

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**



**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

*CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI  
MATERIALI*

TESI DI LAUREA

**CARATTERIZZAZIONE E MESSA A PUNTO  
PMX NON FERROSE PER SINTERIZZAZIONE**

**RELATORE: PROF. MANUELE DABALA'**

**CORRELATORE: ING. STEFANO SACCAROLA**

**LAUREANDO: GIOVANNI MARIA GAMBIN**

**MATRICOLA: 1020402-IR**

Anno accademico 2012-2013



# Indice

<b>Introduzione</b>	1
<b>Capitolo 1. Metallurgia delle polveri</b>	3
1.1 Presentazione dell'azienda ospitante	3
1.2 Campi di applicazione della Metallurgia delle Polveri	3
1.3 Tecnologie di produzione delle polveri metalliche	5
1.4 Miscelazione	9
1.5 Compattazione - Pressatura	11
1.6 Sinterizzazione	15
<b>Capitolo 2. Tecniche di caratterizzazione utilizzate</b>	21
<b>Capitolo 3. Stato dell'arte</b>	33
3.1 Storia delle Premix	33
3.2 Formulazione Premix e loro test	34
3.3 Caratteristiche della lega rame-stagno	36
3.4 Materiali adoperati	44
<b>Capitolo 4. Sperimentazione</b>	47
4.1 Caratterizzazione delle polveri base per produrre bronzo 90/10	47
4.2 Studio influenza del lubrificante con il rame WRCP e Cu tipo 3	79
4.3 Studio influenza additivi con il WRCP normale e macinato	85
4.4 Studio per la replicazione di una premix	102
4.5 Analisi micrografica	110
<b>Conclusioni</b>	117
<b>Bibliografia</b>	119



# Introduzione

Nella presente tesi verrà discusso il ramo della metallurgia delle polveri riguardante le polveri non ferrose.

La metallurgia delle polveri è un campo in continuo sviluppo specialmente perché permette la produzione di componenti dalla forma finita con ridotta necessità di ulteriori lavorazioni successive.

Questa tecnologia nel campo dei materiali non ferrosi, specialmente per quanto riguarda i bronzi, ha portato allo sviluppo di boccole autolubrificanti che non sono realizzabili con nessuna altra tecnologia.

Nel settore di ricerca e sviluppo dell'azienda Pometon S.p.A si studia, per quanto riguarda i materiali non ferrosi, la formulazione di nuove premix che permettano di realizzare le più diverse richieste dei clienti.

Nell'attività di ricerca qui descritta si è cercato, in primis, di creare un database sulle polveri di rame e in particolare sulle premix destinate alla produzione del bronzo 90/10. In secondo luogo si è cercato di caratterizzare l'influenza di alcuni fattori sulle proprietà delle premix. Si è fatto tutto questo per cercare di semplificare, nel futuro, le messe a punto delle nuove premix.

Per la creazione del database si sono innanzitutto valutate le proprietà chimico-fisiche delle polveri, delle premix e le proprietà finali dei sinterizzati che sono i parametri comunemente usati per la caratterizzazione.

Nell'attività di tesi, come detto prima, non ci si è soffermati solo alla creazione del database ma anche allo studio di alcuni parametri fondamentali che influiscono fortemente sulle proprietà finali delle premix sinterizzate. I parametri più importanti che si sono studiati risultano essere i seguenti:

- Concentrazione del lubrificante nella premix
- Influenza degli additivi nella premix
- Influenza della macinazione della polvere
- Interazioni tra le varie polveri di rame nelle premix

Per questi studi, quando è stato possibile, si è fatto ricorso all'analisi statistica per semplificare l'analisi dei risultati trovati nella fase sperimentale.



# Capitolo 1

## Metallurgia delle polveri

### 1.1. Presentazione dell'azienda ospitante

Il tirocinio si è svolto presso l'azienda Pometon S.p.A. di Maerne nel settore di Ricerca&Sviluppo. L'azienda Pometon è un'impresa che produce e vende in tutto il mondo polveri metalliche, focalizzando il proprio mercato sui seguenti macro-settori produttivi:

1. Polveri non ferrose;
2. Polveri ferrose;
3. Graniglie di acciaio inossidabili.

I processi produttivi coinvolti negli stabilimenti Pometon spaziano dall'atomizzazione ( *con acqua* per la produzione di polveri di ferro, rame, ottone e bronzo; *con aria* per la produzione di polveri di stagno e zinco; *con gas o acqua* per la produzione di acciaio inossidabile) alla produzione di polvere elettrolitica (per la produzione di rame) e alla preparazione di premiscele omogeneizzate pronte all'utilizzo secondo le specifiche del cliente.

### 1.2. Campi di applicazione della Metallurgia delle Polveri

La metallurgia delle Polveri (P/M) è una tecnologia in rapida diffusione che permette l'uso della maggior parte dei materiali di utilizzo comune.

Dai dati in mio possesso, risalenti al 2007, la metallurgia delle polveri, in Italia, è un settore in crescita nell'ultimo decennio perché se il prodotto è realizzabile mediante questa tecnica, anche se fornisce prestazioni meccaniche inferiori, nella maggior parte dei casi risulta essere la più economica per produzioni di grandi lotti in media superiori a 10000 pezzi/anno.

I settori in cui la metallurgia delle polveri è presente nel mercato si possono vedere nel figura 1 qui a fianco.

Si nota che il settore più importante

della metallurgia delle polveri è il settore automotive sia come componenti utilizzati

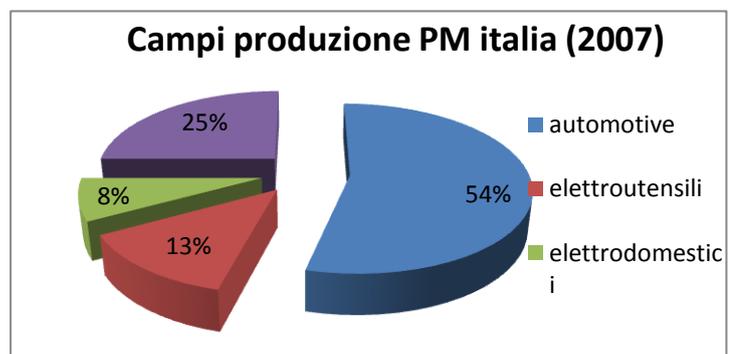


Figura 1

direttamente dal settore automobilistico ( motore, trasmissione, telaio) sia dai produttori di gruppi ( sistemi di distribuzione, accensione, frizioni, cambi,...). Però il settore dell'automotive che in Italia rappresenta il 54% del mercato dei sinterizzati, nel resto del mondo assorbe, più o meno, il 70% del mercato dei sinterizzati. Perciò si può affermare che in Italia si è cercato di utilizzare la metallurgia delle polveri anche in nuovi campi non pensati prima.

Le applicazioni della metallurgia delle polveri perciò risultano essere molto ampie e si va dalla produzione di componentistica per l'automobile a filtri, utensili da taglio, ingranaggi per gli elettrotensili dedicati all'hobbistica, componenti elettrodomestici di uso comune tra cui componenti pompe del frigorifero, magneti, schiume metalliche, boccole autolubrificanti, filamenti di tungsteno per le vecchie lampadine, ecc..

Ora, per concludere questa introduzione sulla metallurgia delle polveri, si vuole motivare le ragioni per cui questa tecnica risulta così utilizzata visto che occupa il 13% dell'industria italiana.

Innanzitutto questa tecnica è scelta perché offre dei vantaggi economici dovuti principalmente a questi fattori:

- la metallurgia delle polveri ha un ridottissimo scarto di materiale perché il prodotto ottenuto, di solito, non necessita di ulteriori lavorazioni perché si ottiene subito la forma finita
- è una tecnologia adatta per produzione in serie.

La metallurgia delle polveri oltre a fornire dei vantaggi economici permette anche ulteriori vantaggi:

- è l'unica tecnologia che permette la produzione delle boccole autolubrificanti che sono dei prodotti in cui viene sfruttata la porosità che funge da serbatoio dell'olio per la lubrificazione a vita dell'accoppiamento albero/boccola
- si ottengono prodotti con tolleranze dimensionali molto limitate (near-net shape)
- ottime prestazioni a sollecitazione ciclica e nell'assorbimento delle vibrazioni
- forme complesse
- permette la produzione di componenti con materiali ad alto punto di fusione dove le tecniche tradizionali avrebbero costi di produzione troppo elevati.

Questa tecnologia presenta però anche alcuni svantaggi tra i quali, i più significativi, risultano essere i seguenti:

- alti investimenti sulla progettazione della forma del prodotto che deve poter uscire dallo stampo dopo la pressatura
- alto costo dello stampo che relega l'uso di questa tecnica solo a produzioni in serie
- riduzione prestazioni meccaniche del materiale tra il 5 e il 15 % dovute alla presenza di porosità nel prodotto
- pezzi prodotti di piccole-medie dimensioni perché, altrimenti, per la produzione di pezzi di grandi dimensioni si ha un alto costo della compattazione della polvere dovuto all'uso di presse più grandi e costose

Alla fine si può concludere che la metallurgia delle polveri, se risulta possibile applicarla dopo gli investimenti iniziali, offre in media più vantaggi che svantaggi.

Perciò, se possibile, si consiglia l'uso di questa tecnologia e si spera che in futuro si studi più a fondo su di essa.

### **1.3. Tecnologie di produzione delle polveri metalliche**

Per la produzione delle polveri metalliche si individuano tre grandi tipologie di lavorazione:

1. metodo meccanico
2. metodo chimico ed elettrochimico
3. metodo fisico (atomizzazione)

Alcune di queste tre grandi tipologie di lavorazione saranno brevemente trattate qui di seguito:

*Il metodo chimico ed elettrochimico* è meglio conosciuto come processo di riduzione chimica e di solito si usa per quelle polveri che non si riescono a produrre tramite gli altri 2 metodi.

Questo metodo può essere, a sua volta, suddiviso in almeno quattro sottocategorie:

- Riduzione chimica da ossidi in polvere
- Riduzione idrochimica
- Metodo di Kroll
- Metodo elettrochimico

Riduzione chimica da ossidi in polvere: con questo sistema si parte da ossidi in polvere che vengono ridotti, mediante gas riducenti (CO, H<sub>2</sub>), per produrre il prodotto voluto.

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



Questa reazione, che a prima vista sembrerebbe semplice, in realtà non lo è perché innanzitutto è una reazione a più fasi endotermica quindi necessita di apporto di calore dall'esterno ed è anche reversibile e perciò si ritorna facilmente ad avere l'ossido invece che il prodotto voluto.

I parametri di processo più importanti risultano essere: temperatura, tempo, flusso e tipo gas riducente.

Al variare della temperatura e del tempo si riesce ad avere particelle più o meno fini: se si hanno basse temperature e bassi tempi si hanno particelle più fini perché non si lascia il tempo alle particelle di sinterizzare tra loro però si ha un maggior contenuto di ossigeno residuo che può essere problematico nelle successive fasi di produzione necessarie per ottenere il prodotto finito.

All'aumentare del flusso del gas riducente si può ridurre il tenore di ossigeno.

Perciò si può concludere che i parametri di processo di questo metodo sono ottimizzati in base alle proprietà che il prodotto deve avere.

Metodo elettrochimico: questo metodo è quello usato per produrre il rame elettrolitico (denominato SE) che si è usato durante il periodo di tirocinio.

Questo processo è molto simile al processo di raffinazione elettrolitica che subisce il rame per eliminare le impurezze in esso presenti.

Questo processo nel caso del rame elettrolitico, si differenzia dal processo di raffinazione elettrolitica perché qui bisogna produrre delle polveri.

Perciò nel processo di elettrodeposizione del rame, in una soluzione acquosa contenente il sale di rame, non bisogna avere sul supporto la formazione di uno strato liscio e compatto ma si cerca di avere la deposizione di uno strato di polveri che, mediante la vibrazione meccanica del supporto, permetta la raccolta di queste polveri, di struttura dendritica, che presentano ottime caratteristiche superficiali tra le quali l'elevata superficie specifica e un basso contenuto di ossigeno.

**Metodo fisico (Atomizzazione):**

L'atomizzazione è il processo di produzione delle polveri più usato e permette di produrre polveri delle più diverse composizioni anche in condizioni di fuori equilibrio termodinamico.

Ora, qui sotto, si descrive brevemente il processo di atomizzazione.

Dopo che si è decisa la composizione del materiale da produrre si selezionano le materie prime destinate al forno ad arco elettrico per produrre il metallo liquido destinato all'atomizzatore per la produzione delle polveri.

Il metallo liquido prodotto viene versato in una paniera e da essa il materiale fuso viene immesso, con portata costante, nell'atomizzatore che permette la produzione della polvere.

L'atomizzatore è principalmente di due tipi:

- atomizzatore ad acqua
- atomizzatore ad aria

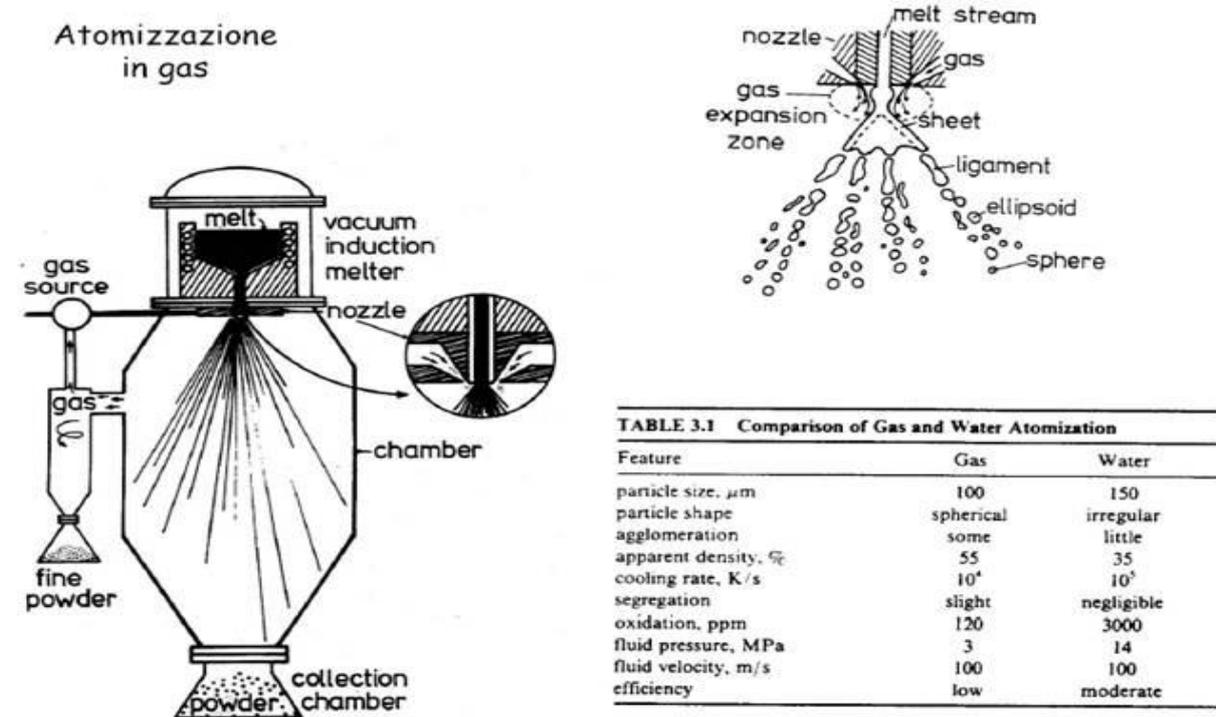


Figura 2

La principale differenza tra questi due atomizzatori è il sistema di raffreddamento della polvere che nel primo tipo è ad acqua mentre nel secondo è ad aria.

Ora si descrive brevemente cos'è e come funziona l'atomizzatore.

L'atomizzatore è una camera di forma particolare (come si vede nella figura 2) dove una vena di metallo fuso viene versata, tramite una paniera, nella parte alta della camera.

In questa camera dei getti molto energetici (di aria o di gas, in base al tipo di atomizzatore) permettono di frantumare la vena liquida in piccole goccioline dalle quali viene estratto il calore permettendo la loro solidificazione.

Queste particelle solidificate, che sono il prodotto desiderato, vengono poi raccolte nel recipiente sotto l'atomizzatore e possono essere setacciate per eliminare la frazione più grossa ed indesiderata.

L'atmosfera della camera dell'atomizzatore normalmente è ad aria ma, per particolari prodotti, può essere portata sotto vuoto.

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

- tipo, pressione e velocità del fluido dell'atomizzatore
- dimensione e geometria camera atomizzazione e ugelli
- temperatura e tensione superficiale del metallo fuso
- rapporto tra portata metallo fuso e fluido atomizzatore

Qui sotto si spiega brevemente gli effetti di alcuni di questi parametri sopra citati.

Il parametro più importante in assoluto è il tipo di fluido perché caratterizza il tipo di materiale che si può atomizzare: materiali come rame tipo Pm100 e acciai bassolegati vengono normalmente atomizzati con acqua mentre acciai inox o superleghe di titanio possono essere atomizzate solo con fluidi inerti per la loro affinità con l'ossigeno.

La scelta del tipo di fluido, oltre a influire sul tipo di materiale che si può produrre con l'atomizzatore anche in base alla sua velocità e pressione, caratterizza la forma e la dimensione delle particelle prodotte.

Se si usa l'acqua nell'atomizzatore essa viene immessa dagli ugelli ad alta velocità permettendo al fluido di frantumare la vena liquida, che scende dalla paniera, in tante piccole gocce irregolari che si raffreddano velocemente e che offrono maggior resistenza al verde.

La forma irregolare delle gocce formatesi dal fuso è dovuta al fatto che l'acqua permette una alta velocità di raffreddamento della pelle delle singole gocce di fuso congelando la forma prodotta dalla frammentazione della vena liquida immessa nell'atomizzatore senza permettere alle gocce di rimodellarsi nella forma sferica che naturalmente risulta favorita perché è la forma ad energia minima.

Se invece, come fluido dell'atomizzatore si usa l'aria, la solidificazione delle particelle risulta più lenta e per questo la particella, avendo maggior tempo, raggiunge la forma sferica. Però, per questo maggior tempo di solidificazione, è richiesto un atomizzatore di dimensioni maggiori rispetto a quello a liquido.

Per quanto riguarda le dimensioni della polvere è più importante la velocità del fluido e l'angolo di impatto contro la vena liquida che porta alla sua frammentazione in piccole gocce fuse che poi solidificheranno. Sotto questo punto di vista il gas che viaggia ad una velocità supersonica permette la formazioni di polveri più fini (20-300  $\mu\text{m}$ ) rispetto all'atomizzazione con acqua (30- 1000  $\mu\text{m}$ ).

Per ultima cosa è da dire che dall'atomizzatore, se non servono trattamenti termici successivi alla polvere prodotta, si procede con la setacciatura di quest'ultima perché, di norma, la distribuzione granulometrica della polvere è molto ampia ed influisce sulle proprietà di densità apparente, densità di battuta, scorrevolezza, comprimibilità e sinterizzazione del prodotto. Perciò per ottenere la voluta distribuzione granulometrica del prodotto si procede setacciando, di solito tramite l'uso di setacci vibranti o cicloni, e miscelando le diverse frazioni di polvere ottenute dall'atomizzatore .

In conclusione, con l'atomizzatore si possono produrre polveri di tutti i metalli allo stato liquido che però non presentino fenomeni di reazioni esotermiche con l'ossigeno durante il processo perché porterebbero all'esplosione della camera.

## **1.4 Miscelazione**

Le polveri prodotte dai processi, elencati nel capitolo precedente, quasi sempre poi, nel campo della metallurgia delle polveri, devono venire miscelate con additivi (tra cui gli altri elementi in lega) e lubrificanti per poter soddisfare le caratteristiche richieste nel prodotto finito dal cliente.

Per fare questo si utilizzano principalmente due tipi di miscelatori diversi:

- Miscelatore ad “Y”
- Miscelatore a doppio cono

Alla Pometon il primo miscelatore è usato per polveri ferrose mentre il secondo è usato per polveri non ferrose (rame....).

Nella figura 3, qui accanto, si può vedere un esempio di miscelatore a doppio cono.

Si tratterà ora, brevemente, la miscelazione prendendo sotto esame il caso di studio da me analizzato con polveri non ferrose durante il tirocinio aziendale dove si è usato il miscelatore a doppio cono.

Nel caso di studio si utilizzeranno come polveri base diversi tipi di rame prodotti sia da

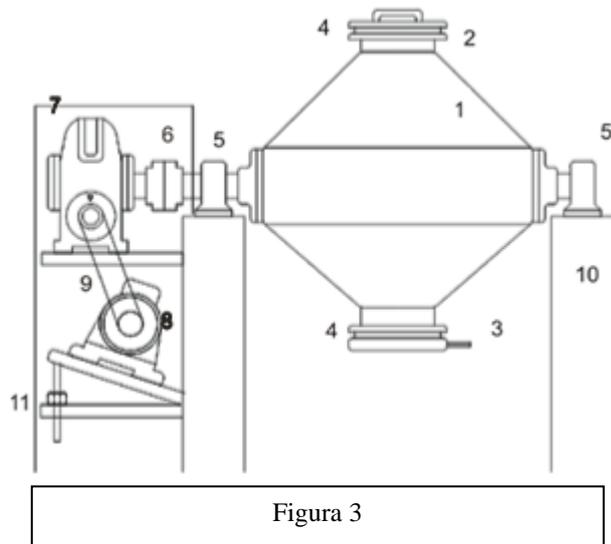


Figura 3

atomizzazione che da processi elettrolitici

che verranno miscelati con polveri di stagno e vari lubrificanti ed additivi per ottenere il bronzo 90/10.

I lubrificanti che vengono aggiunti sono utilizzati perché assolvono molteplici funzioni tra le quali:

- riduzione dell'usura dello stampo che risulta importante perché permette di aumentare il numero di pezzi prodotti senza sostituire lo stampo che è una delle parti più costose di tutto il processo della metallurgia delle polveri;
- riduzione dell'attrito tra particelle meccaniche rendendo così più semplice la fase di compattazione perché si riducono le pressioni richieste per raggiungere, subito in partenza, elevata densità del verde distribuita omogeneamente nel campione. Però se si porta la miscela ad elevate pressioni si riduce la comprimibilità della polvere stessa perché il lubrificante che rimane nei pori del pezzo ha densità minore rispetto al materiale della polvere.

Nello studio, come lubrificanti, si sono usate delle cere (edsw) e l'areosil a cui, in alcuni casi, si aggiungeranno degli additivi per migliorare le proprietà meccaniche del sinterizzato.

La miscelazione è richiesta per ottenere delle premix (PMX) il più possibili omogenee.

Per fare questo, nel miscelatore a doppio cono, si versano le polveri più gli additivi e lubrificanti e, una volta chiuso il macchinario, lo si mette in rotazione per un certo tempo stabilito permettendo così di effettuare la miscelazione in stato solido della PMX.

Si fa questo per garantire in fase solida una dispersione omogenea delle varie particelle della miscela cercando così di evitare fenomeni di segregazioni e accumuli del lubrificante che

durante la fase di compattazione e sinterizzazione porterebbero alla realizzazione di prodotti dalle proprietà non uniformi che verrebbero così scartati.

## **1.5 Compattazione - Pressatura**

La compattazione delle polveri viene fatta per dare alla polvere la forma voluta producendo il verde a cui bisogna garantire almeno una coerenza generalizzata, cioè una minima resistenza meccanica al pezzo per risultare trasportabile verso il forno di sinterizzazione.

Per procedere alla compattazione della polvere bisogna prima conoscere la densità che il pezzo finale deve avere, la geometria del pezzo e le caratteristiche della polvere per sapere se la pressa che si ha a disposizione può soddisfare i requisiti richiesti dal cliente.

Innanzitutto si vogliono spiegare alcuni dei principali fattori che influiscono sulla comprimibilità delle polveri e, di conseguenza, sulla loro compattazione:

- Distribuzione granulometrica e dimensione particelle
- Forma delle particelle
- Scorrevolezza
- additivi (lubrificanti)
- Caratteristiche intrinseche della polvere (duttilità, percentuale ossigeno ...)

Innanzitutto questi fattori non sono univoci per tutte le polveri perché, per esempio, prendendo in considerazione la distribuzione granulometrica della polvere in generale polveri più grosse forniscono una miglior compattazione e una miglior resistenza al verde mentre per il rame elettrolitico al diminuire della dimensione delle particelle aumenta la resistenza al verde.

Perciò per quanto riguarda la distribuzione granulometrica e la dimensione delle particelle questi parametri influiscono principalmente sulla massima densità apparente raggiungibile dal prodotto. Di norma, all'aumentare della dimensione della polvere, si riesce a raggiungere una densità più simile alla densità del materiale puro e, di conseguenza, nel compatto si hanno meno pori.

Per quanto riguarda la forma risulta che particelle più irregolari riescono a compattarsi meglio rispetto a particelle sferiche perché la loro struttura riesce a deformarsi più facilmente .

Anche materiali più scorrevoli si riescono a compattare meglio e questo è dovuto al fatto che le particelle per muoversi tra di loro creano minor forze di attrito richiedendo così una minor pressione per la fase di compattazione del verde.

Come già accennato nel paragrafo precedente i lubrificanti riducono, ad alte pressioni, la compattazione del prodotto finito perché la densità del lubrificante è molto minore rispetto al materiale usato e, per questo, si cerca di usarlo in piccole quantità. Il lubrificante però lo si usa perché a basse pressioni aumenta la densità apparente raggiunta dal verde e questo è dovuto al fatto che esso permette di ridurre l'attrito e si sostituisce all'aria nei pori del verde.

Per concludere la breve descrizione dei fattori principali della comprimibilità, si accenna ora brevemente alle caratteristiche intrinseche del materiale specialmente alla duttilità del materiale che caratterizza la massima compattazione che un materiale può avere.

Per esempio, particelle più duttili (tenere) tendono a deformarsi molto di più ma, se possibile, particelle dure ad alta pressione possono rompersi favorendo a loro volta la comprimibilità del materiale. In generale si può dire che le particelle più dure, se non si rompono, risultano meno comprimibili.

Nella figura 4, alla fine di questo piccolo paragrafo, si riporta una classica curva di comprimibilità.

Come si vede nella suddetta figura, la curva, all'aumentare della pressione, tende a raggiungere, per pressioni infinite, una densità massima che risulta sempre minore della densità del materiale puro anche se il compatto tende a quel valore limite. Questo è dovuto al fatto che, all'aumentare della pressione, la polvere si incrudisce sempre di più e aumenta anche l'attrito tra queste particelle ostacolando così una ulteriore deformazione delle particelle stesse.

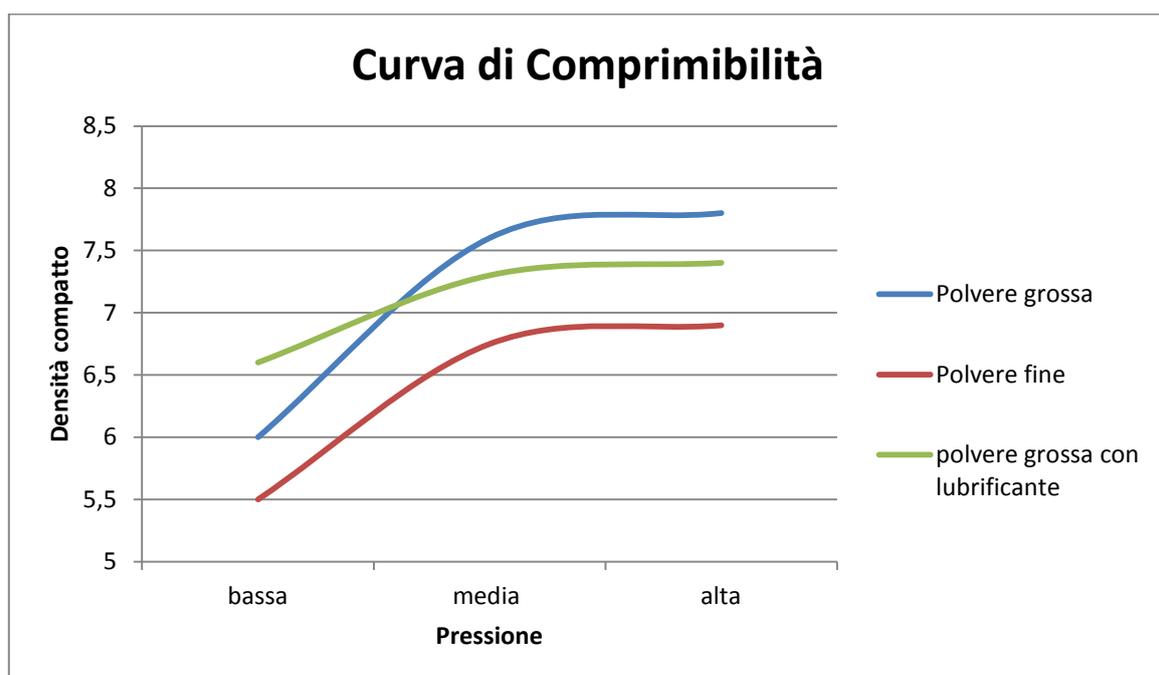


Figura 4

Qui di seguito si può parlare brevemente della strumentazione tecnica più usata per la compattazione che è la "pressa" e, si divide principalmente nelle seguenti tre tipologie:

- Pressa monoassiale a singolo effetto
- pressa monoassiale a doppio effetto
- Pressa isostatica

**La pressa monoassiale a singolo effetto**, che è stata usata nello studio, è la tecnica più semplice di pressatura . Questa tecnica fa uso di una pressa monoassiale con un solo pistone in movimento mentre la base, dove si posiziona lo stampo, è fissa. Nella figura 5 qui di lato si può vedere un esempio di pressa da laboratorio.

Si usa di solito questa tecnica perché permette maggiori velocità di produzione, ha costi bassi (anche dovuti al fatto che lo stampo è più semplice) e pressione massima più elevata.

Però questo sistema ha anche alcuni svantaggi e quello più importante risulta essere la distribuzione delle pressioni nel verde che risultano non omogenee.

Il massimo della pressione impressa dalla pressa nel compatto risulta nelle aree vicino alle pareti del punzone mentre sulle pareti lontane dal punzone si ha una minor pressione.

Perciò, di conseguenza, il verde avrà al suo interno zone più o meno marcate a diversa densità che, durante la sinterizzazione, potrebbe portare a ritiri non omogenei su tutto il pezzo producendo così un componente distorto che bisogna eliminare.

Per ovviare a questo problema sopra citato si è ricorsi all'utilizzo della **pressa monoassiale a doppio effetto**. Questa pressa, avendo due pistoni che si muovono contemporaneamente, permette di imprimere sulla polvere all'interno dello stampo una distribuzione simmetrica della pressione garantendo così un alta stabilità dimensionale del prodotto durante la sinterizzazione.



Figura 5

Nella figura 6 qui di lato si possono confrontare le pressioni generate in un campione in base al tipo di pressa utilizzata.

Come altra alternativa si può usare la **pressa isostatica** che permette di distribuire omogeneamente la pressione lungo tutta la superficie dello stampo. Questo metodo però risulta poco utilizzato perché molto costoso e anche perché garantisce una minor tolleranza dimensionale del pezzo prodotto anche se, però, ha il vantaggio di imprimere al verde una densità uniforme .

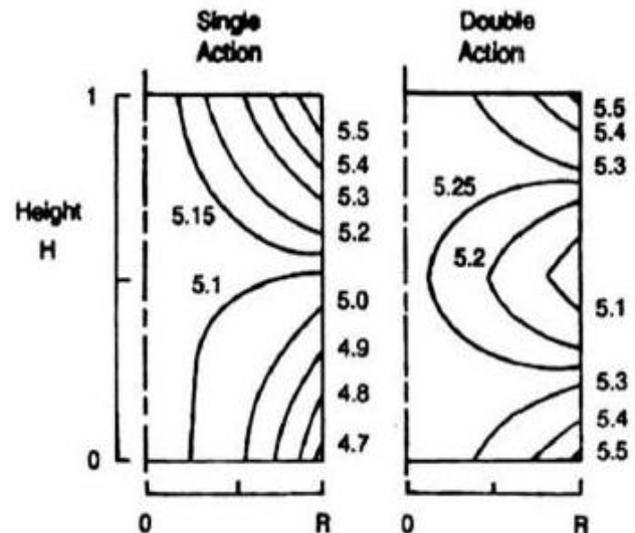


Figura 6

Riassumendo, con la compattazione si produce il verde che è il prodotto che verrà poi sinterizzato nel forno.

Per produrre il verde si introduce nello stampo la miscela che si posiziona al suo interno tramite la forza di gravità. Messa la miscela si chiude lo stampo e lo si posiziona sotto la pressa monoassiale che permette la compattazione della polvere nella forma e nella densità voluta.

Fatta la pressatura della polvere si procede con l'estrazione del verde dallo stampo e, se necessario, si procede alla rimozione delle bave prodotte dal pezzo. Così, una volta sistemato il pezzo estratto, si può procedere alla sua sinterizzazione che è una delle fasi più importanti della metallurgia delle polveri.

Nel caso di studio la polvere miscelata veniva compattata tramite una semplice pressa monoassiale in uno stampo flottante per produrre boccole adatte alla sinterizzazione.

Si è usata una pressa monoassiale perché, usando uno stampo flottante, si riusciva lo stesso a replicare il risultato di una compressione a doppio effetto.

In più essendo la forma del verde una boccola molto semplice, di diametro 14 mm e di altezza 10 mm , si è potuto evitare l'uso di stampi complessi e l'uso della procedura di compattazione a più stadi che viene invece usata per pezzi di geometria complessa.

## 1.6. Sinterizzazione

La sinterizzazione è sicuramente la parte più importante di tutto il processo. Infatti è quella che maggiormente influenza tutte le caratteristiche della polvere fino ad ottenere le proprietà del sinterizzato.

### *Descrizione della fenomenologia*

Le polveri fini sono caratterizzate da una 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, che porta alla riduzione dell'energia libera, diminuendo l'area superficiale totale.

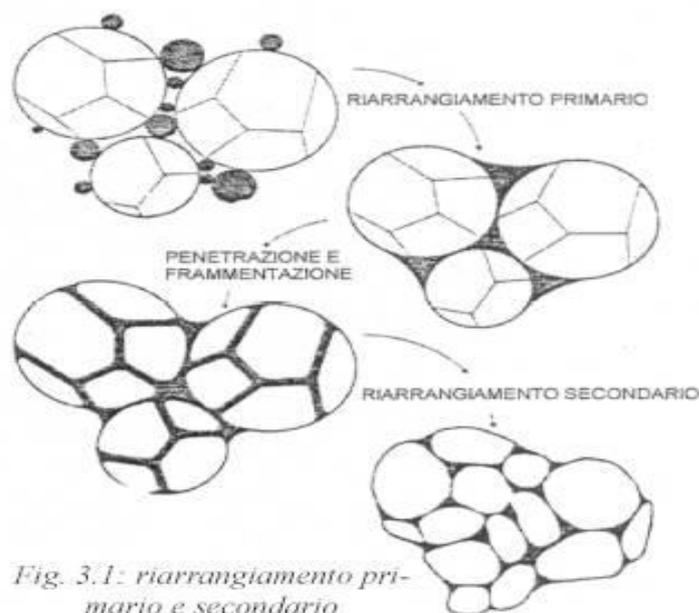


Figura 7

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 a seguito di molteplici fenomeni di trasporto di materia.

Questo processo si può dividere in tre stadi principali:

- nel primo stadio 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. In questa maniera si verifica un ritiro del pezzo.
- Nel secondo stadio le polveri cominciano a non essere più distinguibili e si possono avere dei fenomeni di accrescimento del grano. La morfologia dei pori diventa liscia e i pori cominciano a integrarsi con i bordi di 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 ingrossare a scapito di quelli più piccoli. Questo pregiudica la possibilità di ottenere densificazione completa anche per tempi di sinterizzazione estremamente lunghi.

Tutti i fenomeni finora descritti prevedono meccanismi che coinvolgono il materiale in fase solida (SPS).

A causa però della presenza di polveri metalliche che possono fondere a temperatura inferiore a quella di sinterizzazione, si può avere la sinterizzazione in fase liquida (LPS).

Tutto il processo può essere suddiviso in tre punti:

1. **Fusione e riarrangiamento:** il liquido bagna le polveri e per effetto delle forze di capillarità e di una complessiva redistribuzione delle particelle, provoca una rapida densificazione. In seguito il liquido penetra fra i bordi di grano frantumandoli ed ottenendo così un secondo riarrangiamento: il risultato è un aumento del volume del pezzo.

2. **Soluzione e riprecipitazione:** si ha un'ulteriore densificazione a causa della fusione dei grani più piccoli che facilitano l'accrescimento di quelli più grossi.

3. **Stato solido:** è simile alla SPS dove si ha l'accrescimento del grano con formazione di uno scheletro rigido e nessun processo di ritiro o crescita dimensionale.

Tutta la teoria descritta tratta la sinterizzazione allo stato solido nella stessa maniera dello stato liquido, tenendo conto solo dell'energia superficiale. Si suppone, quindi, che il fenomeno sia regolato da caratteristiche di bagnabilità, dall'attrazione capillare e da diminuzioni volumetriche a causa della porosità. Se questa teoria fosse completamente esatta, si avrebbero delle percentuali di variazioni dimensionali negative. Questo può essere spiegato affrontando un discorso di tipo chimico: invece di considerare l'energia superficiale, consideriamo l'energia di omogeneizzazione che è dieci volte superiore rispetto alla prima; per cui il processo è governato da una diffusione tra le varie specie, invece, di una riduzione superficiale. Questa energia è caratterizzata dalla temperatura e dal tipo di diagramma di fase: una riduzione di energia libera, causata dall'energia di omogeneizzazione, porta al raggiungimento di un equilibrio chimico prima di quello fisico.

L'energia libera totale è uguale alla somma dell'energia di alligazione più l'energia superficiale. Può capitare che la prima diminuisca e la seconda aumenti notevolmente, ma il risultato tende lo stesso a essere minore di quello di partenza. L'aumento dell'energia superficiale, infine, porta ad un accrescimento dei pori: ecco spiegato perché il pezzo tende ad aumentare di volume.

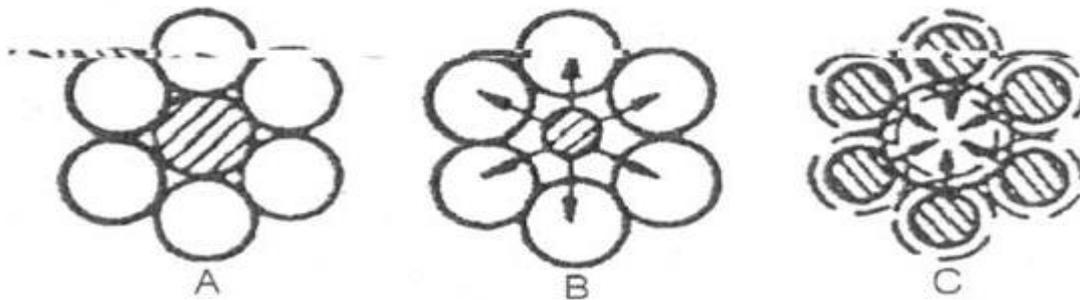
Un altro concetto molto importante è il meccanismo delle fasi: il processo di sinterizzazione si dice attivato se la formazione della lega coincide con l'effetto capillare; in caso contrario il processo si dice disattivato. Un errore da non compiere è pensare che il solido passi a liquido perché i coefficienti di diffusione nel liquido sono maggiori che viceversa:

essi non si possono paragonare come se fossero uguali perché siamo in presenza di due fasi distinte. Gli atomi del solido per cambiare fase devono oltrepassare un'elevata barriera di energia (data dalla somma dei calori latenti di fusione e dall'energia necessaria per raggiungere la temperatura di fusione), così da ottenere la rottura del legame tra l'atomo e il bulk.

Per cui, in una prima fase iniziale, il liquido passerà nel solido e, nella fase successiva, avverrà la dissoluzione del solido nel liquido.

Fino a questo punto abbiamo analizzato come si comportano a livello chimico le due fasi (solido/liquido) durante la sinterizzazione. Ora affronteremo le eventuali variazioni dimensionali causate da questo trattamento termico.

La figura 8 mostra tre fasi, ben distinte, del processo di sinterizzazione in fase solida.

