deformation

- Provini Sinterizzati in Fibex (30 minuti)

FIBEX 600 °C		
30 min in HOT ZONE		
Classe	Grado Def --> colore	Nome provino
Al-2Cu	"1" --> VERDE "4" --> GIALLO "7" --> NESSUNO	1
Al-4Cu	"1" --> VERDE "4" --> GIALLO "7" --> NESSUNO	2
Al-4TiC	"1" --> VERDE "4" --> GIALLO "7" --> NESSUNO	3
Al-4TiC-2Cu	"1" --> VERDE "4" --> GIALLO "7" --> NESSUNO	4
Al-4TiC-4Cu	"1" --> VERDE "4" --> GIALLO "7" --> NESSUNO	5

Tabella 3.5 Denominazione campioni sinterizzati Fibex (30 min.)

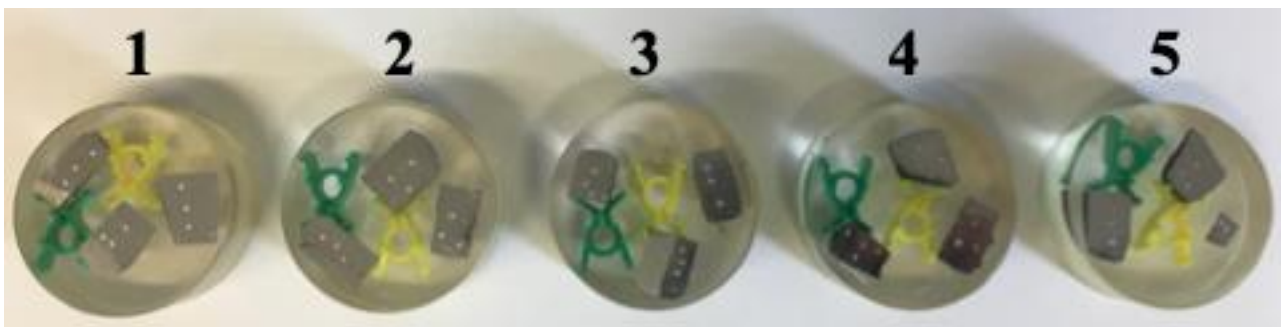


Figura 3.5 Provini sinterizzati Fibex (30 min.)

- Provini Sinterizzati in Muffola (30 minuti)

MUFFOLA 600 °C		
30 min		
Classe	Grado Def --> colore	Nome Provino
Al-2Cu	"1" --> BLU "4" --> ROSSO "7" --> NESSUNO	A
Al-4Cu	"1" --> BLU "4" --> ROSSO "7" --> NESSUNO	B
Al-4TiC	"1" --> BLU "4" --> ROSSO "7" --> NESSUNO	C
Al-4TiC-2Cu	"1" --> BLU "4" --> ROSSO "7" --> NESSUNO	D
Al-4TiC-4Cu	"1" --> BLU "4" --> ROSSO "7" --> NESSUNO	E

Tabella 3.6 Denominazione campioni sinterizzati Muffola (30 min.)

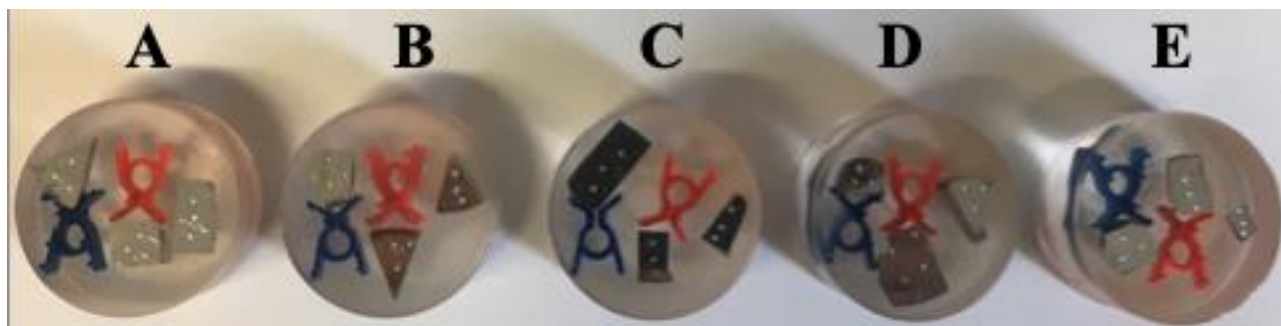


Figura 3.6 Provini Sinterizzati Muffola (30 min.)

- Provini Sinterizzati in Muffola (60 minuti)

MUFFOLA 600 °C		
60 min		
Classe	Grado Def -> colore	Nome Provino
Al-2Cu	/	/
Al-4Cu	"1" -> BLU "4" -> TRASPARENTE "7" -> NESSUNO	<b>B1</b>
Al-4TiC	"1" -> BLU "4" -> TRASPARENTE "7" -> NESSUNO	<b>C1</b>
Al-4TiC-2Cu	/	/
Al-4TiC-4Cu	"1" -> BLU "4" -> TRASPARENTE "7" -> NESSUNO	<b>E1</b>

Tabella 3.7 Denominazione campioni sinterizzati Muffola (60 min.)

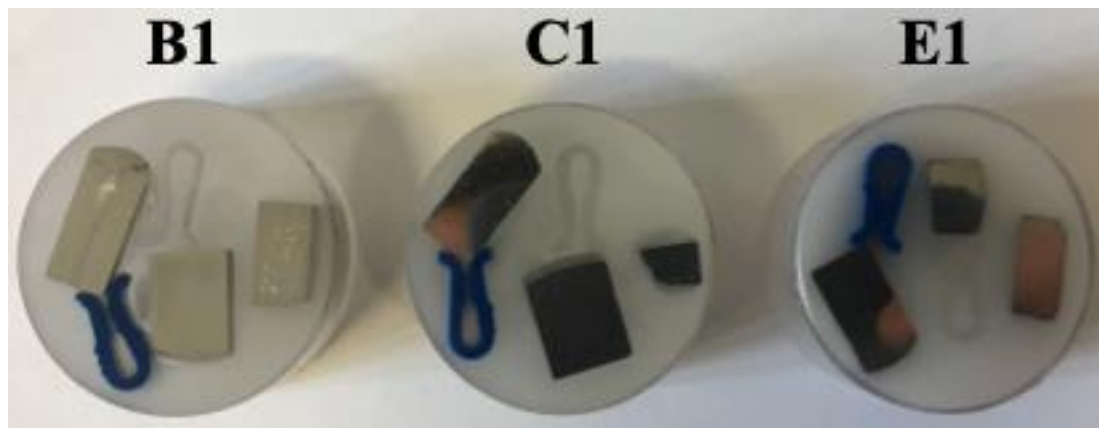


Figura 3.7 Provini sinterizzati Muffola (60 min.)

- Provini Sinterizzati in Muffola (120 minuti)

MUFFOLA 600 °C		
120 min		
Classe	Grado Def --> colore	Nome Provino
Al-2Cu	/	/
Al-4Cu	"1" --> BLU "4" --> TRASPARENTE "7" --> NESSUNO	B2
Al-4TiC	"1" --> BLU "4" --> TRASPARENTE "7" --> NESSUNO	C2
Al-4TiC-2Cu	/	/
Al-4TiC-4Cu	"1" --> BLU "4" --> TRASPARENTE "7" --> NESSUNO	E2

Tabella 3.8 Denominazione campioni sinterizzati Muffola (120 min.)

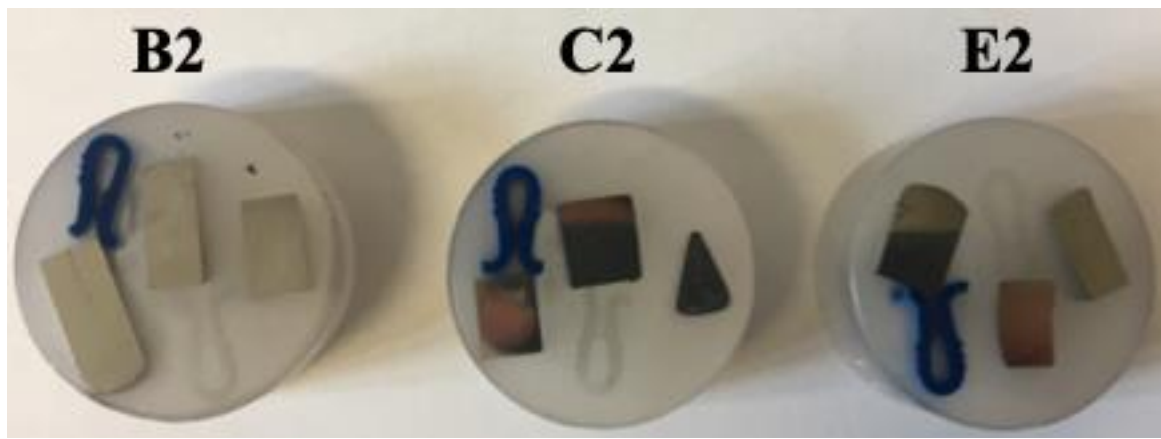


Figura 3.8 Provini sinterizzati Muffola (120 min.)

## 3.2. Analisi delle polveri costituenti

Lo studio sull'effetto dell'alligazione su compositi a matrice metallica di alluminio parte da una prima analisi qualitativa delle polveri costituenti dei campioni presi in esame durante questo progetto di tesi. Esse sono: polvere di Alluminio, polvere di Rame e polvere di carburo di Titanio.

Le polveri costituenti sono state osservate al microscopio ottico, a bassi ingrandimenti (100X e 200X), per avere solamente un'informazione qualitativa sulla natura e sulla forma dei grani di polvere.

Come si può notare dalle foto sottostanti, è evidente che le tre polveri hanno grani di forma completamente diversa. La polvere di Alluminio (Fig. 3.9) è costituita da grani con bordi tondeggianti e forma tendenzialmente sferica o irregolare. La polvere di Rame (Fig. 3.10), invece, è costituita da grani più piccoli di colore rosso con una forma più regolare ed una distribuzione dimensionale più omogenea. Infine, la polvere di carburo di Titanio (Fig. 3.11) è costituita da grani la cui forma è molto caratteristica. Si tratta di grani con una forma altamente squadrata e dimensione variabile.

- Polvere di Alluminio (provino x)

100X

200X

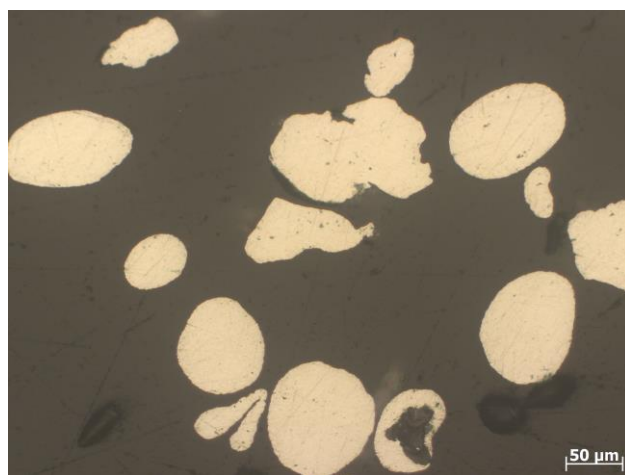
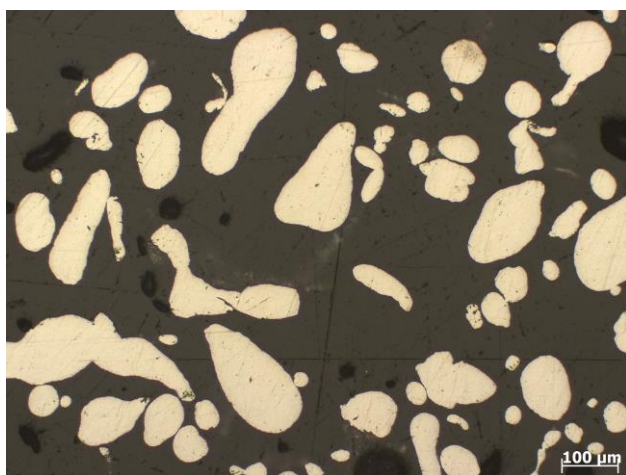


Figura 3.9 Polvere di Alluminio

- Polvere di Rame (provino z)

100X

200X

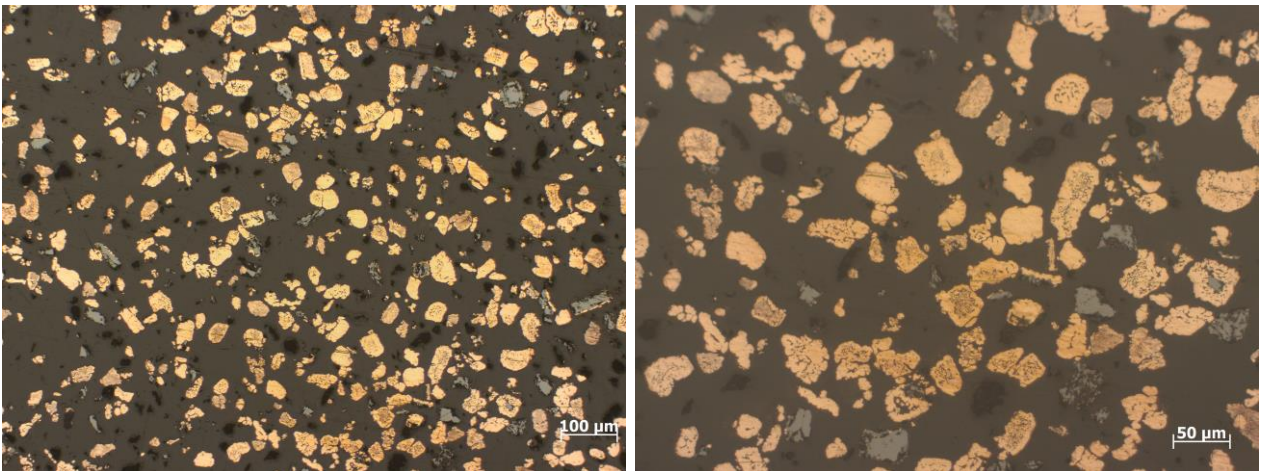


Figura 3.10 Polvere di Rame

- Polvere di carburo di Titanio (provino y)

100X

200X

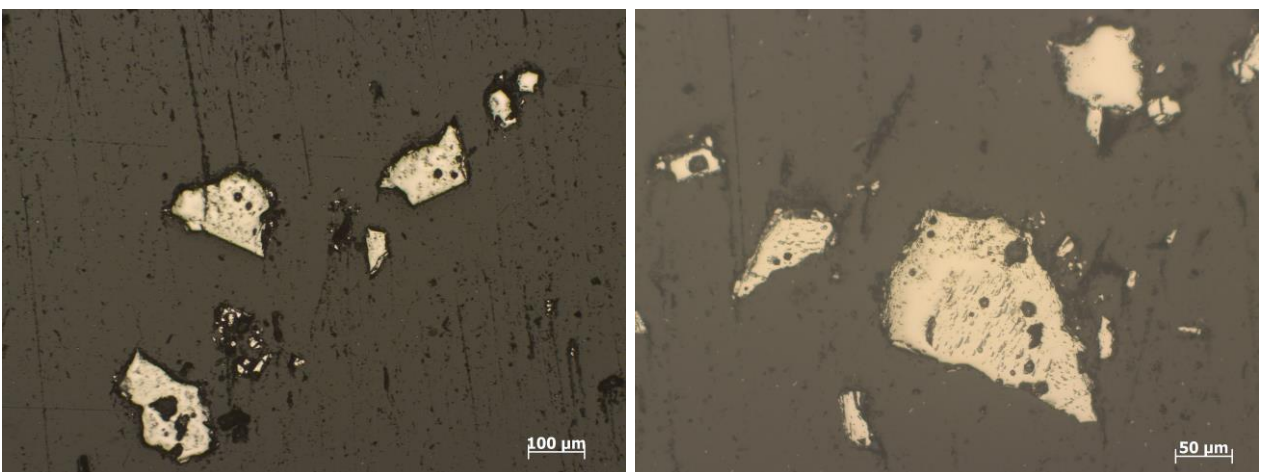


Figura 3.11 Polvere di Carburo di Titanio

### 3.3. Analisi dei campioni “Verdi”

In seguito all’analisi delle polveri costituenti si è passati allo studio dei campioni “Verdi” ovvero pressati (compattati) ma, non sinterizzati. Anche in questo caso si è partiti da un’analisi qualitativa al microscopio ottico. Come indagine preliminare, però, è stata eseguita una diffrazione ai raggi X (XRD). Successivamente è stata effettuata una ulteriore caratterizzazione tramite: un’analisi delle porosità attraverso un software di analisi d’immagine; un’analisi dell’orientazione e della dimensione media dei grani; infine un’analisi al microscopio elettronico a scansione.

#### 3.3.1. *Analisi XRD*

La diffrazione ai raggi X è stata condotta sui tre campioni con quantitativo maggiore di elementi alliganti (Al-4Cu, Al-4TiC, Al-4TiC-4Cu), per poter verificare la composizione dei campioni di partenza.

Come si può notare dai grafici ottenuti nelle immagini seguenti (Fig. 3.12/3.13/3.14), gli spettri di emissione risultano identici per tutti e tre i campioni in quanto è possibile individuare solamente l’Alluminio. Questo dimostra che la quantità di elementi alliganti è talmente bassa da non essere individuabile tramite XRD.

- Al-4Cu

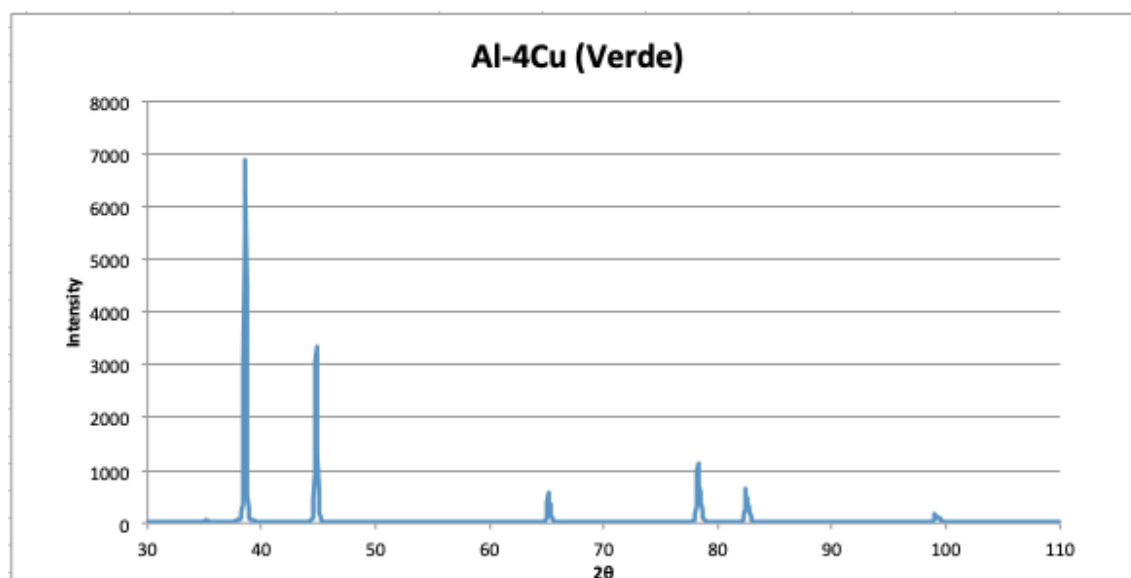


Figura 3.12 Spettro XRD Al-4Cu

- Al-4TiC

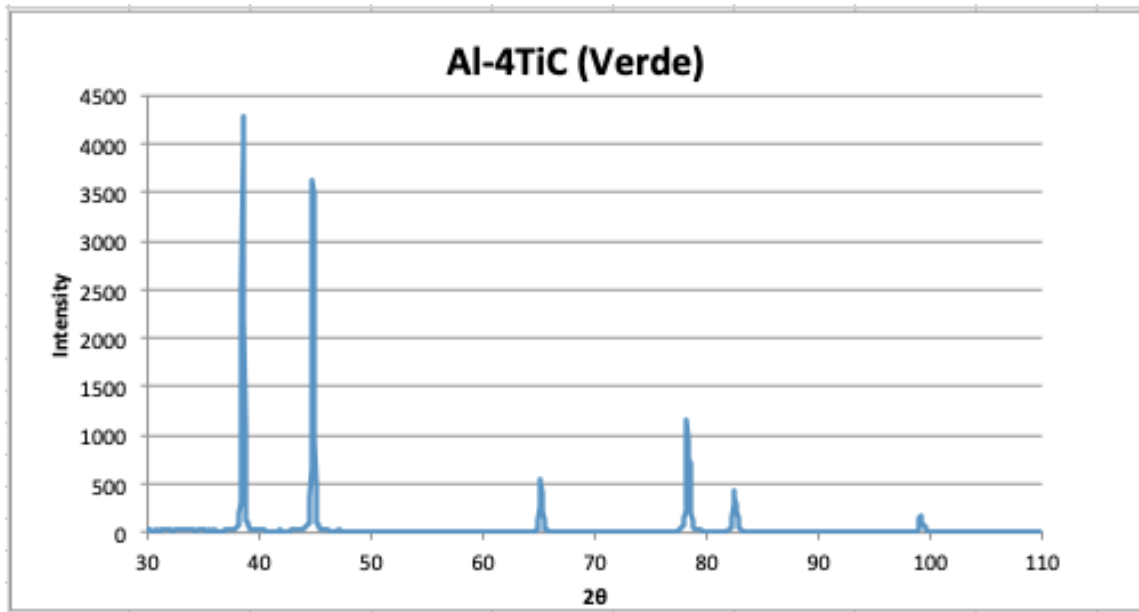


Figura 3.13 Spettro XRD Al-4TiC

- Al-4TiC-4Cu

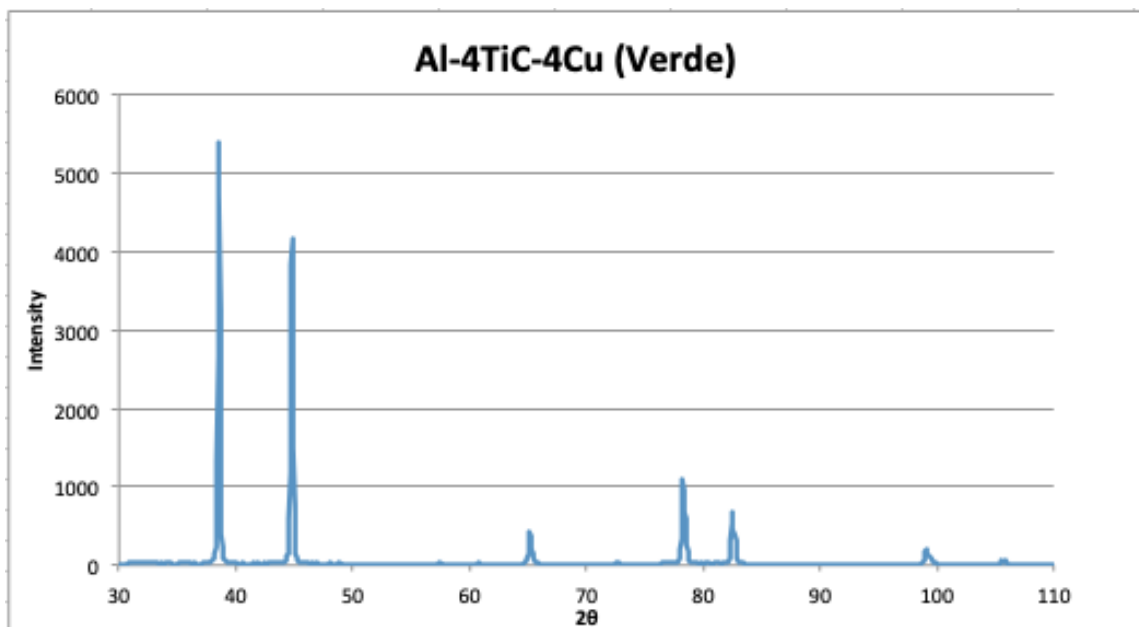


Figura 3.14 Spettro XRD Al-4TiC-4Cu

### 3.3.2. *Analisi al microscopio ottico*

Le foto al microscopio ottico sono state scattate ad ingrandimenti 100X (per la parte non attaccata chimicamente) e ad ingrandimenti 200X (per la parte che ha subito l'attacco chimico). Questa prima analisi consente già di vedere come varia la microstruttura in relazione al grado di pressatura subito dal campione.

- CAMPIONI "1" FULLY DEFORMED -

- Al-2Cu (provino V1A rosso)

100X

200X

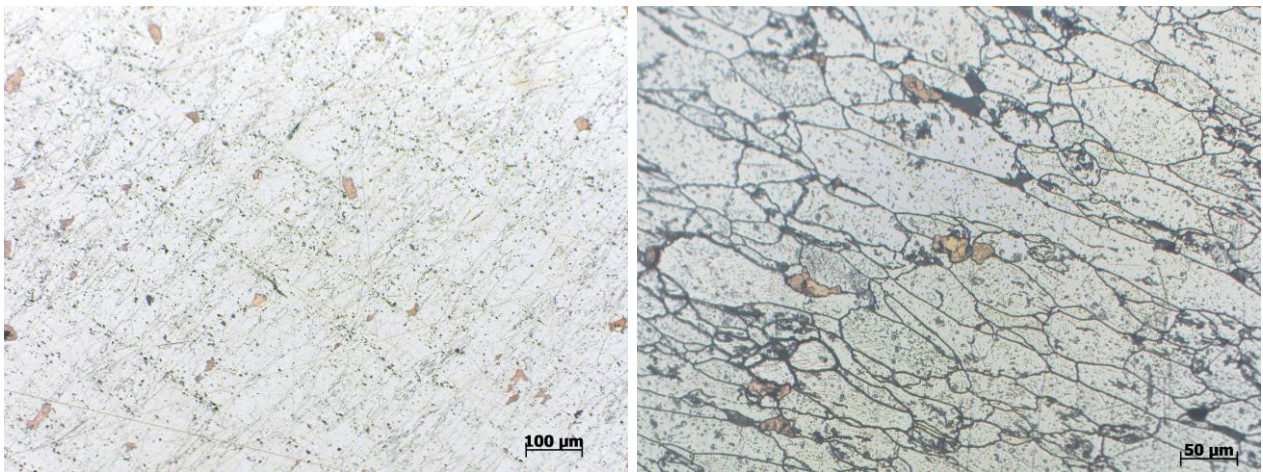


Figura 3.15 Provino V1A rosso

- Al-4Cu (provino V1A verde)

100X

200X

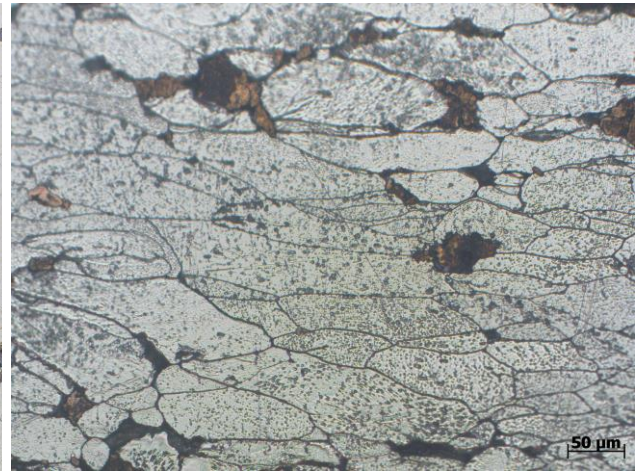
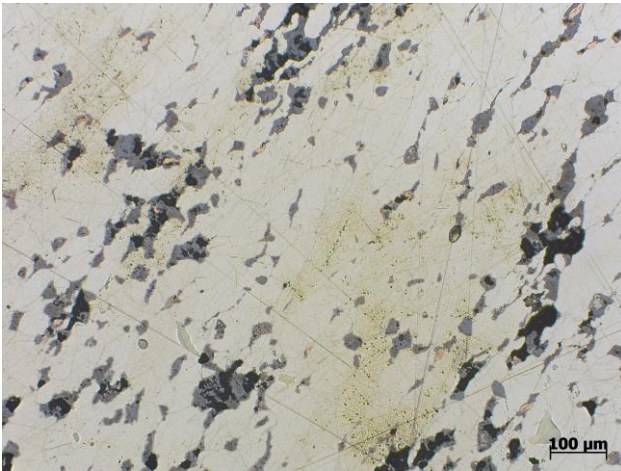


Figura 3.16 Provino V1A verde

- Al-4TiC-2Cu (provino V1B blu)

100X

200X

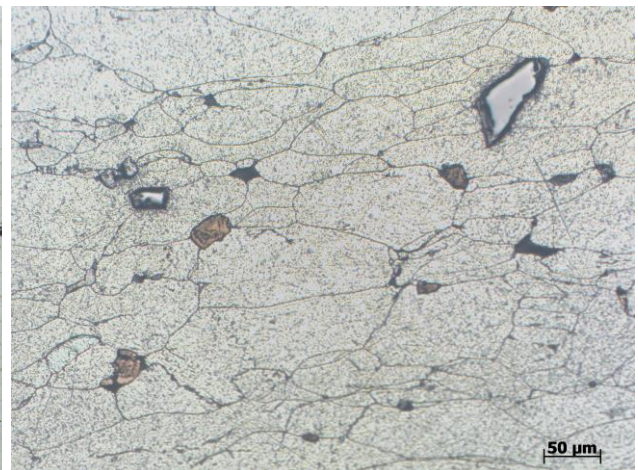


Figura 3.17 Provino V1B blu

- Al-4TiC-4Cu (provino V1B giallo)

100X

200X

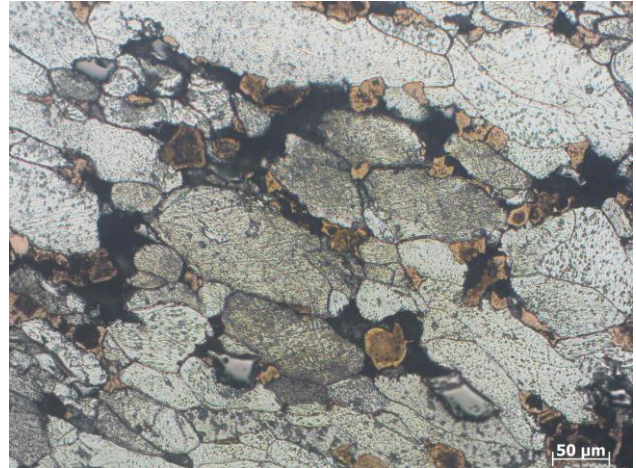
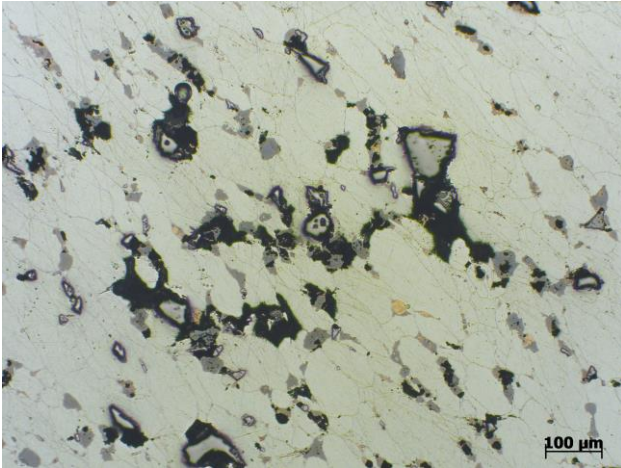


Figura 3.18 Provino V1B giallo

- Al-4TiC (provino V1C)

100X

200X

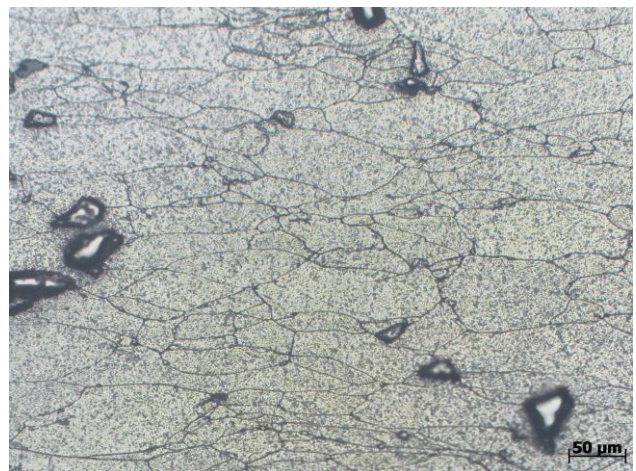


Figura 3.19 Provino V1C

- CAMPIONI "4" PARTIALLY DEFORMED -

- Al-2Cu (provino V4A rosso)

100X

200X

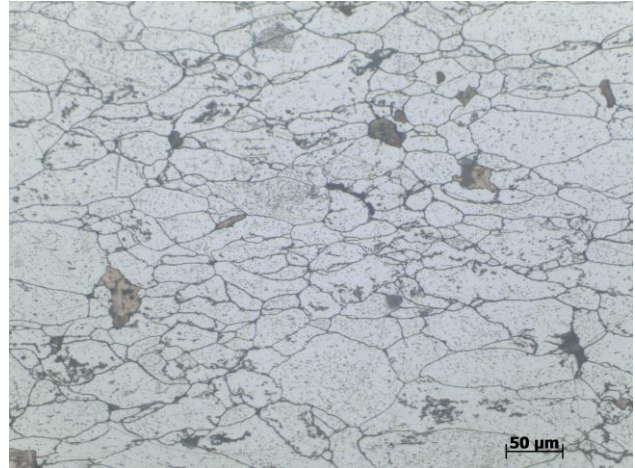
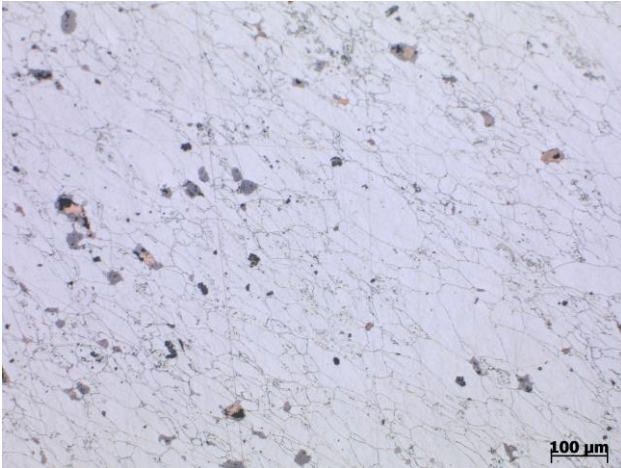


