



Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di Laurea Triennale in
Ingegneria Meccanica e Meccatronica

MATERIALI COMPOSITI A MATRICE METALLICA PER IL SETTORE AERONAUTICO: STATO DELL'ARTE

STATE OF THE ART OF METAL MATRIX COMPOSITES FOR THE AERONAUTICAL INDUSTRY

RELATORE: Ing. Biassetto Lisa

LAUREANDO: Zonzini Mirko

MATRICOLA: 1046037

Anno Accademico 2015/16

INDICE

INDICE	i
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1	3
Materiali compositi a matrice metallica	3
1.1.Introduzione.....	3
1.2.Rinforzo	5
1.2.1.Particelle	6
1.2.2.Fibre continue	7
1.2.3.Fibre corte e whiskers	10
1.3.Proprietà	11
1.3.1.Resistenza e rigidezza	12
1.3.2.Proprietà ad alta temperatura e creep	13
1.3.3.Resistenza a fatica.....	14
1.3.4.Proprietà tribologiche	15
1.3.5.Proprietà fisiche	17
1.3.6.Interfaccia	18
CAPITOLO 2	21
Processi produttivi per MMCs.....	21
2.1.Introduzione.....	21
2.2.Processi ex situ allo stato solido	21
2.2.1.Diffusion bonding (foil-fiber consolidation process)	21
2.2.2.Powder metallurgy.....	22
2.2.3.High-energy-high-rate processes.....	24
2.3.Processi ex situ allo stato liquido	24
2.3.1.Processi per infiltrazione.....	25
2.3.2.Processi per dispersione	27

2.3.3.Processi per <i>spraying</i>	29
2.4.Processi in situ.....	31
2.4.1.Processi con reazioni solido-liquido	31
2.4.2.Processi con reazioni solido-solido, liquido-liquido e gas-liquido.....	35
CAPITOLO 3.....	37
Matrici metalliche nel settore aeronautico.....	37
3.1.Alluminio	37
3.1.1.Processi.....	38
3.1.2.Interfaccia e coating.....	43
3.1.3.Proprietà.....	46
3.2.Magnesio.....	51
3.2.1.Processi.....	52
3.2.2.Rinforzo	55
3.2.3.Matrice	55
3.2.4.Proprietà.....	56
3.3.Titanio.....	58
3.3.1.Processi.....	59
3.3.2.Rinforzi e matrici	60
3.3.3.Proprietà.....	61
3.4.Altre matrici.....	65
3.4.1.Acciaio	65
3.4.2.Rame.....	66
CAPITOLO 4.....	69
Applicazioni aeronautiche dei MMCs.....	69
CONCLUSIONI	73
BIBLIOGRAFIA	75

INTRODUZIONE

L'industria aerospaziale è sempre stata tradizionalmente un fautore per l'introduzione e lo sviluppo di nuovi materiali e tecnologie di produzione. Le motivazioni trainanti questo sviluppo sono principalmente: la riduzione del peso, il miglioramento delle prestazioni per applicazioni specifiche e la riduzione dei costi.

La riduzione del peso è uno dei principali fattori che hanno dato inizio allo sviluppo di materiali come leghe leggere e compositi. L'alleggerimento di un aereo, velivolo spaziale o satellite ha un effetto diretto sulla quantità di combustibile bruciato, basti pensare che risparmiando un chilogrammo su un aereo di medie dimensioni come l'Airbus A320 è possibile ridurre di circa 300 kg il consumo di carburante in un anno, denotando quindi gli enormi benefici economici ed ecologici associati al cosiddetto *lightweight design*.

Per questi motivi, anche se i criteri di scelta dei materiali sono diversi per ogni applicazione, la loro classificazione viene fatta generalmente sulla base delle proprietà specifiche, cioè in relazione alla densità, ed è quindi facile capire perché leghe leggere di alluminio e titanio sono ampiamente utilizzate come materiali nel settore aerospaziale. In linea generale però, le proprietà di questi materiali metallici possono essere adattate in modo limitato all'applicazione specifica del componente, andando ad agire sulla composizione chimica o manipolando i processi produttivi. Osservando la natura, gli scienziati sono riusciti ad elaborare un diverso approccio: la combinazione delle proprietà di diversi materiali all'interno di uno unico, detto materiale composito. Il concetto chiave è quello di accoppiamento di materiali diversi, con caratteristiche significativamente distanti, in modo tale che lavorino in sinergia e portino a nuovi materiali con profili di proprietà unici, non ottenibili in altro modo. Lo sviluppo di questi moderni materiali sta diventando sempre più importante all'interno dell'industria, in primo luogo quella aeronautica.

In questo elaborato ci si concentra su una sottofamiglia di materiali compositi, i compositi a matrice metallica (MMCs) ed in particolare l'intento è quello di riportare e descrivere i processi produttivi, le caratteristiche e le proprietà di quelli principalmente utilizzati nell'industria aeronautica. Il primo capitolo rappresenta una panoramica generale sui MMCs; questi sono classificati sulla base dei rinforzi utilizzati e ne vengono esaminate le proprietà fondamentali, quali resistenza, rigidità, creep, fatica e ad usura, sia a temperatura ambiente che a quelle massime di utilizzo. Nel secondo capitolo sono invece analizzate le tecnologie produttive generali dei MMCs; queste possono essere classificati in due tipologie, tecniche *ex situ*, in cui il rinforzo viene aggiunto direttamente dall'esterno, e tecniche *in situ*, in cui la formazione del

rinforzo avviene in seno al processo. Nel terzo capitolo sono analizzati caso per caso i MMCs a seconda della matrice utilizzata, in particolare sono ampiamente esaminate quelle in lega leggera di alluminio, magnesio e titanio; per ognuna di queste matrici sono riportati i processi produttivi specifici, le particolarità e le proprietà dei compositi risultanti. Infine nell'ultimo capitolo vengono descritte le principali applicazioni nel settore aeronautico.

CAPITOLO 1

Materiali compositi a matrice metallica

1.1.Introduzione

Nello scenario odierno l'obiettivo principale per la scienza dei materiali è lo sviluppo di nuovi prodotti caratterizzati da elevata resistenza specifica. Per farne fronte si è ricorso alla filosofia produttiva dei materiali compositi, costituiti da una combinazione di più materiali che agiscono in modo sinergico sulle proprietà finali. In particolare, esiste una categoria di materiali compositi, i compositi a matrice metallica (MMC), che sfruttano le caratteristiche di materiali già ampiamente impiegati in ambito industriale e le incrementano notevolmente attraverso l'introduzione di una fase di rinforzo.

Diverse sono le ragioni per ricorrere al rinforzo di materiali metallici, ma per riassumere è possibile dire che il miglioramento delle proprietà specifiche offre la possibilità di estendere l'area di applicazione, andando a sostituire i materiali più comuni e ottimizzando le proprietà finali del componente.

I MMCs possono essere raggruppati in diversi modi. La classificazione più generale li distingue in base al tipo e al contributo della componente di rinforzo che può essere presente come particelle o fibre; quest'ultimo caso può essere ulteriormente suddiviso tra fibre continue, discontinue, *whiskers* o particelle (Fig. 1.1)

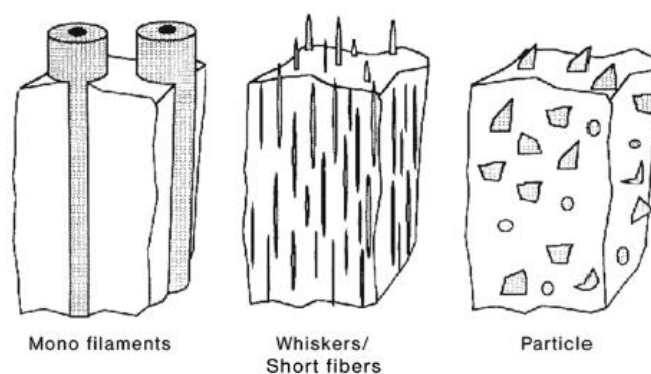


Fig. 1.1 Rappresentazione schematica delle tre forme più comuni di MMCs

Una vasta gamma di materiali compositi a matrice metallica sono attualmente utilizzati e studiati; questa grande varietà è dovuta all'elevato numero di interventi che è possibile fare alle matrici metalliche e ai rinforzi, oltre che alla quasi infinita possibilità di combinazioni tra dimensioni del rinforzo, morfologia e distribuzione.

- materiale: è fondamentale lo sviluppo di nuove fibre di rinforzo più economiche, e allo stesso modo anche l'ottimizzazione di quelle già esistenti;
- *coating*: importante risulta essere anche il miglioramento dell'interazione rinforzo/matrice; nel caso in cui si sviluppino deleterie reazioni chimiche tra matrice e rinforzo, soprattutto alle alte temperature, queste possono essere bloccate grazie a trattamenti di rivestimento.

1.2.Rinforzo

La domanda e la disponibilità di rinforzi per materiali compositi a matrice metallica è molto ampia e la loro selezione dipende dalla matrice in cui devono essere inseriti, dalla metodologia di produzione del MMC e dall'applicazione specifica (temperatura di esercizio, corrosione, carichi, etc.). In generale le proprietà richieste sono:

- bassa densità;
- compatibilità meccanica con la matrice (coefficiente di espansione termica);
- compatibilità chimica con la matrice (interfaccia e corrosione);
- stabilità termica;
- elevata rigidità (modulo di Young);
- elevata resistenza meccanica;
- efficienza economica.

Queste possono essere soddisfatte esclusivamente utilizzando materiali inorganici e non metallici. La facilità di reazione con la matrice e l'elevata densità delle fibre metalliche porterebbero più problemi che vantaggi in campo strutturale, per cui MMC rinforzati con fibre metalliche sono confinati a contatti elettrici e superconduttori, mentre le fibre organiche presentano notevoli svantaggi, quali una bassa rigidità, problemi di produzione, scarse stabilità termica e compatibilità con la matrice.

Rinforzo	Saffil (Al_2O_3)	SiC particle	Al_2O_3 particle
Struttura cristallina	$\delta-Al_2O_3$	esagonale	esagonale
Densità [g/cm^3]	3.3	3.2	3.9
Diametro medio [μm]	3	variabile	variabile
Durezza Mohs	7.0	9.7	9.0
Modulo di Young [GPa]	300	200-300	380

Tabella 1.1 Esempio proprietà di tipici rinforzi per MMCs

La produzione e il tipo di applicazione dei vari rinforzi dipendono soprattutto dalla tecnica di fabbricazione del composito. Tre esempi indicativi di rinforzo molto usati sono rappresentati in Tabella 1.1.

Il gruppo che offre le migliori condizioni per raggiungere gli obiettivi di sviluppo è senz'altro quello dei MMCs con rinforzo discontinuo: l'incremento delle proprietà è molto più blando rispetto all'utilizzo di rinforzi continui (Fig. 1.3), ma le metodologie di fabbricazione e i componenti del rinforzo, siano essi fibre corte, *whiskers* o particelle, sono ottenibili a costi molto più ragionevoli (Tab. 1.2) ed è possibile la loro produzione in massa. Inoltre la relativamente alta isotropia delle proprietà e la possibilità di produzione tramite deformazione plastica ed asportazione di materiale, tecniche ormai ampiamente sviluppate, risultano essere ulteriori vantaggi di grande rilevanza.

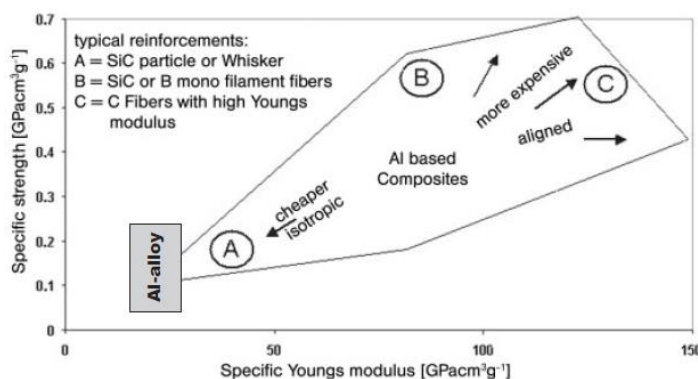


Figura 1.3 Confronto modulo di Young-resistenza meccanica di compositi a base di Al con diversi rinforzi

Rinforzo	Prezzo [€/kg]
Particelle di SiC	6
Whiskers di SiC	180
Fibre di Al ₂ O ₃ (FP)	400
Fibre di boro	500
Fibre di grafite (P-100)	1900

Tabella 1.2 Esempio di costi per diversi rinforzi per MMCs

1.2.1. Particelle

Per il rinforzo particellare di materiali metallici vengono utilizzati materiali molto duri, quali ossidi, carburi, nitruri e boruri; una panoramica generale è visibile in Tabella 1.3.

Matrice metallica	Carburi	Nitruri	Boruri	Ossidi
boro	B ₄ C	BN	-	-
tantallio	TaC	-	-	-
zirconio	ZrC	ZrN	ZrB ₂	ZrO ₂
afnio	HfC	HfN	-	HfO ₂
alluminio	-	AlN	-	Al ₂ O ₃
silicio	SiC	Si ₃ N ₄	-	-
titanio	TiC	TiN	TiB ₂	-
cromo	CrC	CrN	CrB	Cr ₂ O ₃
molibdeno	Mo _x C	Mo _x N	Mo _x B	-
tungsteno	W _x C	W _x N	W _x B	-
torio	-	-	-	ThO ₂

Tabella 1.3 Materiali ceramici potenzialmente utilizzabili come rinforzo particellare per MMCs

Quelli che finora si sono dimostrati tecnicamente ed economicamente interessanti, e quindi quelli più utilizzati, sono però solamente: carburi di silicio, boro e titanio, ossidi di alluminio, boruri di titanio e nitruri di boro e alluminio. Le proprietà di questi sono rappresentate in Tabella 1.4.

La produzione di questi materiali generalmente passa attraverso processi endotermici:

- SiC: un mix di sabbia di quarzo (SiO₂) e COKE (C) vengono fatti reagire in un forno a circa 2000°C;
- BN: prodotto per sintesi dei suoi costituenti elementari ad alta temperatura;
- B₄C: prodotto riscaldando ossidi di boro con carbon fossile a 2500°C;
- Al₂O₃: ricavato dalla bauxite attraverso il processo Bayer e poi fuso e purificato in un forno ad arco elettrico;
- AlN: sintetizzato a partire dai suoi costituenti elementari a 1600°C e 100 bar.

Materiale	SiC	Al ₂ O ₃	AlN	B ₄ C	TiB ₂	TiC	BN
Tipo di cristallo	esagonale	esagonale	esagonale	romboidale	esagonale	cubica	esagonale
T di fusione [°C]	2300	2050	2300	2450	2900	3140	3000
Modulo di Young [GPa]	480	410	350	450	370	320	90
Densità [g/cm ³]	3,21	3.9	3.25	2.52	4.5	4.93	2.25
Conducibilità termica [W/m K]	59	25	10	29	27	29	25
Durezza Mohs	9.7	6.5	-	9.5	-	-	1.0-2.0
CTE [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	4.7-5.0	8.3	6.0	5.0-6.0	7.4	7.4	3.8

Tabella 1.4 Proprietà dei rinforzi particellari usati per i MMCs

La geometria delle particelle può essere molto varia, è possibile produrre sfere, aghi, o piastre, ma a causa dei processi produttivi nella maggioranza dei casi si hanno forme irregolari, con punte e spigoli taglienti.

1.2.2. Fibre continue

L'applicazione di sottili fibre ceramiche per il rinforzo di materiali metallici è legata principalmente alla loro alta resistenza; questa può essere spiegata attraverso il cosiddetto "paradosso delle fibre":

I materiali fibrosi hanno una resistenza considerevolmente elevata; più sottili sono le fibre, maggiore è la resistenza. La ragione di questo fenomeno è data dal contributo dei difetti, che sono responsabili in maniera significativa della riduzione della resistenza.

La presenza di difetti può essere facilmente correlata alle dimensioni della fibra; ipotizzando una fibra con forma cilindrica si ha che la resistenza meccanica è inversamente proporzionale al quadrato del diametro della stessa. Da qui nasce quindi l'uso di fibre molto sottili.

Le potenzialità dell'uso di fibre lunghe (continue) per il rinforzo dei metalli sono molteplici; la classificazione di queste le distingue in monofilamenti (fibra singola con $d=100-150 \mu\text{m}$) e multifilamenti (trefoli con 500-1000 singole fibre con $d=6-20 \mu\text{m}$). La composizione chimica, il processo produttivo e le forme di consegna offrono un'ampia gamma di proprietà; in Figura 1.4 è possibile osservare le proprietà specifiche di diversi gruppi di fibre.

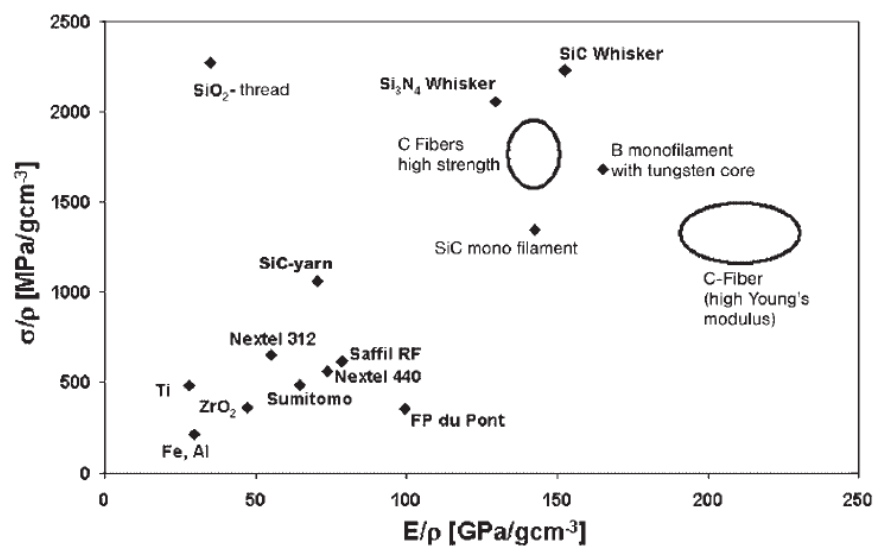


Figura 1.4 Rigidezza e resistenza specifiche di diverse tipologie di rinforzi

Monofilamenti

La produzione di fibre come monofilamenti viene generalmente effettuata tramite *chemical vapor deposition* (CVD), e la quasi totalità delle applicazioni prevede l'uso di SiC. Anche fibre di boro possono essere utilizzate, grazie alla bassa densità ed elevata resistenza, ma il loro costo elevato restringe il campo di impiego a settori di nicchia.

I monofilamenti sono caratterizzati da elevate resistenze e rigidezze, con densità che si aggirano intorno ai 3 g/cm^3 . Profili di proprietà tipici dei prodotti attualmente in commercio sono presentati in Tabella 1.5.

Prodotto	Sezione	Diametro [μm]	UTS [MPa]	Modulo di Young [GPa]	Densità [g/cm^3]	CTE [10^{-6}K^{-1}]
SCS-6™	circolare	140	3450	380	3.0	4.1
SCS-9™	circolare	78	3450	307	2.8	4.3
SCS-Ultra™	circolare	140	5865	415	3.0	4.1

Tabella 1.5 Proprietà di tre fibre in SiC. Produttore: Specialty Materials Inc.

Multifilamenti

I multifilamenti di fibre consistono in agglomerati di molteplici fibre: generalmente si hanno trefoli di 500, 1000, 2000 o 3000 filamenti, con i singoli diametri inferiori ai 20 μm . Allo stato attuale i materiali più utilizzati sono sicuramente il carbonio C, il carburo di silicio SiC e l'allumina Al_2O_3 (a cui solitamente vengono addizionate quantità variabili di SiO_2 e B_2O_3). Oltre alle classiche proprietà che tutti questi materiali possiedono, quali elevata rigidità e resistenza meccanica, bassa densità, basso CTE, buoni coefficienti di conducibilità termica ed elettrica e costi ragionevoli, ogni categoria ha i propri vantaggi che ne giustificano la presenza sul mercato rispetto ad altri materiali:

- fibre di C: elevata stabilità anche in percentuali molto elevate all'interno della matrice metallica, ampia gamma di proprietà ed elevata disponibilità;

	Tipologia	Composizione [%]	Densità [g/cm^3]	Diametro fibra [μm]	Modulo di Young	UTS [MPa]	CTE [10^{-6}K^{-1}]
fibre di C (PAN)	standard	C 95%	1.6-2.2	6-8	288	380	0.4
	low modulus	C 95%	1.6-2.2	6-8	220-241	3450-4830	0.4
	medium modulus	C 95%	1.6-2.2	5-6	290-297	3450-6200	0.55
	high modulus	C > 99%	1.6-2.2	5-8	345-448	3450-5520	0.75
fibre di C (pece)	low modulus	C > 97%	1.6-2.2	11	170-241	1380-3100	-
	high modulus	C > 99%	1.6-2.2	11	380-620	1900-2750	0.9
	ultrahigh modulus	C > 99%	1.6-2.2	10	690-965	2410	1.6
fibre di Al_2O_3	3M - Nextel 312	62 Al_2O_3 24 SiO_2 14 B_2O_3 70 Al_2O_3	2.7	10-12	150	1700	3.0
	3M - Nextel 440	28 SiO_2 2 B_2O_3	3.05	10-12	190	2000	5.3
	3M - Nextel 610	>99 Al_2O_3	3.9	12	373	3100	7.9
	3M - Nextel 650	89 Al_2O_3 10 ZrO2 1 Y2O3	4.1	11	358	2500	8.0
	3M - Nextel 720	Al_2O_3	3.4	12	260	2100	6.0
	fibre di SiC	Nippon Carbon - Nicalon NL200	56.5 Si 31.2 C 12.3 O	2.55	15	196	2740
Ube Ind. - Tyranno LoxE		54.8 Si 37.5 C 1.9 Ti 5.8 O	2.52	8.5	186-195	3140-3400	-

Tabella 1.6 Proprietà di fibre usate commercialmente come multifilamenti

- Al₂O₃: vasta possibilità di applicazione, facilità di lavorazione, buona resistenza chimica, stabilità alle alte temperature e miglior isotropia di proprietà rispetto alle fibre di C;
- SiC: stabilità termica elevata in atmosfera controllata e buona in aria, ottima resistenza chimica e alla corrosione e alta bagnabilità in molte matrici metalliche.

La Tabella 1.6 presenta un quadro generale che rappresenta le proprietà delle più caratteristiche fibre attualmente in commercio come multifilamenti.

1.2.3. Fibre corte e whiskers

Fibre corte e *whiskers* rappresentano uno speciale tipo di rinforzo che conferisce miglioramenti intermedi tra quelli portati dalle fibre continue e dalle particelle.

Nel mercato attuale fibre corte in SiC non esistono, ma questo gruppo è composto esclusivamente da ossidi. Una panoramica generale su alcune caratteristiche fibre attualmente in uso è visibile in Tabella 1.7.

	Nome	Composizione [%]	Densità [g/cm ³]	Diametro fibra [μm]	Modulo di Young [GPa]	UTS [MPa]
fibre corte	Saffil RF	δ-Al ₂ O ₃	3.3	1-5	300	2000
	Unifrax - Fiberfrax HP	50 Al ₂ O ₃ 50 SiO ₂	2.73	1.5-2.5	105	1000
	Unifrax - Fiberfrax Mul.	75 Al ₂ O ₃ 25 SiO ₂	3.0	1.5-2.5	150	850
	Thermal Cer. - Kaowool	45 Al ₂ O ₃ 55 SiO ₂	2.5	2.5	80-120	1200
	Tateho Silicon - SCW#1	β-SiC	3.18	0.5-1.5	481	2600
whiskers	Otsula Chem. - Tismo	K ₂ O x 6 TiO ₂	3.2	0.2-0.5	280	7000
	Shikoku Chem. - Alborex	9 Al ₂ O ₃ x B ₂ O ₃	3.0	0.5-1.0	400	8000

Tabella 1.7 Proprietà di fibre utilizzate commercialmente come fibre corte e whiskers

I *whiskers* sono cristalli singoli con diametri intorno a 1 μm, una bassissima densità di difetti ed un elevato rapporto dimensionale (lunghezza/diametro). Tra tutti i possibili materiali si è visto che SiC e Si₃N₄ risultano particolarmente adatti per il rinforzo di materiali metallici, grazie all'elevata bagnabilità che presentano all'interno delle matrici, l'ottimo profilo di proprietà, l'alta stabilità e i bassi costi di produzione.

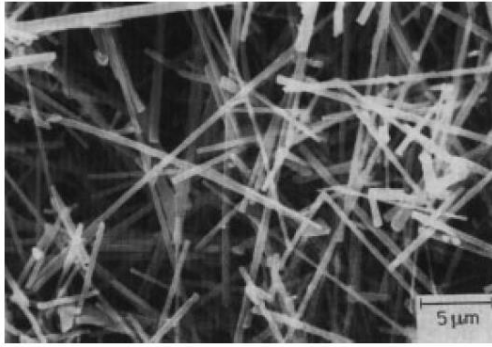


Figura 1.5 Microscopia SEM di un whisker in SiC in

Le recenti ricerche hanno portato allo sviluppo anche di *whiskers* in titanato di potassio e borato di alluminio. In Tabella 1.8 sono rappresentate le proprietà generali dei classici materiali utilizzati come *whiskers*, mentre in Figura 1.5 è visibile una microscopia SEM di *whiskers* in SiC.