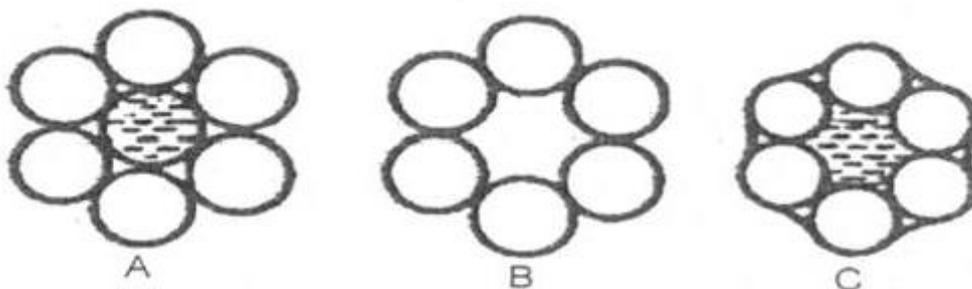


*Fig. 3.3: schema della variazione di volume in un sistema SPS. A) locazione della base e dell'additivo prima della sinterizzazione B) crescita del volume dovuta alla diffusione dell'additivo nella base C) ritiro dovuto alla diffusione dalla base nell'additivo*

Figura 8

Nell'immagine A si ha una preponderanza della base rispetto all'additivo. Durante la permanenza nella zona calda (hot-zone) del forno possono verificarsi due casi:

1. La diffusione dell'additivo nella base: avviene in questa maniera un aumento del volume del provino a causa di una migrazione atomica da un reticolo all'altro. Le particelle che perdono più atomi di quelli che acquistano tendono a ritirarsi (figura B) e viceversa;
2. La diffusione della base nell'additivo: è un procedimento uguale al precedente, ma si può avere un allargamento o un restringimento del provino (figura C). Infatti, la variazione di volume è legata alla scomparsa delle vacanze presenti nella base: se sono compensate dalle dislocazioni allora il pezzo si ritira; se interagiscono con i pori allora il campione si dilata.



*Fig.3.4: modello per la LPS. A) locazione iniziale del componente base e del fuso B) crescita del volume dovuto alla diffusione dal fuso C) ritiro dovuto alla diffusione dal componente base al fuso*

Figura 9

Per quanto riguarda la LPS (fig 9) la presenza di una fase liquida porta ad un'improvvisa accelerazione nella formazione della lega, all'aumento della temperatura e alla variazione dimensionale. Come spiegato precedentemente, il passaggio di liquido nel solido determina un aumento di volume e la dissoluzione delle particelle solide nel fuso causando il ritiro del pezzo dovuto a forze capillari. Il processo può avvenire solo se il liquido ha una solubilità nel solido molto bassa. In caso contrario il campione si dilata.

Di solito si cerca di mantenere, entro stretti margini, le tolleranze dei pezzi pressati sinterizzati poiché un'elevata variazione dimensionale, può causare delle distorsioni dei pezzi sinterizzati ed, eventualmente, il loro scarto. Le composizioni delle polveri, pertanto, sono formulate in modo che possano essere prodotti dei componenti che combinano buone proprietà meccaniche con piccole variazioni dimensionali durante la sinterizzazione.

### ***Forni di sinterizzazione***

Il forno di sinterizzazione più usato nei laboratori di ricerca e sviluppo risulta essere un forno continuo di dimensione ridotte. Il forno usato durante lo studio era un forno continuo con una zona calda di 550 mm denominato Fibex 2

Il forno continuo che si vede alla fine del paragrafo, in figura 10, può essere suddiviso in più parti, 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 si elimina il lubrificante che, se rimane, può provocare dei problemi in fase di sinterizzazione.
- Heating zone: è la zona di riscaldamento e serve a portare i pezzi alla temperatura di sinterizzazione.
- Hot zone: è la zona di sinterizzazione vera e propria.
- 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

Le atmosfere utilizzabili nel forno sono di vari tipi:

- neutre: atmosfere a base di azoto e vuoto;
- riducenti: ammoniacale dissociata, atmosfere a base di idrogeno, gas endotermici;
- ossidanti: gas esotermici e vapor d'acqua

Durante lo svolgimento del tirocinio si è utilizzata una atmosfera 10% H<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub> simile all'atmosfera dei forni industriali dove si utilizza l'endogas.

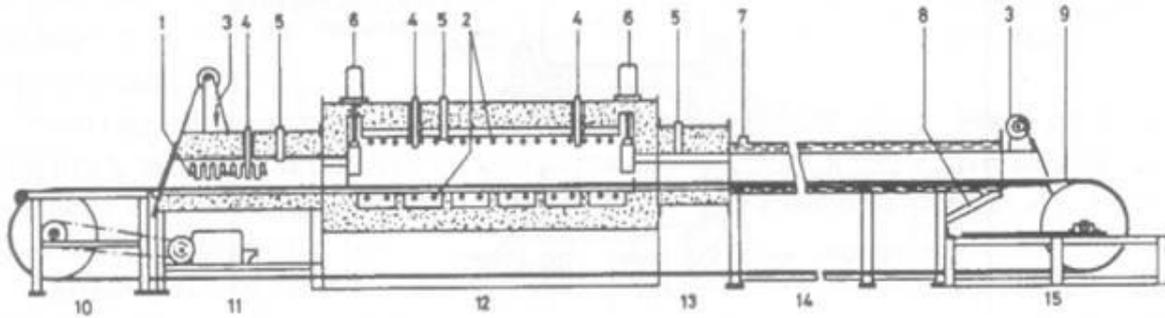


Figura 3.5: forno a nastro, 1,2) elementi riscaldanti, 3)entrata, uscita, 4) termocoppia, 5)immissione di gas protettivo, 6) saracinesca intermedia, 7)immissione di acqua di raffreddamento e sistema automatico di controllo della temperatura dell'acqua, 8)uscita acqua di raffreddamento, 9)nastro, 10)zona 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

Figura 10

# Capitolo 2

## Tecniche di caratterizzazione utilizzate

In questo capitolo si vuole descrivere brevemente le tecniche utilizzate, durante lo svolgimento dello stage, per la caratterizzazione delle polveri basi, delle premix (miscele) e dei campioni prodotti sia al verde che sinterizzati.

### *Massa volumica apparente ( di solito chiamata densità apparente D.A) :*

Con questa tecnica si vuole appunto misurare la massa volumica apparente della polvere o della miscela cioè il rapporto tra la massa della polvere e il volume da essa occupato.

Per questa misurazione si fa riferimento alla normativa ISO3923/1 del 2008. Come descritto nella norma per la misurazione della proprietà, come strumentazione, si deve usare un flussimetro e un cilindro di geometrie e volumi definiti posizionati su una base apposita e di una pesa.

Nell'azienda dove è stato svolto il tirocinio si è usa un flussimetro di Hall che si può vedere nella figura 11 qui accanto.

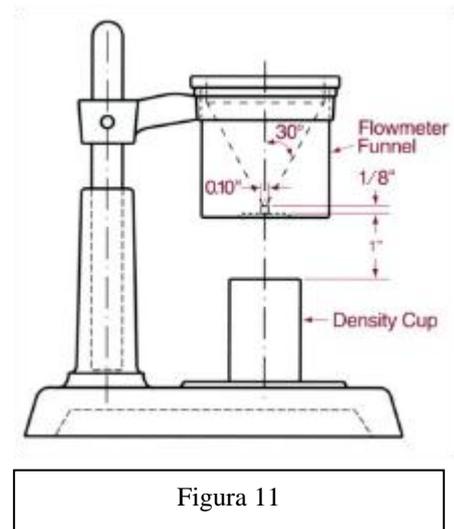
Per effettuare la misurazione si deve pesare una certa quantità di polvere da versare nel flussimetro. La polvere versata nel flussimetro scende, per gravità, lungo l'orifizio dello strumento finendo nel cilindro finche non si riempie e forma un cono sulla sua sommità.

Nel passo successivo si rimuove la polvere eccedente dal cilindro e si pesa la polvere contenuta nel cilindro e dal rapporto tra la massa della polvere e il volume del cilindro si ricava la densità apparente.

Perciò la formula che si adopera nel calcolo della densità apparente risulta essere la seguente:

$$D.A = \frac{m}{V} [g/cm^3]$$

La misura effettuata, usualmente, si esprime in " $g/cm^3$ " e viene approssimata allo 0,01 più vicino.



### ***Scorrevolezza (flow rate):***

Con la scorrevolezza si vuole misurare la capacità della polvere di fluire liberamente, per forza di gravità, attraverso l'orifizio di un flussimetro di Hall di geometria ben definita: con questa misura si ha una idea con quanta facilità si distribuirà la polvere nello stampo.

Per questa prova si fa riferimento alla norma ISO 4490 del 2008 che richiede di usare, come accennato sopra, il flussimetro di Hall in un apposito sostegno (vibration-free), una bilancia e un cronometro con una accuratezza di  $\pm 0,1$  s.

Per fare questa misurazione in azienda si usa la suddetta procedura:

si pesano 100g della polvere che poi vengono versati nel flussimetro bloccando l'orifizio; una volta versata tutta la polvere nel flussimetro, si libera l'orifizio per permettere alla polvere di scorrere e si misura il tempo che la polvere ci mette a scendere (il tempo ricavato è la scorrevolezza per 100g di polvere ( $t_{100}$ )); ed infine, come richiesto dalla norma, si esprime la misura della scorrevolezza per 50g di polvere cioè il tempo ricavato ( $t_{100}$ ) diviso due:

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

Da questo si capisce che la misura della scorrevolezza è un tempo espresso in secondi e approssimato allo 0,5 più vicino.

### ***Distribuzione granulometrica:***

La misurazione della distribuzione granulometrica per la caratterizzazione delle polveri è un parametro molto importante perché influisce principalmente, come detto in un capitolo precedente, sulla fase di compattazione delle polveri e sulla porosità del prodotto finito.

La distribuzione granulometrica è una misura che rappresenta l'insieme delle dimensioni delle particelle costituenti la polvere.

L'espressione dei risultati, in base alla tecnica di caratterizzazione utilizzata, può essere delle più diverse e principalmente si esprime tramite curve granulometriche in frequenza o cumulate.

Durante lo svolgimento del tirocinio per la caratterizzazione della distribuzione granulometrica si sono usate due metodologie diverse:

- Caratterizzazione granulometrica mediante setacci
- Granulometria laser (Malver)

Qui sotto si descrivono brevemente le due tipologie.

### *Setacciatura*

Per questo tipo di analisi si fa riferimento alla norma ISO 4497 del 1983.

Come richiesto nella norma per la misurazione della distribuzione granulometrica, si deve far uso di una serie di setacci calibrati.

In base al tipo di polvere da analizzare si sceglie la serie di setacci per effettuare l'analisi e, come spiegato nella norma, la misura limite inferiore certificata è di 45  $\mu\text{m}$  e perciò bisogna, per misure più precise, utilizzare metodi alternativi.

Scelti i setacci, questi si dispongono ordinatamente uno sopra l'altro e, di solito, si versano 100 g di polvere sul setaccio superiore.

La pila di setacci con la polvere viene posizionata su una macchina vibrante (rotap) che, per un certo tempo, mette in vibrazione la serie di setacci permettendo alla polvere (il più possibile sferoidale altrimenti la misura non è valida) di distribuirsi in base alla sua dimensione tra i vari setacci permettendo così la misura della distribuzione granulometrica.

Effettuato il passaggio al rotap si pesa la polvere rimasta su ogni setaccio e dai dati ottenuti si può disegnare la curva granulometrica della polvere che è l'espressione dei risultati della distribuzione granulometrica mediante setacciatura.

Un esempio della curva può essere quello riportato nella figura 12:

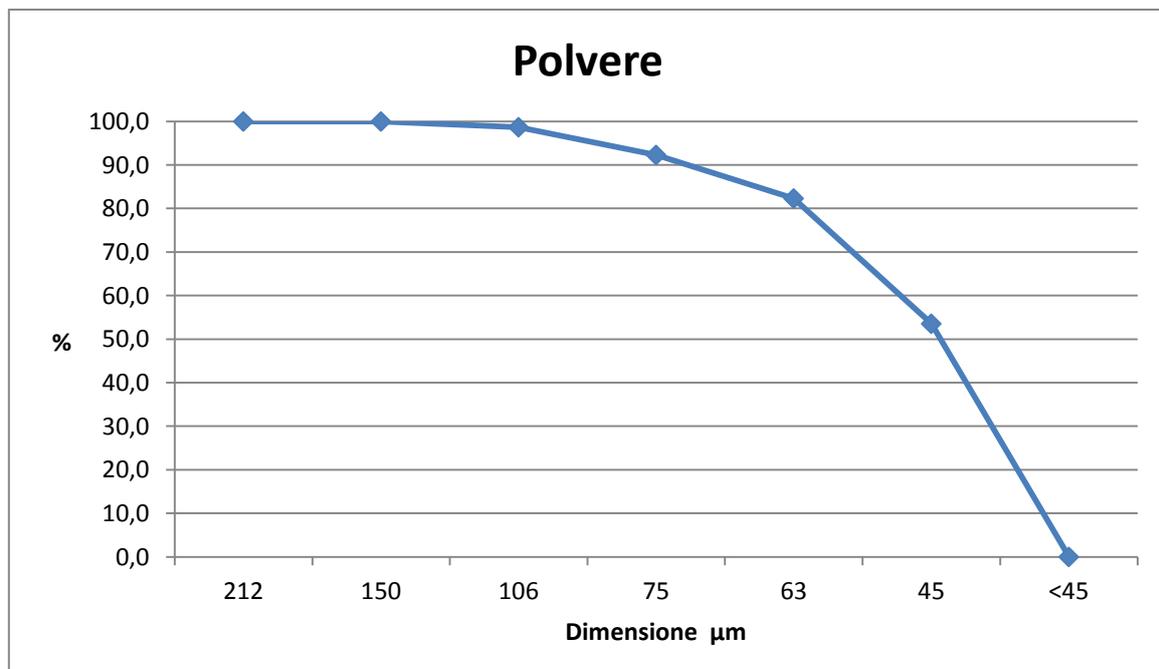


Figura 12

## Granulometria Laser

Per questo tipo di analisi si fa riferimento alla norma ISO13321 DEL 1996.

lo strumento che si è usato durante lo svolgimento dello stage è un granulometro laser della "Malver". Queste strumentazioni si basano sulla diffrazione laser.

La tecnica della diffrazione laser si basa sul principio che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della dimensione delle particelle, l'angolo osservato di scattering (diffusione) aumenta in maniera logaritmica. L'intensità di scattering dipende anch'essa dalle dimensioni delle particelle e diminuisce, con una buona approssimazione, in relazione alla superficie della sezione trasversale della particella. Semplificando, particelle grandi diffondono la luce con angoli stretti ed alta intensità, mentre le particelle piccole la diffondono con angoli più ampi e bassa intensità.

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

- **Un laser** per fornire una fonte di luce con lunghezza d'onda fissa coerente ed intensa.
- **Un sistema di presentazione del campione** per garantire che il materiale in prova passi attraverso il raggio laser come un flusso omogeneo di particelle in uno stato di dispersione noto e riproducibile.
- **Una serie di rilevatori** che sono utilizzati per misurare il "pattern" (vedi figura 13) di luce ottenuto in una vasta gamma di angoli.

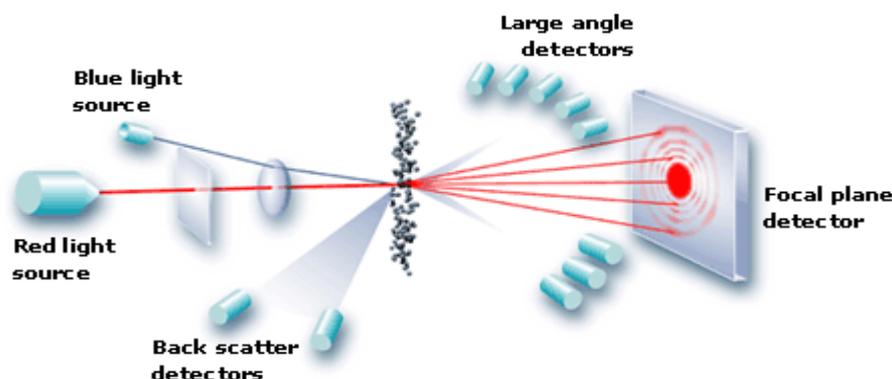


Figura 13

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

modo tale che volumi uguali di particelle di dimensioni differenti producano un segnale analogo misurato. Ciò richiede che la dimensione dei rivelatori aumenti all'incremento dell'angolo di diffusione misurato.

Per quanto riguarda invece l'acquisizione dei dati nella diffrazione laser, le distribuzioni granulometriche sono calcolate confrontando lo scattering di un campione con un modello ottico appropriato ed usando un processo di inversione matematica. Tradizionalmente vengono utilizzati due diversi modelli: l'Approssimazione di Fraunhofer e la Teoria di Mie.

Il granulometro è perciò uno strumento che si basa sulla diffrazione laser e può analizzare la distribuzione granulometrica della polvere a secco o ad umido.

Con la misurazione a secco si effettua una rapida valutazione della granulometria perché si usa la polvere tal quale. Questo tipo di misurazione però ha un limite inferiore sulla dimensione rilevata che risulta essere sui 7-10 µm perché, al di sotto di questa soglia, le particelle di polvere tendono ad aggregarsi tra di loro e perciò bisogna disperdere la polvere.

Di conseguenza, per particelle molto fini sull'ordine del micrometro, si usa la tecnica ad umido. Questa tecnica richiede che la polvere, prima dell'analisi, venga dispersa in un opportuno mezzo liquido e stabilizzata con metodi chimici e meccanici (bagno ad ultrasuoni).

### ***Resistenza al verde (TRS-green):***

Si calcola la resistenza al verde per sapere quanto risulta maneggiabile il pezzo pressato alla densità scelta. La norma di riferimento che si prende in considerazione è la ISO 2739 del 2012 che riguarda principalmente la resistenza del sinterizzato ma comprende anche la resistenza del verde .

Come descritto nella norma, la resistenza al verde si calcola, come resistenza allo schiacciamento radiale, portando il campione a rottura.

Per fare questa prova, nello Studio si producono alla pressa almeno 2 boccole di diametro esterno  $\phi 20$  a pari densità e geometria da sottoporre al test di resistenza al verde ( vedi figura 14 a fine paragrafo che illustra la prova e le dimensioni caratteristiche del provino ).

I campioni, una volta verificate le dimensioni per controllare la geometria e la densità, vengono sottoposti alla prova di rottura misurando la forza di rottura. Ricavato questo risultato, si può procedere al calcolo dello sforzo di rottura in MPa secondo la seguente formulazione:

$$\sigma = \frac{F}{h * s^2} * (\phi_{est} - s)$$

ove: "F" è il valore di forza di rottura; "h" è la lunghezza della boccola; " $\phi_{est}$ " è il diametro esterno della boccola; "s" è lo spessore della parete della boccola; " $\sigma$ " è il valore di sforzo a rottura calcolato come resistenza allo schiacciamento totale che viene espresso in MPa e approssimato allo 0,1 più vicino.

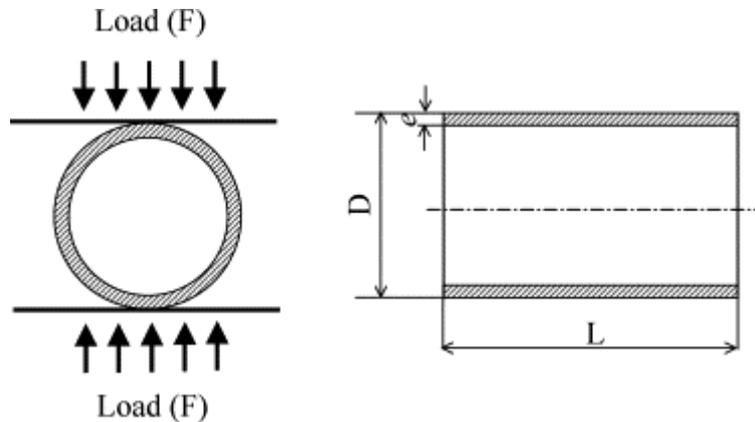


Figura 14

#### **Resistenza del sinterizzato:**

Come per la resistenza al verde anche per la resistenza del sinterizzato si fa riferimento alla norma ISO 2739 del 2012 che, come si è detto in precedenza, tratta della resistenza allo schiacciamento radiale della boccola sinterizzata.

La resistenza del sinterizzato è la resistenza che il campione ha dopo aver subito il processo di sinterizzazione.

Per questa prova, in Azienda, si è deciso di produrre per ogni prodotto 4 boccole di diametro esterno  $\phi 14$  a pari densità da sinterizzare e poi sottoporle alla prova di resistenza mediante una macchina di prova a compressione con una velocità di avanzamento fissata dalla quale si ricava la forza di rottura.

Conoscendo la forza di rottura e le caratteristiche geometriche del campione si ricava la resistenza del sinterizzato mediante la seguente formulazione:

$$\sigma = \frac{F}{h * s^2} * (\phi_{est} - s)$$

Il valore sperimentale considerato per il prodotto è il valor medio ricavato dai valori di resistenza del sinterizzato dei campioni misurati.

Per effettuare una indagine preliminare della resistenza del sinterizzato si è notato che, per ogni prodotto, basta avere 2 campioni sinterizzati.

Il risultato va espresso in MPa e approssimato allo 1.0 più vicino.

### ***Variazione dimensionale (dimensional change; D.C.):***

La variazione dimensionale del sinterizzato per i bronzi è uno dei parametri più importanti perché risulta fondamentale per la corretta progettazione della forma finale degli oggetti prodotti mediante la metallurgia delle polveri.

Per questa caratterizzazione si fa riferimento alla norma ISO 4492 del 1985.

La variazione dimensionale definisce il grado di restringimento o dilatazione del particolare campione a seguito della sinterizzazione.

Per questo tipo di analisi per i bronzi è necessario produrre 4 boccole di diametro esterno  $\phi 14$  a pari densità delle quali si misura il diametro esterno prima e dopo il processo di sinterizzazione.

la variazione dimensionale che viene espressa in forma percentuale viene calcolata secondo la seguente formulazione:

$$D.C = \frac{\phi_{sinterizzato} - \phi_{stampo}}{\phi_{stampo}}$$

ove: " $\phi_s$ " è il diametro esterno della boccola sinterizzata; " $\phi_v$ " è il diametro esterno della boccola pressata; "D.C" è la variazione dimensionale.

### ***Allungamento %:***

Come ulteriore prova, sulle boccole di bronzo sinterizzate si misura l'allungamento percentuale che il materiale può subire prima di raggiungere la rottura.

Per questo tipo di caratterizzazione non si fa riferimento a nessuna normativa.

La misura dell'allungamento la si fa in simultanea con la prova di resistenza del sinterizzato.

In questa prova, per la determinazione dell'allungamento, si valuta, tramite il tempo di prova, la corsa che fa il pistone prima di giungere alla frattura del campione.

Con i dati ricavati si può esprimere l'allungamento secondo la seguente formulazione:

$$A = \frac{c_p}{\phi_{est}} \quad [\%]$$

ove: "A" è l'allungamento percentuale; "c<sub>p</sub>" è la corsa del pistone; " $\phi_{est}$ " è il diametro esterno del campione

### ***Analisi chimica:***

L'analisi chimica della polvere viene effettuata per caratterizzare le polveri base e per conoscere gli elementi presenti in lega.

Nel caso delle polveri di rame, principalmente, era di interesse conoscere il contenuto di ossigeno nella miscela e, per effettuare questa analisi, si è ricorso all'uso dei LECO.

Durante lo svolgimento dello stage si è ricorsi anche all'uso dell'ICP-OES per conoscere le percentuali ponderali degli elementi in lega presenti in una determinata premiscela.

Qui sotto si vuole accennare brevemente al principio di funzionamento del LECO e dell'ICP-OES.

### LECO

Il funzionamento del LECO per l'analisi chimica dell'ossigeno ed azoto si basa sul principio della fusione in gas inerte che, in generale, permette di effettuare misurazioni estremamente affidabili e di alta qualità al livello di ppm.

Per quanto riguarda il rame e il bronzo l'analisi dell'ossigeno risulta sempre molto precisa invece l'analisi dell'azoto non risulta molto performante.

Per effettuare l'analisi dell'ossigeno il campione pesato, posizionato in un crogiolo di grafite pura, viene fuso sotto un flusso di elio vaporizzato alla temperatura adatta per permettere il rilascio di ossigeno e azoto dal campione.

L'ossigeno rilasciato dal campione si combina con il carbonio presente nella grafite del crogiuolo formando, innanzitutto, il monossido di carbonio (CO) e poi anche il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>). Però, anche in base alla temperatura del forno, esistono alcuni campioni (come il rame) dove l'ossigeno rilasciato dal materiale combinandosi con il carbonio del crogiolo rilascia direttamente il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>).

Il monossido di carbonio e il biossido di carbonio rilasciati dal materiale, in questa strumentazione, sono i 2 fattori che permettono di conoscere la concentrazione di ossigeno presente nel campione.

Perciò il LECO per la misura dell'ossigeno usa un sistema di assorbimento nel campo dell'infrarosso (IR) che permette la rilevazione, tramite degli appositi detector, della concentrazione delle molecole di CO e CO<sub>2</sub> prodotte dal campione da cui poi si risale, attraverso un elaboratore del segnale, alla concentrazione totale di ossigeno presente nel campione.

## ICP-OES

Per capire il fondamento su cui si basa questa tecnica bisogna innanzitutto spiegare, brevemente, la teoria dell'eccitazione: la misura dell'assorbimento e dell'emissione di radiazioni elettromagnetiche può essere più semplicemente descritta dopo aver capito la natura di spettri atomici e spettri ionici. Consideriamo il modello atomico di Bohr (figura 15).



Figura 15

*Modello dell'atomo di Bohr. Quando un atomo assorbe energia, un elettrone salta da un'orbitale verso un altro a maggiore energia. Quando l'atomo può tornare al livello fondamentale emette radiazioni elettromagnetiche.*

L'atomo è descritto da un nucleo carico positivamente, circondato da elettroni che viaggiano intorno ad esso in orbitali discreti. Ogni atomo possiede un numero di orbitali in cui gli elettroni possono viaggiare. Ad ognuno di questi elettroni, occupanti un orbitale, è associato un definito livello energetico. In generale, più gli orbitali sono lontani dal nucleo, maggiore è il livello energetico ad essi associato.

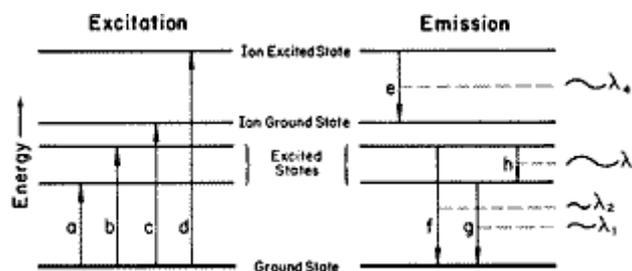


Figura 16

*Diagramma dei livelli energetici dove a e b rappresentano eccitazioni, c rappresenta la ionizzazione, d è la ionizzazione/eccitazione, e rappresenta l'emissione ionica ed f, g e h sono emissioni atomiche*

Quando gli elettroni si trovano negli orbitali più prossimi al nucleo, si ha la condizione più stabile o stato fondamentale. Fornendo energia all'atomo sotto forma di radiazione elettromagnetica o altro, si possono avere diversi fenomeni. I due eventi più probabili consistono nell'aumento dell'energia cinetica dell'atomo e nell'assorbimento di energia per raggiungere uno stato eccitato. Quest'ultimo processo è noto come eccitazione. In questa fase, un elettrone viene promosso da un orbitale dello stato fondamentale verso un orbitale più lontano dal nucleo con un maggiore livello energetico: tale situazione è definita stato eccitato.

L'atomo eccitato è meno stabile e tenderà a raggiungere un livello ad inferiore energia per collisione con un'altra particella o per emissione di radiazioni elettromagnetiche: in questo caso si parla di decadimento.

Se l'energia assorbita dall'atomo è sufficientemente alta, l'elettrone può essere definitivamente dissociato dall'atomo formando uno ione con carica positiva. L'energia richiesta per questo processo differisce per ogni elemento e prende il nome di potenziale di ionizzazione. Anche gli ioni così formati possiedono un loro stato fondamentale e differenti stati eccitati attraverso i quali possono assorbire ed emettere energia mediante gli stessi processi descritti di eccitazione e decadimento descritti per gli atomi.

In figura 16 è illustrato lo schema del processo di ionizzazione ed emissione. Le linee orizzontali rappresentano i livelli energetici di un atomo. Le frecce verticali rappresentano le transizioni energetiche di eccitazione e di emissione. La differenza di energia tra il livello superiore e il livello inferiore determina la lunghezza d'onda associata alla transizione stessa. La relazione che lega questa differenza di energia con la lunghezza d'onda è data dall'equazione di Planck:  $E = h \cdot \eta$

Questa equazione mostra che l'energia e la frequenza di vibrazione (l'inverso della lunghezza d'onda) sono direttamente proporzionali. Ogni elemento possiede il suo caratteristico set di livelli energetici e, quindi, le sue lunghezze d'onda di assorbimento ed emissione caratteristiche. E' questa proprietà che rende la spettrometria atomica decisamente utile per applicazioni analitiche.

Spiegata la teoria dell'eccitazione ora si vuole parlare brevemente del funzionamento dei moderni ICP-OES che sono strumentazioni con limiti di rilevabilità dell'ordine dei ppm per molti elementi della tavola periodica.

L'ICP-OES è uno strumento che interfaccia una sorgente a plasma induttivamente accoppiato con un rivelatore ottico (fotomoltiplicatore).

In questo tipo di indagine il campione da analizzare deve essere portato in soluzione.

Il campione liquido viene pompato nel sistema d'introduzione costituito da una camera spray e da un nebulizzatore in argon. L'aerosol viene così iniettato alla base del plasma: durante l'attraversamento del plasma nella torcia l'aerosol passa in zone a temperatura crescenti in cui si asciuga, si vaporizza, si atomizza ed alla fine si ionizza. Il campione quindi si trasforma da aerosol liquido in particelle solide e infine in un gas. Quando raggiunge la zona analitica del plasma ad una temperatura approssimativa di 6000-10000°K, sarà in forma di atomi e ioni

eccitati rappresentanti la composizione elementare del campione. L'eccitazione degli elettroni esterni produce fotoni di luce a lunghezze d'onda specifiche (emissione atomica).

In un ICP-OES simultaneo viene analizzata la composizione spettrale della luce emessa dalla sorgente tramite un monocromatore (reticolo di diffrazione) che scinde la luce entrante in spettri che vengono intercettati da alcuni rivelatori.

Il monocromatore utilizzato può essere a reticolo olografico monodimensionale con sistema di movimento molto veloce, oppure, negli strumenti più recenti, viene invece utilizzato un reticolo di tipo "Echelle" a due dimensioni ad elevata risoluzione.

I rivelatori ottici comunemente utilizzati negli spettrometri ICP sono i fotomoltiplicatori o, più recentemente, i rivelatori a stato solido a trasferimento di carica (CCD) con oltre 1 milione di pixel.

Infine, il segnale assorbito dai rivelatori viene trasferito ad un calcolatore ed elaborato, fornendo così i dati dell'analisi chimica del campione all'operatore.

#### ***Preparazione campione metallografico:***

Durante lo svolgimento del tirocinio si sono volute effettuare delle analisi metallografiche principalmente per poter confrontare diversi tipi di polvere prodotte con tecniche diverse.

Per fare questo tipo di analisi la polvere o una porzione tagliata del sinterizzato devono prima essere, tramite un apposito macchinario (inglobatrice che si può vedere nella figura 17 affianco al testo ), inglobati nella resina per poter subire poi la lucidatura a specchio. Perciò I campioni inglobati vengono lucidati alle carte abrasive e ai panni.

Il campione metallografico, così preparato, può essere studiato al microscopio metallografico per studiare la forma e la dimensione della polvere o la distribuzione della porosità e la struttura per il sinterizzato.

In questa fase sperimentale non si sono fatti attacchi chimici al campione perché non era di nostro interesse evidenziare le fasi presenti nella lega visto che si è sempre studiato bronzo 90/10.



Figura 17



# Capitolo 3

## Stato dell'arte

Per prima cosa in questo capitolo si vuole fare una breve introduzione sullo sviluppo delle premix e, successivamente, vedere nel dettaglio le caratteristiche delle polveri di rame e stagno utilizzate durante lo svolgimento del tirocinio.

### 3.1 Storia delle Premix

l'attuale uso delle premix di rame e bronzo è stato sviluppato in Inghilterra durante gli anni 70 per fornire al cliente dei prodotti basati sul rame atomizzato.

Questo sviluppo è stato fatto perché in quel periodo c'è stato un continuo aumento del costo della polvere di rame elettrolitico, che era l'unica scelta possibile per la sinterizzazione del rame e del bronzo, dovuto alla crescita del costo dell'energia e delle nuove leggi ambientali.

Le premix combinano i differenti comportamenti alla sinterizzazione delle miscele rame/stagno e delle polveri di bronzo con differenti contenuti di fosforo per ottenere le proprietà ad hoc.

Nei grafici sottostanti (figura 18) si può vedere: nel primo, a sinistra, l'influenza dello stagno aggiunto alla polvere di rame rispetto al bronzo mentre nel secondo, a destra, l'influenza della presenza di fosforo nel rame.

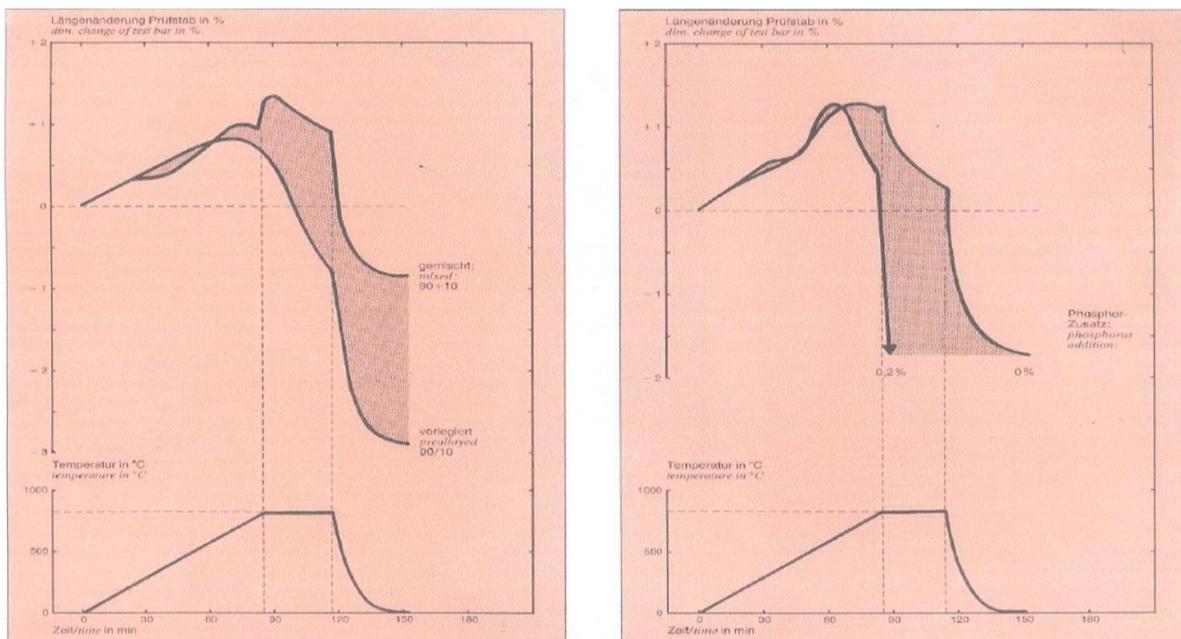


Figura 18

Come conseguenza dei numerosi gradi di libertà che permette questa tecnologia, parecchie formulazioni di premix sono state sviluppate per poter soddisfare le più diverse richieste del cliente.

Per esempio, nel Far East il loro prodotto principale sono dei cuscinetti di precisione di piccole dimensioni e superficie di alta qualità. Qui si usano premix che offrono tempi di sinterizzazione abbastanza lunghi ma basse temperature per minimizzare la formazione di fase liquida. Negli US invece l'imperativo è quello di ottenere la massima produttività perciò è di loro interesse premix che sinterizzano nel più breve tempo possibile: perciò, per poter sinterizzare in breve tempo ad alta temperatura usano premix che, durante la sinterizzazione, portano alla formazione di parecchia fase liquida la quale permette una più veloce diffusione della materia ma porta anche ad avere una variazione dimensionale del pezzo maggiore del 2% che, nonostante ciò, qui risulta accettabile.

Le premix possono essere sia a base rame sia a base bronzo e la scelta del tipo di premix è fatta sulla base delle caratteristiche che il prodotto deve avere per il cliente.

Nel caso della produzione dei bronzi i componenti base delle premix risultano essere:

- La base della premix che può essere rame/stagno o/e bronzo o/e diffusi
- Gli additivi aggiunti per dare al prodotto le proprietà volute
- Il lubrificante (zinco stearato, cera , ecc.)

Il contenuto di fosforo nella premix può essere aggiunto tramite additivi ma, normalmente, è già presente nel rame di partenza perché esistono dei rami atomizzati con diverse concentrazioni di fosforo.

Dopo questa breve introduzione sulla storia delle premix si vuole approfondire la metodologia usata per la formulazione delle premix.

### **3.2 Formulazione Premix e loro test**

Per la formulazione delle premix, se si ha un'idea del comportamento che la miscela deve avere una volta sinterizzata, si può pensare a come formulare la premix studiando il comportamento di quest'ultima rispetto ad un riferimento in un intervallo di temperature vicino a quello di utilizzo e, se non specificato, anche del tempo di sinterizzazione che, di solito, è un parametro meno importante rispetto alla temperatura.

Per la formulazione della premix il primo parametro che influisce sulla scelta dei componenti è la densità apparente che la miscela deve presentare.

Questo parametro permette di scegliere i tipi di polvere da utilizzare e le loro concentrazioni massime perché alcune di loro possono avere densità troppo lontane dalla specifica richiesta.

Però se una polvere ha una densità inferiore alla specifica richiesta si può pensare di intervenire sul processo di macinazione che subisce la polvere e che permette, così, di controllare la densità apparente di quest'ultima. Si fa questo intervento, se possibile, perché, dalla letteratura, si viene a sapere che, in media, polveri più fini hanno una densità apparente più alta delle polveri grossolane.

Un altro metodo per controllare la densità, nel caso in cui bisogna abbassarla, è l'uso di rami elettrolitici o atomizzati con "Magnesio".

Un altro parametro caratterizzante per la premix, che aggiunge altri vincoli sulla selezione dei materiali, è la minima resistenza al verde richiesta.

Se viene richiesta un'alta resistenza al verde, le polveri con fosforo devono essere utilizzate in piccole quantità perché abbassano moltissimo la resistenza al verde e, se vengono richieste anche variazioni dimensionali negative ad alte temperature cioè forti ritiri, si iniziano ad avere problemi sulla formulazione delle premix.

Gli altri parametri che caratterizzano le premix sono le proprietà del sinterizzato ma in questo caso non si possono verificare immediatamente ma bisogna valutare il risultato dopo la sinterizzazione perché, innanzitutto, le polveri hanno una variabilità dovuta alla produzione e nelle miscele c'è interazione tra le polveri.

Se per la premix c'è anche un riferimento sul lubrificante bisogna rispettare anche quella specifica e anche questo fattore caratterizza le proprietà perché esistono interazioni tra polvere e lubrificante.

Perciò, si può concludere che per la preparazione delle premix bisogna innanzitutto sapere le proprietà finali che il prodotto deve soddisfare e da quelle, in base all'esperienza acquisita e ai dati disponibili in letteratura, si può procedere alla formulazione della premix che richiede sempre un'analisi sperimentale per verificare la riuscita o, se possibile, permettere la correzione della composizione della miscela al fine di ottenere i risultati desiderati. Per far questo, è utile sottolineare che bisogna conoscere nel dettaglio i prodotti utilizzati per la premix.

Per quanto riguarda le variazioni delle proprietà della premix con la produzione è molto importante conoscere se ci sono forti variazioni di queste al variare del lotto prodotto, perché queste influiscono sulla riproducibilità del prodotto. La riproducibilità è una caratteristica di estrema importanza se ci interessa mantenere le stesse caratteristiche per tutta la durata di vita del prodotto.

Delle premix si valutano sia le caratteristiche della polvere mescolata sia quelle della polvere compattata e poi sinterizzata.

Per quanto riguarda la miscela, come è lecito aspettarsi, si valuta la densità apparente e la viscosità.

Per quanto riguarda la premix compattata si valuta solamente la resistenza al verde. In questo caso la forma compattata è una boccia di diametro esterno pari a 20 mm.

Infine, per quanto riguarda il campione sinterizzato, che è una boccia di diametro esterno pari a 14 mm, si valutano le variazioni dimensionali, la resistenza e l'allungamento del provino.

Per quanto riguarda le prove del sinterizzato non si valuta, come detto prima, solo una temperatura di sinterizzazione ma almeno 2-3 temperature in maniera di capire l'andamento del prodotto in un range di temperature perché non è detto che la temperatura del forno di sinterizzazione non vari nel tempo ed una sua piccola oscillazione non provochi degli effetti indesiderati sul pezzo.

