

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE

DEI SISTEMI INDUSTRIALI

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA

DELL'INNOVAZIONE DEL PRODOTTO

TESI DI LAUREA

**ANALISI TERMODINAMICA DI LEGHE INNOVATIVE
AlMg5Si2Mn PER APPLICAZIONI RACING**

RELATORE

Ch.mo Prof. Giulio Timelli

LAUREANDI

Filippo Andrighetto

Lorenzo Faedo

Nicola Pozza

Nicola Rodighiero

Gianluca Zulpo

Anno Accademico 2019/2020

SOMMARIO

In questo studio si è cercato di trovare la quantità ottimale dei principali elementi di una lega AlMg5Si2Mn al fine di conferire al materiale le massime proprietà meccaniche abbinate a buone caratteristiche di resistenza a fatica e duttilità. È stata inoltre eseguita un'analisi sugli effetti apportati dallo zirconio su questa lega per mantenere più elevate le prestazioni a caldo del materiale. Si è cercato quindi di ottimizzare le proprietà del materiale in funzione dell'applicazione a cui è destinata la lega, ossia disporre di una lega adatta ad utilizzi motoristici di alto livello prestazionale.

Nel primo capitolo sono state effettuate delle approfondite ricerche sugli effetti dei diversi elementi, in particolare attraverso studi eseguiti su leghe analoghe a quella presa in esame. Gli elementi analizzati rappresentano i maggiori componenti in lega:

- Magnesio
- Silicio
- Manganese
- Titanio
- Zirconio

Il secondo capitolo riporta una descrizione delle funzionalità e delle caratteristiche del programma di analisi termodinamica JmatPro.

È stata poi svolta nel terzo capitolo un'analisi di sensibilizzazione sui singoli elementi, attraverso il software e le ricerche precedenti, la quale ha consentito di determinare le migliori quantità di ogni elemento.

Nell'ultimo capitolo sono state confrontate le due leghe migliorate, che differiscono per la sola aggiunta di Zr.

INDICE

SOMMARIO	1
INDICE	3
LISTA DELLE FIGURE	5
LISTA DELLE TABELLE	10
INTRODUZIONE	14
1 EFFETTI DEI PRINCIPALI ELEMENTI IN LEGHE EN AC-<i>AlMg5Si2Mn</i> 15	
1.1 Magnesio	15
1.1.1 Magnesio: solidificazione.....	15
1.1.2 Magnesio: microstruttura.....	16
1.1.3 Magnesio: proprietà meccaniche.....	18
1.2 Silicio	19
1.2.1 Silicio: solidificazione.....	20
1.2.2 Silicio: microstruttura	20
1.2.3 Silicio: proprietà meccaniche	23
1.3 Manganese	24
1.3.1 Manganese: solidificazione.....	24
1.3.2 Manganese: microstruttura	24
1.3.3 Manganese: proprietà meccaniche	26
1.4 Titanio	28
1.4.1 Titanio: solidificazione	28
1.4.2 Titanio: microstruttura	29
1.4.3 Titanio: proprietà meccaniche	32
1.5 Zirconio	33
1.5.1 Zirconio: solidificazione	33
1.5.2 Zirconio: microstruttura	34
1.5.3 Zirconio: proprietà meccaniche	36
2 ANALISI SOFTWARE: <i>JMatPro</i>	38
2.1 Funzionalità <i>JMatPro</i>	38
2.2 Solidificazione di non-equilibrio	40
2.3 Solidificazione di equilibrio	44
3 SENSIBILIZZAZIONE DEI PRINCIPALI ELEMENTI IN LEGHE <i>EN AC-<i>AlMg5Si2Mn</i></i>	47
3.1 Effetto del magnesio	47
3.1.1 Magnesio: solidificazione di non-equilibrio.....	49
3.1.2 Magnesio: solidificazione di equilibrio	53
3.1.3 Magnesio: considerazioni	59
3.2 Effetto del silicio	60
3.2.1 Silicio: solidificazione di non-equilibrio	62

3.2.2	Silicio: solidificazione di equilibrio.....	67
3.2.3	Silicio: considerazioni.....	71
3.3	Effetto del manganese.....	73
3.3.1	Manganese: solidificazione di non-equilibrio.....	73
3.3.2	Manganese: solidificazione di equilibrio.....	78
3.3.3	Manganese: considerazioni.....	80
3.4	Effetto del titanio.....	81
3.4.1	Titanio: solidificazione di non-equilibrio.....	81
3.4.2	Titanio: solidificazione di equilibrio.....	82
3.4.3	Titanio: considerazioni.....	85
3.5	Effetto dello zirconio.....	88
3.5.1	Zirconio: solidificazione di non-equilibrio.....	89
3.5.2	Zirconio: solidificazione di equilibrio.....	94
3.5.3	Zirconio: considerazioni.....	100
4	<i>CONFRONTO TRA LE LEGHE OTTIMIZZATE (CON E SENZA ZR)....</i>	102
4.1	Solidificazione di non-equilibrio.....	102
4.2	Solidificazione di equilibrio.....	104
4.3	Considerazioni.....	106
5	<i>CONCLUSIONI.....</i>	107
6	<i>BIBLIOGRAFIA.....</i>	109