Negli ultimi tempi la reputazione dei *whiskers* è stata messa in dubbio. La ragione di questo è data

principalmente dalla loro geometria, che è naturalmente l'origine delle loro ottime proprietà, ma è anche responsabile di un alto potenziale di rischio. Essendo molto leggeri e sottili sono facilmente respirabili e non sono degradabili, a causa della loro alta stabilità. Essi, al pari delle fibre di amianto, sono molto pericolosi per la salute e sono considerati cancerogeni, quindi la loro produzione deve seguire rigide norme di sicurezza.

Un ulteriore svantaggio è dato dalla tendenza dei *whiskers* ad orientarsi secondo direzioni preferenziali quando il materiale è sottoposto ad alcuni processi, come laminazione ed estrusione, portando a proprietà anisotrope che non sempre sono desiderate.

1.3. Proprietà

Osservando le caratteristiche dei vari MMCs attualmente in commercio è possibile notare grandi differenze di proprietà anche per materiali con la stessa composizione. Questo è in parte dovuto al fatto che non esistono ancora degli standard industriali per i compositi a matrice metallica, ma generalmente sono ottenuti con processi proprietari, che quindi differiscono molto l'uno dall'altro. Il problema è ulteriormente aggravato dal fatto che molti rinforzi e MMCs sono ancora in fase di sviluppo e sono quindi continuamente perfezionati.

Alcune proprietà dei MMCs sono difficili da misurare rispetto ai semplici metalli. I classici test e metodi analitici di meccanica della frattura per i metalli sono basati sull'ipotesi che le modalità di propagazione delle cricche siano simili tra loro; i.e., una cricca si allunga senza subire variazioni di forma. Tuttavia, i materiali compositi non sono omogenei e presentano uno schema di danneggiamento interno più complicato. Per tale motivo è discutibile l'applicazione della meccanica della frattura ai MMCs, specialmente per quelli rinforzati con fibre.

1.3.1. Resistenza e rigidezza

In Tabella 1.8 sono presentate le più importanti proprietà meccaniche dei materiali strutturali, resistenza e rigidezza, e questi sono suddivisi in modo tale da poter confrontare le diverse famiglie. Per i metalli e i MMCs si è preso come riferimento l'alluminio, che è quello maggiormente utilizzato.

Famiglia	Materiale	Densità [g/cm ³]	Resistenza [MPa]		Rigidezza [MPa]		T massima di utilizzo
			assiale	trasversale	assiale	trasversale	
Metallo	Al 6061	2.5-2.8	290	290	70	70	180
MMC con particelle	Al6061/0-40%SiC _p	2.5-2.8	290-480	290-480	70-140	70-140	300
MMC con fibre	Al6061/10-50%SiC _f	2.5-3.2	620-1240	30-170	130-450	34-173	300
Compositi a matrice polimerica (PMC)	grafite/epoxy, grafite/poliimide, boro/poliimide, vetro5/epoxy	1.3-2.5	820-1680	11-56	61-224	3-12	260
Ceramico	ZrO ₂ , SiC, Si ₃ N ₄	2.7-5.8	140-3900	140-3900	97-400	97-400	1200-1600

Tabella 1.8 Confronto delle proprietà strutturali di diverse famiglie di materiali

Si nota facilmente come resistenza e rigidezza di un MMC a rinforzo particellare siano significativamente superiori a quelle della sola matrice metallica, mentre rispetto ad un PMC presenta rigidzze simili, resistenza assiale nettamente inferiore ma resistenza trasversale notevolmente maggiore, segno di una miglior isotropia delle proprietà dovuta all'omogeneità di distribuzione del rinforzo.

A differenza di MMCs particellari e metalli semplici, i MMCs con rinforzo fibroso (le fibre si intendono allineate in una singola direzione) possono presentare anisotropie notevoli, infatti la resistenza assiale può arrivare a valori di sei volte quella trasversale, che non presenta miglioramenti rispetto alla sola matrice. Le proprietà trasversali dei MMCs fibrosi comunque risultano nettamente superiori a quelle dei PMC, portando così un grande vantaggio nelle applicazioni strutturali in cui siano presenti anche sforzi trasversali. Questo è dovuto al fatto che la presenza di fibre allineate in una direzione non incide particolarmente nelle proprietà trasversali, quindi queste sono per la quasi totalità dipendenti dalla matrice, che nel caso di MMCs risulta ampiamente più performante di una polimerica.

Elevate proprietà meccaniche specifiche sono obbligatorie per applicazioni in cui i materiali sono sottoposti a grossi carichi e si necessita di risparmiare peso, come nel caso dei velivoli. I MMCs presentano caratteristiche specifiche migliorate rispetto alla sola matrice, sia nel caso di rinforzo particellare che fibroso, ma queste risultano ancora superate dai PMCs nella sola direzione assiale.

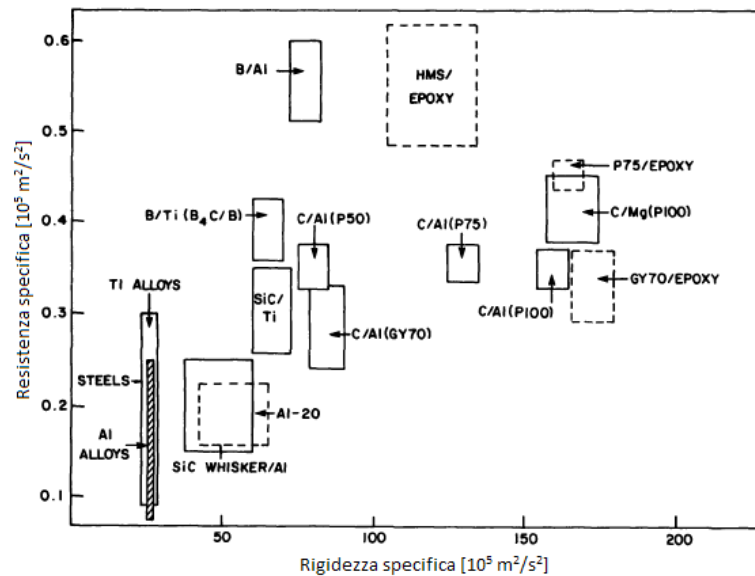


Figura 1.6 Proprietà specifiche di alcuni MMC confrontate con altri materiali

1.3.2. Proprietà ad alta temperatura e creep

I compositi a matrice metallica offrono resistenze e rigidzze alle alte temperature nettamente migliori rispetto alla sola matrice metallica e ai PMCs. Il rinforzo permette di estendere il range di temperature in cui possono essere utilizzati materiali leggeri, quali alluminio e magnesio, che avrebbero temperature limite molto basse. Al contempo però lo sviluppo di nuove resine con elevate capacità ad alta temperatura potrebbe erodere questo vantaggio.

Alcuni MMCs fibrorinforzati presentano un'interfaccia matrice-rinforzo reattiva alle alte temperature, inoltre la resistenza trasversale di queste risulta essere praticamente uguale a quella del semplice metallo; ad esempio, a 320°C la resistenza longitudinale di alluminio (Al 6061) rinforzato con fibre di B allineate è circa 1.1 GPa, neanche lontanamente paragonabile ai 0.07 GPa di una semplice lega 6061, ma quella trasversale è di circa 0.08 GPa, pari a quella della lega.

Per quanto riguarda invece la resistenza al creep, i MMCs particellari non sono particolarmente studiati. In generale le analisi dei MMCs con *whiskers* riportano elevati esponenti di sforzo ed energie di attivazione, comparabili con quelle di leghe rinforzate con ossidi (ODS) e per precipitazione, come superleghe di Ni o leghe Al-Li, dove le particelle disperse agiscono da ostacoli per il movimento delle dislocazioni. È possibile comunque dire che, in linea di massima, la resistenza al creep dei MMCs rinforzati con *whiskers* è quasi 100 volte maggiore di quelli particellari; un esempio è visibile in Figura 1.7 in cui la frazione di rinforzo particellare è addirittura maggiore. Questo risultato è attribuibile alle differenze nella capacità portante e nella resistenza dei due tipi di rinforzo. In ogni caso comunque la morfologia, lo stato

dell'interfaccia, la presenza di tensionamenti o micro danneggiamenti possono variare in modo significativo il comportamento a creep, rendendo impossibile individuare un comportamento generalizzabile.

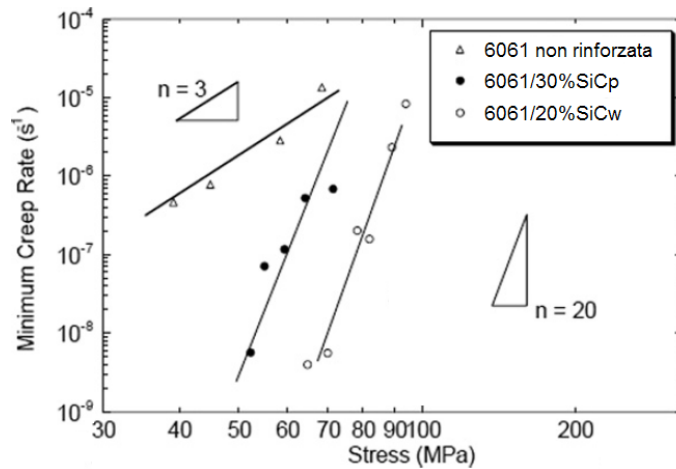


Figura 1.7 Confronto della velocità di creep in funzione dello sforzo applicato per una lega Al 6061 pura e rinforzata con SiC particellare e whisker

1.3.3. Resistenza a fatica

Per la meccanica della frattura, il carico effettivo presente in corrispondenza dell'apice di una cricca è influenzato in modo diretto dalla lunghezza della stessa a ed è caratterizzato da un fattore d'intensità dello sforzo K , che nel caso di carichi ciclici è possibile identificare in un range dipendente dagli sforzi σ massimo e minimo a cui è sottoposto il materiale:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = (\sigma_{max} - \sigma_{min}) \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$$

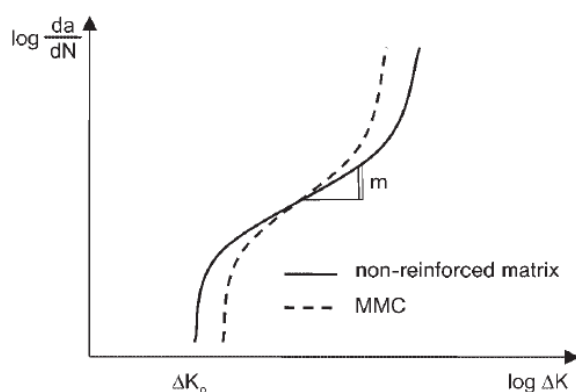


Figura 1.8 Andamento della velocità di propagazione di una cricca in funzione di ΔK per un metallo non rinforzato e un MMC

La velocità di propagazione della cricca da/dN , con N numero di cicli, ad un dato valore di sforzo è determinabile sperimentalmente. Il diagramma logaritmico visibile in Figura 1.8 mostra un esempio dell'andamento della velocità di propagazione della cricca in una matrice metallica, rinforzata e non, in funzione del fattore di intensità degli sforzi.

Per alti valori di ΔK si ha un forte incremento della velocità di propagazione rispetto al caso di metallo non rinforzato, in quanto anche il rinforzo arriva e rottura ed è molto più fragile della matrice; al contempo però si può notare che per un MMC è necessario un valore di intensità di carico maggiore affinché la cricca inizi a

propagarsi. Questo comportamento risulta tanto più marcato quanto più si aumenta il volume della frazione di rinforzo.

Secondo diversi studi MMCs rinforzati con fibre lunghe esibiscono proprietà a fatica ben superiori rispetto alle rispettive leghe metalliche. Questo non sorprende, considerando che la maggior parte dello sforzo è a carico delle fibre ceramiche ad elevato modulo ed è risaputo che i materiali ceramici presentano minori problematiche legate al fenomeno della fatica. La nucleazione delle cricche avviene infatti principalmente nella matrice.

I MMCs a rinforzo discontinuo, nonostante abbiano valori inferiori di resistenza alla frattura rispetto alle leghe metalliche, mostrano spesso migliori proprietà di resistenza a fatica e minori velocità di accrescimento delle cricche. Queste proprietà sembrano però essere molto sensibili a cambiamenti nella microstruttura. Test effettuati variando i parametri microstrutturali dei materiali infatti non sono riusciti a portare ad una conclusione che possa definire delle proprietà generali, soprattutto in considerazione del fatto che non si è ancora raggiunta la piena consapevolezza delle modalità di accrescimento delle cricche all'interno di questa tipologia di materiali.

Anche la forma delle particelle ha una notevole influenza e recenti analisi hanno portato a dire che l'utilizzo di *whiskers* potrebbe migliorare ulteriormente la resistenza a fatica, ma molto dipende dalla tecnologia usata per la produzione.

1.3.4. Proprietà tribologiche

Le proprietà tribologiche dei MMCs sono state ampiamente studiate da diversi ricercatori e in generale si può dire che siano migliori rispetto a quelle delle singole matrici non rinforzate. Diversi sono i fattori che possono influenzare la resistenza all'usura nei MMCs e si possono classificare in tre categorie:

- fattori intrinseci del materiale, come tipologia, dimensione, forma e quantità di rinforzo e tipologia e microstruttura della matrice;
- fattori meccanici, come carico normale e velocità di scorrimento;
- fattori fisici, come temperatura e condizioni ambientali.

L'incremento della frazione volumetrica del rinforzo ha un importante effetto migliorativo sulla resistenza all'usura. Questo è dovuto al

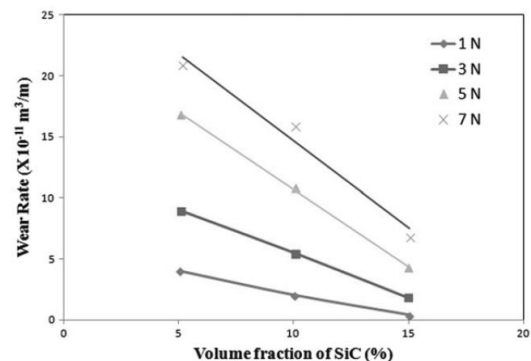


Figura 1.9 Effetto della frazione volumetrica di SiC sul tasso d'usura di un composito a base Al

miglioramento di altre proprietà meccaniche di resistenza e durezza e al fatto che la presenza di una seconda fase dura limita la deformazione plastica che può subire la matrice, andando così a ridurre l'usura adesiva del materiale. Nella Figura 1.9 è rappresentato il tasso di usura di un composito a base di Al rinforzato con SiC in funzione della frazione volumetrica di quest'ultimo a differenti carichi normali; si può facilmente notare come l'usura diminuisca linearmente con l'aumento di SiC.

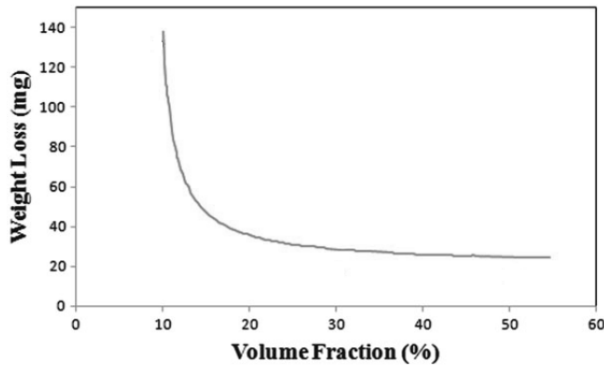


Figura 1.10 Usura in termini di peso del materiale perso di un composito a base Al in funzione della frazione di rinforzo SiC

È inoltre interessante notare che oltre una certa quantità di rinforzo, generalmente intorno al 20%, l'incremento delle proprietà tribologiche subisce un significativo rallentamento, come è visibile in Figura 1.10.

Nel caso di rinforzo particellare anche la dimensione delle particelle ha influenza sulle proprietà tribologiche. In particolare è possibile identificare una dimensione critica, che dipende dal sistema in esame; aumentando la dimensione delle particelle il tasso di usura inizialmente diminuisce, ma raggiunta la dimensione critica comincia a crescere in maniera proporzionale alla dimensione (Fig. 1.11).

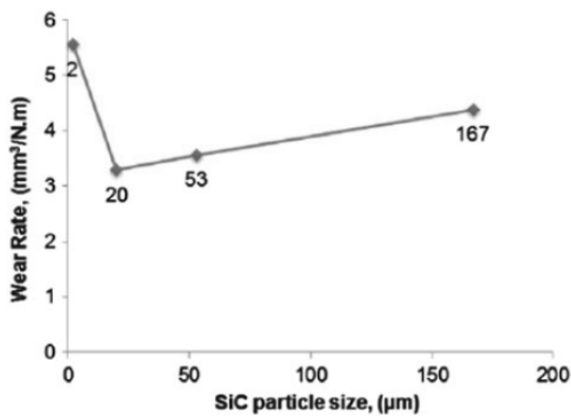


Figura 1.11 Effetto della dimensione delle particelle sul tasso di usura di un composito a base di Al

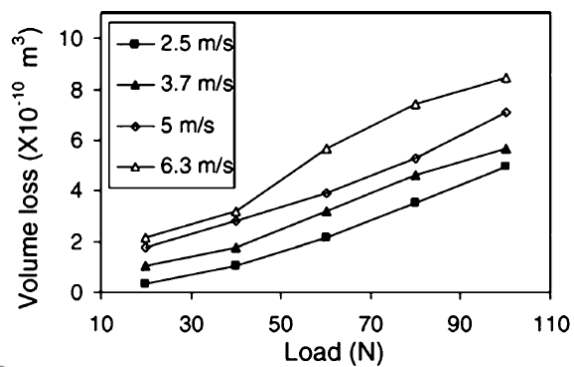


Figura 1.12 Usura in termini di volume del materiale perso di un MMC in funzione del carico normale e della velocità di scorrimento

L'effetto dei fattori meccanici può invece essere riassunto nel grafico in Figura 1.12, dove il tasso di usura è dato in funzione di carico normale e velocità di scorrimento.

In riferimento al primo parametro è possibile dire che esiste un carico normale critico al di sotto del quale l'usura è lieve e costante, mentre superato tale valore si può incorrere in forti peggioramenti; tale valore critico è legato in maniera inversamente proporzionale alla temperatura delle superfici di contatto. Per bassi carichi normali le proprietà tribologiche dei

MMCs sono comparabili con quelle delle matrici non rinforzate, mentre le migliori prestazioni dei primi sono visibili quando i carichi crescono ed entra in gioco il rinforzo, che va a sopportare buona parte dello sforzo (Fig. 1.13).

Allo stesso modo del carico normale, anche aumentando la velocità di scorrimento si ottiene una riduzione della resistenza all'usura con una variazione lineare, anche se molto dipende dalla matrice in esame.

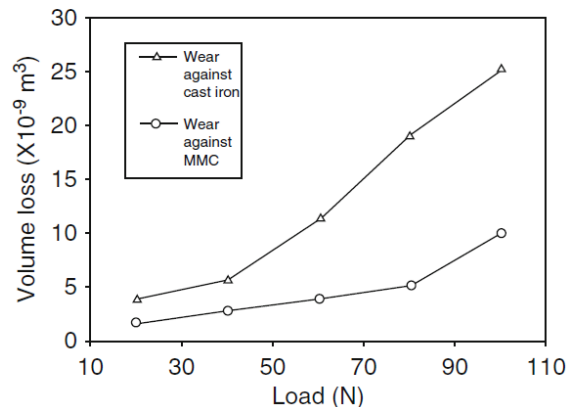


Figura 1.13 Confronto del tasso di usura tra MMC e metallo in funzione del carico normale

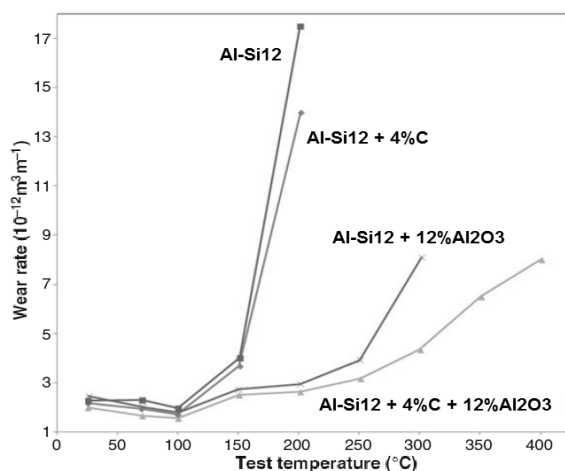


Figura 1.14 Tasso di usura in funzione della temperatura di alcuni MMCs a base di Al e della sola matrice non

L'ultimo parametro da tenere in considerazione è la temperatura. L'effetto di questa è visibile in maniera significativa oltre un certo valore della stessa, quando le proprietà meccaniche diminuiscono e di conseguenza anche la resistenza all'usura è molto penalizzata. Questa temperatura critica risulta maggiore per i MMCs rispetto alla singola lega metallica (Fig. 1.14), permettendo il loro impiego a temperature maggiori.

1.3.5. Proprietà fisiche

I materiali metallici presentano elevati coefficienti di dilatazione termica, che possono portare a problemi nel caso di componenti con tolleranze ristrette. Scegliendo un'appropriata composizione del rinforzo è possibile ridurre notevolmente tale coefficiente, come si può osservare in Figura 1.15.

Anche la conducibilità termica risulta inferiore, ma nonostante questo i MMCs rimangono dei buoni conduttori di calore. Quella elettrica invece, dipende molto dalla

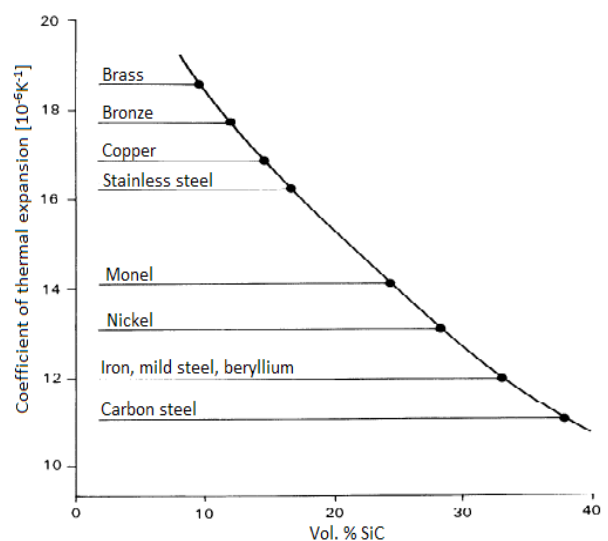


Figura 1.15 Confronto tra la dilatazione termica di AMC a diverso contenuto di SiC particellare e altre leghe metalliche

tipologia di matrice e di rinforzo: esistono MMCs con conducibilità elettriche scarsissime, come MMCs che vengono utilizzati come superconduttori e in generale in molte applicazioni elettroniche.

1.3.6. Interfaccia

La microstruttura e l'interfaccia matrice/rinforzo dei MMCs non possono essere studiate separatamente, ma sono mutuamente correlate. Le interazioni e reazioni chimiche tra matrice e rinforzo determinano le forze di adesione, e quindi modificano significativamente le proprietà del composito.

Nello studio di processi di produzione di MMCs allo stato liquido è stato provato che per massimizzare la forza di legame all'interfaccia nei MMC è necessario in primo luogo promuovere la bagnabilità. Si ha bagnabilità quando la forza legante dell'interfaccia supera la tensione superficiale del liquido. Una misura di bagnabilità può essere ottenuta misurando l'angolo di contatto ϑ tra solido e liquido, definito dall'equazione di Young:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos \vartheta + \gamma_{sl}$$

dove γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg} sono rispettivamente le energie all'interfaccia solido-liquido, solido-gas e liquido-gas. Non è facile ottenere una buona bagnabilità del metallo fuso data la sua elevata tensione superficiale, quindi per migliorare questo parametro si ricorre spesso all'applicazione di rivestimenti metallici alla fase ceramica. Per angoli di contatto piccoli si ha una un'elevata forza di adesione, mentre con angoli maggiori questa diminuisce.

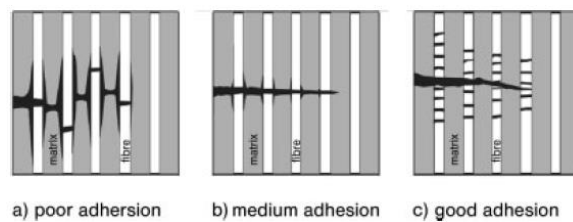
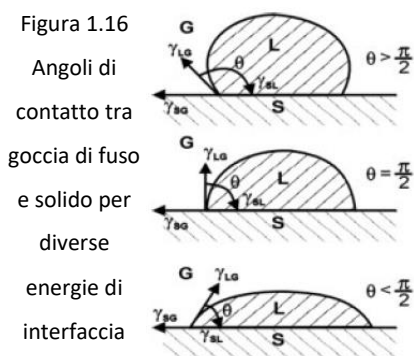


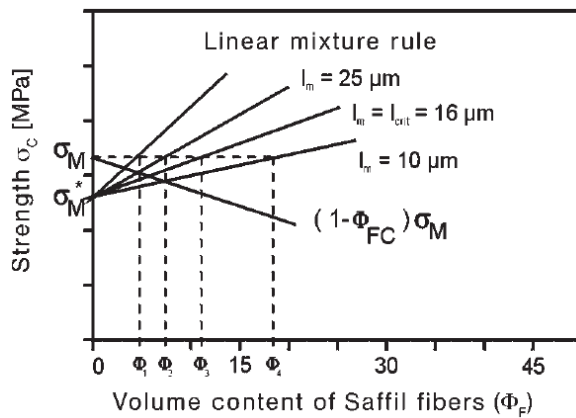
Figura 1.17 Rappresentazione schematica della propagazione di una cricca rispetto alla forza di adesione dell'interfaccia

Nel caso di legame debole (Fig. 1.17) la cricca si propaga lungo l'interfaccia, che viene esfoliata, cioè si ha un distacco delle fibre dalla matrice; si parla appunto di *pull out* delle fibre. Nel caso invece di adesione forte non nasce questo problema, la cricca si apre a causa della sollecitazione e la matrice si deforma, mentre lo sforzo è completamente a carico delle fibre. Se ulteriormente caricata la matrice continua a deformarsi nella zona della cricca, la fibra continua a sopportare lo sforzo fino al punto di rottura in cui si dividerà in frammenti più piccoli. Macroscopicamente ciò che si sviluppa è una frattura fragile senza *pull out* delle fibre.