Figura 3.20 Provino V4A rosso

- Al-4Cu (provino V4A verde)

100X

200X

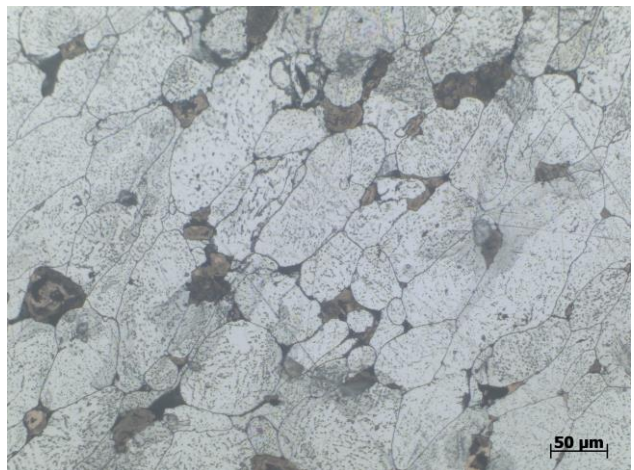
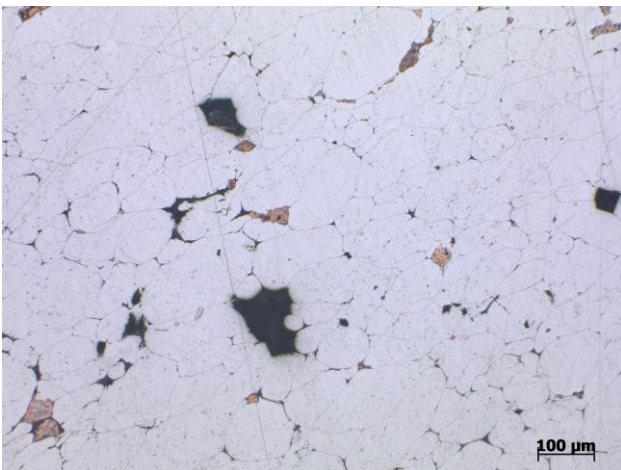


Figura 3.21 Provino V4A verde

- Al-4TiC-2Cu (provino V4B blu)

100X

200X

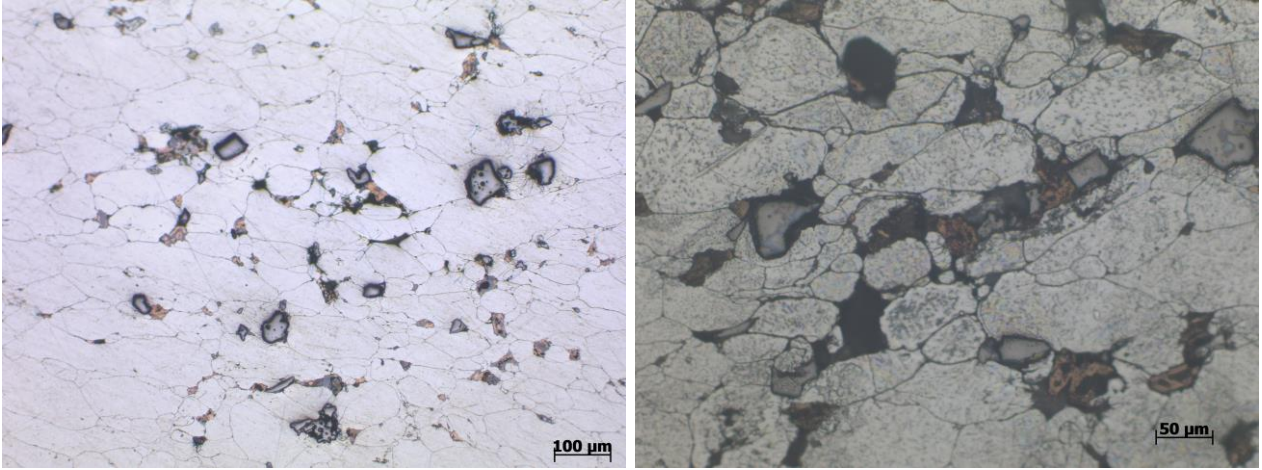


Figura 3.22 Provino V4B blu

- Al-4TiC-4Cu (provino V4B giallo)

100X

200X

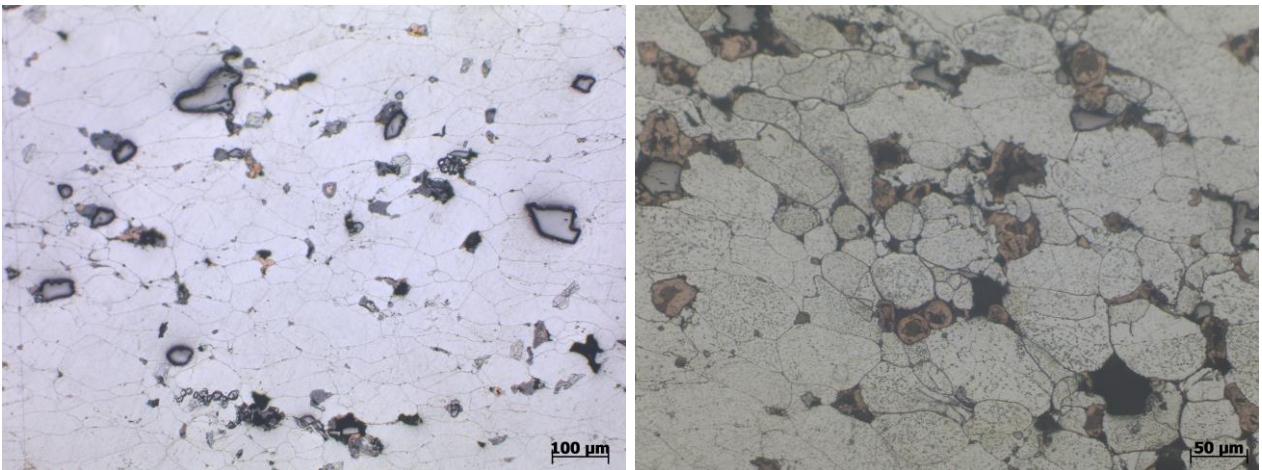


Figura 3.23 Provino V4B giallo

- Al-4TiC (provino V4C)

100X

200X

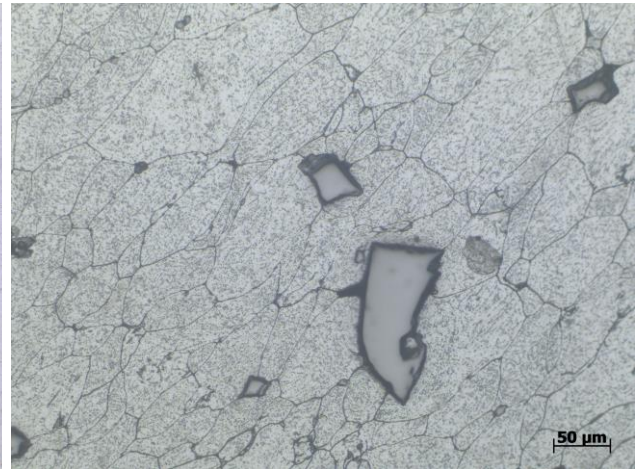
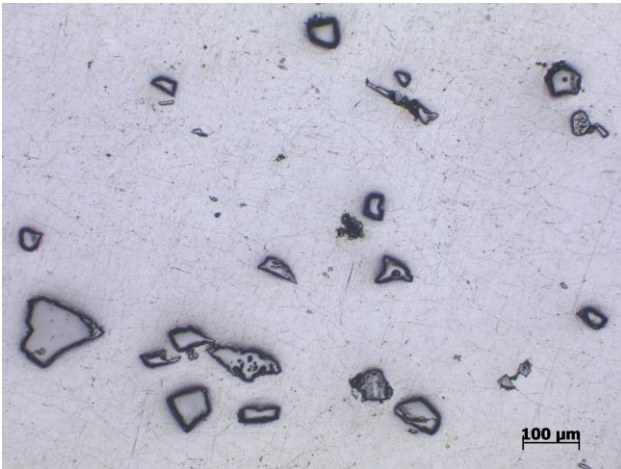


Figura 3.24 Provino V4C

- CAMPIONI "7" NO DEFORMATION -

- Al-2Cu (provino V7A rosso)

100X

200X

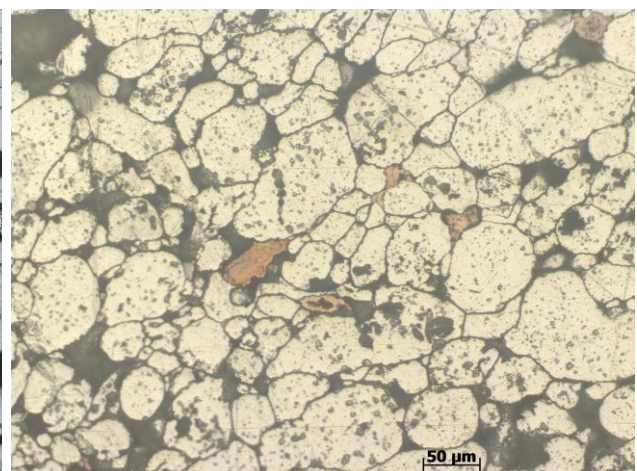
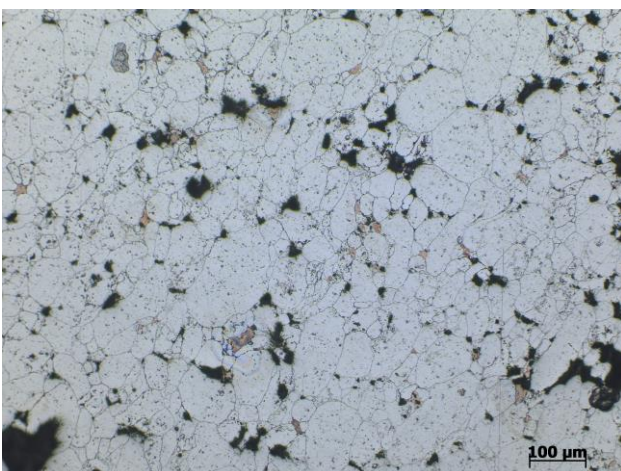


Figura 3.25 Provino V7A rosso

- Al-4Cu (provino V7A verde)

100X

200X

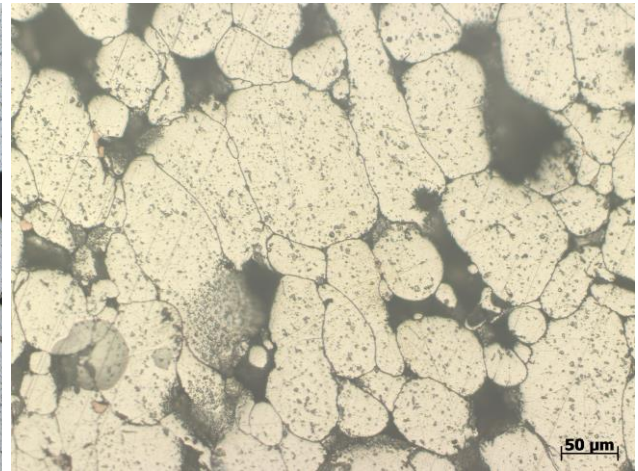
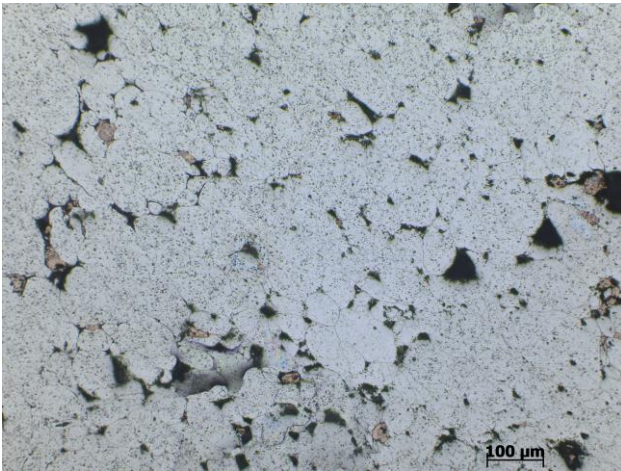


Figura 3.26 Provino V7A verde

- Al-4TiC-2Cu (provino V7B blu)

100X

200X

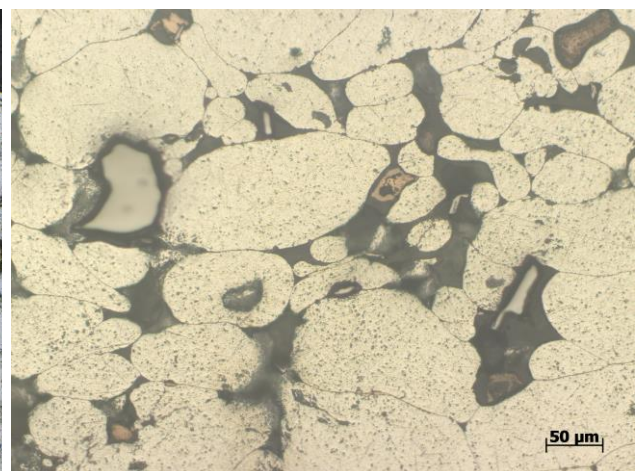


Figura 3.27 Provino V7B blu

- Al-4TiC-4Cu (provino V7B giallo)

100X

200X

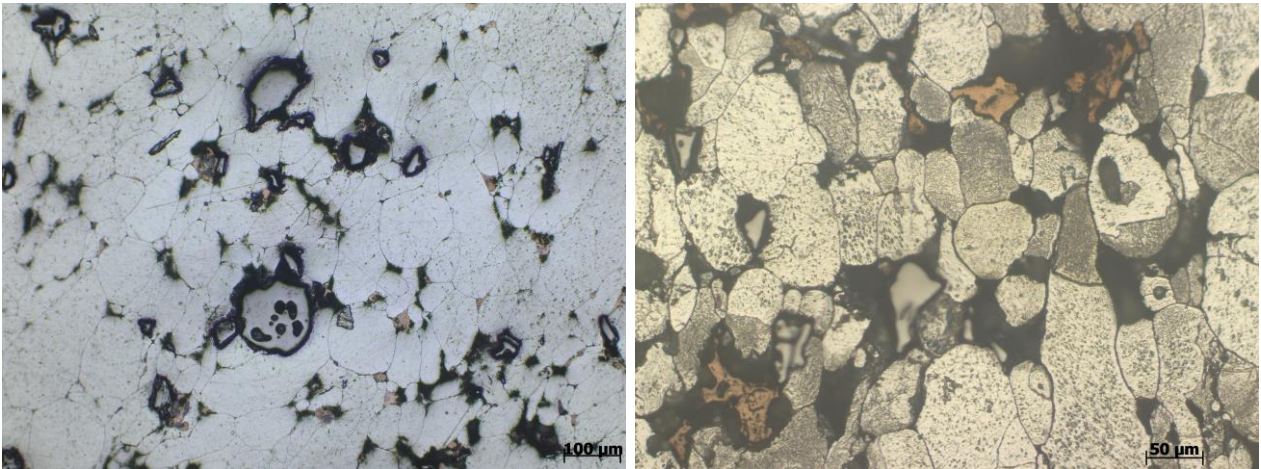


Figura 3.28 Provino V7B giallo

- Al-4TiC (provino V7C)

100X

200X

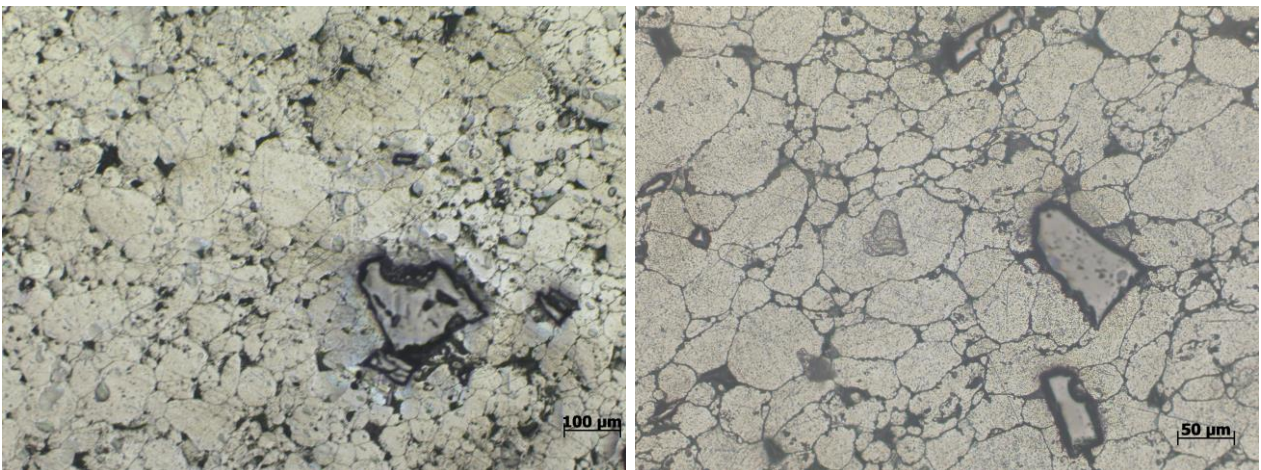


Figura 3.29 Provino V7C

Analizzando tutte queste foto, è possibile ottenere una grande quantità di informazioni, nonostante siano state scattate a bassi ingrandimenti. Nella foto relativa alla parte non attaccata si nota come la porosità tenda ad aumentare al diminuire del grado di pressatura. Nella foto relativa alla parte attaccata, invece, si nota come, nei campioni deformati, i grani tendano ad orientarsi lungo una direzione preferenziale, presumibilmente la direzione di applicazione dello sforzo (ovviamente questo effetto è più marcato nei campioni “1” fully deformed).

Nei campioni non deformati, infatti, si notano grani con una forma più tondeggiante, senza nessuna orientazione preferenziale.

In seguito a tali osservazioni si è deciso di approfondire questi aspetti con delle analisi più specifiche.

### 3.3.3. *Analisi delle porosità*

Una volta completata l'analisi qualitativa al microscopio ottico, si è passati ad un'analisi delle porosità. Sono state scattate cinque foto per ogni campione (cercando di prendere in considerazione le zone più significative e tralasciando le zone in prossimità dei bordi del campione) ed ognuna di queste foto è stata analizzata attraverso un software di analisi d'immagine chiamato ImageJ.

Per prima cosa, le foto sono state trasformate da foto a colori a foto in bianco e nero, in modo tale che le zone di porosità assumessero un colore più scuro rispetto alla matrice metallica e agli elementi in lega presenti all'interno del campione (come nell'esempio in Fig. 3.30).

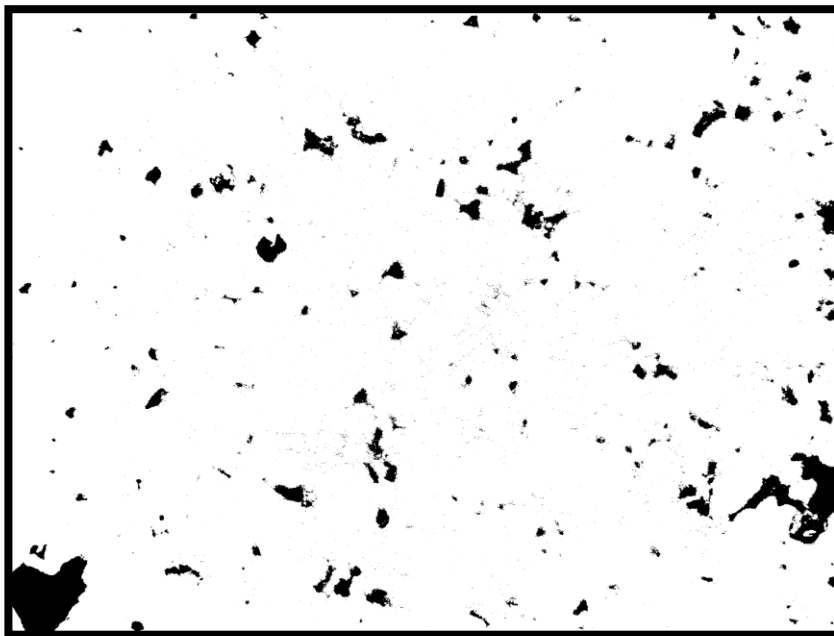


Figura 3.30 Foto trasformata per software analisi d'immagine

Successivamente, utilizzando una particolare funzione, il software ha calcolato le percentuali di area più scura, fornendo così la percentuale di porosità di ciascun campione. I dati sono stati raccolti e ordinati in tabelle (Tab. 3.9/3.10/3.11).

<b>Campione</b>	<b>Count</b>	<b>Total Area</b>	<b>Average Size</b>	<b>% Area</b>	<b>Mean</b>
Al-2Cu (2)	7953	1,445	0,000182	0,661	255
Al-2Cu (3)	4993	0,918	0,000184	0,420	255
Al-2Cu (4)	3125	0,304	0,0000972	0,139	255
Al-2Cu (5)	3045	0,560	0,000184	0,256	255
Al-4Cu(1)	5620	5,300	0,000943	2,426	255
Al-4Cu(2)	3849	4,152	0,001	1,901	255
Al-4Cu(3)	4674	6,141	0,001	2,811	255
Al-4Cu(4)	6490	5,372	0,000828	2,459	255
Al-4Cu(5)	8945	6,830	0,000764	3,126	255
Al-4TiC (1)	2626	4,949	0,002	2,265	255
Al-4TiC (2)	3008	5,52	0,002	2,527	255
Al-4TiC (3)	2815	5,823	0,002	2,665	255
Al-4TiC (4)	3615	4,753	0,001	2,176	255
Al-4TiC (5)	2078	4,126	0,002	1,889	255
Al-4TiC-2Cu (1)	3556	5,939	0,002	2,719	255
Al-4TiC-2Cu (2)	2893	7,298	0,003	3,341	255
Al-4TiC-2Cu (3)	4212	6,204	0,001	2,840	255
Al-4TiC-2Cu (4)	4774	8,037	0,002	3,679	255
Al-4TiC-2Cu (5)	3967	7,461	0,002	3,415	255
Al-4TiC-4Cu (1)	2154	163987	76,131	3,336	255
Al-4TiC-4Cu (2)	2735	173093	63,288	3,522	255
Al-4TiC-4Cu (3)	2164	213383	98,606	4,341	255
Al-4TiC-4Cu (4)	1974	202372	102,519	4,117	255
Al-4TiC-4Cu (5)	1457	205654	141,149	4,184	255

Tabella 3.9 Porosità Campioni "1" Fully Deformed

<b>Campione</b>	<b>Count</b>	<b>Total Area</b>	<b>Average Size</b>	<b>% Area</b>	<b>Mean</b>
Al-2Cu(1)	2615	192.165	73,486	3,910	255
Al-2Cu(2)	962	20594	21,407	0,419	255
Al-2Cu(3)	1181	8468	7,17	0,172	255
Al-2Cu(4)	1306	13744	10,524	0,280	255
Al-2Cu(5)	1502	20181	13,436	0,411	255
Al-4Cu(1)	1312	127.362	97,075	2,591	255
Al-4Cu(2)	1578	108.571	68,803	2,209	255
Al-4Cu(3)	2440	128.580	52,697	2,616	255
Al-4Cu(4)	1757	158.218	90,05	3,219	255
Al-4Cu(5)	4398	105.969	24,095	2,156	255
Al-4TiC (1)	739	123805	167,53	2,519	255
Al-4TiC (2)	570	153001	268,423	3,113	255
Al-4TiC (3)	808	146061	180,769	2,972	255
Al-4TiC (4)	852	143507	168,435	2,920	255
Al-4TiC (5)	839	159160	189,702	3,238	255
Al-4TiC-2Cu (1)	2289	134439	58,733	2,735	255
Al-4TiC-2Cu (2)	2073	113437	54,721	2,308	255
Al-4TiC-2Cu (3)	921	153165	166,303	3,116	255
Al-4TiC-2Cu (4)	1627	228493	140,438	4,649	255
Al-4TiC-2Cu (5)	2518	170324	67,643	3,465	255
Al-4TiC-4Cu (1)	8453	13,004	0,002	5,953	255
Al-4TiC-4Cu (2)	4761	12,679	0,003	5,804	255
Al-4TiC-4Cu (3)	7582	15,728	0,002	7,200	255
Al-4TiC-4Cu (4)	4853	11,56	0,002	5,292	255
Al-4TiC-4Cu (5)	4161	12,531	0,003	5,736	255

Tabella 3.10 Porosità Campioni "4" Partially Deformed

<b>Campione</b>	<b>Count</b>	<b>Total Area</b>	<b>Average Size</b>	<b>% Area</b>	<b>Mean</b>
Al-2Cu(1)	4045	9,071	0,002	4,152	255
Al-2Cu(2)	4647	10,516	0,002	4,814	255
Al-2Cu(3)	5965	10,530	0,002	4,820	255
Al-2Cu(4)	4755	8,645	0,002	3,958	255
Al-2Cu(5)	3361	4,329	0,001	1,982	255
Al-4Cu(1)	4286	10,397	0,002	4,759	255
Al-4Cu(2)	6285	13,068	0,002	5,982	255
Al-4Cu(3)	6996	13,771	0,002	6,304	255
Al-4Cu(4)	7576	10,803	0,001	4,945	255
Al-4Cu(5)	4784	7,147	0,001	3,272	255
Al-4TiC (1)	2824	7,657	0,003	3,505	255
Al-4TiC (2)	5034	10,830	0,002	4,958	255
Al-4TiC (3)	4176	8,270	0,002	3,786	255
Al-4TiC (4)	6059	13,260	0,002	6,070	255
Al-4TiC (5)	7877	12,463	0,002	5,705	255
Al-4TiC-2Cu (1)	1677	13,238	0,008	6,060	255
Al-4TiC-2Cu (2)	14537	19,663	0,001	9,001	255
Al-4TiC-2Cu (3)	11442	21,704	0,002	9,935	255
Al-4TiC-2Cu (4)	7009	20,129	0,003	9,214	255
Al-4TiC-2Cu (5)	12471	22,973	0,002	10,516	255
Al-4TiC-4Cu (1)	9052	23,47	0,003	10,744	255
Al-4TiC-4Cu (2)	5834	19,372	0,003	8,868	255
Al-4TiC-4Cu (3)	7307	8,029	0,001	3,675	255
Al-4TiC-4Cu (4)	5848	17,401	0,003	7,965	255
Al-4TiC-4Cu (5)	3244	19,806	0,006	9,066	255

Tabella 3.11 Porosità Campioni "7" No Deformation

Raggruppando ed analizzando tutti i risultati, si sono ottenuti dei valori di porosità media. Si noti che, proprio come previsto, per tutte le tipologie di campione la porosità aumenta al diminuire del grado di pressatura (Tab. 3.12).

	Average Porosity "1"	Average Porosity "4"	Average Porosity "7"
Al-2Cu	0,369	1,038	3,945
Al-4Cu	2,545	2,558	5,052
Al-4TiC	2,304	2,952	4,805
Al-4TiC-2Cu	3,199	3,255	8,945
Al-4TiC-4Cu	3,900	5,997	8,064

Tabella 3.12 Porosità Media

### 3.3.4. *Analisi della dimensione media dei grani*

L'analisi della dimensione media dei grani è stata condotta per confermare, attraverso il riscontro di dati numerici, le osservazioni relative all'orientazione dei grani, in relazione al grado di pressatura, già evidenziate durante l'analisi dei campioni al microscopio ottico.

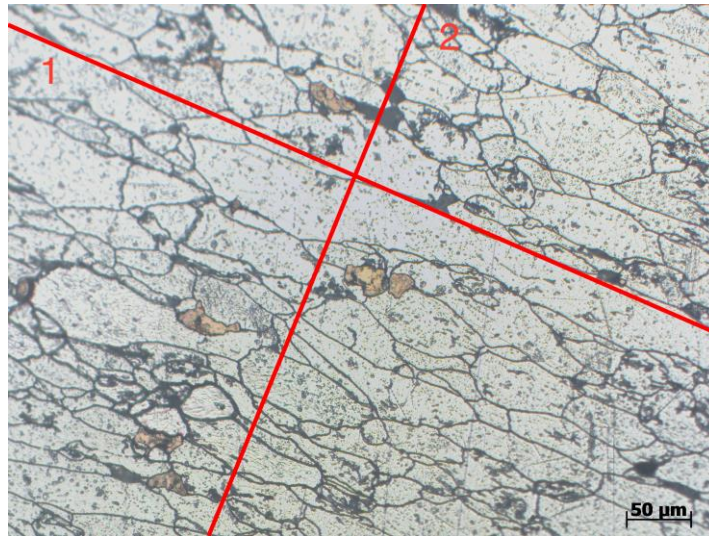
Le foto dei campioni, relative alla parte attaccata chimicamente, sono state analizzate tramite il software di analisi d'immagine ImageJ (lo stesso utilizzato per l'analisi della porosità). Utilizzando un'apposita funzione, sono state tracciate due linee su ciascuna immagine. Una linea è stata tracciata lungo la direzione preferenziale di orientazione (nel caso ve ne sia una riscontrabile), indicata come DIREZIONE 1 ed un'altra linea è stata tracciata perpendicolarmente alla prima indicata come DIREZIONE 2.

Successivamente, sono stati conteggiati i grani intersecati da ciascuna linea ed è stata calcolata la dimensione media dei grani.

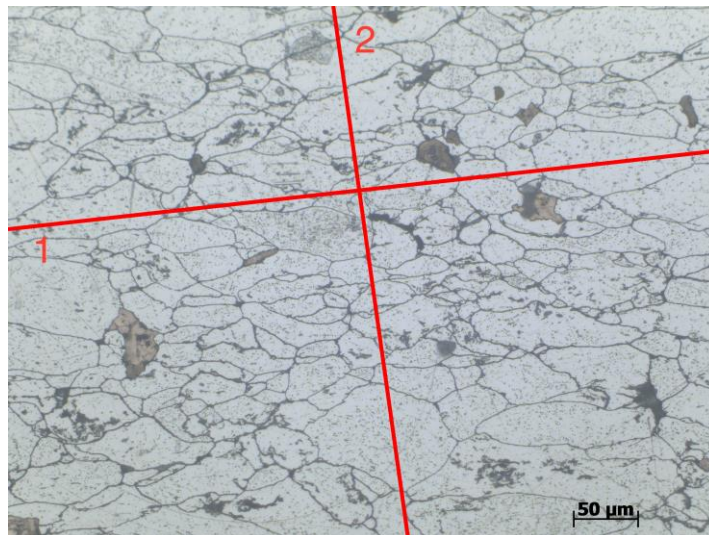
$$\text{Dimensione media } (\mu\text{m}) = \frac{\text{Lunghezza segmento } (\mu\text{m})}{\text{Numero di grani}}$$

Le immagini analizzate sono riportate di seguito, suddivise per campione, e i dati ottenuti sono stati riportati in tabella (Tab. 3.13).