Nello svolgimento della tesi si è usato come forno il "Fibex 2" perché era possibile ricreare un profilo termico più simile a quello usato industrialmente dove esiste una prima zona di **delubrificazione** a temperatura più bassa nella quale si spera di rimuovere tutto il lubrificante e una seconda zona di **sinterizzazione** denominata anche zona calda dove si impone il tempo di sinterizzazione.

### 3.3 Caratteristiche della lega rame-stagno

In questa breve sottosezione si vuole illustrare il diagramma di stato del bronzo, che è la lega rame-stagno, e spiegare alcuni effetti della sinterizzazione mediante l'uso delle curve dilatometriche.

Bisogna innanzitutto evidenziare che durante lo svolgimento del tirocinio ci si è limitati a studiare il caso del bronzo più comune che è la lega 90% rame e 10% stagno.

I brevi accenni, che si riporteranno qui di seguito, faranno riferimento quasi solamente a questa lega.

Quindi per parlare del bronzo studiato si vuole, per prima cosa, dare uno sguardo al diagramma di stato che si può vedere nella figura 19 riportata qui sotto dove è stata segnata anche una linea rossa che indica la composizione del bronzo 90/10.

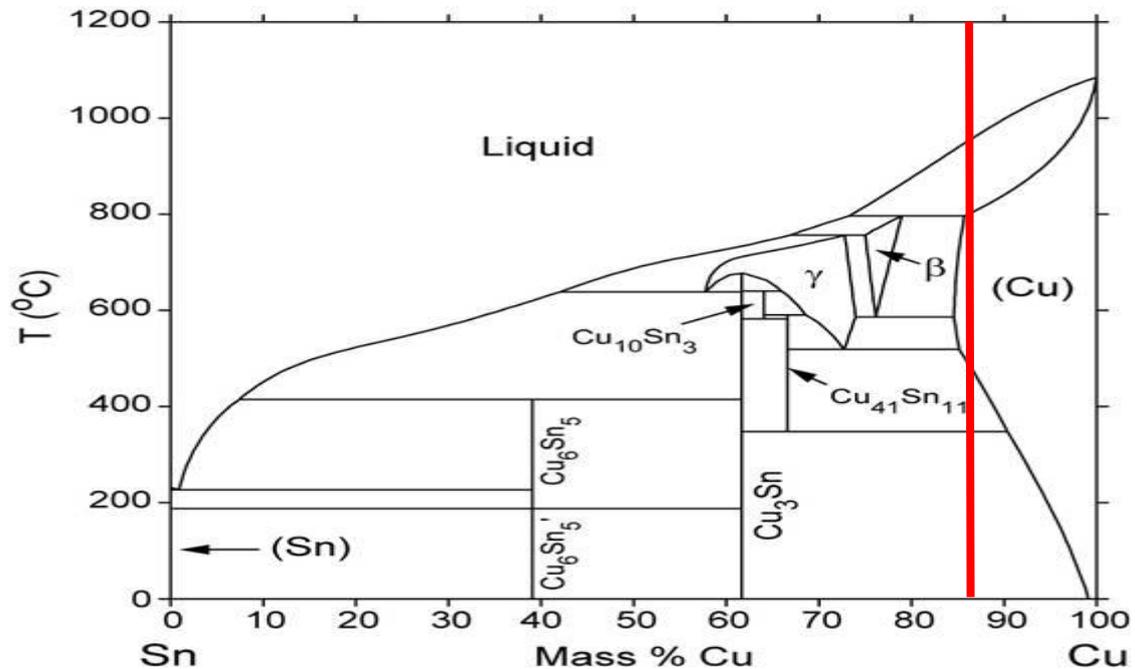


Figura 19

Per prima cosa si vuol mettere in evidenza che l'uso del diagramma di stato o di equilibrio, nel caso della metallurgia delle polveri, risulta un po' diverso perché con questo processo di produzione non si parte dal materiale fuso ma dal materiale solido e, mediante il processo di sinterizzazione, si ha il raggiungimento del prodotto finito che dovrebbe essere quello indicato dal diagramma di stato a temperatura ambiente.

Inoltre bisogna far notare che per la produzione del bronzo mediante la metallurgia delle polveri, anche se si decide di produrre la stessa lega, si possono usare materiali di partenza molto diversi:

- miscela di polvere di rame e stagno
- polvere di bronzo
- polveri parzialmente diffuse
- miscele delle varie polveri elencate in precedenza

Da questo elenco si nota che, a parte l'uso delle sole polveri di bronzo nel prodotto destinato alla sinterizzazione, anche se la premix è stata miscelata prima della compattazione si avranno, al suo interno, dei locali gradienti di concentrazione.

Queste locali differenze di concentrazioni si dovrebbero annullare durante la fase di sinterizzazione però questo implica che, durante questa fase di produzione, si possono avere delle zone a diversa concentrazione che potrebbero dare, durante il processo, fasi diverse da quelle indicate dal diagramma di equilibrio alla temperatura di sinterizzazione per la lega scelta.

Perciò per parlare del comportamento del campione durante la sinterizzazione si vuole ricorrere alle curve dilatometriche.

Le curve dilatometriche sono dei grafici che riportano la variazione dimensionale del campione nel tempo durante il processo di sinterizzazione del quale si conosce il profilo termico.

Tramite queste curve, in alcuni casi, si può risalire alla formazione di alcune fasi nel campione durante la sinterizzazione e si possono valutare alcuni effetti prodotti nel campione al variare di alcune proprietà della polvere e del processo. Effetti questi che vengono riportati nel breve elenco qui di seguito:

percentuale di fino; forma della polvere; tipo di premix fatta; lubrificante e grafite; influenza Fosforo (P); rampa di riscaldamento del campione; temperatura di sinterizzazione; densità al verde; atmosfera di sinterizzazione.

Ora, qui di seguito, si parlerà brevemente di queste proprietà, una alla volta, usufruendo anche di alcune curve dilatometriche, per delle barrette, prese in letteratura dal libro: Metal Powders

### ***Percentuale di fino***

Si è notato che, all'aumentare della concentrazione di fino nella polvere, si ha un aumento del ritiro subito dal sinterizzato che risulta collegato all'incremento dell'attività di sinterizzazione nel compatto durante il processo.

Nella figura 20 qui di fianco, per una premix dove si varia il contenuto di fino della polvere di stagno, si vede come la variazione del contenuto di fino incrementi in maniera molto evidente il ritiro del campione.

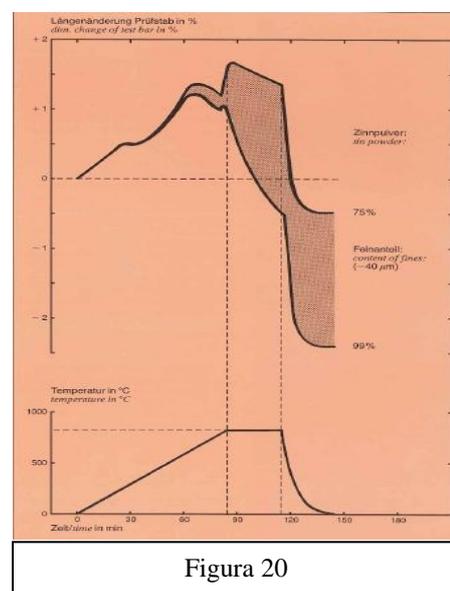


Figura 20

## Forma della polvere

Bisogna innanzitutto far notare che la forma della polvere influisce anche sulla coesione della polvere: questo è dovuto al fatto che particelle dalle forme più irregolari e con fenditure hanno più punti di aggancio tra di loro. Questo significa che nel compatto si avranno molteplici contatti metallici diretti da dove comincerà la sinterizzazione.

Come si vede dalla figura 21 qui di lato, una polvere poco irregolare con superficie arrotondata presenta un minor grado di sinterizzazione rispetto alla polvere elettrolitica che ha una forma dendritica. In più si nota che la polvere dendritica fa partire prima la sinterizzazione ad una temperatura più bassa di quella impostata nel profilo termico del forno.

Inoltre è interessante far notare che queste curve non hanno nessuna interruzione durante la loro crescita e questo significa che la sinterizzazione è stata tutta in fase solida, cioè senza la comparsa della fase liquida che, nelle curve, si presenterebbe in un punto della fase di riscaldamento con una linea orizzontale.

## Tipo di premix

In questo caso si vuol far notare l'influenza della sinterizzazione sul tipo di premix utilizzata.

Utilizzando la figura 22 qui di lato, si nota subito che una polvere prealligata ha una maggior tendenza al ritiro di una miscela di polvere di rame e stagno.

Il minor ritiro subito da quest'ultima miscela è dovuto alla presenza rame e stagno separati che presentano punti di fusione molto diversi tra loro che permettono di avere una sinterizzazione in fase liquida e la formazione di altri composti intermedi.

Come si evince dalla figura, per la miscela di rame e di stagno si nota che sui 250°C si ha un tratto orizzontale che interrompe la salita costante ed è dovuto alla comparsa della fase liquida che è lo stagno

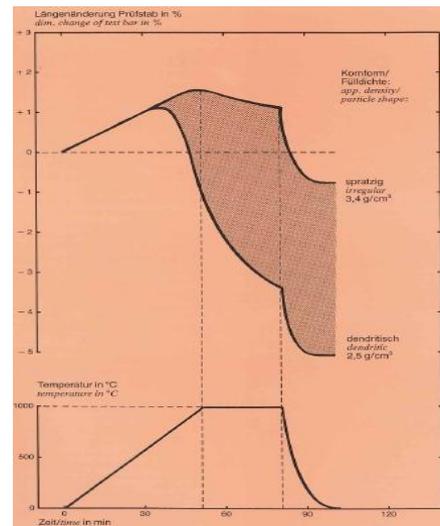


Figura 21

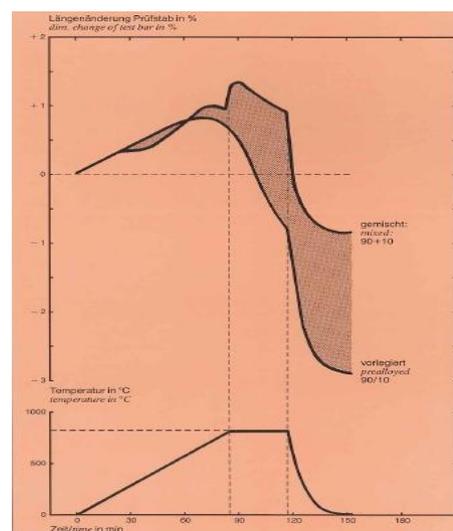


Figura 22

puro. Poi, a circa 600°C, inizia il ritiro però se lo stagno non si è ben diffuso nel rame e ci sono locali concentrazioni di stagno pari a 13,5% a circa 800°C si hanno le condizioni del punto peritettico presente nel diagramma di stato del bronzo che blocca il ritiro. In queste condizioni si ha una improvvisa espansione del campione dopo la quale il materiale si ritira molto più lentamente. Alla fine della sinterizzazione risulta che la miscela ha un minor ritiro rispetto a quello evidenziato dalla polvere prealligata.

### ***Lubrificante e Grafite***

In questo caso si vuole spiegare l'effetto della grafite e del lubrificante che sono alcune delle sostanze che si aggiungono di solito nella premix.

Nello studio per la caratterizzazione delle premix a base rame non si è mai utilizzato la grafite ma solo un lubrificante a base di cera denominato EDSW. Per questo motivo si vuole parlare solo dell'effetto che può avere il lubrificante e che si può vedere nella figura 23 qui di lato.

Il lubrificante e anche la grafite sono sostanze che ritardano la sinterizzazione perché si è notato nel caso

di miscele (rame + stagno) che all'aumentare della percentuale di lubrificante si ha un incremento sempre maggiore dell'espansione che subisce il campione attorno agli 800°C e, di conseguenza, si ha un minor ritiro finale del prodotto. Il ritardo della sinterizzazione dovuto al lubrificante dipende dal fatto che il lubrificante residuo funziona come una barriera alla diffusione durante la sinterizzazione, incrementando così la fase liquida prodotta dalla reazione peritettica perché si hanno più zone dove essa avviene. E, per concludere, si deve dire che anche la grafite provoca lo stesso effetto e perciò, per limitare questo effetto, bisogna ridurre al minimo l'uso del lubrificante o della grafite.

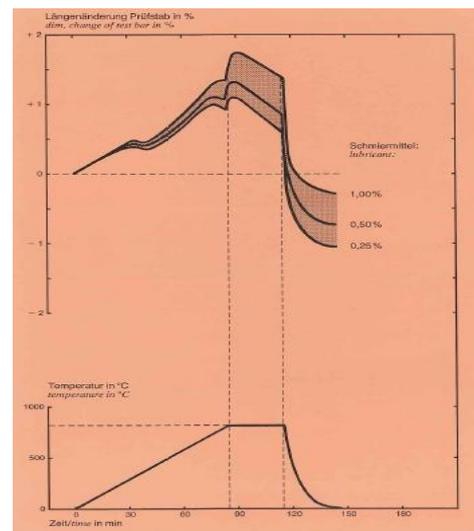


Figura 23

## ***Influenza Fosforo (P)***

Si vuole parlare anche dell'influenza del fosforo perché ha degli effetti molto importanti sulle proprietà meccaniche del prodotto finito e sul ritiro.

Piccole quantità di fosforo, come si nota dalla figura 24 qui di lato, alterano completamente il comportamento che la miscela ha durante la sinterizzazione e incrementa la resistenza meccanica del sinterizzato. Soffermandoci sulla curva dilatometrica si evidenzia che il fosforo nel campione anticipa la fase del ritiro durante la sinterizzazione. Si sono attribuiti questi effetti alla fase liquida che, grazie al fosforo, si presenta in buona quantità già a basse temperature perché il fosforo sposta la fase peritettica della lega rame-stagno a temperature più basse. Con il fosforo perciò aumenta la sensibilità del rame alla temperatura e si nota sempre di più la sua influenza all'aumentare della temperatura di sinterizzazione.

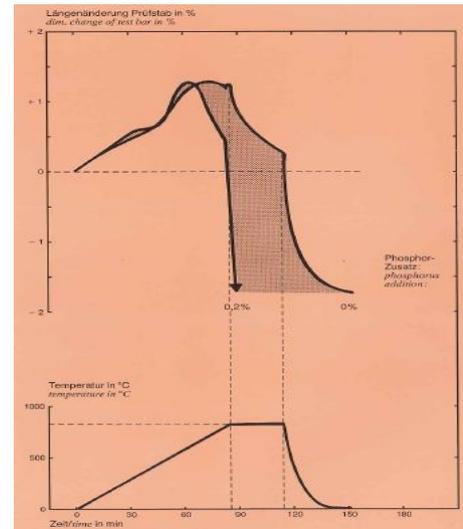


Figura 24

## ***Rampa di riscaldamento del campione***

Un'altro parametro che risulta molto importante è la rampa di riscaldamento imposta al campione nel forno di sinterizzazione.

Nel processo di sinterizzazione per la produzione di bronzo da premix, che per sua natura presenta all'inizio disomogeneità di composizione vista la presenza al suo interno di particelle di rame puro e stagno puro, alla fine questa premix deve permettere la realizzazione di un prodotto omogeneo. Per ottenere, durante la sinterizzazione, questo effetto bisogna valutare correttamente il tempo di sinterizzazione e la rampa di riscaldamento.

Nella figura 25, qui di lato, si possono vedere 2 curve dilatometriche dove viene variata la rampa di riscaldamento che subisce il campione.

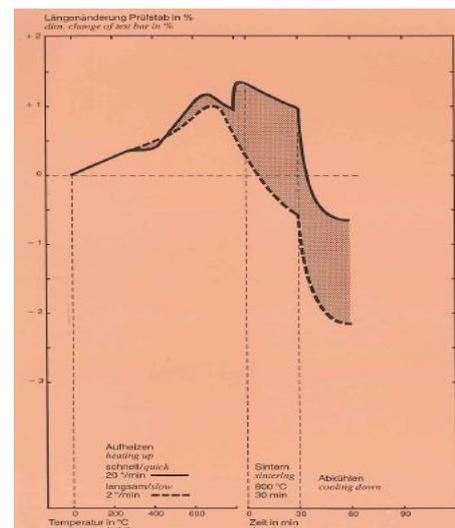


Figura 25

Dalla figura si nota che, usando un riscaldamento molto lento del campione, si riesce a favorire l'omogeneizzazione del campione e questo lo si capisce perché, come si vede nella curva tratteggiata che raffigura questo caso, a circa 800°C non si ha più l'incremento repentino di volume dovuto alla mancata presenza di locali concentrazioni di stagno oltre il 13,5%.

Invece si nota che con un riscaldamento rapido del campione, rappresentato dalla linea continua, non si riesce a raggiungere la sua completa omogeneità perché il campione presenta una rapida espansione solo quando si raggiungono gli 800°C.

In conclusione bisogna dire che se si procede con un riscaldamento troppo rapido del campione possono succedere molteplici problematiche: minor sinterizzazione dovuta alla troppa espansione subita dal campione sugli 800°C; incompleta rimozione dei lubrificanti; minor resistenza meccanica del prodotto finito.

Si riscontra anche che, se si aumenta troppo il tempo di sinterizzazione, alla fine il gioco non vale la candela perché si ha un aumento delle proprietà meccaniche bassissimo ed un aumento del costo di produzione molto considerevole.

### **Temperatura di sinterizzazione**

Per parlare di questo effetto si fa riferimento ai 2 grafici qui sotto riportati nella figura 26 perché si sono riscontrati effetti diversi in base al fatto che ci sia o no la presenza di fase liquida.

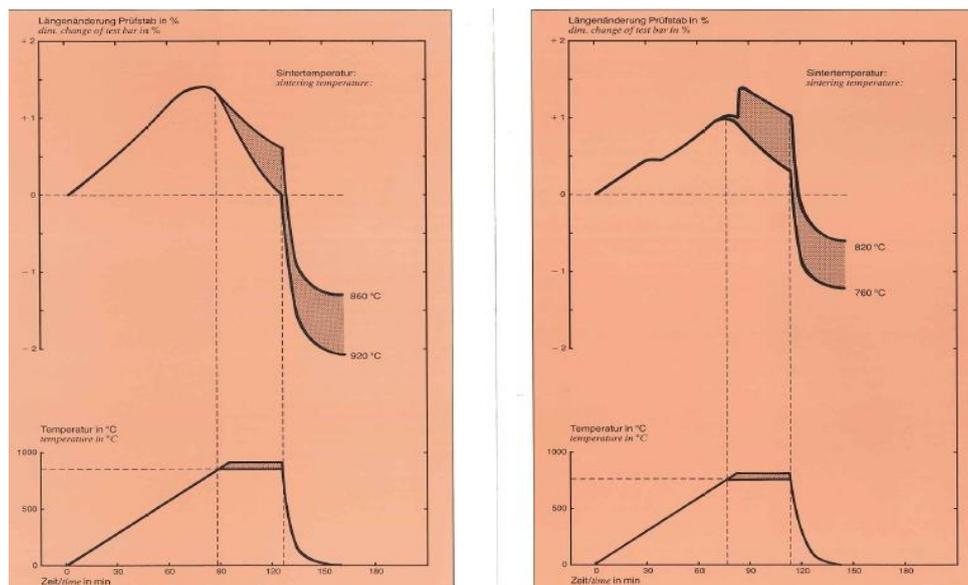


Figura 26

La prima figura a sinistra rappresenta il caso in cui non si ha la formazione di fase liquida.

In questo caso, a parità del tempo di sinterizzazione, si nota che all'aumentare della temperatura si ha un incremento del ritiro e si è rilevato anche un aumento della densità di sinterizzazione e, di conseguenza, della resistenza meccanica del provino.

La seconda figura a destra rappresenta invece il caso in cui si ha la formazione della fase liquida attorno agli 800°C. In questo caso la situazione risulta più complicata perché, se con l'aumento di temperatura raggiungiamo o superiamo la soglia degli 800°C, si ha la comparsa della fase liquida che cambia il processo di sinterizzazione. In questo caso l'aumento di temperatura porta alla riduzione del ritiro perché ad 800°C per la fase liquida formatasi nella reazione peritettica si ha una forte espansione del campione che poi, come detto nei paragrafi precedenti, non si riesce più a recuperare portando, come detto prima, ad un minor ritiro del sinterizzato.

Per concludere questo capitoletto sull'effetto della temperatura nella sinterizzazione bisogna dire che: **se non si ha produzione di fase liquida** all'aumentare della temperatura, in media, aumentano le proprietà meccaniche, mentre **se si ha la produzione di fase liquida** bisogna ben valutare la scelta della temperatura e, considerando le possibili fluttuazioni della temperatura nel forno di sinterizzazione, evitare sicuramente l'intervallo di temperatura attorno agli 800°C perché, altrimenti, non si garantirebbe una stabilità dimensionale accettabile da pezzo a pezzo.

### **Densità al verde**

Per quanto riguarda la densità al verde si vuol far notare che c'è molta differenza se si producono verdi molto porosi o molto densi.

Questo lo si può vedere anche nella figura 27, qui di lato, dove si evidenzia, per polveri di bronzo, che una struttura molto ben compatta, cioè di densità simile a quella del materiale vergine, si ritira molto meno rispetto ad una polvere più porosa favorendo così la stabilità dimensionale del prodotto. Però, se si aumenta troppo la densità, si può arrivare ad avere una dilatazione eccessiva. In questa figura si nota anche che la polvere a più alta densità cambia di poco la fase di crescita

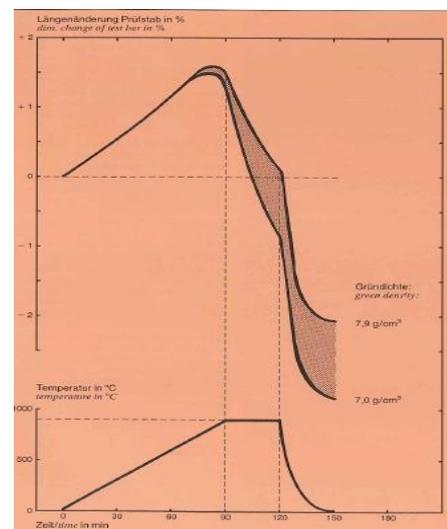


Figura 27

raggiungendo valori di poco più alti. Quest'ultimo effetto però non è detto che si verifichi sempre.

### ***Atmosfera di sinterizzazione***

Questa è l'ultima proprietà di cui si desidera parlare.

Anche in questo caso si fa riferimento ad una curva dilatometrica, che si vede nella figura 28 qui di lato, dove si vuole far notare l'influenza che può avere l'atmosfera del forno con la sinterizzazione del campione.

In questo caso si considerano come atmosfere di riferimento le seguenti 2:

- Idrogeno
- Azoto

Nella realtà attuale non si usano queste due atmosfere ma di solito si usa l'endogas. Si è deciso però di riportare ugualmente questo esempio per far capire quali sono le principali problematiche a cui si può andare incontro con la scelta dell'atmosfera.

Dalla figura si nota chiaramente che l'atmosfera con l'idrogeno porta ad avere un'enorme ritiro. Questo lo si può reputare al fatto che l'idrogeno porta alla riduzione di tutti gli ossidi presenti sulla superficie della polvere di rame e da 600°C comincia l'intensa sinterizzazione che porta a quel drastico ritiro il campione.

Nel caso dell'azoto, invece, non si ha nessuna riduzione degli ossidi che così possono ostacolare la sinterizzazione. Quest'ultima inizia solo a circa 900°C e in modo molto attenuato portando così ad avere un ritiro molto inferiore.

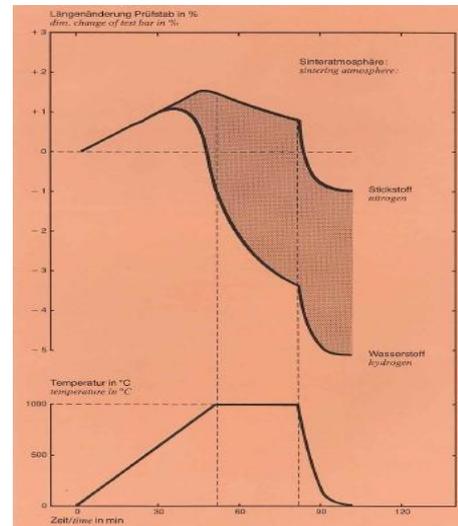


Figura 28

## **3.4 MATERIALI ADOPERATI**

Nello svolgimento del tirocinio, per la caratterizzazione delle premix non ferrose per sinterizzazione, si è fatto riferimento alla lega di bronzo 90% rame – 10% stagno.

Per la preparazione di queste premix si sono utilizzati diversi tipi di rame e stagno mentre il lubrificante che si è usato è sempre stato lo stesso variando solo la sua concentrazione nella premix. Nello svolgimento del tirocinio si è anche utilizzato, per cercare di migliorare le proprietà del prodotto finale, due tipi di additivi che non si possono specificare per segreto aziendale.

Partiamo un attimo dai tipi di rame che si sono utilizzati facendo, se possibile, una breve descrizione del prodotto.

Le tipologie di rame utilizzato risultano essere i seguenti:

- PM 100
- Cu tipo 3
- Cu tipo 4
- WRCP
- SE

I primi tre rami che sono stati elencati, nell'elenco qui sopra, sono prodotti tramite il processo di atomizzazione ad acqua.

Il PM100, come detto in precedenza, è una polvere di rame atomizzata dove si usa però il Magnesio per abbassare la densità apparente della polvere e la sua presenza rende più difficile la diffusione del stagno durante la sinterizzazione aumentando così le variazioni dimensionali del prodotto.

Le altre 2 polveri, anch'esse prodotte per atomizzazione, si differenziano tra di loro per il contenuto di fosforo presente. Il Cu tipo 3 è una polvere atomizzata a basso contenuto di fosforo mentre il Cu tipo 4 è la polvere di rame ad alto contenuto di fosforo che si è usata, sempre durante lo svolgimento del tirocinio, insieme al cu tipo 3 per controllare la presenza di fosforo dentro la premix.

Il WRCP è una polvere ossidata e poi ridotta e può essere di vari tipi in base a come è stato effettuato il processo di produzione. Però durante lo svolgimento del tirocinio si è utilizzato un solo tipo di WRCP .

Come ultima polvere di rame rimane l'SE che è un rame prodotto per via elettrolitica e che è l'unico a presentare una forma dendritica della polvere.

Per quanto riguarda lo stagno si è utilizzato sempre lo stesso tipo ma di 2 granulometrie diverse, una più fine ed una più grossa.

Questi 2 tipologie di stagno vengono denominate:

- Sn 75
- Sn 106

I numeri dopo la sigla Sn indicano il taglio che ha subito la polvere e perciò la loro granulometria. Si capisce, di conseguenza, che lo stagno 75 è quello con una granulometria più fine. Tutte questi polveri di stagno sono state prodotte tramite il processo di atomizzazione in aria.

Per quanto riguarda i lubrificanti si sono utilizzati i seguenti tipi :

- Cera: EDSW
- Silice: AREOSIL

La cera la si è usata proprio come lubrificante mentre l'areosil si è usato per favorire la scorrevolezza della premix perché si è notato che, all'aumentare della quantità di cera utilizzata, diminuisce la scorrevolezza del prodotto.

Per quanto riguarda gli additivi si può dire che ne sono stati utilizzati due tipi che, in questa tesi, chiameremo:

- Additivo n°1
- Additivo n°2

Questi additivi sono stati usati per provare a modificare le proprietà del prodotto finito, specialmente per quanto riguarda la resistenza meccanica e la variazione dimensionale del sinterizzato.

# Capitolo 4

## Sperimentazione

In questo capitolo si vuole riassumere tutta l'attività sperimentale svolta durante il tirocinio e che sarà poi sviluppata e spiegata secondo l'elenco qui sotto riportato:

- Caratterizzazione delle polveri base per produrre bronzo 90/10
- Studio influenza del lubrificante con il rame WRCP e Cu tipo 3
- Studio influenza additivi con il WRCP normale e macinato
- Studio per la replicazione di una premix
- Analisi micrografica

### **4.1 Caratterizzazione delle polveri base per produrre bronzo 90/10**

L'obiettivo principale di questa parte della campagna sperimentale è stato quello di creare un database che permetta di conoscere il comportamento delle premix base che producono un bronzo 90/10 dove si varia solamente il tipo di rame o di stagno a parità di concentrazione del lubrificante.

Ci si è posti questo obiettivo perché si sperava di riuscire poi a creare un programma in Excel, per la previsione dei comportamenti delle premix al variare della temperatura, dove si sono utilizzati i risultati statistici provenienti da un'analisi della varianza.

Però ci si è accorti che, con gli esperimenti successivi, il programma che si è fatto in Excel permetteva la previsione solo della polvere base ed in un range di temperature e tempi non molto diverso da quello utilizzato e solo per quella particolare concentrazione di lubrificante.

#### ***Preparazione esperimento***

Per la messa in atto di questo esperimento si è dovuto impostare uno studio fattoriale perché le variabili in gioco erano diverse.

Le principali variabili su cui si è impostato l'esperimento risultano essere il tempo e la temperatura di sinterizzazione.

Per la scelta degli estremi di questi parametri si sono presi in considerazione i tempi e le temperature usate normalmente nel campo della metallurgia delle polveri per quanto riguarda il rame-bronzo.

Riassumendo, i massimi e minimi scelti per la temperatura e il tempo sono i seguenti:

- $T_{\text{sinter}}$  : 760; 820 °C
- $t_{\text{hotzone}}$  : 10 ; 20 min

Le altre variabili in gioco risultano essere il tipo di rame, da cui poi deriva anche la variabile sul fosforo, e il tipo di stagno utilizzato per la preparazione delle premix.

Perciò, riassumendo le scelte fatte, abbiamo principalmente quattro fattori in gioco: il rame, lo stagno, la temperatura e il tempo.

Bisogna però dire che per quanto riguarda il rame, anche se le polveri di rame a disposizione sono state 5, si è scelto di evitare di usare il rame tipo 4 puro perché esso presenta un elevato contenuto di fosforo. Perciò si è deciso di fare altre 2 premix dove si mescolavano insieme, rispettando certi rapporti, le polveri cu tipo 3 e cu tipo 4 per introdurre un ulteriore fattore in questi due casi: la concentrazione di fosforo nella polvere. Queste 2 premix si sarebbero poi confrontate con la premix a base cu tipo 3 che presentava un contenuto di fosforo bassissimo e, come il tipo 4, veniva prodotta con un processo di atomizzazione ad acqua.

Per cominciare l'esperimento si sono dovute innanzitutto scegliere le condizioni dei cicli di sinterizzazione che sarebbero stati poi utilizzati per lo studio.

Per far questo, visto che si sono già scelti gli estremi di temperatura e tempo per la sinterizzazione, si è deciso di usare un piano fattoriale molto semplice che si può vedere rappresentato nella figura 29 qui sotto a sinistra:

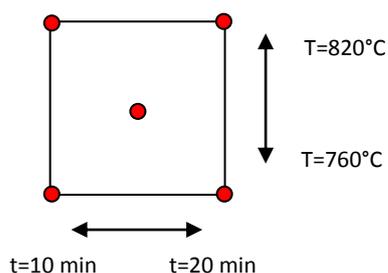


Figura 29

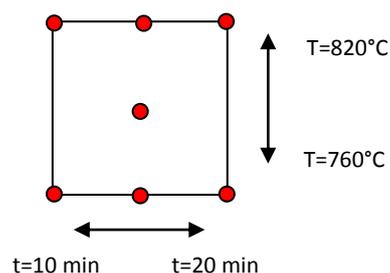


Figura 30

Nella figura 29, a sinistra, vengono rappresentate, dai 5 pallini rossi, le condizioni di sinterizzazione scelte con questo metodo all'inizio della sperimentazione mentre nella figura 30, a destra, si sono volute mostrare le condizioni di sinterizzazione effettivamente studiate in questo studio. Si spiegherà solo successivamente perché si sono aumentate le prove di sinterizzazione visto che adesso si vuole spiegare solo la scelta alla base delle prime prove.

Come si può notare nella figura 29 a sinistra si hanno 4 pallini ai vertici del quadrato e l'ultimo al centro del quadrato. Questo è dovuto al fatto che per l'impostazione di un esperimento fattoriale semplice, come quello del nostro caso, si richiede che vengano effettuati le prove che soddisfano le condizioni di ogni vertice del quadrato e si aggiunge anche una ulteriore prova in cui si usano come condizione di sinterizzazione i valori medi delle due proprietà considerate.

Perciò le condizioni di sinterizzazione scelte all'inizio di questo studio risultano essere le seguenti cinque:

- prima sinterizzazione:  $T = 760^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 10$  min
- seconda sinterizzazione:  $T = 760^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20$  min
- terza sinterizzazione:  $T = 790^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 15$  min
- quarta sinterizzazione:  $T = 820^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 10$  min
- quinta sinterizzazione:  $T = 820^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20$  min

### *Caratterizzazione base delle polveri*

Prima di partire con l'esperimento vero e proprio si è fatta una caratterizzazione delle polveri che sarebbero state utilizzate durante il tirocinio.

Di ogni polvere si sono valutati i seguenti parametri:

- Densità apparente
- Scorrevolezza
- Granulometria mediante setacci
- Granulometria Malvern
- Analisi ossigeno mediante Leco

Queste analisi vengono sempre effettuate perché ogni lotto di produzione avrà delle proprietà un po' differenti anche se risultano essere dentro i parametri della specifica.

Inoltre, si è potuto inserire questi dati nel programma di Excel che stima il comportamento delle premix, permettendo così l'uso del suddetto programma anche se si utilizzano polveri provenienti da lotti diversi. Questo perché nel programma si fa riferimento alla differenza tra le proprietà della polvere che si usa con quella studiata durante il tirocinio per correggere la stima del comportamento.

Nella figura 31, qui sotto, viene riportata la tabella con i risultati ottenuti riguardanti le caratteristiche chimico-fisiche delle polveri base analizzate.

<b>Tipo polvere</b>	<b>Scorrevolezza [s]</b>	<b>Densità apparente [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>O<sub>2</sub> (LECO) [w%]</b>
<b>PM100</b>	30	2,29	0,35
<b>Cu tipo 3</b>	21	3,18	0,03
<b>Cu tipo 4</b>	18,5	3,36	0,04
<b>WRCP</b>	24	2,73	0,12
<b>SE</b>	25,5	2,38	0,10
<b>Sn75</b>	no time	3,72	0,05
<b>Sn106</b>	no time	4,07	0,09

Figura 31

Per quanto riguarda la scorrevolezza dello stagno non si è riportato nessun dato perché questa polvere, essendo troppo fine, non riesce a scorrere nel flussimetro di Hall destinato alla prova e, perciò, non si è potuto effettuare la misurazione.

Invece è stato possibile misurare la densità apparente dello stagno perché, al posto di utilizzare il tradizionale flussimetro di Hall, si è utilizzato un flussimetro con un diametro del foro maggiore.

Nella figura 32, qui sotto, viene riportata la tabella con i dati granulometrici delle polveri base ricavati mediante il granulometro Malvern.

<b>Cu type</b>	<b>10%[<math>\mu</math>m]</b>	<b>50%[<math>\mu</math>m]</b>	<b>90%[<math>\mu</math>m]</b>
<b>PM100</b>	22,5	54,1	108,7
<b>Cu tipo 3</b>	21,2	53,1	108,1
<b>Cu tipo 4</b>	25,6	69,7	133,7
<b>WRCP</b>	21,8	54,8	113,5
<b>SE</b>	27,3	56,9	102,5
<b>Sn75</b>	7,9	25,9	57,1
<b>Sn106</b>	12,6	45,1	96,6

Figura 32

Come si evince dalla tabella, questi risultati esprimono statisticamente il valore massimo delle particelle sotto un certo volume che qui è espresso al 90% , 50%, 10%.

Per capire meglio questi risultati si vuole fare un esempio con la polvere di stagno 75 cioè una polvere che è stata tagliata per la misura di 75  $\mu$ m. In questo caso si vede chiaramente che il

90% della polvere ha una dimensione delle particelle inferiore a 57,09  $\mu\text{m}$  mentre il 50% ha una dimensione inferiore ai 25,95  $\mu\text{m}$  ed infine il 10% risulta sotto ai 7,91  $\mu\text{m}$ .

Si sono espressi così i risultati di questa analisi perché in questo modo si riesce ad avere subito un'idea generale della granulometria della polvere senza aver bisogno di usare le curve granulometriche che vengono rilasciate dallo strumento.

Si vuole far notare che lo Sn75, usato per l'esempio, è la polvere più fine utilizzata e, proprio per questo motivo, non si è riusciti a fare la misura della scorrevolezza perché una polvere così fine ha un'alta tendenza alla compattazione e per questo non riesce a scorrere nel flussimetro.

Questa polvere, inoltre, risulta interessante perché, essendo così fine, richiede di solito una analisi di granulometria laser in umido, però in questo caso, si è riusciti ad avere un risultato soddisfacente anche da un'analisi a secco che risulta molto meno problematica.

Le analisi granulometriche delle polveri si sono fatte anche mediante il tradizionale metodo della setacciatura che però, specialmente per le polveri di stagno, presenta un forte limite visto che non si riescono a separare frazioni della polvere di dimensione inferiore ai 45  $\mu\text{m}$ , come risulta specificato nella norma.

Di queste misurazioni se ne riporteranno solo due casi: uno per le polveri di rame e uno per le polveri di stagno.

Per la misurazione delle polveri di rame, usando il database dell'azienda dove erano indicate le serie di setacci da usare in base al tipo di polvere, si è presa la seguente serie:

212  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 106  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$  e il fondo dove ci sono le polveri <45  $\mu\text{m}$ .

Come si nota da questa scala, la misurazione granulometrica mediante setacci risulta poco precisa perché valuta la dimensione della polvere solo negli intervalli tra i 2 setacci e, se la polvere è poco sferica anche qui l'indagine non risulta molto precisa.

Si è scelto di riportare nella figura 33, qui sotto, la tabella dei risultati trovati con la polvere Cu tipo 4 dove si è riportata la percentuale in peso di ogni setaccio e il risultato della polvere passata fino a quel setaccio.

<b>Cu tipo 4</b>		
<b>Granulometria setacci [micron]</b>	<b>Peso %</b>	<b>Polvere passante %</b>
212	0,0	100,0
150	0,0	100,0
106	2,8	97,2
75	17,5	79,7
63	11,9	67,8
45	21,0	46,8
<45	46,8	0,0

Figura 33

Per concludere questa presentazione sul cu tipo 4 si riporta nella figura 34, qui sotto, la curva granulometrica della suddetta polvere.

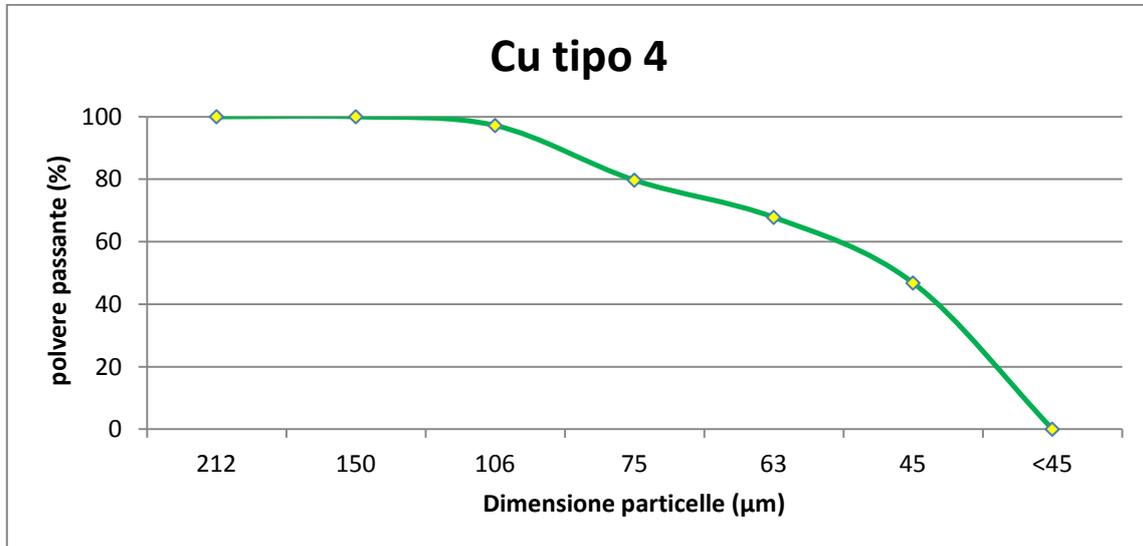


Figura 34

Si vuole ricordare che i risultati ricavati da un'analisi granulometrica mediante setacciatura non risultano proprio confrontabili con un'indagine di granulometria laser perché si sfruttano due principi diversi tra di loro.