La forza di adesione inoltre influenza in modo inversamente proporzionale la lunghezza critica delle fibre, ovvero la lunghezza minima affinché l'intera fibra sia soggetta al carico massimo; questa è ricavabile in maniera semplificata come

$$l_c = \frac{\sigma_F \cdot d_F}{2 \cdot \tau}$$

dove σ_F e d_F rappresenta carico di rottura e diametro delle fibre, mentre τ la tensione di taglio presente all'interfaccia matrice/rinforzo. Si può quindi comprendere perché sia necessario che la forza di adesione (e quindi la tensione di taglio) sia più alta possibile, in modo da ridurre al minimo la lunghezza critica.



Per fibre con lunghezza inferiore a quella critica non è possibile sfruttare a pieno la resistenza meccanica del rinforzo, come si può notare nell'esempio in Figura 1.18 di un sistema Mg/Al₂O₃. La figura rappresenta l'effetto di rinforzo delle fibre rispetto alla sola matrice metallica in funzione della loro frazione volumetrica e lunghezza.

Figura 1.18 Influenza di lunghezza e frazione volumetrica delle fibre sulla resistenza di una lega di Mg AZ91 rinforzata con fibre Saffil

CAPITOLO 2

Processi produttivi per MMCs

2.1.Introduzione

I processi produttivi impiegabili per la realizzazione di materiali compositi a matrice metallica sono diversi ed è possibile classificarli in due grandi famiglie: tecnologie *in situ* ed *ex situ*; nei primi la fase di rinforzo, sia essa fibrosa, particellare o come *whiskers*, viene generata nel corso del processo, sfruttando reazioni chimiche opportune, mentre nelle tecnologie *ex situ* la fase di rinforzo è già formata e viene inserita direttamente dall'esterno. È facile immaginare che le tecniche *in situ* risultano essere più delicate dal punto di vista della progettazione e realizzazione.

Le tecniche *ex situ* sono a loro volta suddivisibili in due categorie a seconda dello stato fisico in cui si trova il materiale, solido o liquido, ma spesso la distinzione non è così netta e si parla di materiali allo stato semi-solido.

2.2.Processi ex situ allo stato solido

In questa tipologia di processi la matrice viene impiegata sotto forma di polveri o fogli sottili, in modo da avere la maggior superficie di interfaccia possibile, e successivamente sono applicate pressione e temperatura elevate, favorendo i processi di diffusione in fase solida o sinterizzazione.

I processi allo stato solido sono usati generalmente quando si vogliono ottenere le migliori prestazioni meccaniche nei MMCs, in modo particolare in quelli a rinforzo discontinuo. Il motivo di questo è che in tali processi i problemi di segregazione e di formazione di prodotti di reazione fragili sono minimi, specialmente se comparati con i processi allo stato liquido.

2.2.1.Diffusion bonding (foil-fiber consolidation process)

Il processo di saldatura per diffusione viene utilizzato per accorpate strati di metallo e rinforzo per creare compositi mono- o multistrato. Il processo è rappresentato schematicamente in Figura 2.1, dove si vede come strati alternati di fibre, materiali classici sono SiC e B, sono separati da fogli metallici della matrice.

In seguito viene applicata una pressione normale alle superfici in modo che la matrice si insinui tra le fibre fino ad ottenere un contatto metallo-metallo, poi la diffusione tra le interfacce dei fogli completa il processo. Il tempo di compressione richiesto dipende dalla

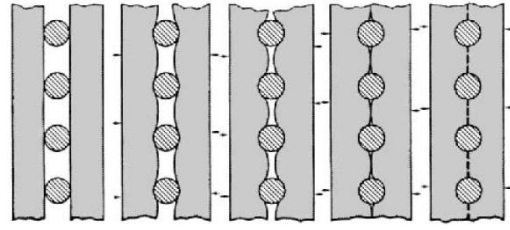


Figura 2.1 Rappresentazione schematica del processo di *diffusion bonding*

tensione di flusso della matrice, mentre l'entità della pressione stessa deve essere controllata in modo che non vada a rovinare le fibre. Allo stesso tempo però, permettere il flusso completo della matrice in tutti gli interstizi tra le fibre è estremamente difficile, e questo può essere agevolato utilizzando fogli con una microstruttura a grana fine e comprimendo ad una temperatura in cui la matrice sia più malleabile. L'applicazione della pressione può essere fatta sia applicando il vuoto in una pressa a caldo che tramite operazioni di pressatura isostatica a caldo (HIP). In entrambi i casi è poi necessario un degassamento.

Inoltre per favorire l'interdiffusione le superfici spesso vengono trattate chimicamente e le fibre sono rivestite mediante *plasma-spray* o *ion-plating* per migliorarne l'adesione interfacciale tra matrice e rinforzo. Per di più, reazioni all'interfaccia matrice-fibra durante il processo possono causare una degradazione delle forze di adesione e quindi poi delle proprietà del materiale. Perciò sono spesso utilizzate fibre a cui viene aggiunta una copertura (*coating*); rivestimenti di Ta e Nb, ad esempio, sono utilizzati in leghe di alluminio di titanio TiAl e per fibre tipo SCS-6. Il principale vantaggio di questa tecnica è la possibilità di lavorare un'ampia gamma di matrici metalliche e controllare facilmente l'orientazione e il volume del rinforzo.

2.2.2. Powder metallurgy

Tra le tecniche *ex situ* allo stato solido, una delle più importanti è la metallurgia delle polveri. La miscelazione meccanica di polveri metalliche e rinforzi ceramici discontinui è stata la prima tecnologia produttiva che ha permesso di ottenere una distribuzione uniforme dei rinforzi all'interno della matrice metallica e rappresenta ancor oggi una tecnologia produttiva industrialmente valida.

La PM è un processo di miscelazione di materiali finemente triturati, pressati e compattati all'interno di forme e poi riscaldati in atmosfera controllata durante la compressione in modo da legare il materiale (sinterizzazione). Il processo PM consiste generalmente di 4 fasi: (1) fabbricazione delle polveri, (2) miscelazione delle diverse polveri nelle quantità desiderate, (3) compattazione fino a circa il 75% della densità finale, (4) degassamento e sinterizzazione, a cui segue una eventuale lavorazione secondaria, quale estrusione, laminazione o forgiatura. La compattazione avviene generalmente a temperatura ambiente mentre i processi di

sinterizzazione ad alta temperatura sono normalmente condotti a pressione atmosferica. Per una buona riuscita del processo e per evitare l'agglomerazione del rinforzo, è importante che la granulometria delle polveri sia simile per matrice e rinforzo.

Sebbene la maggior parte dei processi condotti per PM siano eseguiti al di sotto della temperatura di *solidus* della matrice, in alcuni casi è necessario mantenerla leggermente al di sopra per minimizzare le tensioni dovute a deformazione ed evitare danni ai *whiskers*.

Questa tecnologia è stata ormai sviluppata da diverse aziende, un esempio del processo seguito dall'azienda Alcoa Inc., tra i leader mondiali del settore, è mostrato in Figura 2.2.

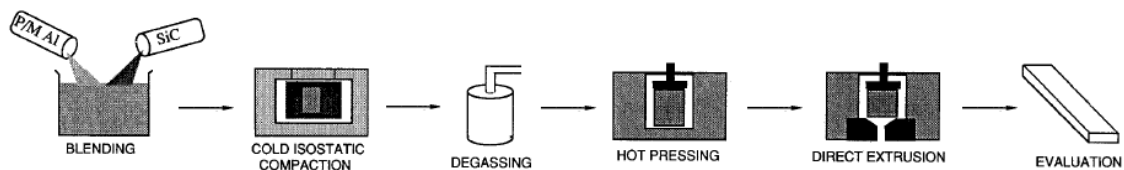


Figura 2.2 Schema del processo di PM seguito dall'azienda Alcoa Inc.

I processi di PM possono essere generalmente anche allo stato liquido, ma per i compositi a matrice metallica sono quasi sempre allo stato solido, in quanto la presenza di una fase liquida potrebbe avere influenze negative sulle proprietà meccaniche a causa di fenomeni segregativi e alla formazione di fasi intermetalliche fragili. Il processo allo stato solido comporta anche vantaggi dal punto di vista tecnico, legati al fatto che non c'è contatto tra fasi ceramiche e metallo liquido, evitando così il rischio di reazioni chimiche indesiderate. Questo permette di ottenere una vasta gamma di materiali, scegliendo gli opportuni abbinamenti tra i diversi tipi di rinforzo (SiC, Ni, Ti, Mo, B, B₄C, TiC, TiB₂ e grafite) e leghe (Cu, Ni, Al, Co, Ti, Mo e acciai). Un altro vantaggio è la possibilità di ottenere una frazione volumetrica della fase ceramica molto elevata, fino al 40%.

I livelli di prestazioni meccaniche mostrati per MMCs prodotti con PM risultano sempre maggiori rispetto a quelli ottenibili da processi in fase liquida, salvo per l'allungamento a rottura.

Per quanto riguarda la microstruttura, la metallurgia delle polveri permette di ottenere ottimi risultati in termini di omogeneità e dimensioni della grana. Questi fattori si traducono nelle elevate proprietà meccaniche dei prodotti finiti, a fronte dei quali si pone la complessità della sequenza di operazioni richieste. Le proprietà meccaniche di una classica lega di alluminio 6061 rinforzata con SiC prodotta tramite PM e poi estrusa sono visibili in Tabella 2.1.

I processi di PM sono moderatamente costosi, ma più economici rispetto al *diffusion bonding*.

Materiale	Processo	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Modulo di Young [GPa]	Allungamento a rottura [%]
6061-T6	Estrusione	255	290	70	17
6061-T6 (20%SiC _w)	PM/Estrusione	440	585	120	4
6061-T6 (30%SiC _w)	PM/Estrusione	570	795	140	2
6061-T6 (20%SiC _p)	PM/Estrusione	415	498	97	6

Tabella 2.1 Proprietà meccaniche di compositi Al/SiC ottenuti per PM

2.2.3.High-energy-high-rate processes

Rappresenta un altro approccio che ha avuto notevole successo per la produzione di MMCs da polveri metalliche contenenti rinforzo particellare finemente distribuito. Questa tecnica comporta l'applicazione di un'alta energia in un breve periodo di tempo. Una breve ispezione della letteratura rivela che possono essere utilizzate con successo fonti di energia sia meccaniche che elettriche, ma quest'ultime sono le più impiegate; esempi di queste sono dati dalla formazione di sistemi Al/SiC, (W-Ni-Fe)/B4C o (Ti3Al+Nb)/SiC, attraverso il riscaldamento del mix di polveri tramite una scarica elettrica da parte di un generatore omopolare oppure da processi di *Spark Plasma Sintering* (SPS) e *Electro Sinter Forging* (ESF).

Il breve periodo ad alta temperatura offre la possibilità di controllare la trasformazione e il grado di finezza della microstruttura, non possibile utilizzando i processi di PM standard. Anche se i risultati sono incoraggianti è necessario ancora molto lavoro per raggiungere tutte le potenziali applicazioni di questo metodo.

Questo processo di accorpamento di polveri è adatto per metalli rapidamente solidificabili (RS) o difficili da deformare. Il riscaldamento dovuto all'attrito all'interfaccia polvere-particella causa una fusione locale e la velocissima estrazione di calore interna ad opera delle particelle più fredde porta alla rapida solidificazione del materiale. Grazie alla velocità del processo la microstruttura risulta ottima.

2.3.Processi ex situ allo stato liquido

I processi allo stato liquido per la produzione di MMCs sono, al presente, di importanza tecnica maggiore rispetto alla metallurgia delle polveri. Questo è dovuto alla maggior economicità e al vantaggio di poter utilizzare processi di colata già ampiamente sviluppati per le matrici. In Figura 2.3 sono schematizzati quasi tutti i processi allo stato liquido esistenti per la produzione di MMCs, anche se solo alcuni di questi sono interessanti dal punto di vista industriale.

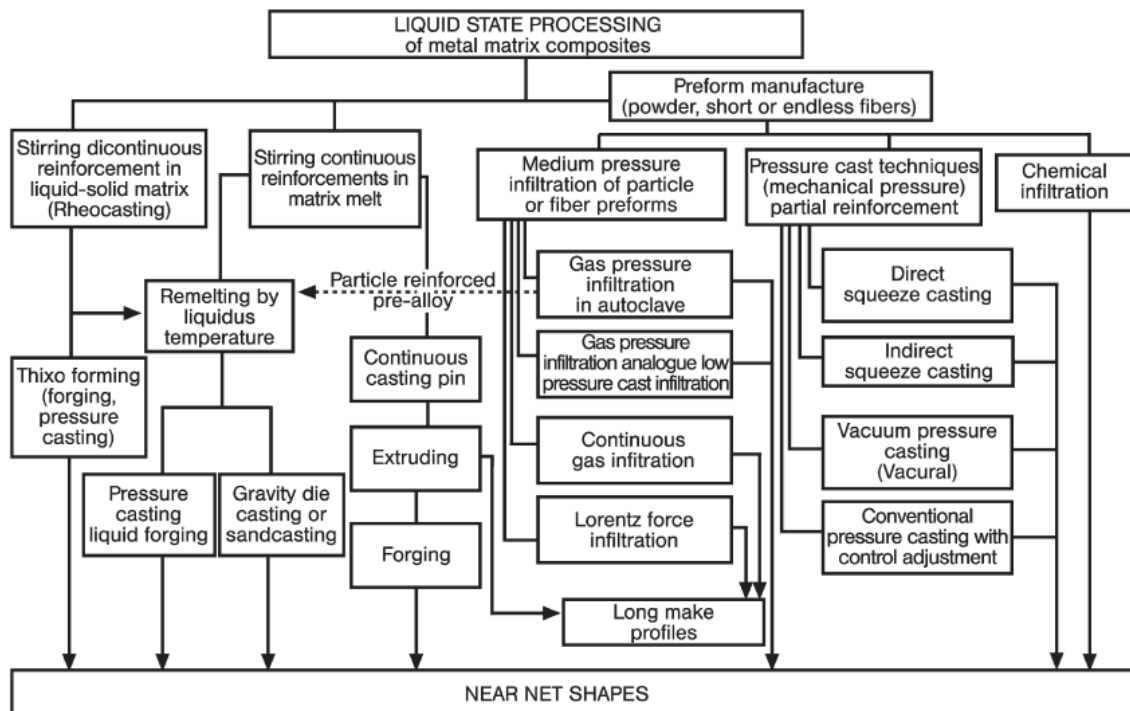


Figura 2.3 Schema dei processi *ex situ* allo stato liquido per MMCs

I fattori più critici che in parte limitano l'impiego di queste tecniche sono la scarsa bagnabilità del rinforzo e le reazioni di interfaccia che degradano le caratteristiche dei costituenti. Spesso quindi si necessita dell'aggiunta di agenti nel fuso e/o di ricoprimenti per le particelle ceramiche. È possibile distinguere tre grandi categorie per i processi allo stato liquido: (1) per infiltrazione, (2) per dispersione e (3) per *spraying*.

2.3.1. Processi per infiltrazione

I processi per infiltrazione coinvolgono una preforma porosa della fase di rinforzo, all'interno della quale viene introdotta la matrice metallica fusa che scorre attraverso gli interstizi fino a riempire tutti i pori.

Processi di questo tipo non sono molto recenti: l'infiltrazione di metallo fuso è già stata usata per molti anni per il rinforzo di elementi porosi in ferro o acciaio con rame. La principale differenza tra l'infiltrazione di un metallo solido e di un ceramico da parte di un fuso metallico è data dalla bagnabilità. Nel secondo caso il fuso di solito non bagna spontaneamente il rinforzo e di conseguenza spesso deve essere forzato all'interno della preforma applicando una forza esterna che contrasti i fenomeni di capillarità e viscosità.

I principali parametri da controllare in questo tipo di processi sono quindi: la composizione iniziale, la morfologia, la frazione volumetrica e la temperatura del rinforzo, la composizione e la temperatura della matrice, la bagnabilità tra i due sistemi ed eventualmente la natura e l'entità della forza esterna da applicare.

Il maggior vantaggio dei processi per infiltrazione è rappresentato dalla possibilità di ottenere prodotti *near-net shape*, rinforzati completamente o anche solo parzialmente con diverse varietà di materiale. Se la temperatura degli stampi e del rinforzo è mantenuta bassa durante tutta la fase di solidificazione le reazioni chimiche matrice-rinforzo sono ridotte al minimo e si ottengono matrici con microstrutture prive di difetti.

Problemi di processo che devono invece essere tenuti ben in considerazione riguardano la preforma, che deve essere in grado di auto-sostenersi e non si deve deformare, e il costo delle attrezzature, soprattutto quando le pressioni in gioco sono elevate.

Senza forze esterne

In alcune rare occasioni il metallo riesce a infiltrarsi spontaneamente nel rinforzo per capillarità, come nel caso di acciai rinforzati con TiC. Inoltre in alcuni casi è possibile studiare accuratamente le condizioni e la chimica del processo per fare in modo di indurre una bagnabilità tale da ottenere un'infiltrazione spontanea.

Infiltrazione sottovuoto

Per alcuni sistemi matrice-rinforzo, la creazione di vuoto attorno al rinforzo porta una differenza di pressione sufficiente perché avvenga la penetrazione da parte della matrice. Un processo di questo tipo viene utilizzato, ad esempio, per leghe aerospaziali di Al-Li rinforzate con fibre di Al_2O_3 . Un'altra interessante tecnica di questo tipo consiste nell'infiltrazione di magnesio fuso in preforme chiuse di fibre di Al_2O_3 o SiC posizionate sulla superficie del metallo stesso: o il metallo liquido o i suoi vapori reagiscono con l'aria presente all'interno della preforma a formare composti solidi come MgO; la pressione dell'aria quindi diminuisce e il fuso viene richiamato all'interno della preforma.

Infiltrazione sotto pressione

Una strategia per ovviare al problema della scarsa bagnabilità è quella di fornire lavoro meccanico per forzare la penetrazione del fuso metallico nella preforma. Sebbene l'applicazione di una pressione esterna sia fatta principalmente per vincere i fenomeni di capillarità può portare ulteriori benefici, come l'aumento della velocità di processo, un maggior controllo sulle reazioni chimiche, una microstruttura della matrice più fine e una maggior solidità del prodotto. La pressione è generalmente applicata meccanicamente o con un gas. Nel secondo caso si parla sempre di gas inerte, come argon Ar, con pressioni che variano in un range che va da 1 a 10 MPa. Nel caso meccanico invece il lavoro è fatto da un pistone idraulico che riesce a gestire pressioni nettamente superiori rispetto al gas (da 10 a 100 MPa). Questa tipologia di processi per

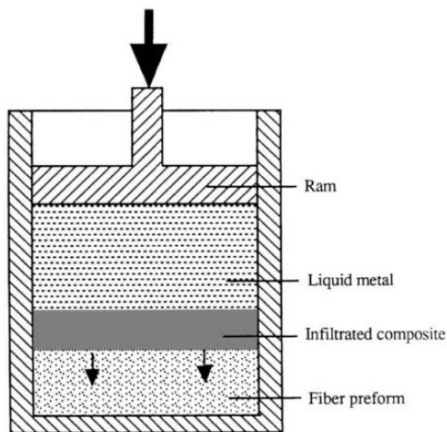


Figura 2.4 Schema di un processo per infiltrazione sotto pressione meccanica

infiltrazione è la più studiata a livello commerciale ed è un adattamento di processi di colata già ampiamente applicati per i semplici materiali metallici, come ad esempio lo *squeeze-casting*. Uno schema di questa tipologia di processi per infiltrazione sotto pressione sono visibili in Figura 2.4.

Compositi prodotti con questa metodologia non presentano pori all'interno della matrice, ma se il processo non viene accuratamente controllata c'è il rischio che l'elevata pressione induca una deformazione

o anche la rottura delle fibre durante l'infiltrazione, come si è spesso osservato sperimentalmente.

Altri processi

Preforme di allumina vengono fatte infiltrare da leghe Al-Si sotto una leggera pressione e con l'utilizzo di vibrazioni con frequenza fino a 3 kHz.

2.3.2. Processi per dispersione

Nei processi per dispersione, schematicamente rappresentati in Figura 2.5, il rinforzo è incorporato all'interno della matrice metallica fusa. A causa della scarsa bagnabilità tra rinforzo e matrice e alla tendenza al *clustering* da parte delle particelle di rinforzo, l'applicazione di lavoro meccanico è quasi sempre necessaria per permettere la combinazione delle due fasi, generalmente

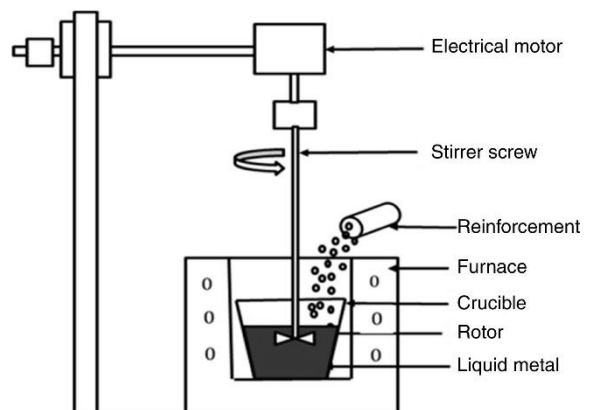


Figura 2.5 Schema di un processo per dispersione

attraverso l'agitazione del sistema da parte di un miscelatore meccanico. Questo metodo risulta essere al momento il più economico per la produzione di MMCs e si presta facilmente alla fabbricazione di grandi quantità di materiali, che possono essere poi colati o estrusi.

Il più semplice è il processo di *stir casting*, che consiste nella vigorosa agitazione della matrice liquida da parte di un miscelatore meccanico, nella quale vengono aggiunte gradualmente le particelle di rinforzo.

Skibo e *Schuster* hanno brevettato un processo per la miscelazione sottovuoto di SiC particellare in alluminio fuso grazie ad una girante speciale che ha il vantaggio di limitare al minimo le impurità e i gas intrappolati grazie al vuoto, inoltre permette di ridurre la velocità di agitazione. Sono stati studiati altri metodi, inclusa la miscelazione dal fondo, dove un utensile rotante è progressivamente abbassato all'interno di un letto di particelle di rinforzo ricoperto da alluminio fuso; in seguito altre particelle sono iniettate utilizzando un gas di trasporto al di sotto della superficie del liquido.

La miscelazione può essere fatta anche mantenendo la lega metallica tra le temperature di liquidus e solidus; questo processo è conosciuto come *compo-casting*, e rappresenta una evoluzione del processo di *rheocasting*. Un altro metodo simile in cui vengono miscelati particelle di rinforzo e matrice allo stato semi-solido è rappresentato dal processo di *thixomolding*, dove pellet metallici e particelle di rinforzo vengono estruse attraverso un impianto di *injection-molding*.

Fattori critici per i processi di produzione di MMCs per dispersione sono rappresentati dalle porosità risultanti da un intrappolamento di gas durante la miscelazione, inclusioni di ossidi, reazioni tra rinforzo e matrice liquida, favorite dai lunghi tempi di contatto, e migrazioni e agglomerazioni di particelle durante e dopo il mixaggio. Inoltre, tali processi non sono adatti per fibre lunghe o in generale per la produzione di materiali con rinforzo orientato in una direzione preferenziale a causa della natura stessa dei processi.

In Tabella 2.2 sono riassunte le proprietà di alcune MMCs a base di alluminio prodotte per dispersione, che presentano il nome commerciale di Duralcan.

Materiale	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Modulo di Young [GPa]	Allungamento a rottura [%]
6061	276	310	69	20.0
6061 - 10% Al ₂ O ₃	297	338	81	7.6
6061 - 20% Al ₂ O ₃	359	379	99	2.1
2014	414	483	73	13.0
2014 - 10% Al ₂ O ₃	483	517	84	3.3
2014 - 20% Al ₂ O ₃	483	503	101	0.9
A356	200	276	75	6.0
A356 - 10% SiC	283	303	81	0.6
A356 - 20% SiC	331	352	97	0.4

Tabella 2.2 Proprietà meccaniche di Duralcan Al-MMCs

2.3.3. Processi per *spraying*

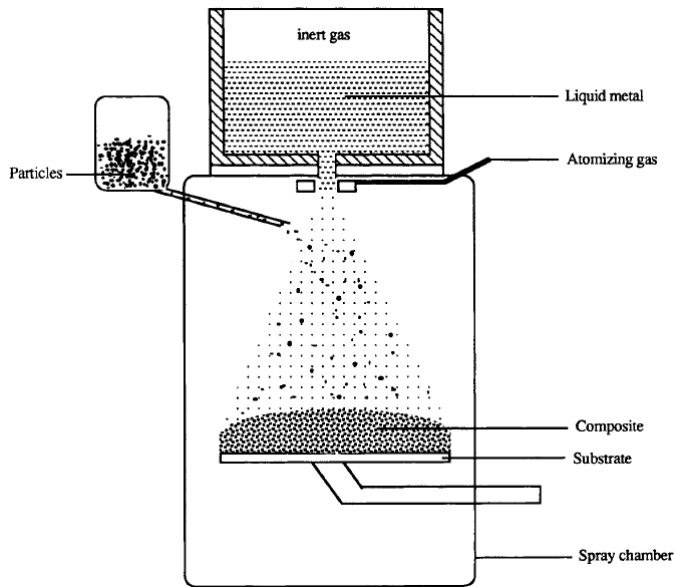


Figura 2.6 Schema di un processo per *spraying*

In questi processi, schematicamente rappresentati in Figura 2.6, gocce di metallo fuso vengono spruzzate insieme alla fase di rinforzo e raccolte su un substrato dove ha luogo la solidificazione. Alternativamente, il rinforzo può essere predisposto sul substrato e il fuso metallico viene spruzzato direttamente su di esso. Processi di formatura per *spraying* sono stati utilizzati per metalli non rinforzati

per più di 20 anni grazie all'elevata rapidità di solidificazione delle gocce, agli scarsi problemi di segregazione e alla struttura a grana fine risultante.