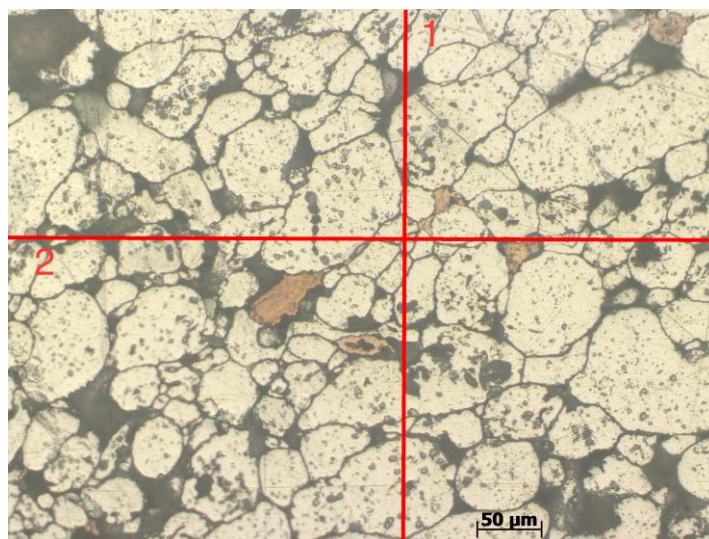
- Al-2Cu



“1”



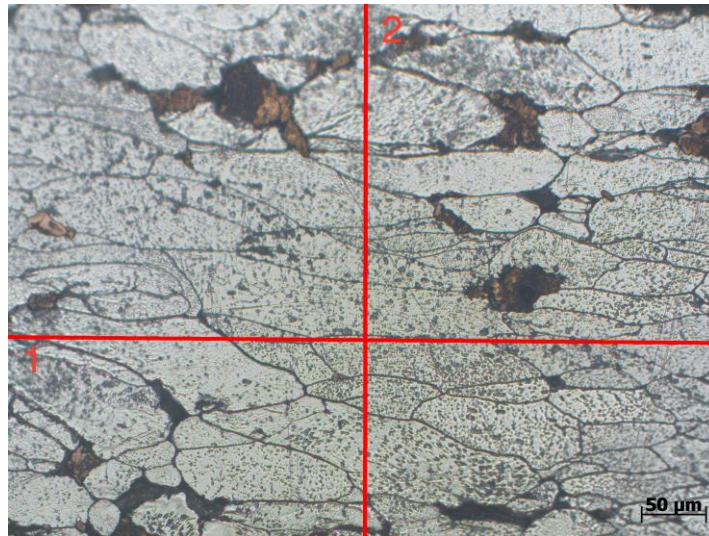
“4”



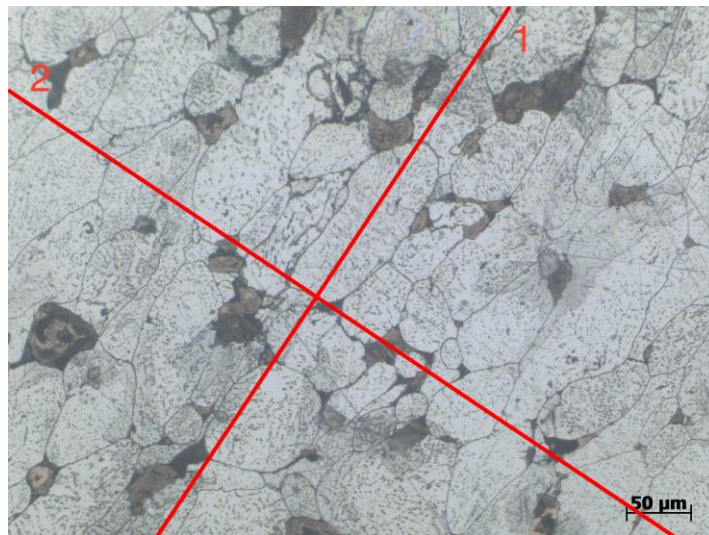
“7”

Figura 3.31 Al-2Cu dimensione media grani

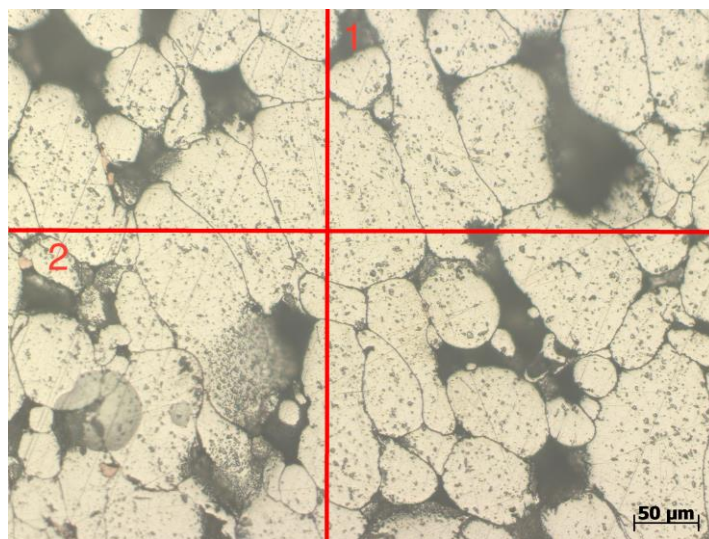
- Al-4Cu



“1”



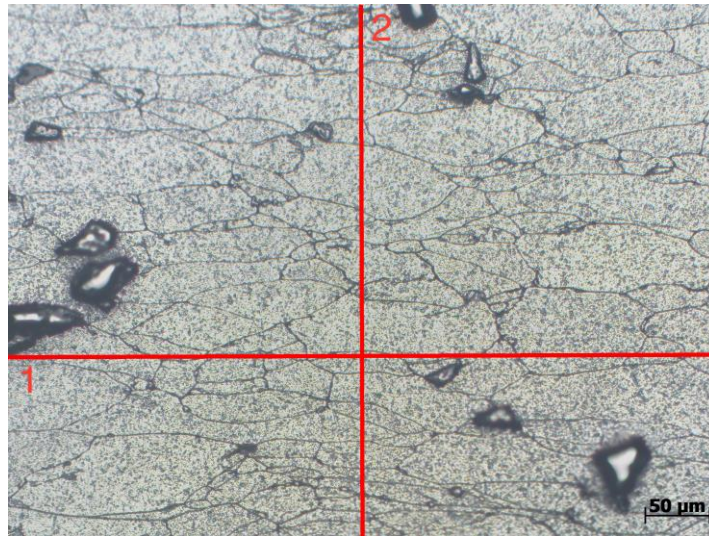
“4”



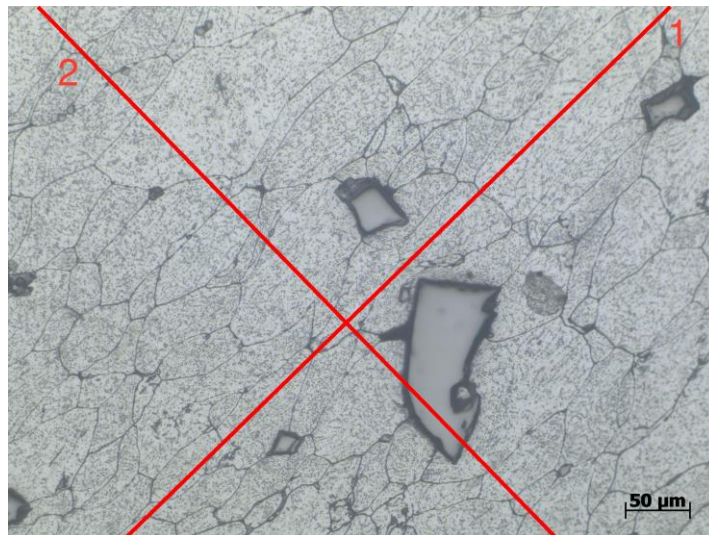
“7”

Figura 3.32 Al-4Cu dimensione media grani

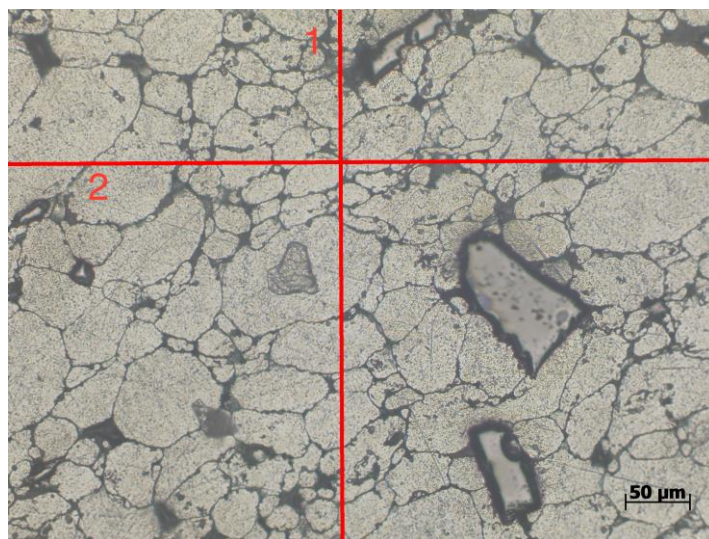
- Al-4TiC



“1”



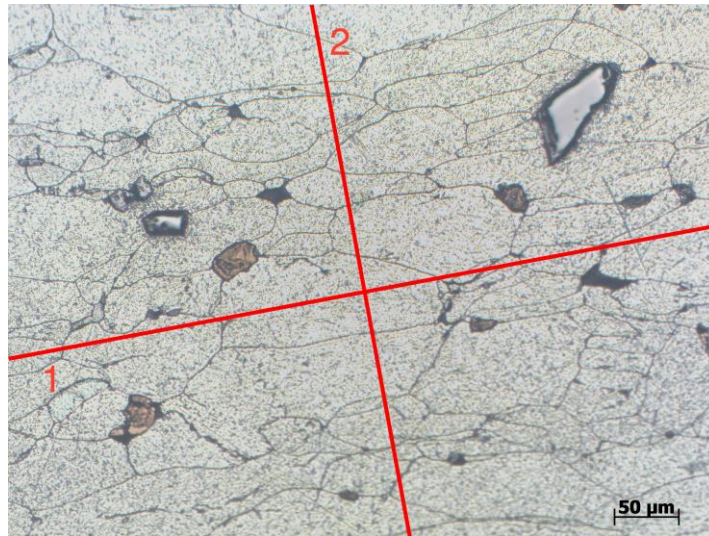
“4”



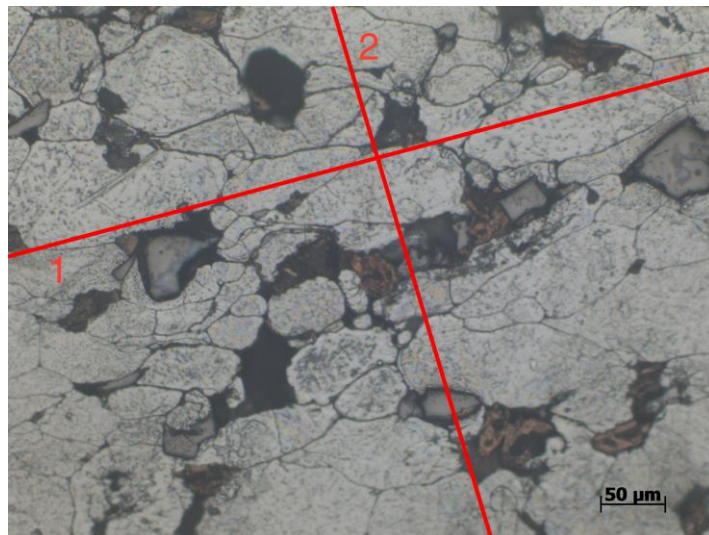
“7”

Figura 3.33 Al-4TiC dimensione media grani

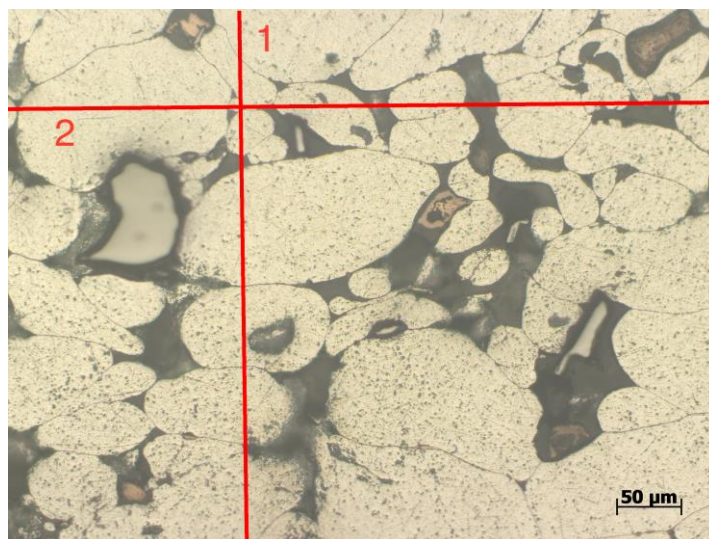
- Al-4TiC-2Cu



“1”



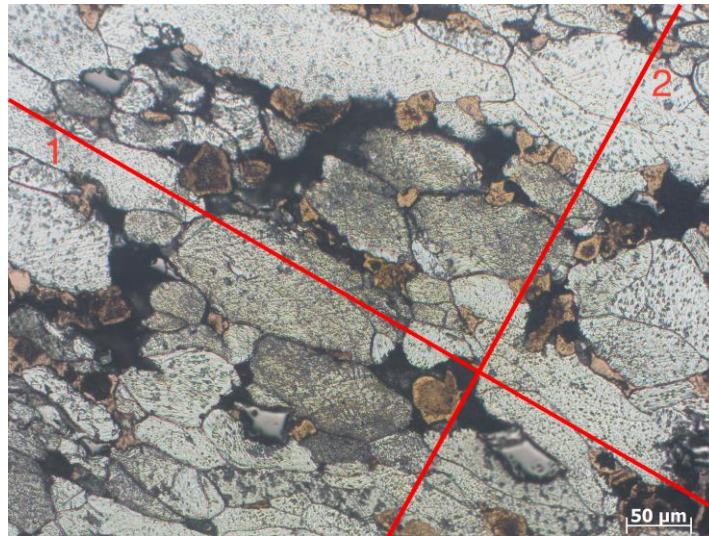
“4”



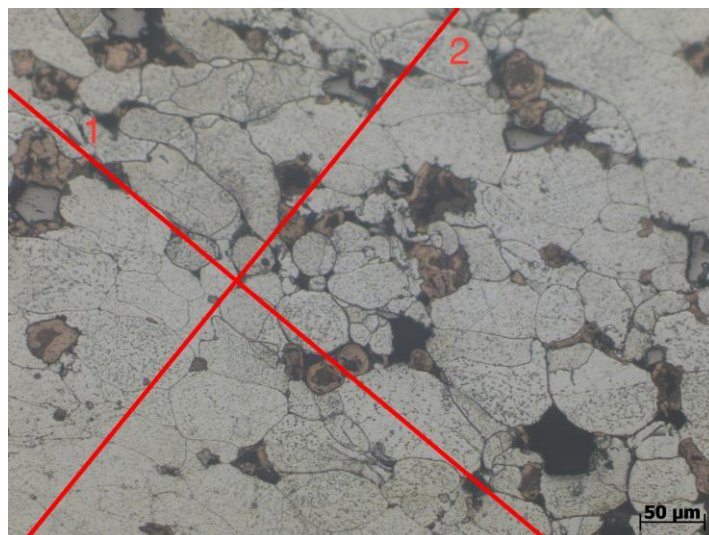
“7”

Figura 3.34 Al-4TiC-2Cu dimensione media grani

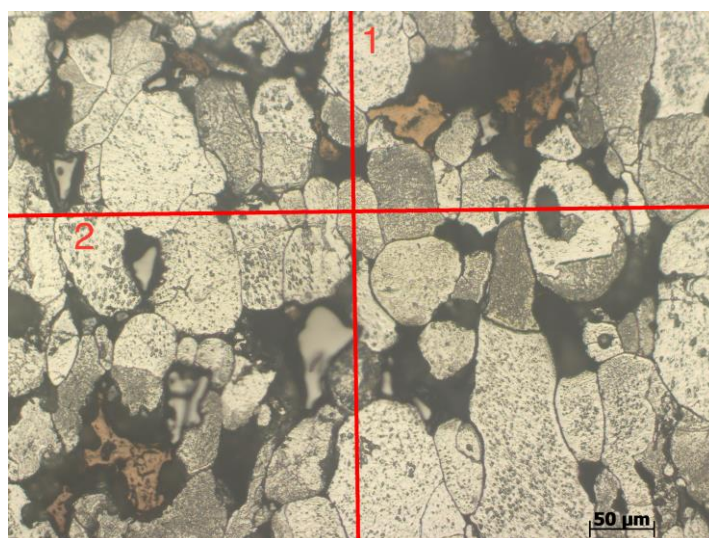
- Al-4TiC-4Cu



“1”



“4”



“7”

Figura 3.35 Al-4TiC-4Cu dimensione media grani

Campione	Grado di deformazione	Direzione 1 ( $\mu\text{m}$ )	N° di grani	Dimensione media ( $\mu\text{m}$ )
Al-2Cu	"1" Fully Deformed	601,612	6	100,269
	"4" Partially Deformed	554,205	10	55,421
	"7" NO Deformation	413,151	12	34,429
Al-4Cu	"1" Fully Deformed	550,881	5	110,176
	"4" Partially Deformed	496,540	7	70,934
	"7" NO Deformation	413,794	7	59,113
Al-4TiC	"1" Fully Deformed	550,865	10	55,087
	"4" Partially Deformed	592,101	11	53,827
	"7" NO Deformation	413,151	13	31,781
Al-4TiC-2Cu	"1" Fully Deformed	560,703	6	93,451
	"4" Partially Deformed	571,078	7	81,583
	"7" NO Deformation	412,541	8	51,568
Al-4TiC-4Cu	"1" Fully Deformed	636,622	6	106,104
	"4" Partially Deformed	546,200	10	54,620
	"7" NO Deformation	402,834	7	57,548

Campione	Grado di deformazione	Direzione 2 ( $\mu\text{m}$ )	N° di grani	Dimensione media ( $\mu\text{m}$ )
Al-2Cu	"1" Fully Deformed	446,037	20	22,302
	"4" Partially Deformed	417,865	18	23,215
	"7" NO Deformation	551,728	16	34,483
Al-4Cu	"1" Fully Deformed	413,794	15	27,586
	"4" Partially Deformed	626,370	19	32,967
	"7" NO Deformation	551,079	9	61,231
Al-4TiC	"1" Fully Deformed	413,149	20	20,657
	"4" Partially Deformed	577,460	19	30,393
	"7" NO Deformation	551,734	16	34,483
Al-4TiC-2Cu	"1" Fully Deformed	420,132	16	26,258
	"4" Partially Deformed	431,208	12	35,934
	"7" NO Deformation	551,748	11	50,159
Al-4TiC-4Cu	"1" Fully Deformed	471,372	13	36,259
	"4" Partially Deformed	531,749	14	37,982
	"7" NO Deformation	618,770	11	56,252

Tabella 3.13 Analisi della dimensione media dei grani

Analizzando i dati riportati nelle tabelle si evidenziano due andamenti della dimensione media dei grani molto significativi. La prima cosa che si nota è il numero di grani che intersecano la retta in Direzione 1 che è decisamente inferiore (grani grandi) rispetto a quelli che intersecano la retta lungo la Direzione 2 (grani piccoli).

La dimensione media dei grani lungo la Direzione 1, infatti, diminuisce al diminuire del grado di deformazione mentre, lungo la Direzione 2, aumenta al diminuire del grado di deformazione. Questi dati confermano, come osservato al microscopio ottico, la presenza di una direzione preferenziale di orientazione dei grani, in funzione del grado di deformazione.

Ad ulteriore conferma di questo, dai dati contenuti nelle tabelle si nota anche che in tutti i campioni “7” non deformati, la dimensione media dei grani (evidenziata in verde) è uguale in entrambe le direzioni. Nei campioni “7” infatti si osservano grani di forma circolare e privi di un’orientazione preferenziale.

### 3.3.5. *Analisi al SEM*

Per completezza d'indagine i campioni “verdi” sono stati osservati anche al microscopio elettronico a scansione e, di seguito, si riportano le foto più significative, relative ai campioni contenenti entrambi gli elementi alliganti.

- CAMPIONI “1” FULLY DEFORMED –

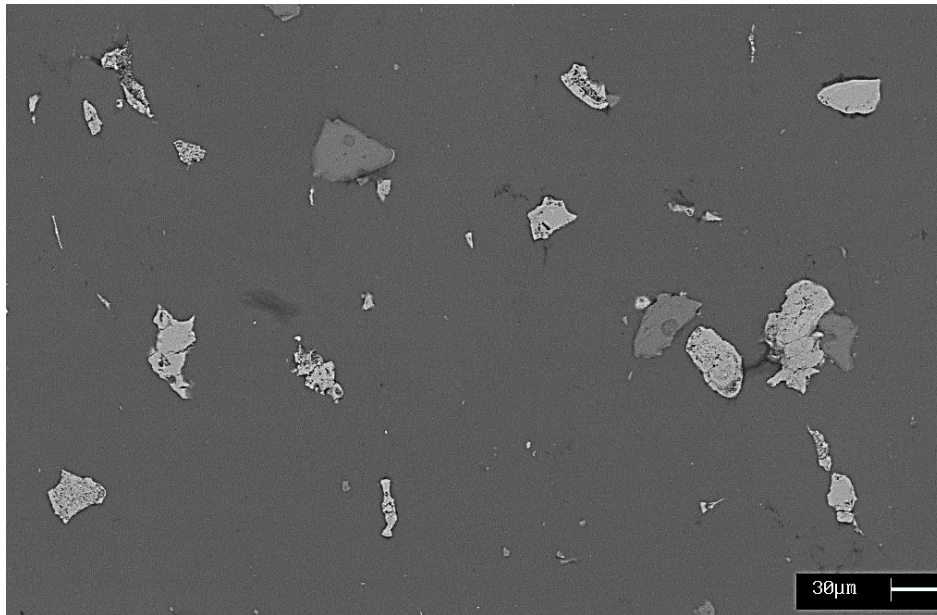


Figura 3.36 Al-4TiC-2Cu (200X)

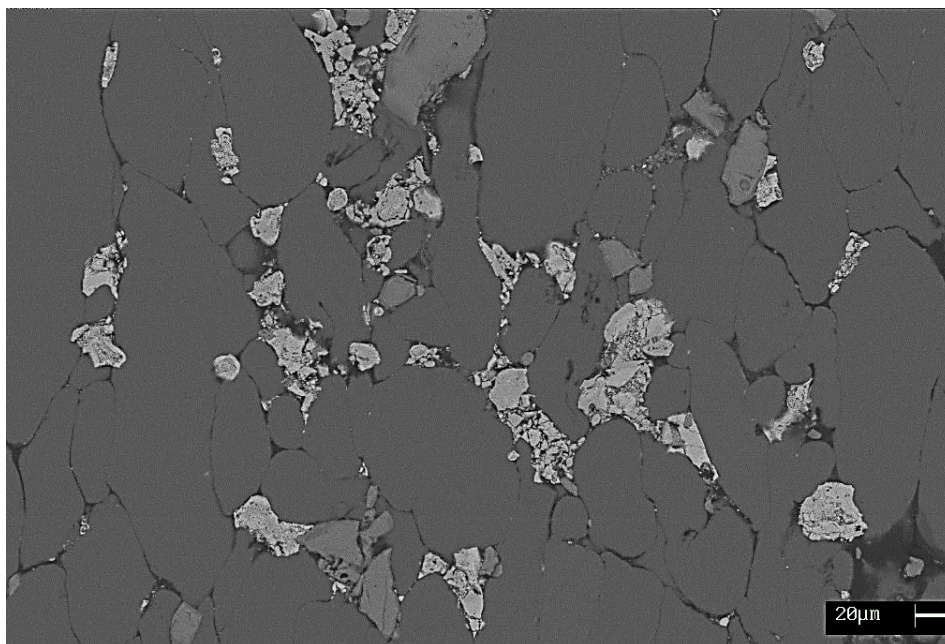


Figura 3.37 Al-4TiC-4Cu (200X)

- CAMPIONI "4" PARTIALLY DEFORMED -

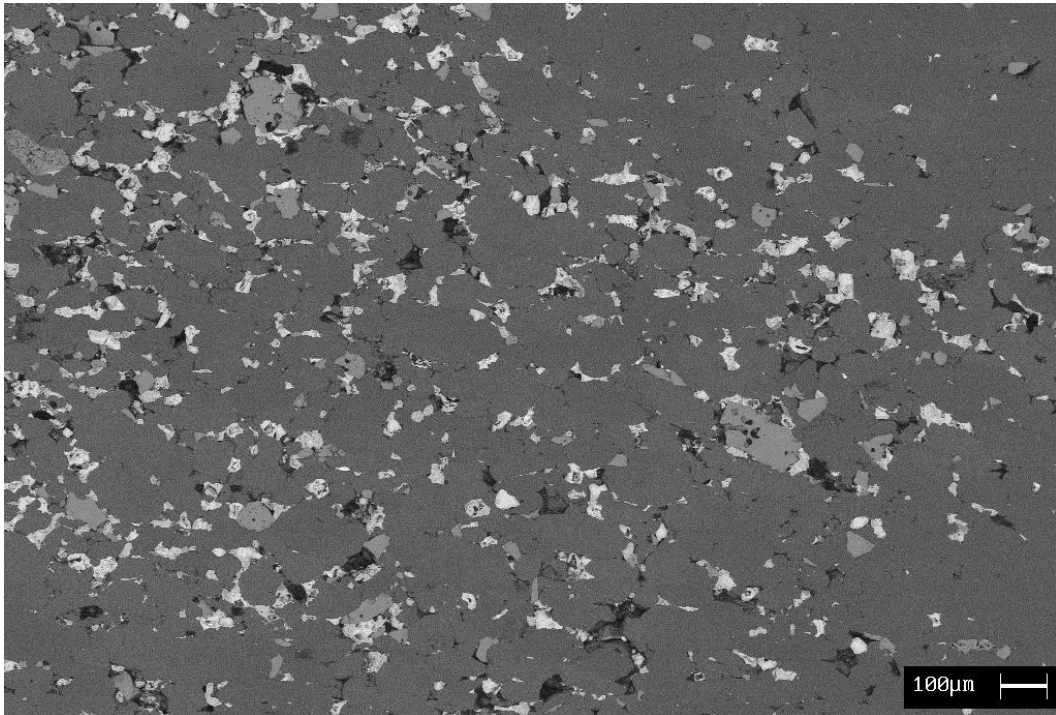


Figura 3.38 Al-4TiC-2Cu (50X)

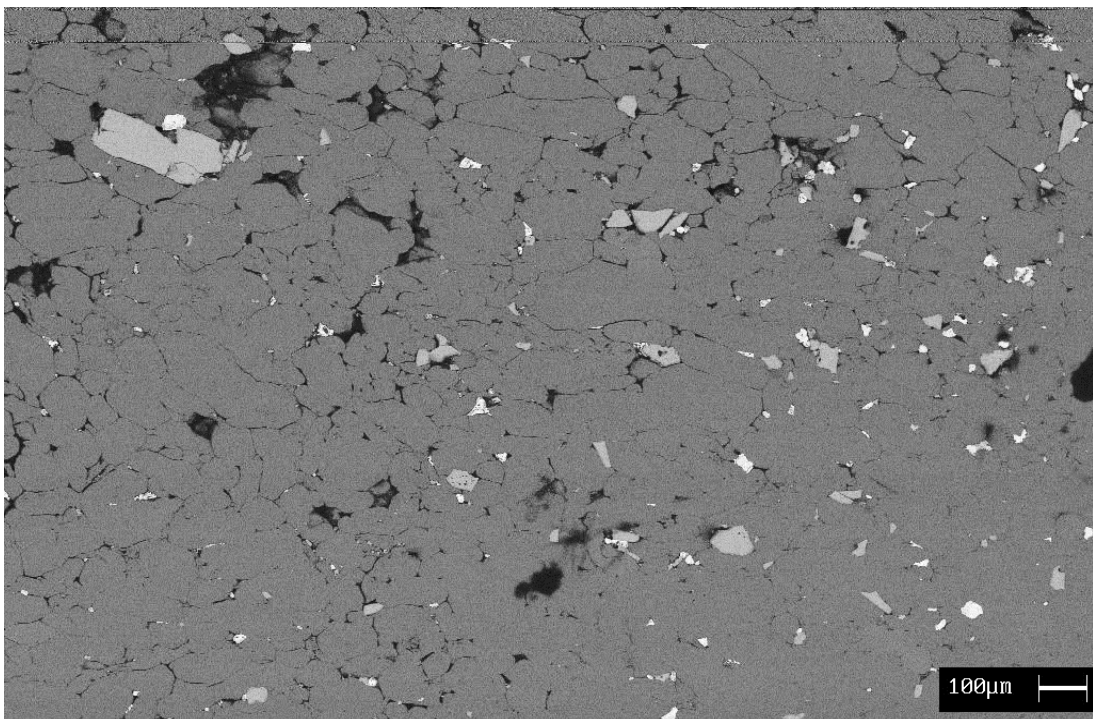


Figura 3.39 Al-4TiC-4Cu (50X)

- CAMPIONI "7" NO DEFORMATION -

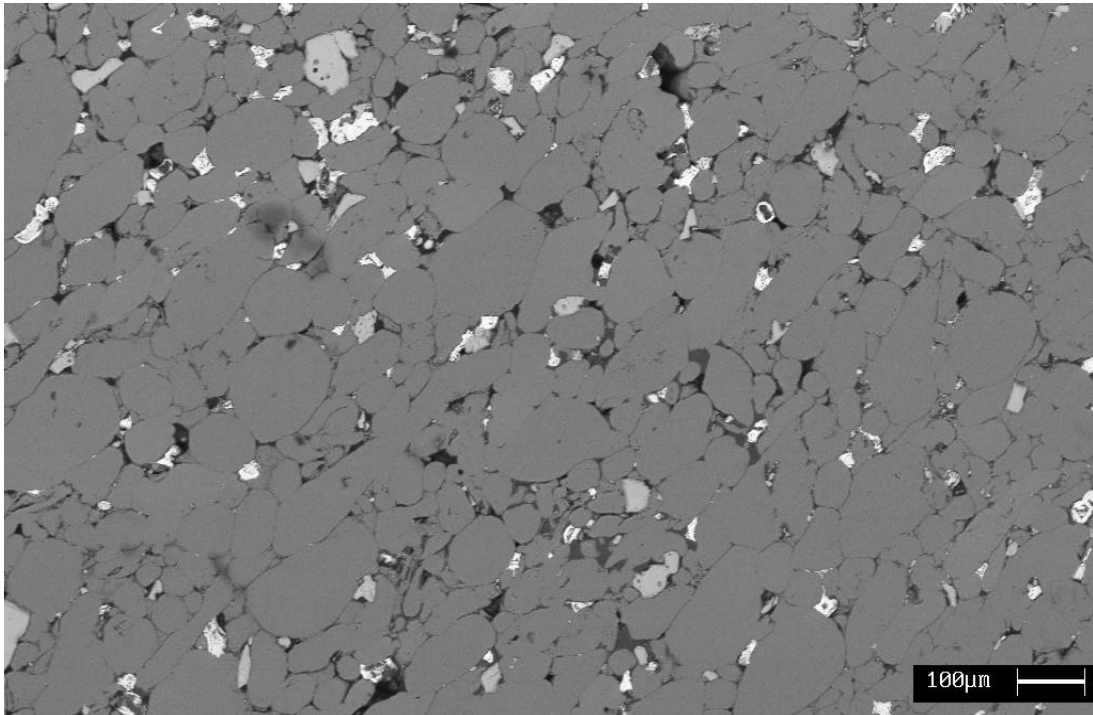


Figura 3.40 Al-4TiC-2Cu (70X)

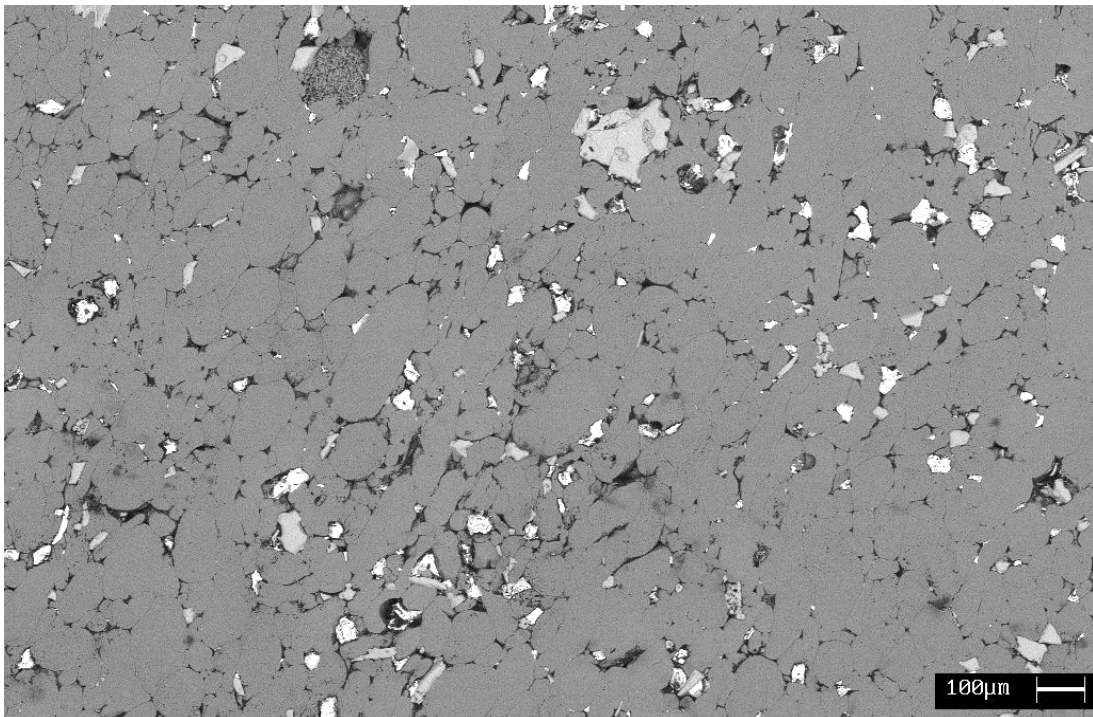


Figura 3.41 Al-4TiC-4Cu (50X)

### 3.4. Analisi dei campioni Sinterizzati

L'analisi dei campioni sinterizzati rappresenta l'aspetto principale di questo progetto di tesi. I campioni sono stati sinterizzati ad una temperatura di 600 °C. La temperatura è stata fissata a questo valore poiché era necessario rimanere al di sotto della temperatura di fusione dell'Alluminio (660°C), dato che la matrice di questi compositi è costituita di Alluminio. Una volta fissata la temperatura, si sono decisi gli intervalli di tempo in cui i campioni dovevano rimanere all'interno del forno.

Come primo step la sinterizzazione è stata condotta per trenta minuti sia in un forno Fibex che in un forno Muffola. Successivamente, constatato che il forno Muffola dava i migliori risultati, sono stati sinterizzati altri due set di campioni in Muffola per intervalli di tempo di 60 minuti e 120 minuti.

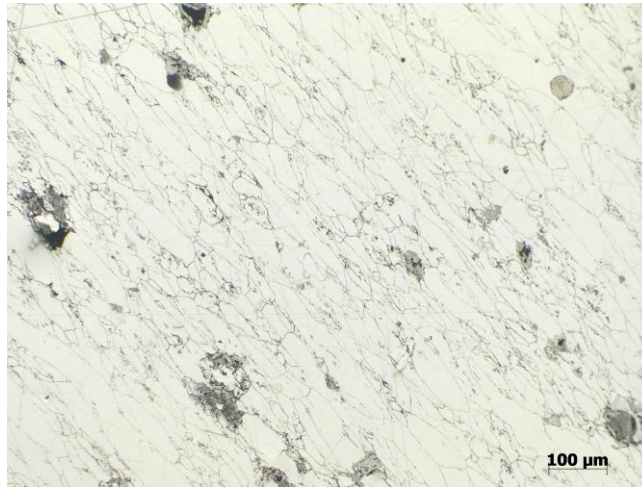
#### 3.4.1. *Analisi al microscopio ottico*

Anche per i campioni sinterizzati si è partiti da un'analisi al microscopio ottico a bassi ingrandimenti (100X e 200X). Come si può vedere dalle immagini seguenti questa analisi non è particolarmente significativa, a causa dei brevi tempi di sinterizzazione, e lo confermano le foto che appaiono molto simili a quelle dei campioni "verdi".

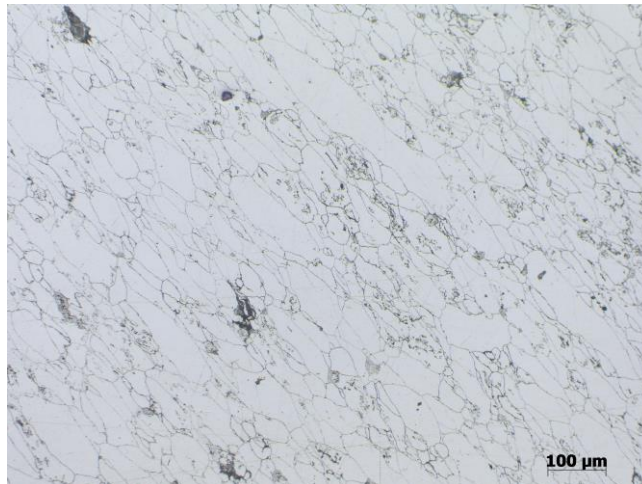
Per completezza d'indagine si riporta, comunque, una foto per ogni campione.