Ora qui sotto si vuole riportare, come detto in precedenza , il caso della polvere di stagno. In questo caso si è usata, facendo sempre riferimento al database dell'azienda, questa serie di setacci: 212 µm, 125 µm, 106 µm, 75 µm, 63 µm, 53 µm, 45 µm e il fondo dove ci sono le polveri <45 µm.

Nella figura 35, qui sotto, si riporta la tabella con i dati trovati per la polvere di stagno più grossa, cioè la Sn106.

<b>Sn106</b>		
<b>Granulometria setacci [micron]</b>	<b>Peso %</b>	<b>Polvere passante %</b>
212	0,0	100,0
125	0,0	100,0
106	0,0	100,0
75	3,1	96,9
63	5,6	91,3
53	7,5	83,7
45	10,6	73,2
<45	73,2	0,0

Figura 35

Dai risultati trovati risulta evidente che, con polveri molto fini come questa, l'analisi granulometrica mediante setacciatura risulta poco significativa perché passa molta polvere oltre il setaccio limite di 45 µm e, per questo motivo, si ricorre all'analisi con granulometro laser.

Qui sotto, nella figura 36, si è voluta riportare la curva granulometrica per questa polvere, per evidenziare ancora di più la debolezza di questo metodo con polveri troppo fini.

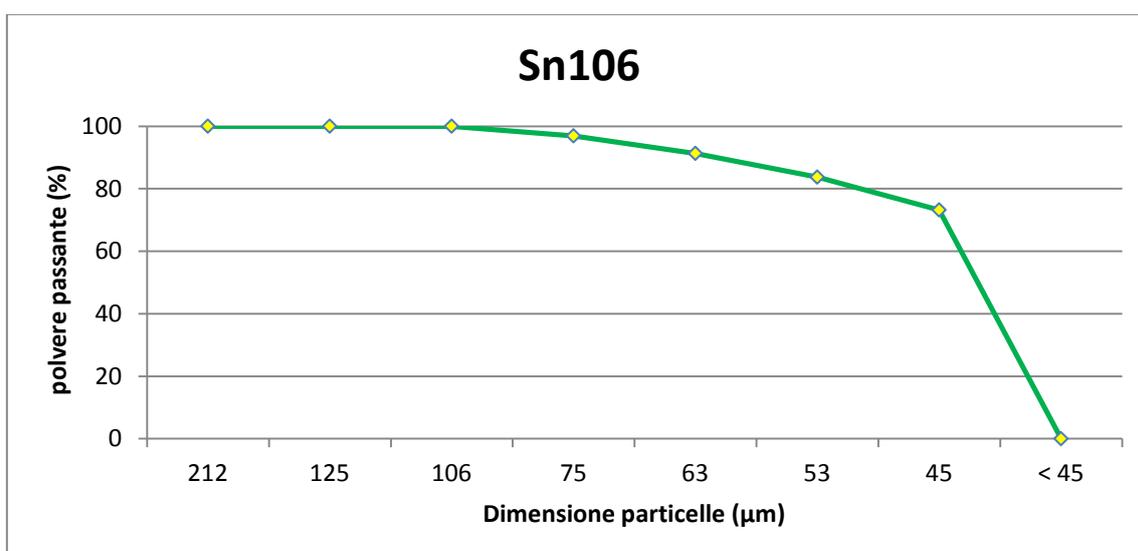


Figura 36

In questa curva si rivela chiaramente che non si riesce a classificare quasi il 75% della polvere, perché risulta troppo fine e così si dimostra chiaramente il limite di questa tecnica.

### ***Preparazione e caratterizzazione base delle Premix***

Una volta eseguita la caratterizzazione delle polveri base, si è potuto procedere con la preparazione delle premix.

Le premix studiate per questo esperimento risultavano essere dodici perché, per ogni tipo di rame compresi anche quelli con il fosforo (6 in totale), bisognava fare 2 premix che si differenziavano tra di loro per lo stagno usato a cui, all'inizio, sono state aggiunte altre 2 premix utilizzate per la produzione dei rami con il fosforo.

Qui di seguito si riporta nella tabella di figura 37 l'elenco delle premix utilizzate e il nome che si userà, in questa tesi, per poterle identificarle univocamente:

<b>Nome Premix</b>	<b>Composizione</b>
<b><i>SE</i></b>	90% rame SE + 10% Sn75 + lubrificante
<b><i>SE.S</i></b>	90% rame SE + 10% Sn106 + lubrificante
<b><i>WRCP</i></b>	90% rame WRCP + 10% Sn75 + lubrificante
<b><i>WRCP.S</i></b>	90% rame WRCP + 10% Sn106 + lubrificante
<b><i>PM</i></b>	90% rame PM + 10% Sn75 + lubrificante
<b><i>PM.S</i></b>	90% rame PM + 10% Sn106 + lubrificante
<b><i>Cu3</i></b>	91% rame Cu tipo 3 + 9% Sn75 + lubrificante
<b><i>Cu3.S</i></b>	91% rame Cu tipo 3 + 9% Sn106 + lubrificante
<b><i>Cu4</i></b>	91% rame Cu tipo 4 + 9% Sn75 + lubrificante
<b><i>Cu4.S</i></b>	91% rame Cu tipo 4 + 9% Sn106 + lubrificante
<b><i>P0.1</i></b>	miscela delle premix Cu3+Cu4 per avere fosforo 0,1%
<b><i>P0.1.S</i></b>	miscela delle premix Cu3.S+Cu4.S per avere fosforo 0,1%
<b><i>P0.2</i></b>	miscela delle premix Cu3+Cu4 per avere fosforo 0,2%
<b><i>P0.2.S</i></b>	miscela delle premix Cu3.S+Cu4.S per avere fosforo 0,2%

Figura 37

Si vuole precisare che per la preparazione di queste premix si è utilizzata la stessa concentrazione di lubrificante pari ad 0,5% Cera EDSW e 0,03% Areosil.

Per la preparazione di ogni premix si è seguita la seguente procedura:

- si pesano le polveri di rame e stagno in modo da ottenere la composizione del bronzo 90/10 che è 90% rame e 10% stagno come si era già detto in precedenza
- si pesano i lubrificanti nelle percentuali sopra riportate

- il tutto, dopo essere passato per un setaccio da 180  $\mu\text{m}$  per evitare principalmente le aggregazioni del lubrificante, si versa nel miscelatore a doppio cono e, dopo averlo chiuso, si miscela la polvere per 15 minuti.

Di ogni premix preparata si è poi misurato:

- la scorrevolezza
- la densità apparente
- il KV

Per quanto riguarda la scorrevolezza e la densità apparente si sono effettuate le misurazioni delle premix, escluse quelle con il fosforo, appena fatte e dopo una settimana perché, spesse volte, si nota un aumento della densità apparente: questo è dovuto ad un aumento della scorrevolezza della polvere che si può imputare ad un effetto di interazione tra la polvere e i lubrificanti.

I dati delle premix sulla scorrevolezza e la densità apparente che si riportano nella tabella della figura 38 sono quelli misurati dopo una settimana ed è una pratica normale perché il più grosso cambiamento sulla misurazione si ha proprio all'interno del suddetto periodo.

<b>PMX</b>	<b>Scorrevolezza [s]</b>	<b>Densità apparente [g/cm<sup>3</sup>]</b>
<b>SE</b>	29	2,55
<b>SE.S</b>	28,5	2,55
<b>WRCP</b>	31	2,82
<b>WRCP.S</b>	27	2,91
<b>PM</b>	32	2,63
<b>PM.S</b>	31	2,62
<b>Cu3</b>	24,5	3,57
<b>Cu3.S</b>	23	3,58
<b>Cu 4</b>	21,5	3,64
<b>Cu4.S</b>	21	3,59

Figura 38

Come si evince da questa tabella, le premix a base Cu3 e Cu4 presentano delle densità apparenti molto elevate e se, per caso, si deve tenere bassa la densità della premix finale, queste polveri non possono essere utilizzate in grandi quantità in quanto, rispetto alle altre, alzano di molto la densità apparente.

Dopo che si è effettuata l'analisi della scorrevolezza e della densità apparente, si è potuto procedere alla rilevazione della resistenza al verde per le premix preparate. Però, in questo

caso, non si sono valutate le premix Cu4 e Cu4.S perché si è preferito valutare soltanto il comportamento delle premix che si sarebbero poi sinterizzate.

Perciò, al posto di queste ultime, si è valutata la resistenza al verde della premix con il fosforo allo 0,1% e al 0,2%.

Per fare questa prova innanzitutto si sono prodotte, per ogni premix, almeno due boccole di diametro esterno pari a 20 mm di densità finale pari a  $6,25 \text{ g/cm}^3$ . Questi campioni prodotti sono stati poi sottoposti alla prova della resistenza al verde.

I risultati ottenuti da questa prova si sono riportati nella tabella della figura 39 qui sotto riportata:

PMX con Sn75	KV [Mpa]	PMX con Sn106	KV [Mpa]
SE	17,6	SE.S	15,1
WRCP	16,5	WRCP.S	20,5
PM	25,4	PM.S	24,7
Cu3	4,5	Cu3.S	4,7
P0.1	4	P0.1.S	4,1
P0.2	3,8	P.0.2.S	4

Figura 39

E per riuscire a valutare meglio questi risultati si è preferito riportare nelle figure 40 e 41 i grafici che permettono di valutare meglio le differenze di resistenza al verde al variare del tipo di stagno:

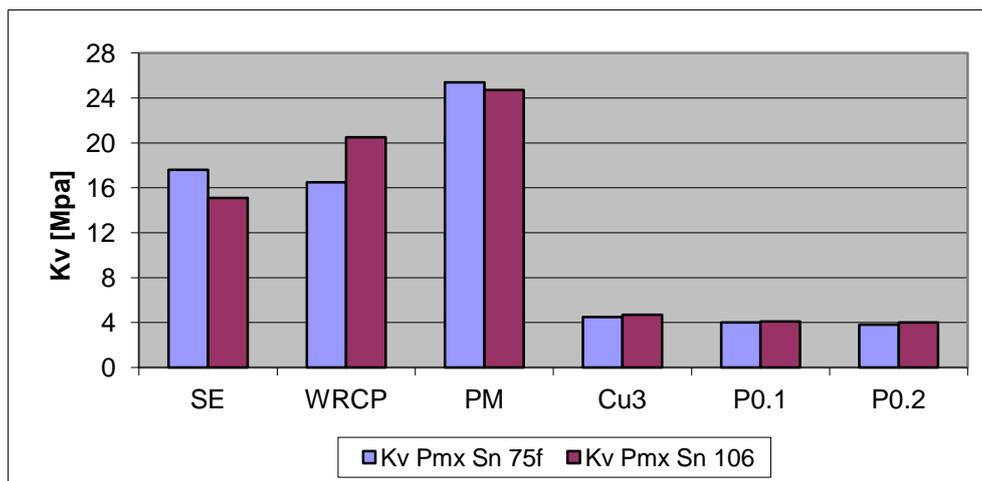


Figura 40

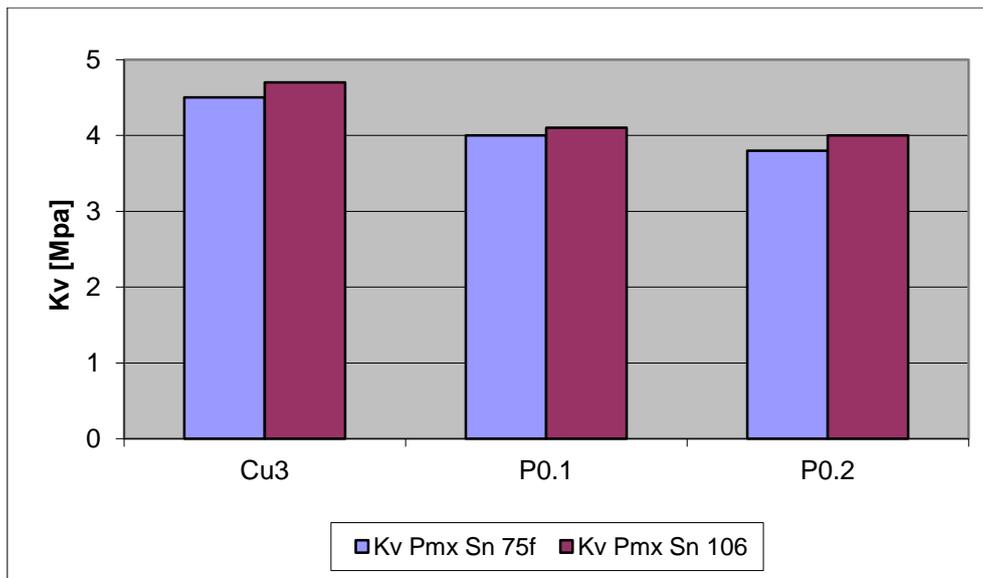


Figura 41

Nel grafico della figura 40 si è voluto riportare tutti i risultati ottenuti dove si vuole far notare, principalmente, le differenze di resistenza al verde al cambiare la base del tipo di rame utilizzato e, secondariamente, le minime differenze per la stessa base di rame al variare il tipo di stagno.

Come ben si nota, le PMX con il fosforo a base cu3 e cu4 presentano le resistenze al verde più basse in assoluto mentre per gli altri tipi di rame si raggiunge una resistenza accettabile anche se non ci si aspettava la discreta differenza per quanto riguarda il KV tra le PMX a base SE, WRCP e il PM100. Non ci si aspettava questa differenza perché il rame SE, essendo elettrolitico, in teoria doveva presentare maggior punti di aggancio tra le polveri e, di conseguenza, anche di resistenza rispetto al PM 100 che è un rame atomizzato sferoidizzato. Anche per quanto riguarda il WRCP, che è un rame ossidato e poi ridotto e che perciò presenta una maggior superficie di contatto e molto irregolare, ci si aspettava una maggior resistenza del PM100.

Valutando ancora la figura 40, per quanto riguarda la differenza di comportamento a variare il tipo di stagno a parità del rame di base, non si notano grandissime differenze tranne che per la PMX a base WRCP e come, ci si aspettava, la resistenza al verde al variare il tipo di stagno non è variata molto e solo con la PMX a base SE si è avuto un calo delle prestazioni.

Per quanto riguarda le PMX con il fosforo, che presentano delle resistenze molto basse, si nota nella figura 41 un bassissimo incremento della resistenza al verde a passare dallo stagno 75 allo stagno 106: questa differenza è praticamente all'interno dell'errore sperimentale. Perciò questi risultati, che riguardano l'influenza dello stagno nelle premix a base fosforo, risultano poco significativi .

### *Caratterizzazione delle premix sinterizzate*

Dopo aver effettuato la caratterizzazione di base delle premix si è potuto procedere a preparare i campioni di densità pari a  $6,25 \text{ g/cm}^3$  destinati al processo di sinterizzazione.

Si è deciso di preparare per ogni ciclo di sinterizzazione 4 campioni di ogni premix.

Questa scelta è stata fatta perché, in questo maniera, si riusciva a distribuire i campioni sia sulla larghezza che sulla lunghezza della vaschetta utilizzata per mettere i campioni nel forno continuo. In questa maniera si riusciva, innanzitutto, ad avere un numero sufficiente di campioni per la raccolta dei dati e, secondariamente, si è riusciti a tener conto di eventuali variazioni della temperatura nel forno.

Preparati i campioni prima di effettuare le sinterizzazioni si è scelto il tipo di profilo del forno e l'atmosfera di sinterizzazione.

Utilizzando per la sinterizzazione il forno Fibex 2, che normalmente è utilizzato per il processo di sinterizzazione di materiali ferrosi, si è scelto di adottare il profilo termico 4 (riportato nella figura 42) che risultava il più congeniale per la sinterizzazione dei bronzi: perché questo profilo presentava una zona di delubrificazione apposita sui  $560^\circ\text{C}$  e poi si poteva impostare una rampa di salita prima dell'arrivo in zona calda ed, infine, si aveva una zona di raffreddamento molto estesa che permetteva il perfetto raffreddamento del pezzo.

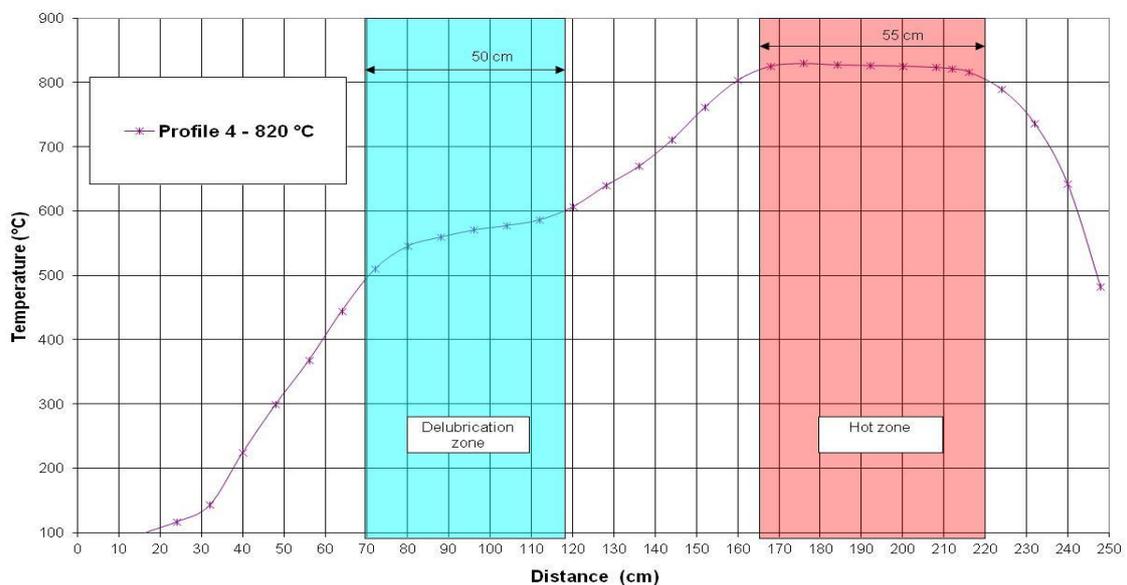


Figura 42  
profilo termico 4 per sinterizzazione a  $820^\circ\text{C}$

Oltre alla scelta del profilo termico bisognava scegliere anche l'atmosfera di sinterizzazione. Per la scelta di quest'ultima si è pensato di riprodurre l'atmosfera industriale più usata cioè l'endogas. Per far questo, visto che nel reparto ricerca e sviluppo si utilizzano gas puri di azoto e idrogeno, si è pensato di replicare l'endogas con questi gas puri, utilizzandoli in questa combinazione: 90% azoto 10% idrogeno. Questa atmosfera risulta poi normalmente utilizzata in tutti i laboratori di ricerca sulle polveri di bronzo.

Perciò, una volta effettuate queste scelte, si è potuto procedere con il processo di sinterizzazione.

I campioni sinterizzati sono stati sottoposti alle seguenti prove:

- variazione dimensionale
- resistenza del sinterizzato
- allungamento

Dai primi risultati ottenuti con le prime 5 sinterizzazioni ci si è accorti che queste non erano sufficienti per fare un'analisi statistica approfondita perché si è notata una forte curvatura dovuta alla sinterizzazione a 790°C e 15 minuti di hot zone e, perciò, si è deciso di aggiungere due ulteriori cicli di sinterizzazione che risultano essere i seguenti:

- sesta sinterizzazione:  $T = 760^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 15 \text{ min}$
- settima sinterizzazione:  $T = 820^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 15 \text{ min}$

Queste 2 sinterizzazioni sono quelle che si trovano a metà dei lati del quadrato di figura 33 mostrato precedentemente e che rappresenta tutti i cicli di sinterizzazione effettuati.

Nelle tabella seguente, riportata nelle figure 43 e 44, si trovano tutti i risultati ottenuti nelle sinterizzazioni effettuate.

<b>PMX</b>	<b>T [°C]</b>	<b>t [min]</b>	<b>Sn</b>	<b>V.D [%]</b>	<b>Ks [MPa]</b>	<b>A%</b>
SE	760	10	75	0,08	107	2,4%
SE	760	15	75	-0,01	111	2,4%
SE	760	20	75	-0,08	107	2,4%
WRCP	760	10	75	-1,25	210	3,3%
WRCP	760	15	75	-1,51	200	3,5%
WRCP	760	20	75	-1,64	194	3,7%
PM	760	10	75	0,52	145	2,5%
PM	760	15	75	0,68	170	3,0%
PM	760	20	75	0,53	156	3,0%
Cu3	760	10	75	-0,26	142	3,3%
Cu3	760	15	75	-0,54	159	3,8%
Cu3	760	20	75	-0,50	144	3,7%
P0.1	760	10	75	-0,38	142	3,5%
P0.1	760	15	75	-0,63	161	4,5%
P0.1	760	20	75	-0,75	149	3,9%
P0.2	760	10	75	-0,33	190	8,5%
P0.2	760	15	75	-0,80	191	7,6%
P0.2	760	20	75	-1,16	218	12,0%
SE.S	760	10	106	0,02	102	2,5%
SE.S	760	15	106	-0,04	113	2,4%
SE.S	760	20	106	-0,05	101	2,4%
WRCP.S	760	10	106	-0,99	207	3,6%
WRCP.S	760	15	106	-1,12	202	3,4%
WRCP.S	760	20	106	-1,23	214	3,9%
PM.S	760	10	106	0,55	136	2,6%
PM.S	760	15	106	0,75	158	2,8%
PM.S	760	20	106	0,62	153	2,7%
Cu3.S	760	10	106	-0,16	124	3,1%
Cu3.S	760	15	106	-0,37	141	3,2%
Cu3.S	760	20	106	-0,45	140	3,2%
P0.1.S	760	10	106	-0,30	134	3,1%
P0.1.S	760	15	106	-0,52	152	3,9%
P0.1.S	760	20	106	-0,62	149	3,6%
P0.2.S	760	10	106	-0,07	193	7,4%
P0.2.S	760	15	106	-0,51	211	8,2%
P0.2.S	760	20	106	-0,81	205	8,2%

Figura 43

<b>PMX</b>	<b>T [°C]</b>	<b>t [min]</b>	<b>Sn</b>	<b>V.D [%]</b>	<b>Ks [MPa]</b>	<b>A%</b>
SE	790	15	75	0,09	125	4,6%
WRCP	790	15	75	-1,55	202	4,3%
PM	790	15	75	-0,10	181	4,0%
Cu3	790	15	75	-0,15	167	7,4%
P0.1	790	15	75	-0,19	189	8,1%
P0.2	790	15	75	-0,69	264	21,3%
SE.S	790	15	106	0,23	128	6,1%
WRCP.S	790	15	106	-0,61	202	4,6%
PM.S	790	15	106	0,15	186	4,0%
Cu3.S	790	15	106	0,54	187	8,0%
P0.1.S	790	15	106	0,67	195	8,5%
P0.2.S	790	15	106	0,31	247	20,4%
SE	820	10	75	0,80	204	13,0%
SE	820	15	75	-0,25	204	10,8%
SE	820	20	75	-0,25	218	13,1%
WRCP	820	10	75	-1,55	237	6,8%
WRCP	820	15	75	-2,37	260	9,9%
WRCP	820	20	75	-2,84	264	9,5%
PM	820	10	75	-1,14	225	5,4%
PM	820	15	75	-1,88	266	8,4%
PM	820	20	75	-1,89	254	6,1%
Cu3	820	10	75	0,74	209	13,7%
Cu3	820	15	75	-0,18	246	20,8%
Cu3	820	20	75	-1,13	255	17,3%
P0.1	820	10	75	0,38	240	18,3%
P0.1	820	15	75	-0,59	294	26,4%
P0.1	820	20	75	-1,83	335	27,6%
P0.2	820	10	75	-1,25	300	30,0%
P0.2	820	15	75	-3,06	300	30,0%
P0.2	820	20	75	-4,01	300	30,0%
SE.S	820	10	106	0,49	167	6,8%
SE.S	820	15	106	0,27	197	10,7%
SE.S	820	20	106	0,10	174	10,9%
WRCP.S	820	10	106	-0,50	214	7,6%
WRCP.S	820	15	106	-0,81	242	9,6%
WRCP.S	820	20	106	-1,27	246	11,7%
PM.S	820	10	106	-0,32	221	6,0%
PM.S	820	15	106	-1,18	245	7,1%
PM.S	820	20	106	-1,68	253	7,9%
Cu3.S	820	10	106	1,57	203	14,7%
Cu3.S	820	15	106	0,94	247	17,0%
Cu3.S	820	20	106	-0,11	243	20,2%
P0.1.S	820	10	106	1,14	227	17,7%
P0.1.S	820	15	106	0,37	252	22,5%
P0.1.S	820	20	106	-1,07	290	29,7%
P0.2.S	820	10	106	-0,60	300	30,0%
P0.2.S	820	15	106	-2,11	300	30,0%
P0.2.S	820	20	106	-2,96	300	30,0%

Figura 44

Per una rapida consultazione di questi dati si vuole brevemente spiegare il criterio con cui sono stati riportati.

I dati in questa tabella sono ordinati principalmente in base alla temperatura di sinterizzazione dove per ogni premix si sono riportati, alla temperatura indicata, i risultati ottenuti per i vari tempi di sinterizzazione. Le premix, all'interno di ogni temperatura, sono state invece riportate sempre nel seguente ordine: SE; WRCP; PM; Cu3; P.0.1; P.0.2; SE.S; WRCP.S; PM.S; Cu3.S; P0.1.S; P0.2.S;

Fatta questa breve delucidazione, si può procedere con la spiegazione dei risultati ottenuti.

Innanzitutto i dati così raccolti non potevano essere analizzati senza nessuna base statistica perché si avevano troppi fattori in gioco da considerare.

Proprio per questo i dati ricavati sono stati elaborati statisticamente in modo da poter capire l'influenza dei singoli fattori in gioco che risultano essere:

- Temperatura
- Tempo
- Stagno
- Rame
- Fosforo

Per quanto riguarda il fosforo, bisogna dire che lo si è considerato statisticamente solo effettuando la regressione lineare riguardante le premix a base Cu tipo3 e Cu tipo4.

Per l'analisi statistica dei risultati bisogna dire che si sono effettuate 2 analisi distinte:

- L'analisi della varianza mediante il metodo: "Anova general linear model"
- La regressione lineare

La prima analisi la si è utilizzata per riuscire a comprendere come si comportano le miscele al variare dei fattori presi in considerazione mentre si è ricorsi alla seconda analisi per riuscire a costruire, come detto in precedenza, un programma Excel che dia la previsione del comportamento delle miscele rispetto alle proprietà studiate al variare dei fattori considerati.

### Analisi Anova:

Con l'analisi della varianza non si sono potute considerare tutte le sinterizzazioni effettuate. Questo perché, alla temperatura di 790°C, si è effettuata una sola sinterizzazione con il tempo di permanenza nella zona calda pari a 15 min mentre per le temperature di 760°C e 820°C si sono considerati tutti e tre i tempi di sinterizzazione. Perciò, visto che non si disponevano tutti i dati necessari alla temperatura di 790°C, si è scelto di fare l'analisi della varianza considerando solo le sinterizzazioni avvenute a 760°C e 820°C (che in totale sono 6).

Così, in questa analisi della varianza, si sono avuti i seguenti fattori che sono stati riportati nella tabella sottostante, di figura 45.

Tipo fattore	Livelli	Variabili
Base Rame	6	SE; WRCP; PM; Cu3; P0,1; P0,2;
T [°C]	2	760; 820
t [min]	3	10; 15; 20
Sn	2	106; 75

Figura 45

Come si vede dalla tabella le variabili in gioco, per ogni proprietà analizzata, sono molteplici e, solo grazie all'aiuto del software statistico Minitab, si è potuto analizzarle. Quindi, qui sotto, si è voluto riportare i risultati finali di queste analisi perché, valutando il p-value, si è potuto decidere quali erano le interazioni e i fattori significativi.

### *Variazioni dimensionali*

La prima analisi effettuata è stata quella che riguardava le variazioni dimensionali che ha subito il campione che è un parametro molto importante nell'industria della metallurgia delle polveri perché, mediante esso, si progetta lo stampo per la polvere.

Qui sotto si riporta l'output dei risultati dell'analisi della varianza per le variazioni dimensionali ottenuto tramite Minitab:

```
Analysis of Variance for V.D [%], using Adjusted SS for Tests
```

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Rame	5	27,8972	27,8972	5,5794	118,60	0,000
T [°C]	1	3,8779	3,8779	3,8779	82,43	0,000
t [min]	2	10,4279	10,4279	5,2140	110,83	0,000
Sn	1	4,1447	4,1447	4,1447	88,10	0,000
Rame*T [°C]	5	18,4507	18,4507	3,6901	78,44	0,000
Rame*t [min]	10	2,5283	2,5283	0,2528	5,37	0,000
Rame*Sn	5	1,0587	1,0587	0,2117	4,50	0,002
T [°C]*t [min]	2	4,7979	4,7979	2,3989	50,99	0,000
T [°C]*Sn	1	1,9530	1,9530	1,9530	41,51	0,000
Error	39	1,8348	1,8348	0,0470		
Total	71	76,9711				

S = 0,216901 R-Sq = 97,62% R-Sq(adj) = 95,66%

Unusual Observations for V.D [%]

Obs	V.D [%]	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
SE: 760°C - 20 min	-0,07857	0,24846	0,14684	-0,32703	-2,05 R
PM: 820°C - 20 min	-1,88750	-2,20830	0,14684	0,32080	2,01 R
SE.S: 820°C - 10 min	+0,49000	0,98673	0,14684	-0,49673	-3,11 R

Come si nota da questi dati, tutti i fattori e le interazioni analizzate in questa analisi hanno una buona significatività.

Consultando attentamente questi risultati si nota che manca una interazione secondaria, cioè l'interazione tra tempo e stagno, che è stata rimossa dall'analisi perché risultava insignificante.

Come da ogni analisi statistica, con molti dati, si sono trovati dei residui considerevoli.

Il residuo più grande trovato è rispetto alla PMX SE.S sinterizzata a 820°C per 10 min. È da dire però che tutti i risultati delle PMX a base SE ad alta temperatura risultano poco affidabili perché il campione uscito dal forno ha presentato una notevole distorsione e, di conseguenza, le misurazioni sulle variazioni dimensionali effettuate sulle boccole di questa premix, dopo la sinterizzazione, non sono risultate molto affidabili.

Per riuscire a capire meglio la buona riuscita dell'indagine statistica si preferisce valutare tutti i residui che vengono mostrati nei grafici sottostanti della figura 46

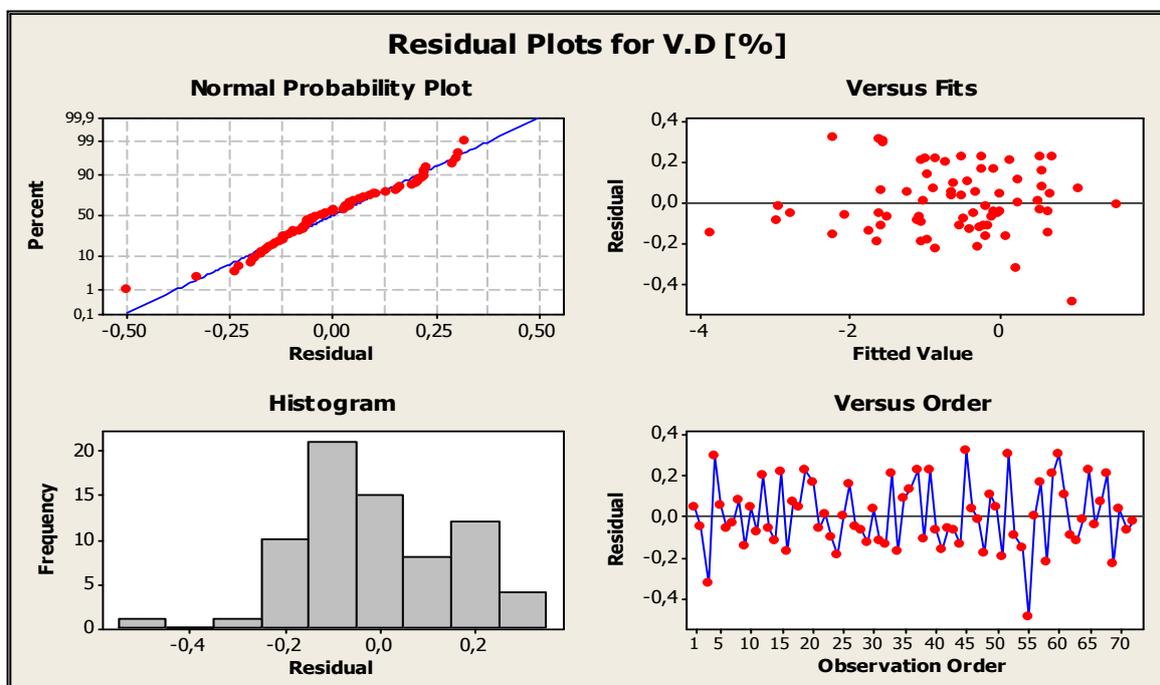


Figura 46

Per la valutazione dei residui si fa riferimento solo a tre dei quattro grafici perché, nell'ultimo grafico in basso a destra, nel valutare i residui non si è considerato nessun ordine di osservazione per i dati sperimentali.

Nel primo grafico in alto a sinistra si valuta l'ipotesi di normalità che risulta essere abbastanza soddisfatta perché, più o meno, quasi tutti i risultati cadono in prossimità della retta di normalità seguendo abbastanza bene il comportamento della retta. Però in questo grafico si nota anche chiaramente la presenza del residuo dovuto alla PMX SE.S a 820°C che è il primo punto del grafico in questione.

Nel secondo grafico, in basso a sinistra, si rappresenta la frequenza con cui avvengono i residui e il risultato dell'istogramma dovrebbe ben presentare una curva di Gauss. Nel nostro caso è sempre il residuo dato dalla PMX SE.S a 820°C che, come ci si aspettava, ci porta fuori da un buon risultato. Però, sapendo che il motivo di tale problema è dovuto alla distorsione che il campione ha subito, come è stato detto anche sopra, si può dire che, nel complesso, l'analisi può andare bene: questo perché, escludendo quel residuo, si riuscirebbe ad avere un andamento che si approssima discretamente ad una curva gaussiana.

Nel terzo grafico, in alto a destra, si valutano molto chiaramente i residui trovati in base al valore di fit. In questo caso è importante valutare se risultano residui troppo elevati perché, più si restringe il range dei residui, significa che migliore è il risultato dell'analisi. In questo caso di studio si può dire che, a parte i problemi creati dalla PMX SE.S a 820°C, non si rivelano dei residui troppo elevati e i risultati risultano contenuti in un range accettabile.

Dopo tutto questo, si può concludere, dall'analisi dei residui che i risultati di questa analisi possono essere accettati.

Dopo aver effettuato l'analisi dei residui si può procedere a spiegare i risultati statistici ottenuti mediante l'uso dei grafici, uno sugli effetti principali e l'altro sulle interazioni secondarie, prodotti da Minitab.

Questi grafici vengono riportati nelle figure 47 e 48 qui sotto perché rendono più chiara e semplice l'interpretazione dei risultati.

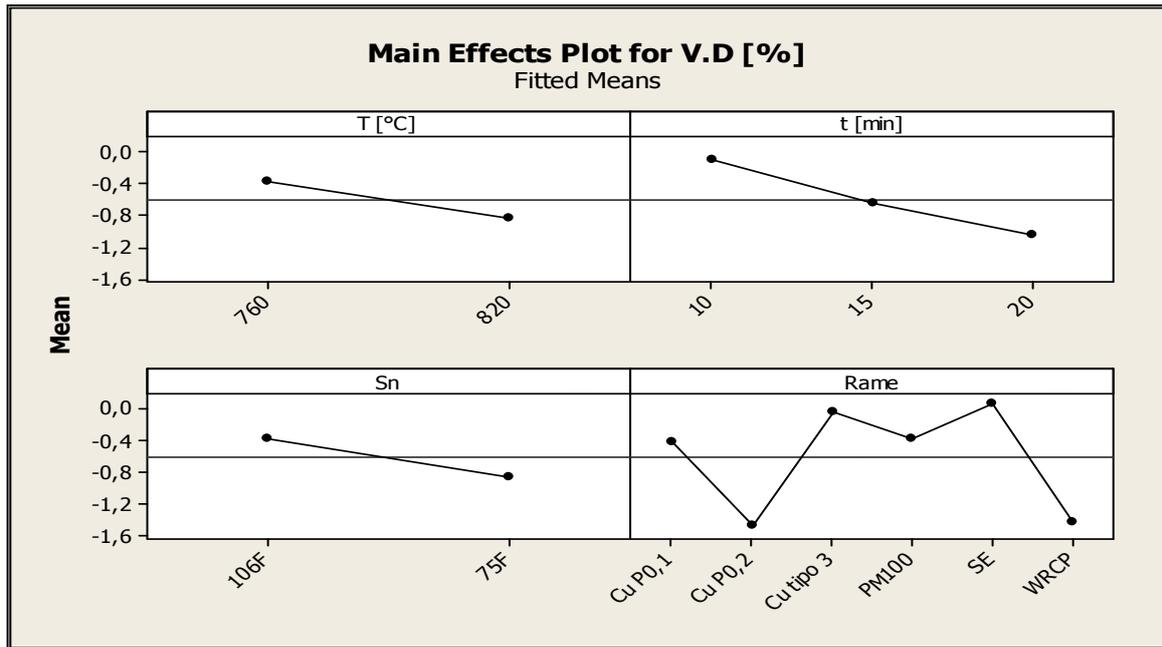


Figura 47

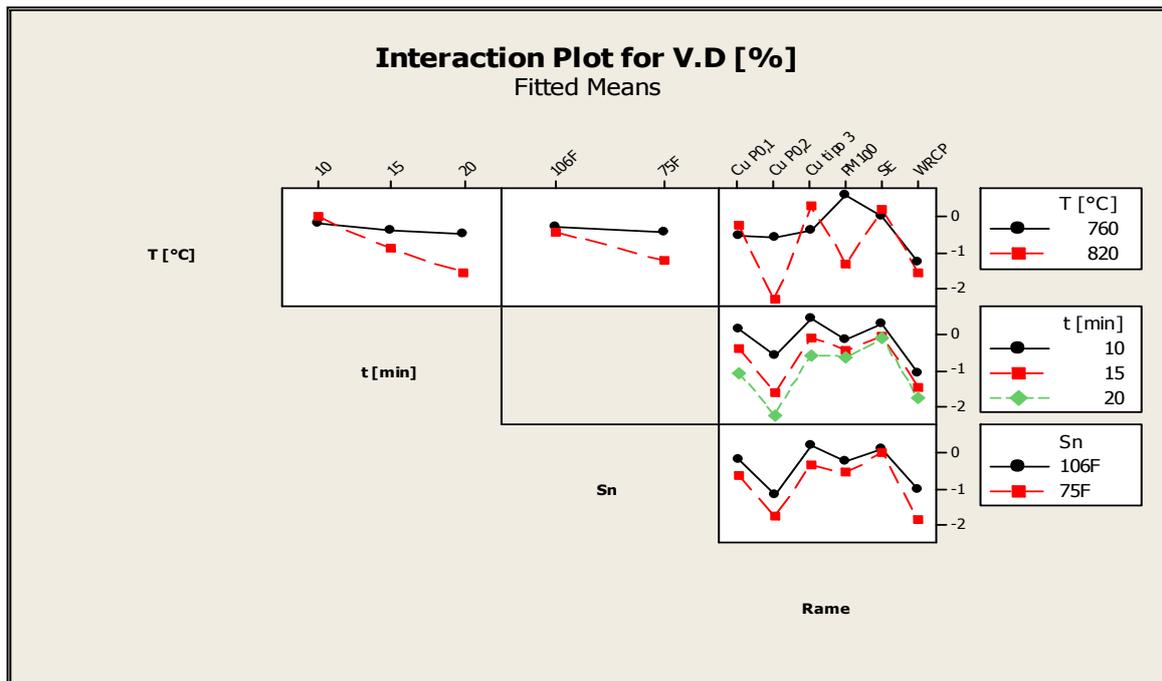


Figura 48

Per la spiegazione dei risultati si vuole partire dalla figura 47 che mette in evidenza i grafici che illustrano i quattro fattori principali studiati.

Come si vede chiaramente nei grafici, all'aumentare della temperatura, si ha in media un aumento del ritiro e questo è dovuto ad una miglior sinterizzazione che sembra imputabile ad una sinterizzazione senza fase liquida.

Si presenta lo stesso andamento anche all'aumentare del tempo di sinterizzazione proprio perché si è lasciato al campione più tempo per la diffusione e per il processo di sinterizzazione.