I diversi processi di *spraying* per MMCs differiscono per la metodologia con cui viene spruzzata la matrice (generalmente con processi proprietari) e dal modo in cui il rinforzo viene mixato con il metallo.

I parametri critici in questi processi riguardano la temperatura iniziale, la dimensione e la velocità con cui vengono spruzzate le gocce metalliche, natura, temperatura, quantità ed eventuale velocità del rinforzo, e posizione, natura e temperatura del substrato che andrà a raccogliere il materiale.

La maggior parte di questi processi utilizza un gas atomizzatore per ridurre il metallo fuso in gocce piccolissime, le cui dimensioni generalmente si aggirano intorno ai 300 μm . Le particelle di rinforzo possono essere iniettate all'interno del flusso di goccioline oppure tra la corrente liquida e il gas atomizzatore, come nel caso del processo Osprey sviluppato dalla Alcan Inc, il cui schema è visibile in Figura 2.7. Questo processo ebbe notevole successo per le produzioni su ampia scala, arrivando a produrre lingotti di Al rinforzato con SiC di oltre 100 kg. Tecnologie simili sono state poi studiate e sviluppate per incorporare Al_2O_3 o particelle di grafite in matrici di alluminio.

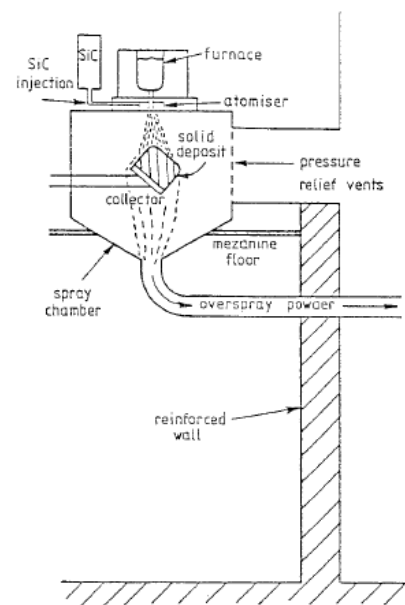


Figura 2.7 Schema del processo Osprey

Altri processi sono stati poi sviluppati, soprattutto per quanto riguarda MMCs a base di Al, come la fusione ad arco elettrico, la spruzzatura a fiamma, l'elettrodeposizione o lo *sputtering* ionico. Per materiali che raggiungono temperature più elevate si utilizza plasma invece del semplice gas, sia per la fusione che per l'atomizzazione, come nel caso di matrici di alluminuro di nickel Ni₃Al rinforzate con diboruro di titanio TiB₂ particellare.

Un vantaggio delle tecnologie di produzione per spruzzatura risiede nella microstruttura della matrice risultante, caratterizzata da grana fine e bassissimi problemi di segregazione. Inoltre, visto che il contatto tra metallo liquido e rinforzo è molto breve, le reazioni interfacciali sono minime. Purtroppo solo forme semplici, come lingotti o tubi, sono facilmente producibili con questi processi e la non trascurabile porosità residua comporta spesso la necessità di lavorazioni secondarie. Inoltre queste tecnologie risultano più costose rispetto a quelle di infiltrazione e dispersione, a causa dell'elevato costo dei gas utilizzati e alla grande quantità di scarti che devono essere raccolti e smaltiti.

Tabella 2.3 Riepilogo delle varie tecniche di produzione *ex situ*

PROCESSO PRODUTTIVO	COSTI	APPLICAZIONI	COMMENTI
Diffusion bonding	Alti	Usato per fabbricare lamiere, palette di turbine e compressori, alberi, componenti strutturali	Le matrici sono in fogli di lamiera, mentre gli elementi di rinforzo sono dei filamenti. Usato prevalentemente per Ti MMCs.
Metallurgia delle polveri	Medi	Principalmente usato per la produzione di piccoli oggetti (specialmente tondi), bulloneria, pistoni, valvole e materiali con alta resistenza	Sia la matrice che il rinforzo sono usati nella forma di polveri. Dal momento che non sono presenti processi fusori, sono minimizzati i problemi associati a reazioni interfacciali, pertanto si ottengono elevate resistenze nel campo delle sollecitazioni di compressione. Possibilità di gestire un'ampia gamma di frazioni volumetriche del rinforzo, ottenendo una buona omogeneità strutturale.
Processi per infiltrazione generici	Medio-bassi	Usati per produzione di elementi strutturali come aste, barre, tubi, puntoni, tiranti, travi con le massime proprietà meccaniche in direzione monoassiale	Come rinforzo si impiegano preforme con monofilamenti o fibre corte, ma anche particelle. In questo caso sono possibili ulteriori processi di diluizione e colata per ricavare il
Squeeze casting	Medi	Ampiamente usato soprattutto nell'industria automobilistica, ma adatto in genere ad oggetti di difficile fabbricazione	Generalmente si applicano diversi tipi di rinforzo e la metodologia produttiva si presta bene alle produzioni su larga scala. Consente di ricavare il prodotto finito e un'eccellente "flessibilità" in termini di geometri ottenibili.
Processi per spruzzatura	Medi	Si impiega per materiali soggetti ad usura, contatti e spazzole elettriche, utensili per taglio e rettifica	I rinforzi più usati sono particelle. Possono essere prodotti materiali con la piena densità. Possibilità di lavorazioni secondarie.
Processi per dispersione	Bassi	L'industria automobilistica ed aerospaziale sono i maggiori utilizzatori di questa metodologia produttiva. Si realizzano inoltre attrezzature ed equipaggiamenti industriali, prodotti sportivi di alta qualità e cuscinetti.	Adatto essenzialmente per compositi rinforzati con particelle. Serve una attenta messa a punto del processo per ottenere una buona omogeneità di distribuzione del rinforzo.

2.4.Processi in situ

Il termine *in situ composites* è stato originariamente usato per materiali prodotti per solidificazione di leghe plurifasiche. Quando queste solidificano in modo direzionale con fronte piano mostrano una microstruttura a lamelle fini o aghiformi di fase α e β alternate, la cui dimensione è una funzione della velocità di solidificazione. Sin dagli anni '60 numerose ricerche sono state fatte in questo campo e le applicazioni più frequenti riguardavano i settori dell'ottica e dell'elettronica, ma i tassi di miglioramento generalmente bassi e i problemi di accrescimento alle alte temperature ne hanno sempre limitato l'utilizzo. La recente spinta sulla produzione di materiali per applicazioni ad alta temperatura ha generato nuovi sviluppi nella ricerca, portando alla nascita degli attuali processi *in situ*, ovvero tecnologie di sintesi di MMCs dove il rinforzo si forma all'interno della matrice durante il processo stesso, attraverso il controllo della metallurgia e delle reazioni. Uno degli elementi reattivi è generalmente un costituente della matrice, mentre gli altri possono essere inseriti dall'esterno sotto forma di polveri fini o in fase gassosa. Queste reazioni sono quasi sempre esotermiche, cioè sviluppano calore.

Proprio queste reazioni però sono il principale problema, in quanto possono essere anche molto complesse e in generale è necessario tenerle fortemente sotto controllo; al contempo però presentano il grande vantaggio di ottenere MMCs caratterizzati da un'interfaccia matrice-rinforzo priva di impurità e quindi con un legame molto forte.

Altri vantaggi riguardano la grande versatilità del processo, in quanto scegliendo in modo opportuno gli elementi è possibile ottenere un gran numero di rinforzi differenti, e l'elevata omogeneità di distribuzione del rinforzo, mentre la dimensione dello stesso può essere tarata controllando la velocità di solidificazione e, anche se in modo più limitato, i tempi di reazione.

Nelle ultime decadi sono state sviluppate molte tecniche di lavorazione *in situ*, con il fine di ottimizzare la struttura e le proprietà della fase ceramica di rinforzo. La classificazione dei differenti processi può essere fatta in diversi modi, secondo alcuni studiosi la distinzione migliore si baserebbe sulla temperatura della matrice metallica e dei reagenti, ottenendo così quattro categorie: reazioni (1) solido-liquido, (2) solido-solido, (3) liquido-liquido e (4) gas-liquido.

2.4.1.Processi con reazioni solido-liquido

In questi processi gli elementi che andranno a formare il rinforzo reagiscono in presenza di una terza fase liquida metallica o direttamente con qualche componente della stessa. In sostanza si ha una reazione assistita da solvente, in cui le particelle di rinforzo vengono generate nel mezzo

solvente (matrice) per diffusione dei componenti. Alcune di queste tecnologie sono qui presentate in modo sintetico, ma sono presenti anche altri processi minori, spesso proprietari, quali *direct reaction synthesis* (DRS), *flux-assisted synthesis* (FAS) e *reactive squeeze casting* (RSC).

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS)

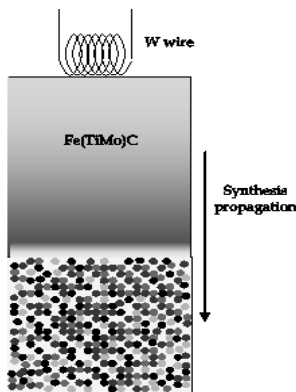


Figura 2.8 Schema di un processo SHS

Sviluppata verso la fine degli anni '60, questa tecnica si riferisce ad un processo in cui materiali con un calore di formazione sufficientemente elevato sono sintetizzati per mezzo di una combustione, la cui onda, dopo l'innesco, si propaga attraverso i reagenti. Recenti sviluppi hanno portato a preferire l'utilizzo di un induttore come fonte di energia termica. Un fattore importante è dato dall'autosostentamento del fronte di reazione, che necessita di tre requisiti fondamentali:

- la reazione che si sviluppa deve essere fortemente esotermica per mantenere elevata la temperatura durante tutto il processo;
- uno dei reagenti deve essere in fase vapore (o al massimo liquida) per facilitare la diffusione;
- il bilancio tra calore generato (combustione + reazioni) e calore dissipato (per conduzione e irraggiamento) deve essere sempre positivo.

Per queste ragioni spesso i MMCs non sono i prodotti ideali di questo processo, infatti la matrice "inerte" rischia di smorzare l'onda di combustione. Per tale motivo è necessario in questi casi che la frazione di rinforzo sia elevata (circa 45%). Inoltre solo i rinforzi ceramici possiedono un calore di formazione abbastanza elevato per essere processati per SHS.

Per compositi a base di Al, da un punto di vista termodinamico e di stabilità, risulta fattibile l'introduzione di TiC e TiB₂.

Dispersione esotermica (XD)

Questo processo, sviluppato negli anni '80, prevede il riscaldamento di polveri di due elementi (X e Y), che andranno a formare poi la fase ceramica, in presenza di una terza fase metallica (A), che andrà invece a costituire la matrice del prodotto finale (Fig. 2.9). Il tutto viene appunto riscaldato e portato ad una temperatura superiore a quella di fusione di A, ma ben al di sotto di quella necessaria per la formazione di una fase XY; le due fasi ceramiche reagiscono con A e rilasciano calore generando prodotti anche nanometrici, la cui frazione volumetrica può essere decisa in sede di progettazione con un ampio margine (20-75%).

Per ottenere poi il prodotto finale è possibile ricorrere ai classici processi metallurgici secondari, quali colata, forgiatura ed estrusione.

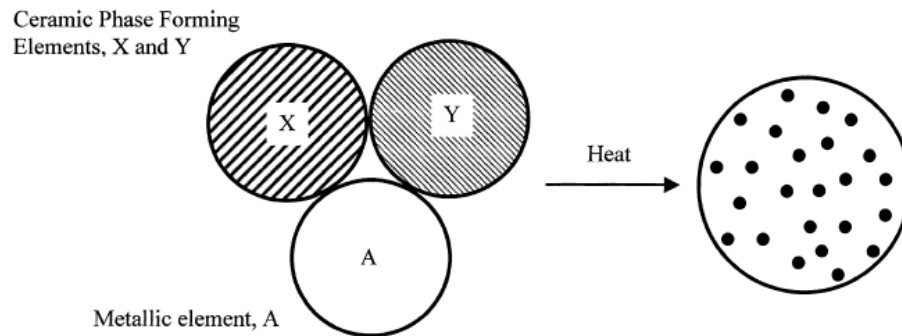


Figura 2.9 Schema di un processo XD

Combustion-assisted cast (CAC)

Questo rappresenta una combinazione tra un processo di sintesi per combustione e una tradizionale colata metallurgica. Polveri dei diversi reagenti sono miscelate nelle quantità stechiometriche e compattate fino a formare pellet. Questi e la matrice vengono poi fusi e colati in stampi di grafite. Il rinforzo ceramico si forma durante la fusione per reazioni esotermiche dei reagenti. Le proprietà di prodotti tipici di questo processo sono rappresentate in Tabella 2.4.

Materiali	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Modulo di Young [GPa]	Allungamento a rottura [%]
Ti	393	467	109	20.7
Ti/10% TiC	651	697	-	3.7
Ti/5% TiB	639	787	121	12.5
Ti/10% TiB	706	902	131	5.6
Ti/15% TiB	842	903	139	0.4
Ti/15% TiB + 15% Ti ₂ C	690	757	-	2
Ti/15% TiB + 15% Ti ₂ C	635	680	-	<0.2

Tabella 2.4 Proprietà meccaniche di compositi a matrice di Ti prodotti con CAC

Reactive spontaneous infiltration (RSI)

Il processo coinvolge simultaneamente l'infiltrazione e la reazione di una preforma solida porosa con il fuso per formare una fase di rinforzo molto fine e termodinamicamente stabile. Una miscela dei reagenti, sotto forma di polveri, viene versata in un crogiolo di allumina della forma desiderata e su questo letto di polveri viene posto un lingotto della lega metallica. Il crogiolo

viene poi posto in un forno ad induzione e riscaldato in atmosfera controllata di azoto o argon per il tempo necessario.

Questo processo viene generalmente usato per produrre compositi a matrice di Al rinforzati con boruri (TiB_2 , NbB_2 , TaB_2 , HfB_2) ed offre il vantaggio di produrre materiali con un elevato volume della fase di rinforzo e con forma *near-net shape*.

Directed melt/metal oxidation (DIMOX)

Il processo DIMOX fu sviluppato dalla Lanxide Corporation come una nuova tecnologia atta a realizzare MMCs. Il vantaggio primario riguarda la possibilità di ottenere materiali completamente densificati di forma anche molto complicata, le cui proprietà possono essere personalizzate per far fronte ad un'ampia varietà di applicazioni.

Il fuso metallico, generalmente leghe Al-Mg, Al-Zn e Al-Li, viene ossidato ad elevata temperatura e i prodotti della reazione si sviluppano esternamente alla superficie del fluido, in spazi liberi appositamente creati. La crescita continua grazie a trasporto del liquido attraverso tortuosi e microscopici canali creati dai prodotti di reazione, fino a raggiungere l'interfaccia ossido-gas. Il processo continua finché è presente metallo liquido o il fronte di reazione viene stoppato da un inibitore. Il prodotto finale che si ottiene è una fitta rete interconnessa di ossidi riempita con metallo negli interstizi.

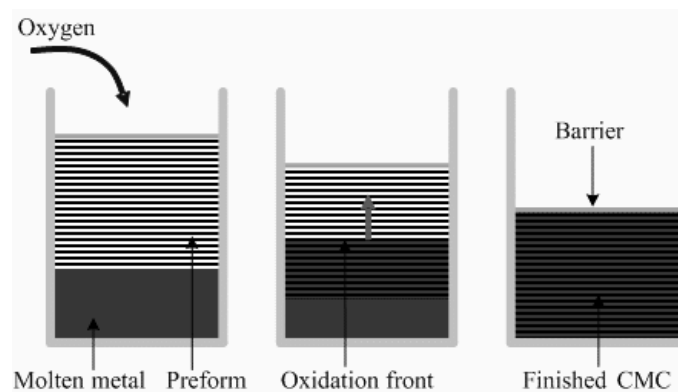


Figura 2.10 Schema di processo DIMOX

La cinetica del processo può essere accelerata ponendo materiali di riempimento, come particelle, *whiskers* o fibre, nel percorso del fronte di reazione. In questo caso una preforma ceramica viene infiltrata dalla lega metallica fusa che è contemporaneamente sottoposta ad un processo di ossidazione.

2.4.2. Processi con reazioni solido-solido, liquido-liquido e gas-liquido

Queste categorie comprendono tecnologie minori o varianti di processi già ben consolidati.

Esempio di queste tipologie di processi sono:

- *Reactive hot pressing (RHP)*. Processo in cui la reazione tra gli elementi che porta alla formazione della fase di rinforzo si ha durante pressatura a caldo delle polveri. Proprietà di compositi a base Al prodotti con questo processo sono rappresentate in Tabella 2.5.

Materiale	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Allungamento a rottura [%]
Al/10.5% Al ₂ O ₃ + 23.7% Al ₃ Ti	110	145	5
Al/10.5% Al ₂ O ₃ + 7.9% Al ₃ Ti + 6.3% TiB ₂	271	311	5
Al/10.5% Al ₂ O ₃ + 4.0% Al ₃ Ti + 7.9% TiB ₂	301	328	5
Al/10.5% Al ₂ O ₃ + 9.5% TiB ₂	320	353	6
Al/11.0% Al ₂ O ₃ + 9.0% TiB ₂	427	478	2
Al/11.4% Al ₂ O ₃ + 8.6% TiB ₂	588	618	2

Tabella 2.5 Proprietà meccaniche di compositi a matrice di Al prodotti per RHP

- *Mixalloy process*. Processo sviluppato dalla Sutek Corporation che si basa sulla reazione chimica tra flussi metallici per formare particelle di seconda fase. Due o più flussi turbolenti e ad alta velocità di metallo fuso contengono particelle di materiale ceramico; sono fatti collidere l'uno contro l'altro in una camera di miscelazione; il risultato di questa e delle reazioni che si vengono a creare è la produzione di una seconda fase. Il prodotto può essere sottoposto a processi secondari quali colata, solidificazione rapida o spruzzatura. Questa tecnologia attualmente viene utilizzata principalmente per la produzione di compositi a matrice di rame rinforzati con nanoparticelle di TiB₂ per applicazioni elettriche.
- *Gas bubbling*. Processo che si basa su reazioni tra metallo liquido e gas, introdotto all'interno del fuso, i cui prodotti sono stabili termodinamicamente, dell'ordine del nanometro e caratterizzati da un'interfaccia molto pulita. È una tecnologia relativamente economica e flessibile e può essere applicata per produrre componenti *near-net shape*. Le proprietà dei materiali prodotti non sono generalmente molto elevate in quanto la quantità di rinforzo che si riesce ad ottenere è limitata.

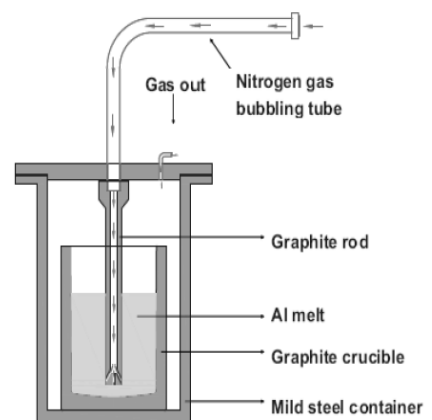


Figura 2.11 Schema di un processo di *gas bubbling*

CAPITOLO 3

Matrici metalliche nel settore aeronautico

3.1.Alluminio

L'alluminio è uno degli elementi più diffusi sulla Terra ed è un metallo leggero, infatti presenta una densità di 2.7 g/cm^3 pari ad un terzo di quella dell'acciaio, è malleabile, duttile, può essere lavorato facilmente, ha una buona resistenza alla corrosione ed è un ottimo conduttore sia elettrico che termico.

Pochi elementi in natura si prestano a costituire un numero così elevato di leghe come questo materiale. Gran parte degli elementi metallici sono solubili nell'alluminio, tuttavia rame (Cu), silicio (Si), magnesio (Mg), zinco (Zn), manganese (Mn) e litio (Li) sono i leganti utilizzati per costituire le principali leghe.

A livello di importanza nell'economia mondiale, l'Al risulta essere secondo solamente al ferro (acciai), sia in termini quantitativi che economici. Componenti strutturali in lega di alluminio sono vitali per l'industria aerospaziale e molto importanti anche in altri campi, quali trasporti e costruzioni, in cui leggerezza, durata e resistenza sono fondamentali.

Per tutti questi motivi l'alluminio è stato il primo materiale che si è pensato di utilizzare come base per la creazione di compositi a matrice metallica. L'introduzione del rinforzo consente principalmente di migliorare il modulo elastico, la durezza, il comportamento ad usura e la resistenza. Materiali di questo tipo presentano scarsa deformazione a rottura, ma la loro duttilità aumenta rapidamente con l'aumentare della temperatura, tanto che sono sovente sottoposti a processi di deformazione plastica (estrusione, forgiatura). I rinforzi utilizzati sono sia continui che discontinui, ma la quasi totalità delle applicazioni commerciali è detenuta dai cosiddetti DRAMCs, cioè *Discontinuously Reinforced Aluminium Matrix Composites*.

Le leghe di Al possono essere classificate in due grandi famiglie: leghe da deformazione plastica e leghe da fonderia. Le prime (*wrought alloys*) vengono identificate secondo normative europee dalla sigla EN (che verrà omessa in seguito), seguita da un codice numerico di quattro cifre, di cui la prima individua il principale elemento alligante, mentre le altre per identificare le diverse tipologie. In alcuni casi può essere presente la sigla AW prima del codice numerico per indicare leghe da deformazione plastica.

Per le leghe da fonderia (*casting alloys*) invece la nomenclatura è alfanumerica: dopo la sigla EN (che verrà omessa in seguito) sono presenti due lettere, la prima A che rappresenta l'alluminio

e la seconda che identifica lo stato di fornitura del materiale; seguono poi cinque cifre, la prima indica il principale elemento in lega, la seconda ne identifica il gruppo e la terza e la quarta le diverse tipologie, mentre la quinta è sempre uno zero.

		Major alloying element	Atoms in solution	Work hardening	Precipitation hardening	
WROUGHT ALLOYS*) EN AW-	1XXX	None (min. 99.00% Al)		X		Non-heat treatable alloys
	3XXX	Mn	X	X		
	4XXX	Si	X	X		
	5XXX	Mg	X	X		
	2XXX	Cu	X	(X)	X	
	6XXX	Mg + Si	X	(X)	X	Heat treatable alloys
	7XXX	Zn	X	(X)	X	
	8XXX	Other	X	(X)	X	

CASTING ALLOYS*) EN AB- EN AC- EN AM-	1XXX0	None (min. 99.00% Al)				*) letters preceding the alloy numbers have the following meaning EN = European Standard A = Aluminium B = Ingot C = Cast Alloy M = Master Alloy W = Wrought Alloy
	2XXX0	Cu				
	4XXX0	Si				
	5XXX0	Mg				
	7XXX0	Zn				
	8XXX0	Sn				
	9XXX0	Master Alloys				

Figura 3.1 Classificazione delle leghe di Al secondo norme UE

Spesso nel caso di leghe da fonderia verrà utilizzata la designazione statunitense, costituita dalla lettera A seguita da una serie di codici a due o tre cifre che individuano le famiglie di leghe in base agli alliganti principali.

Serie	Famiglia di leghe	Serie	Famiglia di leghe
Da 1 a 99	Al-Si	4xx	Al-Mn
1xx	Al-Cu	5xx	Al-Ni
2xx	Al-Mg	6xx	Al-Zn
3xx	Al-Si	7xx	Al-Sn

Figura 3.2 Classificazione delle leghe di Al da fonderia secondo norme USA

3.1.1.Processi

Powder Metallurgy

Il processo è già stato presentato nel Capitolo 2. Le polveri principalmente utilizzate come rinforzo per leghe di Al sono principalmente di SiC e in alcuni casi anche in Al₂O₃.

In Tabella 3.1 è presentata la composizione delle principali leghe utilizzabili come matrice. Queste possono essere preparate sia come singoli elementi che come polveri prealligate.