LISTA DELLE FIGURE

Figura 1.1 - Frazione solida volumetrica della fase α -Al presente in una lega Al-Mg-Si al variare della quantità in peso di Mg [1].	15
Figura 1.2 - Micrografie ottiche che mostrano le microstrutture delle leghe Al – xMg – 2.4Si in (1) zona della pelle, (2) zona della banda e (3) zona centrale. a: x = 5.2, b: x = 6.8. c: x = 7.5, d: x = 9.6 ed e: x = 12.3 [1].	16
Figura 1.3 – Quantità volumetrica della fase primaria α -Al nelle tre zone del getto al variare della quantità di Mg presente in una lega Al-Mg-Si [1].	16
Figura 1.4 - (a) Andamento della quantità volumetrica della struttura eutettica α -Al+Mg ₂ Si al variare della percentuale di Mg presente in lega. (b) Andamento della quantità volumetrica delle singole fasi α -Al e Mg ₂ Si al variare del Mg in una lega Al-Mg-Si [1].	17
Figura 1.5- Micrografie SEM retrodiffuse che mostrano le microstrutture della cellula eutettica α -Al+Mg ₂ Si nelle leghe Al – xMg – 2.4Si: (1) zona superficiale, (2) zona centrale. a) x = 5,2, b) x = 6,8, c) x = 7,5, d) x = 9,6 ed e) x = 12,3 [1].	18
Figura 1.6- Effetto dei diversi livelli in peso di Mg sulle proprietà meccaniche delle leghe pressofuse Al– xMg – 2.4Si [1].	19
Figura 1.7- Temperatura di formazione della fase α -Al in funzione del livello in peso di silicio in una lega Al-Mg-Si [1].	20
Figura 1.8- (a) Frazione volumetrica della struttura eutettica (b) Frazione volumetrica complessiva delle fasi α -Al e Mg ₂ Si, tutto in funzione della percentuale di silicio in una lega Al-Mg-Si [1].	21
Figura 1.9 - Microstruttura della lega Al-7,5Mg-xSi, a) x=2, b) x=2.8, 1) zone in superficie, 2) zone intermedie, 3) zone a cuore [1].	21
Figura 1.10- Microstruttura dell'eutettico α -Al+Mg ₂ Si. 1) zone in superficie, 2) zone a cuore, a) %Si=2.0, b) %Si=2.8 [1].	22
Figura 1.11- Caratteristiche meccaniche in funzione della quantità di silicio presente in una lega Al-Mg-Si [1].	23
Figura 1.12 - Morfologia della fase α -Al(Mn,Fe)Si in lega AlMg5.70Si1.85Mn0.61 (a) dopo colata in conchiglia. (b) dopo trattamento termico T6. [2].	24

Figura 1.13- Effetto del contenuto di Fe e Mn su leghe Al-Mg-Si ottenute per pressocolata. (a) Frazione volumetrica dei precipitati ricchi in Fe. (b) Dimensione media dei precipitati ricchi in Fe. [3]	25
Figura 1.14- Micrografia presa al microscopio ottico della superficie di frattura di provini sottoposti alla prova meccanica per la resistenza a fatica. (a) Lega Al-Mg-Si con aggiunta di Mn. (b) Lega Al-Mg-Si senza aggiunta di Mn.[4].....	26
Figura 1.15 - Effetti del Fe e Mn sulle proprietà meccaniche di una lega Al-Mg-Si ottenuta per pressocolata. (a) Allungamento. (b) Tensione di rottura.[3]	27
Figura 1.16- Diagramma di fase di Al-Ti 15 e le particelle di Al ₃ Ti formate durante diversi stadi di raffreddamento: (a) stadio di pre-colata (750 °C), (b) stadio di raffreddamento (750-665 °C), e (c) fase di solidificazione (665 °C)[5].	28
Figura 1.17 - Differenza microstrutturale tra (a) lega d'alluminio e (b) stessa lega con l'aggiunta di titanio e quindi formazione di Al ₃ Ti [5].	30
Figura 1.18 - Microstruttura di una lega Al-Mg-Si con percentuali di Titanio pari allo 0,008%pond. (a) e lo 0,2%pond. (b) [6].....	30
Figura 1.19- Effetto del titanio sulla dimensione del grano in una lega Al-Mg-Si [6].	31
Figura 1.20 - Effetto del titanio sul livello di porosità in una lega Al-Mg-Si [6].	31
Figura 1.21- Effetto del titanio su tensione di snervamento, tensione di rottura e allungamento in una lega Al-Mg-Si [6].	32
Figura 1.22- Diagramma di fase Al-Zr della lega Al ₅ Mg ₂ SiMn [7].	33
Figura 1.23- Micrografie della struttura della sezione longitudinale di una lega Al-Mg-Si dopo estrusione a caldo: (a) Senza Zr (b) Zr=0.13 %pond. (c) Zr=0.18 %pond.. (d) Zr=0.23 %pond.. [8].	34
Figura 1.24 - Immagini EMPA della distribuzione dello Zr su lega Al-Mg-Si [7]....	35
Figura 1.25 - Precipitato Al ₃ Zr con lunghezza 13.3 μm e 3.4 μm di profondità in una lega Al-Mg-Si[7].	35
Figura 1.26 - Valori di nanodurezza sulla matrice a) α-Al e b) struttura eutettica, indentazione rispettivamente su c) α-Al e d) struttura eutettica [7].	36
Figura 1.27 - Effetto dello Zr sulle proprietà meccaniche a) durezza Brinell, b) snervamento c) tensione di rottura, d) allungamento a rottura [7].	37
Figura 2.1 - Basamento motore: specifica piatto fiamma [13].	41
Figura 2.2 - JMatPro: scelta tipologia di lega in esame.	41

Figura 2.3 - JMatPro: inserimento composizione chimica e selezione solidificazione di non equilibrio.....	42
Figura 2.4 - JMatPro: inserimento step di temperatura analisi di non equilibrio ed inizializzazione calcolo.....	42
Figura 2.5 - JMatPro: interfaccia grafica lega in esame.....	43
Figura 2.6 - JMatPro: visione multimediale processo di solidificazione di non-equilibrio.....	43
Figura 2.7 - Basamento motore: specifica zona di contatto con albero a camme.....	44
Figura 2.8 - JMatPro: introduzione step di temperatura analisi di equilibrio ed iniziazione di calcolo.....	45
Figura 2.9 - JMatPro: interfaccia grafica e visione multimediale processo di solidificazione di equilibrio.....	46
Figura 3.1- Grafici di solidificazione rispettivamente nei casi di non equilibrio (a) e di equilibrio (b) al 6,5% Mg.....	48
Figura 3.2 - Andamento α -Al con 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio.....	51
Figura 3.3 - Andamento Mg_2Si 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio.....	52
Figura 3.4 - Analisi andamento Al_3Mg_2 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio.....	53
Figura 3.5 - Lega 5% Mg: studio del processo di solidificazione in condizioni di equilibrio.....	54
Figura 3.6 - Variazione Al al variare di Mg in solidificazione in condizione di equilibrio (%pond.).....	56
Figura 3.7 - Andamento Mg_2Si 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di equilibrio.....	57
Figura 3.8 - Andamento Al_3Mg_2 in condizioni di solidificazione di equilibrio.....	58
Figura 3.9 - Grafici di solidificazione della lega con 2% di Si in condizione di: (a) Non – equilibrio; (b) Equilibrio.....	61
Figura 3.10 - Grafico di confronto tra le fasi α -Al con la variazione di silicio in condizioni di solidificazione di non - equilibrio.....	64
Figura 3.11 - Grafico di confronto della fase ALPHA con variazione di silicio in condizioni di solidificazione di non – equilibrio.....	65