Per quanto riguarda lo stagno si è notato che, al diminuire della granulometria dello stagno, passando cioè allo Sn75, si ha un maggior ritiro e si pensa che questo sia dovuto al fatto che una polvere più fine favorisca una più rapida liquefazione anticipando, di poco, il processo di sinterizzazione. Questo ritiro maggiore può anche essere dovuto al fatto che, con la polvere di stagno più fine, si riesca ad avere una miglior omogeneizzazione della premix e perciò è più probabile evitare, durante la sinterizzazione, la formazione della fase liquida sugli 800°C che riduce il ritiro.

L'ultimo effetto principale riguarda il tipo di rame usato per la base della premix.

Come si nota dal grafico, in questo caso non si può definire un andamento univoco perché ogni tipo di rame presenta le proprie caratteristiche rispetto alla variazione dimensionale dovuta al processo di sinterizzazione.

Però usando, questo fattore principale, si può far notare quanto incida l'influenza del fosforo nel rame facendo riferimento alle premix Cu3; P.0.1; P.0.2 .

Si usano queste premix perché, come detto in precedenza, derivano dai rami Cu tipo 3 e Cu tipo 4 che sono prodotti entrambi mediante il processo di atomizzazione e, tra di loro, si differenziano solo per il contenuto di fosforo.

Confrontando queste tre premix, partendo dalla Cu3 che ha il più basso contenuto di fosforo e arrivando alla P0.2 che ha il più alto contenuto di fosforo, si nota molto chiaramente che, aumentando la quantità di fosforo, il rame subisce un maggior ritiro dovuto, come spiegato in precedenza, allo spostamento del punto peritettico che anticipa la fase finale della sinterizzazione.

Dopo che si sono spiegati brevemente i fattori principali si può procedere a parlare delle interazioni facendo riferimento ai grafici della figura 48.

Si parte a spiegare dall'interazione della temperatura con il tempo. In questo caso si nota, come mostrato dal primo grafico in alto sulla sinistra, che a bassi tempi, in media, non si hanno notevoli differenze sulle variazioni dimensionali al variare della temperatura di sinterizzazione mentre, all'aumentare del tempo di sinterizzazione, la temperatura influisce molto sulla variazione dimensionale che il campione subisce. Questo può essere dovuto al fatto che, a basse temperature, si ha una sinterizzazione in "fase solida" e, perciò, il processo di sinterizzazione risulta più lento e, di conseguenza, l'influenza del tempo risulta meno importante. Mentre per le sinterizzazioni ad alta temperatura, dove si ha la produzione della

fase liquida post-peritettica e perciò ci si trova di fronte ad una sinterizzazione in fase liquida, il tempo di sinterizzazione risulta fondamentale.

Si può ora valutare l'interazione tra il tipo di stagno e la temperatura. Dal grafico si vede chiaramente che, a bassa temperatura, non risultano evidenti grosse differenze al variare del tipo di stagno. Ad alta temperatura, invece, si nota che utilizzando uno stagno più fine si riesce ad avere un maggior ritiro. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che, utilizzando uno stagno più fine, si riesce ad diminuire la formazione di fase liquida post-peritettica perché si riesce a raggiungere prima degli 800°C l'omogeneizzazione del prodotto.

Le interazioni che riguardano il rame con il tempo o la temperatura o lo stagno risultano più complesse perché bisognerebbe valutare un rame alla volta visto che, ognuna di queste polveri, presenta delle proprie caratteristiche.

Perciò di questi ultimi tre grafici, alla destra della figura 48, ci si limita solo a fare una breve presentazione.

Per quanto riguarda il tempo si è notato, come ci si aspettava con tutti i tipi di rame, che all'aumentare del tempo di sinterizzazione si ha un aumento del ritiro.

Anche per quanto riguarda lo stagno si è notato, come ci si aspettava con tutti i tipi di rame, che all'aumentare della finezza della polvere di stagno si ha un aumento del ritiro.

Invece nel caso dell'interazione tra rame e stagno non si può proprio trovare un comportamento univoco tra tutti i tipi di rame perché, al variare della temperatura, ci si trova anche ad avere delle premix che presentano comportamenti opposti e, perciò, ci si limitati a constatare solo i risultati trovati nel grafico che rappresenta questa interazione.

### *Resistenza del sinterizzato (Ks)*

La seconda analisi effettuata è quella che riguarda la resistenza delle boccole dopo sinterizzazione.

Anche questo parametro risulta molto importante perché permette di conoscere quali proprietà meccaniche potrà soddisfare il campione una volta sinterizzato e perciò permette di individuare il campo di utilizzo del prodotto.

Come per la precedente analisi, si riporta qui sotto l'output di Minitab :

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Rame	5	69414,9	69414,9	13883,0	107,66	0,000
T [°C]	1	142246,3	142246,3	142246,3	1103,14	0,000
t [min]	2	5979,5	5979,5	2989,8	23,19	0,000
Sn	1	1696,1	1696,1	1696,1	13,15	0,001
Rame*T [°C]	5	11722,1	11722,1	2344,4	18,18	0,000
Rame*t [min]	10	2754,5	2754,5	275,5	2,14	0,041
T [°C]*t [min]	2	1758,4	1758,4	879,2	6,82	0,003
T [°C]*Sn	1	743,9	743,9	743,9	5,77	0,021
Error	44	5673,6	5673,6	128,9		
Total	71	241989,4				

S = 11,3555    R-Sq = 97,66%    R-Sq(adj) = 96,22%

Unusual Observations for Ks [MPa]

Obs	Ks [MPa]	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
Cu P0.1: 820°C - 20 min	335,347	307,127	7,081	28,220	3,18 R
Cu P0.2: 820°C - 20 min	300,000	318,904	7,081	-18,904	-2,13 R
Cu P0.1: 820°C - 15 min	252,192	270,065	7,081	-17,873	-2,01 R
Cu P0.2: 820°C - 10 min	300,000	280,651	7,081	19,349	2,18 R

Come si evince dai suddetti risultati, per questa analisi statistica, non si sono considerate le seguenti interazioni secondarie perché risultavano poco significative:

- Interazione tra rame e stagno
- Interazione tra tempo e stagno

Anche questa analisi ha evidenziato dei residui considerevoli che riguardano le premix P0.1 e P0.2 ad alta temperatura.

Bisogna però dire che i valori del Ks di queste premix sono stati inseriti arbitrariamente perché tutti i loro provini, durante le prove di rottura, invece di rompersi si sono solamente schiacciati senza giungere a rottura. Perciò, visto che non si era potuto ottenere un risultato significativo per effettuare l'analisi statistica, si è deciso di inserire arbitrariamente dei valori massimi di Ks.

Fatta questa breve introduzione sull'output di Minitab, per dimostrare il buon esito di questa analisi statistica si vuole ora mostrare la figura 49 che illustra i quattro grafici dei residui.

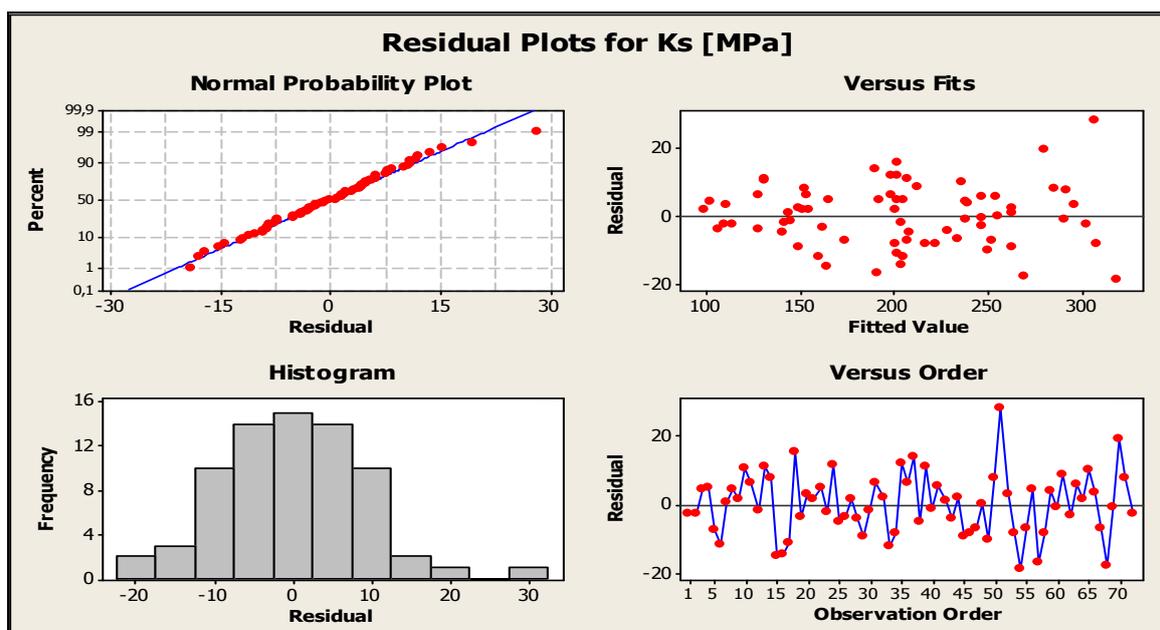


Figura 49

Come si vede dal grafico in alto a sinistra si soddisfa molto bene l'ipotesi di normalità, a parte il punto della premix P0.1. Anche l'istogramma dei residui, considerando sempre a parte il punto della premix P0.1, rappresenta egregiamente una curva gaussiana. Per concludere, anche il fit dei residui risulta molto buono perché è, più o meno, omogeneamente distribuito intorno al valore previsto.

Fatto questo breve commento, sui residui ci si può concentrare sui risultati espressi dall'analisi statistica mediante l'uso dei grafici sui fattori principali e sulle interazioni secondarie che verranno riportati qui di seguito.

Per quanto riguarda i fattori principali si fa riferimento alla figura 50 che viene riportata qui sotto:

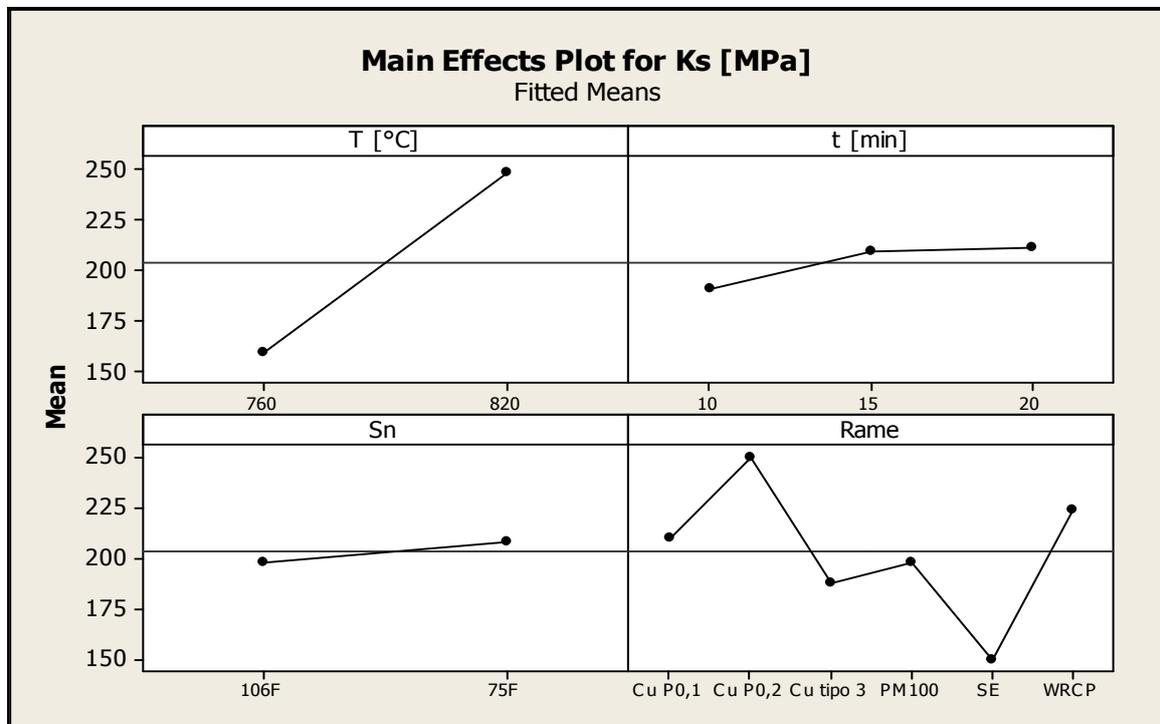


Figura 50

In relazione alla temperatura risulta molto evidente che, al suo incremento, corrisponde un innalzamento delle proprietà meccaniche del sinterizzato.

Questo miglioramento delle prestazioni meccaniche del sinterizzato è imputabile alla maggior sinterizzazione avuta dal campione.

Per quanto riguarda il tempo si nota chiaramente che tra 10 e 15 minuti si ha un incremento del Ks mentre, per tempi maggiori, l'incremento risulta trascurabile perché, in media, il campione dopo 15 minuti di sinterizzazione ha quasi raggiunto la massima sinterizzazione possibile.

Come si evince dal grafico, in basso a sinistra, la distribuzione granulometrica dello stagno incide pochissimo con la resistenza meccanica del sinterizzato.

Per concludere la descrizione dei i fattori principali bisogna parlare del tipo di rame. In questo caso però l'analisi è tutt'altro che semplice perché risulta evidente che ogni tipo di rame utilizzato ha le sue proprietà.

Guardando il grafico, in basso a destra, ci si stupisce delle pessime prestazioni delle PMX a base SE. All'inizio si riteneva che questa polvere di rame, essendo dendritica, presentasse buoni valori del Ks perché si pensava ci fosse già una buona coesione della polvere dal processo di compattazione.

I risultati invece smentiscono la nostra ipotesi e questo è dovuto forse al fatto che il rame elettrolitico non è adatto alle sinterizzazioni ad alta temperatura mentre in questo studio si era considerata anche questa condizione.

La grande distorsione rivelata su tutte le boccole a base di rame elettrolitico sinterizzate ad 820°C ci conferma che questo tipo di rame non è proprio adatto alle sinterizzazioni ad alta temperatura.

Si vuole inoltre far notare che le PMX a base WRCP presentano valori più elevati del Ks rispetto alle PMX a base PM e questa differenza è imputabile principalmente alla morfologia delle polveri perché la forma irregolare della polvere di rame WRCP anticipa il processo di sinterizzazione rispetto ad una polvere ossidata come il rame PM.

Si è deciso di usare quest'ultimo grafico, in basso a destra, anche per parlare dell'effetto del fosforo sul Ks valutando le seguenti PMX: Cu3; P0.1; P0.2 .

Osservando le proprietà di queste tre PMX si nota chiaramente che, all'aumentare del contenuto di fosforo, incrementa drasticamente la resistenza meccanica e questo è dovuto all'anticipo della sinterizzazione perché, come detto in precedenza, il fosforo abbassa il punto peritettico della lega.

Dopo aver discusso dei fattori principali si può procedere ora con la trattazione delle principali interazioni secondarie facendo uso dei grafici prodotti da Minitab riportati nella figura 51 nella pagina seguente.

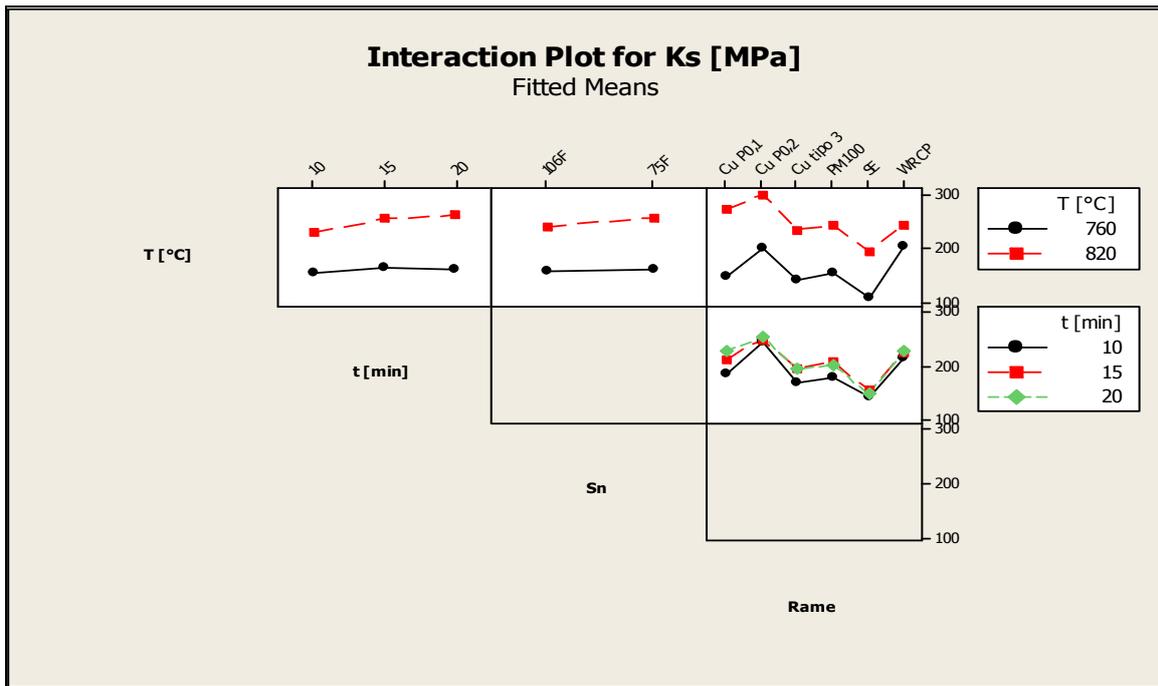


Figura 51

Nella prima figura, in alto a sinistra, si valuta l'interazione tra il tempo e la temperatura. Risulta evidente che per tutte e 2 le temperature, all'aumentare del tempo di sinterizzazione, si ha un aumento delle proprietà meccaniche. Però si nota che, a bassa temperatura, a passare da 15 a 20 minuti di sinterizzazione non si ha un incremento delle proprietà mentre ad alta temperatura risulta presente un incremento del Ks e questo è dovuto al fatto che, superando gli 800°C, si ha la formazione di fase liquida e perciò la sinterizzazione è ritardata ed è richiesto un maggior tempo di sinterizzazione.

Valutando l'interazione tra il tipo di stagno e la temperatura risulta evidente che si ha un piccolo incremento delle prestazioni meccaniche utilizzando uno stagno più fine solo per le sinterizzazioni ad alta temperatura.

Per quanto riguarda l'interazione tra il tipo di rame e la temperatura si ha, in media, per tutti i rami un incremento più o meno evidente del Ks all'aumentare della temperatura.

Per concludere, osservando il grafico che rappresenta l'interazione tra il tipo di rame e il tempo, si nota che, in media, si ha un incremento più marcato delle prestazioni meccaniche tra 10 e 15 minuti mentre l'incremento delle prestazioni tra i 15 e i 20 minuti in media è quasi nullo.

### Allungamento del sinterizzato (A%)

Questa è l'ultima analisi della varianza effettuata su queste premix.

Questa è l'analisi meno importante perché questo parametro è solo un'indicazione della capacità di allungamento che il campione è capace di sopportare prima di giungere a rottura. Inoltre la misura di questa analisi non è molto precisa e, quindi, la presenza di residui molto alti non spaventa.

Come nelle precedenti analisi anche in questo caso si riporta l'output di Minitab.

Analysis of Variance for A%, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Rame	5	0,182573	0,182573	0,036515	164,25	0,000
T [°C]	1	0,268971	0,268971	0,268971	1209,85	0,000
t [min]	2	0,005688	0,005688	0,002844	12,79	0,000
Rame*T [°C]	5	0,081110	0,081110	0,016222	72,97	0,000
Rame*t [min]	10	0,003843	0,003843	0,000384	1,73	0,103
T [°C]*t [min]	2	0,003252	0,003252	0,001626	7,31	0,002
Error	46	0,010227	0,010227	0,000222		
Total	71	0,555664				

S = 0,0149103    R-Sq = 98,16%    R-Sq(adj) = 97,16%

Unusual Observations for A%

Obs	A%	Fit	SE Fit	Residual	St Resid	
Cu P0.2:	760°C - 20 min	0,120354	0,087919	0,008960	0,032435	2,72 R
SE:	820°C - 10 min	0,130477	0,095040	0,008960	0,035437	2,97 R
SE.S:	820°C - 10 min	0,068180	0,095040	0,008960	-0,026860	-2,25 R
Cu P0.2.S:	820°C - 20 min	0,296993	0,268045	0,008960	0,028949	2,43 R

Come si vede da questi risultati ci sono ben quattro residui elevati ma sapendo l'elevato errore di questa misurazione non ci si deve preoccupare molto.

Per capire meglio i residui si vuole ora far vedere solo i grafici dei residui che vengono riportati nella figura 52 qui sotto.

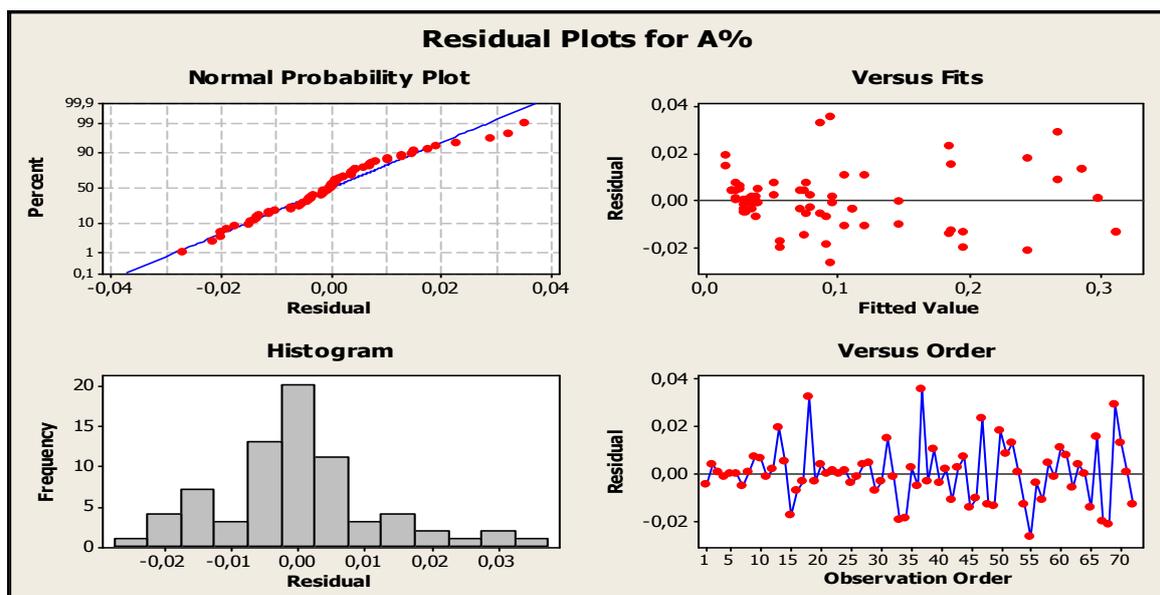


Figura 52

Come si vede bene dai grafici: si ha una discreta soddisfazione dell'ipotesi di normalità; il grafico che rappresenta l'istogramma dei residui approssima discretamente la curva di Gauss; si hanno, in media, dei residui non troppo elevati.

Per questo parametro si può dire che l'analisi statistica risulta accettabile.

Ora, qui di seguito, si possono valutare i fattori principali e le interazioni secondarie.

Per quanto riguarda i fattori principali si fa riferimento alla figura 53.

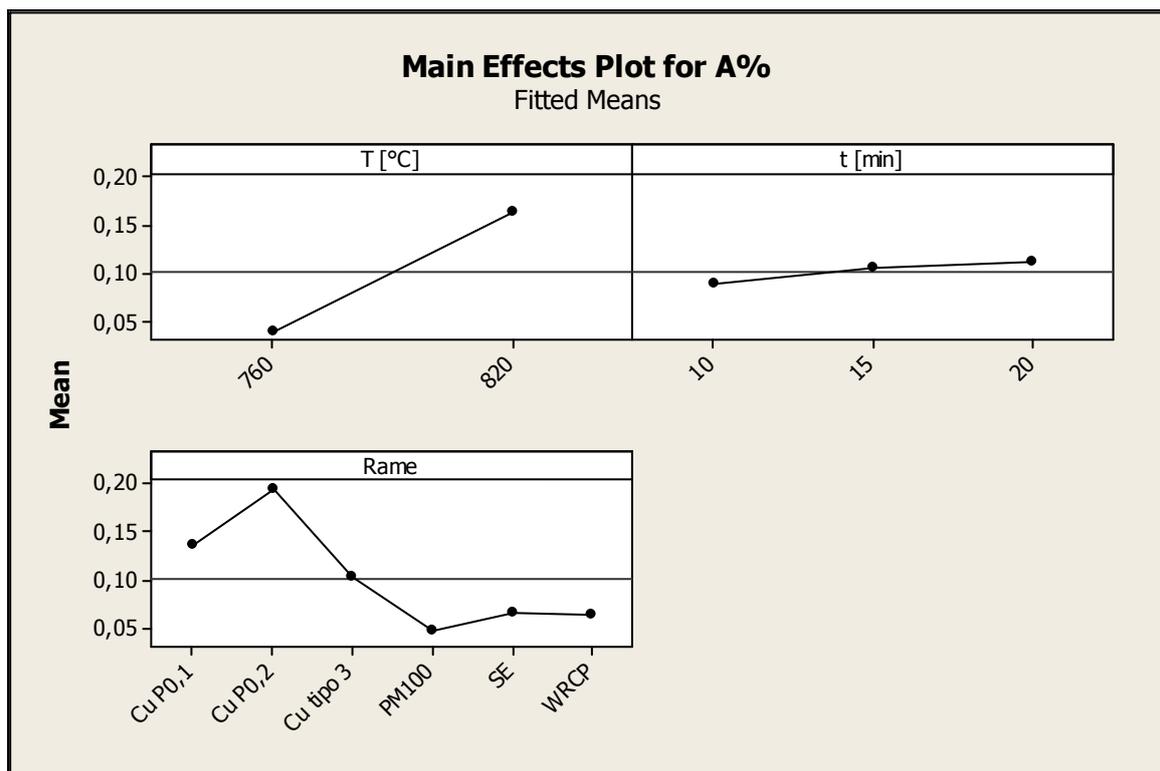


Figura 53

Da questa figura risulta evidente che non si sono considerati tutti e quattro i fattori perché lo stagno non risulta significativo.

È evidente, dai grafici qui sopra riportati, che la temperatura è il parametro che influisce di più sull'allungamento perché all'aumentare della temperatura l'allungamento aumenta.

Per quanto riguarda il tempo si nota subito che esso ha una influenza molto minore sull'allungamento.

Anche il tipo di rame influenza l'allungamento. Dal grafico, che riguarda il tipo di rame, si vuol far notare anche influenza del fosforo valutando le seguenti PMX: Cu3; P0.1; P0.2 .

Nel valutare queste PMX si vede chiaramente che, all'aumentare del tipo di fosforo, si ha un notevole incremento dell'allungamento.

Per quanto riguarda le interazioni secondarie, si usano i grafici mostrati nella figura 54 qui sotto indicata.

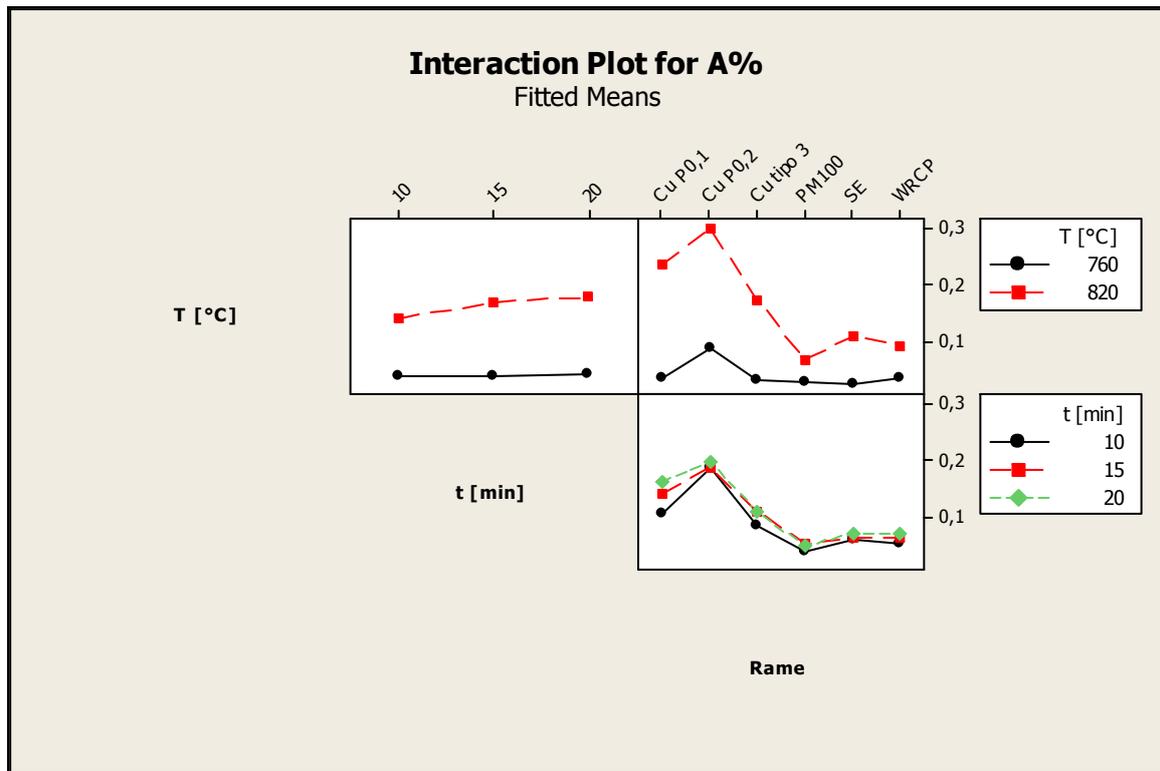


Figura 54

Come ci si aspettava, mancano le seguenti tre interazioni con lo stagno:

- Interazione Rame-Stagno
- Interazione Stagno-Tempo
- Interazione Stagno-Temperatura

Perciò, qui di seguito, si valutano le restanti interazioni anche se, in media, risultano essere poco significative.

Si nota subito, nell'interazione tra temperatura e tempo, che solo ad alta temperatura si ha un lieve aumento dell'allungamento all'aumentare del tempo di sinterizzazione.

L'interazione tra il tipo di rame e la temperatura risulta essere quella più significativa perché, in media, si ha un aumento dell'allungamento all'aumentare della temperatura, principalmente per quanto riguarda le PMX con il fosforo dove l'incremento risulta molto più elevato.

Nell'interazione tra il tipo di rame e il tempo si ha, come si vede in figura, lo stesso risultato dell'allungamento all'aumentare del tempo, più o meno, per tutti i tipi di rame a parte la PMX P0.1 dove, invece, si ha un lieve aumento dell'allungamento con l'aumentare del tempo.

### Regressione lineare:

Per lo svolgimento del programma Excel che permette la previsione delle proprietà delle premix, si è fatto ricorso alla regressione lineare per le seguenti polveri: SE; WRCP; PM; Cu3/Cu4.

In questo modo si è potuto considerare anche la sinterizzazione a 790°C che prima, con l'analisi della varianza, non potevamo considerare.

Si sono considerate insieme le PMX a base Cu3 e Cu4 perché, in base al loro rapporto, si influisce sulla concentrazione del fosforo presente nella miscela-PMX.

In questo caso si è deciso di non riportare le quattro analisi statistiche effettuate ma, mediante l'uso dei grafici, solo alcuni risultati ottenuti dall'unione di esse.

I parametri delle regressioni lineari di ciascuna analisi sono stati usati insieme per creare il programma Excel ipotizzando che, tra le diverse PMX, ci sia solo una semplice interazione lineare.

Anche se questa ipotesi non è corretta, per ridurre enormemente i casi di studio si è preferito applicarla ugualmente. In seguito, con gli esperimenti successivi, ci si è accorti dei problemi che riportava il suo uso.

Il programma Excel, che viene costantemente nominato, ha bisogno in ingresso dei seguenti dati:

- Temperature di sinterizzazione
- Tempo di sinterizzazione
- Tipo di stagno utilizzato
- Concentrazioni in peso delle varie polveri utilizzate che caratterizzano la PMX
- Caratteristiche di base delle polveri utilizzate: densità apparente, scorrevolezza, resistenza al verde.

Con i seguenti dati si può procedere a ricavare le seguenti informazioni:

- Densità apparente, Scorrevolezza; resistenza al verde della PMX
- Grafico delle variazioni dimensionali al variare delle temperature
- Grafico delle resistenze del sinterizzato al variare delle temperature
- Grafico dell'allungamento al variare delle temperature

Il programma Excel riesce a predire queste caratteristiche proprio facendo uso dei risultati delle regressioni lineari effettuate.

A dimostrazione della buona funzionalità di questo programma, si vuole ora confrontare i risultati del programma con i risultati sperimentali.

Per far questo si riporta qui sotto la figura 55 contenente due grafici che rappresentano le variazioni dimensionali di tutte le PMX con Sn75 sinterizzate per 10 minuti al variare della temperatura di sinterizzazione. Il primo grafico è ricavato dai dati sperimentali e il secondo grafico è ricavato dai risultati del programma.

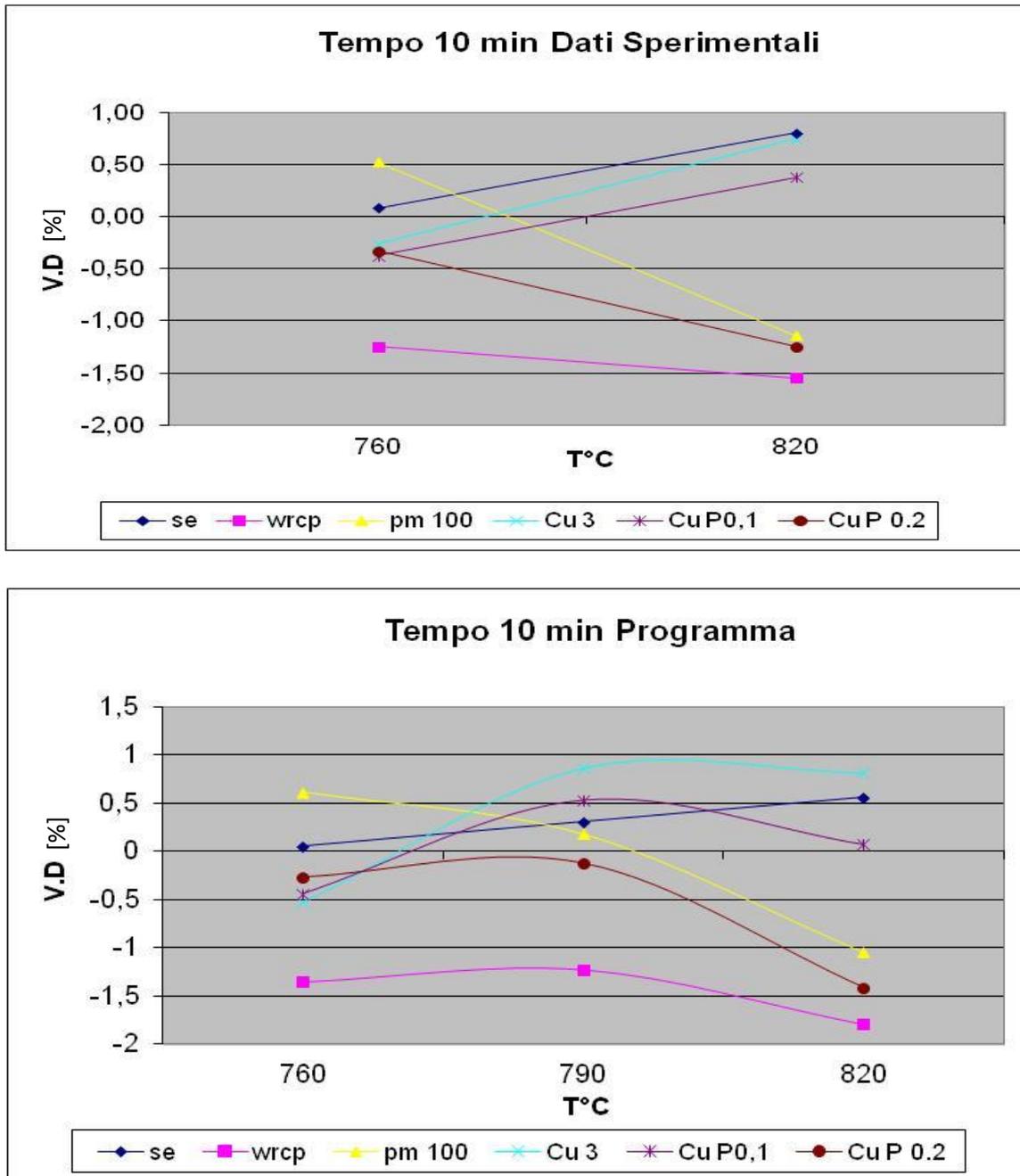


Figura 55

Come si vede dai grafici sopra riportati, il programma Excel riesce a fare una stima del comportamento delle PMX considerando anche il punto a 790°C che non si poteva avere dai dati sperimentali a 10 minuti di sinterizzazione. Però si nota chiaramente che i risultati a

760°C e a 820°C calcolati dal programma non coincidono perfettamente con i dati sperimentali.

Si vuol far anche notare che il programma, potendo stimare il valore della proprietà studiata alla temperatura intermedia (790°C), fa una stima migliore degli andamenti delle PMX. Inoltre si evidenzia che questi andamenti, a parte quelli della PMX SE, non sono lineari ma curvi all'aumentare della temperatura, come ci si doveva aspettare.

Si nota chiaramente sulle PMX P0.1 e P0.2 che a 790°C il ritiro diminuisce e questo, molto probabilmente, è dovuto al fatto che si ha la formazione di fase liquida attorno a questa temperatura che riduce la sinterizzazione. Si nota anche che queste PMX, all'aumentare della temperatura di sinterizzazione, riescono, almeno in parte per la P0.1, a recuperare il ritiro perso dalla formazione di questa fase liquida.

### ***Conclusioni***

Per concludere con questo studio si può dire che si è riusciti a creare un programma Excel che permette di prevedere, al variare della temperatura scelto un certo tempo di sinterizzazione, gli andamenti delle premix ipotizzate per quanto riguarda: le variazioni dimensionali; la resistenza del sinterizzato; l'allungamento. Però ci si è accorti, con gli esperimenti successivi, che questo programma fa stime abbastanza buone solo per premix a base di un solo rame. Questo perché ci sono forti interazioni tra i tipi di rame che non si sono potuti considerare, nel breve periodo di studio, perché avrebbero richiesto ulteriori prove. Un'altro punto debole del programma sono i pochi dati a disposizione per basse temperature di sinterizzazione perché, come si è notato con gli esperimenti successivi, il programma, a causa dei pochi dati, fa una stima sbagliata delle proprietà a basse temperature perché si è riscontrato che, in realtà, non ci sono notevoli variazioni delle proprietà analizzate a passare da sinterizzazioni a 740°C a sinterizzazioni a 760°C. L'ultimo problema riguarda le premix a base SE perché ci si è accorti che nelle sinterizzazioni ad alta temperatura (820°C) il materiale in questione si deformava troppo e perciò i dati raccolti, a questa temperatura, risultavano poco affidabili. Di conseguenza, le previsioni del comportamento delle premix a base SE ad alta temperatura non risultano affidabili.

Però, nonostante questo, non si può dire che questo studio sia stato inutile perché ci ha permesso, con l'analisi della varianza, di conoscere i fattori più importanti per le sinterizzazioni di premix non ferrose e il programma Excel, anche se risulta ancora incompleto, è un buon punto di partenza per conoscere i comportamenti delle premix a base di

un solo tipo di rame e, in futuro, potrà essere migliorato inserendo al suo interno le informazioni sulle interazioni tra i vari tipi di rame.

## 4.2 Studio influenza del lubrificante con il rame WRCP e Cu tipo 3

In questa campagna sperimentale si è voluto valutare l'influenza del lubrificante sulle proprietà delle premix.

Si è fatto questo studio perché si è preferito conoscere gli effetti del lubrificante che nella caratterizzazione generale delle premix non si erano considerati perché si pensava che piccole variazioni di lubrificante non influissero sulle proprietà finali del sinterizzato. È da dire inoltre che negli esperimenti successivi, come richiesto dalle specifiche, si sarebbero usate concentrazioni di lubrificante diverse da quelle utilizzate nella prima campagna sperimentale denominata: "Caratterizzazione delle polveri base per produrre bronzo 90/10" e, anche per questo motivo, si era deciso di fare questa campagna sperimentale sul lubrificante.

Per questo esperimento si è deciso di utilizzare, come punto di partenza, delle premix già studiate da usare come riferimento ( WRCP.S e Cu3.S ) anche se si sono dovute variare le temperature di sinterizzazione che si sarebbero poi usate negli esperimenti successivi.