	Cu	Mg	Zn	Si	Mn	Fe	Li	Co
Al-Cu								
2219	6.74	-	-	-	0.4	0.05	-	-
Al-Cu-Mg								
2124	4.65	1.6	0.01	0.04	0.9	0.3	-	-
2048	3.73	1.77	-	-	-	0.03	-	-
Al-Mg-Si								
6061	0.35	1.19	0.02	0.77	-	0.32	-	-
6013	0.75	1.15	-	0.94	0.22	0.1	-	-
Al-Zn-Mg-Cu								
7075	1.5	2.5	5.5	-	-	-	-	-
7090	1.2	2.5	7.8	0.05	-	-	-	1.4
7091	1.6	2.4	5.65	0.02	0.01	0.27	-	0.44
Al-Li								
AL1	-	-	-	-	-	-	1.0	-
AL2	-	-	-	-	-	-	2.0	-
AL3	-	-	-	-	-	-	3.0	-
Al-Cu-Mg-Li								
8090	1.5	1.0	-	-	-	-	2.8	-

Tabella 3.1 Composizione chimica delle principali polveri di Al

Processo Lanxide (PRIMEX – Pressureless Metal Infiltration)

Il processo PRIMEX è una tecnologia messa a punto dalla Lanxide Corp. per la produzione di AMCs con rinforzi particellari di SiC e Al₂O₃. Il procedimento risulta nell'infiltrazione di una preforma ceramica con una lega fusa di Al senza applicazione di pressione esterna o di vuoto. La preforma, costituita da fibre o particelle ed avente la stessa forma del componente finale, viene generalmente ottenuta mediante formatura per compressione a temperature intorno ai 200°C. Per utilizzare questo processo sono necessarie tre condizioni fondamentali:

- un'elevata temperatura della lega (900-1000°C) per aumentare la fluidità;
- la presenza di magnesio (almeno 1% in peso) per migliorare la bagnabilità;
- l'utilizzo di un'atmosfera inerte costituita da argon, azoto o una miscela dei due.

I compositi prodotti in questo modo contengono in genere un'elevata percentuale di rinforzo, anche fino al 70%, e possono essere utilizzati tal quali (solitamente solo per il settore elettronico) o, più generalmente, venire rifusi, opportunamente diluiti con una lega di Al (processo PRIMEX CAST™) e quindi colati in uno stampo permanente o in una forma, in modo da ottenere componenti con frazioni volumetriche di rinforzo comprese tra il 10 e il 30%. Lo schema complessivo è illustrato in Figura 3.3.

Tra le peculiarità di questo processo vi sono certamente la semplicità impiantistica ed esecutiva e la possibilità di ottenere manufatti anche di dimensioni considerevoli. L'utilizzo di alte temperature di lavoro può però determinare danneggiamenti del rinforzo o reazioni

indesiderate tra lo stesso e la matrice. Inoltre la necessità di dover utilizzare leghe contenenti Mg limita la scelta delle matrici.

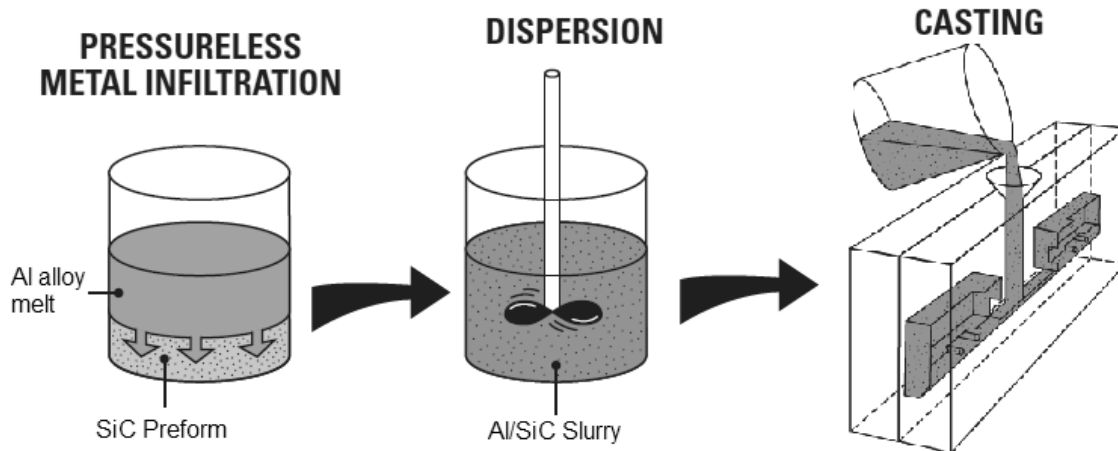


Figura 3.3 Schema del processo PRIMEX

Compo-casting

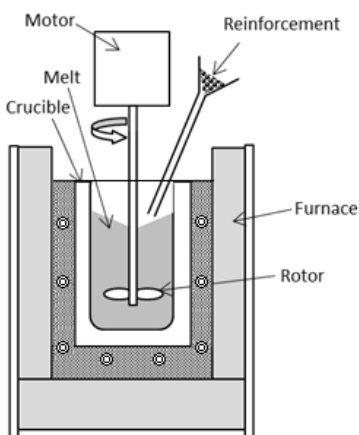


Figura 3.4 Schema di un processo di compo-casting per AMCs

Questa tecnologia è una delle più economiche per la produzione di compositi con rinforzo discontinuo, soprattutto particellare. Lo schema di processo, in cui l'attrezzatura è costituita essenzialmente da un forno ad induzione, una camera da vuoto raffreddata ad acqua, un crogiolo, un sistema di mescolamento e una camera esterna di tenuta, è illustrato in Figura 3.4.

La lega, posta inizialmente nel crogiolo, viene portata a fusione in vuoto e il sistema di miscelazione provvede a rendere omogenea la distribuzione di temperatura. Viene quindi addizionato il rinforzo: la temperatura viene aumentata e si incrementano le velocità di miscelazione. Si lavora in modo tale che la quantità di fase solida (rinforzo + matrice solida) non superi comunque il 50%. La fase di miscelazione viene protratta affinché, grazie ad una bagnabilità favorevole, si formi una buona interfaccia. Il composito viene quindi surriscaldato e, una volta estratto l'agitatore, si provvede alla colata in stampo. Tale colata può servire per produrre billette o direttamente per realizzare il manufatto.

Il processo di *compo-casting* si caratterizza per alcuni aspetti:

- la miscelazione dev'essere opportunamente ottimizzata (esistono svariati brevetti a riguardo) per evitare fenomeni di sedimentazione e ottenere una buona distribuzione del rinforzo;

- il contatto fuso-rinforzo deve essere attentamente studiato per evitare reazioni interfacciali capaci di dar luogo a composti fragilizzanti (l'esempio tipico è la reazione tra Al e SiC a formare Al_4C_3 e Si); vanno quindi scelte opportunamente le combinazioni matrice-rinforzo e quest'ultimo dev'essere eventualmente ricoperto;
- se il composto ottenuto dev'essere rifuso si devono seguire opportune procedure per evitare degradi o segregazioni.

Infiltrazione sotto pressione di gas inerte

Nel caso di sistemi con scarse caratteristiche di bagnabilità, i processi presentati precedentemente non sono utilizzabili e si può ricorrere a tecnologie di infiltrazione sotto pressione di gas. Questo può essere un gas inerte (Ar o N) opportunamente pressurizzato che viene iniettato nella camera contenente il crogiolo, inducendo la risalita della lega fusa attraverso un canale di colata collegato con lo stampo. Il principio su cui si basa questo metodo è lo stesso alla base dei processi di colata in bassa pressione per le leghe di Al, con la differenza che lo stampo deve preventivamente contenere il rinforzo, allo stato sciolto o come preforma. Gli approcci costruttivi adottati per la produzione di AMC con questo metodo sono essenzialmente due, visibili in Figura 3.5:

- Liquid Pressure Forming*. Il sistema fusorio si trova all'interno di una camera in pressione che non contiene lo stampo e il collegamento tra questo e il crogiolo è assicurato da un canale verticale. La peculiarità di questo approccio è data dalla possibilità di ottenere manufatti di grandi dimensioni, ma le caratteristiche di questi sono fortemente dipendenti dalle condizioni operative.
- Applied Pressure Infiltration Composites*. Il crogiolo e lo stampo contenente la preforma si trovano nella stessa camera a pressione; questo limita le dimensioni dei componenti ottenibili, ma assicura un più agevole controllo delle condizioni di solidificazione.

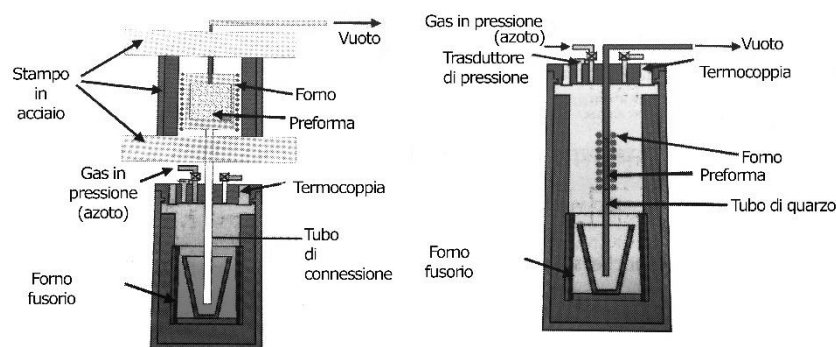


Figura 3.5 Schema di processo per *Liquid Pressure Forming* (a sinistra) e per *Applied Pressure Infiltration Composites* (a destra)

Squeeze casting

Processo già presentato nel Capitolo 2 che permette di produrre AMCs con eccellenti proprietà meccaniche, grazie all'ottenimento di una microstruttura a grana fine e virtualmente esente da difetti di solidificazione. Dal momento che quest'ultima avviene in tempi molto rapidi e sotto pressioni elevate, si ottiene un'interfaccia matrice-rinforzo con ottime caratteristiche di adesione e senza sviluppo di reazioni. Per tale motivo il processo è applicabile a quasi tutti i tipi di rinforzo, ma risulta particolarmente vantaggioso per sistemi Al/Al₂O₃, Al/SiC_w e Al/Si₃N_{4w}.

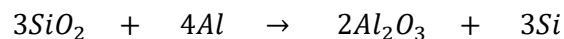
Tre sono i vantaggi davvero rilevanti di questa tecnologia:

- la possibilità di utilizzare un processo tipicamente da fonderia anche per leghe di Al da deformazione plastica (serie 2000, 6000, 7000);
- il fatto che sia paragonabile ad un processo di pressocolata tradizionale garantisce un ottimo background a livello tecnico;
- la possibilità di produzione di componenti anche di forma complessa.

I limiti principali sono dati dalle contenute dimensioni dei prodotti finali, a causa delle pressioni in gioco, e dai non trascurabili costi di impianto e degli stampi; nonostante questo è comunque possibile il suo utilizzo su scala industriale, come dimostra il caso della produzione di pistoni con rinforzo localizzato in fibra corta di Al₂O₃ da parte della Toyota Motor Corp.

Reactive Metal Penetration (RMP)

Mediante infiltrazione reattiva è possibile produrre AMCs a seguito di una semplice reazione di spostamento tra un ossido sacrificale ed il metallo fuso mantenuto a temperature opportune. L'Al, assieme al Mg, è uno dei metalli riducenti più utilizzati e le preforme sacrificali sono generalmente costituite da alluminosilicati e silice. Ad esempio, immergendo una preforma di SiO₂ in un bagno di alluminio mantenuto a circa 1000°C, è possibile ottenere la seguente reazione di spostamento:



Si sono così ottenuti compositi formati da una rete continua di Al₂O₃ interpenetrata da una rete continua di Al, con un rapporto tra le due di 70/30 in volume; tali prodotti sono commercialmente denominati C4. La preforma di silice a contatto con il fuso reagisce formando un sottile strato superficiale di allumina; questa trasformazione è accompagnata da una significativa contrazione volumetrica (ca. 25%) che conduce a frattura dello strato, consentendo la penetrazione reattiva del metallo fuso nella preforma. Il fenomeno prosegue, interessando zone sempre più interne del precursore, fino alla sua completa trasformazione nel prodotto finale.

Le proprietà fisiche e meccaniche dei AMC's prodotti in questo modo possono variare in modo significativo in funzione della percentuale della fase metallica. In Tabella 3.2 sono riportate alcune di queste proprietà per i compositi C4 sopracitati.

Proprietà	Valori
Densità [g/cm ³]	3.4-3.7
Modulo di Young [MPa]	200-230
Tenacità a frattura KIC [MPa√m]	10
Coefficiente di espansione termica [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	10
Conducibilità termica [W/m*K]	81

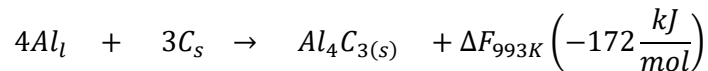
Tabella 3.2 Proprietà fisiche e meccaniche di compositi C4

3.1.2. Interfaccia e coating

Come già detto nel Capitolo 1, in alcuni MMC's, durante la fabbricazione possono svilupparsi delle reazioni chimiche all'interfaccia tra matrice e rinforzo, che possono portare alla formazione di uno strato di materiale o a prodotti con proprietà diverse da entrambi i componenti del composito. L'estensione della reazione e la tipologia dei prodotti dipendono dai parametri di processo, come la temperatura, dall'atmosfera e dalla composizione della matrice e del rinforzo. Tali reazioni hanno un notevole impatto sulle proprietà fisiche e meccaniche del composito, che possono attenuarsi sensibilmente.

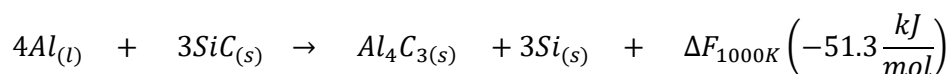
È possibile distinguere queste reazioni in base alla tipologia di rinforzo presente; nei AMC's i principali sistemi che è possibile incontrare sono:

- **Al/C.** Il carbonio sotto forma di grafite, generalmente come fibre sia del genere *pitch*(pece) che PAN può portare alla formazione di carburi di alluminio a temperature superiori ai 600°C, secondo la reazione



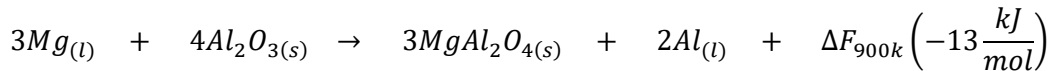
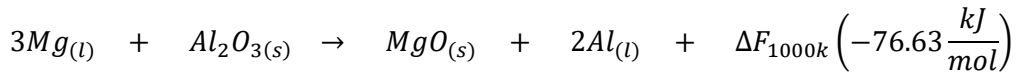
La formazione di questi prodotti porta ad un infragilimento del materiale e all'indebolimento delle fibre, in quanto perdono parte del C.

- **Al/SiC.** Il carburo di silicio è termodinamicamente instabile nell'Al fuso a temperature superiori ai 700°C e, come nel caso precedente, questo porta alla formazione di carburi di alluminio e Si come scarto



Questa reazione può essere limitata aumentando il contenuto di Si nella matrice; in Figura 3.6 è visibile la quantità minima di silicio necessaria per prevenire la formazione di Al_4C_3 in funzione della temperatura.

- **Al/Al₂O₃.** L'allumina può essere considerata il rinforzo ideale grazie all'ottima compatibilità con l'Al liquido. Allo stesso tempo però in molte matrici sono presenti elementi in lega reattivi con essa, primo fra tutti il magnesio



La formazione di ossidi di magnesio si ha quando il Mg è presente oltre l'1.5% in volume, mentre gli spinelli si sviluppano per percentuali inferiori.

La Tabella 3.3 riassume alcune tra le possibili reazioni tra diverse combinazioni matrice/rinforzo.

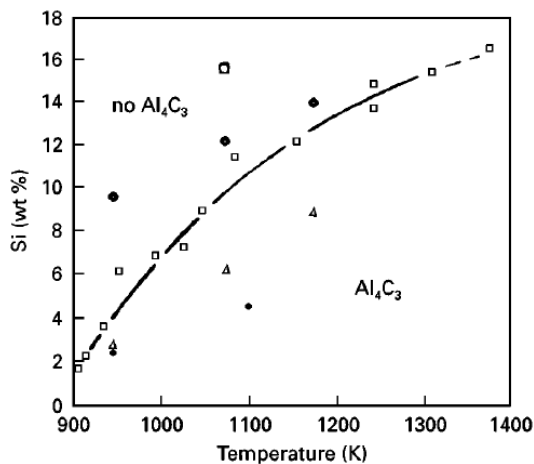


Figura 3.6 Contenuto minimo di Si in leghe di Al rinforzate con SiC per evitare la formazione di Al_4C_3

Matrice	Rinforzo	Prodotti di reazione e precipitati
Al	C	Al_4C_3
Al	SiC	Al_4C_3 , Si
Al-Mg	SiC	Al_4C_3 , MgO, Mg_2Si , $MgAl_2O_4$
Al-Cu-Mg	SiC	$CuMgAl_2$, MgO
Al-Mg	Al_2O_3	$MgAl_2O_4$
Al-Cu	Al_2O_3	$CuAl_2O_4$
Al-Li	Al_2O_3	$\alpha-LiAlO_2$, $LiAl_5O_8$, Li_2O

Tabella 2.3 Prodotti di reazione e precipitati all'interfaccia per diversi combinazione di matrice di Al e rinforzo

Trattamenti di *coating* della fase di rinforzo risultano essere un'ottima tecnica per la prevenzione di questi problemi, nonché per il miglioramento della bagnabilità del sistema. Differenti tipologie di rivestimenti sono studiate per i AMCs, in particolare è possibile suddividerli in metallici o ceramici e a singolo, doppio o multistrato. Le varie tecniche di rivestimento mirano ad ottenere *layer* uniformi e sottili senza degradare il rinforzo; tra queste è possibile distinguere tecnologie di *chemical vapor deposition* (CVD), *physical vapor deposition* (PVD), *thermal spraying*, processi sol-gel, elettrolitici (*electrolytic*), galvanici (*electroplating*), *electroless* e di cementazione.

A causa del fatto che tipologia, obiettivi e processi di queste tecnologie variano da sistema a sistema, verranno discussi in base alla tipologia di rinforzo su cui verranno depositati.

Carbonio

Il maggior problema associato alla produzione di AMCs rinforzati con C è la scarsissima bagnabilità di questo nell'Al fuso per temperature inferiori ai 700°C e l'elevata reattività per T superiori. Intorno ai 1000°C la bagnabilità risulta accettabile, ma all'interfaccia si sviluppano reazioni come quella descritta precedentemente che riducono le proprietà del materiale.

Materiale di ricoprimento	Metodo di ricoprimento	UTS [GPa]	Allungamento a rottura [%]
Nessuno		2.6-3.2	-
Ni	Cementation	1.5-1.81	0.8
	Electroless	2.4-2.81	1.23
	Electrolytic	1.5-2.25	1.35
Cu	Cementation	1.32-2.53	1.1
	Electroless	1.79-3.66	1.8

Tabella 3.4 Influenza dei rivestimenti metallici e dei processi sulle proprietà delle fibre di C

I rivestimenti di tipo metallico principalmente utilizzati sono rame Cu e nickel Ni che migliorano la bagnabilità, mentre meno frequenti risultano argento Ag, vanadio V, titanio Ti, molibdeno Mo e tantalio Ta. Tra i processi elencati

precedentemente quello che risulta migliore dal punto di vista delle proprietà meccaniche di resistenza dei prodotti è il processo *electroless*, come si può vedere in Tabella 3.4.

I rivestimenti di tipo ceramico utilizzati nei AMCs sono diversi ed includono SiC, B₄C, Al₂O₃, TiB_x, TiO₂, SiO₂ e ZrC. La principale funzione di questa tipologia di coperture è quella di agire da barriera diffusiva e prevenire le reazioni con la matrice, oltre a promuovere la bagnabilità a basse temperature.

Un riassunto degli effetti dei diversi materiali di *coating* in compositi Al/C è visibile in Tabella 3.5.

Materiale di ricoprimento	Metodo di ricoprimento	Processo di fabbricazione	Effetti
Cu	Electroless (0.3 μm)	Liquid metal infiltration	Miglioramento della bagnabilità e della uniformità di distribuzione delle fibre.
Ni	Electroless (0.2-0.4 μm)	Centrifugal pressure infiltration	Miglioramento della bagnabilità e formazione di NiAl ₃ , intermetallici fragili ma molto duri che migliorano UTS e resistenza all'usura.
Ni	Electroless (0.2 μm)	Stir casting	Miglioramento della bagnabilità e formazione di NiAl ₃ , intermetallici fragili ma molto duri che migliorano UTS e resistenza all'usura.
SiC	CVD	Squeeze casting	Protezione delle fibre durante il processo e miglioramento delle proprietà meccaniche.
Al ₂ O ₃	Ion-plating	-	Ottima protezione dalle reazioni ma non migliora la bagnabilità.
TiO ₂	sol-gel	Liquid infiltration	Ottima protezione dalle reazioni e miglioramento della bagnabilità.

Tabella 3.5 Effetti dei diversi rivestimenti su compositi Al/C

In molti casi la presenza di un singolo strato di *coating* ha effetti molto limitati; per tale motivo spesso si ricorre a rivestimenti *bi-* o *multi-layer*, quali Al₂O₃/Ni, Al₂O₃/Ti o SiC/Si.

Carburo di silicio

Il maggior problema che si incontra nella produzione di compositi Al/SiC risulta essere lo stesso del caso precedente per fibre di C, ovvero scarsa bagnabilità a basse temperature e sviluppo di reazioni all'interfaccia oltre i 600-700°C che causano importanti indebolimenti del materiale finale. Allo scopo di ovviare a questi problemi si ricorre perciò al *coating* del rinforzo.

I rivestimenti metallici più utilizzati sono rame Cu, argento Ag e nickel Ni, e i migliori risultati sono dati dall'impiego dei primi due. Per quanto riguarda i rivestimenti ceramici invece si parla sempre di ossidi, in particolare SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂; in Tabella 3.6 sono riassunti gli effetti dei rivestimenti ceramici in funzione del processo produttivo del composito.

Materiale di ricoprimento	Metodo di ricoprimento	Matrice	Processo di fabbricazione	Effetti
SiO ₂	Dry mixing process	Al-Mg	Stir casting	Significativa riduzione della formazione di Al ₄ C ₃ fino a 700°C.
SiO ₂	Thermal oxidation	Al	Infiltrazione sotto pressione	La matrice reagisce con SiO ₂ e il rinforzo rimane intatto.
SiO ₂	Oxidation of SiC _p	Al & Al-Mg	Compocasting	Le reazioni all'interfaccia dipendono fortemente dalla composizione della matrice e dalla dimensione del ricoprimento.
Al ₂ O ₃	Sol-gel	Al	Infiltrazione	Buona protezione dei whiskers, ma nessun effetto sulle particelle.
TiO ₂	Dry mixing process	Al & Al-Mg	Stir casting	Significativa riduzione della formazione di Al ₄ C ₃ .
TiO ₂	Sol-gel	Al-Mg	Stir casting	La formazione di strati reattivi MgO/Ti protegge le particelle dalla matrice.

Tabella 3.6 Effetti dei diversi rivestimenti ceramici su compositi Al/SiC

Allumina

Come detto precedentemente l'Al₂O₃ all'interno di una matrice di alluminio puro non sviluppa alcuna reazione, ma in presenza di leghe di Al reagisce con gli altri elementi; inoltre la bagnabilità per temperature inferiori ai 600°C è abbastanza scarsa. Il ricoprimento del rinforzo con materiali metallici, quali nickel Ni, cobalto Co e palladio Pd, oppure MgO permette di risolvere queste problematiche.

3.1.3. Proprietà

Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche di resistenza, rigidità e duttilità di una grande quantità di AMCs sono riassunte nella Tabella 3.7 seguente, in cui i diversi materiali sono suddivisi in base alla tecnologia produttiva utilizzata. Analizzando i dati è facilmente riscontrabile l'influenza delle diverse matrici, dei processi, infatti *PM* e *squeeze casting* risultano essere quelli che portano a

materiali con le caratteristiche migliori, e della quantità del rinforzo, al cui aumento corrisponde un miglioramento di resistenza e rigidità, a discapito della duttilità.

		Tensione di		Modulo di		Allung. a rottura [%]	
Materiale		snerv. [MPa]	UTS [MPa]	Young [MPa]			
Powder Metallurgy (+ estrusione)	2124 (T4)	-	360	525	72	11.0	
		17%SiC	310	420	99	8.0	
	2124 (T6)	-	425	474	73	8.0	
		20%SiC	379	517	105	5.3	
		30%SiC	434	621	121	2.8	
	6013 (T6)	Al Mg1 SiCu	40%SiC	414	586	134	1.5
			15%SiC _p	434	517	101	6.3
			20%SiC _p	448	538	110	5.6
			25%SiC _p	469	565	121	4.3
	6061 (T6)	Al Mg1 SiCu	15%SiC _w	469	655	119	3.2
			20%SiC _p	397	448	103	4.1
			30%SiC _p	407	496	121	3.0
			40%SiC _p	431	538	138	1.9
			20%SiC _w	420	560	110	4.0
	6092 (T6)	Al Mg1 SiCu	30%SiC _w	550	720	140	2.0
			17.5%SiC	448	510	103	8.0
	7090 (T6)	Al Zn8 MgCu	25%SiC	530	565	117	4.0
			-	586	627	74	10.0
			20%SiC	621	690	107	2.5
	SAP 930 SAP 895 SAP 865	Al	30%SiC	676	759	124	1.2
7%Al ₂ O ₃			130	230		16.0	
10%Al ₂ O ₃			200	310		10.0	
Compcasting	A356 (T6)	13%Al ₂ O ₃	220	345		8.0	
		-	200	276	75	6.1	
	A359 (T6)	Al Si9 Mg	20%SiC	297	317	85	0.6
			10%SiC	303	338	87	1.2
	A339 (T6)	Al Si10 CuMg	20%SiC	338	359	99	0.4
10%SiC			359	372	88	0.3	
		20%SiC	372	372	101	0.0	

continua da pagina precedente

		Materiale	Tensione di snerv. [MPa]	UTS [MPa]	Modulo di Young [MPa]	Allung. a rottura [%]	
Spray (+ estrusione)	6061 (T6)	-	240	264	69	12.3	
		10%SiC	321	343	92	3.8	
		15%Al ₂ O ₃	317	359	87.6	5.0	
	2618 (T6)	Al Cu1 MgFe	13%SiC	333	450	89.0	
	7075 (T6)	Al Zn5.5 MgCu	-	617	659	71	11.3
			10%SiC	597	646	92	2.6
	8090 (T6)	Al Li2	-	480	550	79.5	
			12%SiC	486	529	100.1	
Squeeze casting	2014 (T6)	-	414	483	73	13.0	
		10%Al ₂ O ₃	483	517	84	3.3	
		15%Al ₂ O ₃	476	503	92	2.3	
		20%Al ₂ O ₃	483	503	101	0.9	
	6061 (T6)	Al Mg1 SiCu	-	276	310	69	20.0
			10%Al ₂ O ₃	297	338	81	7.6
			15%Al ₂ O ₃	386	359	88	5.4
			20%Al ₂ O ₃	359	379	99	2.1
	A356 (T6)	Al Si7	-	200	276	75	6.0
			10%SiC	283	303	81	0.6
			15%SiC	324	33	90	0.3
			20%SiC	331	352	97	0.4
	A380 (T5)	Al Si10 CuMnNi	-	170	317	71	3.5
			10%SiC	331	372	94	1.2
			20%SiC	400	400	114	0.0
	A360 (T5)	Al Si10 CuMgNi	10%SiC	317	352	91	0.5
			20%SiC	338	365	109	0.3

Tabella 3.7 Proprietà di alcuni AMCs suddivisi in base al processo produttivo utilizzato

Resistenza all'usura

Il comportamento dei AMCs all'usura rispecchia quello generale per i MMCs descritto nel Capitolo 1, infatti la maggior parte degli esempi mostrati riguardavano proprio compositi a base di Al.