Figura 3.12 - Grafico di confronto della fase Mg_2Si con variazione di silicio in condizioni di solidificazione di non – equilibrio.....	66
Figura 3.13 - Grafico di confronto della fase $\alpha-Al$ con la variazione di silicio in condizioni di solidificazione di equilibrio.....	69
Figura 3.14 - Grafico confronto fase Mg_2Si con la variazione di silicio in condizioni di equilibrio.	70
Figura 3.15 - Grafico di confronto della fase ALPHA con la variazione di silicio in condizioni di solidificazione di equilibrio.....	71
Figura 3.16 - Curva di formazione della fase AL_3M_D022 , 0,6%Mn in condizione di solidificazione di non - equilibrio	74
Figura 3.17 - Caratterizzazione della fase finale della curva di solidificazione in condizione di non - equilibrio dell'alluminuro di titanio con lo 0,6% di Mn (%pond). Da Punto 1 a Punto 2 si ha la di formazione della fase primaria dell'alluminio.....	75
Figura 3.18 - Andamento della fase finale della curva di solidificazione in condizione di non - equilibrio dell'alluminuro di titanio per lega con 0,8% di Mn (%pond.)	75
Figura 3.19 - Andamento della curva di formazione della fase ALPHA con lo 0,6% Mn in condizioni di solidificazione di non equilibrio. (a) Andamento complessivo; (b) Ingrandimento sul punto di formazione dell'eutettico indicato con l'etichetta n°1.	76
Figura 3.20 - Curva di solidificazione in condizione di equilibrio della fase ALPHA con lo 0,6% di Mn (%pond.). Alla temperatura relativa al punto 1 si ha la formazione della fase Al_6Mn	78
Figura 3.21 - Curva della fase Al_6Mn con lo 0,6% di Mn in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.). Il punto 1 rappresenta una discontinuità che coincide con la dissoluzione della fase ALPHA.	79
Figura 3.22 – Variazione del titanio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di non - equilibrio.	81
Figura 3.23 – Termodinamica di solidificazione in condizione di non - equilibrio di Al_3Ti	82
Figura 3.24 - Termodinamica di solidificazione in condizione di equilibrio dei due alluminuri.	84
Figura 3.25 - Variazione del titanio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di equilibrio durante raffreddamento	84

Figura 3.26 - Variazione dello zirconio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di non – equilibrio con lo 0,15% di Zr.	89
Figura 3.27 - Variazione del titanio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di non – equilibrio con lo 0,15% di Zr.	89
Figura 3.28 - Dettagli della curva di solidificazione in condizioni di non equilibrio dell'alluminuro di zirconio. Il punto 1 coincide con la nucleazione dell'alluminuro di Titanio. Dal punto 2 a 3 coincidono rispettivamente con l'inizio e la fine della trasformazione eutettica..	91
Figura 3.29 - Dettagli curva di solidificazione in condizioni di non – equilibrio dell'alluminuro di titanio. Dal punto 1 a punto 2 si ha la formazione della fase primaria dell'alluminio.....	92
Figura 3.30 - Dettagli curva di solidificazione in condizione di non – equilibrio dell'alluminio.....	93
Figura 3.31 - Variazione dello zirconio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di equilibrio.....	95
Figura 3.32 – Dettagli della curva di solidificazione in condizione di equilibrio dell'alluminuro di zirconio. Il punto 1 corrisponde con l'inizio della fase alluminio primaria, mentre i punti 2 e 3 rappresentano rispettivamente l'inizio e la fine della reazione eutettica. Il punto 4 coincide con il punto di inizio solidificazione dell'alluminuro di titanio.....	97
Figura 3.33 - Composizione chimica alluminuro di zirconio diffusionale (0,15%Zr)	98
Figura 3.34 - Dettagli curva di solidificazione in condizione di equilibrio dell'alluminuro di titanio.....	99
Figura 4.1 – Grafico di solidificazione in condizione di equilibrio della lega con aggiunta del 0,15% di Zr.....	104

LISTA DELLE TABELLE

Tabella 2.1 - Funzionalità di analisi del software JMatPro;.....	39
Tabella 3.1- Composizioni chimiche per la sensibilizzazione del Mg (%pond.).....	47
Tabella 3.2 - Temperature di solidus e liquidus al variare di Mg (%pond.).....	49
Tabella 3.3 - Range di temperatura tra la nucleazione della fase α -Al e linea di solidus al variare di Mg (%pond.).....	49
Tabella 3.4- Temperature nucleazione fasi in solidificazione di non-equilibrio al variare di Mg(%pond).....	50
Tabella 3.5- Variazione concentrazione delle fasi al variare di Mg in processo di solidificazione di non-equilibrio (%pond.).....	50
Tabella 3.6- Analisi α -Al al variare di Mg in solidificazione di non-equilibrio (%pond.).....	51
Tabella 3.7 - Analisi Mg_2Si al variare di Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio (%pond).....	52
Tabella 3.8 – Analisi Al_3Mg_2 al variare di Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio (%pond.).....	53
Tabella 3.9 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in equilibrio al variare di Mg (%pond.).....	54
Tabella 3.10 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizioni di equilibrio al variare di Mg (%pond.).....	55
Tabella 3.11 - Analisi α -Al al variare di Mg in solidificazione di equilibrio (%pond.).....	56
Tabella 3.12 - Analisi Mg_2Si al variare di Mg in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond).....	57
Tabella 3.13 - Analisi Al_3Mg_2 al variare di Mg in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.).....	58
Tabella 3.14 - Composizioni chimiche per la sensibilizzazione del Si (%pond).....	60
Tabella 3.15 - Temperature liquidus-solidus al variare di Si (%pond.).....	62
Tabella 3.16 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di non - equilibrio al variare di Si.....	63
Tabella 3.17 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione di non - equilibrio al variare di Si (%pond.).....	63