-SINTERIZZAZIONE FIBEX 30 MINUTI-

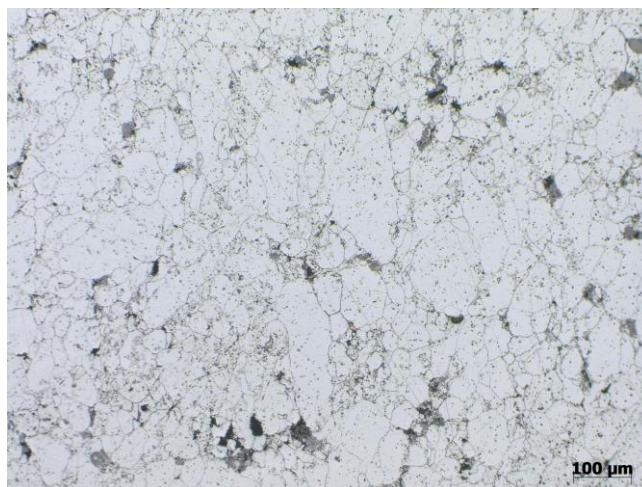
- Al-2Cu



“1”



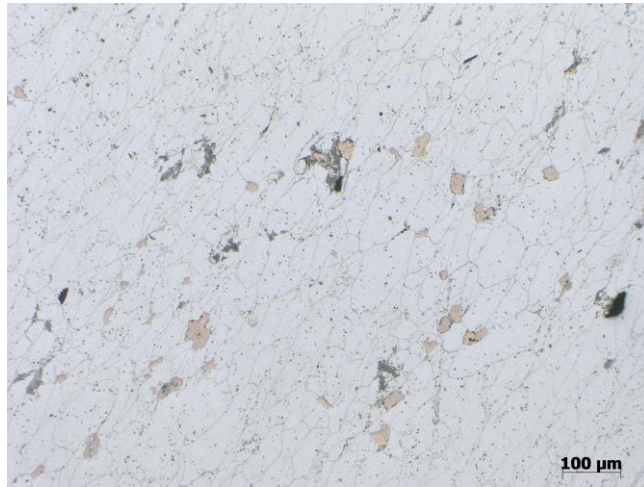
“4”



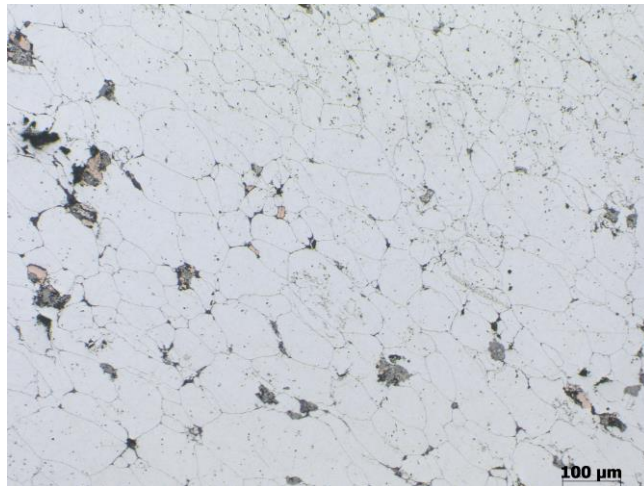
“7”

Figura 3.42 Al-2Cu Fibex 30 min. (100X) OTTICO

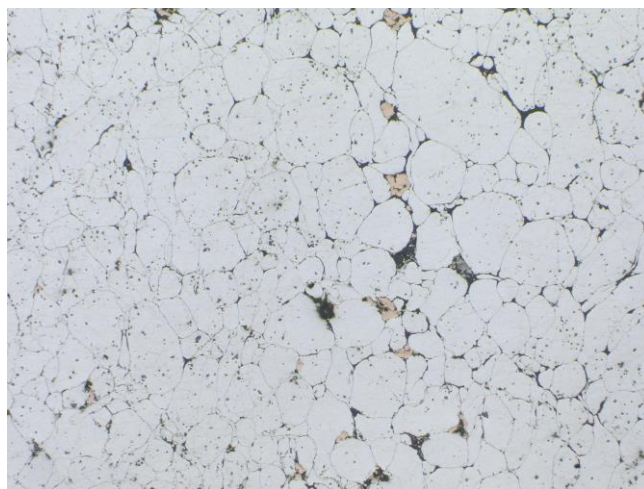
- Al-4Cu



“1”



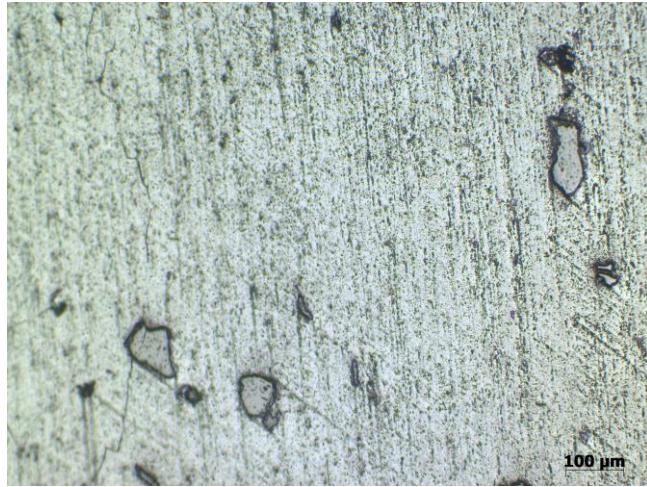
“4”



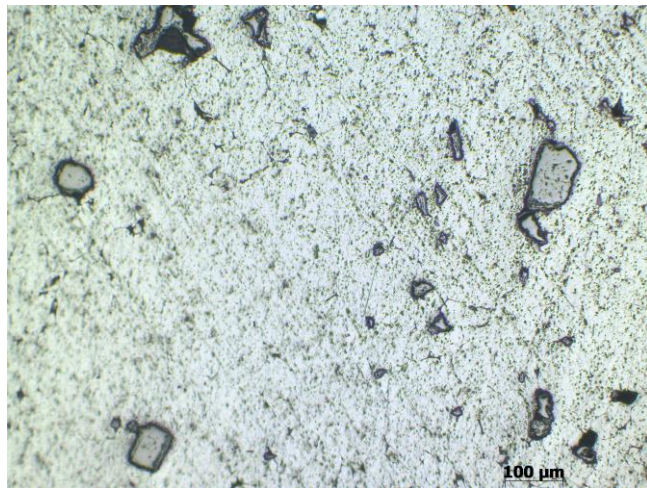
“7”

Figura 3.43 Al-4Cu Fibex 30 min. (100X) OTTICO

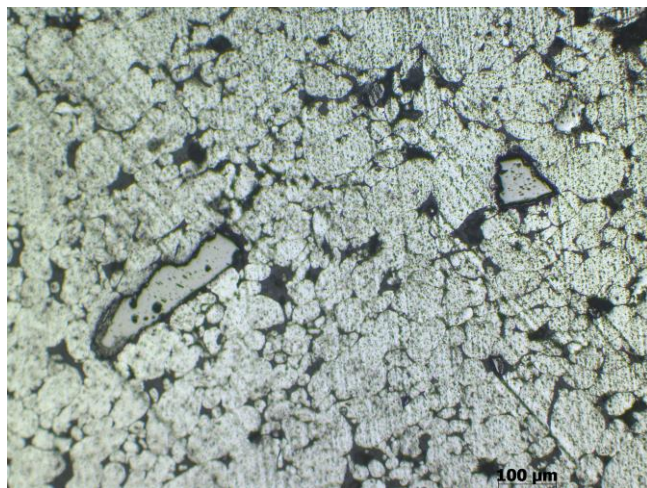
- Al-4TiC



“1”



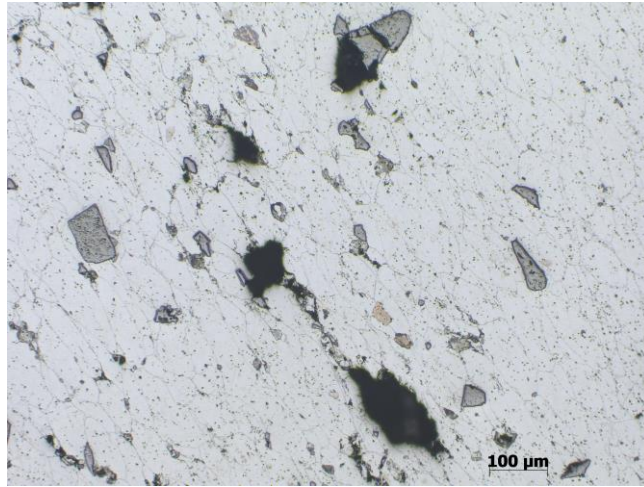
“4”



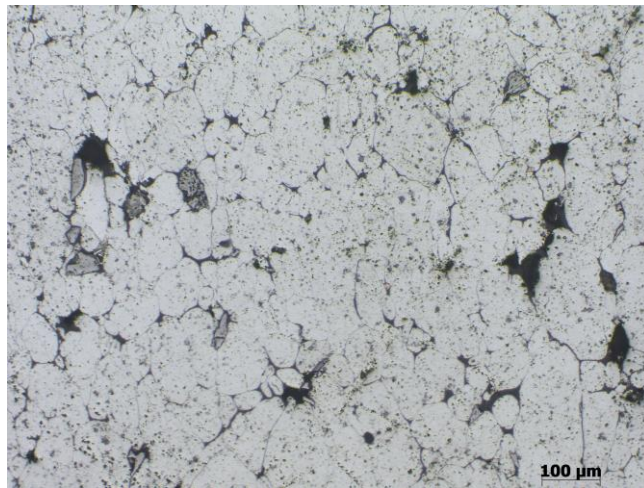
“7”

Figura 3.44 Al-4TiC Fibex 30 min. (100X) OTTICO

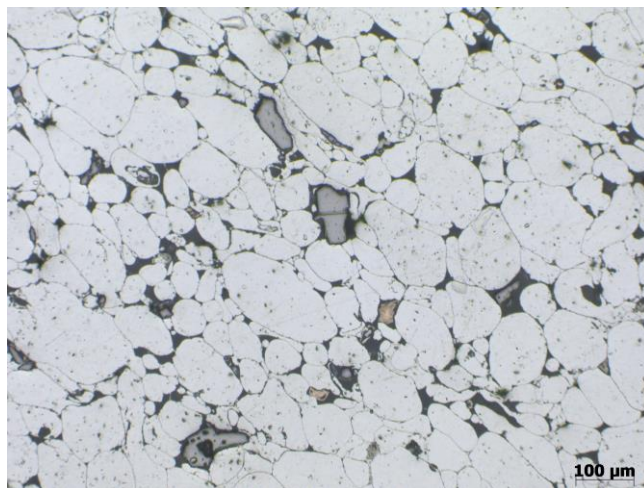
- Al-4TiC-2Cu



“1”



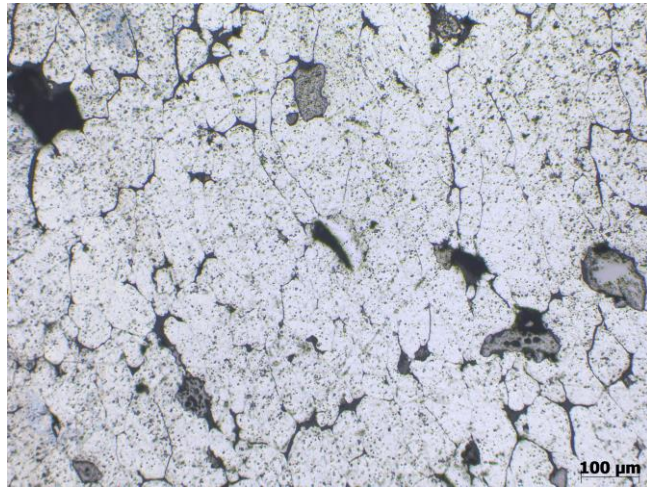
“4”



“7”

Figura 3.45 Al-4TiC-2Cu Fibex 30 min. (100X) OTTICO

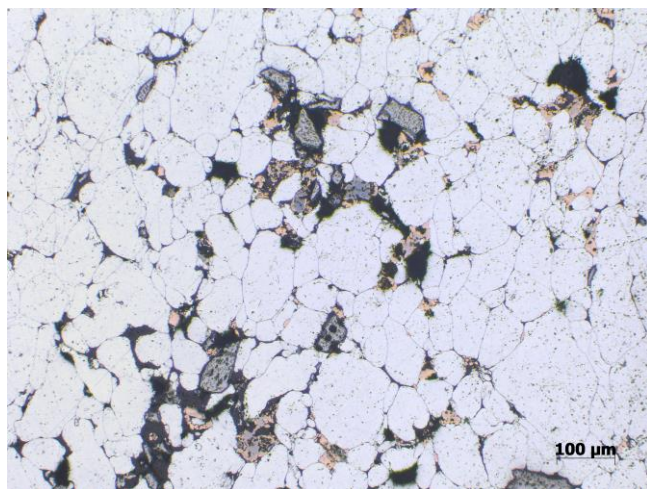
- Al-4TiC-4Cu



“1”



“4”

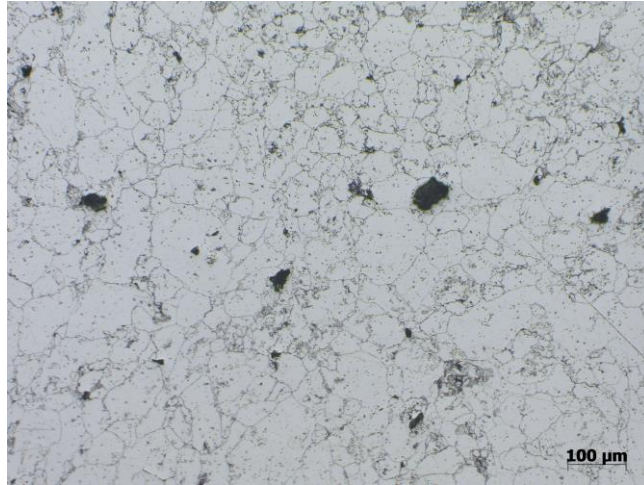


“7”

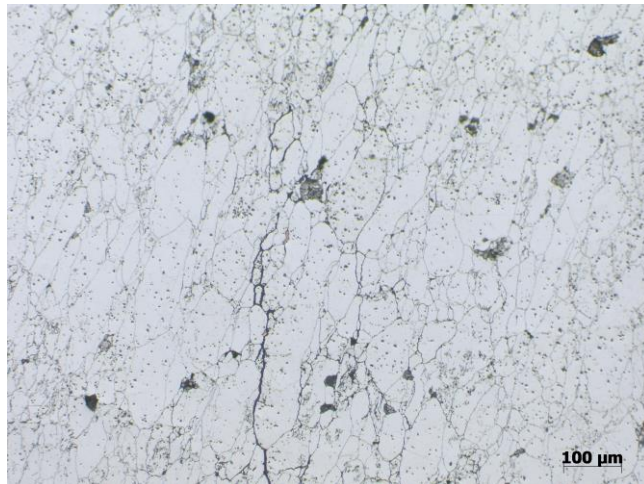
Figura 3.46 Al-4TiC-4Cu Fibex 30 min. (100X) OTTICO

-SINTERIZZAZIONE MUFFOLA 30 MINUTI-

- Al-2Cu



“1”



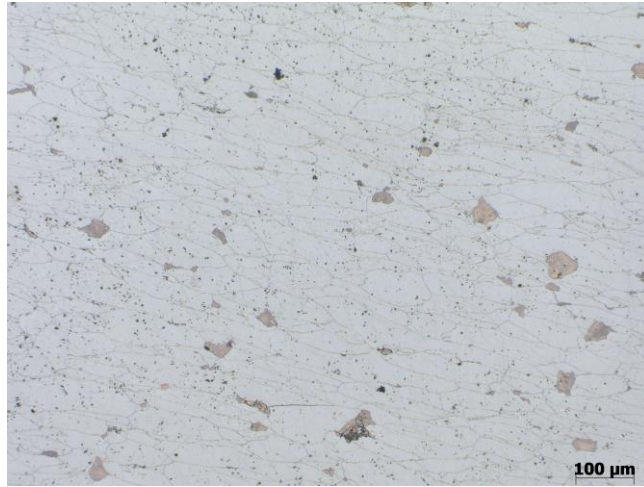
“4”



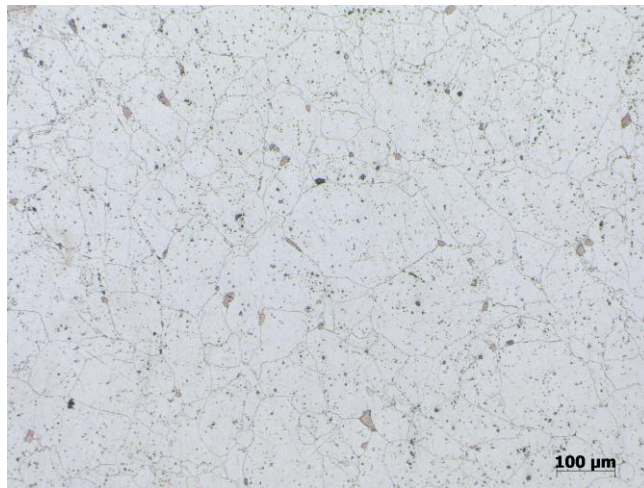
“7”

Figura 3.47 Al-2Cu Muffola 30 min. (100X) OTTICO

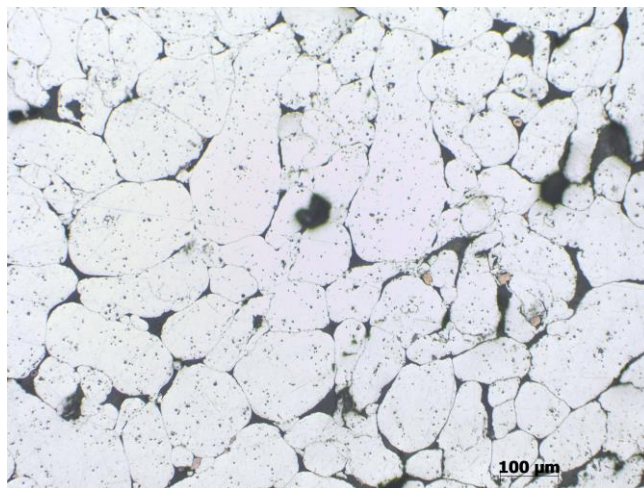
- Al-4Cu



“1”



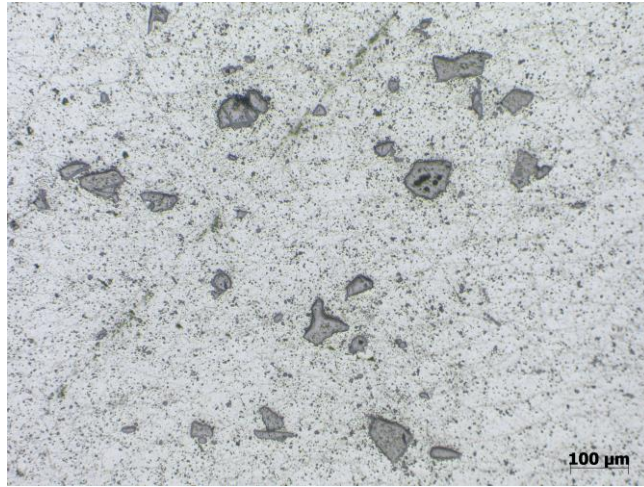
“4”



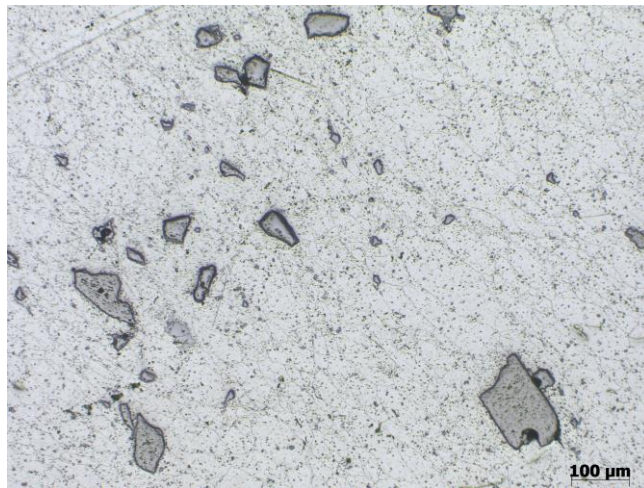
“7”

Figura 3.48 Al-4Cu Muffola 30 min. (100X) OTTICO

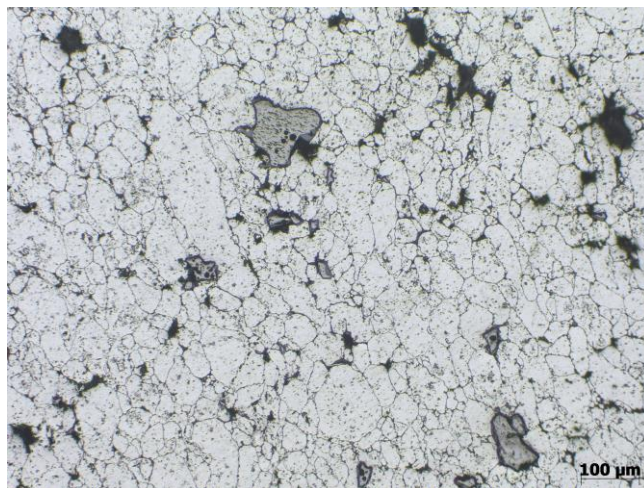
- Al-4TiC



“1”



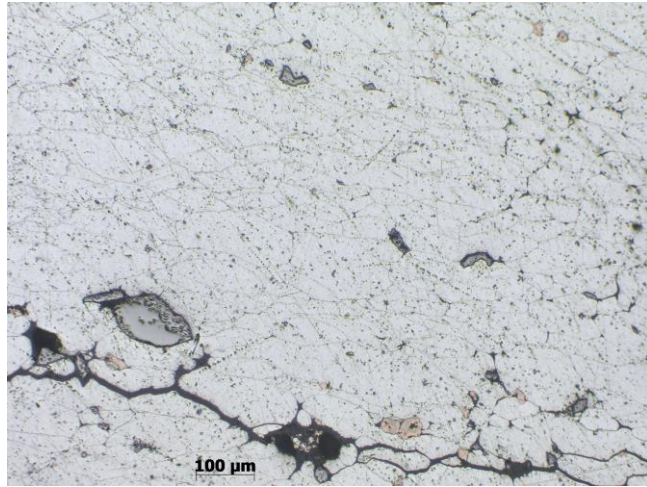
“4”



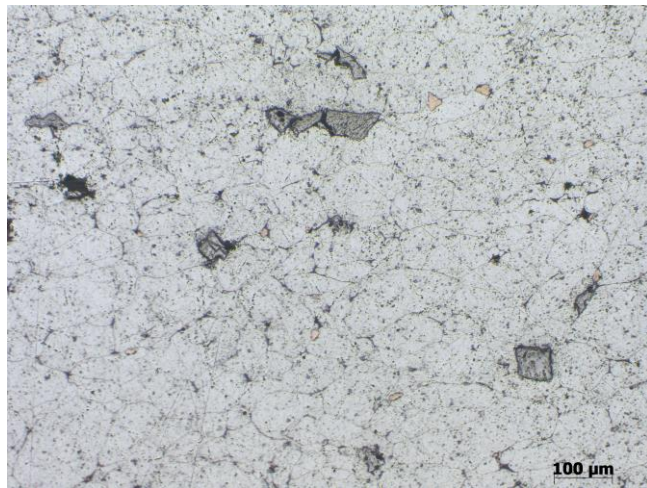
“7”

Figura 3.49 Al-4TiC Muffola 30 min. (100X) OTTICO

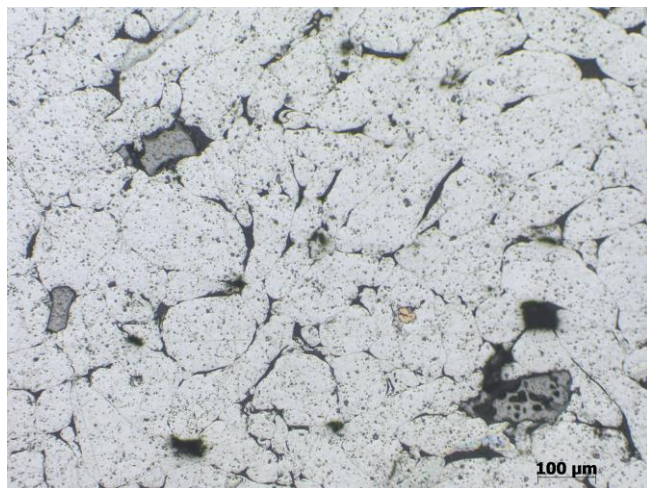
- Al-4TiC-2Cu



“1”



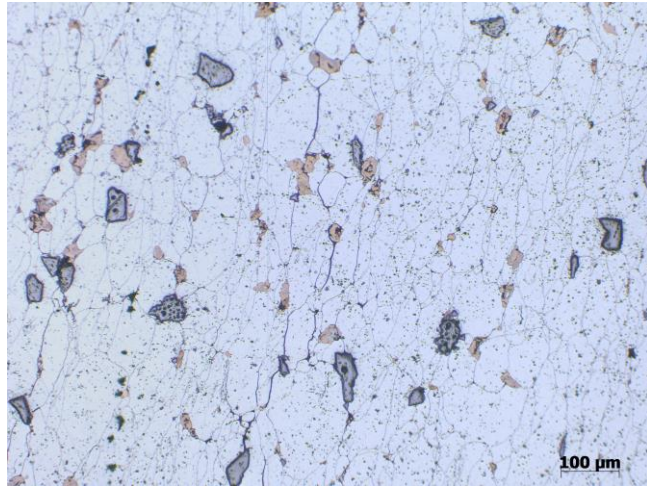
“4”



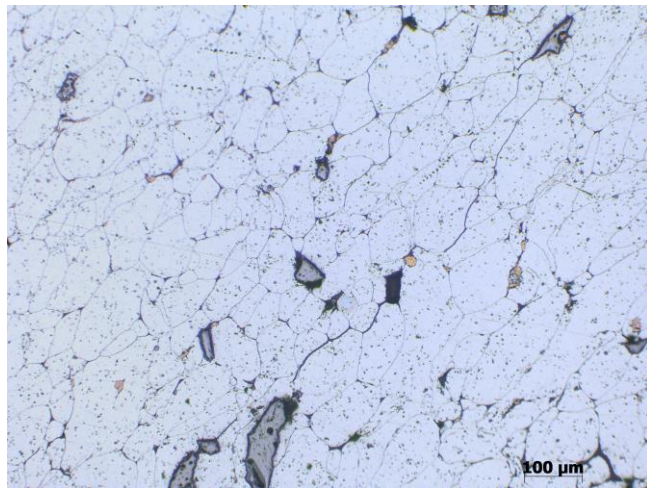
“7”

Figura 3.50 Al-4TiC-2Cu Muffola 30 min. (100X) OTTICO

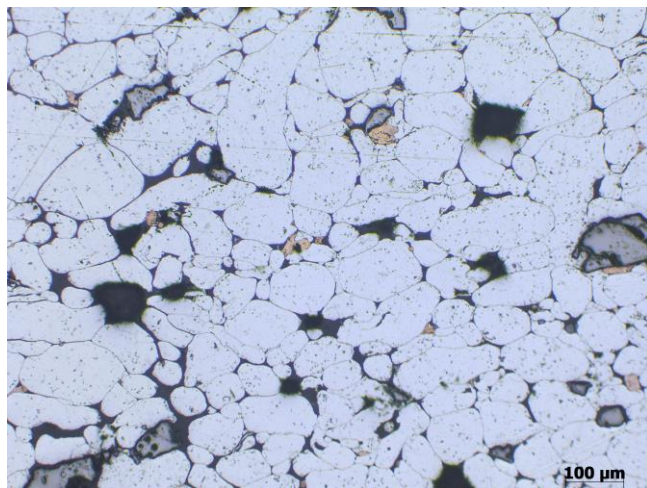
- Al-4TiC-4Cu



“1”



“4”

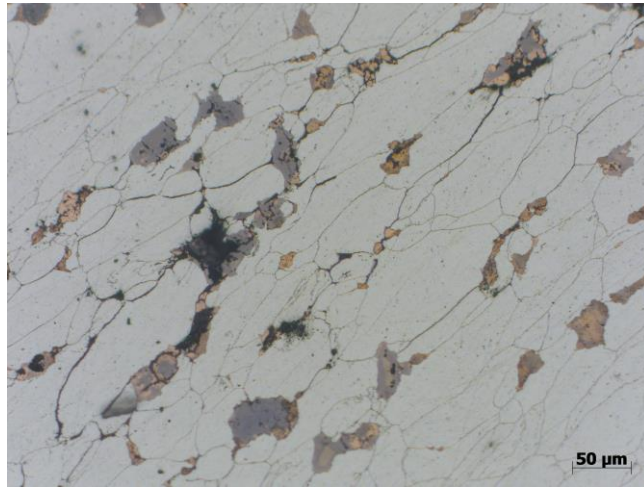


“7”

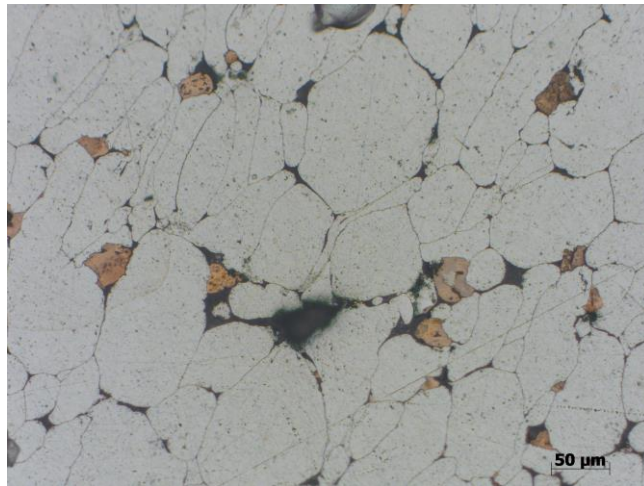
Figura 3.51 Al-4TiC-4Cu Muffola 30 min. (100X) OTTICO

-SINTERIZZAZIONE MUFFOLA 60 MINUTI-

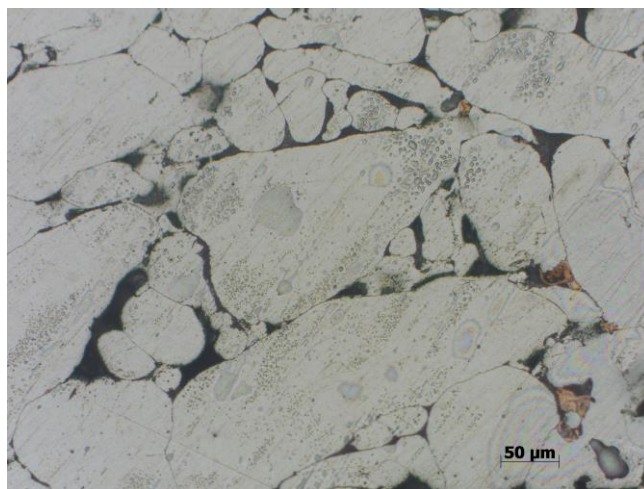
- Al-4Cu



“1”



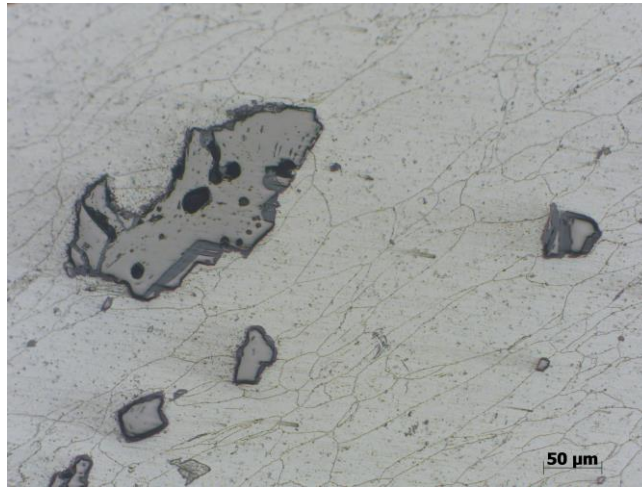
“4”



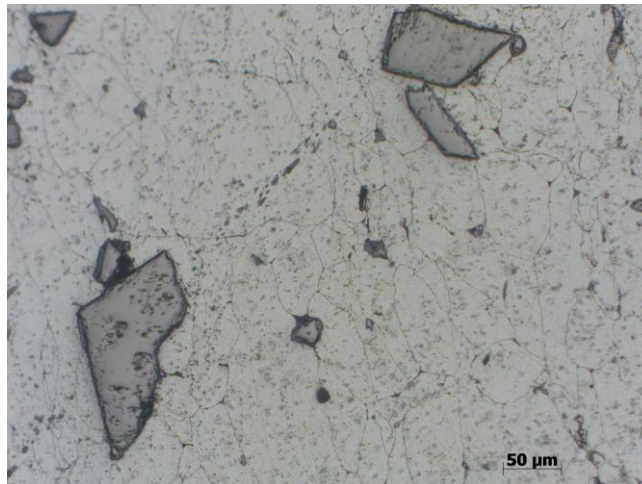
“7”

Figura 3.52 Al-4Cu Muffola 60 min. (200X) OTTICO

- Al-4TiC



“1”



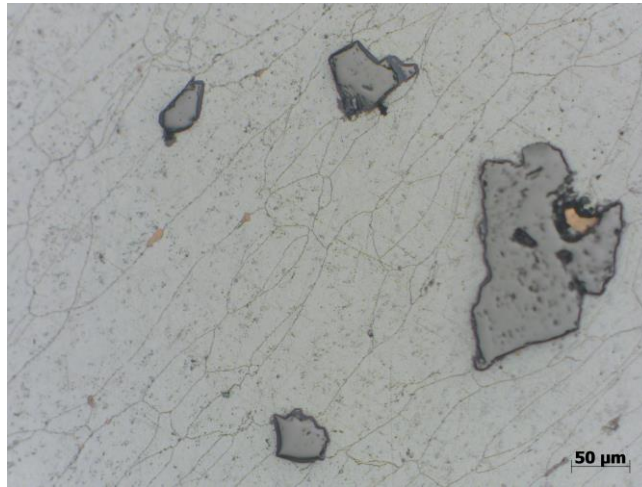
“4”