Per questo esperimento si è deciso innanzitutto di preparare le miscele di base che vengono riportate, qui sotto, nella tabella di figura 56:

<b>PMX</b>	<b>Rame</b>	<b>Sn106</b>	<b>Edsw [%]</b>	<b>Areosil [%]</b>
<i>WRCP.S-L</i>	90% WRCP	10%	0,5	0,03
<i>WRCP.S-H</i>	90% WRCP	10%	0,7	0,05
<i>Cu3.S-L</i>	91% Cu tipo 3	9%	0,5	0,03
<i>Cu3.S-H</i>	91% Cu tipo 3	9%	0,7	0,05

Figura 56

Come si vede dalla figura 56, in tutte le premix si è deciso di utilizzare lo Sn106 e i tipi di rame analizzati risultano essere il WRCP e il Cu tipo 3. Per quanto riguarda il lubrificante si nota, chiaramente, che si è deciso di prendere in considerazioni solo due casi:

- il primo, a più bassa concentrazione di lubrificante: 0,5% cera e 0,03% Areosil
- il secondo, a più alta concentrazione di lubrificante: 0,7% cera e 0,05% Areosil

Come si evidenzia, da questo piccolo elenco, all'aumentare del contenuto di cera si è dovuto aumentare il contenuto di Areosil per permettere alle premix di scorrere.

Poi si è deciso, per fare un esperimento un po' più completo, di valutare oltre agli estremi anche le interazioni tra le premix a base WRCP e quelle a base Cu tipo 3 per avere così più punti nelle curve delle proprietà e valutare le interazioni inerenti alla miscelazione di due tipi di rame diversi. Per far questo si è deciso di prendere una parte delle premix fatte e mescolarle tra di loro in determinate concentrazioni.

Si è deciso anche di riportare, nella tabella di figura 57, tutte le composizioni dei campioni analizzati con i nomi utilizzati per richiamarle più velocemente.

<b>Nome campione</b>	<b>WRCP.S-L [%]</b>	<b>WRCP.S-H [%]</b>	<b>Cu 3.S-L [%]</b>	<b>Cu 3.S-H [%]</b>
<i>A-L</i>	0	0	100	0
<i>A-H</i>	0	0	0	100
<i>B-L</i>	100	0	0	0
<i>B-H</i>	0	100	0	0
<i>C-L</i>	67	0	33	0
<i>C-H</i>	0	67	0	33
<i>D-L</i>	33	0	67	0
<i>D-H</i>	0	33	0	67

Figura 57

Come si vede dalla tabella, i campioni analizzati risultano essere otto perché, per ogni concentrazione di lubrificante oltre alle PMX pure, che sono gli estremi, si sono anche valutate due interazioni tra le PMX pure.

In questo esperimento non si è più effettuata la caratterizzazione delle polveri base perché le polveri utilizzate erano le stesse usate nell'esperimento precedente.

Perciò, in questo caso, si è potuto procedere direttamente con la preparazione dei campioni di densità pari a 6,20 g/cm<sup>3</sup> destinati alle sinterizzazioni.

Per la sinterizzazione dei campioni si è deciso di usare, come negli esperimenti precedenti, il forno Fibex 2 con il profilo termico 4. Anche per quanto riguarda l'atmosfera di sinterizzazione, si è deciso di utilizzare l'atmosfera usata negli esperimenti precedenti cioè: 90% azoto 10% idrogeno.

Per quanto riguarda i cicli di sinterizzazione si è scelto di usare i seguenti cicli:

- prima sinterizzazione:  $T = 740^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$
- seconda sinterizzazione:  $T = 780^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$

Scelti i cicli di sinterizzazione, si è potuto poi sinterizzare i campioni preparati.

I campioni sinterizzati sono stati sottoposti alle seguenti prove:

- variazione dimensionale
- resistenza del sinterizzato
- allungamento

Nelle tabella seguente, riportata in figura 58, si trovano tutti i risultati ottenuti nelle sinterizzazioni effettuate.

MIX	Prima Sinterizzazione			Seconda Sinterizzazione		
	V.D [%]	Ks [MPa]	A%	V.D [%]	Ks [MPa]	A%
A-L	-0,51	145	2,8%	-0,45	199	6,0%
A-H	-0,39	131	2,7%	-0,30	171	4,5%
B-L	-1,31	160	2,6%	-1,52	208	3,7%
B-H	-1,27	142	2,1%	-1,91	162	2,7%
C-L	-1,54	144	2,4%	-2,07	200	3,5%
C-H	-1,34	144	2,2%	-2,07	182	3,1%
D-L	-1,06	154	2,6%	-1,61	191	3,8%
D-H	-0,92	140	2,5%	-1,41	171	3,2%

Figura 58

In questo esperimento, visti i pochi dati a disposizione, non si è potuto procedere con una analisi statistica delle proprietà analizzate. Perciò si sono semplicemente considerati mediante l'uso dei grafici i dati trovati. Qui di seguito tratteremo, una alla volta le proprietà, considerate facendo uso dei grafici riportati nelle figure 59-60-61.

### Variazioni dimensionali

Per quanto riguarda le variazioni dimensionali si fa riferimento al grafico di figura 59 riportato qui sotto.

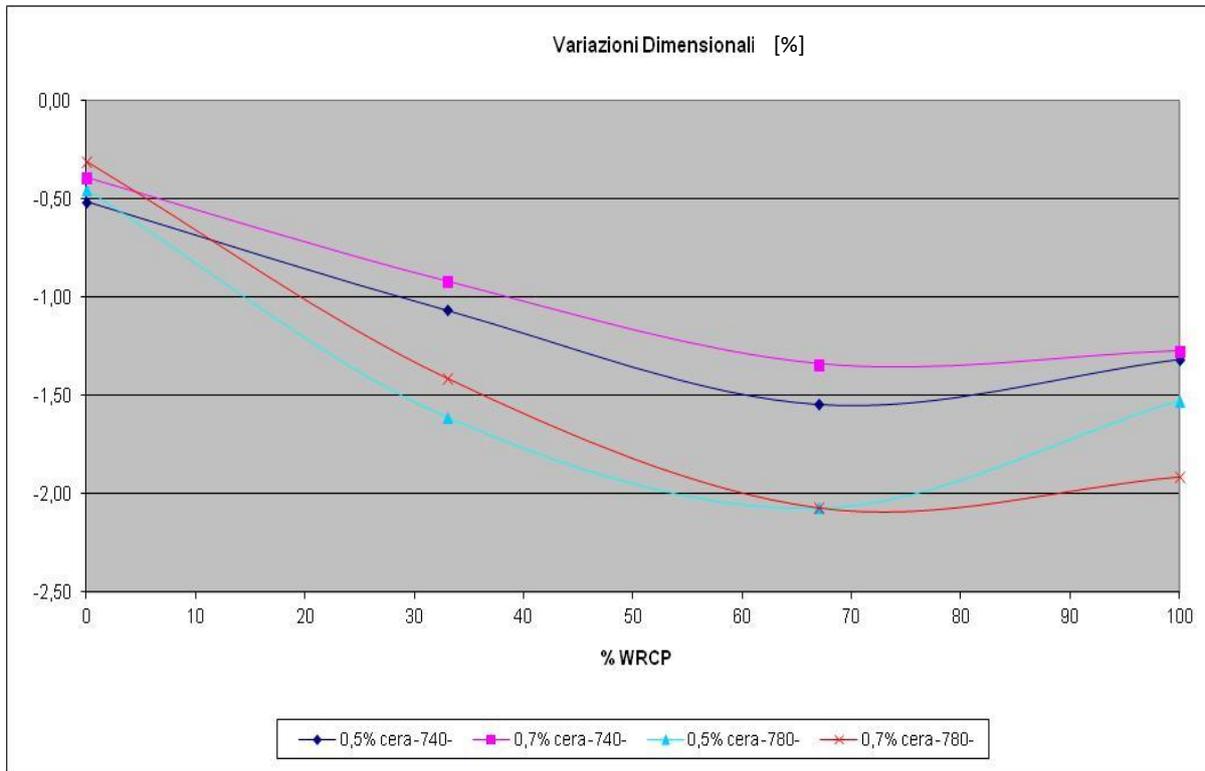


Figura 59

Qui di seguito si vogliono far capire, usufruendo del grafico qui sopra riportato, gli effetti principali del lubrificante.

Come prima cosa si vuol far notare che, al variare della concentrazione dei lubrificanti nella premix, si ha un cambiamento del comportamento del campione. Questo può essere dovuto al fatto che, aumentando troppo il lubrificante durante la fase di delubrificazione, non si riesce ad eliminarlo del tutto rallentando così il successivo processo di sinterizzazione.

Si nota chiaramente che l'effetto del tipo di lubrificante varia con la temperatura, con il tipo di rame e con le interazioni tra i tipi di rame.

Per quanto riguarda le temperature si nota che alla temperatura di 740°C, al variare della concentrazione di lubrificante, non si hanno notevoli variazioni delle proprietà mentre all'aumentare della temperatura il lubrificante inizia ad incidere sulle variazioni dimensionali subite dal campione.

Valutando invece il tipo di rame puro si nota molto chiaramente che la concentrazione di lubrificante ha effetti quasi trascurabili sulla PMX a base Cu tipo 3 mentre influisce notevolmente sulle variazioni dimensionali della PMX a base WRCP.

Infine si vuole parlare, solo qualitativamente, delle interazioni tra il lubrificante e i tipi di rame perché altrimenti servirebbe una analisi statistica.

Come si vede con chiarezza nella figura 59, ci sono sicuramente interazioni non lineari tra i tipi di rame visto che per un certa concentrazione di lubrificante e un certo ciclo di sinterizzazione, al variare delle concentrazioni del tipo di rame nella premix, si hanno delle curve invece che delle rette.

Si nota inoltre che, a parità di temperatura, l'aumento del lubrificante riduce, solo in parte, le interazioni tra i tipi di rame e questo lo si vede sull'ultima parte delle curve con lo 0,7% di lubrificante dove si riduce la curvatura.

Per concludere, bisogna dire che la concentrazione di lubrificante influisce, anche in maniera evidente, sulle variazioni dimensionali del campioni sia in base al tipo di premix preparata sia in base al ciclo di sinterizzazione.

#### *Resistenza del sinterizzato*

Per quanto riguarda la resistenza del sinterizzato ( $K_s$ ) si fa riferimento al grafico di figura 60 riportato qui sotto.

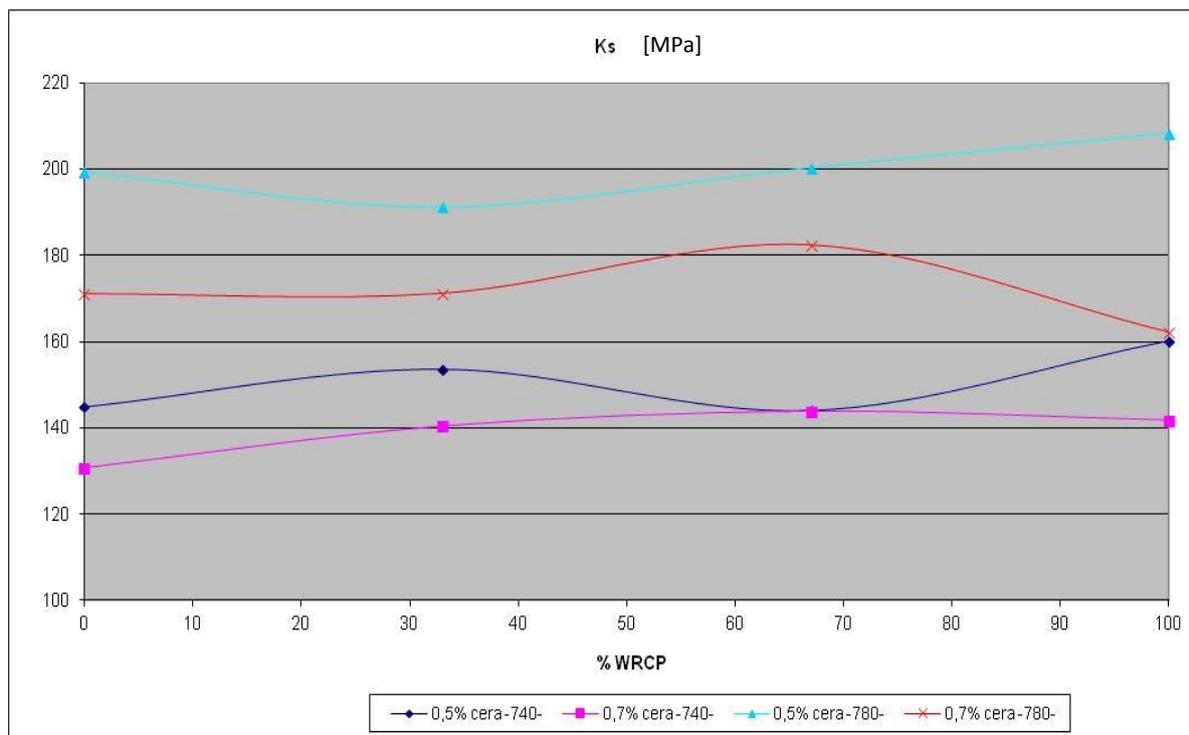


Figura 60

Come si vede molto bene dal grafico qui sopra riportato, gli andamenti trovati risultano molto strani e di difficile valutazione senza una analisi statistica che, in questa sede, non risultava possibile.

Nonostante questo, si riesce ugualmente a capire che, all'aumentare della concentrazione del lubrificante, si ha in media un abbassamento delle proprietà meccaniche del sinterizzato a tutte le temperature e si pensa che questo sia dovuto proprio al ritardo della sinterizzazione.

Come anche nel caso delle variazioni dimensionali si nota che il lubrificante influisce molto di più all'aumentare della temperatura.

Per quanto riguarda l'interazione con il tipo di rame e il lubrificante si nota, anche qui, che il lubrificante ha degli effetti maggiori con il WRCP. Però per quanto riguarda le interazioni tra i tipi di rame con il lubrificante non ci si può esprimere perché sarebbero necessari più dati a disposizione.

E per concludere bisogna dire che l'effetto più importante del lubrificante per quanto riguarda le proprietà meccaniche è che, aumentando la concentrazione del lubrificante si abbassano, anche notevolmente, le proprietà meccaniche del sinterizzato.

### Allungamento

Per questa proprietà si vuole mostrare il grafico di figura 61 riportato qui sotto.

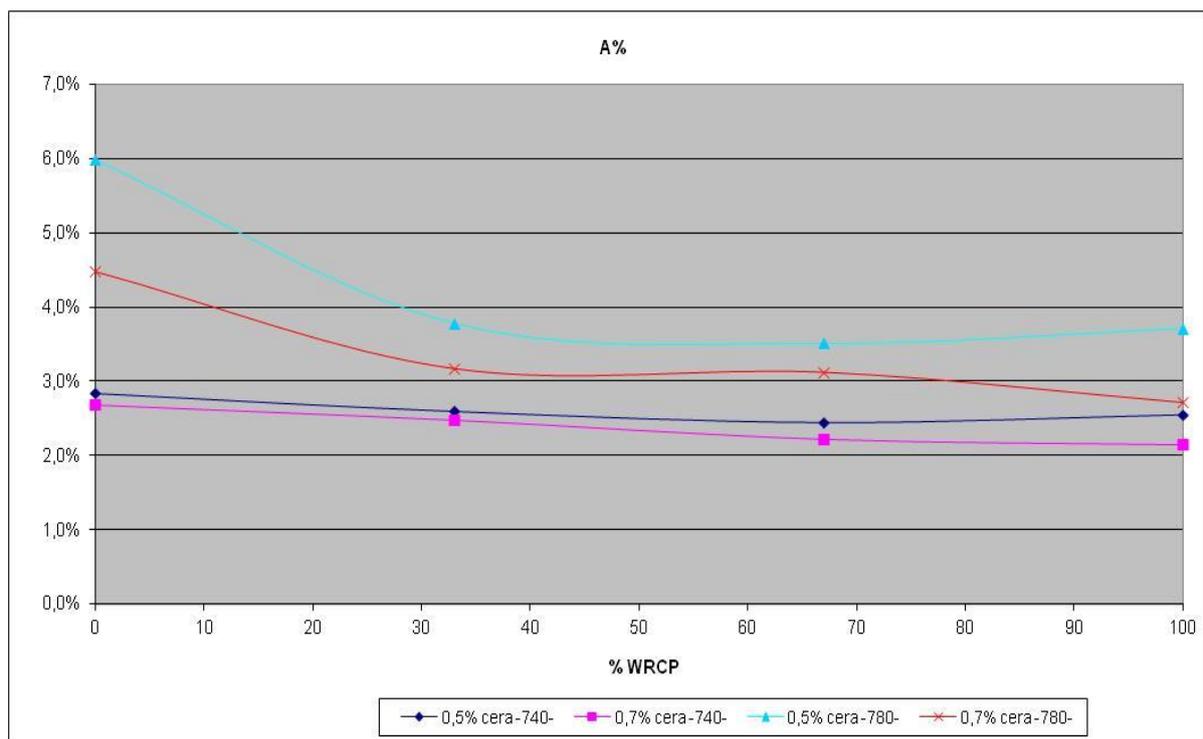


Figura 61

Come si vede dal grafico, questa volta la concentrazione del lubrificante sembra avere un minor effetto perché, in media, all'aumentare della sua quantità abbassa di poco la capacità di allungamento del campione.

## ***Conclusioni***

A conclusione di questo esperimento, si vuole ora ricapitolare i principali effetti del lubrificante.

Il lubrificante, come detto in precedenza, se rimane nel campione dopo la fase di delubrificazione, influisce sul processo di sinterizzazione perché la ritarda.

Per questo motivo è da dire che bisogna controllare molto bene la concentrazione di lubrificante nella premix visto che, anche piccole variazioni del suo contenuto nell'ordine dello 0,2%, variano di molto le proprietà del sinterizzato.

Dai grafici si nota che, di norma, il lubrificante influisce in maniera diversa con i tipi di rame e con le temperature di sinterizzazione.

Infine si può solo affermare che, in media, con l'aumento del lubrificante si abbassano, per tutte le premix, le resistenze del sinterizzato e gli allungamenti. Invece, per le variazioni dimensionali, è importante l'interazione del lubrificante con il tipo di rame perché, come si vede dalla figura 59, all'aumentare del lubrificante in base al tipo di rame utilizzato si hanno dei risultati opposti: per il Cu tipo 3 si riduce il ritiro mentre per il WRCP aumenta il ritiro.

### **4.3 Studio influenza additivi con il WRCP normale e macinato**

In questo studio si è voluto valutare per la polvere WRCP normale e macinata, utilizzata anche negli esperimenti precedenti, l'influenza degli additivi sulle proprietà del bronzo 90/10 sinterizzato con questa suddetta polvere di rame.

Si è deciso di dividere questo studio nelle seguenti due parti:

- WRCP normale con gli additivi
- WRCP macinato con gli additivi

Perciò, in questo punto del capitolo 4, tratteremo distintamente i 2 casi e, alla fine, si farà una conclusione unica per questi due esperimenti trattati separatamente.

#### ***WRCP normale con gli additivi***

In questo esperimento si è voluto provare a vedere l'influenza di 2 additivi distinti sulle proprietà finali del sinterizzato anche al variare della concentrazione del lubrificante.

Come detto nel capitolo 3 non si potrà dire, per segreto industriale, cosa sono questi additivi e perciò li chiameremo solamente:

- additivo n°1
- additivo n°2

È da dire che per la scelta delle premix con gli additivi da preparare si è scelto di usare ancora il piano fattoriale semplice.

Per fare questo si sono decise innanzitutto, leggendo nel database dell'azienda, le concentrazioni da usare per gli additivi.

Le concentrazioni, minime e massime, scelte per entrambi gli additivi risultano essere le seguenti: 0 % - 0,3%.

Di conseguenza, usando il piano fattoriale semplice ci si è trovati a dover preparare 5 premix a base di WRCP. Inoltre in questo studio si è voluto aggiungere come parametro la concentrazione del lubrificante per poter vedere la sua interazione con gli additivi.

Perciò le premix preparate risultano essere 10.

Nella tabella di figura 62 si riportano, con i loro nomi, le premix fatte.

<b>PMX</b>	<b>Cu [%]</b>	<b>Sn 106 [%]</b>	<b>EDSW [%]</b>	<b>Areosil [%]</b>	<b>Additivo n°1 [%]</b>	<b>Additivo n°2 [%]</b>
<i>WRCP-H</i>	90	10	0,7	0,05	0	0
<i>"1H" +0,3add. 1</i>	90	10	0,7	0,05	0,3	0
<i>"2H" +0,3add.2</i>	90	10	0,7	0,05	0	0,3
<i>"3H" +0,3add.1+0,3add.2</i>	90	10	0,7	0,05	0,3	0,3
<i>"4H"+0,15add.1+0,15add.2</i>	90	10	0,7	0,05	0,15	0,15
<i>WRCP-L</i>	90	10	0,5	0,03	0	0
<i>"1L" +0,3add. 1</i>	90	10	0,5	0,03	0,3	0
<i>"2L" +0,3add.2</i>	90	10	0,5	0,03	0	0,3
<i>"3L" +0,3add.1+0,3add.2</i>	90	10	0,5	0,03	0,3	0,3
<i>"4L"+0,15add.1+0,15add.2</i>	90	10	0,5	0,03	0,15	0,15

Figura 62

Preparate queste premix si è potuto procedere direttamente alla preparazione dei campioni di densità pari a 6,20 g/cm<sup>3</sup> destinati alla sinterizzazione.

Per la sinterizzazione dei campioni si è deciso di usare, come negli esperimenti precedenti, il forno Fibex 2 con il profilo termico 4. Anche per quanto riguarda l'atmosfera di sinterizzazione, si è deciso di utilizzare l'atmosfera usata negli esperimenti precedenti cioè: 90% azoto 10% idrogeno.

Per quanto riguarda i cicli di sinterizzazione si è scelto di usare i seguenti cicli:

- prima sinterizzazione:  $T = 740^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$
- seconda sinterizzazione:  $T = 780^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$

Come si vede dai cicli scelti si è deciso di utilizzare gli stessi cicli di sinterizzazione utilizzati nello studio precedente.

Scelti i cicli di sinterizzazione, si è potuto poi sinterizzare i campioni preparati.

I campioni sinterizzati sono stati sottoposti alle seguenti prove:

- variazione dimensionale
- resistenza del sinterizzato
- allungamento

Nella tabella seguente, riportata in figura 63, si trovano tutti i risultati ottenuti nelle sinterizzazioni effettuate.

MIX	740°C			780°C		
	V.D [%]	Ks [MPa]	A%	V.D [%]	Ks [MPa]	A%
WRCP-H	-1,28	147	2,5%	-1,89	193	3,3%
"1H" +0,3add. 1	-1,12	199	3,3%	-1,66	248	5,4%
"2H" +0,3add.2	-1,37	175	2,8%	-2,04	226	3,9%
"3H" +0,3add.1+0,3add.2	-1,15	202	3,1%	-1,70	250	5,1%
"4H"+0,15add.1+0,15add.2	-1,20	200	3,3%	-1,89	248	5,0%
WRCP-L	-1,13	159	2,7%	-1,57	221	3,8%
"1L" +0,3add. 1	-1,11	233	4,3%	-1,47	245	5,2%
"2L" +0,3add.2	-1,17	227	3,7%	-1,64	250	5,1%
"3L" +0,3add.1+0,3add.2	-1,14	240	4,2%	-1,50	260	5,8%
"4L"+0,15add.1+0,15add.2	-1,22	229	3,9%	-1,63	256	5,5%

Figura 63

Prima di procedere con l'analisi statistica si è voluto portare nei seguenti 4 grafici di figura 64 gli andamenti delle variazioni dimensionali e delle resistenze del sinterizzato trovati per le seguenti premix.

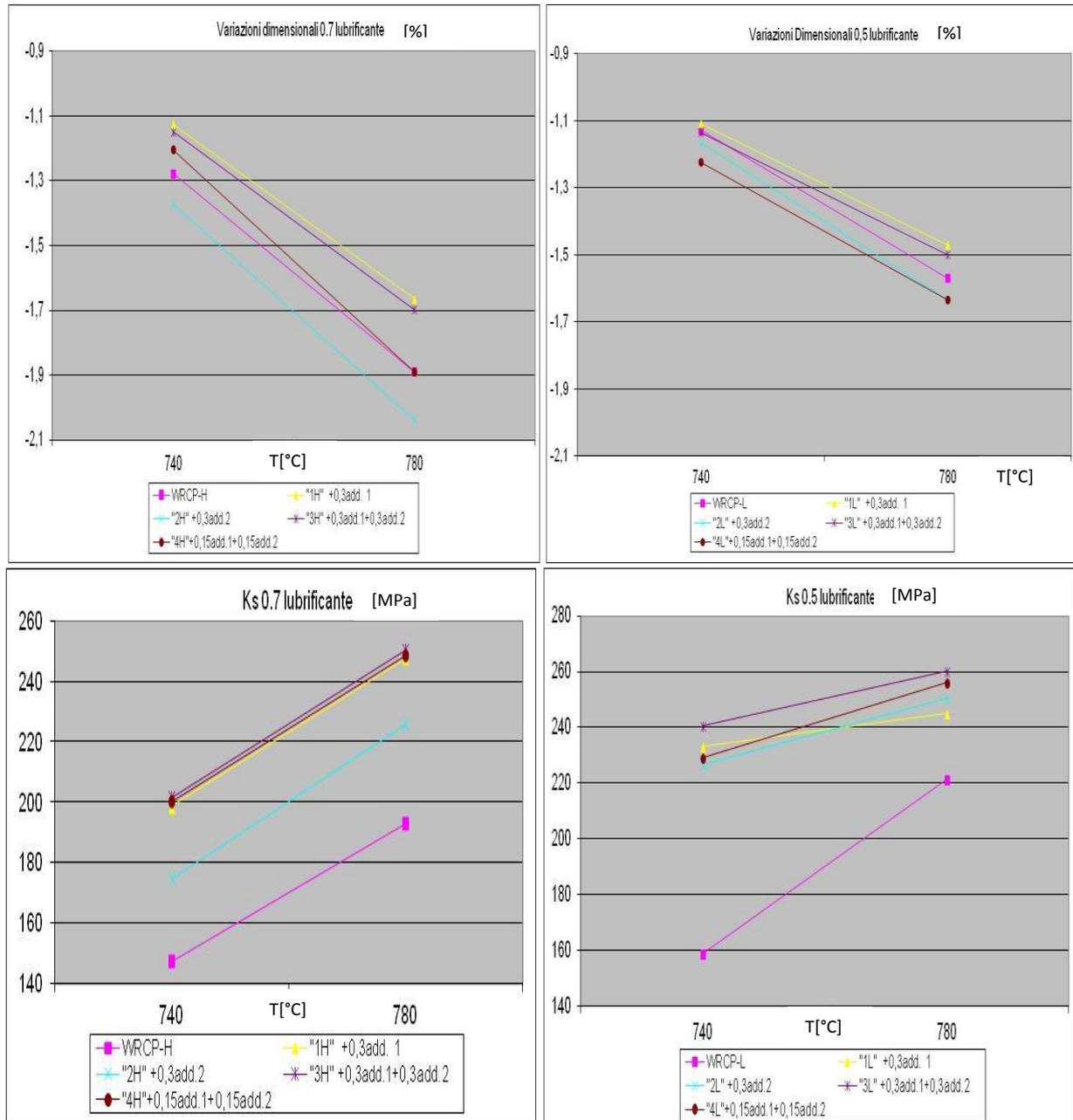


Figura 64

Da questi grafici si vuol solo far notare chiaramente gli andamenti trovati per le premix analizzate.

Ora qui sotto si riporteranno le analisi della varianza delle premix studiate sulle variazioni dimensionali e resistenza meccanica perché l'allungamento risultava poco significativo.

Prima di riportare queste analisi statistiche si vuole però elencare brevemente, nella tabella di figura 65, quali sono i fattori principali studiati in queste analisi e i loro livelli.

Fattori	Valori
Temperature	740; 780 °C
Additivo n°1	0,0; 0,3 %
Additivo n°2	0,0; 0,3 %
Lubrificante	0,5; 0,7 %

Figura 65

Come si nota dalla tabella per queste analisi statistiche si sono dovute rimuovere le premix "4H" e "4L" cioè quelle che contenevano nella miscela sia l'additivo n°1 che l'additivo n°2 allo 0,15%.

Detto questo, qui di seguito si riportano le due analisi della varianza effettuate senza mostrare gli output di Minitab e i grafici dei residui. Si riportano cioè solo i grafici dei fattori principali e delle loro Interazioni.

#### *Variazione Dimensionale*

Come detto prima, in questa analisi statistica ci si ferma a considerare solo i fattori principali e le loro Interazioni.

Per valutare i fattori principali si fa riferimento ai 4 grafici della figura 66 riporta qui sotto.

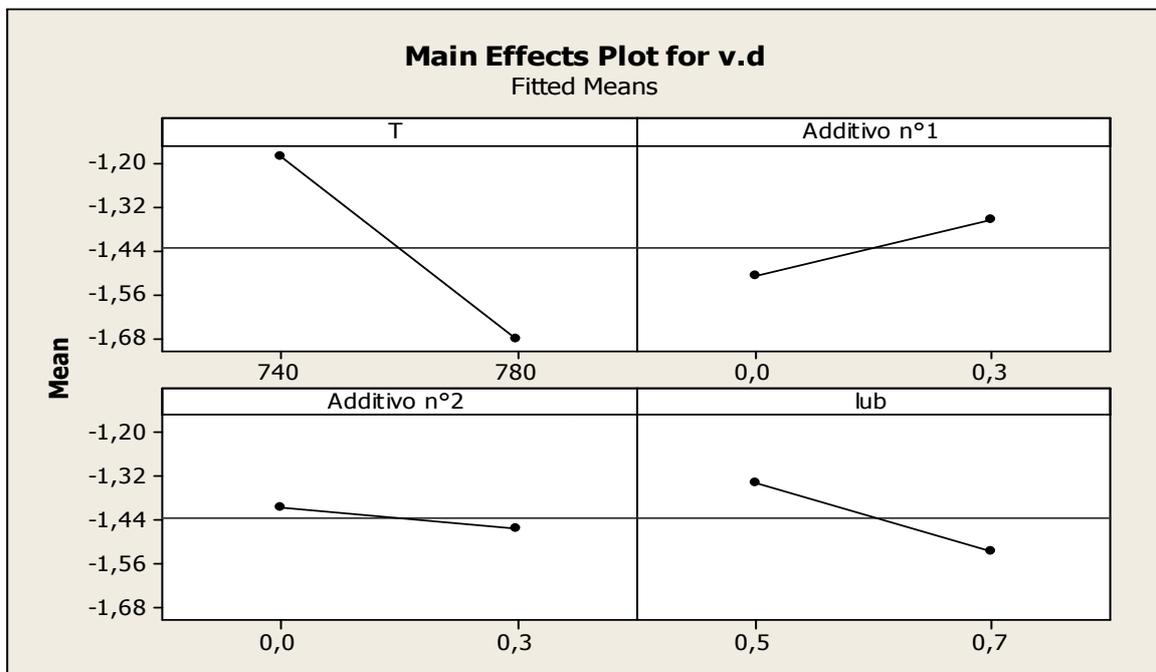


Figura 66

Come si vede da questi grafici risulta evidente che la temperatura é sempre il fattore principale più determinate sulle variazioni dimensionali perché, all'aumentare della temperatura, aumenta di molto il ritiro subito dalle premix.

Inoltre si nota anche chiaramente che i due additivi utilizzati presentano degli andamenti opposti con le variazioni dimensionali perché l'additivo n°1 tende a ridurre il ritiro mentre l'additivo n°2 tende ad aumentare, anche se di molto poco, il ritiro.

Per concludere la trattazione dei fattori principali si vede che, all'aumentare del lubrificante, si ha un aumento del ritiro come si era visto, anche nello studio precedente, per le premix a base di WRCP. Questo fatto però non lo si riesce a capire bene perché, dalla teoria, ci si aspetterebbe che con l'aumentare della concentrazione del lubrificante diminuisse il ritiro, visto che esso dovrebbe ritardare la sinterizzazione.

Per quanto riguarda le interazioni secondarie, si fa riferimento ai grafici della figura 67 riportata qui sotto.

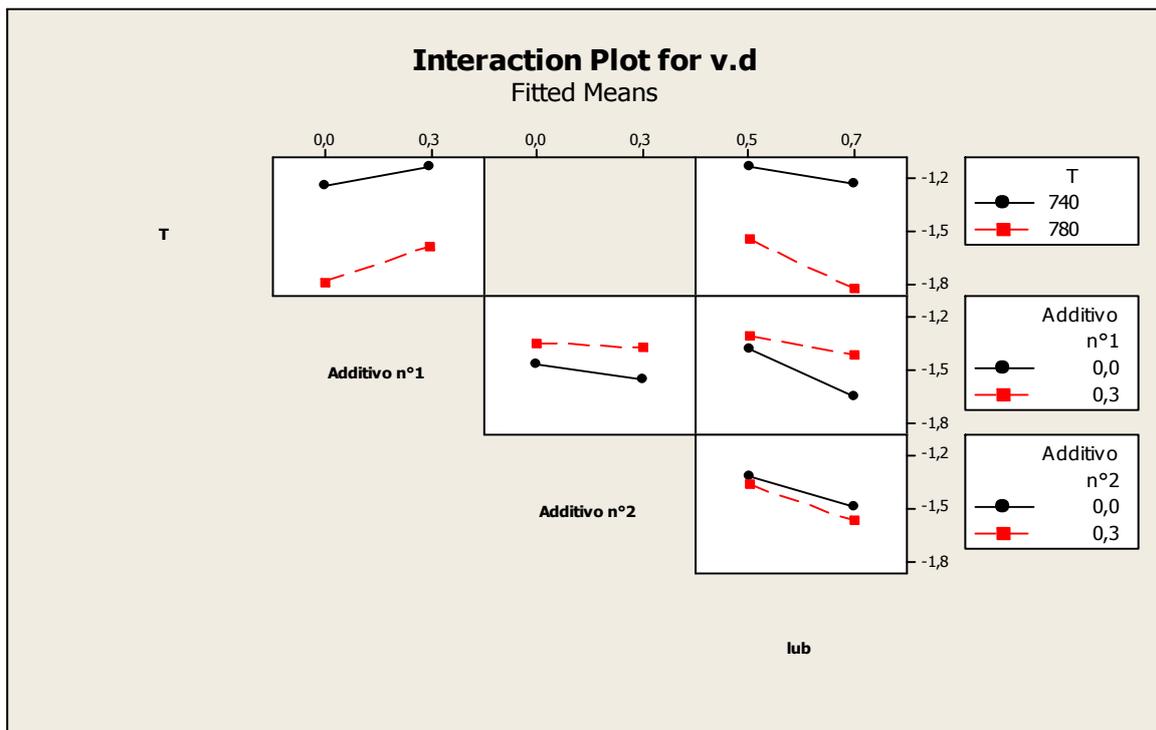


Figura 67

Come si vede da questi grafici manca l'interazione tra la temperatura e l'additivo n°2.

Si nota chiaramente che, per entrambe le temperature di sinterizzazione, all'aggiunta dell'additivo n°1 il ritiro diminuisce e questo effetto risulta più evidente ad alta temperatura.

Per quanto riguarda l'interazione tra i 2 additivi si nota molto bene che usando entrambi gli additivi prevale l'effetto dell'additivo n°2 perché in questo caso, come si vede dal suddetto grafico, il ritiro diminuisce.

L'interazione tra l'additivo n°2 e il lubrificante è quasi insignificante perché, sia che ci sia o no questo additivo, con l'aumento del lubrificante si ha un aumento, inaspettato, del ritiro. Bisogna dire che questa interazione secondaria, anche se poco significativa, si è preferito considerarla perché ci si è accorti che, togliendola, diminuiva molto l'accuratezza dell'analisi statistica.

Invece, per quanto riguarda l'interazione tra l'additivo n°1 e il lubrificante si nota chiaramente come l'aggiunta di questo additivo riduca di molto le variazioni dimensionali.

Per concludere manca da trattare l'interazione tra il lubrificante e la temperatura. In questo caso si nota chiaramente come risulti molto più importante la temperatura rispetto alla concentrazione di lubrificante perché, a parità di temperatura, l'aumento del ritiro dovuto al lubrificante è di poco rilievo specialmente a bassa temperatura.

#### *Resistenza del sinterizzato*

Anche per quanto riguarda l'analisi della resistenza meccanica si fa riferimento ai grafici prodotti da Minitab.

Nella figura 68, qui sotto, si riportano i grafici sui fattori principali

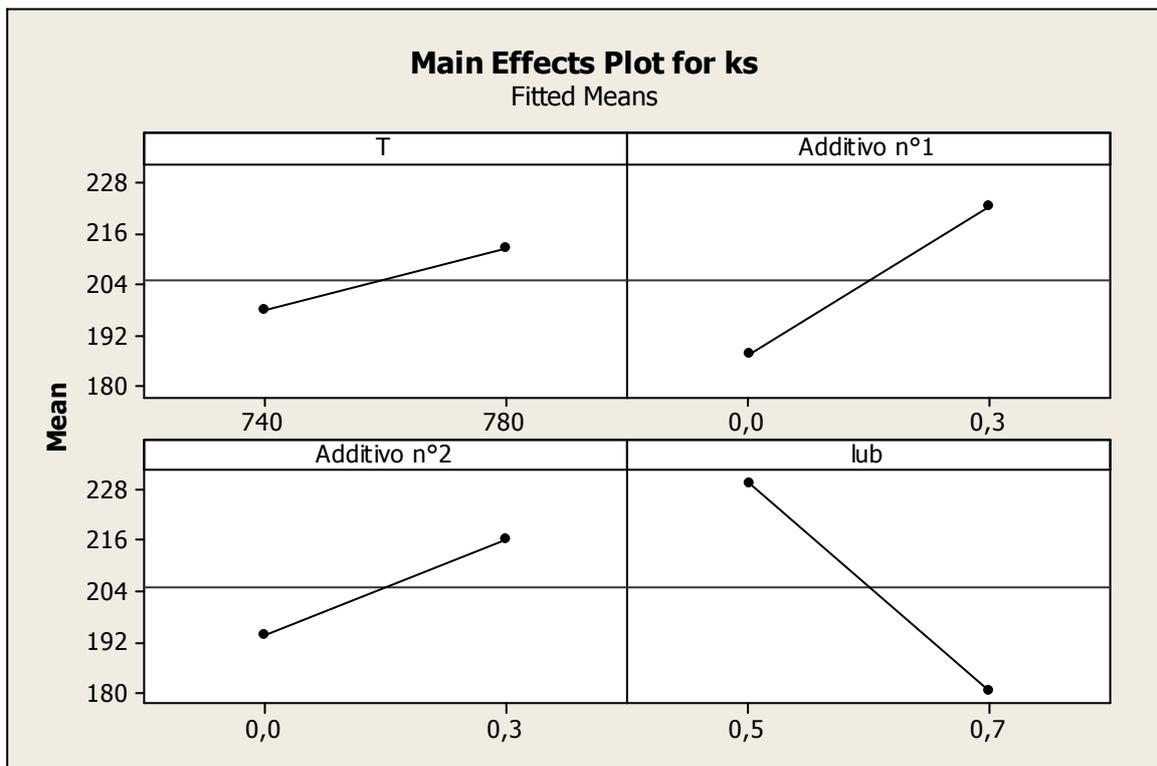


Figura 68

Valutando i fattori principali sulle proprietà meccaniche del sinterizzato si nota chiaramente la grande efficacia di questi additivi.

Come si vede dai grafici entrambi gli additivi incrementano le prestazioni meccaniche del sinterizzato mentre, come ci si aspettava, all'aumentare del lubrificante si ha una perdita considerevole delle proprietà meccaniche dovuta al fatto che la maggior quantità di lubrificante, rimasto dopo la delubrificazione, riduce di molto il processo di sinterizzazione.

Per quanto riguarda il lubrificante bisogna anche dire che, se quest'ultima affermazione risultasse verificata non ci si spiega come mai, all'aumentare del suo contenuto nella premix, si ha un aumento delle variazioni dimensionali.

Invece, per quanto riguarda le interazioni secondarie, si fa riferimento ai grafici riportati qui sotto nella figura 69.