Tabella 3.18 - Contenuto percentuale della fase α -Al all'interno dell'eutettico in solidificazione in condizione di non – equilibrio al variare di Si (%pond.)	64
Tabella 3.19 - Contenuto percentuale della fase ALPHA all'interno dell'eutettico in solidificazione in condizione di non – equilibrio al variare di Si (%pond.).	65
Tabella 3.20 - Contenuto percentuale della fase Mg ₂ Si all'interno dell'eutettico in solidificazione di non-equilibrio al variare di Si (%pond).....	66
Tabella 3.21 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Si.	67
Tabella 3.22 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizioni di equilibrio al variare di Si (%pond.).....	67
Tabella 3.23 - Contenuto percentuale della fase α -Al all'interno dell'eutettico e massima in condizione di solidificazione di equilibrio al variare di Si (%pond.).	68
Tabella 3.24 - Contenuto percentuale della fase Mg ₂ Si all'interno dell'eutettico in solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Si (%pond.)	69
Tabella 3.25 - Temperature principali di ALPHA al variare del silicio nel caso di solidificazione in condizione di equilibrio (%pond.).....	70
Tabella 3.26 - Temperatura di inizio formazione e concentrazione massima raggiunta dalla fase Mg ₂ Si sui diversi livelli di Mn presente in lega in condizioni di solidificazione non – equilibrio (%pond.).....	73
Tabella 3.27 - Caratterizzazione della curva di solidificazione in condizione di non - equilibrio dell'alluminuro di titanio su diversi livelli di manganese (in %pond.).	74
Tabella 3.28 - Caratterizzazione dei punti principali della formazione della fase ALPHA sui tre livelli di Mn in condizioni di solidificazione non – equilibrio (%pond.).....	77
Tabella 3.29 - Temperatura di inizio formazione e concentrazione massima raggiunta dalla fase Al ₃ Fe sui diversi livelli di Mn presente in lega in condizione di solidificazione di non – equilibrio (%pond).....	77
Tabella 3.30 - Temperature di liquidus e di solidus sui diversi livelli di Mn presente in lega in condizioni di solidificazione di non – equilibrio (%pond.).....	77
Tabella 3.31 - Caratterizzazione dei punti principali della fase ALPHA sui tre livelli di Mn in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.).....	79
Tabella 3.32 - Caratterizzazione dei punti principali della formazione per stati di equilibrio della fase Al ₆ Mn sui tre livelli di Mn (%pond.).....	80

Tabella 3.33 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Ti.....	83
Tabella 3.34 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Ti (%pond.).....	83
Tabella 3.35 - Temperature e concentrazioni utili riguardanti la formazione di Al ₃ Ti in condizione di solidificazione di non equilibrio (%pond.).....	86
Tabella 3.36 - Caratteristiche meccaniche e microstrutturali di una lega EN AC 51500 variando la quantità di titanio.....	86
Tabella 3.37 - Composizioni chimiche per la sensibilizzazione dello Zr (% pond.).....	88
Tabella 3.38 - Valori generali dell'alluminuro di zirconio in condizioni di solidificazione di non – equilibrio (%pond.).....	91
Tabella 3.39 - Valori generali dell'alluminuro di titanio in condizioni di solidificazione di non – equilibrio (%pond.).....	93
Tabella 3.40 -Temperature liquidus-solidus e quantità in peso della fase eutettica al variare dello Zr in condizione di solidificazione di non - equilibrio.....	94
Tabella 3.41 - Mushy zone al variare dello Zr in condizione di solidificazione di non - equilibrio.....	94
Tabella 3.42 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio.....	95
Tabella 3.43 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizioni di equilibrio (%pond.).....	96
Tabella 3.44 – Temperature e concentrazioni dell'alluminuro di zirconio in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.).....	97
Tabella 3.45 - Composizioni chimiche dell'alluminuro di zirconio in condizione di solidificazione di equilibrio (%pond.).....	98
Tabella 3.46 - Composizioni chimiche dell'alluminuro di titanio in condizione di solidificazione di equilibrio (%pond.).....	99
Tabella 4.1 – Composizione chimica delle due leghe ricavate dalla sensibilizzazione (%pond.).....	102
Tabella 4.2 – Temperature di nucleazione, in °C, delle fasi e di liquidus-solidus delle leghe con e senza aggiunta di Zr (solidificazione di non-equilibrio).....	102
Tabella 4.3 - Concentrazioni (%pond.) a fine trasformazione delle fasi presenti rispettivamente nella lega di partenza e nella lega con lo 0,15% di Zr e della loro percentuale di struttura eutettica (solidificazione di non-equilibrio).....	103

Tabella 4.4 - Temperature di nucleazione delle fasi presenti rispettivamente nella lega e nella lega con aggiunta di 0,15% Zr in condizioni di solidificazione di equilibrio.....	105
Tabella 4.5 - Concentrazioni (%pond.) a temperatura ambiente delle fasi presenti rispettivamente nella lega e nella lega con aggiunta di 0,15% Zr in condizioni di solidificazione di equilibrio.....	105

INTRODUZIONE

I campi di applicazione delle leghe di alluminio differiscono a seconda della composizione chimica di queste, in particolare si dividono in leghe da fonderia e leghe da deformazione plastica. Le leghe da fonderia richiedono elementi in grado di garantire buona fluidità e controllo della fase di solidificazione, mentre le leghe da deformazione plastica presuppongono la presenza di elementi capaci di garantire alta plasticità al fine di ottenere prodotti con profili molto complessi.

In questo progetto di tesi è stato studiato l'effetto dell'aggiunta di zirconio ed è stata effettuata una sensibilizzazione sui principali elementi che compongono la lega AlMg5Si2Mn da fonderia in modo da ottimizzarne le proprietà meccaniche.

Questa lega viene generalmente ottenuta mediante processo di presso-colata e trova importanti impieghi allo stato colato, senza successivo trattamento termico. Tuttavia gli studi qui effettuati tengono conto anche di un eventuale trattamento termico a cui sottoporre il materiale.

Parte degli utilizzi sono destinati alla produzione di componenti di sicurezza ad alte prestazioni ad esempio pre-tensionatori delle cinture di sicurezza, telai di volante per automobili, cerchioni di motociclette.

Questa lega presenta alti valori di tensione di snervamento e rottura, una buona duttilità ed elevata resistenza a corrosione. Rispetto alle comuni leghe destinate alla presso-colata presenta inoltre migliore resistenza a fatica.