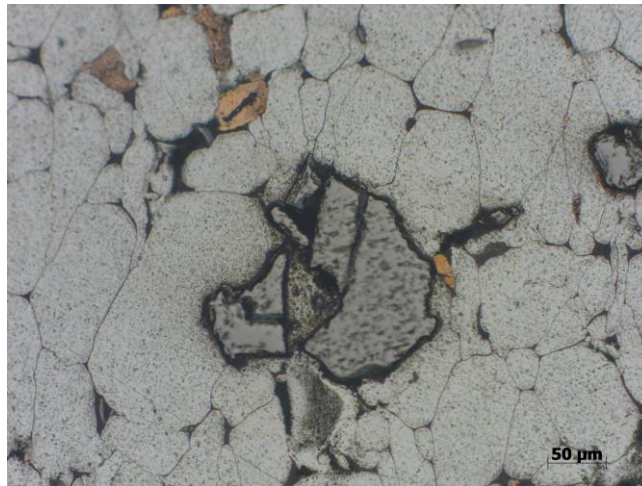
“7”

Figura 3.53 Al-4TiC Muffola 60 min. (200X) OTTICO

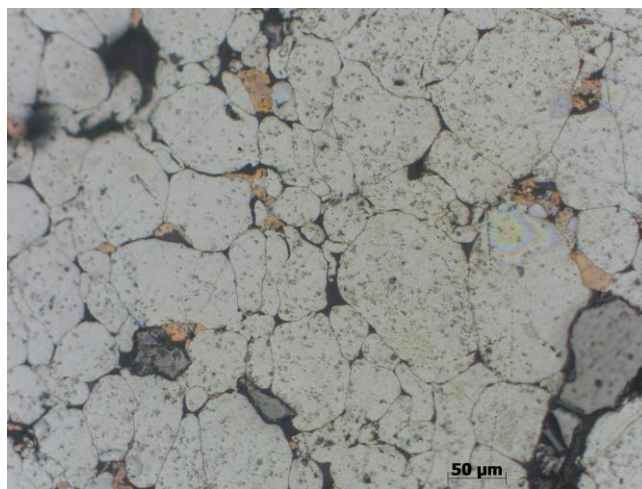
- Al-4TiC-4Cu



“1”



“4”

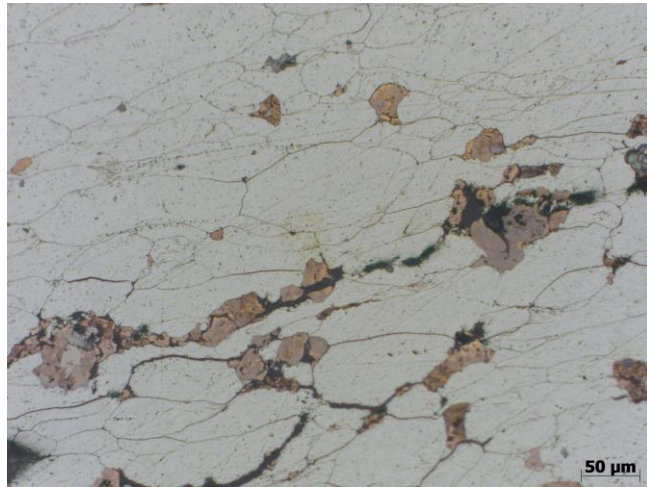


“7”

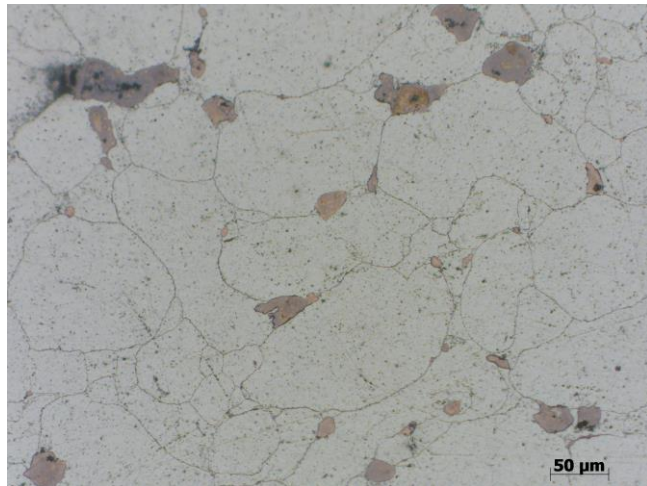
Figura 3.54 Al-4TiC-4Cu Muffola 60 min. (200X) OTTICO

-SINTERIZZAZIONE MUFFOLA 120 MINUTI-

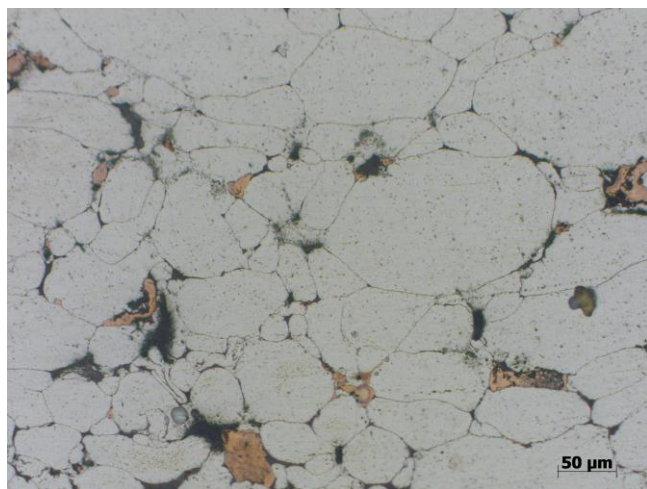
- Al-4Cu



“1”



“4”



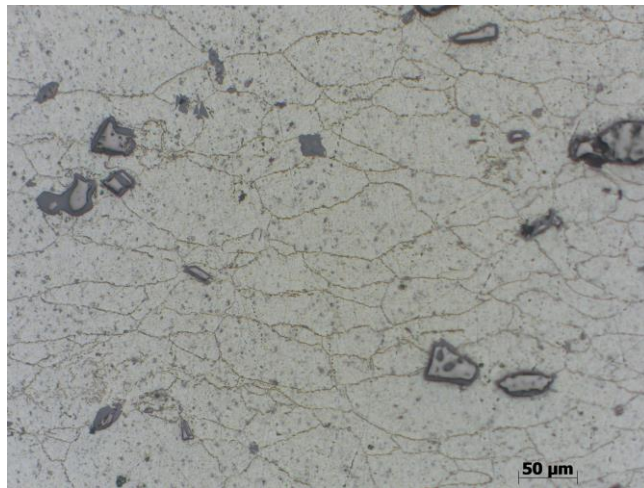
“7”

Figura 3.55 Al-4Cu Muffola 120 min. (200X) OTTICO

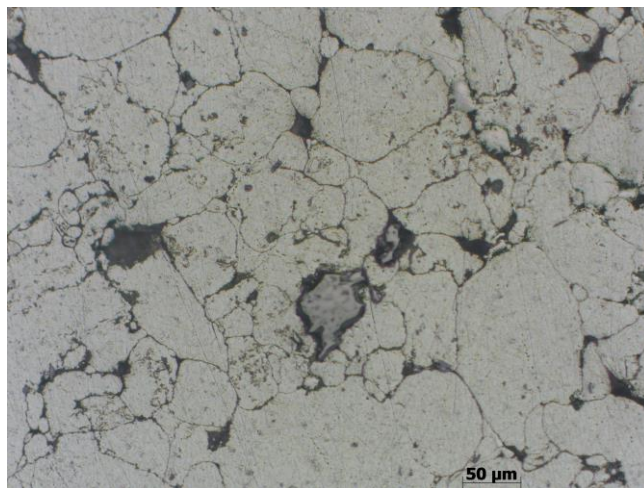
- Al-4TiC



“1”



“4”



“7”

Figura 3.56 Al-4TiC Muffola 120 min. (200X) OTTICO

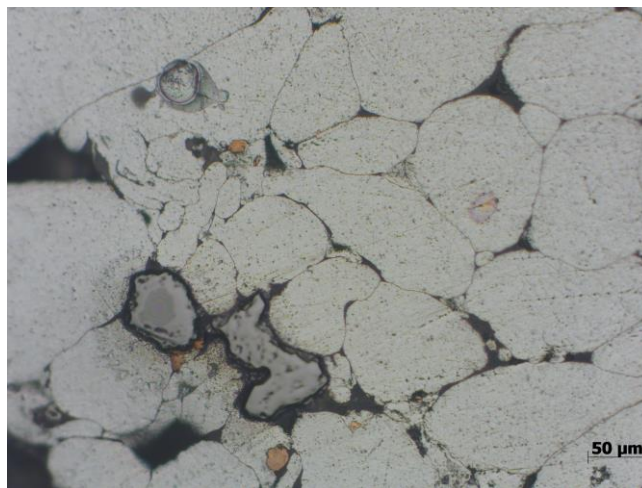
- Al-4TiC-4Cu



“1”



“4”



“7”

Figura 3.57 Al-4TiC-4Cu Muffola 120 min. (200X) OTTICO

### 3.4.2. *Analisi SEM ed Analisi EDS*

Così come l'analisi al microscopio ottico ha rappresentato il fulcro dello studio sui campioni verdi (porosità, dimensione media dei grani, ecc.), l'analisi al microscopio elettronico a scansione e la relativa analisi EDS, rappresenta la principale fonte di studio per i campioni sinterizzati.

In particolar modo, attraverso questa indagine, si è indagato sulla eventuale formazione di fasi intermetalliche all'interno dei vari campioni.

Gli intermetallici sono composti con una struttura cristallina formata dall'unione di due o più metalli che occupano, in modo periodicamente regolare, i punti di un reticolo. Questi sono anche detti fasi intermedie.

Essi sono caratterizzati da un reticolo cristallino diverso da quello dei metalli costituenti ed esistono allo stato solido in un'unica fase che, a sua volta, può formare soluzioni solide con i metalli costituenti. La formula con la quale sono rappresentati indica, quindi, il rapporto numerico medio in cui si trovano gli atomi dei metalli all'interno del reticolo cristallino. [8]

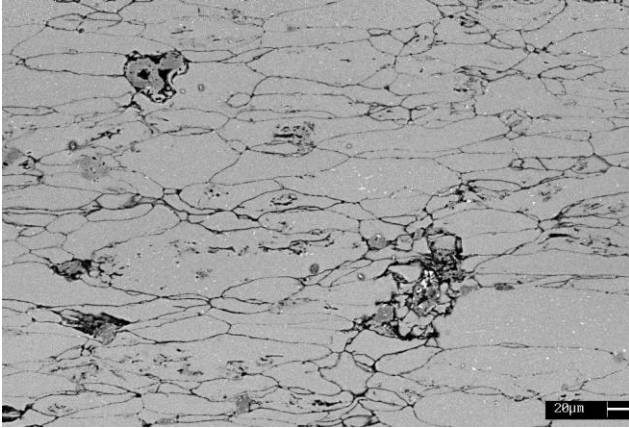
Lo studio si è focalizzato sull'individuazione dei diversi tipi di intermetallici formati nelle diverse condizioni di sinterizzazione e, successivamente, si è analizzato come la presenza dei diversi elementi alliganti all'interno dei vari campioni, potesse influenzare la formazione di intermetallici preferenziali.

Di seguito sono riportate le varie foto sia dei campioni sinterizzati in FIBEX (30 minuti), sia dei campioni sinterizzati in MUFFOLA (30, 60, 120 minuti).

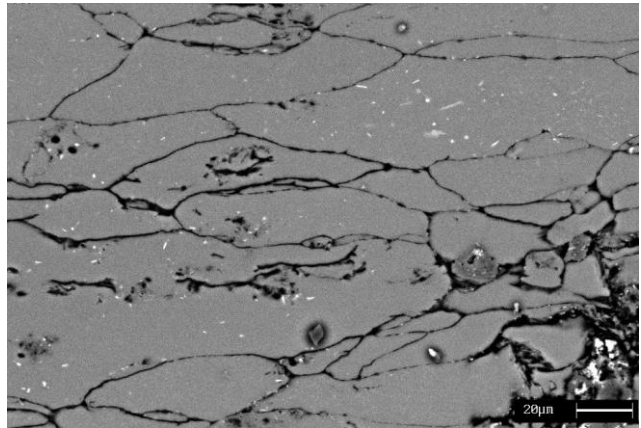
-SINTERIZZAZIONE FIBEX 30 MINUTI-

- Al-2Cu

600X

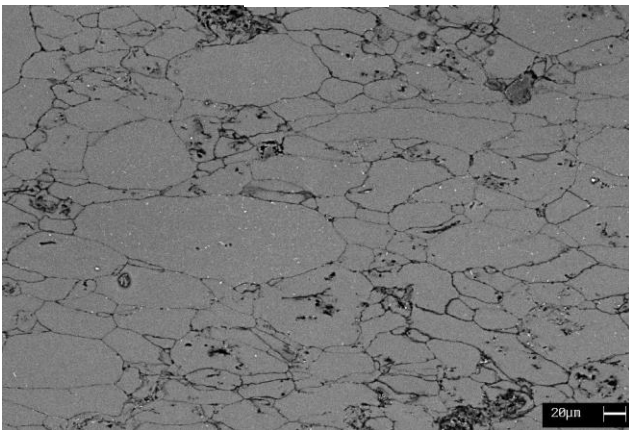


1500X

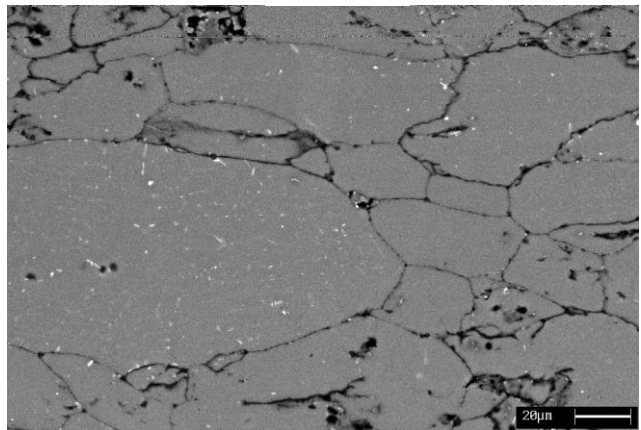


“1”

600X

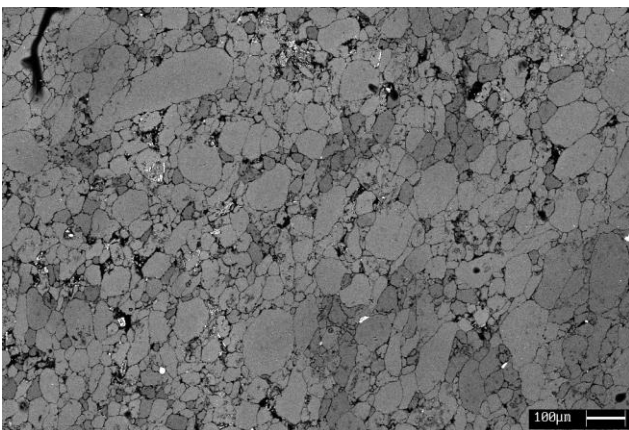


1500X

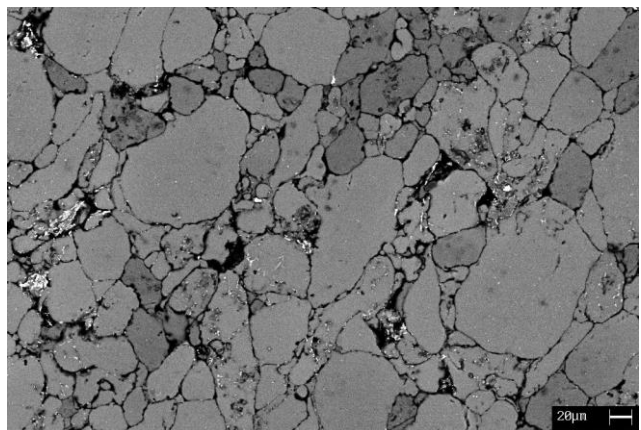


“4”

210X



600X

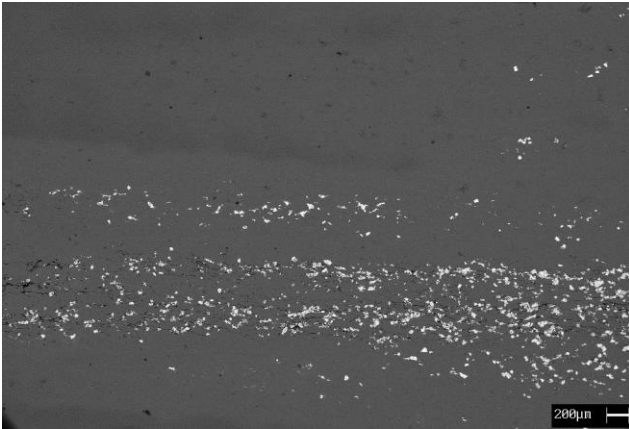


“7”

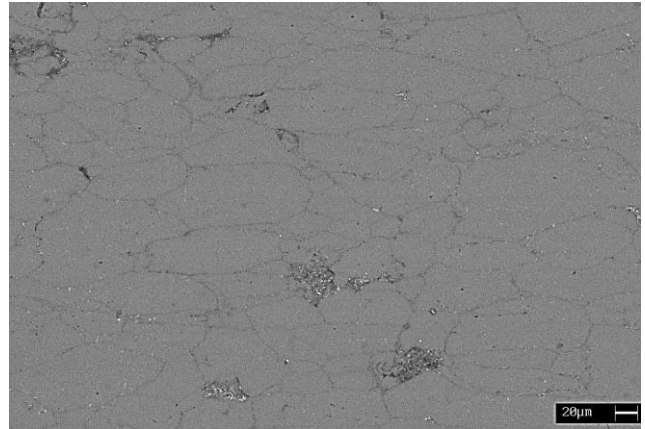
Figura 3.58 Al-2Cu Fibex 30 minuti SEM

- Al-4Cu

60X

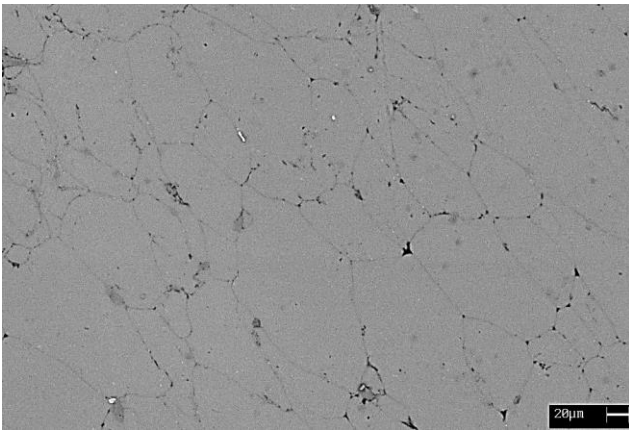


600X

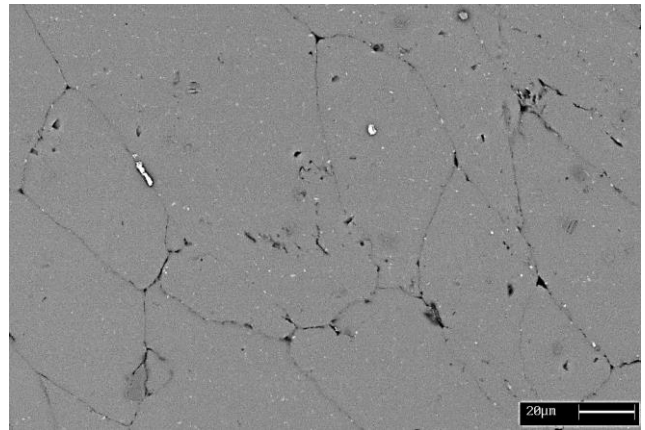


“1”

600X

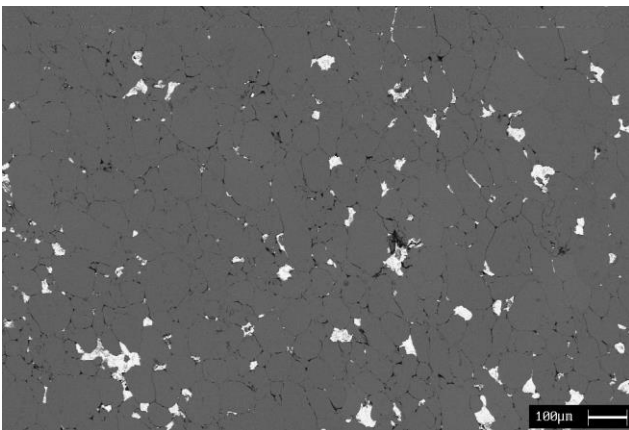


1500X

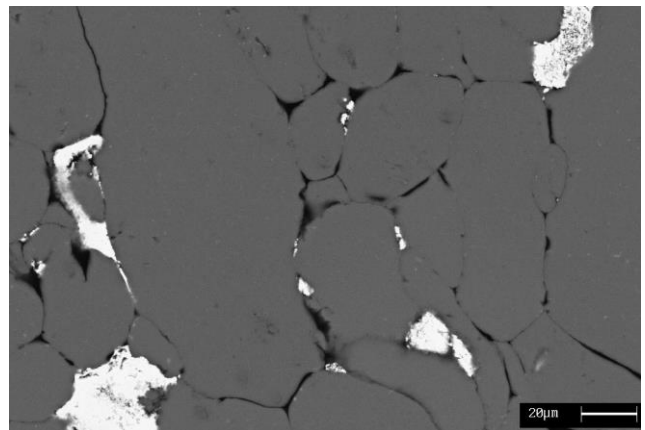


“4”

210X



1500X

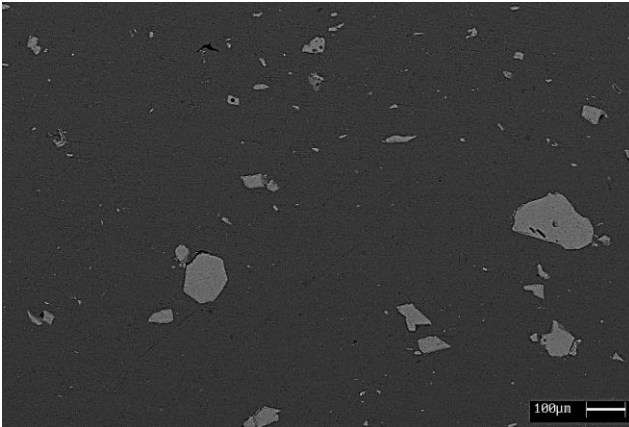


“7”

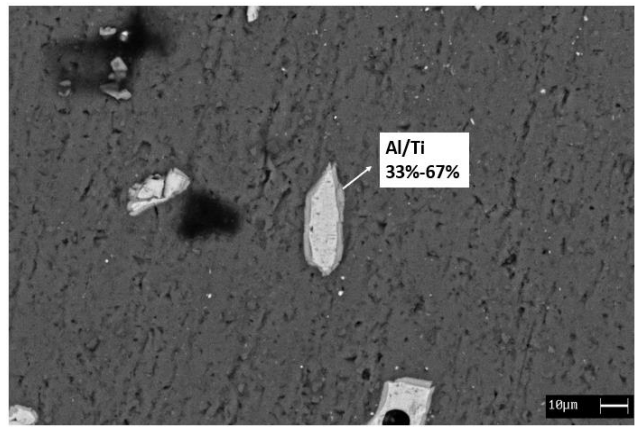
Figura 3.59 Al-4Cu Fibex 30 minuti SEM

- Al-4TiC

210X

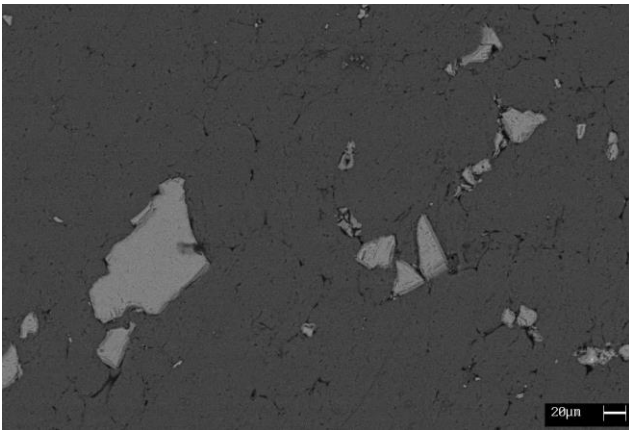


1500X

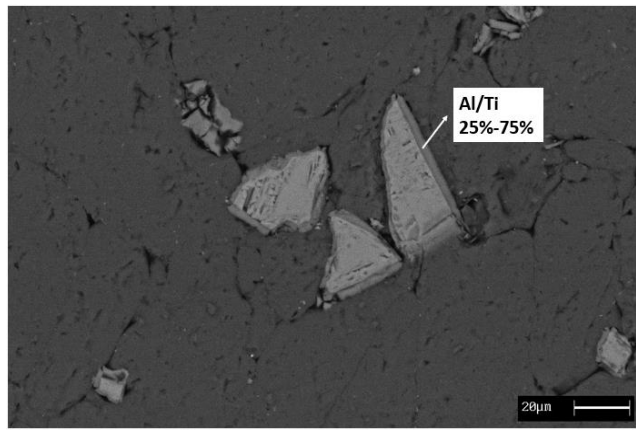


“1”

600X

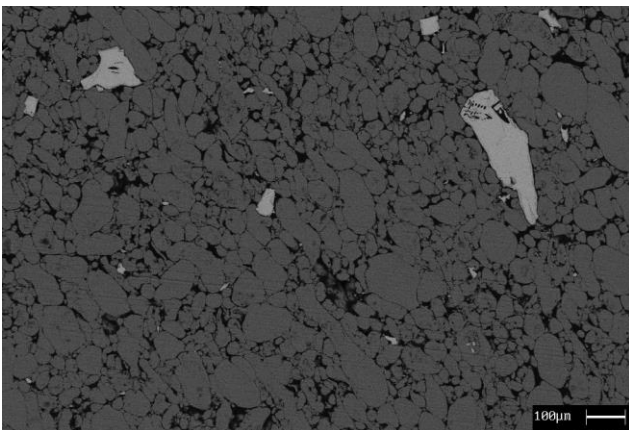


1500X

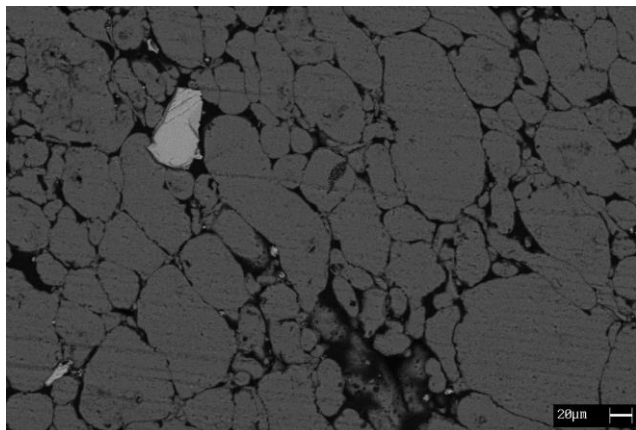


“4”

210X



600X

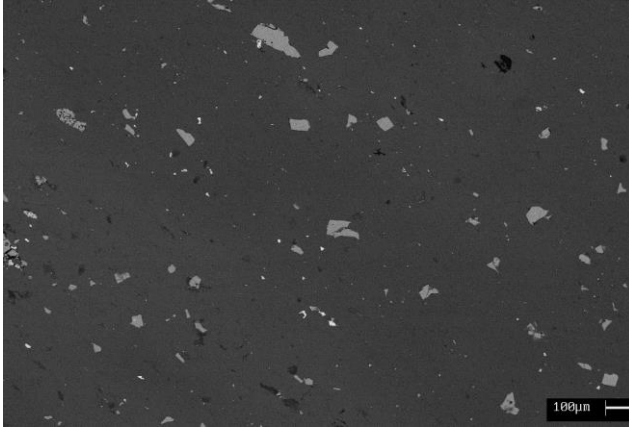


“7”

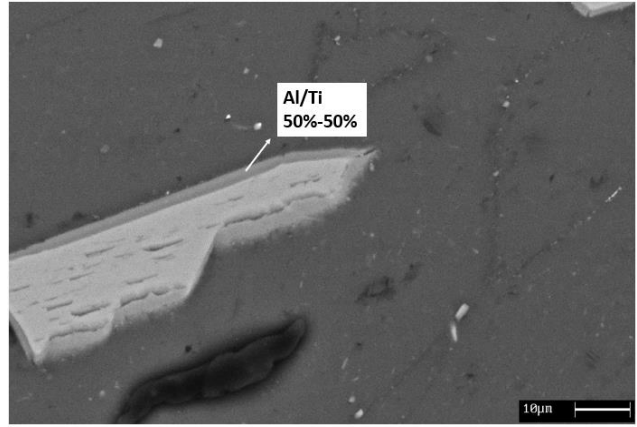
Figura 3.60 Al-4TiC Fibex 30 minuti SEM

- Al-4TiC-2Cu

150X

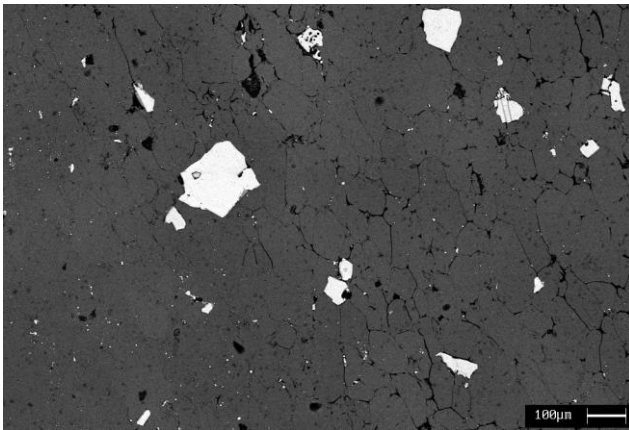


3000X

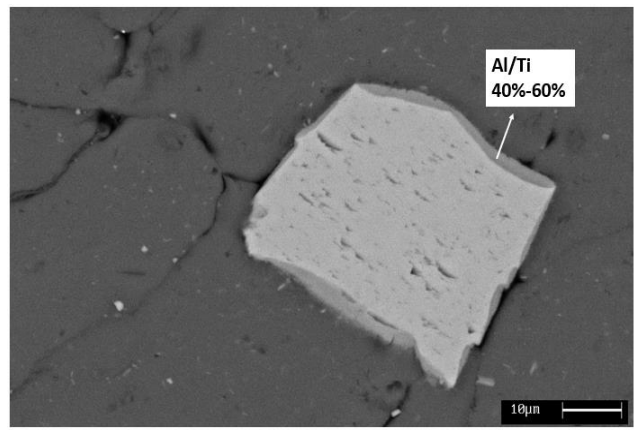


“1”

210X

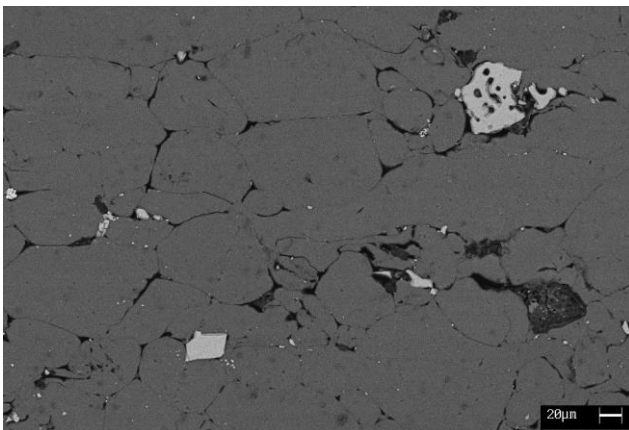


3000X

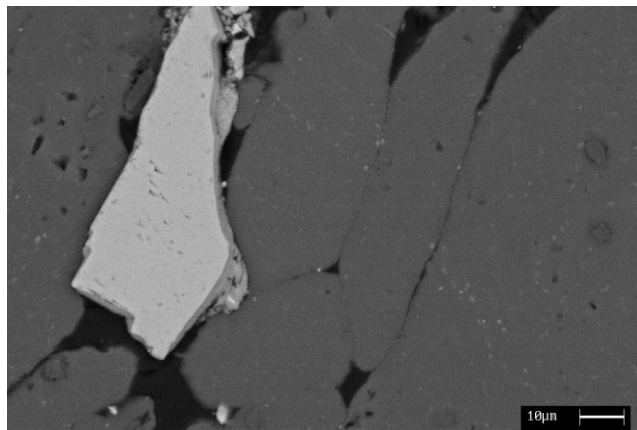


“4”

600X



2400X

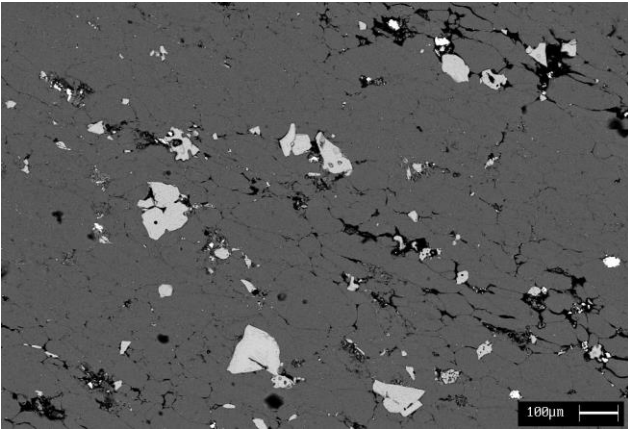


“7”

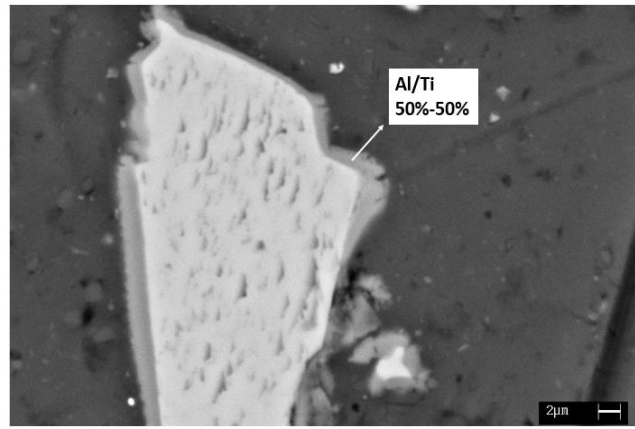
Figura 3.61 Al-4TiC-2Cu Fibex 30 minuti SEM