L'aumento della frazione volumetrica di rinforzo permette di diminuire notevolmente il tasso di usura, in particolare se la sua dimensione risulta molto piccola; questi due effetti sono visibili nelle Figure 3.7 e 3.8.

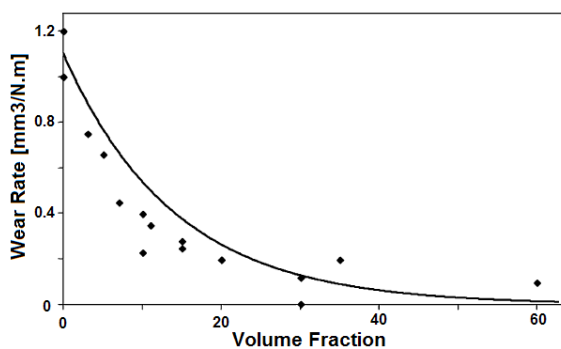


Figura 3.7 Effetto generale della frazione volumetrica di rinforzo sul tasso di usura di AMCs

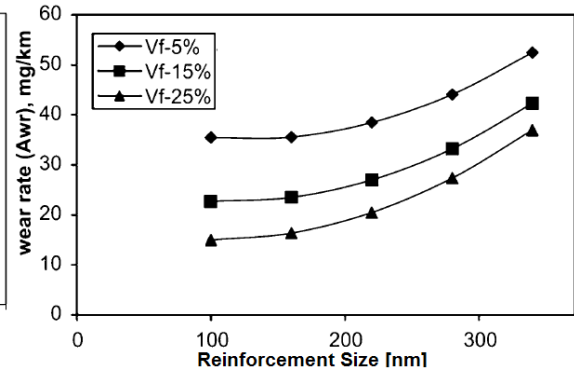


Figura 3.8 Effetto della dimensione e frazione volumetrica di rinforzo in un composito 7075/SiC_p

L'effetto della temperatura è ben visibile nella Fig. 1.14, ma sono presenti anche casi in cui si riscontra un peggioramento della resistenza all'usura dei AMCs per temperature inferiori a quella critica (Fig. 3.9.); le motivazioni di questo non sono ancora ben chiare e sono attualmente

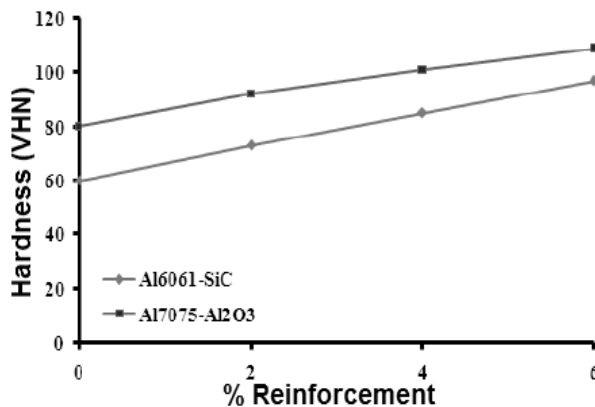


Figura 3.9 Andamento della durezza Vickers in funzione della frazione volumetrica di rinforzo particellare

in fase di studio. Tuttavia, in linea generale, si ha che le proprietà tribologiche sono fortemente dipendenti da quelle meccaniche del materiale, soprattutto la durezza superficiale, per cui il rinforzo di una lega di Al con materiale ceramico duro porta quasi sempre ad un miglioramento della resistenza all'usura, soprattutto a temperature oltre i 100-150°C, valori limite per le principali lega di Al.

Creep

Studi effettuati su diversi sistemi, quali 2124/20%SiC_p, 2124/10%SiC_p, 6061/15%SiC_w, 6061/30%SiC_p, 6061/20%Al₂O_{3p}, 7005/20% Al₂O_{3p}, Al/10%SiC_p e Al/30%SiC_p, hanno rivelato la presenza di una fase di creep stazionario molto breve, come si può vedere in Figura 3.10. Per contro, altri studi effettuati su diversi DRAMCs, quali 6061/20%SiC_w, 6092/25%SiC_p, 2219/15%TiC_p e Al/15%TiB₂, hanno evidenziato una fase di creep primario molto ridotta, seguita da un lungo periodo di stazionarietà (Fig. 3.11).

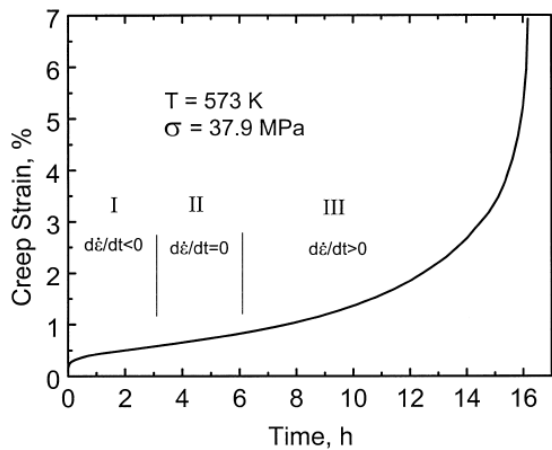


Figura 3.10 Curva di creep per un Al/10%SiC_p

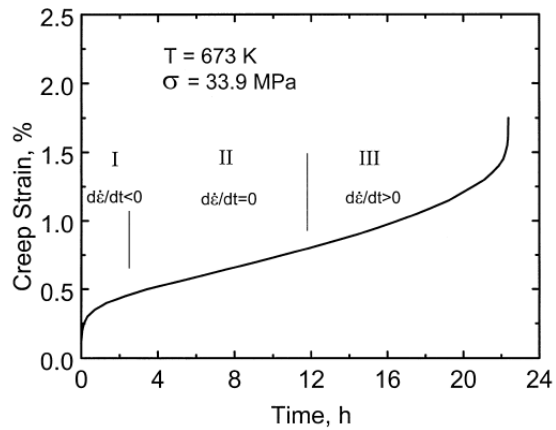


Figura 3.11 Cura di creep per un Al/15%TiB₂

Di conseguenza, mentre nell'Al puro e nelle sue leghe il comportamento a creep di solito è ben definito, nei DRAMCs non è stato possibile descrivere un andamento generale valido per tutti, ma è necessario studiare caso per caso.

Resistenza a fatica

La rottura a fatica per i metalli è influenzata dalla presenza di difetti e inclusioni ed in linea di principio questo fenomeno sta alla base anche del comportamento a fatica dei DRAMCs. In particolare, la presenza di inclusioni e la loro agglomerazione *clusters*, soprattutto se di dimensioni maggiori del rinforzo, può portare alla nucleazione di cricche a causa dell'incremento della concentrazione degli sforzi nella zona adiacente ad esse.

Superate queste problematiche in sede di fabbricazione del componente, è possibile dire in linea generale che le proprietà a fatica dei DRAMCs sono lievemente superiori a quelle delle sole leghe di Al (Fig. 3.12). Questo miglioramento risulta più marcato a temperature elevate, come si vede nelle Figure 3.13 e 3.14, dove la frazione di rinforzo corrisponde al 5% in volume. Inoltre, tale comportamento risulterà più marcato all'aumentare della frazione volumetrica di ceramico.

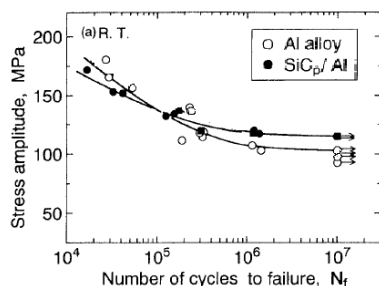


Figura 3.12 Curva di fatica a T_{amb} per una lega di Al rinforzata e non

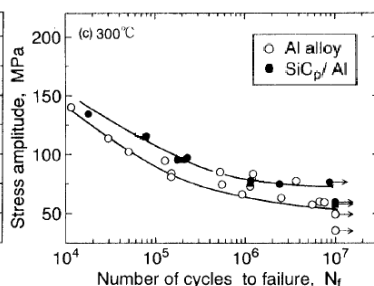


Figura 3.13 Curva di fatica a 300°C per una lega di Al rinforzata e non

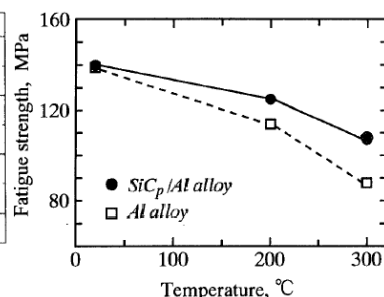


Figura 3.14 Curva T-FS di una lega di Al rinforzata e non

3.2. Magnesio

L'utilizzo delle leghe di magnesio ha subito un notevole incremento negli ultimi anni, soprattutto grazie all'estrema leggerezza, infatti il Mg è il metallo strutturale più leggero disponibile sul pianeta, la sua densità è di circa $1,75 \text{ g/cm}^3$, cioè approssimativamente $2/3$ di quella dell'alluminio e $1/5$ di quella degli acciai. Per questo motivo le leghe di Mg presentano ottime proprietà specifiche rispetto ai tradizionali materiali ingegneristici ed in aggiunta esibiscono anche buone capacità di smorzamento delle vibrazioni, lavorabilità e colabilità. In accordo con questo la produzione di queste leghe è cresciuta con un tasso annuo del 10-20% nelle ultime decadi.

Questi materiali presentano però anche alcuni svantaggi importanti. In confronto agli altri materiali strutturali infatti possiedono bassa resistenza meccanica e rigidità assolute ($E \approx 40 \text{ GPa}$) e le loro applicazioni sono molto limitate dalla temperatura; si pensi che attualmente le leghe più utilizzate, ovvero Mg-Al, hanno una temperatura massima di utilizzo intorno ai 120°C e solo leghe molto costose delle serie QE (Mg-Ag-RE) o WE (Mg-Y-RE) possono essere impiegate a temperature comparabili a quelle delle leghe di Al. Inoltre sono altamente reattive e hanno uno tra i più bassi potenziali galvanici, che le porta a soffrire molto di corrosione galvanica.

La necessità di materiali altamente performanti e leggeri allo stesso tempo ha portato allo sviluppo di materiali compositi a matrice di magnesio; questo ha permesso l'utilizzo di Mg anche a temperature più elevate (fino a $350\text{-}400^\circ\text{C}$) e in condizioni di carico più gravose, ampliando quindi notevolmente i campi di utilizzo.

I compositi a matrice di Mg (Mg MMCs) sono stati sviluppati in maniera simile ai compositi a base di Al e presentano proprietà specifiche di resistenza e rigidità comparabili a questi, motivo per cui il loro sviluppo comincia a prendere piede. Al contempo però esibiscono ancora scarse proprietà di resistenza alla corrosione, che necessitano quindi spesso dell'utilizzo di trattamenti di ricoprimento e li escludono completamente da applicazioni in ambienti altamente corrosivi.

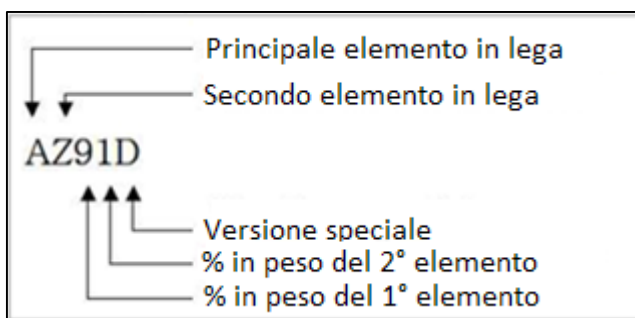


Figura 3.15 Schema per la designazione delle leghe di Mg

lettera	elemento	lettera	elemento
A	alluminio	M	manganese
B	bismuto	N	nickel
C	rame	P	piombo
D	cadmio	Q	argento
E	terre rare	R	cromo
F	ferro	S	silicio
H	torio	T	stagno
K	zirconio	W	ittrio
L	litio	Z	zinco

Al pari delle leghe di Al, inoltre, le leghe di Mg utilizzate come matrici possono essere trattate termicamente e subire fenomeni di indurimento per precipitazione. Si ricorda che la designazione delle leghe di magnesio è fatta secondo lo schema in Figura 3.15.

3.2.1. Processi

A causa dell'elevata somiglianza tra leghe di Mg e Al, i processi di fabbricazione per Mg MMCs risultano molto simili a quelli per AMCs.

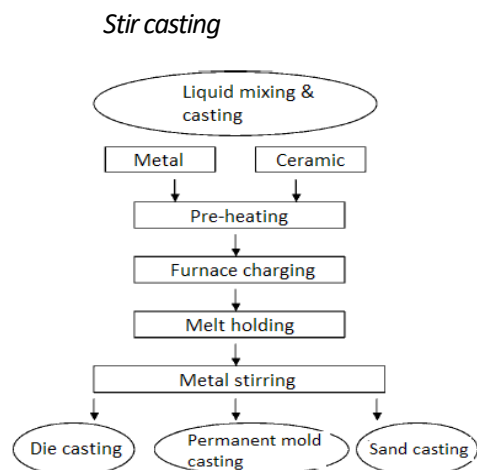


Figura 3.16 Schema di processo di *stir casting* per Mg MMCs

Un tipico schema di processo per Mg MMCs è visibile in Figura 3.16 e permette l'aggiunta di particelle di rinforzo fino al 30% in volume. Le matrici utilizzate in questo processo possono essere molto varie, ma le più comuni risultano essere AZ31, AZ91, Z6, ZC63, ZC71 e Mg puro.

A differenza che per i AMCs, nel caso di compositi a base Mg è necessario un maggior controllo delle inclusioni di gas, in quanto il Mg è molto sensibile all'ossidazione.

Squeeze casting

Un tipico schema di processo di *squeeze casting* per Mg MMCs è visibile in Figura 3.17 e, rispetto alla tecnologia precedente, questa ha il vantaggio di permettere l'incorporazione di rinforzo fino al 40-50% in volume, anche in maniera selettiva su una porzione del componente.

I sistemi matrice-rinforzo più comunemente prodotti con questo metodo sono Mg/SiC_w, AZ91/SiC_w e Mg/Mg₂Si, ma non sono naturalmente gli unici.

Nel caso di Mg MMCs è necessario controllare bene la pressione utilizzata nel processo, in quanto se troppo elevata potrebbe indurre un moto turbolento del flusso metallico e causare l'intrappolamento di gas e quindi l'ossidazione del magnesio. Per tale motivo è stato sviluppato un processo in due fasi, che consiste nell'infiltrazione a bassa pressione e solidificazione ad alta pressione della matrice ed è stato positivamente applicato per la produzione di ZK51A/SiC_w.

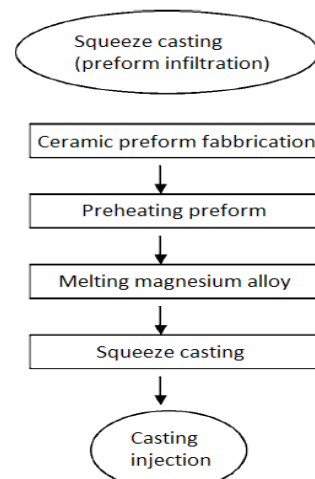


Figura 3.17 Schema di processo di *squeeze casting* per Mg MMCs

I limiti di questa tecnologia sono da riscontrarsi principalmente nei vincoli imposti dalle forme, dalle dimensioni e dalla bassa propensione all'applicazione su larga scala ed in modo automatico.

Metallurgia delle polveri

Una grande varietà di Mg MMCs possono essere prodotti tramite PM, si ricordano in particolare sistemi quali AZ91/SiC, AZ91/TiO₂, AZ91/ZrO₂, QE22/SiC e AZ80/B₄C; le possibilità di combinazione sono comunque elevatissime in quanto non sono presenti i problemi di reazione con il metallo liquido.

Rispetto ai due processi presentati precedentemente questo risulta il più costoso in termini economici, ma permette di ottenere i materiali con le migliori proprietà.

In situ

Negli anni recenti i processi *in situ* sono stati studiati in maniera molto estesa per AMCs, mentre per quelli a matrice di Mg risultano tecnologie ancora relativamente nuove.

Il primo sistema studiato è stato Mg/Mg₂Si; le proprietà del rinforzo sono visibili in Tabella 3.8. Si può facilmente

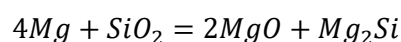
Materiale	Densità [g/cm ³]	CTE [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Modulo di Young [GPa]	Temperatura di fusione [°C]
Mg ₂ Si	1.88	7.5	120	1085

Tabella 3.8 Proprietà di Mg₂Si

vedere da queste perché è un ottimo candidato come rinforzo, inoltre l'analisi delle proprietà fisiche e meccaniche del sistema Mg-Si indicano che è potenzialmente applicabile ad alte temperature e la bassa solubilità di Si nella matrice rende molto facile la formazione del rinforzo stesso.

In Tabella 3.9 sono visibili le proprietà di un composito prodotto in questo modo con il 20% di rinforzo particellare; confrontandole con quelle di leghe di Mg classiche, quali AZ91C e ZK60A, o una di alluminio ad alta resistenza (7075), si nota subito come siano comparabili a livello assoluto, ma nettamente superiori se si considerano le proprietà specifiche, che sono infatti equiparabili addirittura a leghe di Ti.

Studi recenti hanno dimostrato che la formazione del rinforzo di Mg₂Si è possibile anche quando la matrice è una lega di Mg, come ad esempio AZ31, AZ91 o AE42; inoltre è stata studiata anche la possibilità di produrre *in situ* un rinforzo particellare misto di MgO e Mg₂Si in matrici Mg-Li, grazie alla reazione



Materiale	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Resistenza a snervamento specifica [MPa]	Resistenza specifica [MPa]
Mg + 20% _p Mg ₂ Si	455	506	2	253	281
AZ91C (T4)	70	240	7	39	133
ZK60A (T5)	305	365	11	169	203
A7075 (T6)	505	573	11	180	205
Ti-6Al-4V (T6)	1030	1166	7	233	261

Tabella 3.9 Confronto proprietà tra Mg/Mg₂Si e altri metalli

Oltre al sistema Mg-Mg₂Si sono state condotte ricerche anche su sistemi Mg/MgO, Mg/TiC e Mg/TiB_x, basati sulle reazioni rispettivamente tra Mg e B₂O₃, Mg e Ti+C, Mg e KBF₄ o K₂TiF₆; tuttavia rispetto al caso precedente questi necessitano di ulteriori ricerche prima di poter trovare applicazione.

Gas injection

Questa metodologia è stata sviluppata negli anni recenti, in particolare utilizzando particelle di SiC e Al₂O₃ che vengono iniettate sulla superficie di AZ91 fuso grazie ad un gas, quale argon o azoto. L'uniformità di distribuzione del rinforzo risulta molto buona, nonostante la possibilità di formazione di alcuni clusters, e la massima frazione volumetrica è intorno al 17%. La microstruttura di questo caso estremo è visibile in Figura 3.18, mentre in Figura 3.19 è possibile vedere le proprietà meccaniche di un AZ91/SiC in funzione della percentuale di rinforzo, dove è possibile valutare in generale una dipendenza diretta tra le variabili.

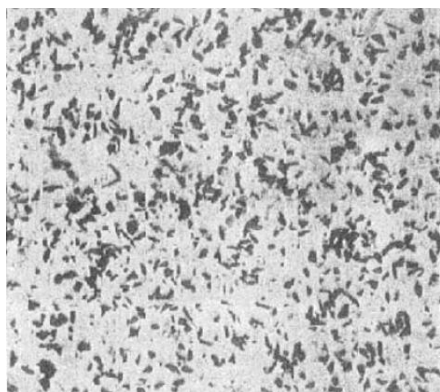


Figura 3.18 Microstruttura di un composito AZ91 rinforzata con il 17% di SiC particellare

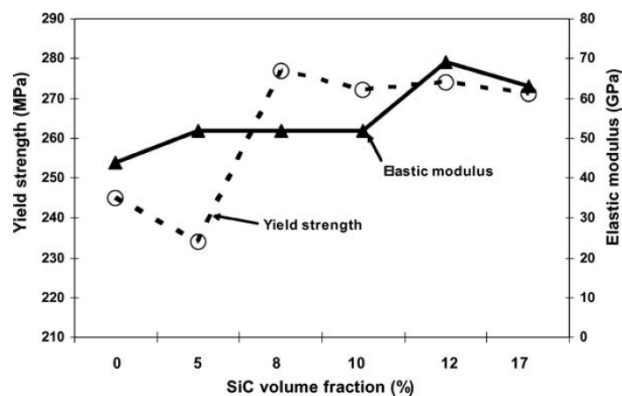


Figura 3.19 Proprietà meccaniche di un composito AZ91/SiC prodotto per *gas injection*

In quanto molto economico, questo metodo potrebbe avere un ottimo sviluppo nella produzione di Mg MMCs, ma sono necessari ancora molti studi per riuscire ad ottimizzarlo.

3.2.2.Rinforzo

I rinforzi ceramici maggiormente utilizzati risultano essere quattro: allumina Al_2O_3 , titanio TiC e boro B_4C ; ma in assoluto il più impiegato è sicuramente il carburo di silicio SiC, questo grazie alla elevata bagnabilità e stabilità nei confronti del Mg, naturalmente rispetto agli altri ceramici.

Recentemente ha preso piede anche lo studio e l'utilizzo del borato di alluminio che risulta molto economico, basti pensare che *whiskers* di $AlBO_3$ costano circa 1/10 di quelli in SiC; il lato economico unito alle buone proprietà dei compositi risultanti promettono buone possibilità di applicazioni commerciali su larga scala.

Le forme del rinforzo più utilizzate sono quelle di fibre corte, *whiskers* o particelle. Le prime due tipologie portano a materiali con proprietà migliori, ma presentano qualche grado di anisotropia e sono generalmente più costosi.

3.2.3.Matrice

A differenza di altri metalli il magnesio e le sue leghe hanno la particolarità di avere una elevata capacità di formazione di una struttura amorfa, con proprietà uniche rispetto alle classiche strutture cristalline. La resistenza del vetro metallico di Mg è dalle 2 alle 4 volte quella delle sue normali leghe commerciali.

Normalmente la struttura amorfa nei metalli si forma con elevatissime velocità di raffreddamento, cosa che ha portato all'esclusione di queste dai processi industriali; alcune leghe di Mg di recente sviluppo esibiscono però ottime capacità di formazione di questa fase vetrosa anche utilizzando processi di colata convenzionali.

I primi compositi di questo tipo sono stati prodotti con una matrice $Mg_{55}Cu_{30}Y_{15}$. Il rinforzo di questa con il 5% di ossido particellare (Mg, Ce, Cr o Y) permette di ottenere resistenza a rottura di circa 700 MPa e di migliorare la rigidezza di 30 GPa rispetto alla sola lega cristallina; il vero vantaggio della struttura amorfa però si riscontra alle alte temperature, infatti con l'aumentare di T le proprietà meccaniche risultano praticamente invariate e tale comportamento risulta tanto più marcato quanto maggiore è la frazione volumetrica di rinforzo.

Per quanto riguarda le matrici cristalline invece le più utilizzate in campo aeronautico sono AZ91, e AM60, entrambe del tipo Mg-Al, mentre meno frequenti ma comunque abbastanza impiegate risultano anche matrici di Mg puro, Mg-Li (es. LZ51), Mg-Ag-Re (es. QE22) ed altre di tipologia Mg-Al, Mg-Zn e Mg-Al-Zn (es. AZ31, AZ61, ZK60 e ZC63).

3.2.4. Proprietà

Resistenza e rigidità

Ricerche effettuate su leghe AZ91 rinforzati con il 15% in volume di SiC, TiB₂, TiC, TiN, AlN e Al₂O₃ particellari hanno portato ai risultati visibili in Figura 3.20 per condizioni di temperatura ambiente.