Tali caratteristiche fanno sì che questa lega sia adatta per applicazioni motoristiche ad alte prestazioni nel campo automotive.

1 EFFETTI DEI PRINCIPALI ELEMENTI IN LEGHE EN AC-ALMg5Si2Mn

1.1 Magnesio

Le leghe prese in esame, Al-Mg-Si-Mn, hanno come primo elemento alligante in peso percentuale il Mg. La presenza di Mg all'interno della lega porta a consistenti variazioni a livello di processo di solidificazione, caratteristiche microstrutturali e proprietà meccaniche, le quali verranno analizzate in seguito. Lo studio [1] sulla variazione della percentuale di Mg all'interno di una lega Al-Mg-Si, porta alla luce le variazioni riguardanti i tre campi precedentemente citati, in particolare facendo variare la percentuale di Mg dal 5,2% fino al 12,3%, tenendo costante la percentuale del Si pari al 2,4%.

1.1.1 Magnesio: solidificazione

Il calcolo termodinamico svolto sulla lega Al-Mg-Si sottolinea come l'aggiunta di Mg riduca la temperatura di liquidus e sopprima la precipitazione dei grani α -Al primari grossolani (che tendono ad agglomerarsi nella zona centrale dei campioni) durante la prima fase di solidificazione riducendo così le disomogeneità microstrutturali. L'aggiunta di Mg porta il punto eutettico a quantità minori di Mg_2Si poiché si ha maggiore precipitazione della fase Mg_2Si in forma di cristalli primari, si ha quindi una frazione di volume di Mg_2Si inferiore nella cellula eutettica α -Al+ Mg_2Si .

L'aumento del livello di Mg diminuisce anche la frazione volumetrica della fase α -Al primaria, come visibile in Figura 1.1, e aumenta la frazione volumetrica della struttura eutettica α -Al+ Mg_2Si .

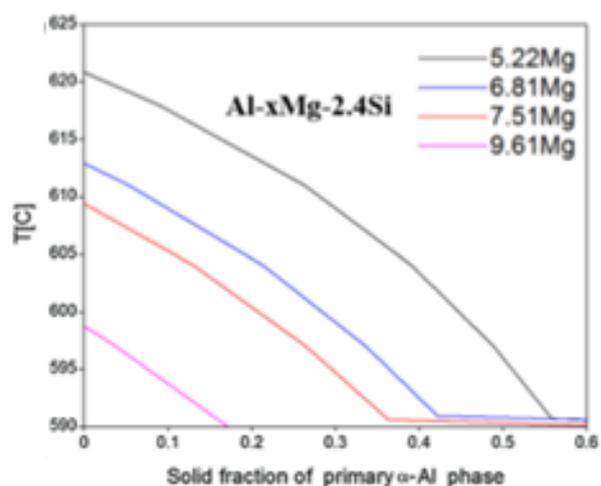


Figura 1.1 - Frazione solida volumetrica della fase α -Al presente in una lega Al-Mg-Si al variare della quantità in peso di Mg [1].

1.1.2 Magnesio: microstruttura

In [1] si prova come l'aggiunta di Mg porti ad una diminuzione della disomogeneità microstrutturale producendo una migliore distribuzione della fase primaria α -Al e dell'eutettico α -Al+Mg₂Si. Allo stesso tempo si può osservare come questa aggiunta abbia avuto effetti contrari sulla morfologia eutettica di Mg₂Si, l'aumento del livello di Mg infatti, ha trasformato la forma di tale fase da asta o lamelle in un fiocco curvo con una maggiore spaziatura eutettica.

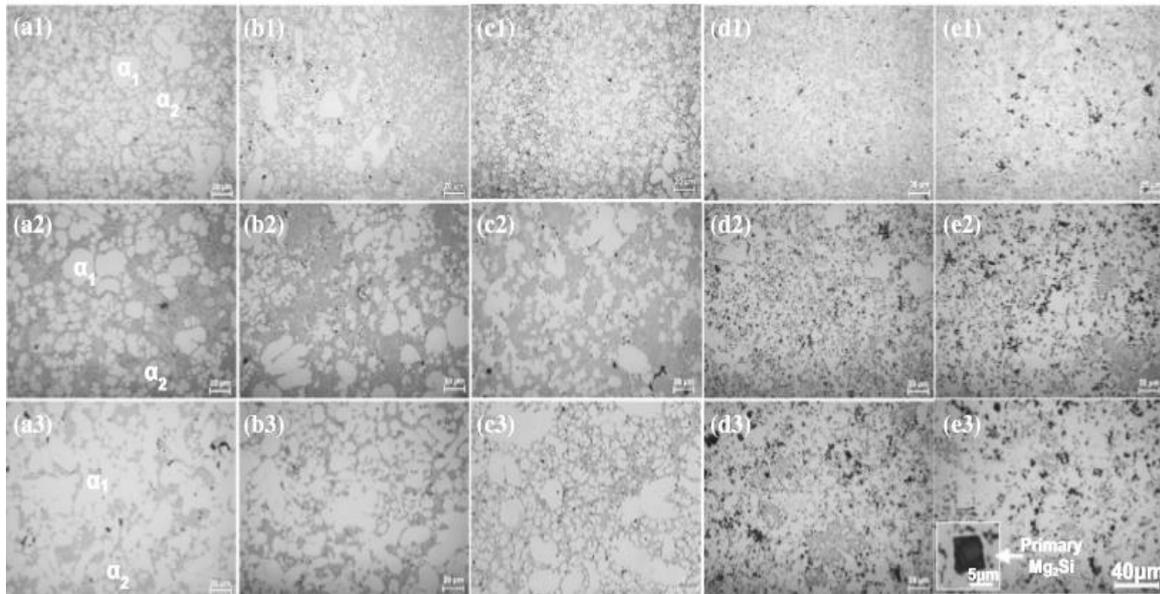


Figura 1.2 - Micrografie ottiche che mostrano le microstrutture delle leghe Al - xMg - 2.4Si in (1) zona della pelle, (2) zona della banda e (3) zona centrale. a: x = 5.2, b: x = 6.8. c: x = 7.5, d: x = 9.6 ed e: x = 12.3 [1].