- Al-4TiC-4Cu

600X

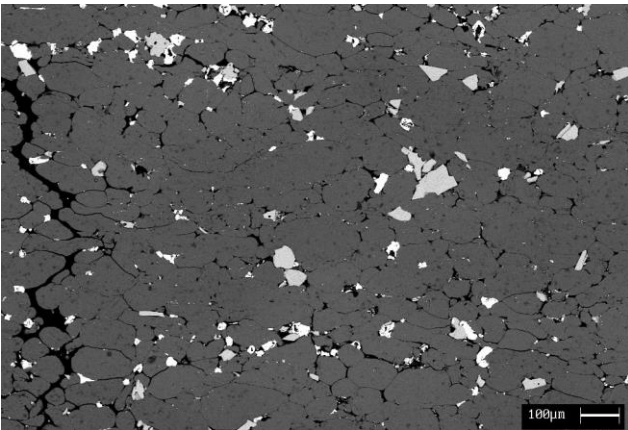


6000X

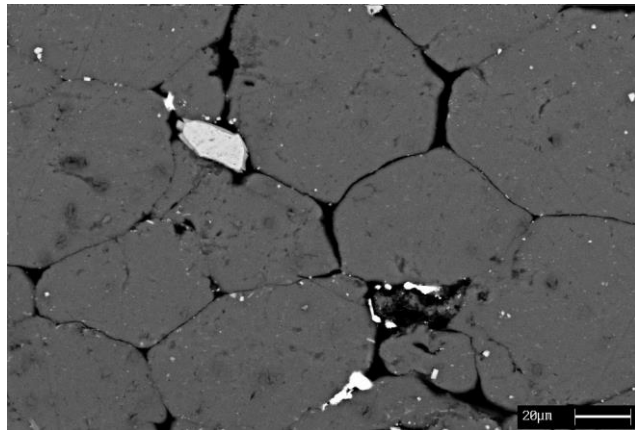


“1”

75X

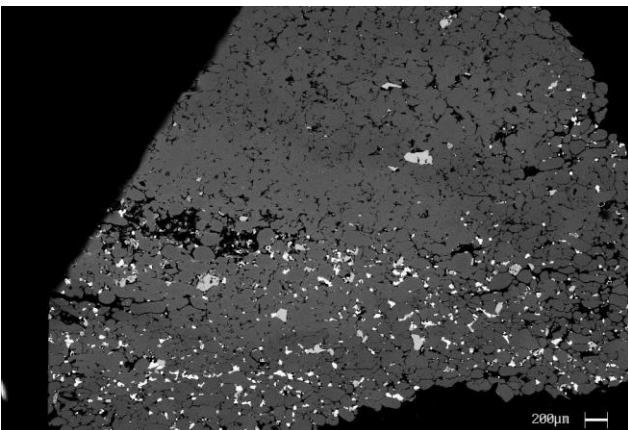


600X

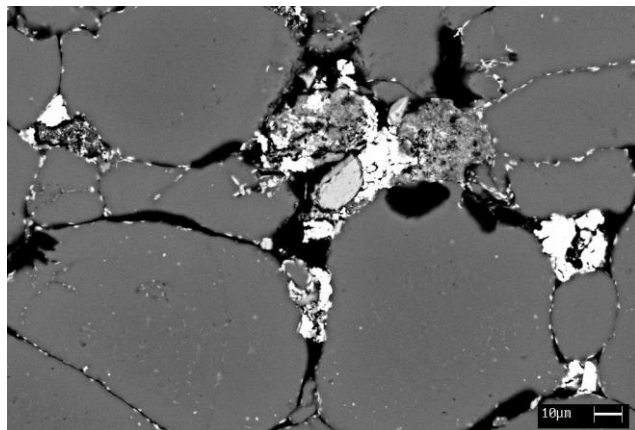


“4”

150X



2400X



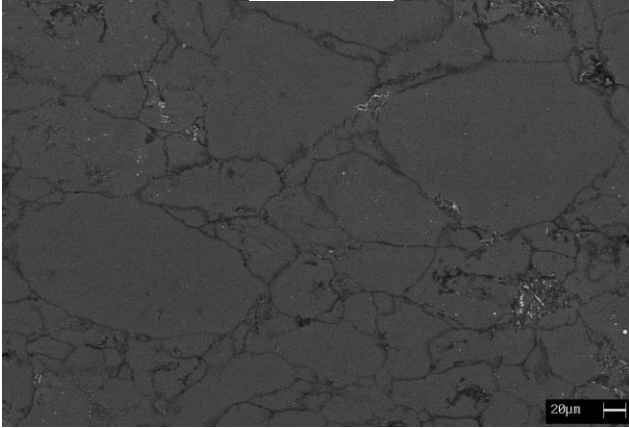
“7”

Figura 3.62 Al-4TiC-4Cu Fibex 30 minuti SEM

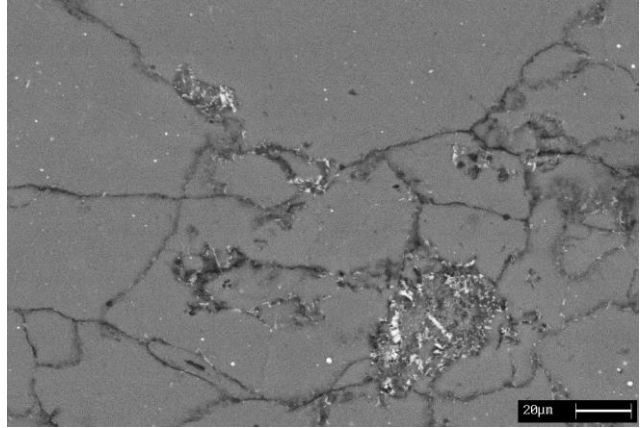
-SINTERIZZAZIONE MUFFOLA 30 MINUTI-

- Al-2Cu

600X

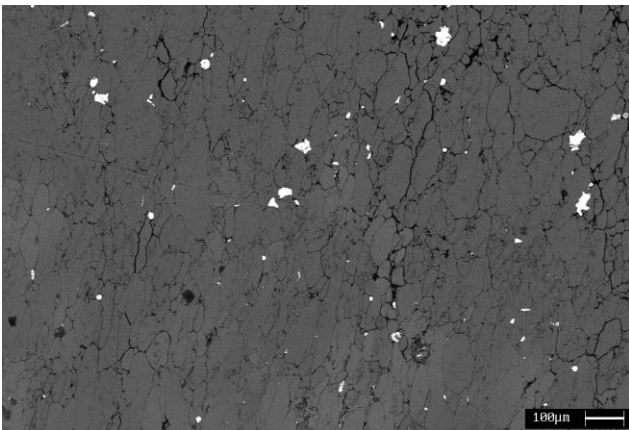


1500X

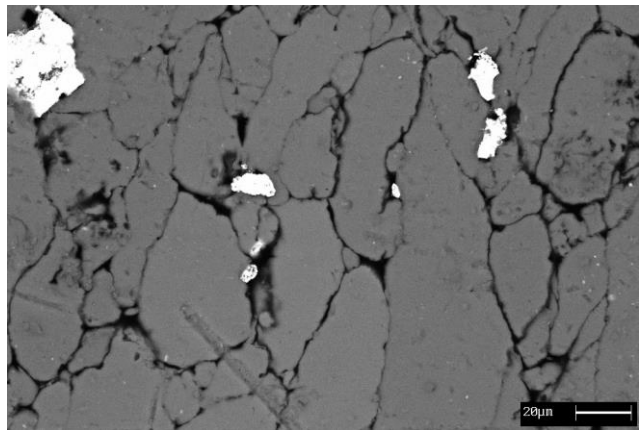


“1”

210X

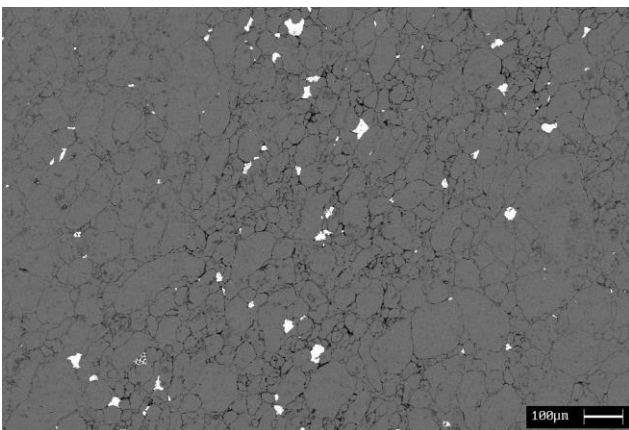


1500X

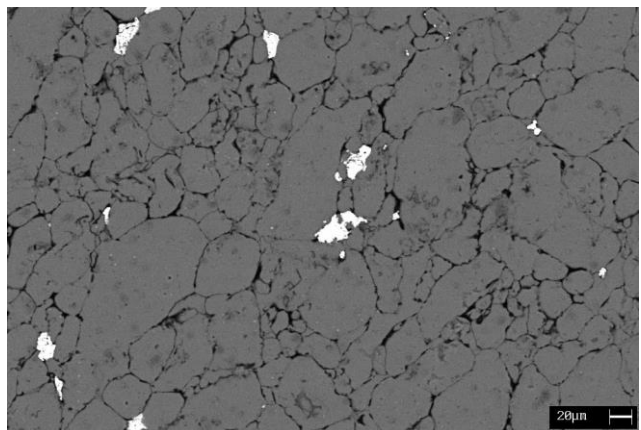


“4”

210X



600X

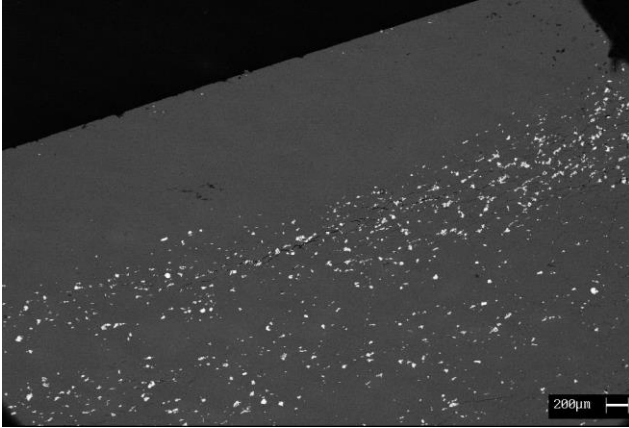


“7”

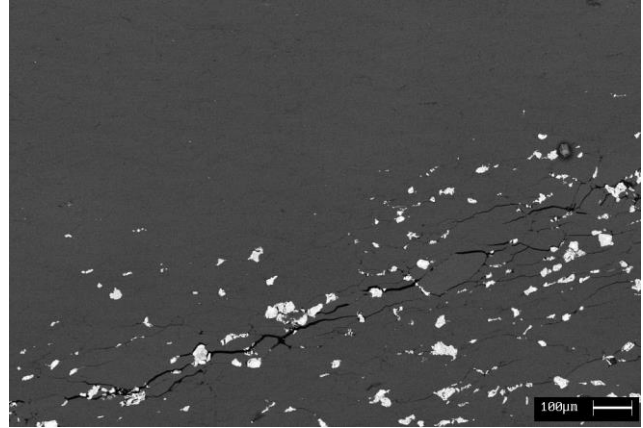
Figura 3.63 Al-2Cu Muffola 30 minuti SEM

- Al-4Cu

60X

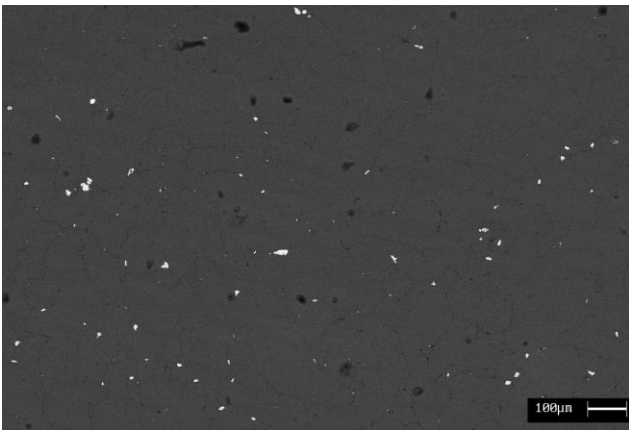


210X

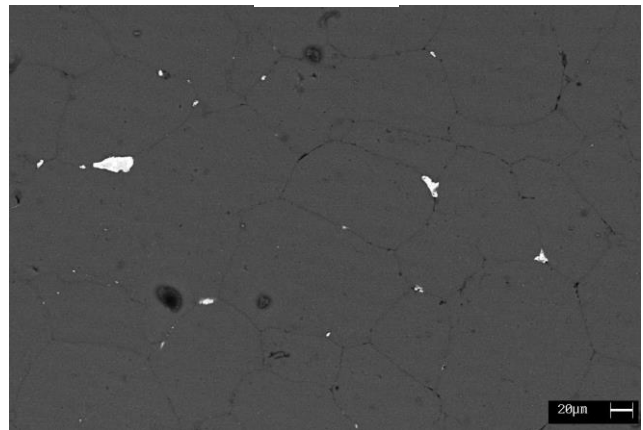


“1”

210X

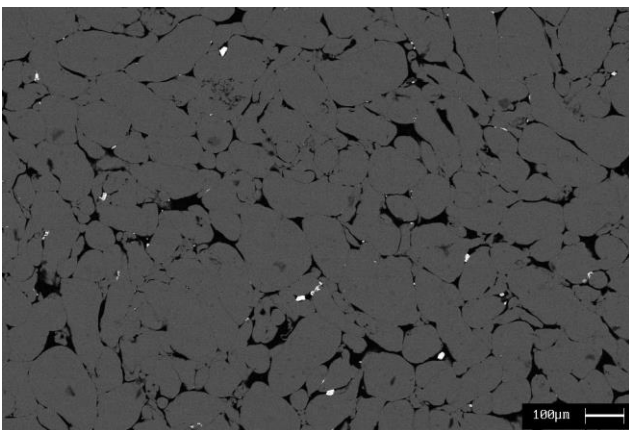


600X

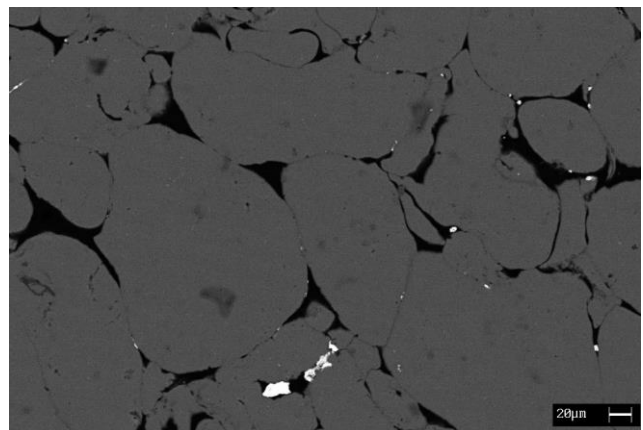


“4”

210X



600X

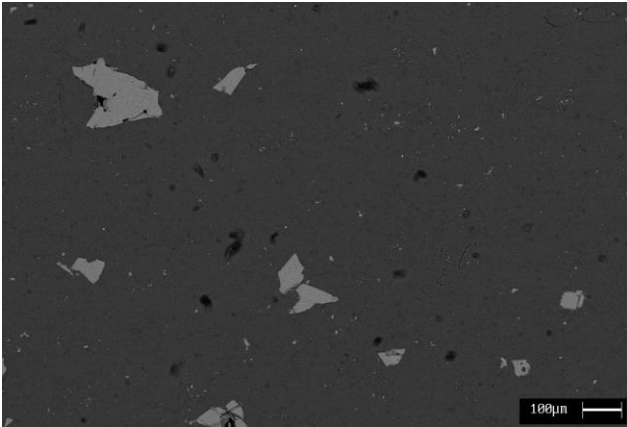


“7”

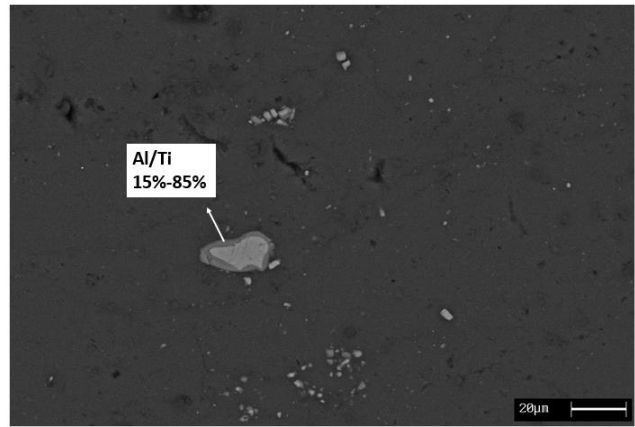
Figura 3.64 Al-4Cu Muffola 30 minuti SEM

- Al-4TiC

210X

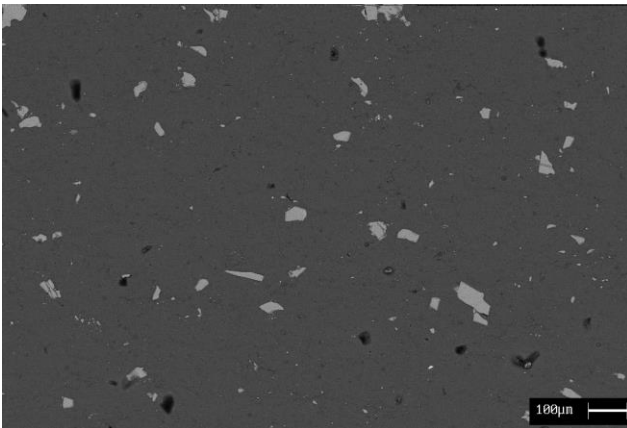


1500X

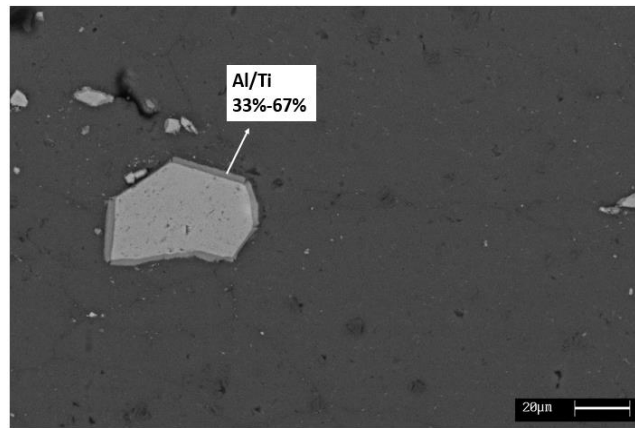


“1”

210X

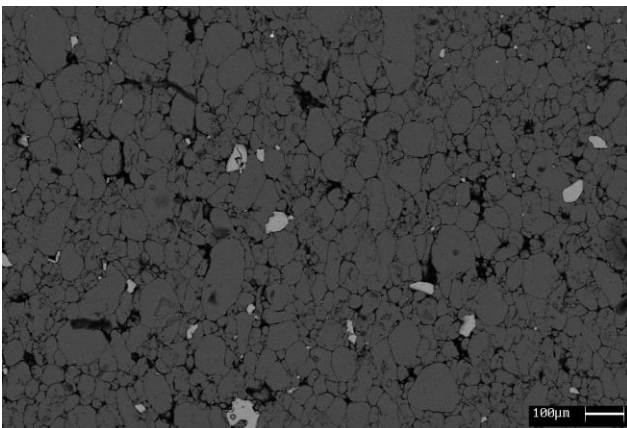


1500X

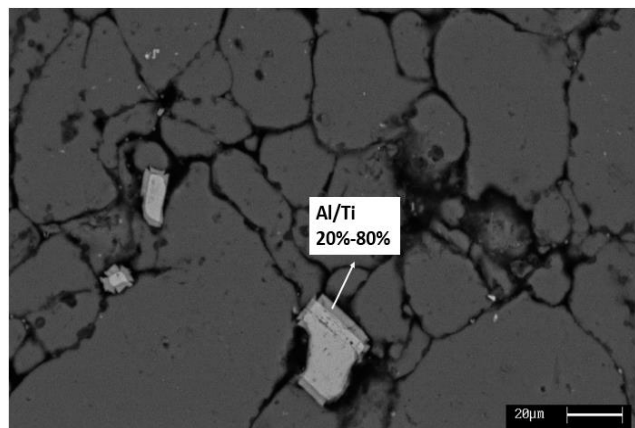


“4”

210X



1500X

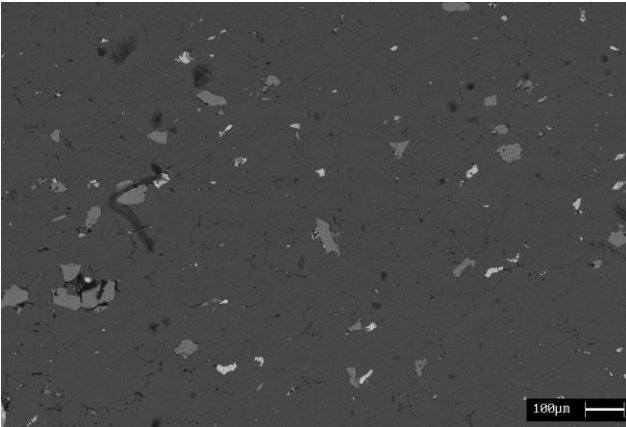


“7”

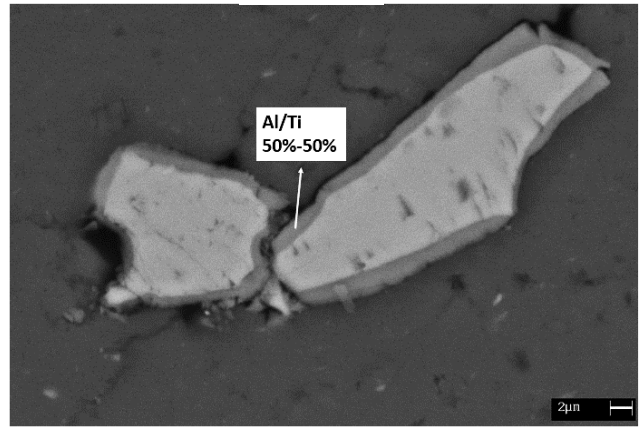
Figura 3.65 Al-4TiC Muffola 30 minuti SEM

- Al-4TiC-2Cu

210X

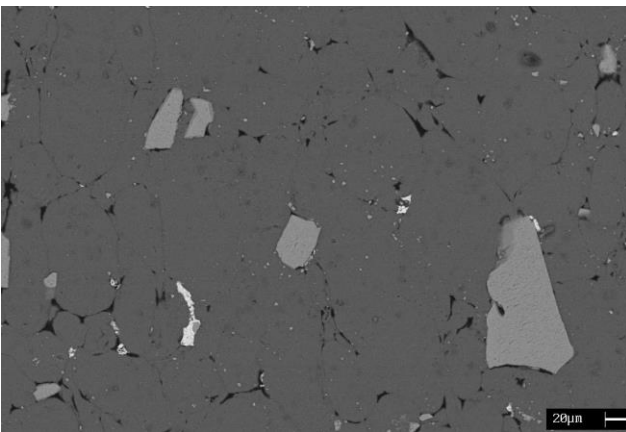


6000X

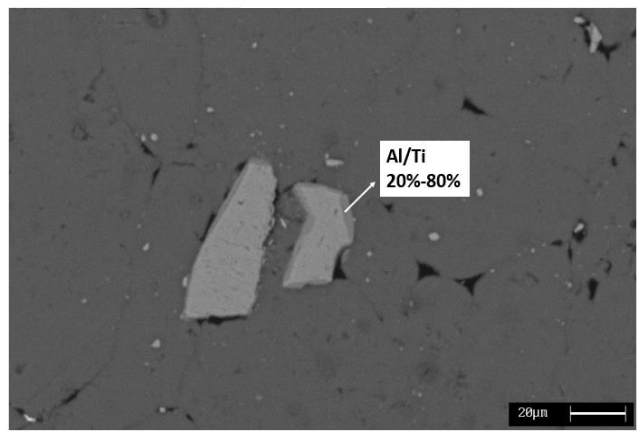


“1”

600X

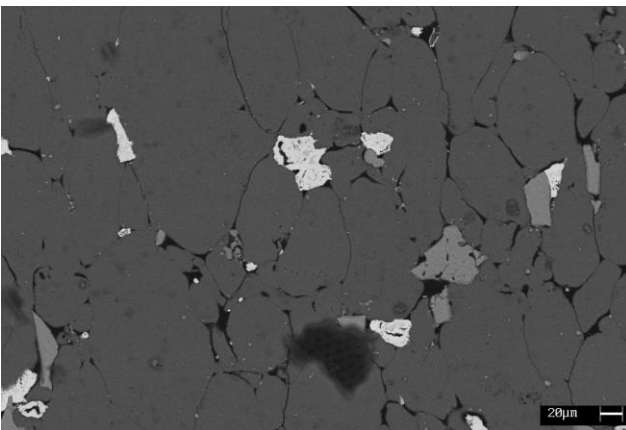


1500X

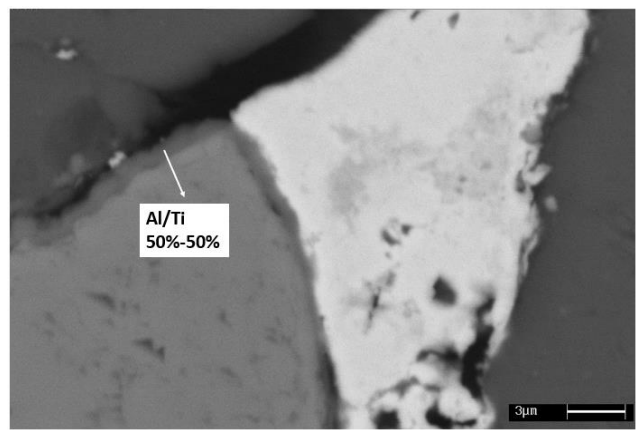


“4”

600X



1500X

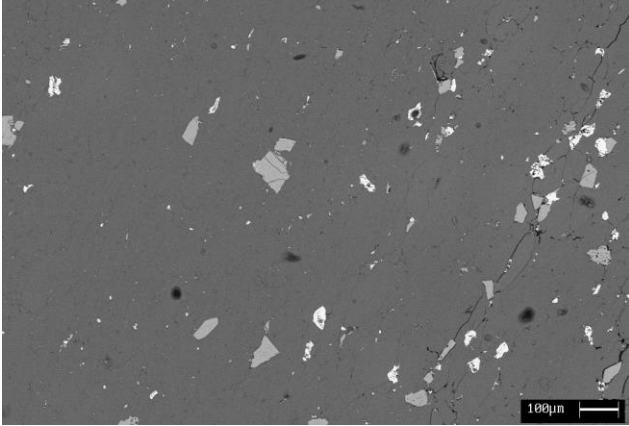


“7”

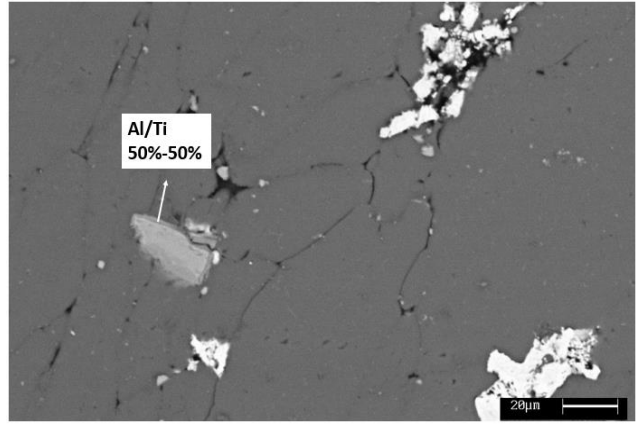
Figura 3.66 Al-4TiC-2Cu Muffola 30 minuti SEM

- Al-4TiC-4Cu

210X

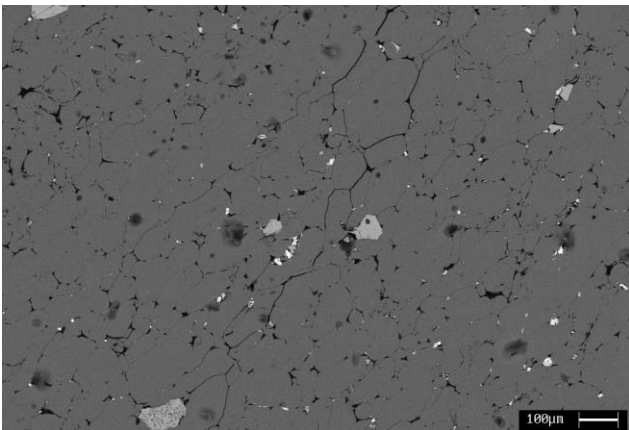


1500X

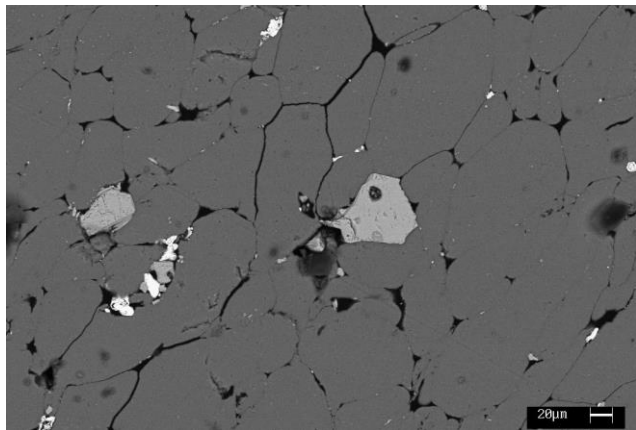


“1”

210X

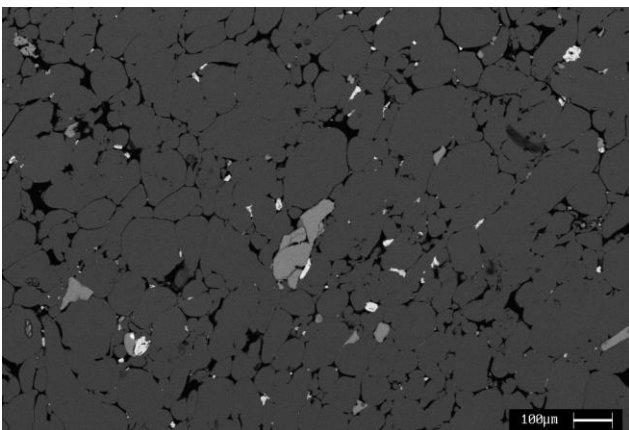


600X

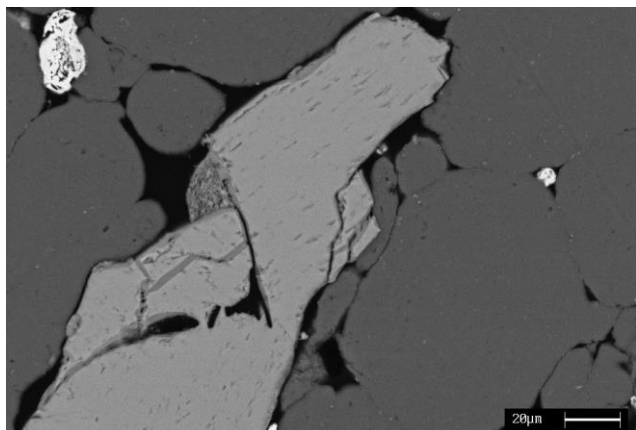


“4”

210X



1500X



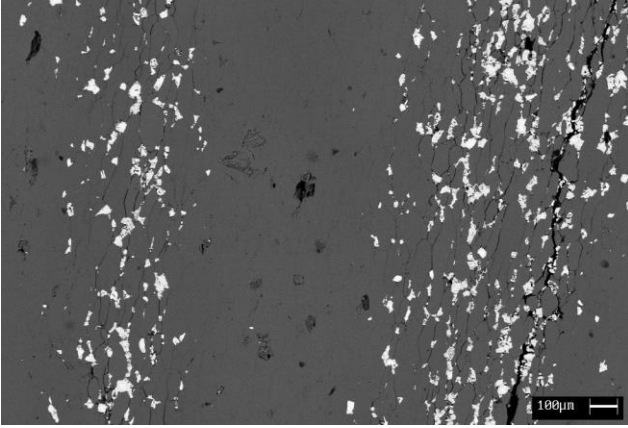
“7”

Figura 3.67 Al-4TiC-4Cu Muffola 30 minuti SEM

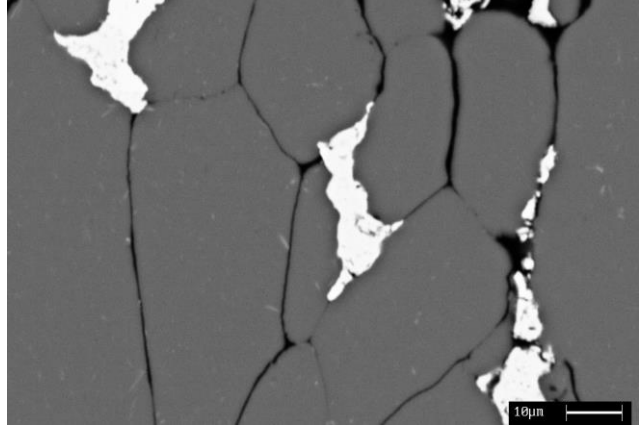
-SINTERIZZAZIONE MUFFOLA 60 MINUTI-

- Al-4Cu

150X

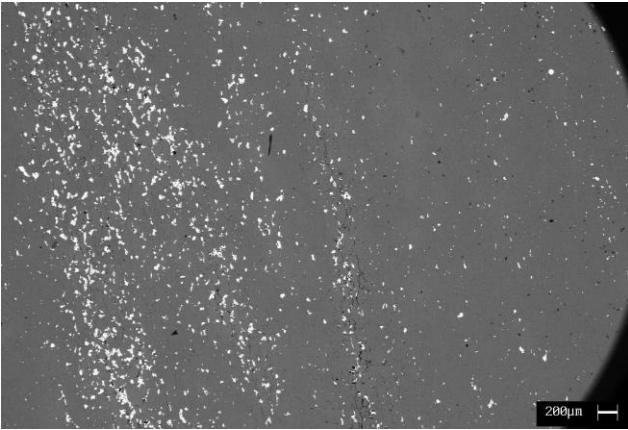


3000X

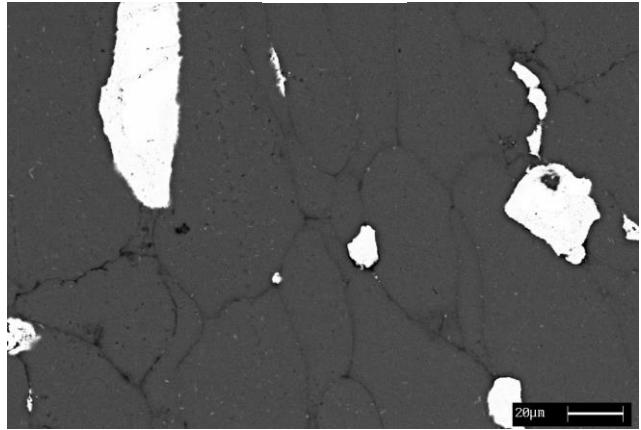


“1”