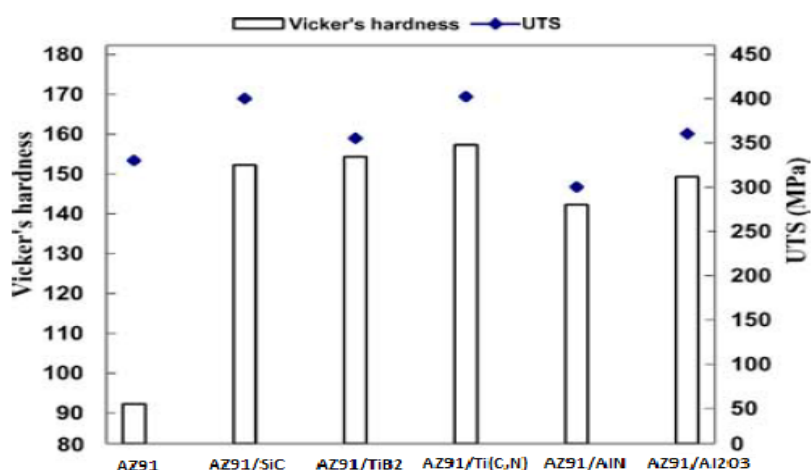


Figura 3.20 Resistenza e durezza di un AZ91 con diversi rinforzi

L'importanza della diversa matrice è invece visibile in Tabella 3.10 grazie ad uno studio comparativo condotto su del Mg puro e su una lega AZ91 rinforzata con SiC_p.

Material	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Resistenza a snervamento specifica [MPa]	Resistenza specifica [MPa]
Mg	100	258	7.7	58	148
AZ91	263	358	7.2	145	197
Mg/4%Cu	355	386	1.5	170	184
AZ91/4%Cu	299	382	6.2	142	181
Mg/30%SiC _p	229	258	2.0	105	118
AZ91D/10%SiC _p	135	152	0.8	69	77
AZ91D/15%SiC _p	257	289	0.7	126	142

Tabella 3.10 Studio comparativo tra Mg MMCs con matrice di Mg puro e AZ91

Duttilità

Il rinforzo di una lega di Mg comporta due effetti diversi sulla duttilità del materiale. Da un lato la presenza stessa del rinforzo riduce l'allungamento a rottura limitando la deformazione plastica, mentre dall'altro produce un affinamento della grana in fase di solidificazione che migliora la duttilità. L'effetto finale risulta però generalmente in una riduzione della stessa, che è riscontrabile qualsiasi sia la tipologia del rinforzo. In Tabella 3.11 è rappresentato un confronto

tra le proprietà meccaniche di una lega ZK60A con diversi rinforzi ed è decisamente facile vedere quanto appena detto.

Materiale	Densità [g/cm³]	Tensione di snervamento [MPa]	UTS [MPa]	Allungamento a rottura [%]	Modulo di Young [GPa]
ZK60A	1.83	220	303	15.2	42
ZK60A + 20%SiC _w	2.1	517	611	1.3	97
ZK60A + 20%SiC _p	2.1	409	502	2.0	85
ZK60A + 20%B ₄ C	1.97	404	492	1.7	83

Tabella 3.11 Confronto tra le proprietà meccaniche di una lega ZK60A con diverse tipologie di rinforzo

Creep

Le leghe di magnesio presentano basse resistenze al creep, specialmente alle alte temperature. L'aggiunta di una seconda fase ceramica a formare un composito risulta una via particolarmente efficace per migliorare questa proprietà. Per esempio la resistenza al creep di compositi di AZ91 e QE22 rinforzati con fibre corte di Al₂O₃ presenta valori superiori anche di un ordine di grandezza rispetto alla sola matrice; anche se è necessario considerare che questo miglioramento diminuisce proporzionalmente all'aumentare del carico applicato.

Nel caso di composito però, il creep può portare anche a cambiamenti microstrutturali. Nel caso precedente di AZ91/Al₂O₃ a causa dell'arricchimento di Al nelle zone vicine alle fibre, dovuto alla deformazione viscosa, si ha la precipitazione di una fase intermetallica Mg₁₇Al₁₂. In un modo simile in un QE22/SiC le particelle di rinforzo agiscono da centro di nucleazione per la precipitazione di numerose seconde fasi. Questo comporta una riduzione della resistenza al creep rispetto alla sola matrice. Si denota quindi l'estrema importanza di scegliere l'opportuna combinazione di matrice e rinforzo nel caso di Mg MMCs.

Anche la forma del rinforzo risulta di particolare importanza, infatti, ad esempio, l'aggiunta di SiC particellare ad una lega AZ91 porta sì ad un miglioramento della resistenza al creep, ma questo risulta di molto inferiore rispetto al caso di rinforzo con fibre corte.

3.3.Titanio

Il titanio rappresenta il materiale limite per la distinzione tra leghe leggere e non, infatti la sua densità corrisponde proprio al valore massimo per cui una lega metallica possa essere considerata leggera. Caratteristica del Ti è l'allotropia, cioè presenta trasformazioni del reticolo cristallino in funzione della temperatura; in particolare sotto agli 885°C ha un reticolo esagonale compatto (EC) ed è detto Ti- α , mentre al di sopra di questo valore e fino alla fusione presenta un reticolo cubico a corpo centrato (CCC) ed è detto Ti- β . Come per gli acciai esistono elementi che stabilizzano un reticolo rispetto all'altro a diverse temperature.

Le leghe di titanio presentano eccellenti proprietà meccaniche, distinguendole dagli altri materiali leggeri per applicazioni in cui sono richieste elevate proprietà di resistenza e rigidità specifiche, duttilità, durezza, resistenza alla corrosione, a fatica o a creep; sono usate infatti nell'ingegneria chimica e medica, ma soprattutto nei settori aeronautico e aerospaziale.

Paragonate alle leghe di alluminio, quelle di Ti mostrano generalmente migliori proprietà, soprattutto quando si parla di applicazioni ad alta temperatura, infatti il range di utilizzo per leghe di Ti va da temperatura ambiente fino a 750°C, il che le rende ottimi candidati per la produzione di compositi. Tuttavia il titanio liquido risulta essere molto reattivo con i convenzionali materiali dei crogioli e dei rinforzi ceramici; questo rende estremamente difficoltosa la produzione di compositi con rinforzo discontinuo e per tale motivo la quasi totalità di TMCs è rinforzata con fibre continue.

Riconosciuto che i limiti strutturali dei materiali aerospaziali convenzionali sono ormai stati completamente appresi, la progettazione di velivoli e motori ha focalizzato lo sguardo sui TMCs come potenziale strada per migliorare il rapporto prestazioni-peso. Negli ultimi 40 anni, i compositi a base di Ti hanno avuto un notevole sviluppo nel campo aeronautico. Con l'applicazione di nuove leghe in alluminio di titanio, che hanno temperature di utilizzo anche maggiori delle classiche leghe di Ti, l'utilizzo di TMCs può offrire riduzioni di peso anche del 50%, a parità di prestazioni, in settori come quello motoristico (aeronautico), attualmente dominato dalle superleghe di Ni.

L'uso di materiali compositi a base di Ti in componenti altamente caricati ad alte temperature potrebbe risultare quindi un salto di qualità per la progettazione dei materiali e l'apertura di molte nuove possibilità per progettisti.

3.3.1.Processi

A causa dell'elevata reattività delle leghe di Ti con il SiC, sono preferibili processi di fabbricazione che non implicino applicazioni di grandi carichi termici sui materiali; infatti nessuna tipologia di processo allo stato liquido viene utilizzato per la produzione di TMCs. La strada più seguita in ambito industriale è quella dei processi allo stato solido o per spruzzatura.

Diffusion bonding

Il processo (Fig. 3.20a), descritto in dettaglio nel capitolo precedente, presenta il grande vantaggio di ottenere una completa densificazione della matrice senza l'utilizzo di materiali leganti. Gli svantaggi però riguardano in primo luogo la limitata reperibilità e l'elevato costo della matrice in forma di fogli; infatti non tutte le matrici di Ti sono producibili sotto forma di fogli metallici. In secondo luogo si ha la difficoltà di ottenere una distribuzione omogenea delle fibre, infatti è possibile che queste vengano mosse durante il processo, con il rischio di rottura o di contatto tra le stesse, che sarebbe degradante dal punto di vista delle proprietà meccaniche. Sono stati sviluppati metodi per mantenere le fibre in posizione tramite l'utilizzo di filamenti di tungsteno o polimerici, ma la presenza di questi materiali ausiliari porta ad un certo grado di contaminazione del materiale e a conseguenti reazioni chimiche.

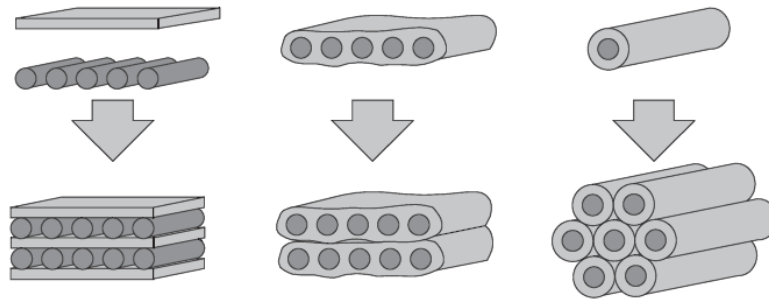


Figura 3.20 Confronto schematico tra i metodi di fabbricazione di Ti MMCs descritti

Processi per spruzzatura

Ti MMCs rinforzati con fibre di SiC possono essere prodotti per spruzzatura con arco elettrico o con plasma in bassa pressione (LPPS). Il primo caso presenta la difficoltà di reperimento della matrice sotto forma di filo, mentre il secondo utilizza polveri, molto più comuni. In entrambi i processi il metallo viene spruzzato su un singolo strato di fibre ed in seguito i vari strati verranno compattati tramite HIP (Fig. 3.20b).

Il potenziale vantaggio di questa tipologia di processi è dato dalla miglior omogeneità di distribuzione del rinforzo e maggior facilità di riproduzione su scala industriale rispetto al caso precedente. Tuttavia nell'utilizzo di fibre quali SCS-6 è stata osservata una leggera esfoliazione

della copertura di carbonio ed in alcuni casi anche la rottura stessa delle fibre durante il consolidamento.

Una seconda tipologia di processi di spruzzatura che può essere utilizzata è data da metodi quali *electron beam physical vapor deposition* (EB-PVD) e *magnetron sputtering*, che si differenziano dai precedenti per il fatto che il ricoprimento viene effettuato sulle singole fibre e non su strati di queste (Fig. 3.20c). Tra questi due processi il più adatto all'impiego su scala industriale è il secondo; inoltre, mentre per il primo i costi aumentano proporzionalmente all'aumento della complessità della matrice, il MS risulta essere più versatile e non presenta particolari problemi al variare della chimica della matrice.

Naturalmente anche in questi casi si procederà al consolidamento del componente per HIP, ma la disposizione delle fibre può essere organizzata in maniera più semplice e quindi è possibile ottenere ottimi livelli di distribuzione del rinforzo.

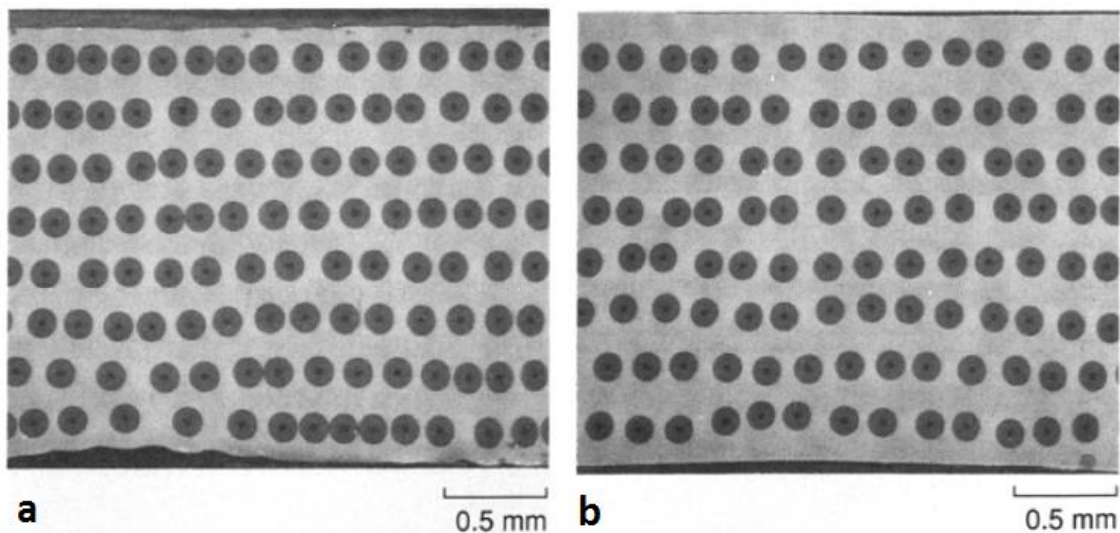


Figura 3.21 Sezione di due Ti MMCs rinforzati con fibre di SiC prodotti con diffusion bonding (a) e con LPSS (b)

3.3.2. Rinforzi e matrici

Le fibre utilizzate per la produzione di compositi a base di Ti sono per la quasi totalità in carburo di silicio SiC e la frazione volumetrica si aggira intorno a valori compresi tra il 20 e il 40%. Commercialmente è possibile richiamare due tipologie di fibre di SiC di grande importanza:

- SCS-6. Queste fibre, fabbricate appositamente per matrici di Ti dalla Specialty Materials Division dell'azienda americana Textron, sono prodotte per *chemical vapor deposition* (CVD) di silicio su un monofilamento di carbonio; il materiale risultante è del tipo SiC- β con una struttura a grana colonnare. Una seconda passata di carbonio viene fatta per ricoprire le fibre in modo da ridurre al minimo le reazioni con la matrice di titanio. Le

fibre finali che si ottengono hanno un diametro nominale di 142 μm , modulo elastico di 385 GPa e resistenza approssimativamente di 4200 MPa.

- Una seconda famiglia, meno utilizzata, è data invece dai prodotti della britannica Defense Evaluation Research Agency; queste fibre di SiC presentano un doppio stato superficiale depositato mediante CVD, costituito da una parte più interna di carbonio pirolitico e una parte esterna di TiB_2 , entrambe di spessore pari a circa 1 μm .

Le matrici principalmente utilizzate sono del tipo intermetallico e tra queste è possibile distinguere le leghe Ti-24Al-11Nb, Ti-14Al-21Nb, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si (Timetal21S) e Ti-6Al-4V.

3.3.3. Proprietà

Resistenza e rigidità

Le elevate proprietà di resistenza meccanica e rigidità in direzione longitudinale, anche ad alta temperatura, dei TMCs rappresentano per molte applicazioni, le chiavi che hanno portato allo sviluppo di questi materiali. Nelle Figura 3.22 e 3.23 è rappresentato l'andamento della tensione di rottura specifica di laminati a matrice Ti-24Al-11Nb e Timetal21S con rinforzo di fibre di SiC, in funzione della temperatura e rispetto alla sola lega non rinforzata.

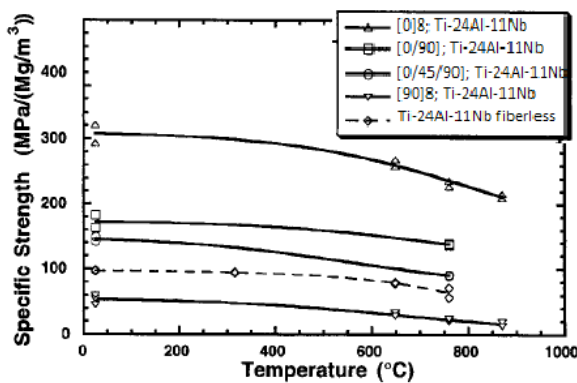


Figura 3.22 Andamento della UTS di laminati Ti24Al11Nb/SCS-6 e matrice non rinforzata in funzione della temperatura

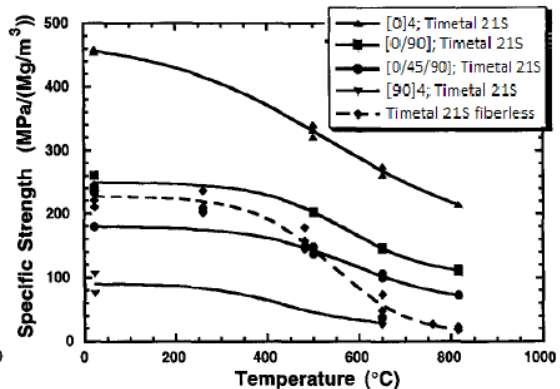


Figura 3.23 Andamento della UTS di laminati Timetal21S/SCS-6 e matrice non rinforzata in funzione della temperatura

La prima considerazione riguarda sicuramente la matrice, che nel caso della lega Timetal21S risulta decisamente più performante fino a 500°C, migliorando di conseguenza anche le proprietà dei compositi risultanti. La resistenza dei compositi in direzione longitudinale [0] risulta, nei due casi, rispettivamente triplicata e raddoppiata rispetto alla sola matrice, mentre quella trasversale [90] presenta valori dimezzati. Per ovviare a questo problema di anisotropia si ricorre spesso all'utilizzo di laminati [0/45/90] o [0/90] e dai due grafici è possibile vedere che le proprietà risultanti sono infatti un compromesso tra i due casi precedenti. Nel caso di Ti-24Al-

11Nb/SCS-6 il miglioramento rispetto alla sola lega è comunque visibile, mentre nel caso di Timetal21S/SCS-6 è presente solamente a temperature superiori ai 500°C, dove la matrice esibisce un notevole indebolimento che viene parzialmente attutito dalla presenza del rinforzo. In Figura 3.24 le proprietà di resistenza specifica di laminati di Timetal21S/SCS-6 sono messe a confronto con varie leghe aeronautiche attualmente utilizzate. Per laminati quasi-isotropi i valori sono perfettamente confrontabili con le convenzionali leghe fino ai 500°C, mentre oltre tale temperatura risultano lievemente inferiori.

Anche la rigidezza specifica presenta andamento analogo per entrambe le tipologie di compositi, come si vede in Figura 3.25.

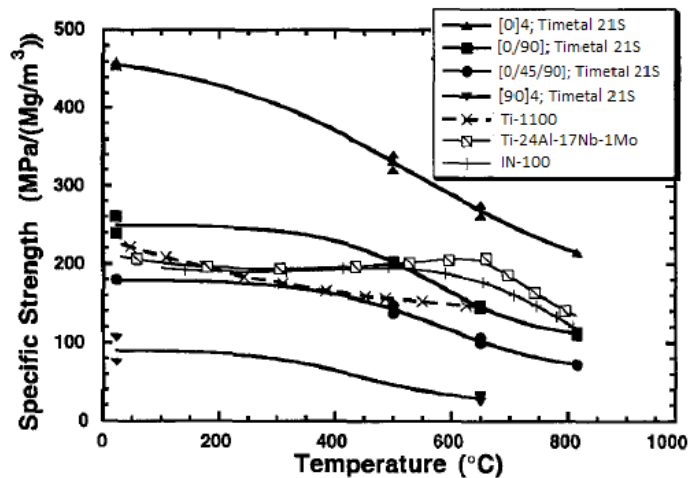


Figura 3.24 Andamento della UTS di laminati Timetal21S/SCS-6 e leghe aeronautiche in funzione della temperatura

Come si può notare sia la resistenza che la rigidezza sono sempre indicate fino a temperature massime che si aggirano intorno agli 800°C; questa limitazione non è dovuta alle fibre, ma alla matrice che oltre tale temperatura si indebolisce in maniera considerevole, soprattutto a causa delle reazioni che si instaurano e che ne degradano le proprietà.

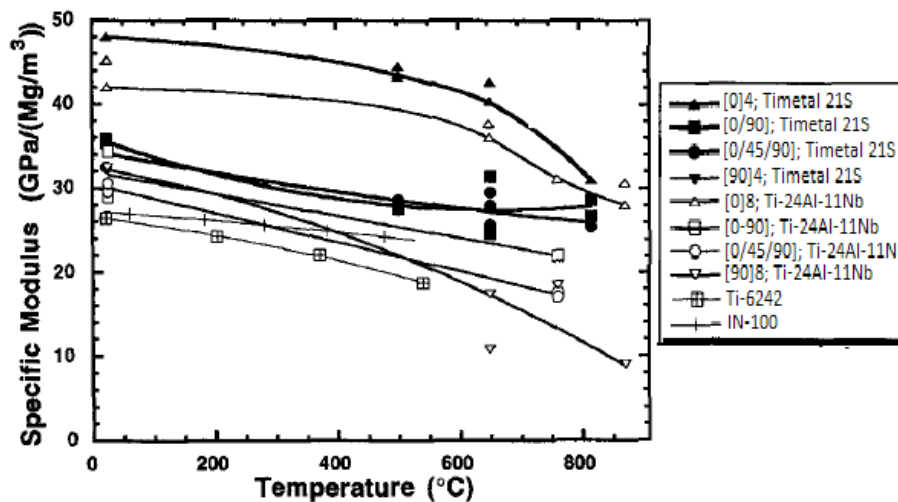


Figura 3.25 Andamento del modulo di Young per laminati di Ti24Al11Nb e Timetal21S con rinforzo di SCS-6 e di convenzionali leghe metalliche aeronautiche

Creep

La resistenza al creep è una proprietà di particolare interesse per i materiali nel settore aeronautico. La presenza delle fibre all'interno della lega metallica comporta un miglioramento

di questa proprietà grazie al fatto che la maggior parte del carico è sopportato dal rinforzo stesso. Nonostante ciò è noto che un diverso numero di fattori possono compromettere la resistenza al creep del composito, quali composizione chimica e resistenza al creep della matrice, tipologia e proprietà dell'interfaccia, orientazione e distribuzione del rinforzo, tensioni residue di lavorazione e condizioni ambientali. In Figura 3.26 sono rappresentate tipiche curve di creep longitudinali per Ti MMCs nei casi di temperatura o carico fissati.

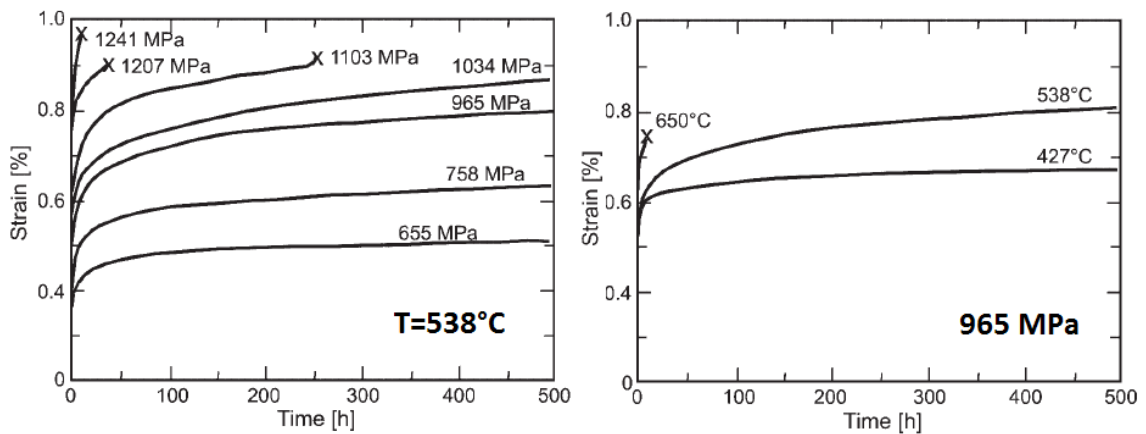


Figura 3.26 Proprietà di creep longitudinali per compositi Ti-6Al-4V/SCS-6

Si può vedere come a 538°C è possibile applicare carichi fino a 1 GPa senza incorrere in particolare problemi di rottura anticipata; la deformazione massima a rottura comunque è sempre molto piccola, al di sotto dell'1%. A carico costante l'aumento di temperatura ha effetto analogo al carico nel caso precedente; in sostanza quindi l'incremento di temperatura e l'incremento di carico hanno essenzialmente lo stesso effetto.

In generale le proprietà di resistenza al creep di TMCs in direzione longitudinale sono decisamente superiori a quelle della sola matrice, mentre quelle trasversali sono paragonabili alla stessa e dipendono molto dall'interfaccia matrice-rinforzo, in quanto il problema principale che scaturisce in questo caso è dato dal *debonding* delle fibre.

Resistenza a fatica

In Figura 3.27 è possibile valutare le curve di Wöhler di un composito TIMETAL834/SiC e della sola matrice a temperatura ambiente e a 600°C; si nota immediatamente la superiorità delle proprietà dei compositi rispetto alla sola matrice di titanio. Per la sola lega le proprietà a 600°C risultano leggermente inferiori rispetto a temperatura ambiente e presentano andamento simile con l'aumentare del numero di cicli.

Al contrario per la matrice rinforzata è possibile vedere un andamento particolare; a temperatura ambiente, nel range compreso tra 10^2 e 10^4 cicli è presente una significativa

riduzione della resistenza, questa è dovuta alla progressiva formazione di cricche nella matrice, che crescono rapidamente a causa della scarsa duttilità. Tali cricche si sviluppano collegando le fibre e attraversano l'interfaccia tra le stesse e la matrice. Se questa risulta troppo forte porta ad un rallentamento della loro crescita, ma al contempo lo sforzo viene scaricato sulle fibre, che potrebbero rompersi per sovraccarico. Quindi, in contraddizione con quanto detto in generale per i MMCs, per i compositi a base di Ti un legame matrice-rinforzo di entità moderata risulta più favorevole per le proprietà di resistenza a fatica rispetto ad un'interfaccia più solida.

Altro parametro che influenza notevolmente la resistenza a fatica dei TMCs è dato dalle tensioni residue di lavorazione presenti nel materiale. Ad elevata temperatura il materiale si "rilassa" e queste tensioni vengono ridotte anche fino all'80%, motivo per cui la curva di fatica per 600°C mantiene un andamento più costante rispetto a quella a temperatura ambiente.