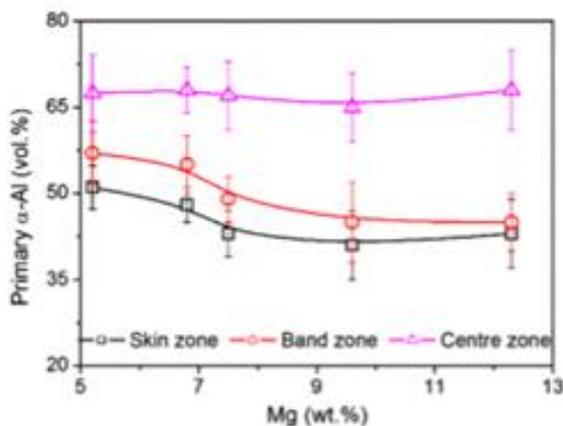


Figura 1.3 - Quantità volumetrica della fase primaria α -Al nelle tre zone del getto al variare della quantità di Mg presente in una lega Al-Mg-Si [1].

La Figura 1.2 mostra come i grani grossolani di α -Al, che esistono nella zona della pelle delle leghe Al5.2Mg2.4Si e Al6.8Mg2.4Si, scompaiono della medesima zona nel getto in lega Al9.6Mg2.4Si, con conseguente aumento della uniformità strutturale. Pertanto, si può concludere che un alto livello di Mg (comunque inferiore al 9,6%) può sopprimere le disomogeneità

microstrutturali nei getti. All'aumentare del livello di Mg dal 5,2 al 9,6%, le frazioni di volume della fase α -Al primaria per tutte e tre le zone diminuiscono come

mostrato in Figura 1.3. Per quanto riguarda la frazione di volume dell'eutettico α -Al+Mg₂Si si ha inizialmente un aumento fino al 9,6%, seguito da una diminuzione quando il livello di Mg aumenta ulteriormente, Figura 1.4(a). In Figura 1.4(b) vengono mostrati complessivamente le variazioni delle quantità delle fasi α -Al e Mg₂Si al variare della percentuale di Mg.

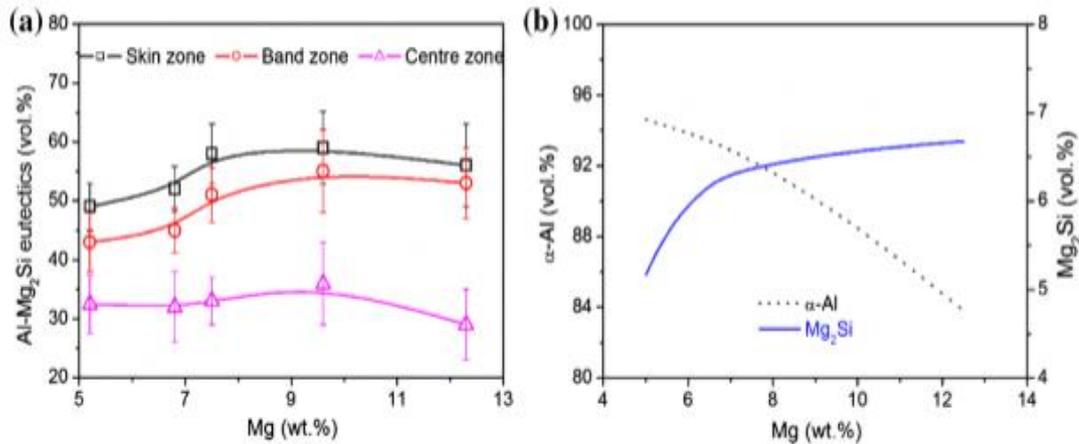


Figura 1.4 - (a) Andamento della quantità volumetrica della struttura eutettica α -Al+Mg₂Si al variare della percentuale di Mg presente in lega. (b) Andamento della quantità volumetrica delle singole fasi α -Al e Mg₂Si al variare del Mg in una lega Al-Mg-Si [1].

Rispetto all'eutettico della zona superficiale, l'eutettico nella zona centrale è più grossolano e ha una maggiore spaziatura inter-lamellare, che è il risultato di diverse velocità di raffreddamento dalla superficie alle zone più centrali. Più interessante e importante è che la fase eutettica Mg₂Si subisce un'evoluzione notevole della sua morfologia, passando da struttura a bacchetta o lamellare ad una struttura più compatta con l'aumento del livello di Mg dal 5,2 al 12,3%. Allo stesso tempo, la spaziatura eutettica diventa ovviamente più grande e le cellule eutettiche α -Al+Mg₂Si perdono il confine definito, mostrando una microstruttura eutettica divorziata, Figura 1.5.

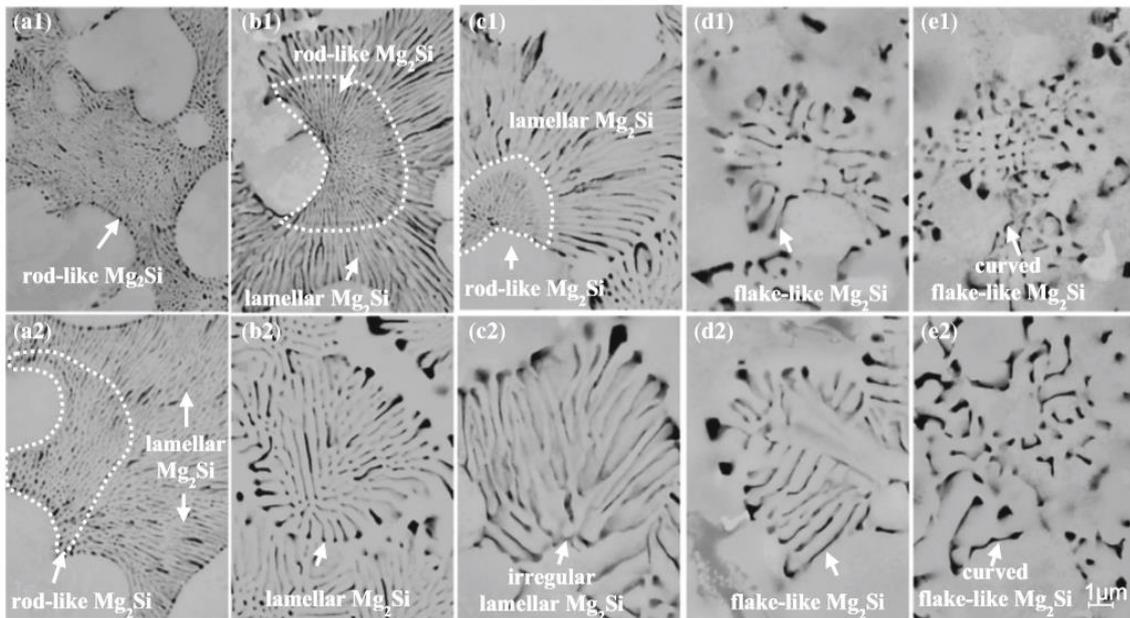


Figura 1.5- Micrografie SEM retrodiffuse che mostrano le microstrutture della cellula eutettica α -Al+Mg₂Si nelle leghe Al-xMg-2.4Si: (1) zona superficiale, (2) zona centrale. a) x = 5,2, b) x = 6,8, c) x = 7,5, d) x = 9,6 ed e) x = 12,3 [1].