60X

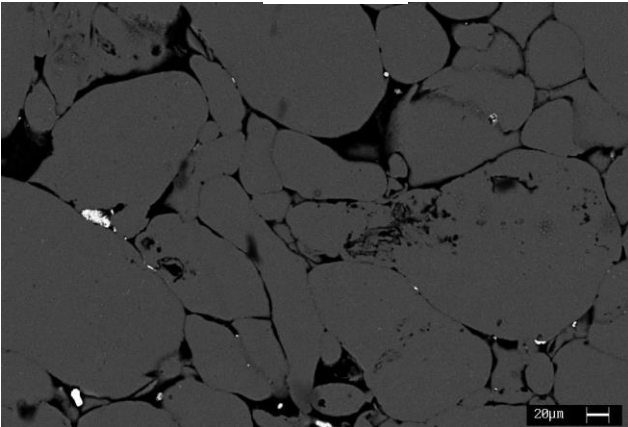


1500X

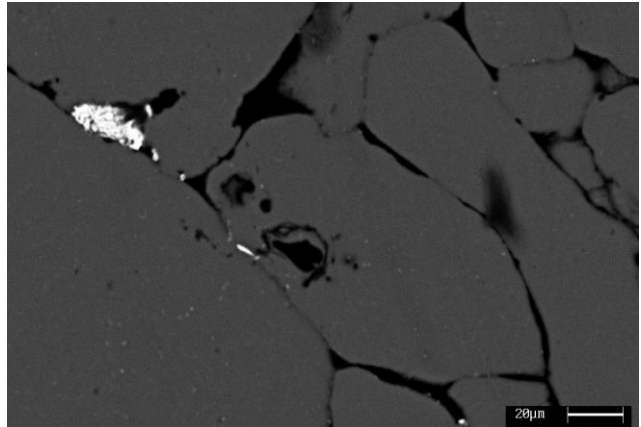


“4”

600X



1500X

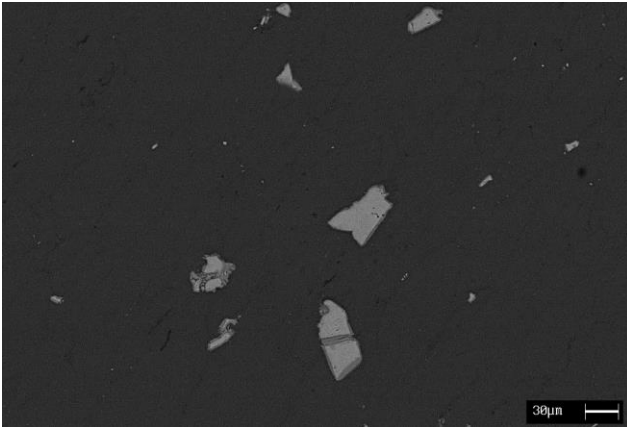


“7”

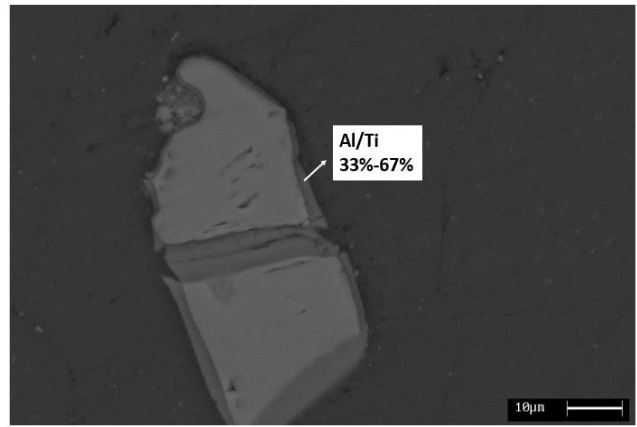
Figura 3.68 Al-4Cu Muffola 60 minuti SEM

- Al-4TiC

150X

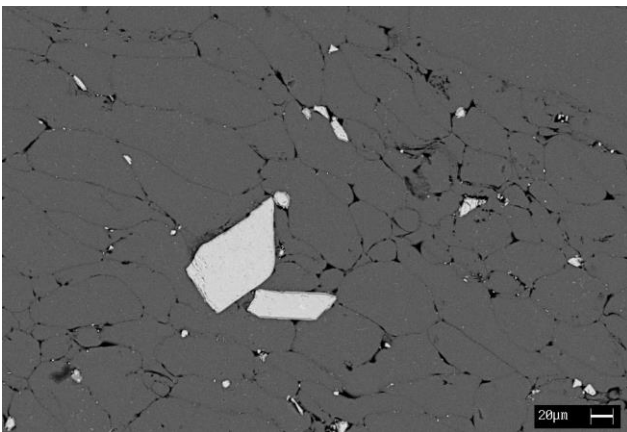


3000X

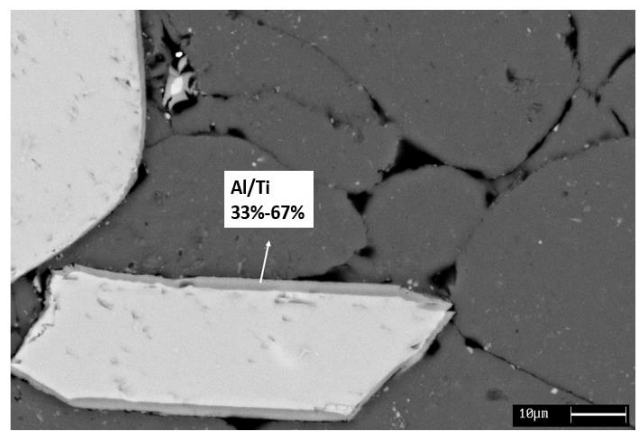


“1”

150X

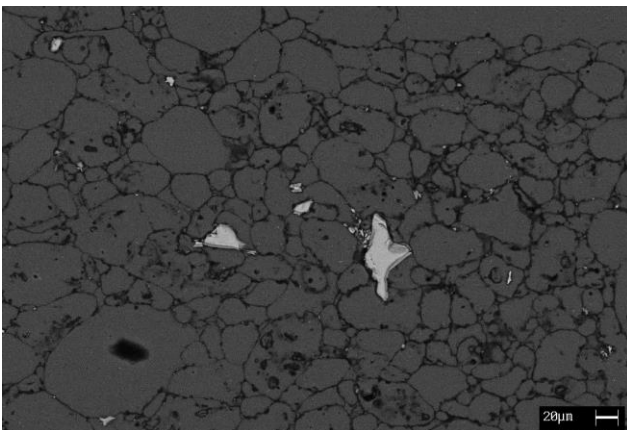


3000X

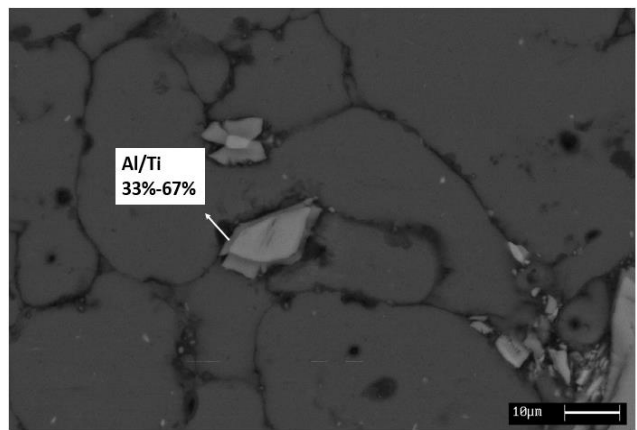


“4”

150X



3000X

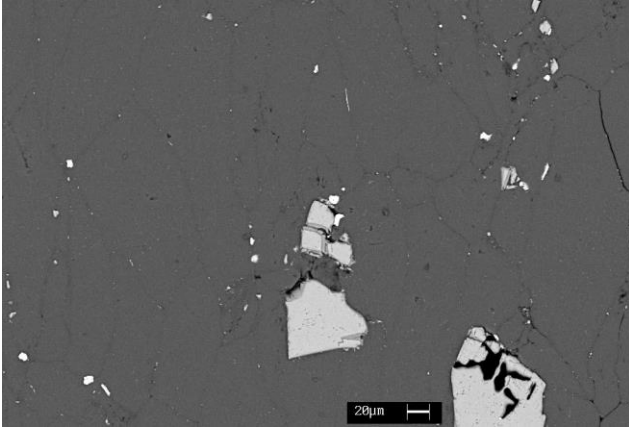


“7”

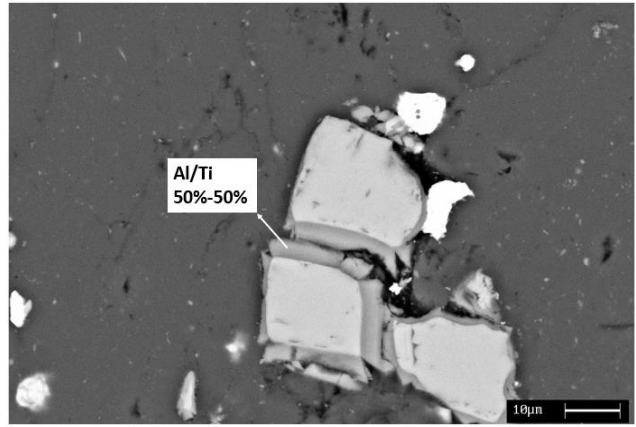
Figura 3.69 Al-4TiC Muffola 60 minuti SEM

- Al-4TiC-4Cu

600X

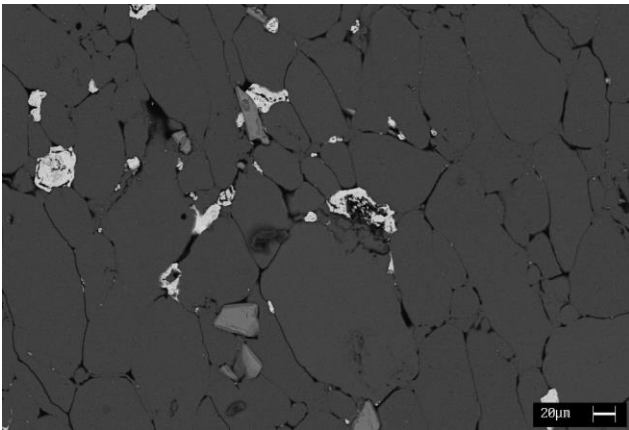


3000X

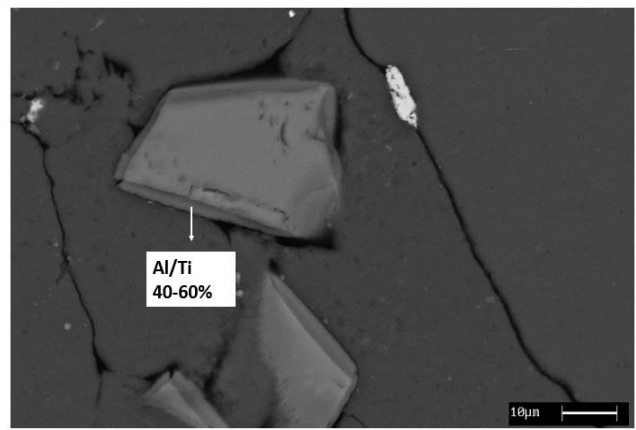


“1”

600X

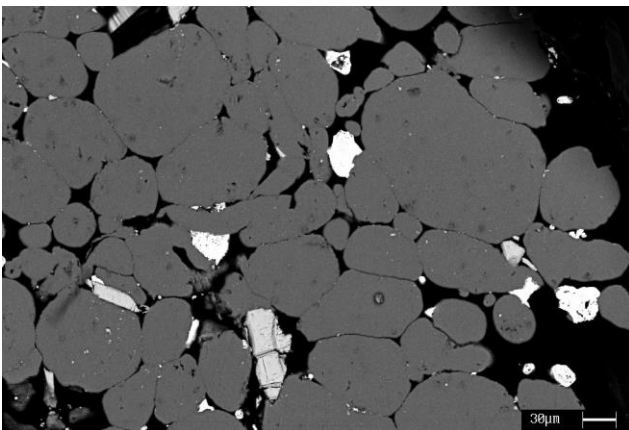


3000X

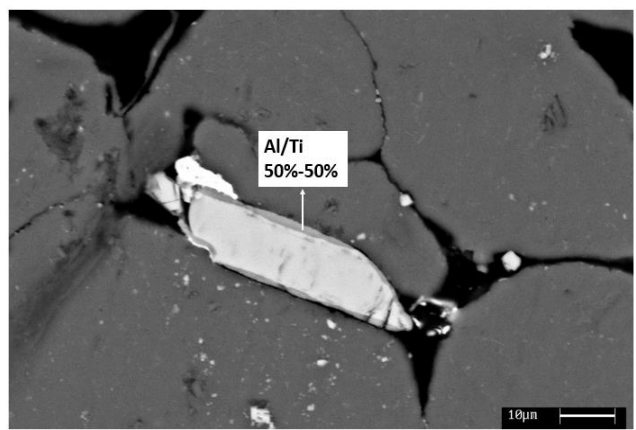


“4”

600X



3000X



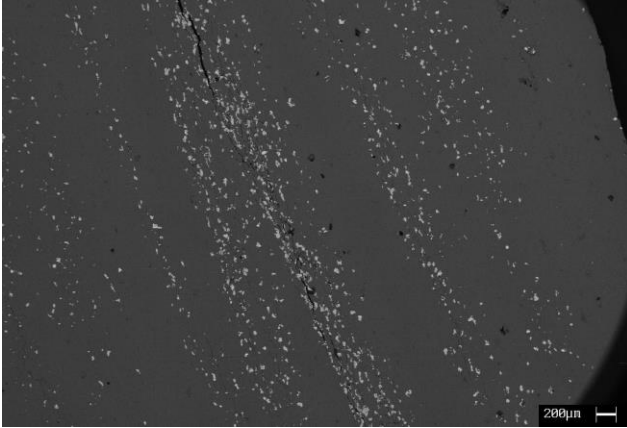
“7”

Figura 3.70 Al-4TiC-4Cu Muffola 60 minuti SEM

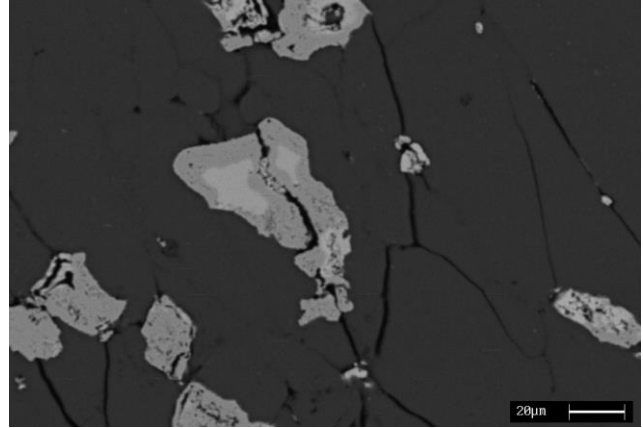
-SINTERIZZAZIONE MUFFOLA 120 MINUTI-

- Al-4Cu

60X



1500X

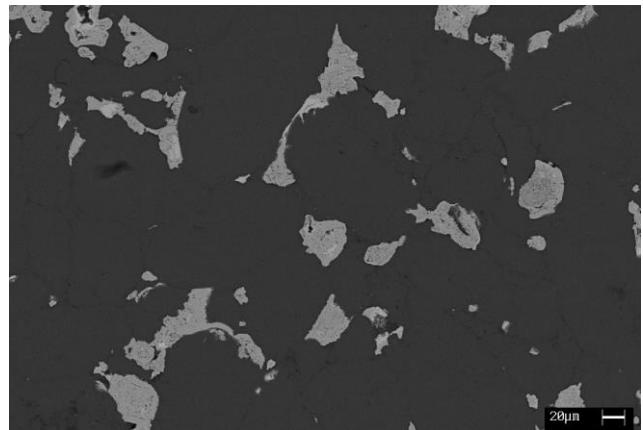


“1”

60X

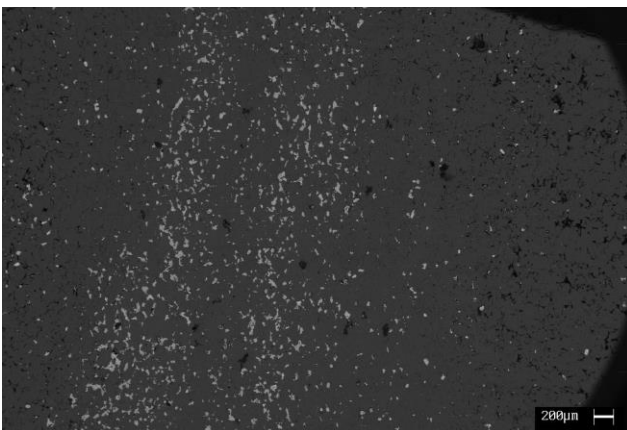


600X

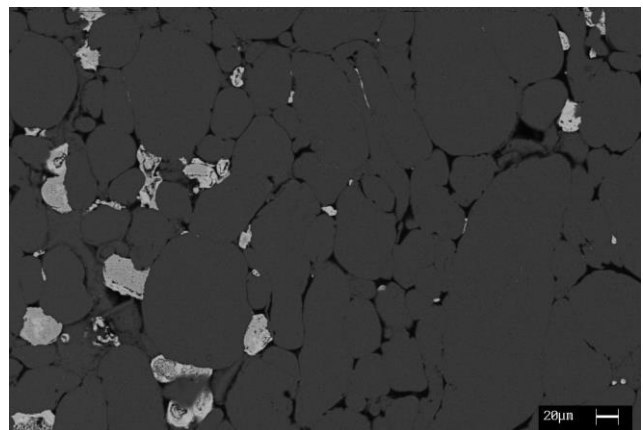


“4”

60X



600X

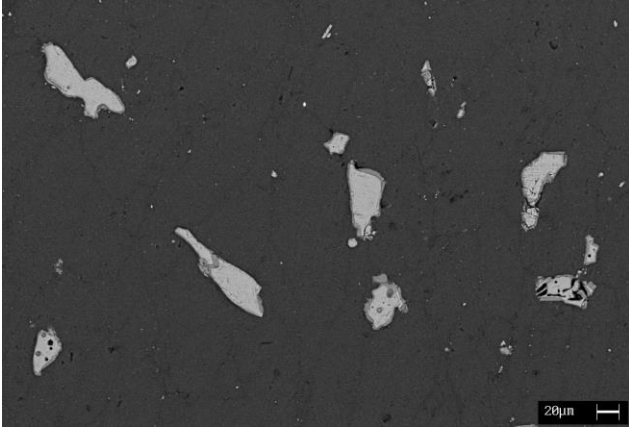


“7”

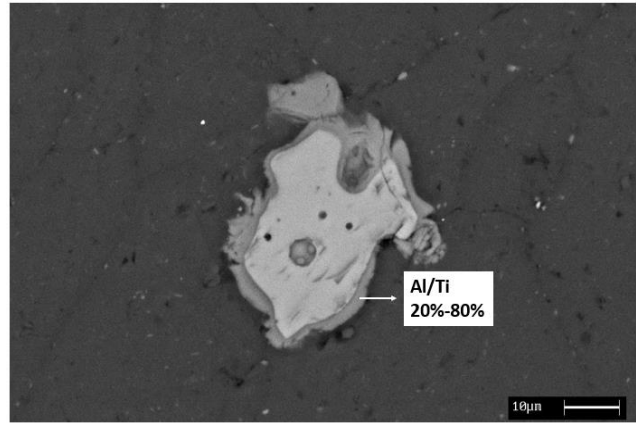
Figura 3.71 Al-4Cu Muffola 120 minuti SEM

- Al-4TiC

600X

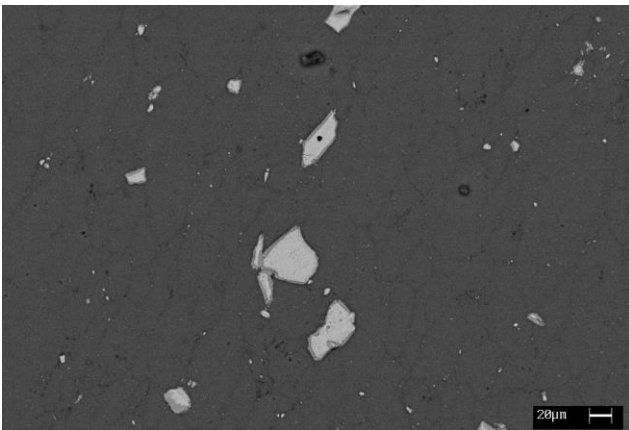


3000X

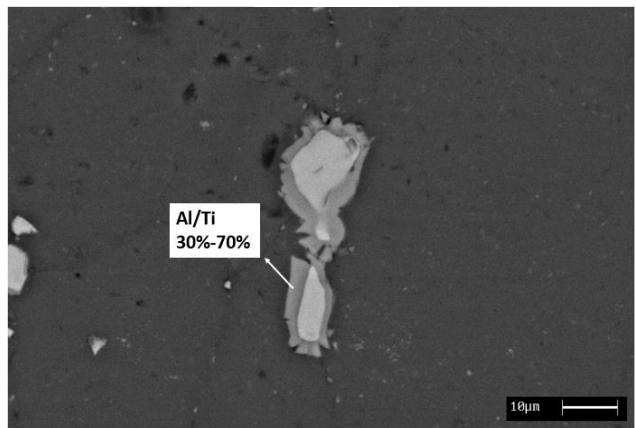


“1”

600X

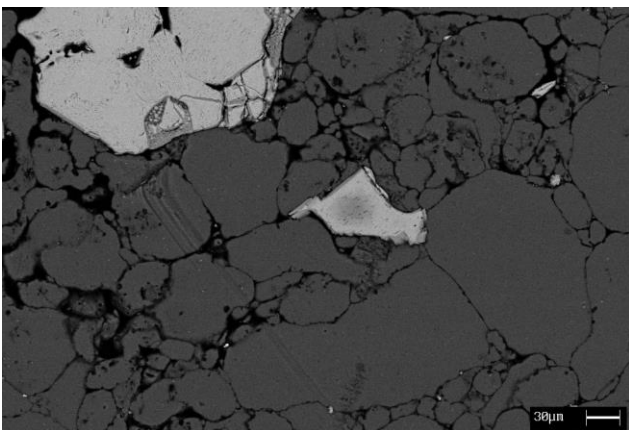


3000X

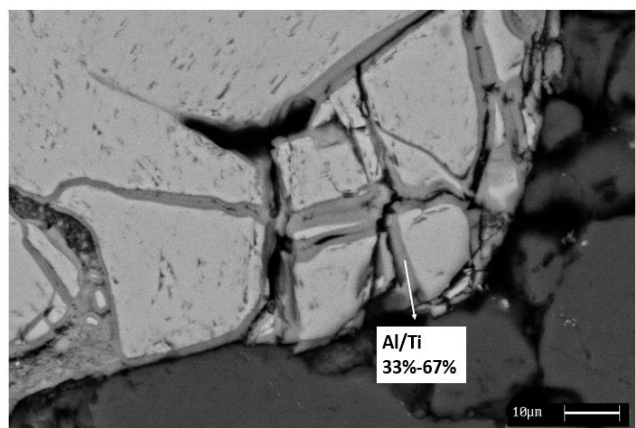


“4”

600X



3000X

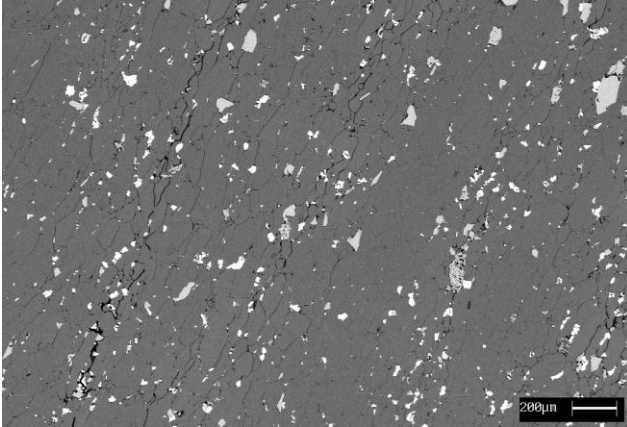


“7”

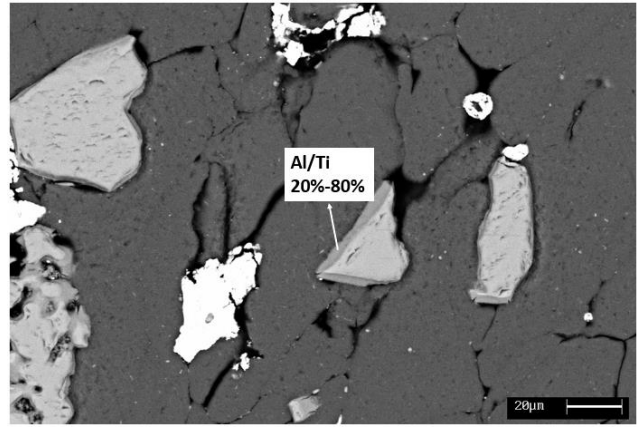
Figura 3.72 Al-4TiC Muffola 120 minuti SEM

- Al-4TiC-4Cu

120X

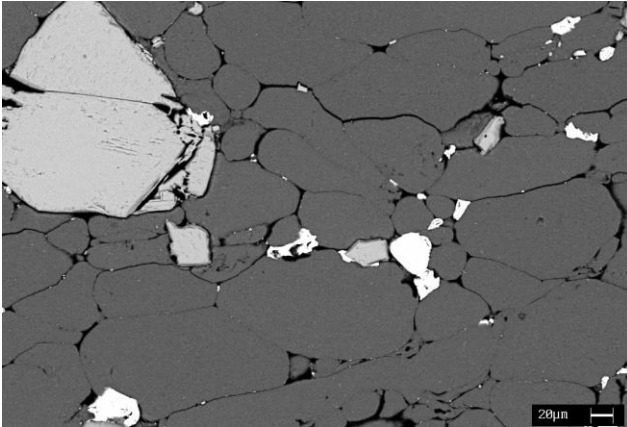


1500X

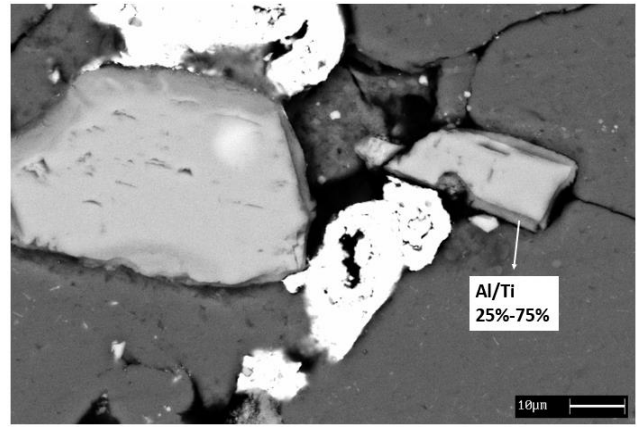


“1”

600X

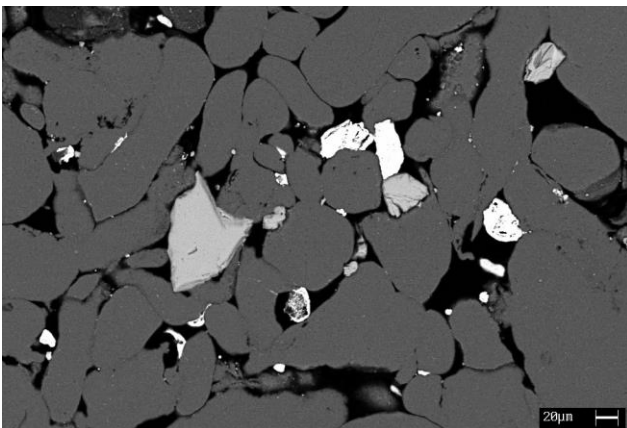


3000X

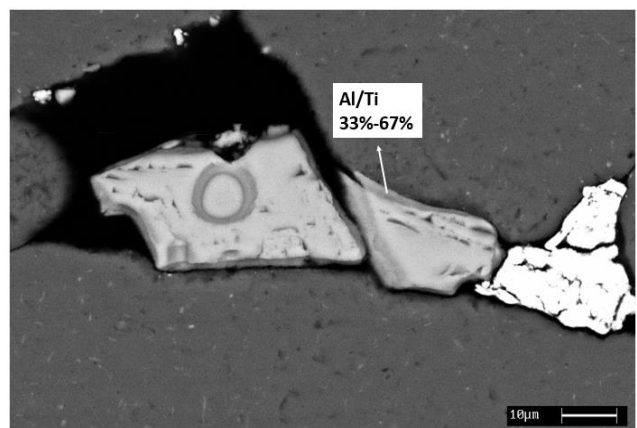


“4”

600X



3000X



“7”

Figura 3.73 Al-4TiC-4Cu Muffola 120 minuti SEM

Analizzando le fotografie scattate al microscopio elettronico a scansione, si notano comportamenti degli elementi alliganti nettamente diversi.

Nelle immagini relative ai campioni contenenti solo Rame (Al-2Cu o Al-4Cu) notiamo che quest'ultimo, indipendentemente dal tipo di sinterizzazione, non è uniformemente distribuito all'interno del campione, bensì lo troviamo disposto lungo delle "fasce" o in zone preferenziali (come in Fig. 3.71 ingrandimenti 60X). Se si aumenta l'ingrandimento notiamo inoltre che il Rame tende a diffondere all'interno dei grani di Alluminio (come in Fig. 3.58 ingrandimenti 1500X, puntini bianchi) e a posizionarsi in forma di particelle molto fini al bordo del grano. A causa dei brevi tempi di sinterizzazione, però, non notiamo differenze significative tra le varie tipologie di trattamento.

In questa classe di campioni, infine, non troviamo nessuna traccia di composti intermetallici. Come evidenziato anche dal diagramma di stato Al-Cu sottostante (Fig. 3.74), le basse temperature di trattamento e la bassa concentrazione del Rame come elemento alligante (dimostrata durante l'analisi XRD) non permettono la formazione di intermetallici. [9]

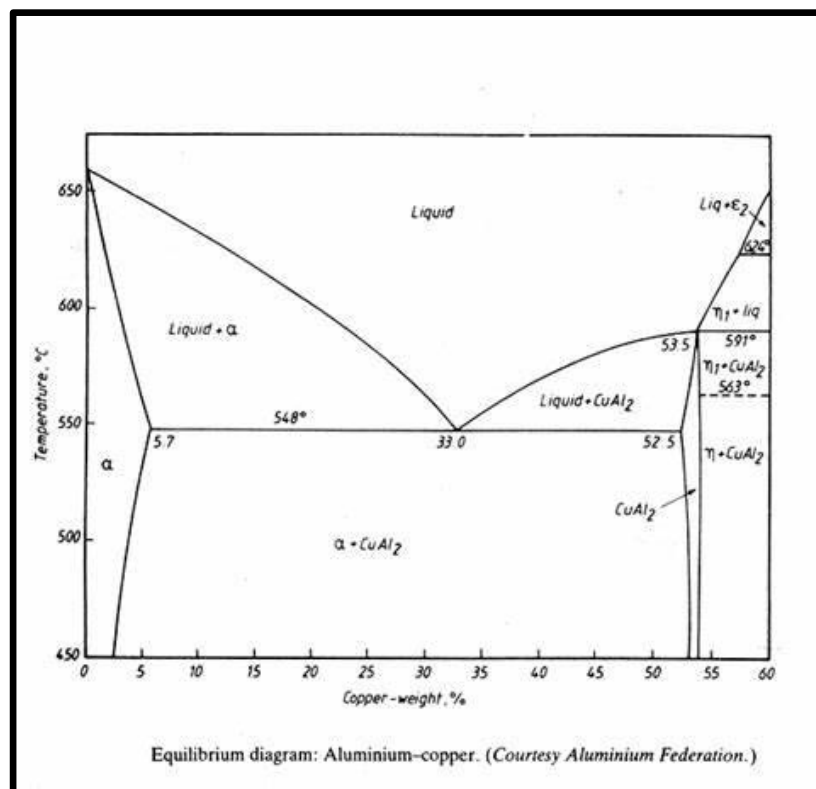


Figura 3.74 Diagramma di stato Al-Cu

Analizzando, invece, le immagini relative ai campioni contenenti esclusivamente Carburo di Titanio o Rame e Carburo di Titanio, si nota la presenza di diversi intermetallici. Un primo studio evidenzia come queste fasi abbiano una composizione differente.

La loro formazione, però, non è influenzata dal grado di deformazione del campione in quanto troviamo intermetallici nei campioni “1” nei campioni “4” e anche nei campioni “7”.

Comparando le percentuali atomiche dei vari elementi, calcolate tramite analisi EDS e indicate nelle varie immagini, con il diagramma di stato Al-Ti (Fig. 3.75) notiamo che i due intermetallici che si formano con più frequenza sono:  $Ti_3Al$  o  $AlTi$ .