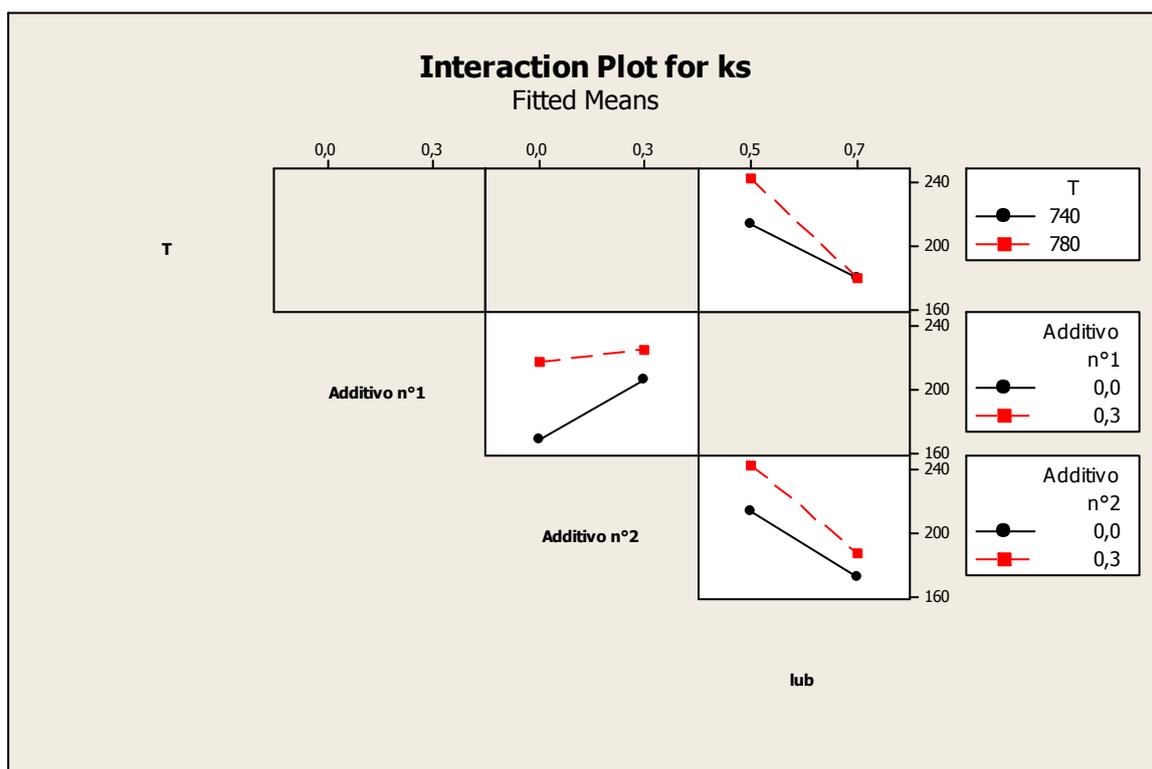


Figura 69

Come si vede da questa figura, sono state escluse dall'indagine le seguenti interazioni secondarie perché considerate poco significative:

- Interazione tra Temperatura e Additivo n°1
- Interazione tra Temperatura e Additivo n°2
- Interazione tra Additivo n°1 e lubrificante

Detto questo, ora si può commentare le Interazioni presenti nella figura che sono state reputate significative.

Per quanto riguarda l'interazione tra i 2 additivi si nota chiaramente che l'aggiunta dell'additivo n°2 in una premix contenente già l'additivo n°1 non porta ad avere incrementi prestazionali significativi e questo significa che, per quanto riguarda il Ks, questi additivi si possono tranquillamente usare insieme. La possibilità di usare contemporaneamente i 2 additivi facilita, a livello industriale, la loro dispersione nella miscela perché altrimenti si farebbe fatica a disperdere il solo additivo n°2.

Valutando l'interazione tra il lubrificante e la temperatura si nota che, per qualsiasi temperatura, all'aumentare della concentrazione del lubrificante si ha un abbassamento del Ks. Inoltre si evince che con alte concentrazioni di lubrificante si ha, per tutte e due le temperature, lo stesso risultato della resistenza meccanica del sinterizzato.

Ed infine, valutando l'interazione tra il lubrificante e l'additivo n°2, si nota che l'aggiunta dell'additivo incrementa le prestazioni meccaniche ma questo incremento si riduce con l'aumento della concentrazione del lubrificante nella premix.

### ***WRCP macinato con gli additivi***

In questa parte dello studio si è voluto valutare l'influenza dei due additivi sulle premix a base di rame WRCP macinato. Si è fatto questo esperimento perché era interessante valutare l'effetto di questi additivi su polveri di rame sottoposte al processo di macinazione fatto per aumentare la loro densità apparente.

Però è anche da dire che in questo studio non si è considerata l'influenza del lubrificante perché si è reputato più importante analizzare l'influenza della macinazione sugli additivi. Se si voleva valutare anche l'influenza del lubrificante si sarebbero dovuti preparare molti più campioni e per di più i risultati trovati nelle altre analisi, in cui si è valutato l'effetto del lubrificante, erano sufficienti.

Per questo esperimento ci si era posto l'obiettivo di riuscire a portare la densità della premix a base WRCP a circa  $3,20 \text{ g/cm}^3$  perché, in azienda, era capitato che i clienti avevano richiesto premix con densità apparenti e KV elevate.

Per fare questo, sapendo che il lubrificante e lo stagno avrebbero ulteriormente innalzato la densità della premix, si è deciso di portare la densità della polvere di rame a circa  $3 \text{ g/cm}^3$ .

Perciò, per poter incrementare la densità apparente della polvere di WRCP, si è deciso di utilizzare il processo di macinazione. E per la macinazione della polvere si è usato un semplice mulino a martelli.

Durante il processo di macinazione, per il controllo della densità raggiunta dalla polvere, si interrompeva la macinazione e, con il flussimetro di Hall, si misurava la densità apparente raggiunta e, se la densità desiderata non era stata raggiunta, si procedeva ancora con la macinazione.

In questo studio si è riusciti a portare la densità apparente della polvere di WRCP da 2,73 a 2,97 g/cm<sup>3</sup> riuscendo così ad ottenere il valore desiderato.

Con questa polvere si è riusciti poi a preparare la miscela base per tutte le premix che presentava la seguente composizione: 90% WRCP 10% Sn106 0,5% EDSW 0,03% Areosil.

Come si vede dalla composizione riportata, questa premix base usa lo stagno 106 ed ha un basso contenuto di lubrificante.

Su questa premix si è voluto valutare, appena fatta e dopo una settimana, la densità apparente e la scorrevolezza. Nella tabella di figura 70 si riportano i risultati di queste prove, comprese anche quelle effettuate sulla polvere WRCP macinata.

<b>Polvere</b>	<b>Scorrevolezza [s]</b>	<b>Densità apparente [g/cm<sup>3</sup>]</b>
<i>Wrcp macinato</i>	19,5	2,97
<i>Premix base appena fatta</i>	25,5	3,18
<i>Premix base dopo 7 giorni</i>	25	3,19

Figura 70

Dalla tabella si nota chiaramente che il lubrificante e lo stagno hanno innalzato la densità apparente della polvere base cioè il WRCP macinato. È da dire anche che la densità apparente raggiunta dalla premix base è molto vicina a quella che si voleva raggiungere.

Fatto questo, si è potuto procedere alla preparazione delle premix con gli additivi da sinterizzare.

Si è deciso di usare le stesse composizioni, a bassa concentrazione di lubrificante, dell'esperimento precedente per poter effettuare l'analisi statistica completa tra il WRCP normale e il WRCP macinato. Però, per rendere valida questa analisi, si sono anche dovute riutilizzare le 5 premix con a base il WRCP normale.

Ora, per evitare incomprensioni, si riportano nella tabella della figura 71 le composizioni delle 10 premix utilizzate .

PMX	Wrcp normale [%]	Wrcp macinato [%]	Sn 106 [%]	EDSW [%]	Areosil [%]	Additivo n°1 [%]	Additivo n°2 [%]
WRCP-L	90	0	10	0,5	0,03	0	0
"1L" +0,3add. 1	90	0	10	0,5	0,03	0,3	0
"2L" +0,3add.2	90	0	10	0,5	0,03	0	0,3
"3L" +0,3add.1+0,3add.2	90	0	10	0,5	0,03	0,3	0,3
"4L" +0,15add.1+0,15add.2	90	0	10	0,5	0,03	0,15	0,15
WRCP-M	0	90	10	0,5	0,03	0	0
"1M" +0,3add. 1	0	90	10	0,5	0,03	0,3	0
"2M" +0,3add.2	0	90	10	0,5	0,03	0	0,3
"3M" +0,3add.1+0,3add.2	0	90	10	0,5	0,03	0,3	0,3
"4M" +0,15add.1+0,15add.2	0	90	10	0,5	0,03	0,15	0,15

Figura 71

Come si vede, le prime 5 premix sono le stesse usate anche nella parte precedente di questo studio ma si è deciso di riutilizzarle ancora perché, per effettuare una analisi statistica precisa, si vuole sinterizzare, nella stessa infornata, tutti i campioni da analizzare.

Preparate tutte le premix si è potuto preparare i campioni di densità pari a  $6,20 \text{ g/cm}^3$  da infornare.

Preparati i campioni, si è scelto di utilizzare le condizioni di sinterizzazione usate anche per la prima parte di questo studio. Perciò, i cicli di sinterizzazione impiegati risultano essere i seguenti due:

- prima sinterizzazione:  $T = 740^\circ\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$
- seconda sinterizzazione:  $T = 780^\circ\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$

Poi i campioni sinterizzati sono stati sottoposti, come sempre, alle seguenti prove:

- variazione dimensionale
- resistenza del sinterizzato
- allungamento

Nella tabella di figura 72 si riportano i risultati delle prove sperimentali effettuate su questi campioni.

MIX	740°C			780°C		
	V.D [%]	Ks [MPa]	A%	V.D [%]	Ks [MPa]	A%
WRCP-L	-1,13	159	2,7%	-1,57	221	3,8%
"1L" +0,3add. 1	-1,11	233	4,3%	-1,47	245	5,2%
"2L" +0,3add.2	-1,17	227	3,7%	-1,64	250	5,1%
"3L" +0,3add.1+0,3add.2	-1,14	240	4,2%	-1,50	260	5,8%
"4L"+0,15add.1+0,15add.2	-1,22	229	3,9%	-1,63	256	5,5%
WRCP-M	-1,10	158	2,5%	-1,48	200	3,3%
"1M" +0,3add. 1	-0,99	236	4,0%	-1,23	251	5,6%
"2M" +0,3add.2	-1,04	222	3,5%	-1,50	248	5,2%
"3M" +0,3add.1+0,3add.2	-1,02	228	3,9%	-1,23	249	5,2%
"4M"+0,15add.1+0,15add.2	-1,11	224	3,6%	-1,35	243	4,9%

Figura 72

Ora si può procedere a trattare l'analisi statistica dei risultati effettuata mediante il software Minitab.

Innanzitutto è da sottolineare che si è fatta l'analisi della varianza solo per le variazioni dimensionali e la resistenza del sinterizzato perché non si è reputata molto importante l'analisi dell'allungamento.

Bisogna anche ricordare che in questo tipo di analisi si devono escludere le premix 4L e 4M dove si sono aggiunti tutti e due gli additivi allo 0,15%.

Prima di riportare queste analisi statistiche si vuole però elencare brevemente, nella tabella di figura 73, quali sono i fattori principali studiati in queste analisi e i loro livelli.

Fattori	Valori
Temperature	740; 780 °C
Additivo n°1	0,0; 0,3 %
Additivo n°2	0,0; 0,3 %
Tipo WRCP	0 (normale) 1 (macinato)

Figura 73

Detto questo qui di seguito si riportano le due analisi della varianza effettuate senza mostrare gli output di Minitab e i grafici dei residui. Cioè si riportano solo i grafici dei fattori principali e delle loro Interazioni.

### Variazioni Dimensionali

Per l'analisi di questi risultati si parte dall'analisi dei fattori principali che vengono qui rappresentati dai grafici di figura 74

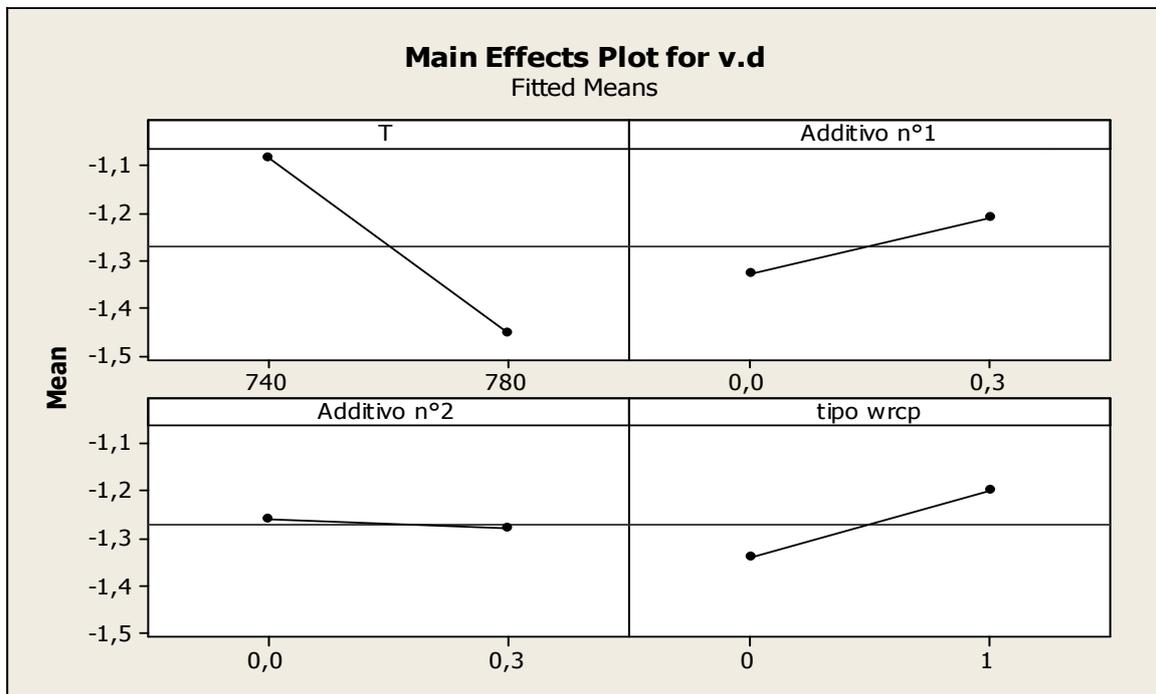


Figura 74

Da questi grafici, come ci si aspettava, si nota chiaramente che la temperatura è il fattore più importante per le variazioni dimensionali. Questa analisi mette in evidenza anche la grossa influenza che ha la dimensione granulometrica della polvere, cioè il tipo di WRCP, sulle variazioni dimensionali. Dalla figura si nota chiaramente che con l'uso di un WRCP macinato, che contiene cioè un maggior contenuto di fino, si ha un minor ritiro del prodotto sinterizzato. Questo fatto però contraddice la "letteratura" dalla quale si ricava che, con una polvere più fine, si facilita la sinterizzazione ottenendo perciò un maggior ritiro mentre qui risulta proprio l'esatto opposto. Può essere però che la superficie specifica della polvere, a causa della macinazione, sia diminuita perché la macinazione potrebbe aver provocato l'arrotondamento dei grani e questo porterebbe ad avere un minor ritiro nel campione sinterizzato. Perciò, se prevale tale effetto, ci si spiega il risultato ottenuto.

Dall'analisi degli additivi si ritrovano gli stessi comportamenti evidenziati nell'esperimento precedente cioè che con l'additivo n°1 si ha una riduzione del ritiro e con l'additivo n°2 si ha un piccolo aumento del ritiro.

Dopo aver fatto queste considerazioni sui fattori principali, si può procedere con la valutazione delle interazioni usufruendo dei grafici riportati in figura 75.

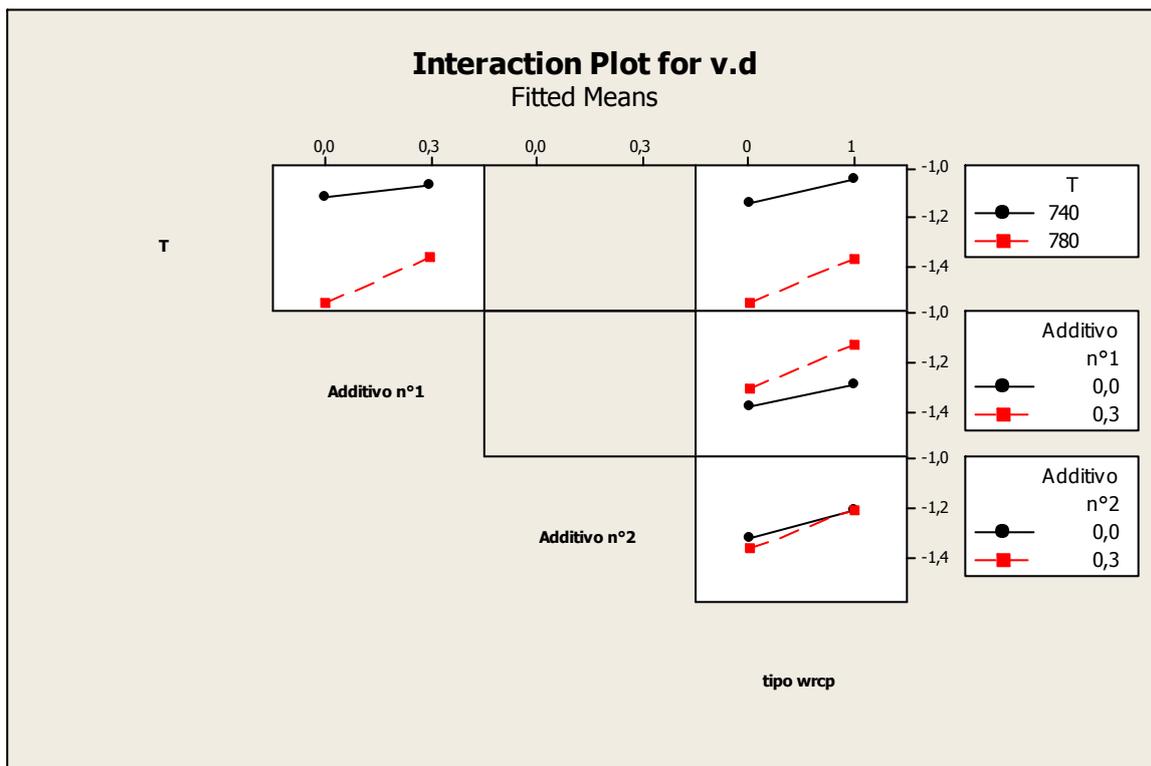


Figura 75

Guardando questa figura si nota subito che mancano le seguenti due interazioni:

- Interazione tra Temperatura e Additivo n°2
- Interazione tra Additivo n°1 e Additivo n°2

Dopo aver fatto questa breve precisazione, si può procedere con l'analisi delle Interazioni rimaste.

Valutando l'interazione tra la temperatura e l'additivo n°1 si nota chiaramente che all'aumentare della temperatura l'effetto di ridurre il ritiro, esercitato dall'additivo, risulta molto più importante.

Ora si può procedere a parlare delle 3 interazione che riguardano il tipo di WRCP utilizzato. Per far questo si vuole però ricordare che con "0" si indica il WRCP normale e con "1" si indica il WRCP macinato.

Partendo dal primo grafico, in alto a destra, si nota chiaramente che usando il WRCP macinato si riduce il ritiro e questo effetto risulta più rilevante all'aumentare della temperatura.

Valutando invece l'interazione con l'additivo n°1 si nota chiaramente che con il WRCP macinato e l'additivo n°1 si riesce a ridurre in modo ancora più efficace il ritiro perché si ha la sinergia dei 2 effetti.

Per quanto riguarda l'ultima interazione, cioè quella tra il tipo di WRCP e l'additivo n°2, si nota chiaramente che il WRCP macinato annulla l'effetto di questo additivo rispetto al WRCP normale.

### Resistenza del sinterizzato

Per l'analisi dei fattori principali del Ks si fa riferimento ai grafici di figura 76

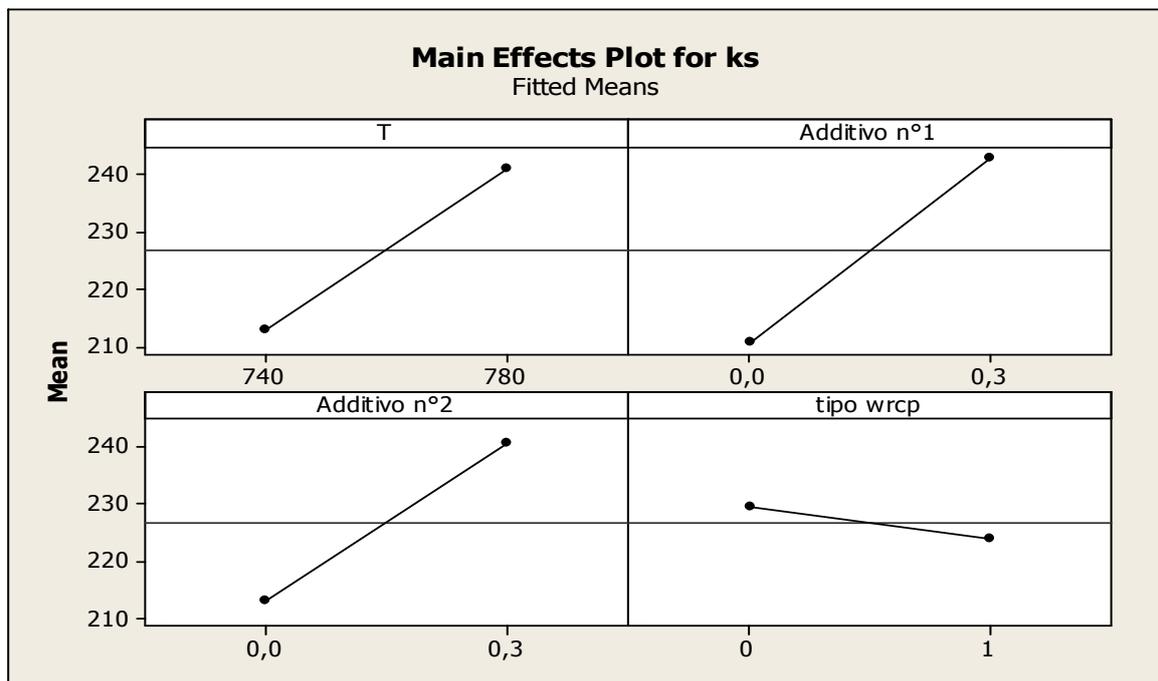


Figura 76

In questo caso si nota chiaramente che sia la temperatura che gli additivi, come visto anche nello studio precedente, aumentano la resistenza meccanica.

Invece si nota che l'uso di una polvere di rame più fine, cioè a più alta densità apparente, riduce le prestazioni meccaniche del sinterizzato e questo è dovuto proprio al fatto che questa polvere presenta una maggiore difficoltà alla sinterizzazione. Questo può essere imputato al fatto che macinando la polvere si è aumentato il contenuto di ossigeno presente in quest'ultima, sfavorendo così la sinterizzazione.

Detto questo si può procedere alla valutazioni delle interazioni secondarie facendo uso dei grafici di figura 77

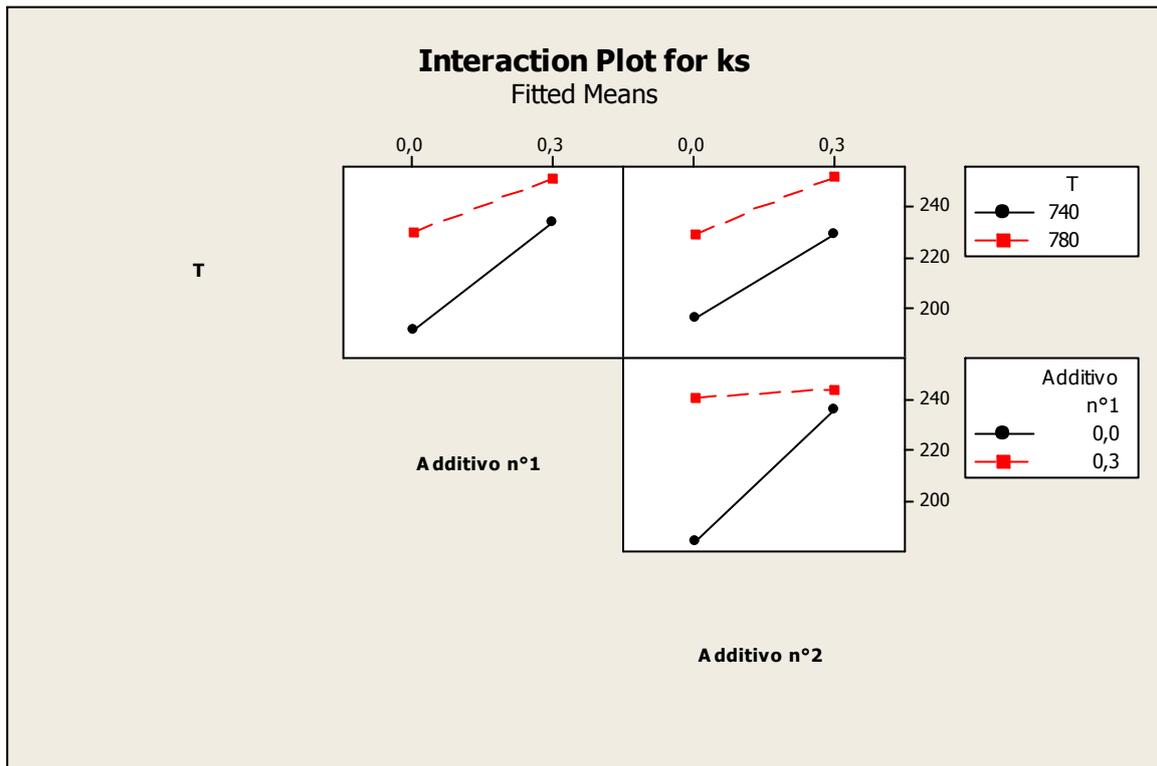


Figura 77

Guardando questa figura si vede con chiarezza che tutte le interazioni secondarie con il tipo di rame sono state rimosse perché risultate poco significative.

Di conseguenza, sono rimaste da valutare solo 3 interazioni secondarie.

Per quanto riguarda l'interazione tra la temperatura e l'additivo n°1 si evince che, all'aumentare della temperatura, l'effetto dell'additivo risulta meno marcato perché il campione ha già quasi raggiunto la massima sinterizzazione possibile.

Valutando l'interazione tra la temperatura e l'additivo n°2 si nota che, più o meno, si ha lo stesso effetto per entrambe le temperature di sinterizzazione e questo è dovuto al fatto che questo additivo ha un influsso minore sulla proprietà analizzata. Di conseguenza, la riduzione del suo effetto ad alta temperatura risulta molto meno evidente.

Per quanto riguarda l'interazione tra i 2 additivi si ritrova più o meno lo stesso risultato dello studio precedente: cioè si nota chiaramente che, usando insieme i 2 additivi, si ha un risultato del Ks di poco superiore a quello trovato nelle premix con i singoli additivi e perciò, se si vuole, si possono usare separatamente ma si può anche tranquillamente usarli insieme bilanciando così il loro effetto sulle variazioni dimensionali.

### *Conclusioni studio numero 3*

Da questo studio si è capita l'importanza che possono avere gli additivi nelle premix: entrambi gli additivi incrementano le proprietà meccaniche del sinterizzato ed è proprio questo il motivo principale per cui si usano. Mentre per il controllo delle variazioni dimensionali invece di usare gli additivi, di solito, si cerca di combinare nella premix i vari tipi di polvere di rame a disposizione.

È anche da dire che è difficile conoscere l'influenza che possono avere i vari additivi perché in "letteratura" non ci sono informazioni dato che nessuna azienda diffonde i propri studi.

Invece, per quanto riguarda il lubrificante, è da dire che influisce fortemente sulle proprietà del sinterizzato ed ha, inoltre, una forte interazione con gli additivi e di conseguenza bisogna, se possibile, studiare insieme l'effetto degli additivi con il lubrificante stesso.

Ora bisogna fare un accenno anche alla macinazione della polvere.

Come si è visto da questo studio, il contenuto di fine della polvere influisce notevolmente sulle variazioni dimensionali che subisce il sinterizzato ed interagisce anche con gli additivi.

Per quanto riguarda la resistenza meccanica del sinterizzato si nota invece che la macinazione della polvere influisce molto meno sulle caratteristiche del sinterizzato ed inoltre non presenta più interazioni significative con gli additivi.

Per concludere, da questo studio, si è anche capito che tutti i fattori analizzati interagiscono, almeno in parte, tra di loro ed è proprio questo aspetto che rende difficile una caratterizzazione delle proprietà dei singoli fattori. Si capisce perciò, molto chiaramente, che bisogna studiare insieme tutti i fattori impostando l'esperimento su una base statistica.

#### 4.4 Studio per la replicazione di una premix

In questo esperimento si è voluto provare a replicare una premix, della quale si conoscevano le proprietà finali del sinterizzato, utilizzando il programma Excel già sviluppato con il primo studio. Questa premix verrà chiamata in questa tesi: RIF.

Per lo svolgimento dell'esperimento si è dovuto caratterizzare prima di tutto la premix RIF. Avendo però a disposizione solo una piccola quantità di questa polvere si è potuto procedere a determinare, come caratteristiche di base, solo la densità apparente, la scorrevolezza e il KV mentre per l'analisi granulometria della polvere si è fatto riferimento ai risultati che l'azienda aveva trovato precedentemente.

Nella tabella di figura 78 si riportano per la premix RIF i risultati della densità apparente, della scorrevolezza e del KV relativo ad una densità del verde pari a  $6,2 \text{ g/cm}^3$ .

	Scorrevolezza [s]	Densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	KV [MPa]
Premix RIF	31	2.94	8.6

Figura 78

I risultati dell'analisi granulometrica, come accennato prima, sono stati recuperati dal database dell'azienda. È da dire però che questi dati sono riferiti alla premix tal quale e non alle polveri base che la costituiscono.

Qui sotto si riporta, in figura 79, il grafico di questa analisi granulometrica

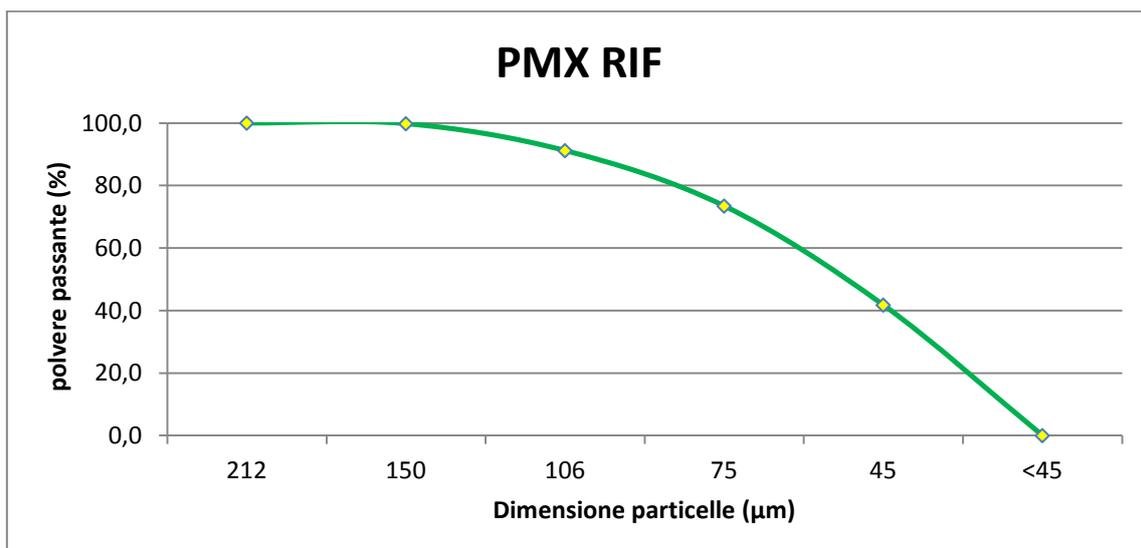


Figura 79

Ora, dopo aver riportato le caratteristiche base della premix RIF, si può procedere a spiegare come si è impostato questo esperimento.

Per prima cosa, guardando le specifiche della premix RIF, si sono scelti i cicli di sinterizzazione dell'esperimento.

Perciò, qui di seguito, si riportano i cicli di sinterizzazione che poi sono stati adoperati:

- prima sinterizzazione:  $T = 740^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$
- seconda sinterizzazione:  $T = 760^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$
- terza sinterizzazione:  $T = 780^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 20 \text{ min}$

Dalla scelta dei cicli di sinterizzazione si capisce che le specifiche richiedono basse temperature e alti tempi di sinterizzazione.

Una volta scelti i cicli di sinterizzazione si è potuto scegliere le composizioni delle premix da utilizzare.

Per la scelta delle premix, come accennato all'inizio, si è utilizzato il programma Excel per prevedere gli andamenti delle miscele.

Innanzitutto si sapeva che la densità apparente delle premix doveva essere attorno ai  $2,94 \text{ g/cm}^3$  perché, visto che si stava cercando di replicare il RIF, bisogna rientrare in tutte le specifiche del prodotto e la densità era una delle specifiche più usate per discriminare le premix che si possono realizzare.

Per la scelta delle premix si sapevano, più o meno dal database dell'azienda, i comportamenti della premix RIF sinterizzata: le variazioni dimensionali e la resistenza del sinterizzato per i cicli di sinterizzazione scelti.

Perciò nel programma Excel si sono riportate le caratteristiche della premix RIF e si sono scelte le quattro premix che seguivano meglio il comportamento del riferimento.

Si è fatto questo proprio per valutare bene il funzionamento del programma. Bisogna dire però che le premix scelte avrebbero avuto sicuramente delle deviazioni dagli andamenti previsti e questo perché, come richiesto dalle specifiche del RIF, tutte le premix dovranno avere un contenuto di lubrificante diverso da quello considerato nel programma.

Nella tabella della figura 80 si riportano le composizioni delle quattro premix che si sono scelte.

PMX	WRCP	90% Rame (%)			Sn106 (%)	Lubrificante (%)
		PM	Cu3	Cu4		
1	90	0	10	0	10	0,7 cera + 0,05 areosil
2	80	10	5	5		
3	90	0	2	8		
4	80	10	2	8		

Figura 80

Come si vede dalla tabella, tutte le premix hanno un alto contenuto di lubrificante. Questo contenuto di lubrificante è maggiore a quello che si era utilizzato nel primo studio per la caratterizzazione delle polveri base con il quale si era creato il programma Excel.

Da questo elenco si vede che si sono utilizzati quattro dei cinque rami studiati perchè si è escluso il rame elettrolitico (SE) cioè quello che presentava le minori resistenze meccaniche del sinterizzato. Inoltre, come si vede dalla tabella si è preferito utilizzare lo stagno 106.

Di queste premix si è valutato, come di consuetudine, le seguenti proprietà:

- Densità apparente
- Scorrevolezza
- KV

Le prime due proprietà, che si valutano sempre insieme, si sono ricavate appena fatte le premix e dopo una settimana. I risultati trovati si sono riportati nella tabella di figura 81.

PMX	appena fatte		dopo 1 settimana	
	D app [g/cm3]	t50 [s]	D app [g/cm3]	t50 [s]
1	2,91	29,5	2,92	29
2	2,89	28	2,89	28
3	2,92	27	2,92	27
4	2,90	28	2,90	27,5

Figura 81

Come si vede da questi risultati le densità raggiunte dalle premix sono molto vicine alla densità apparente del RIF e dentro la sua specifica.

Dopo aver fatto queste 2 prove si è potuto procedere a valutare la resistenza al verde di queste premix.

Per fare questa prova si sono dovute preparare per ogni premix, come richiesto dalla specifica, delle boccole di diametro esterno pari a 20 mm di densità 6,20 g/cm<sup>3</sup>.

I risultati trovati si sono riportati nella tabella di figura 82.

PMX	KV [MPa]
1	14
2	13,8
3	13,8
4	13,8

Figura 82

Dalla tabella si vede molto chiaramente che tutte le premix scelte hanno alte resistenze al verde e sono anche molto maggiori della resistenza al verde che ha il RIF e che risulta essere pari a 8,6 MPa.

Dopo aver effettuato tutte queste prove si è potuto cominciare a preparare le boccole, di densità 6,20 g/cm<sup>3</sup>, destinate alle sinterizzazioni.

Questi campioni, una volta sinterizzati, sono stati sottoposti alle seguenti prove di caratterizzazione:

- Variazioni dimensionali
- Resistenza del sinterizzato
- Allungamento

I risultati di queste prove vengono riportati nella tabella di figura 83.

MIX	T 740°C			T 760°C			T 780°C		
	V.D [%]	Ks [Mpa]	A [%]	V.D [%]	Ks [MPa]	A [%]	V.D [%]	Ks [MPa]	A [%]
RIF	-1,64	246	5,0%	-1,51	248	4,5%	-1,48	261	5,8%
1	-1,37	150	2,7%	-1,64	155	2,8%	-2,02	178	3,1%
2	-1,39	147	2,6%	-1,68	155	2,7%	-2,10	178	3,5%
3	-1,86	149	2,8%	-2,19	159	2,9%	-2,70	181	3,7%
4	-1,45	143	2,6%	-1,86	150	2,8%	-2,48	189	3,7%

Figura 83

Per poter spiegare più semplicemente questi risultati si useranno dei grafici che riporteremo qui di seguito.

Per prima cosa si è deciso di analizzare i risultati delle *variazioni dimensionali*.

Nel grafico di figura 84 si riportano le variazioni dimensionali delle premix studiate al variare della temperatura.

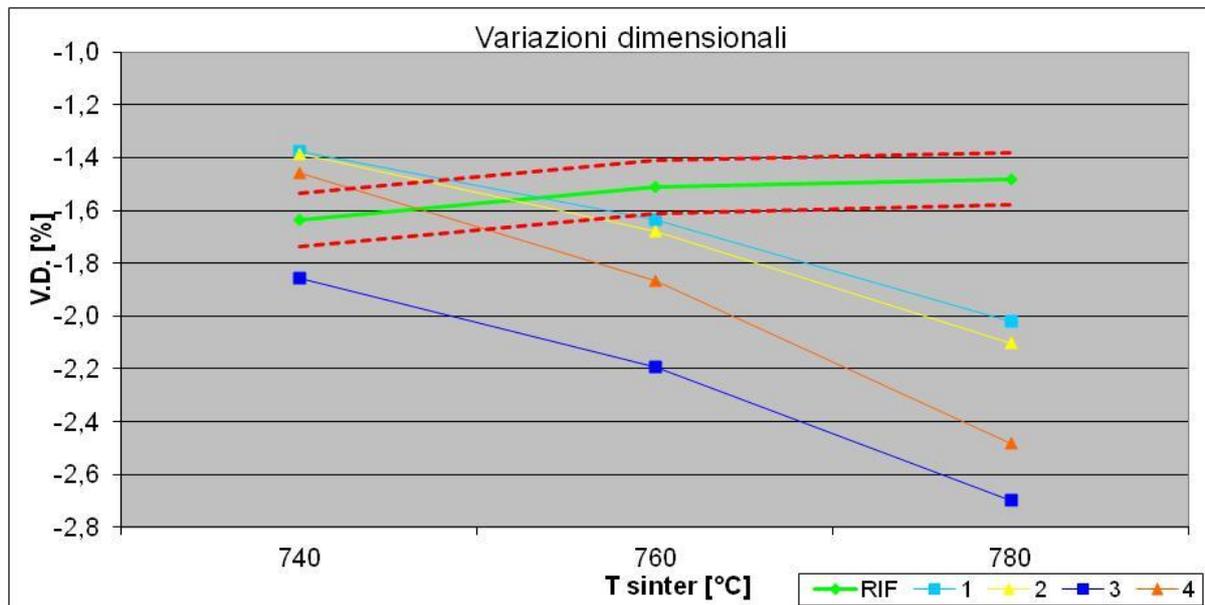


Figura 84

Come si vede dal grafico nessuna delle quattro miscele analizzate segue l'andamento del RIF, anzi tutte e quattro presentano un aumento del ritiro all'aumentare della temperatura, contraddicendo così tutte le previsioni del programma Excel.

Da questa constatazione si capisce perciò che è molto difficile replicare una miscela che, all'aumentare della temperatura, riduce il ritiro.

Questo comportamento può essere imputato alla presenza di additivi, a noi sconosciuti, nella premix RIF.

Inoltre si nota che le premix 1,2,4 riescono a stare solo per un piccolo range di temperature, dentro gli estremi della specifica: estremi qui rappresentati dalle due curve rosse tratteggiate. Questo non può bastare perché, quando si cerca di replicare il comportamento di una premix, bisogna produrre delle premix che seguono il comportamento del riferimento per tutto il range di temperature desiderato.

Dopo questa prima analisi qualitativa si possono fare alcune riflessioni sulle premix scelte.