1.1.3 Magnesio: proprietà meccaniche

Con l'aumento del livello di Mg dal 5,2 al 12,3%, sono stati osservati un miglioramento della resistenza allo snervamento (da 159 a 192 MPa) e una notevole riduzione dell'allungamento (dal 16,9 al 4,2%). La resistenza a rottura è inizialmente aumentata fino a 346 MPa con un livello di Mg del 7,5%, ma ha mostrato un andamento decrescente fino a 306 MPa quando il livello di Mg è stato aumentato fino al 12,3%. Si ritiene che la successiva diminuzione della tensione di rottura sia correlata alla formazione di Mg₂Si primario, il quale porta anche ad una significativa riduzione dell'allungamento del materiale. L'incremento di Mg nelle leghe Al-Mg-Si porta quindi un aumento del carico di rottura, ma allo stesso tempo ha un effetto negativo sulla duttilità del materiale.

Si può dedurre quindi che la fase Mg₂Si funga da ostacolo al movimento delle dislocazioni, fungendo da fase rafforzante. Tale fase però è un intermetallico fragile. Il cristallo Mg₂Si primario ha una morfologia poliedrica con spigoli vivi che favoriscono la formazione e la crescita delle cricche. Pertanto, la resistenza alla trazione finale delle leghe con il 9,6% e il 12,3% di Mg diminuisce, Figura 1.6. Si suggerisce di limitare il livello di Mg per prevenire la formazione di Mg₂Si primario al fine di ottenere un'elevata resistenza a rottura.

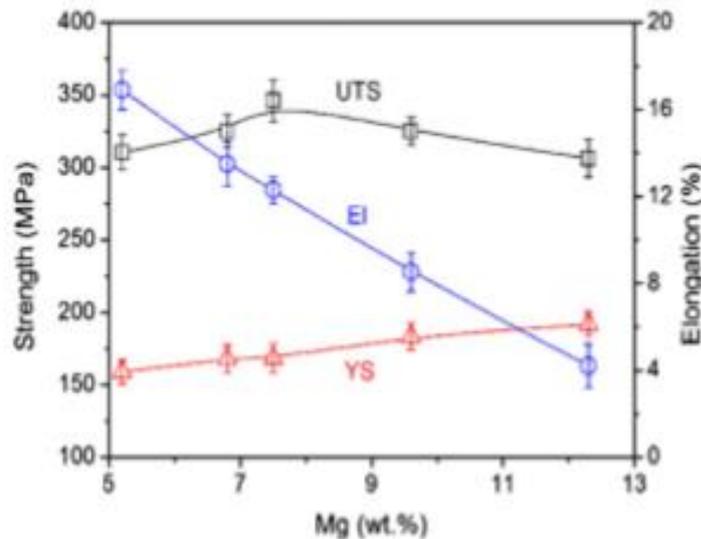


Figura 1.6- Effetto dei diversi livelli in peso di Mg sulle proprietà meccaniche delle leghe pressofuse Al-xMg-2.4Si [1].

1.2 Silicio

Possiamo affermare che l'aggiunta di Silicio all'interno delle leghe di alluminio, essendo un legante dell'alluminio, provoca delle caratteristiche fisiche e meccaniche differenti rispetto alla lega madre, in modo da ottenere determinate proprietà nei pezzi finiti. In particolare con l'aggiunta di silicio in soluzione si migliora la colabilità, la fluidità e la resistenza ad usura della lega diminuendo la dilatazione termica. Il principale svantaggio risulta essere dato da un peggioramento della lavorabilità. Se aggiunto con altri elementi, in particolare con Mg, può essere utilizzato per formare leghe più complesse con struttura eutettica che indurisce il materiale. Nella lega Al-Mg-Si-Mn presa in esame, il silicio viene aggiunto intorno al 2% in peso, in modo tale da essere presente quasi totalmente nella fase Mg_2Si dell'eutettico. In [1] sono state studiate varie leghe con differenti percentuali di silicio (tra il 2% e il 2,8%) e una percentuale costante di Mg del 7,5% (le leghe sono state pressofuse).

1.2.1 Silicio: solidificazione

Il calcolo termodinamico indica che l'aggiunta di Si all'interno della lega provoca una riduzione della temperatura del liquidus, come visualizzato in Figura 1.7, e tende a diminuire la precipitazione dei grani α -Al primari (soprattutto nella zona centrale dei campioni) riducendo così la disomogeneità strutturale.

Considerando che in [1] tutte le condizioni operative erano le stesse per ogni lega si può dedurre che, per le leghe con livelli più alti di Si, la nucleazione delle dendriti di α -Al avviene più tardi e il seguente tempo di crescita risulta essere minore. L'aggiunta di Si aumenta la frazione volumetrica di Mg_2Si

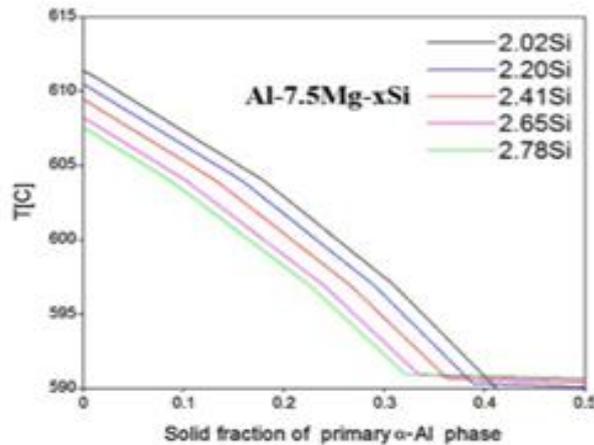


Figura 1.7- Temperatura di formazione della fase α -Al in funzione del livello in peso di silicio in una lega Al-Mg-Si [1].

nell'eutettico, andando di conseguenza ad aumentare la quantità eutettica di Mg_2Si e la crescita di quest'ultima.