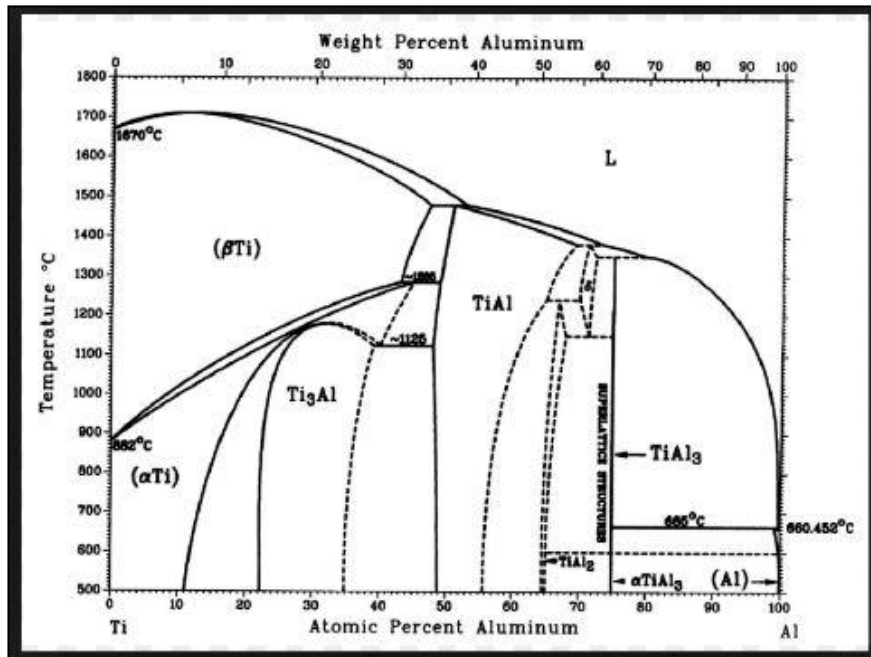


Figura 3.75 Diagramma di stato Al-Ti

Si identificano, quindi, solo intermetallici ricchi di Titanio poiché probabilmente, dato il breve tempo di sinterizzazione, non vi è il tempo materiale, per l'Alluminio, di diffondere. [10, 11] Per approfondire ulteriormente questo aspetto, da un'analisi di informazioni raccolte in letteratura [15], sono state ricavate e riportate in un grafico le energie libere di Gibbs per le fasi intermetalliche più comuni. Dalla Fig. 3.76, si nota come, indipendentemente dalla temperatura a cui si svolge il processo, il composto intermetallico termodinamicamente più favorito (ovvero con energia libera di Gibbs più negativa) risulta essere  $TiAl_2$ , mentre a valori leggermente più alti di  $\Delta G_r$  si trovano  $Ti_2Al_5$  e  $TiAl_3$ . Salendo ulteriormente con i valori di energia libera di Gibbs, invece, notiamo come la temperatura di esercizio sia una variabile da tenere in considerazione: al di sotto dei 800K risulta favorito il  $TiAl$ , mentre al di sopra è favorita la formazione di  $Ti_3Al$ . È evidente, quindi, come da un punto di vista termodinamico, i composti più favoriti siano quelli più ricchi di Alluminio a scapito del Titanio.

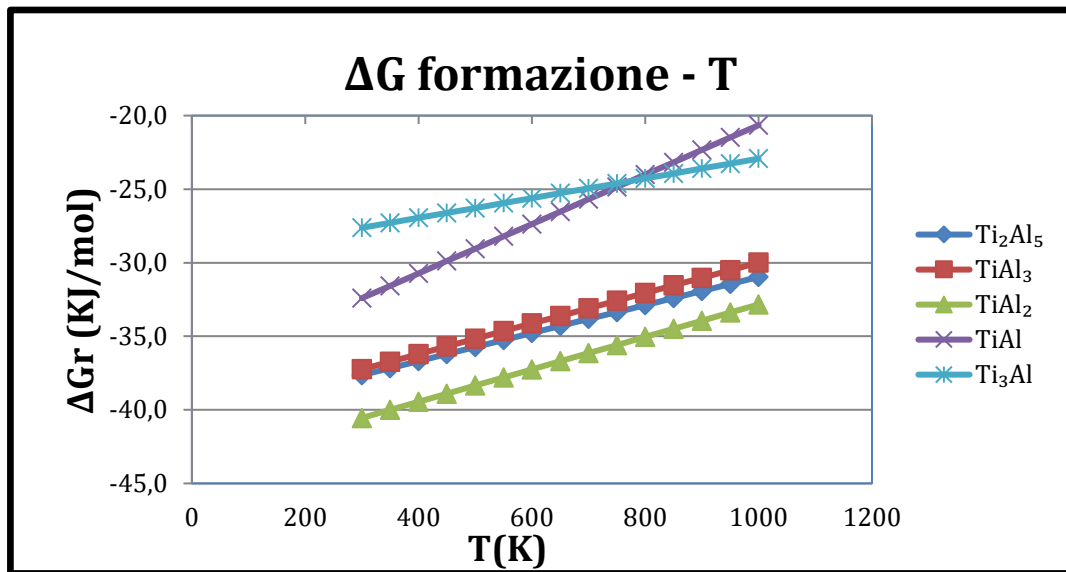


Figura 3.76  $\Delta G$  in funzione della Temperatura per i principali intermetallici

Il processo di sinterizzazione, però, non può essere considerato un processo di equilibrio termodinamico. Il grafico mostra, infatti, come i due composti che si formano nel caso in esame, sono proprio quelli termodinamicamente più sfavoriti. Alla temperatura di sinterizzazione alla quale sono stati trattati i campioni (600°C ovvero 873 K) il composto che, tra i due, si forma con più facilità risulta essere il  $Ti_3Al$  e ciò è confermato dalle immagini relative ai campioni Al-4TiC (Fig. 3.60 e 3.65 ingrandimenti 1500X; Fig. 3.69 e 3.72 ingrandimenti 3000X). Nei campioni contenenti entrambi gli elementi alliganti, invece, si nota che principalmente si forma AlTi, ovvero quello termodinamicamente più sfavorito. Questo comportamento anomalo potrebbe essere attribuito al fatto che: la presenza del Rame favorisce la diffusione dell'Alluminio portando alla formazione di un composto che non si dovrebbe formare in tali condizioni. Questo comportamento anomalo si riscontra sia con tempi di sinterizzazione di trenta minuti sia con tempi di sinterizzazione di sessanta minuti (Fig. 3.61 campioni "1" e "4", Fig. 3.62 campione "1", Fig. 3.66 campioni "1" e "7", fig. 3.70 ingrandimenti 3000X). [16, 17, 18]

L'aumentare del tempo di sinterizzazione, però, ostacola l'effetto del Rame e già con trattamento termico di centoventi minuti si nota come nei campioni contenenti entrambi gli elementi alliganti, non si trovino più tracce di AlTi bensì si formi nuovamente il composto che tra i due risulta termodinamicamente più favorito, ovvero  $Ti_3Al$  (Fig. 3.73).

### 3.4.3. Prove di Macrodurezza

Come ultima analisi, è stata eseguita una prova di macrodurezza di tipo Brinell

In questo caso si è utilizzato:

- un penetratore di forma sferica con un diametro  $D = 2,5 \text{ mm}$
- un carico applicato  $P = 15,6 \text{ Kg}$

in accordo con la tabella seguente (Tab. 3.14).

Tipo di Lega	D = 10 mm		D = 5 mm		D = 2,5 mm		D = 1,25 mm	
	(N)	(Kg)	(N)	(Kg)	(N)	(Kg)	(N)	(Kg)
Materiale durissimo	39200	4000	9800	1000	2450	250	392	40
Leghe ferrose	29400	3000	7350	750	1837	187,5	294	30
Leghe di rame dure	9800	1000	2450	250	612,5	62,5	98	10
Rame e sue leghe	4900	500	1225	125	306,5	31,25	49	5
Leghe dure di Al e Mg								
Al, Mg e loro leghe	2450	250	612,5	62,5	153	15,6	24,5	2,5
Metalli teneri (Sn,Pb)	1225	125	306,5	31,25	76,5	7,8	12,2	1,25

Tabella 3.14 Valori consigliati di P per ciascun diametro D della sfera (Brinell) [3]

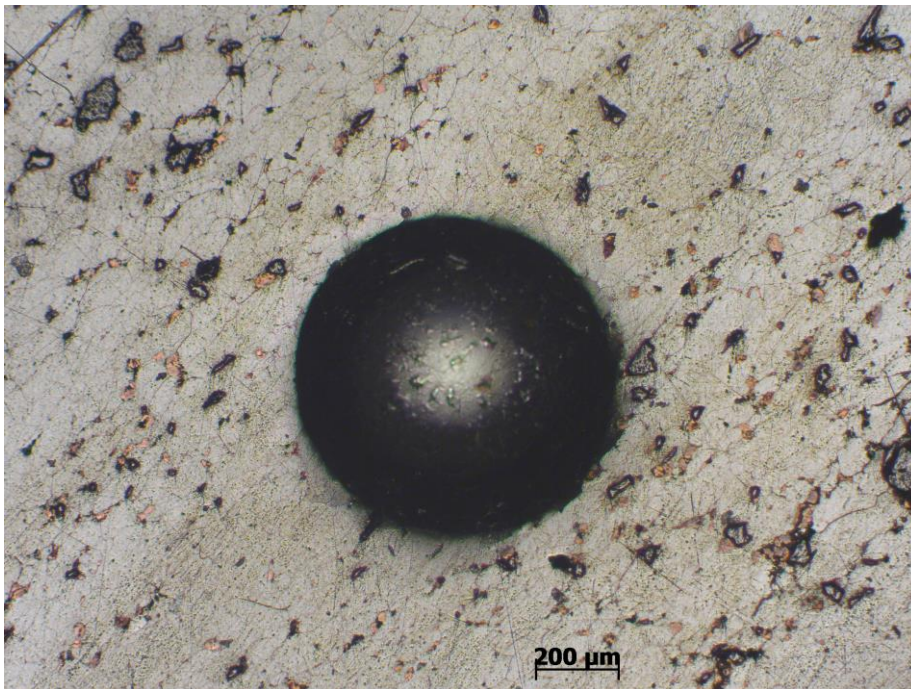


Figura 3.77 Esempio di impronta Brinell

L'indice di durezza Brinell è dato da:

$$HB = \frac{2P \times 0,102}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

D = diametro del penetratore in "mm"

d = diametro dell'impronta in "mm"

P = carico di prova in "N"

Di seguito si riportano le varie tabelle con i risultati ottenuti.

FIBEX 30 MINUTI		Diametro dell'impronta [ $\mu\text{m}$ ]				Durezza Brinell
		1° prova	2° prova	3° prova	MEDIA	HB
Al-2Cu (1)	"1"	750,42	774,46	869,54	798,14	30,376
	"4"	755,46	825,47	817,72	799,55	30,266
	"7"	1027,73	941,28	945,61	971,54	20,224
Al-4Cu (2)	"1"	813,37	651,74	722,60	729,24	36,553
	"4"	846,22	940,43	825,51	870,72	25,388
	"7"	975,03	1028,59	962,17	988,60	19,503
Al-4TiC (3)	"1"	945,61	892,06	907,72	915,13	22,903
	"4"	937,11	965,56	957,85	953,51	21,029
	"7"	1131,56	1127,31	1110,76	1123,21	14,910
Al-4TiC-2Cu (4)	"1"	710,50	796,95	751,99	753,15	34,217
	"4"	929,18	895,51	788,30	871,00	25,372
	"7"	780,96	858,32	1082,17	907,15	23,323
Al-4TiC-4Cu (5)	"1"	767,60	764,13	1023,53	851,75	26,570
	"4"	912,91	809,05	833,28	851,75	26,570
	"7"	847,07	784,61	/	815,84	29,036

Tabella 3.15 Macrodurezze campioni sinterizzati Fibex 30 minuti

MUFFOLA 30 MINUTI		Diametro dell'impronta [ $\mu\text{m}$ ]				Durezza Brinell
		1° prova	2° prova	3° prova	MEDIA	HB
Al-2Cu (A)	"1"	962,92	953,39	721,79	879,37	24,875
	"4"	965,63	767,70	801,26	844,86	27,019
	"7"	1312,96	1280,11	1267,15	1286,74	11,145
Al-4Cu (B)	"1"	892,17	772,04	734,70	799,64	30,259
	"4"	838,43	895,48	825,55	853,15	26,480
	"7"	1122,80	1118,51	1135,02	1125,44	14,848
Al-4TiC (C)	"1"	1002,65	929,18	887,69	939,84	21,670
	"4"	940,46	937,97	953,42	943,95	21,475
	"7"	1085,66	1094,40	1094,28	1091,45	15,843
Al-4TiC-2Cu (D)	"1"	859,18	1089,98	/	974,58	20,093
	"4"	937,99	986,24	999,23	974,49	20,097
	"7"	1052,82	1102,06	1119,35	1091,41	15,844
Al-4TiC-4Cu (E)	"1"	961,20	978,46	850,33	930,00	22,150
	"4"	965,64	1002,66	969,81	979,37	19,888
	"7"	1051,93	1052,86	1077,39	1060,73	16,826

Tabella 3.16 Macrodurezze campioni sinterizzati Muffola 30 minuti

MUFFOLA 60 MINUTI		Diametro dell'impronta [ $\mu\text{m}$ ]				Durezza Brinell
		1° prova	2° prova	3° prova	MEDIA	HB
Al-4Cu (B1)	"1"	658,64	677,70	777,93	704,76	39,195
	"4"	747,67	792,65	1001,79	847,37	26,854
	"7"	1135,76	1140,09	1159,10	1144,98	14,315
Al-4TiC (C1)	"1"	958,60	869,57	859,17	895,78	23,941
	"4"	927,45	981,94	1032,04	980,48	19,841
	"7"	1139,23	1185,90	1135,77	1153,63	14,088
Al-4TiC-4Cu (E1)	"1"	962,06	828,06	789,17	859,76	26,061
	"4"	989,69	897,28	939,59	942,19	21,558
	"7"	1019,95	1185,90	1012,17	1072,67	16,434

Tabella 3.17 Macrodurezze campioni sinterizzati Muffola 60 minuti

MUFFOLA 120 MINUTI		Diametro dell'impronta [ $\mu\text{m}$ ]				Durezza Brinell
		1° prova	2° prova	3° prova	MEDIA	HB
Al-4Cu (B2)	"1"	827,19	727,79	726,92	760,63	33,530
	"4"	881,68	931,78	1009,60	941,02	21,614
	"7"	1008,71	1047,72	1139,23	1065,22	16,677
Al-4TiC (C2)	"1"	858,34	847,08	847,39	850,94	26,622
	"4"	864,56	900,96	905,11	890,21	24,252
	"7"	1116,78	1170,36	1101,20	1129,45	14,736
Al-4TiC-4Cu (E2)	"1"	966,36	966,35	746,80	893,17	24,086
	"4"	731,29	866,12	839,30	812,24	29,302
	"7"	1058,95	1109,01	1058,85	1075,60	16,340

Tabella 3.18 Macrodurezze campioni sinterizzati Muffola 120 minuti

Dai dati riportati nelle tabelle 3.15/16/17/18 si può notare come, ad eccezione di qualche anomalia isolata, i valori di durezza Brinell diminuiscono al diminuire del grado di pressatura del campione. Questi risultati sono perfettamente in accordo con quanto ci si aspettava dato che, come esposto nel paragrafo 1.5, la fase di compattazione porta il materiale ad acquisire una certa coerenza in tutto il suo volume. Per coerenza intendiamo, cioè, che è necessaria una certa forza minima per poter rompere il compatto. Si nota, però, che i valori di durezza ottenuti risultano generalmente bassi poiché, probabilmente, i tempi brevi di sinterizzazione (30, 60, 120 minuti) non sono stati sufficienti per ottenere una densificazione completa e quindi portare ad un aumento significativo della durezza.



# Capitolo 4

## 4. Conclusioni

L'obiettivo di questo progetto di tesi è stato quello di studiare dei compositi a matrice metallica di Alluminio, ottenuti mediante metallurgia delle polveri, attraverso una caratterizzazione dei compositi "verdi" e successivamente attraverso un'analisi dei campioni sinterizzati e dei parametri che influenzavano questo processo.

Da un'analisi qualitativa effettuata al microscopio ottico si è visto come il diverso grado di deformazione subito dai campioni influenzasse sia il grado di porosità sia la forma e l'orientazione dei grani. Si è quindi pianificato un metodo di lavoro per andare a supportare con dei dati numerici le osservazioni fatte. È stato utilizzato un software di analisi d'immagine e attraverso particolari funzioni è stato dimostrato come il grado di porosità sia minore nei campioni "1" fully deformed, leggermente maggiore nei campioni "4" partially deformed e decisamente maggiore nei campioni "7" NO deformation. Si evidenzia, perciò, come il grado di porosità aumenti al diminuire del grado di deformazione subito dal campione, perfettamente in accordo con quanto osservato al microscopio ottico. Successivamente, attraverso lo stesso software di analisi d'immagine (ImageJ) ma con l'ausilio di diverse funzioni si è andati ad indagare sull'orientazione preferenziale dei grani e sulla loro dimensione media, sempre in funzione del grado di deformazione subito. Si è visto come nei campioni "1" fully deformed e nei campioni 4 "partially deformed" vi sia una direzione preferenziale di orientazione dei grani, presumibilmente la direzione di applicazione dello sforzo, lungo la quale si trovano grani grandi, con una dimensione media molto alta rispetto alle altre direzioni, e di forma allungata. Nei campioni "7" NO deformation, invece, si notano dei grani di forma circolare, privi di un'orientazione preferenziale e con una dimensione media uguale in tutte le direzioni. Anche in questo caso i dati risultano essere perfettamente in accordo con le osservazioni al microscopio ottico.

Lo studio dei campioni sinterizzati è stato condotto prevalentemente attraverso un'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM). I trattamenti termici di sinterizzazione sono stati effettuati a temperatura costante e per tempi brevi (30, 60, 120 minuti). Si nota come, in questo caso, il grado di deformazione non abbia una particolare influenza, mentre la diversa presenza di elementi alliganti porti ad avere comportamenti diversi.

Il Rame, come confermato dal diagramma di stato Al-Cu, a queste condizioni di esercizio, non forma nessun composto intermetallico, sia per i tempi brevi di sinterizzazione, sia per la scarsa presenza di Rame come elemento alligante (dato confermato dall'analisi XRD svolta sui campioni verdi). Il Titanio, invece, ne forma diversi. Si è visto come la sola presenza di Carburo di Titanio porti alla formazione di una tipologia di intermetallico ( $Ti_3Al$ ), mentre la contemporanea presenza di TiC e Cu porti alla formazione di una diversa tipologia di intermetallico ovvero TiAl (Alluminuro di Titanio). Tra i due composti, alla temperatura alla quale è stato effettuato il processo, il  $Ti_3Al$  è il più favorito termodinamicamente, ma la presenza del Rame favorisce la diffusione dell'Alluminio. Questo porta alla formazione di un composto intermetallico che non si dovrebbe formare a tali condizioni, il TiAl. Tali risultati sono in accordo con studi già effettuati, e presenti in letteratura, che dimostrano come la presenza di elementi alliganti in basse quantità (identificabili quindi come impurezze) influiscano sulla diffusione degli elementi presenti in maggiore quantità. [19, 20]

Lo sviluppo di leghe basate su TiAl iniziò circa 40 anni fa, ma reali applicazioni sono iniziate solo nel 2000. Tra tutti i composti intermetallici Titanio-Alluminio, l'Alluminuro di Titanio è sicuramente quello che ha ricevuto maggiori attenzioni e ha trovato maggiori applicazioni [4, 12, 13]. Esso ha, infatti, eccellenti proprietà meccaniche e resiste all'ossidazione e alla corrosione a temperatura elevata (sopra i 600°C), e può quindi sostituire le tradizionali superleghe a base di Nichel, aventi una densità quasi doppia rispetto all'Alluminuro di Titanio.

Infine, per completezza d'indagine, sono state eseguite delle prove di macrodurezza sui campioni sinterizzati. A differenza della formazione di intermetallici, la durezza è influenzata dal grado di pressatura subito dal campione. Si è confermato, infatti, che la durezza diminuisce al diminuire del grado di pressatura del campione; in accordo con le informazioni teoriche.

# Indice delle Figure

FIGURA 1.1 SCHEMA METALLURGIA DELLE POLVERI.....	7
FIGURA 1.2: MULINO A PALLE.....	9
FIGURA 1.3: ATOMIZZATORE AD ACQUA.....	11
FIGURA 1.4: GRADO DI MISCELAZIONE DELLE POLVERI.....	13
FIGURA 1.5: SCHEMA DI SINTERIZZAZIONE DELLE PARTICELLE DI POLVERE [7].....	14
FIGURA 1.6: DIE COMPACTION (COMPATTAZIONE UNIASSIALE).....	17
FIGURA 1.7: CURVE DI COMPRIMIBILITÀ.....	19
FIGURA 2.1 CAMPIONE INGLOBATO.....	22
FIGURA 2.2 LEVIGATRICE AUTOMATICA + LAPPATRICI.....	23
FIGURA 2.3 CAMPIONE INGLOBATO E PARZIALMENTE ATTACCATO.....	24
FIGURA 2.4 MICROSCOPIO OTTICO LEICA DMR + CAMERA AXIOCAMERC5s.....	28
FIGURA 2.5 TIPOLOGIA DI ELETTRONI PRODOTTI IN RELAZIONE ALLA DISTANZA DALLA SUPERFICIE.....	29
FIGURA 2.6 SCHEMA SEMPLIFICATO DI UN SEM.....	30
FIGURA 2.7 CAMBRIDGE STEREOSCAN 440 SEM.....	32
FIGURA 2.8 RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA LEGGE DI BRAGG.....	33
FIGURA 2.9 XRD UTILIZZATO IN QUESTO PROGETTO DI TESI.....	34
FIGURA 2.10 PROVA DI DUREZZA BRINELL.....	35
FIGURA 2.11 DUROMETRO UTILIZZATO IN QUESTO PROGETTO DI TESI.....	35
FIGURA 2.12 FORNO A NASTRO [7].....	36
FIGURA 3.1 PROVINI POLVERI COSTITUENTI.....	40
FIGURA 3.2 PROVINI FULLY DEFORMED.....	40
FIGURA 3.3 PROVINI PARTIALLY DEFORMED.....	41
FIGURA 3.4 PROVINI NO DEFORMATION.....	42
FIGURA 3.5 PROVINI SINTERIZZATI FIBEX (30 MIN.).....	42
FIGURA 3.6 PROVINI SINTERIZZATI MUFFOLA (30 MIN.).....	43
FIGURA 3.7 PROVINI SINTERIZZATI MUFFOLA (60 MIN.).....	44
FIGURA 3.8 PROVINI SINTERIZZATI MUFFOLA (120 MIN.).....	45
FIGURA 3.9 POLVERE DI ALLUMINIO.....	46
FIGURA 3.10 POLVERE DI RAME.....	47
FIGURA 3.11 POLVERE DI CARBURO DI TITANIO.....	47
FIGURA 3.12 SPETTRO XRD AL-4Cu.....	48
FIGURA 3.13 SPETTRO XRD AL-4TiC.....	49
FIGURA 3.14 SPETTRO XRD AL-4TiC-4Cu.....	49
FIGURA 3.15 PROVINO V1A ROSSO.....	50
FIGURA 3.16 PROVINO V1A VERDE.....	51
FIGURA 3.17 PROVINO V1B BLU.....	51
FIGURA 3.18 PROVINO V1B GIALLO.....	52
FIGURA 3.19 PROVINO V1C.....	52
FIGURA 3.20 PROVINO V4A ROSSO.....	53
FIGURA 3.21 PROVINO V4A VERDE.....	53
FIGURA 3.22 PROVINO V4B BLU.....	54
FIGURA 3.23 PROVINO V4B GIALLO.....	54
FIGURA 3.24 PROVINO V4C.....	55
FIGURA 3.25 PROVINO V7A ROSSO.....	55
FIGURA 3.26 PROVINO V7A VERDE.....	56
FIGURA 3.27 PROVINO V7B BLU.....	56
FIGURA 3.28 PROVINO V7B GIALLO.....	57
FIGURA 3.29 PROVINO V7C.....	57
FIGURA 3.30 FOTO TRASFORMATA PER SOFTWARE ANALISI D'IMMAGINE.....	58
FIGURA 3.31 AL-2Cu DIMENSIONE MEDIA GRANI.....	63
FIGURA 3.32 AL-4Cu DIMENSIONE MEDIA GRANI.....	64
FIGURA 3.33 AL-4TiC DIMENSIONE MEDIA GRANI.....	65
FIGURA 3.34 AL-4TiC-2Cu DIMENSIONE MEDIA GRANI.....	66
FIGURA 3.35 AL-4TiC-4Cu DIMENSIONE MEDIA GRANI.....	67

FIGURA 3.36 AL-4TiC-2Cu (200X).....	70
FIGURA 3.37 AL-4TiC-4Cu (200X).....	70
FIGURA 3.38 AL-4TiC-2Cu (50X) .....	71
FIGURA 3.39 AL-4TiC-4Cu (50X) .....	71
FIGURA 3.40 AL-4TiC-2Cu (70X) .....	72
FIGURA 3.41 AL-4TiC-4Cu (50X) .....	72
FIGURA 3.42 AL-2Cu FIBEX 30 MIN. (100X) OTTICO .....	74
FIGURA 3.43 AL-4Cu FIBEX 30 MIN. (100X) OTTICO .....	75
FIGURA 3.44 AL-4TiC FIBEX 30 MIN. (100X) OTTICO .....	76
FIGURA 3.45 AL-4TiC-2Cu FIBEX 30 MIN. (100X) OTTICO .....	77
FIGURA 3.46 AL-4TiC-4Cu FIBEX 30 MIN. (100X) OTTICO .....	78
FIGURA 3.47 AL-2Cu MUFFOLA 30 MIN. (100X) OTTICO .....	79
FIGURA 3.48 AL-4Cu MUFFOLA 30 MIN. (100X) OTTICO .....	80
FIGURA 3.49 AL-4TiC MUFFOLA 30 MIN. (100X) OTTICO .....	81
FIGURA 3.50 AL-4TiC-2Cu MUFFOLA 30 MIN. (100X) OTTICO .....	82
FIGURA 3.51 AL-4TiC-4Cu MUFFOLA 30 MIN. (100X) OTTICO .....	83
FIGURA 3.52 AL-4Cu MUFFOLA 60 MIN. (200X) OTTICO .....	84
FIGURA 3.53 AL-4TiC MUFFOLA 60 MIN. (200X) OTTICO .....	85
FIGURA 3.54 AL-4TiC-4Cu MUFFOLA 60 MIN. (200X) OTTICO .....	86
FIGURA 3.55 AL-4Cu MUFFOLA 120 MIN. (200X) OTTICO .....	87
FIGURA 3.56 AL-4TiC MUFFOLA 120 MIN. (200X) OTTICO .....	88
FIGURA 3.57 AL-4TiC-4Cu MUFFOLA 120 MIN. (200X) OTTICO .....	89
FIGURA 3.58 AL-2Cu FIBEX 30 MINUTI SEM .....	91
FIGURA 3.59 AL-4Cu FIBEX 30 MINUTI SEM .....	92
FIGURA 3.60 AL-4TiC FIBEX 30 MINUTI SEM .....	93
FIGURA 3.61 AL-4TiC-2Cu FIBEX 30 MINUTI SEM .....	94
FIGURA 3.62 AL-4TiC-4Cu FIBEX 30 MINUTI SEM .....	95
FIGURA 3.63 AL-2Cu MUFFOLA 30 MINUTI SEM .....	96
FIGURA 3.64 AL-4Cu MUFFOLA 30 MINUTI SEM .....	97
FIGURA 3.65 AL-4TiC MUFFOLA 30 MINUTI SEM .....	98
FIGURA 3.66 AL-4TiC-2Cu MUFFOLA 30 MINUTI SEM .....	99
FIGURA 3.67 AL-4TiC-4Cu MUFFOLA 30 MINUTI SEM .....	100
FIGURA 3.68 AL-4Cu MUFFOLA 60 MINUTI SEM .....	101
FIGURA 3.69 AL-4TiC MUFFOLA 60 MINUTI SEM .....	102
FIGURA 3.70 AL-4TiC-4Cu MUFFOLA 60 MINUTI SEM .....	103
FIGURA 3.71 AL-4Cu MUFFOLA 120 MINUTI SEM .....	104
FIGURA 3.72 AL-4TiC MUFFOLA 120 MINUTI SEM .....	105
FIGURA 3.73 AL-4TiC-4Cu MUFFOLA 120 MINUTI SEM .....	106
FIGURA 3.74 DIAGRAMMA DI STATO AL-Cu .....	107
FIGURA 3.75 DIAGRAMMA DI STATO AL-Ti .....	108
FIGURA 3.76 $\Delta G$ IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA PER I PRINCIPALI INTERMETALLICI .....	109
FIGURA 3.77 ESEMPIO DI IMPRONTA BRINELL .....	110

# Indice delle Tabelle

TABELLA 3.1 DENOMINAZIONE CAMPIONI DI POLVERI COSTITUENTI.....	40
TABELLA 3.2 DENOMINAZIONE CAMPIONI FULLY DEFORMED .....	40
TABELLA 3.3 DENOMINAZIONE CAMPIONI PARTIALLY DEFORMED .....	41
TABELLA 3.4 DENOMINAZIONE CAMPIONI NO DEFORMATION .....	41
TABELLA 3.5 DENOMINAZIONE CAMPIONI SINTERIZZATI FIBEX (30 MIN.).....	42
TABELLA 3.6 DENOMINAZIONE CAMPIONI SINTERIZZATI MUFFOLA (30 MIN.) .....	43
TABELLA 3.7 DENOMINAZIONE CAMPIONI SINTERIZZATI MUFFOLA (60 MIN.) .....	44
TABELLA 3.8 DENOMINAZIONE CAMPIONI SINTERIZZATI MUFFOLA (120 MIN.) .....	45
TABELLA 3.9 POROSITÀ CAMPIONI "1" FULLY DEFORMED .....	59
TABELLA 3.10 POROSITÀ CAMPIONI "4" PARTIALLY DEFORMED.....	60
TABELLA 3.11 POROSITÀ CAMPIONI "7" NO DEFORMATION .....	61
TABELLA 3.12 POROSITÀ MEDIA .....	62
TABELLA 3.13 ANALISI DELLA DIMENSIONE MEDIA DEI GRANI .....	68
TABELLA 3.14 VALORI CONSIGLIATI DI P PER CIASCUN DIAMETRO D DELLA SFERA (BRINELL) [3].....	110
TABELLA 3.15 MACRODUREZZE CAMPIONI SINTERIZZATI FIBEX 30 MINUTI.....	111
TABELLA 3.16 MACRODUREZZE CAMPIONI SINTERIZZATI MUFFOLA 30 MINUTI .....	112
TABELLA 3.17 MACRODUREZZE CAMPIONI SINTERIZZATI MUFFOLA 60 MINUTI .....	112
TABELLA 3.18 MACRODUREZZE CAMPIONI SINTERIZZATI MUFFOLA 120 MINUTI .....	113



# Riferimenti Bibliografici

## Testi

1. F. Thummler and R. Oberacker "Introduction to powder metallurgy" series editors I. Jenkins and J.V. Wood. *The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy*, 1993.
2. Howard A. Kuhn and B. Lynn Ferguson "Powder forging". *Metal powder industries federation, Princeton, New Jersey*, 1990.
3. G.M. Paolucci "Lezioni di Metallurgia", libreria Progetto.
4. P. Kumar, K. Vedula and A. Ritter "Processing and Properties for Powder Metallurgy Composites", *The metallurgical society, Inc.*
5. Howard I. Sanderow "New perspective in powder metallurgy vol. 9 High Temperature Sintering", 1990.
6. Ing. Fabio D'Aiuto "Standardizzazione della caratterizzazione materiali metallici e creazione del relativo database", tesi di dottorato, *Politecnico di Torino*, 2007.
7. Giovanni Maria Gambin "Caratterizzazione e messa a punto PMX non ferrose per sinterizzazione", laurea magistrale, *Università degli studi di Padova*, 2013.
8. Marco Antonello "Evoluzione microstrutturale di compositi metallici Mg-Ni ottenuti mediante accumulative roll bonding", laurea magistrale, *Università degli studi di Padova*, 2015.
9. V. I. Itin, A. P. Savitskii, K. V. Savitskii, Yu. I. Kozlov, A. Kulikov "Sintering in Cu-Al Powders" *Izvestiya VUZ. Fizika*, No.2, pp. 139-144.
10. S. P. Kiselev, E. V. Zhironov: "Molecular-dynamics simulation of synthesis of intermetallic Ti-Al System", volume 23A 2081-2089.
11. Kwangjae Park, Dasom Kim, Kyungiu Kim, Seungchan Cho "Behaviour of Intermetallic Compounds of Al-Ti Composite Manufactured by Spark Plasma Sintering" (2019) 1-14.
12. S. T. Mavhungu, E. T. Akinlabi, M. A. Onitiri, F. M. Varachia "Aluminum Matrix Composites for industrial Use: Advances and Trends", *Procedia Manufacturing* 7 (2017) 178-182.
13. M. O. Bodunrin, K. K. Alaneme, L. H. Chown "Aluminum matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics", *J mater res technol.* 2015; 4(4):434-445.
14. J. M. Torralba, C. E. da Costa, F. Velasco "P/M aluminum matrix composites: an overview", *Journal of Materials Processing Technology* 133 (2003) 203-206.

15. A. Skolakova, et al: “Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in Ti-Al system during reactive sintering”, *Materials Chemistry and Physics* 230 (2019) 122-130.
16. X. W. Li, H. F. Sun, W.B. Fang, Y.F. Ding “Structure and morphology of Ti-Al composite powders treated by mechanical alloying”, *T Nonferr Metal Soc* 21 82011) 338-341.
17. W. Y. yang, G. C. Weatherly: “A study of combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds”, *J. Mater. Sci* 31 (1996) 3707-3713.
18. F. J. J. Van Loo, G. D. Rieck “Diffusion in the titanium-aluminum system – I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys”, *Acta Metall.* 21 (1973) 61-71.
19. T. Enjo, K. Ikeuchi, T. Horinouchi “Effect of impurities in aluminum on the diffusion bonding of aluminum to titanium”, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, (1986) Volume 36 Issues 3 pages 143-151.
20. S. Fujikawa, K. Hirano “Impurity-Diffusion of copper in Aluminum” *Defect and Diffusion Forum* vols. 66-69 (1990) pp 447-452.

*Altro*

21. Prof. Manuele Dabalà, slides relative al corso di Tecnologia dei materiali metallici, Università degli studi di Padova.
22. Prof. Irene Calliari, slides relative al corso di Caratterizzazione dei materiali, Università degli studi di Padova.