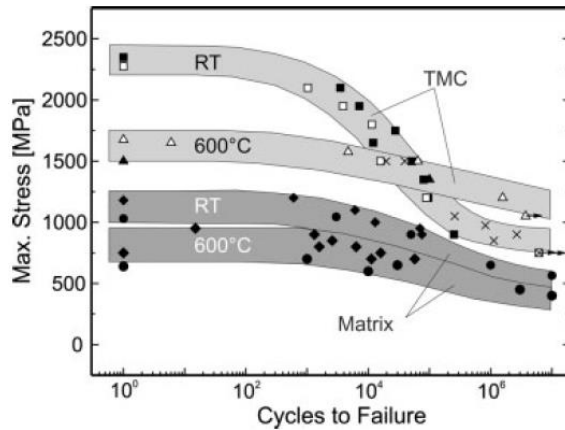


Figura 3.27 Confronto delle proprietà a fatica di un Timetale834/SCS-6 e della sola matrice a temperatura ambiente e a 600°C

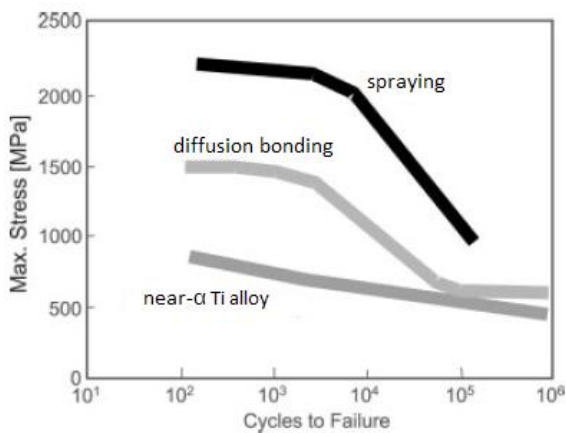


Figura 3.28 Effetto dei diversi processi produttivi sulla resistenza a fatica dei Ti MMCs

In generale le proprietà a fatica dei Ti MMCs dipendono fortemente dal processo produttivo: oltre che per le tensioni residue risentono molto della disomogeneità della distribuzione del rinforzo; per tale motivo i compositi prodotti per spruzzatura esibiscono resistenza a fatica decisamente migliore rispetto a quelli prodotti per *diffusion bonding* (Fig. 3.28).

3.4. Altre matrici

3.4.1. Acciaio

Gli acciai risultano essere i materiali da costruzione per eccellenza, di gran lunga i più utilizzati in quasi tutti i settori, e questo loro ampio utilizzo permette di avere un enorme background tecnologico. Le proprietà assolute dei diversi acciai sono molto elevate e, grazie alla grande varietà di versioni presenti sul mercato, adattabili abbastanza facilmente all'applicazione. Inoltre, ultimo ma non meno importante è il costo, infatti gli acciai, rispetto agli altri materiali strutturali, sono in assoluto i più economici.

A causa dell'elevata densità di queste leghe però, in campo aeronautico sono utilizzate solo in particolari applicazioni in cui esistono limitazioni di spazio oppure sono richieste proprietà particolari, ad esempio nei montanti alari, nelle gambe dei carrelli di atterraggio, nei castelli motori, nelle strutture a traliccio delle fusoliere, nella bulloneria e nei cuscinetti. La categoria più utilizzata risulta essere quella degli acciai speciali, che tra tutti presentano il miglior rapporto prestazioni/peso ed in particolare gli acciai Maraging e quelli inossidabili (INOX).

Lo sviluppo di compositi a matrice di acciaio per l'industria aeronautica si è avuto per migliorare alcune proprietà di questi materiali, in particolare:

- ridurre la densità, perché, nonostante il loro utilizzo sia limitato, il risparmio del peso è di primaria importanza;
- aumentare durezza e resistenza all'usura, proprietà fondamentali per le applicazioni classiche degli acciai nei velivoli;
- aumentare resistenza e rigidità, proprietà basilari per qualunque applicazione strutturale.

Gli MMCs a base di acciaio studiati presentano tutti rinforzo particellare e sono prodotti nella quasi totalità per metallurgia delle polveri. I materiali esaminati come rinforzo sono diversi, quali TiC, SiC, Al₂O₃ e TiN, ma secondo diversi studi il migliore risulta essere il diboruro di titanio TiB₂; questo risultato è dovuto a diverse motivazioni, in particolare alle eccellenti proprietà del materiale stesso (bassa densità, elevata durezza, alta temperatura di fusione, ottima resistenza ad usura e a corrosione) e alle ottime caratteristiche di bagnabilità e stabilità nella matrice di acciaio.

I miglioramenti delle proprietà sopra descritti sono visibili nella Figura 3.29 seguente, dove le diverse curve rappresentate identificano le diverse condizioni di sinterizzazione.

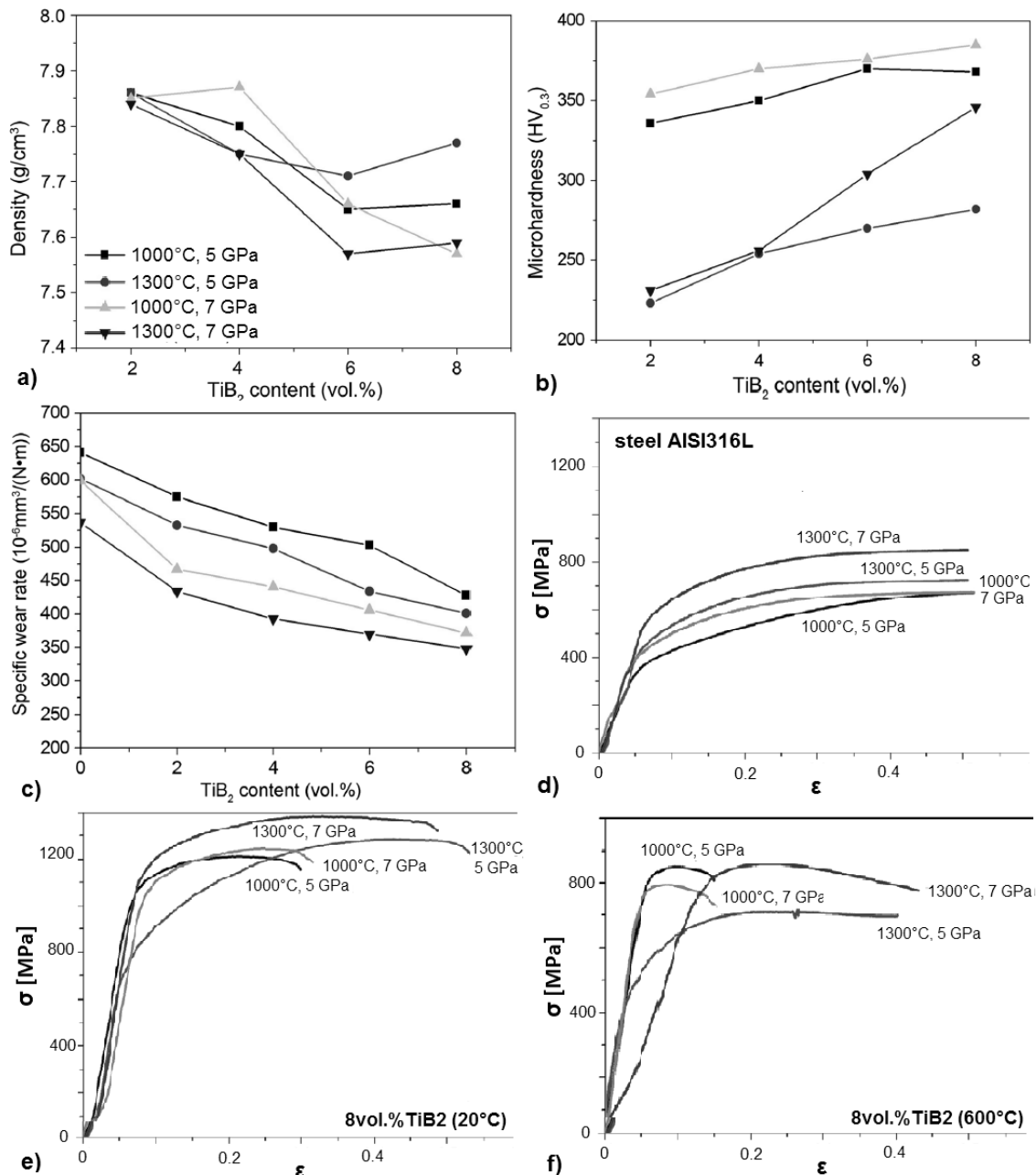


Figura 3.29

Andamento di densità (a), microdurezza Vickers (b) e tasso di usura (c) di un acciaio AISI316L in funzione della frazione volumetrica di TiB_2 .

(d) Curva sforzo-deformazione per AISI316L a T_{amb} .

Curva sforzo-deformazione per AISI316L/8% TiB_2 a T_{amb} (e) e a 800°C (f)

3.4.2. Rame

Le proprietà fondamentali delle leghe di rame sono l'ottima conducibilità termica ed elettrica. Al contempo però questi materiali presentano scarse proprietà meccaniche e tribologiche. Lo sviluppo di compositi a base di Cu con buone proprietà di durezza e resistenza all'usura, combinate con la riduzione di peso dovuta all'aggiunta di rinforzi leggeri, ha permesso

l'ampliamento della gamma di applicazioni, soprattutto in ambito aeronautico, in particolare come componenti di scambiatori, supporti per unità elettroniche e contatti elettrici.

Le tecnologie di produzione di questi materiali sono sostanzialmente due: metallurgia delle polveri e per spruzzatura; in particolare quest'ultima risulta un'ottima scelta quando si vuole utilizzare la grafite come rinforzo fibroso, ottenendo in questo modo materiali con conducibilità elettrica eccezionale e una migliorata resistenza all'usura allo stesso tempo.

CAPITOLO 4

Applicazioni aeronautiche dei MMCs

I compositi a matrice metallica presentano diverse applicazioni in campo aeronautico, che costituiscono circa il 5% in massa e il 15% del volume d'affari generale per questi materiali, grazie alle elevate proprietà specifiche rispetto ai classici materiali metallici finora utilizzati su ampia scala.

Tra le applicazioni più importanti risultano sicuramente quelle in ambito strutturale, in particolare per quanto riguarda i longheroni delle ali, il telaio della fusoliera e alcune parti dell'impennaggio (coda) e del carrello anteriore, adottate ormai da molte grandi compagnie, quali Boeing e Airbus. Questi componenti sono naturalmente di importanza centrale perché vanno

a gestire la maggior parte dei carichi, soprattutto aerodinamici, che si sviluppano sull'intero velivolo. L'incorporazione di MMCs, generalmente di Al rinforzato con fibre, ha portato a migliorie funzionali, grazie all'elevata rigidità specifica, e a notevoli risparmi economici,



Figura 4.2 Sistema di trasmissione per componenti accessori di un aereo

stimabili in oltre 25 milioni di dollari nei costi del ciclo di vita, soprattutto in virtù dell'aumento della vita utile dei componenti, fino a quattro volte maggiore.

Altra applicazione di rilievo riguarda gli elementi dei sistemi di trasmissione, come alberi e ruote dentate, che collegano i componenti accessori, quali le pompe di carburante e olio, i generatori elettrici, i ventilatori per il condizionamento dell'aria, ecc.

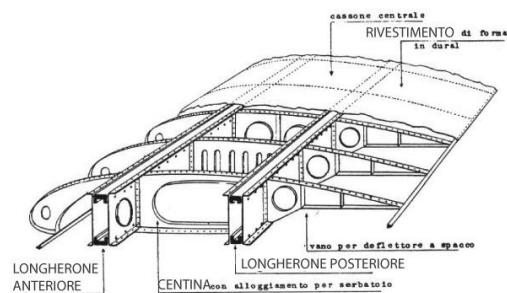


Figura 4.1 Schema della struttura portante dell'ala di un velivolo (ala bilongherone)

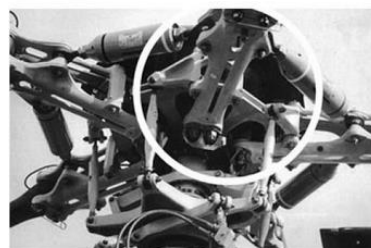


Figura 4.3 Sostegni per pale rotoriche di un elicottero

Negli elicotteri i sostegni delle pale rotoriche, sottoposti ad enormi forze centrifughe, e il piatto oscillante dell'albero del rotore erano generalmente costruiti in lega di Ti, ma attualmente sono progressivamente sostituiti con compositi Al/SiC_p, riducendo il peso e soprattutto i costi.

In ambito aerospaziale è stata di rilevante importanza l'applicazione di strutture tubolari in Al rinforzato con fibre continue di B per il telaio e le costole della fusoliera dello space shuttle, che ha permesso un risparmio di peso pari al 45%. Questa soluzione è stata in seguito abbandonata a causa dell'elevato costo del materiale, in particolare dovuto alle fibre di boro presenti per il 50% in volume.

Oltre alle applicazioni in componenti portanti, è possibile distinguere anche altre di carattere meno rilevante dal punto di vista strutturale, ma che permettono alleggerimenti notevoli grazie all'utilizzo sia di DRA che di Mg MMCs. Impieghi di questo genere riguardano ad esempio palette per compressori/ventilatori ausiliari, griglie di supporto, collettori idraulici, strutture di rivestimento e carter di riduttori e compressori di bassa



Figura 4.4 Carter di un sistema di trasmissione secondario

pressione, che permettono fino al 40% di rigidità in più con un risparmio del 25% in peso. In aggiunta anche ancoraggi e fibbie delle cinture di sicurezza, fissaggi e strutture di supporto di sedili, cappelliere, ecc., che essendo presenti in grande quantità incidono sulla massa complessiva dei velivoli.



Figura 4.5 Motore di un Airbus A319

Altre situazioni invece riguardano la sostituzione di componenti che non portano a riduzioni di peso, ma sono necessarie per migliorarne le caratteristiche. Due esempi sono dati dai portelloni di accesso a cabina e serbatoio carburante e dal case dei motori. Nel primo caso le componenti di alluminio sono sostituite con compositi Al/SiC_p, che risultano, a parità di peso, meno ingombranti e più rigide. Nel secondo caso invece è stato necessario cambiare materiale a causa dei problemi di danneggiamento causati da corpi estranei (es. Boeing 777), passando da una resina epossidica rinforzata con fibra di C ad un composito Al/SiC_p, più resistente ed in aggiunta più economico.

Le esigenze dell'industria dei motori aeronautici hanno portato un notevole sviluppo dei TMCs, dovuto alle elevate proprietà di questi materiali alle alte temperature, impossibili da raggiungere per altri compositi a base di leghe leggere. Ad oggi diversi componenti sono costruiti con questi materiali, quali pale di compressori e turbine, strutture di rivestimento, elementi di collegamento ed attuatori.

Componenti rotanti quali giranti, alberi, anelli e dischi palettati sono componenti ad alto rischio, in quanto di difficile fabbricazione e la loro rottura comporterebbe la distruzione del motore; d'altro canto però presentano i più alti *pay-offs* in termini di performance e riduzione del peso. Per queste applicazioni la sostituzione dei classici materiali, quali leghe di Ti e superleghe, con TMCs permette alleggerimenti che vanno dal 30 al 50%.

Altre applicazioni notevoli sono date da ugelli, elementi di collegamento e spaziatori che generalmente sono costruiti in acciaio INOX o superleghe di Ni, la cui sostituzione con Ti/SiC_f permette migliori resistenze e stabilità dimensionali unite ad un risparmio di peso fino al 40%.

In molti casi, quali la produzione di palette, la sostituzione dei materiali con TMCs non è così conveniente, in quanto il risparmio di peso, che può raggiungere il 20%, e la maggior rigidità non sempre sono in grado di giustificare l'elevato costo di materiale e processi. Una soluzione a questo problema è stata la progettazione di nuovi profili adattati al materiale in esame, che portano a migliorie notevoli nelle prestazioni e alleggerimenti che possono raggiungere il 30%, diventando così estremamente competitivi.



Figura 4.6 Palette per motori aeronautici

CONCLUSIONI

Con questo lavoro si è cercato di raccogliere e riunire le varie informazioni presenti in letteratura riguardanti i materiali compositi a matrice metallica per l'industria aeronautica, in modo da poter comprendere e analizzare al meglio le potenzialità di questa categoria di materiali.

Alla luce di quanto esposto è possibile innanzitutto rendersi conto delle possibilità e dei problemi che si hanno nell'utilizzo di materiali di questo tipo e quindi verso quale strada si debba indirizzare la ricerca al fine di ottimizzare il loro sviluppo.

I profili di proprietà unici esibiti dai MMCs risultano essere la principale motivazione che ha portato alla loro espansione. Valori così elevati di proprietà meccaniche, a fatica, a creep e ad usura sono difficilmente riscontrabili in altri materiali di uso comune, soprattutto se si tiene in considerazione la densità, e quindi il peso del componente finale, che risulta essere un requisito fondamentale in gran parte delle applicazioni industriali e in tutte quelle in ambito aeronautico. Inoltre anche la possibilità di "progettare" il materiale, avendo una disponibilità relativamente ampia di combinazioni matrice/rinforzo, ha portato diversi studiosi e aziende ad investigare sulle opportunità che questi materiali possono offrire.

Allo stesso tempo le limitazioni e le problematiche dovute all'utilizzo dei MMCs rallentano notevolmente questo loro sviluppo. In primis è necessario riconoscere che la loro produzione risulta spesso particolarmente complicata: ottenere ottime distribuzioni del rinforzo, controllare le reazioni interfacciali e realizzare processi produttivi impiegabili su scala industriale risulta spesso il primo ostacolo che si contrappone alla loro scelta in sede di progettazione. L'utilizzo di trattamenti di coating del rinforzo e di tecnologie di fabbricazione basate su altre già sviluppate per materiali diversi e di cui si ha un background abbastanza vasto, come processi di colata con o senza pressione, metallurgia delle polveri e spruzzatura, hanno permesso in molti casi di superare queste prime difficoltà. L'ostacolo principale, che nella maggior parte dei casi non si è ancora riusciti a sormontare è quello economico, sia in termini di costo delle materie prime, sia in termini di costi dei processi causati dalle problematiche citate precedentemente. Questo porta spesso a dover rivalutare completamente tutte le caratteristiche positive dei MMCs e a prenderli in considerazione solo per particolari applicazioni che richiedono combinazioni di proprietà non riscontrabili in altri materiali.

A livello commerciale i materiali più promettenti per il futuro risultano essere sicuramente quelli a rinforzo discontinuo, soprattutto particellare, già al momento largamente utilizzati, infatti coprono percentuali di mercato che superano l'80% del totale dei MMCs. Ciò è dovuto a due motivi principali: l'acquisto delle materie prime del rinforzo in forma particellare risulta molto

meno costoso rispetto alle fibre e lo stesso vale per i processi di produzione; in particolare per questi ultimi si possono identificare come a basso costo gran parte di quelli per infiltrazione e dispersione, mentre a costi un po' più elevati, ma comunque spesso commercialmente accettabili, si hanno processi per spruzzatura, squeeze casting e metallurgia delle polveri.

Le possibili applicazioni in campo aeronautico per questi moderni materiali esistono e sono molto numerose, ma non vengono ancora completamente sfruttati a causa delle diverse problematiche sopracitate. Il fatto che il loro sviluppo sia però abbastanza recente, permette notevoli potenzialità di miglioramento ed è necessario che la ricerca si concentri soprattutto sull'ottimizzazione tecnica ed economica dei processi produttivi.

BIBLIOGRAFIA

Testi

Bernardo E., Scarinci G., 2010, *Lezioni del corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali per Ingegneria Meccanica e Meccatronica*, Padova, Italia

Badini C., 2003, *Materiali compositi per l'ingegneria*, Torino, Italia: Celid

Rawlings R.D., 2009, *Materials Science and Engineering vol. 3*, Oxford, United Kingdom: EOLLS Publishers Co. Ltd.

Matthews F.L., Rawlings R.D., 1994, *Composite Materials: Engineering and Science*, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, Boca Raton, FL: CRC Press

U.S. Congress, Office of Technology Assessment, 1988, *Advanced Materials by Design*, OTA-E351, Washington, DC: U.S. Government Printing Office

Gay D., Hoa S.V., 2007, *Composite materials. Design and applications*, Boca Raton, FL: CRC press

Kainer K.U., 2006, *Metal Matrix Composites*, Geesthacht, Germania: Wiley-VCH

Suresh S., Mortensen A., Needleman A., 1993, *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*, Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann

Haghshenas M., 2016, *Metal-Matrix Composites*, Waterloo, ON, Canada: University of Waterloo

Ingole S.P., Kailas S.V., Lovell M.R., Menezes P.L., Nosonovsky M., 2013, *Tribology for Scientists and Engineers*, University of Wisconsin-Milwaukee: Springer Science+Business Media

Toschi S., 2012. *Produzione di compositi a matrice di alluminio con rinforzo particellare nanometrico*, Bologna, Italia: Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

Bonollo F., *Dispense di Leghe di alluminio*, Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali, Vicenza, Italia

Bonollo F., Conserva M., Donzelli G., 2004, *Alluminio. Manuale degli impieghi*, Brescia, Italia: Edimet S.p.A.

Articoli

Miracle D.B., 2005, "Metal matrix composites. From science to technological significance", *Composites Science and Technology* 65, pag. 2526-2540

Ibrahim I.A., Lavernia E.J, Mohamed F.A., 1991, "Particulate reinforced metal matrix composites. A review", *Journal of Material Science* 26, pag. 1137-1156

Sankara R.N., Saravanan C., Sathyanandhan M., Sivakumar D.B., Subramanian K., 2015, "Fabrication of aluminium metal matrix composites. A review", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences* 7, pag. 82-87

Ma Z.Y., Tjong S.C, 2000, "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites", *Materials Science and Engineering* 29, pag. 49-113

Harrigan W.C.Jr., 1998, "Commercial processing of metal matrix composites", *Materials Science and Engineering A244*, pag. 75-79

Lee W.B., Ralph B., Yuen H.C., 1997, "The processing of metal matrix composites. An overview", *Journal of Materials Processing Technology* 63, pag. 339-353

Kaczmar J.W., Pietrzak K., Wlosinski W., 2000, "The production and application of metal matrix composite materials", *Journal of Materials Processing Technology* 106, pag. 58-67

Rosso M., 2006, "Ceramic and metal matrix composites: routes and properties", *Journal of Materials Technology* 175, pag. 364-375

Suraj R., 2001, "Metal-Matrix Composites for Space Applications", *The Member Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 53, pag. 14-17

Lindroos V.K., Talvitie M.J., 1995, "Recent advances in metal matrix composites", *Journal of Materials Processing Technology* 53, pag. 273-284

Surappa M.K., 2003, "Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities", *Sādhanā* 28, pag. 319-334

Geiger A.L., Walker J.A., 1991, "The Processing and Properties of Discontinuously Reinforced Aluminum Composites", *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 43, pag. 8-15

Pai B.C., Pillai R.M., Rajan T.P.D., 1998, "Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites", *Journal of Materials Science* 33, 3491-3503

Kumar G.B.V., Rao C.S.P., Selvaraj N., 2011, "Mechanical and tribological behaviour of particulate reinforced aluminum metal matrix composites – a review", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 10, pag. 59-91

Da Costa C.E., Torralba J.M., Velasco F., 2003, "P/M aluminium matrix composites: an overview"; *Journal of Materials Processing Technology* 133, pag. 203-206

Ibrahim I.A., Lavernia E.J., Mohamed F.A., Srivatsan T.S., 1991, "Processing techniques for particulate-reinforced metal aluminium matrix composites", *Journal of Materials Science* 26, pag. 5965-5978

Ma Z.Y., Tjong S.C., 2001, "Creep deformation characteristics of discontinuously reinforced aluminium-matrix composites", *Composites Science and Technology* 61, pag. 771-786

Kanamaru H., Katagiri K., Konno K., Omura H., Sato T., Shin H.S., Shoji Y., 1996, "Fatigue strength of particulate-reinforced die-cast aluminium alloy composites at room and elevated temperatures", *Japan Society of Mechanical Engineers A* 61, pag. 2572-2577

Ye H.Z., Liu X.Y., 2004, "Review of recent studies in magnesium matrix composites", *Journal of Materials Science* 39, pag. 6153-6171

Jones J.W., Larsen J.M., Russ S.M., 1995, "An evaluation of fiber-reinforced titanium matrix composites for advanced high-temperature applications", *Metallurgical and Materials Transactions 26A*, pag. 3211-3222

Brindley P.K., Froes F.H., McKay R.A., 1991, "Continuous fiber-reinforced titanium aluminide composites", *Journal of Minerals, Metals and Materials 43*, pag. 23-29

Hausmann J., Kumpfert J., Leyens C., 2003, "Continuous fiber reinforced titanium matrix composites: fabrication, properties and applications", *Advanced Engineering Materials 6*, pag. 399-410

Jackson J.J., Singerman S.A., 1996, "Titanium metal matrix composites for aerospace applications", *Superalloys 1996*, pag. 579-586

Kowalik R., Sulima I., 2015, "Corrosion behaviours, mechanical properties and microstructure of the steel matrix composites fabricated by HP-HT method", *Materials Science & Engineering A 639*, pag. 671-680

Klimeczyk P., Malczewski P., Sulima I., 2014, "Effect of TiB₂ particles on the tribological properties of stainless steel matrix composites", *Acta Metallurgica Sinica 27*, pag. 12-18