Valutando le premix 3 e 4 si nota chiaramente che l'uso del PM100 nella premix 3 riduce il ritiro specialmente a bassa temperatura.

Guardando le premix 1 e 3 si constata, come ci si aspettava, che l'aumento del fosforo porta, nella premix 3, l'aumento del ritiro già a basse temperature.

Perciò si può concludere che per cercare di replicare la premix RIF, valutando le sole variazioni dimensionali, bisogna usare delle premix senza il fosforo perché esso aumenta troppo il ritiro.

Detto questo ora si può procedere a valutare i risultati del  $K_s$  e per far questo si usa il grafico di figura 85.

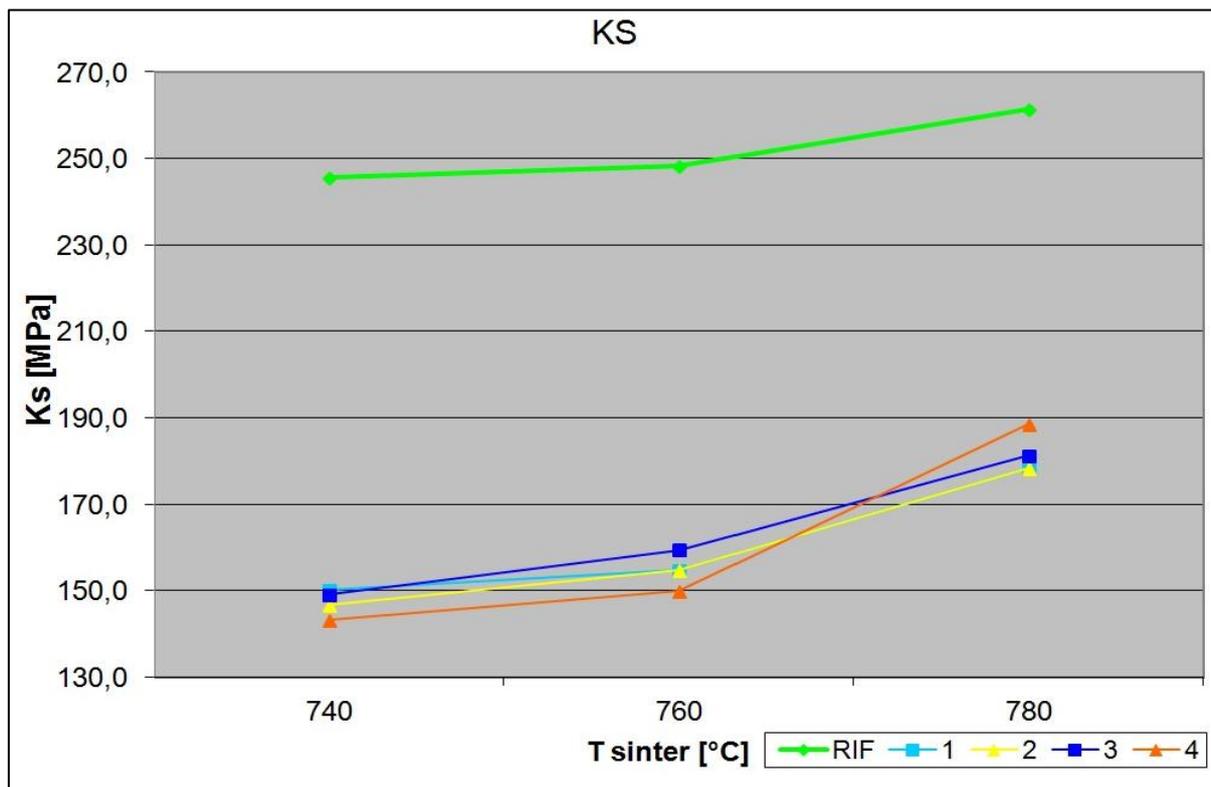


Figura 85

Come si vede dal grafico anche se tutte le premix analizzate hanno degli andamenti simili al RIF per il  $K_s$ , esse presentano delle resistenze molto inferiori.

Inoltre, sempre in questo caso, si nota che l'aumento delle prestazioni meccaniche dovuto al fosforo si presenta solo per le temperature più elevate.

Risulta chiaro perciò che, se si vuole cercare di raggiungere le prestazioni meccaniche del sinterizzato, bisogna far ricorso agli additivi studiati precedentemente perché essi hanno la proprietà di innalzare le resistenze meccaniche del sinterizzato.

Ora, qui sotto, si può descrivere brevemente l'ultima proprietà analizzata: *l'allungamento*.

Per fare questo si farà uso del grafico di figura 86.

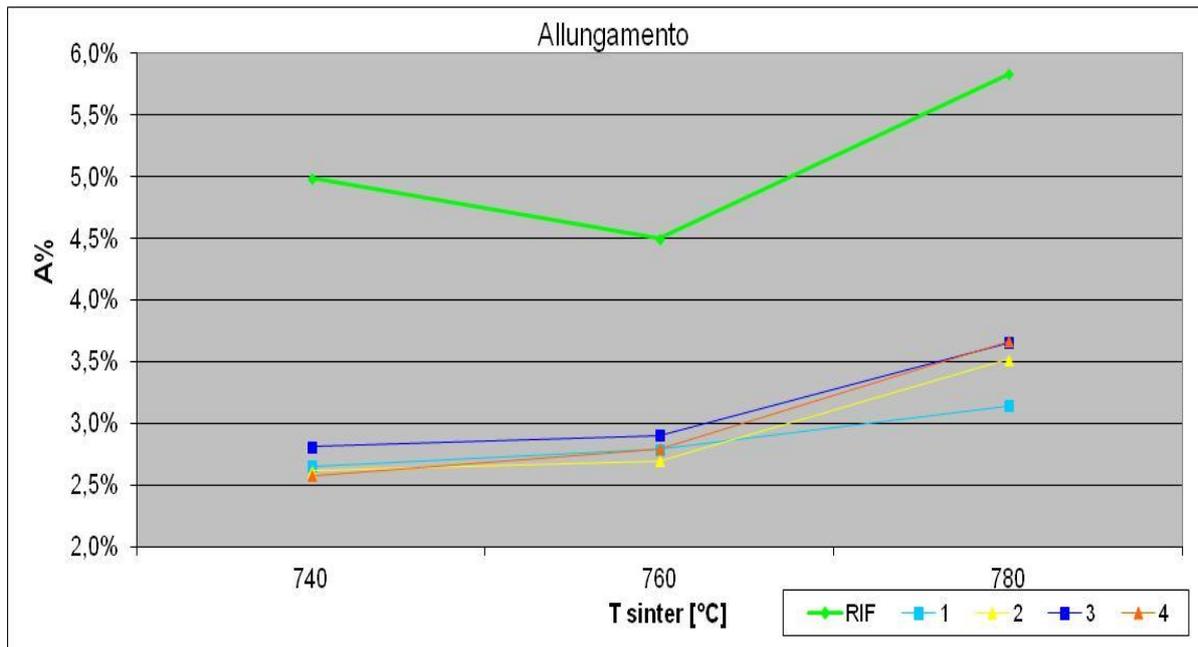


Figura 86

Anche in questo caso si nota chiaramente che le premix usate presentano comportamenti diversi rispetto alla premix RIF.

Però, in media, si nota che per tutte le premix, all'aumentare della temperatura, si ha un aumento dell'allungamento.

E così in questo caso, anche se abbiamo allungamenti inferiori di circa il 2%, non ci si pone il problema.

Per concludere questo studio, si vuole ora far notare l'errore delle previsioni del programma Excel.

E per fare questo in ogni grafico si è riportato per ogni singola miscela e proprietà: l'andamento previsto dal programma Excel, l'andamento reale e l'andamento della premix RIF.

Per il poco spazio a disposizione in questa tesi, si è deciso di riportare solo alcuni di questi grafici.

Perciò, a titolo di esempio, si è scelto di riportare nella figura 87 i grafici che riguardano la premix 1 per le due seguenti proprietà: variazione dimensionale; resistenza del sinterizzato.

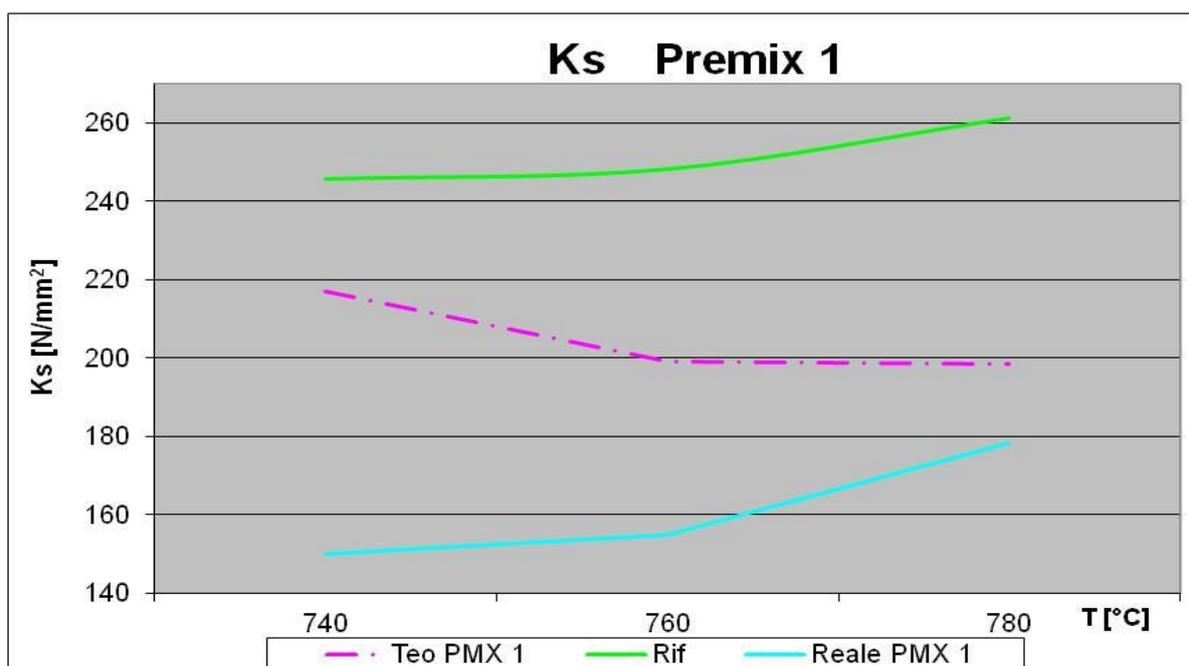
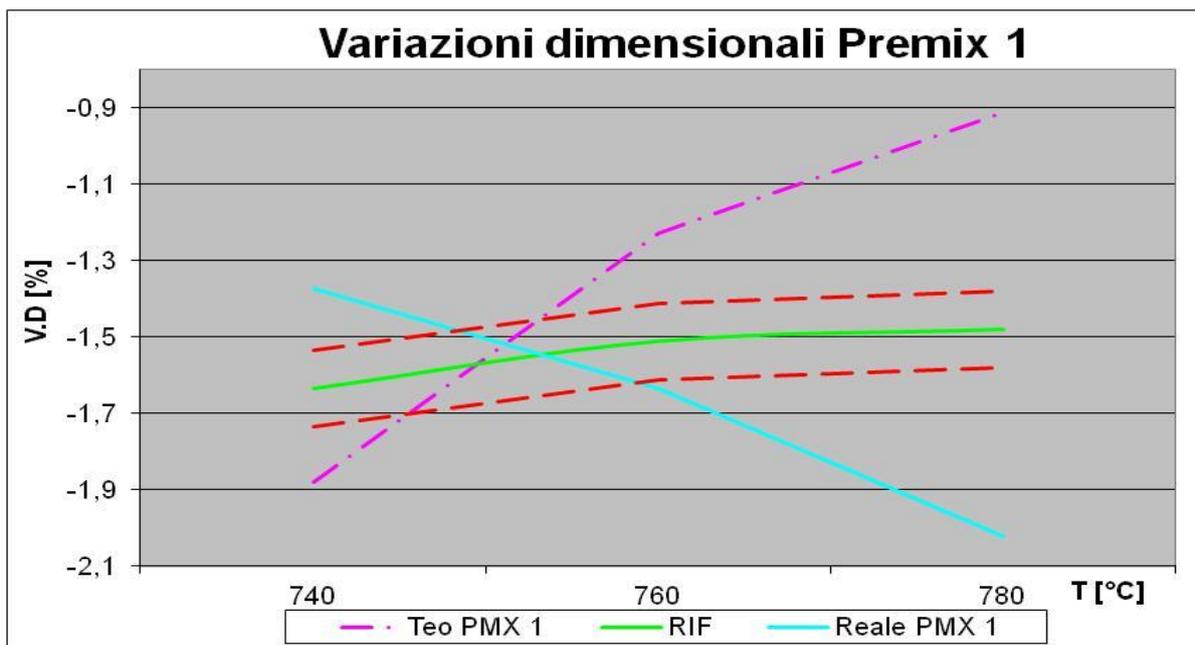


Figura 87

Dai grafici si nota chiaramente che le previsioni del programma Excel si sono rivelate completamente sbagliate. Questo è imputabile al fatto che il programma Excel considera l'interazione lineare tra le miscele considerate mentre, come si è visto nel secondo esperimento, l'interazione tra le miscele è tutt'altro che lineare.

Si può concludere perciò che, al momento, questo programma può essere usato solo con le premix base. Però è anche da dire che se si riesce ad ampliare il database del suddetto

programma, includendo anche le interazioni tra le premix base, esso potrà predire accuratamente i comportamenti anche di queste premix.

A conclusione di questo esperimento si può dire che non si è potuto replicare il comportamento della premix RIF però dai dati ottenuti, se ci fosse stato più tempo a disposizione, ci si poteva avvicinare di più al comportamento della suddetta premix. Ma, alla fin fine, questo esperimento è servito anche a testare il programma Excel.

## **4.5 Analisi micrografica**

Si è deciso di fare, a conclusione del tirocinio, un'indagine micrografica delle polveri base analizzate e di alcuni campioni sinterizzati.

Per fare questa analisi si è usato un classico microscopio metallografico collegato con una fotocamera ad un computer per la cattura delle immagini.

Questo studio lo si può dividere in 2 parti:

- Micrografie delle polveri
- Micrografie dei sinterizzati

Qui di seguito si tratteranno separatamente le 2 parti di questo studio

### ***Micrografie delle polveri***

Si è scelto di fare le micrografie delle polveri base utilizzate durante tutto il tirocinio e di alcune polveri diffuse per poter creare un database delle micrografie delle polveri.

Le polveri che si sono analizzate risultano essere le seguenti:

- Rame SE
- Rame WRCP
- Rame PM100
- Rame Cu tipo 3
- Rame Cu tipo 4
- Diffuso P174
- Diffuso U10
- Polvere di Bronzo

Per la preparazione dei campioni metallografici ogni polvere è stata prima inglobata e poi lucidata alle carte.

I campioni preparati si sono poi osservati al microscopio metallografico.

Nella figura 88 sono riportate le micrografie delle polveri di rame base a 200 ingrandimenti

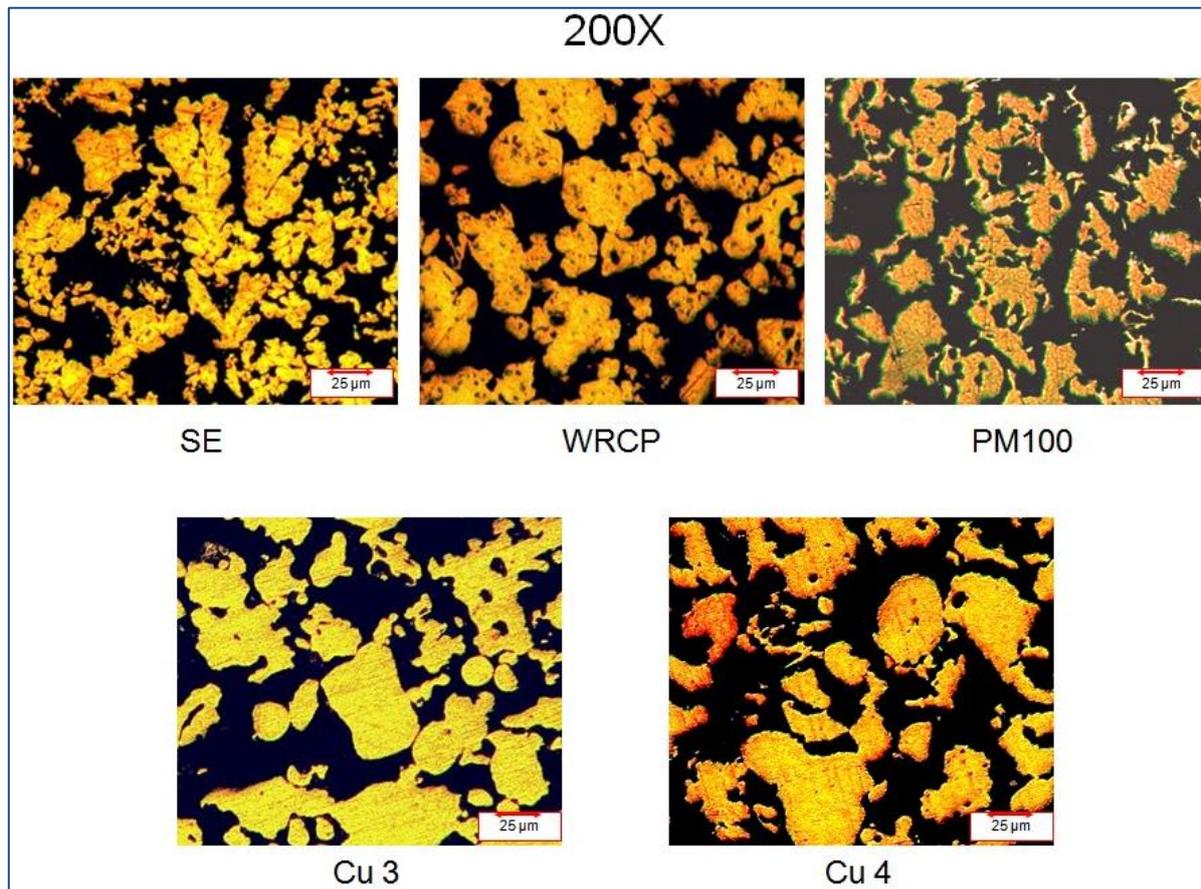


Figura 88

Da queste micrografie si nota chiaramente che il rame SE è un rame elettrolitico perché la forma della polvere è dendritica.

Dalla micrografia del WRCP si capisce che questa polvere è stata ossidata e poi ridotta perché, all'interno di ogni granello di polvere, si notano dei puntini neri che sono dei vuoti dovuti al processo che ha subito la polvere stessa.

Per quanto riguarda il PM100, guardando la sua micrografia si nota che ci si trova davanti ad una polvere molto irregolare e questo è dovuto alla presenza del magnesio che, durante l'atomizzazione, contrasta la sferoidizzazione della polvere.

Per concludere la descrizione di queste prime micrografie si nota chiaramente che le polveri Cu tipo 3 e Cu tipo 4 sono atomizzate ad acqua perché le polveri risultano molto più regolari.

Nella figura 89 sono riportate le micrografie delle due polveri diffuse a 200 e 400 ingrandimenti.

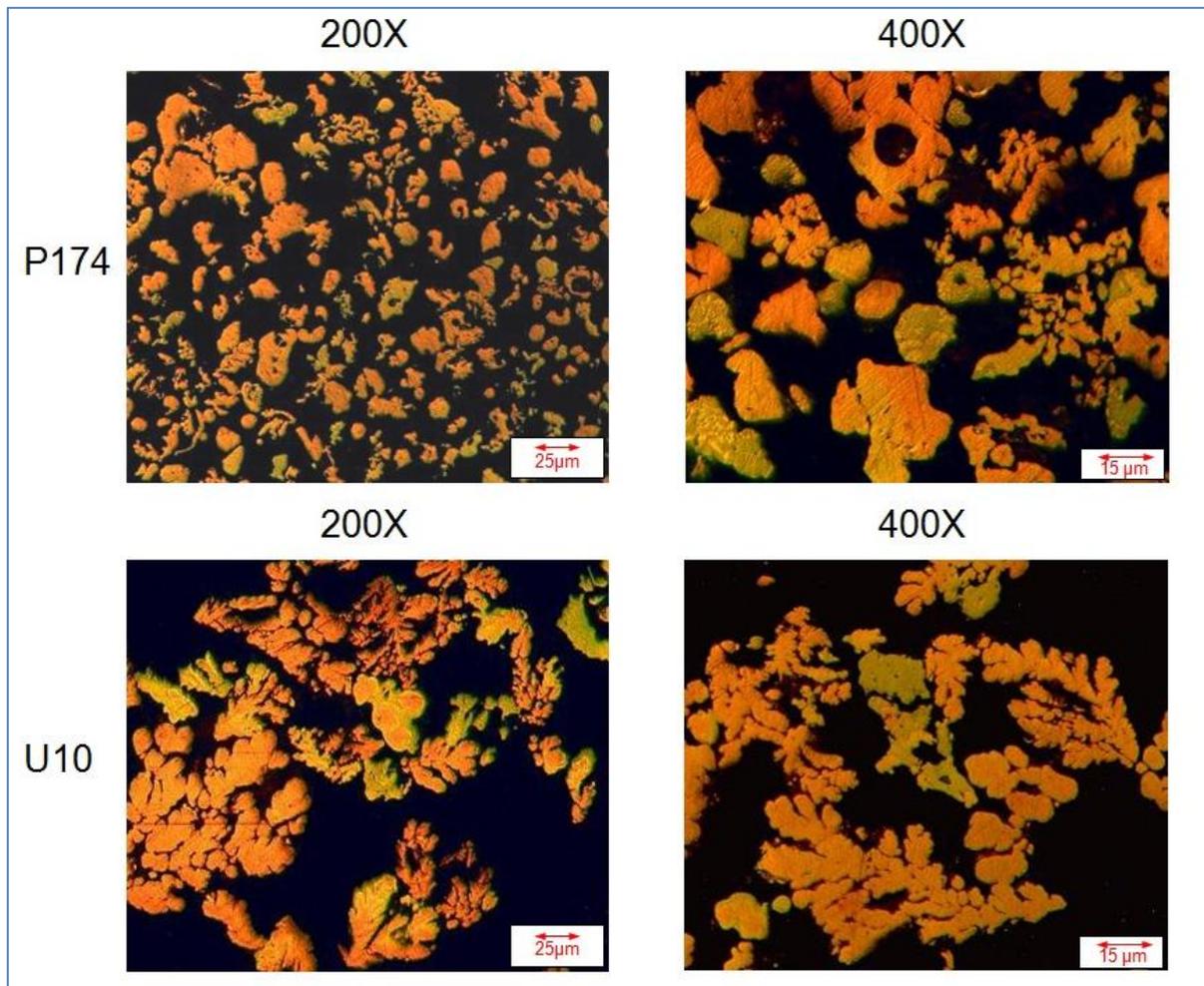


Figura 89

Da queste micrografie si nota che il P174 è una polvere atomizzata e diffusa mentre l'U10 è una polvere elettrolitica diffusa.

Dalle micrografie si vede anche che l'U10 è una polvere che ha subito una migliore diffusione rispetto alla P174. Però non si sa se questa differenza di diffusione tra le due polveri sia dovuta al fatto che la polvere elettrolitica facilita la diffusione o al fatto che le due polveri siano state sottoposte a diversi cicli di diffusione.

E per concludere questa prima parte sulle polveri si vuole anche riportare, nella figura 90, le micrografie di una polvere di bronzo prelegato 90/10.

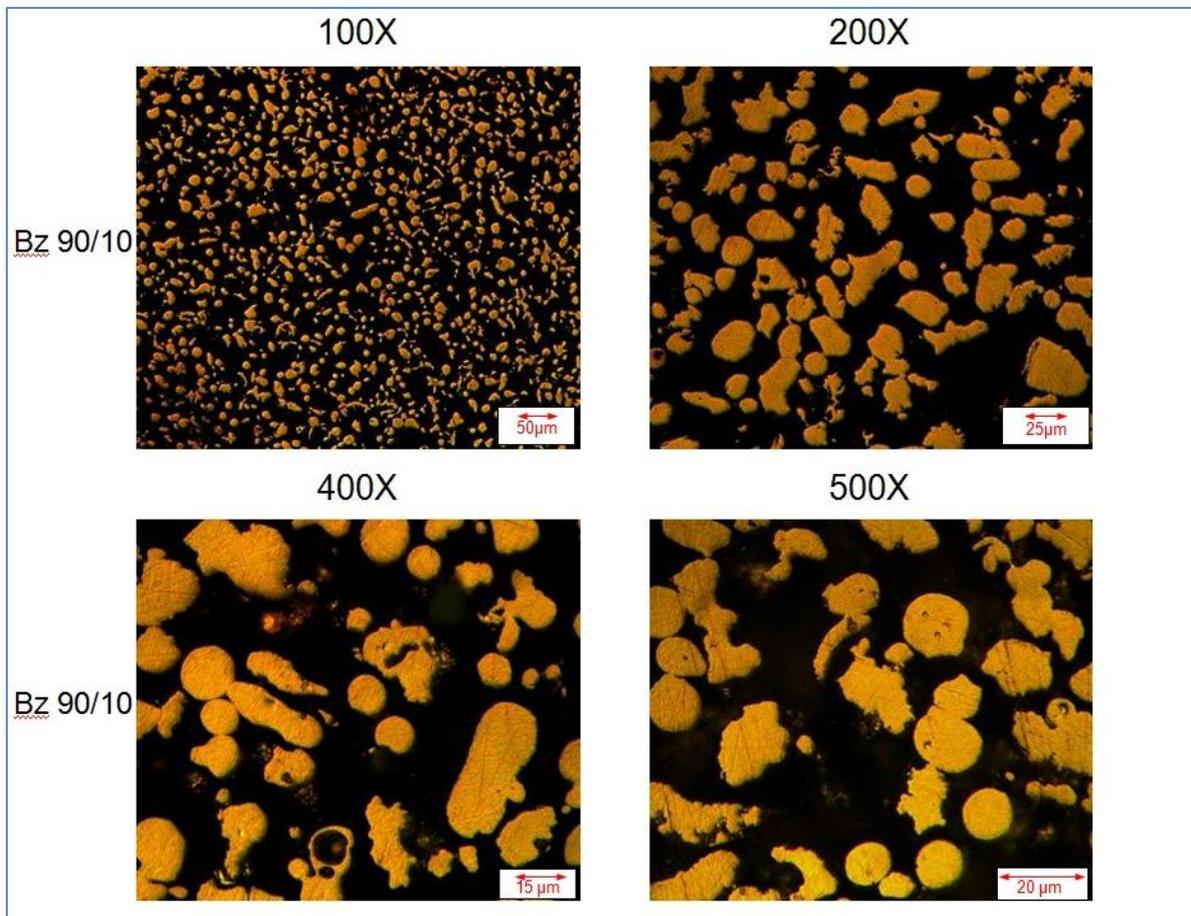


Figura 90

### *Micrografie dei sinterizzati*

Si è deciso di fare anche le micrografie dei campioni sinterizzati. I campioni che avevamo a disposizione erano stati però sottoposti in precedenza alla prova di resistenza meccanica e perciò la microstruttura risultava deformata.

Le boccole sinterizzate destinate all'indagine metallografica si sono dovute tagliare a metà per poter recuperare nel campione una superficie piana inglobabile.

Questi campioni, una volta tagliati, sono stati inglobati e poi sono stati lucidati alle carte e ai panni fino a quando non hanno presentato una superficie a specchio.

I campioni analizzati risultano essere le sei PMX base del primo studio con Sn75 sinterizzate a 760 e 820°C per 10 minuti.

Per non creare nessun dubbio si è deciso di riportare in questo elenco anche i nomi delle boccole sinterizzate analizzate:

- Bronzo SE
- Bronzo WRCP
- Bronzo PM
- Bronzo Cu3
- Bronzo P0.1
- Bronzo P0.2

Qui sotto, nella figura 91, si riportano le micrografie delle boccole sinterizzate a 760°C a 100 ingrandimenti.

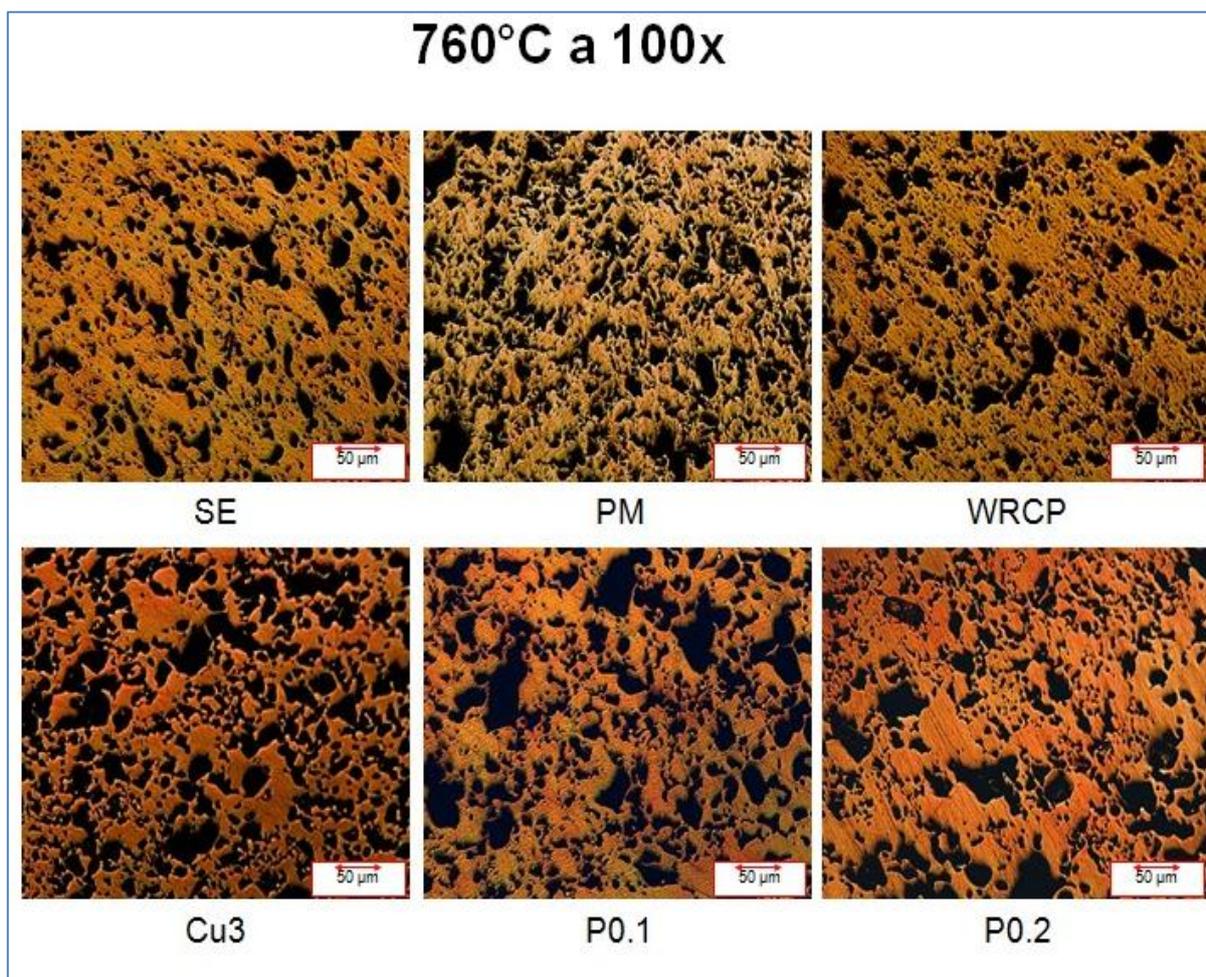


Figura 91

Nella sottostante figura 92 si riportano le micrografie delle boccole sinterizzate a 820°C a 100 ingrandimenti.

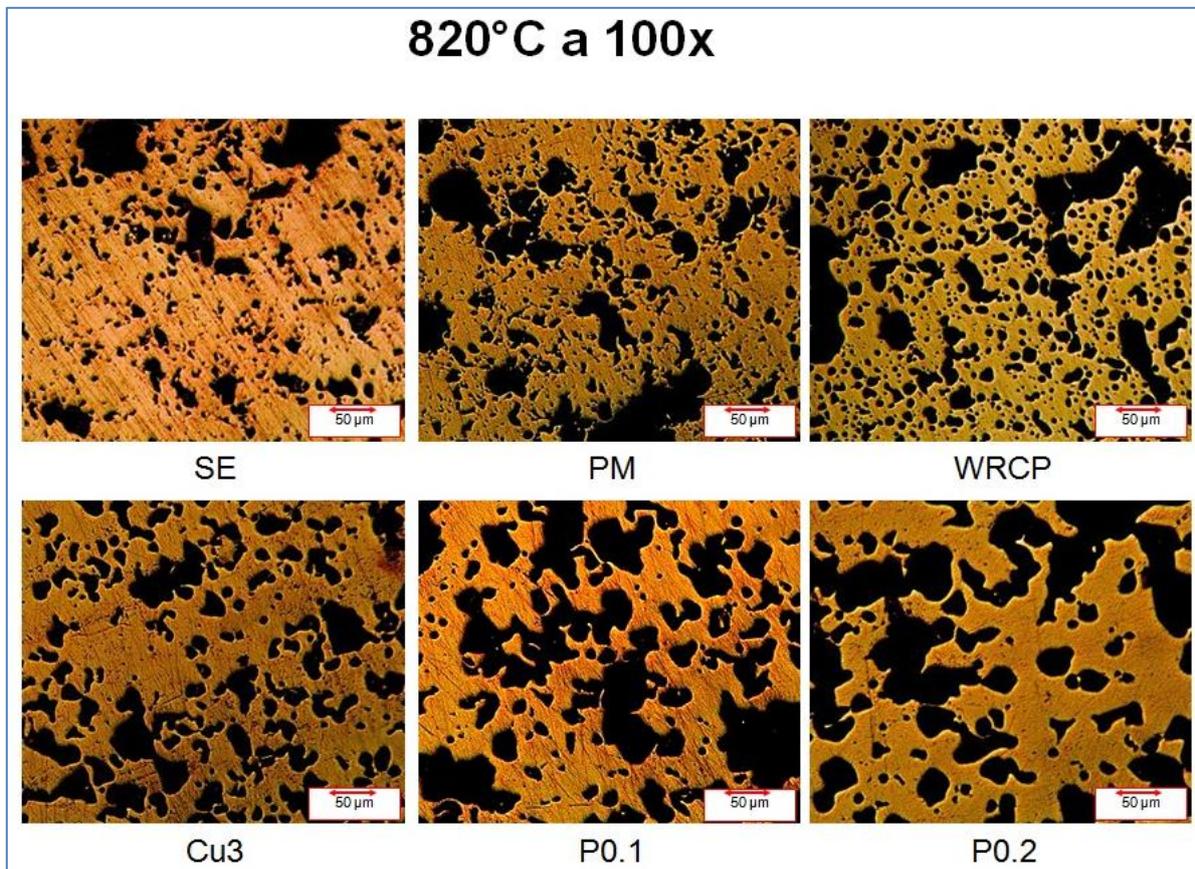


Figura 92

Da queste due figure ( 91 - 92 ) si nota chiaramente che, con l'aumentare della temperatura a parità di tempo nella zona calda, si ha, in media, una riduzione della porosità del sinterizzato. Ci si aspettava questo fatto perché, di solito, all'aumentare della temperatura il campione presenta un maggior ritiro e risulta perciò più sinterizzato.

Però, specialmente nelle micrografie di figura 92, si notano delle grosse porosità che, molto probabilmente, sono dovute a delle rotture che il campione ha subito durante la prova di resistenza meccanica. Perciò, queste grosse porosità, non si devono considerare specialmente per i 2 campioni con il fosforo che, durante la suddetta prova, si sono schiacciati completamente.

Da questa analisi micrografica non si può dire nient'altro perché, per poter esprimere risultati più approfonditi, sarebbero stati necessari innanzitutto dei campioni solamente sinterizzati e, per valutare anche la struttura del bronzo, si sarebbe dovuto fare un attacco acido.



# Conclusioni

L'obiettivo di questa campagna sperimentale è stato quello di valutare alcuni tra i parametri più importanti per la messa a punto di premix per la produzione di bronzo 90/10.

Alla fine di perseguire questo obiettivo si sono considerati, nello svolgimento dell'attività di tirocinio, i seguenti parametri:

- Polveri di rame
- Polveri di Stagno
- Concentrazione del lubrificante
- Additivi
- Macinazione

La valutazione di questi parametri non è stata simultanea perché altrimenti si sarebbero avuti in gioco troppi parametri di difficile interpretazione.

Inizialmente nello svolgimento del tirocinio ci si è soffermati, con il primo esperimento, a valutare le proprietà delle varie tipologie di polveri di rame e di stagno in funzione dei parametri di sinterizzazione. Con questa prova si è riusciti anche a creare un programma per la previsione delle proprietà finali delle premix sinterizzate.

Solo dopo avere fatto questo primo studio si è potuto valutare, con il secondo esperimento, l'influenza del lubrificante sulle proprietà finali del sinterizzato.

Con il terzo esperimento si è potuto valutare le proprietà dei due additivi mentre, con la quarta esperienza, si è valutata l'influenza della macinazione sulla polvere base della premix.

Con queste sperimentazioni si sono compresi, almeno in parte, gli effetti principali di questi cinque parametri sulle proprietà finali del prodotto che si possono riassumere brevemente qui sotto:

Ogni *tipologia di rame* presenta proprietà diverse dipendenti sia dal processo di produzione sia dalla composizione della polvere e che hanno effetti diversi in base al ciclo di sinterizzazione scelto.

Le *tipologie di stagno*, analizzate in questa sede, presentavano solo una diversa granulometria e, come ci si aspettava dalla "letteratura", si è trovato che le premix con lo stagno più fine riescono a raggiungere una miglior sinterizzazione.

Il *lubrificante* facilita la preparazione del verde ma, con un aumento della sua concentrazione, può portare ad una più difficile sinterizzazione del prodotto perché, come si spiegato nel capitolo 4.2, riduce la resistenza meccanica del sinterizzato.

Sugli *additivi* studiati si può dire che entrambi incrementano le proprietà meccaniche del sinterizzato. L'uso degli additivi nelle premix risulta essere il metodo più usato per innalzare le proprietà meccaniche del sinterizzato.

La *macinazione* è un sistema che permette di incrementare la densità apparente della polvere ma essa influisce anche sulle proprietà finali del sinterizzato perché varia il contenuto di fino e la superficie specifica della polvere: parametri che influiscono sulla sinterizzazione.

In conclusione si può dire che il lavoro, svolto durante tutto tirocinio presso la Pometon S.p.A. , ha permesso di approfondire argomenti sulla metallurgia delle polveri poco sviluppati durante la carriera universitaria ed inoltre ha permesso all'azienda di conoscere meglio i comportamenti delle proprietà studiate sulle premix. Infine si è anche capito che, sia il processo produttivo subito dalla polvere sia la composizione della polvere stessa, oltre ad influire sulle proprietà finali del sinterizzato, influiscono anche sui parametri di sinterizzazione. E perciò, per ogni premix, bisogna riuscire a valutare i parametri più adatti per la sua sinterizzazione.

### **Possibile sviluppo futuro:**

Il possibile sviluppo futuro dovrebbe riguardare il programma Excel che, al momento, permette solo la previsione delle proprietà finali dei sinterizzati derivanti dalle premix a base di una sola tipologia di rame. Per poter migliorare questo programma si dovrebbe ampliare il suo database. Per far questo bisognerebbe studiare principalmente le interazioni tra le varie tipologie di rame all'interno della stessa premix e, secondariamente, le interazioni tra il lubrificante e le tipologie di rame.

# Bibliografia

- [1] *Metal Powders*, Norddeutsche Affinerie Industries, Princeton, 1986
- [2] *Rivista Progettare*, novembre 2007
- [3] <http://www.ing.unitn.it/~colombo> (ultimo accesso: 21/02/2012)
- [4] <http://www.alfatest.net> (ultimo accesso: 21/02/2012)
- [5] <http://www.idrolab.ise.cnr.it> (ultimo accesso: 21/02/2012)
- [6] Norma ISO 4492, Metallic powders, excluding powders for hardmetals - Determination of dimensional changes associated with compacting and sintering, 1985
- [7] Norma ISO 4490, Metallic Powders – Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall Flowmeter), 2008
- [8] Norma ISO 4497, Metallic powders – Determination of particle size by dry sieving, 1983
- [9] Norma ISO 3923-1, Metallic powders – Determination of apparent density, 2008
- [10] Norma ISO 2739, Sintered metal bushings – Determination of radial crushing strength, 2012
- [11] Norma ISO 13321, Particle size analysis – Photon correlation spectroscopy, 1996