1.2.2 Silicio: microstruttura

In Figura 1.9 si può notare la microstruttura ottenuta per i vari casi, è evidente che la distribuzione di α -Al non è omogenea tra il cuore e la superficie del provino, infatti il cuore contiene più dendriti di α -Al e di maggior grandezza. Si può affermare che aumentando la quantità di silicio andiamo a ridurre la quantità e la dimensione delle dendriti di α -Al, andando a ridurre l'ingrossamento sia in superficie che a cuore (soprattutto a cuore). Inoltre all'aumentare del Si diminuisce il grado di disomogeneità.

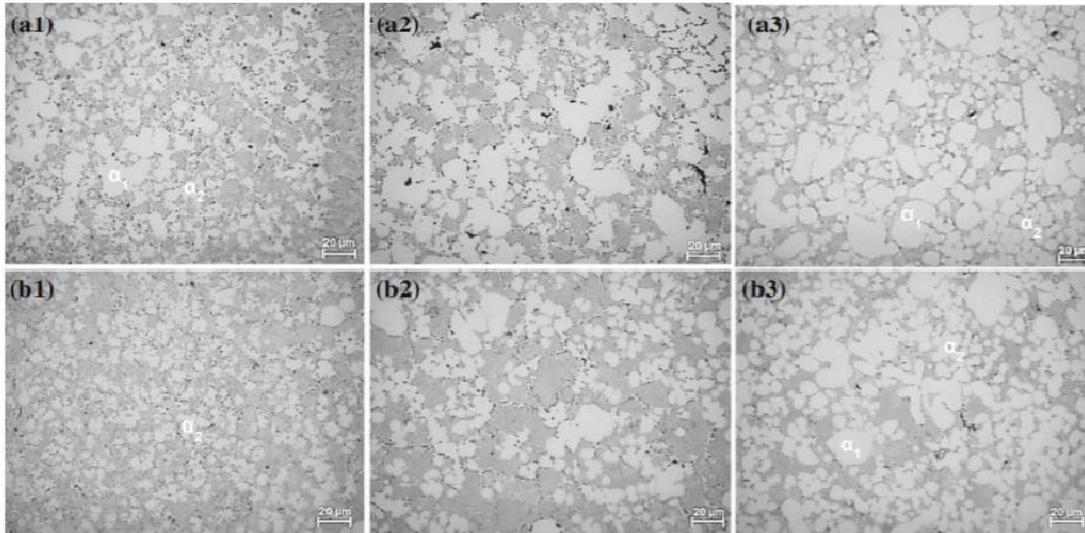


Figura 1.9 - Microstruttura della lega Al-7,5Mg-xSi, a) x=2, b) x=2.8, 1) zone in superficie, 2) zone intermedie, 3) zone a cuore [1].

In Figura 1.8(a) si può vedere la misurazione della frazione volumetrica dell'eutettico α -Al+Mg₂Si, si nota subito che la frazione volumetrica di eutettico, a differenza dell' α -Al primario, risulta essere maggiore sulla pelle rispetto al cuore, inoltre si ha un graduale aumento, sia dell'eutettico che della fase Mg₂Si (quest'ultima passa da circa 5% al 7,5%) all'aumentare del Silicio, come mostrato in Figura 1.8(b).

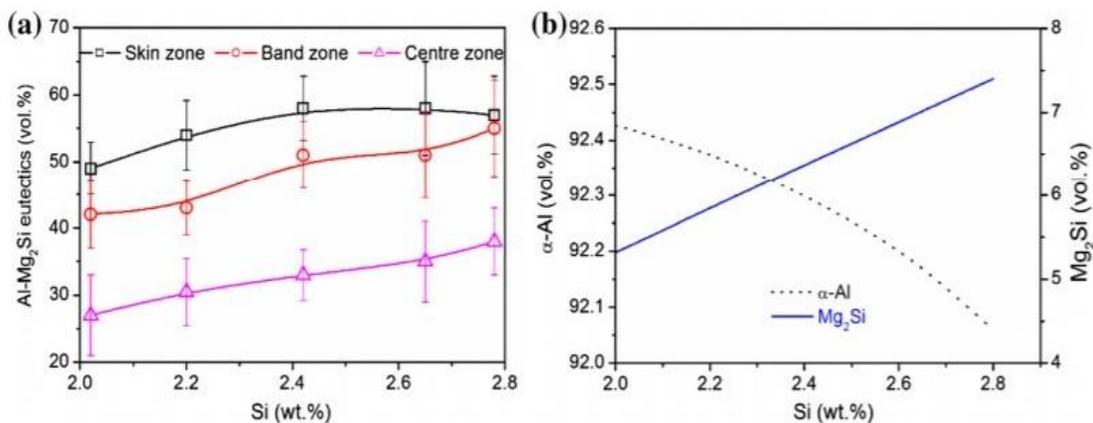


Figura 1.8- (a) Frazione volumetrica della struttura eutettica (b) Frazione volumetrica complessiva delle fasi α -Al e Mg₂Si, tutto in funzione della percentuale di silicio in una lega Al-Mg-Si [1].

Passando ora alle differenze riscontrate nella morfologia dell'eutettico per le diverse quantità di Si in lega si può osservare la Figura 1.10, dove vengono visualizzate, per semplicità, le differenze tra il 2,0% di Si e il 2,8% sia nel cuore che in superficie. Inizialmente è presente una differenza di spaziatura inter-lamellare tra superficie e cuore, principalmente dovuta ai diversi raffreddamenti, si nota infatti una maggiore

spaziatura nel cuore. Questa spaziatura risulta essere ridotta andando ad aumentare la quantità di Silicio in lega, mostrando anche un'affinazione della fase Mg_2Si , oltre comunque ad essere in maggiore presenza come visto in precedenza. L'aumento della quantità di silicio, inoltre, fa variare la struttura dell'eutettico, passando da una struttura a fiocco curvo al centro a una lamellare aghiforme presente ora sia nel centro che in superficie.

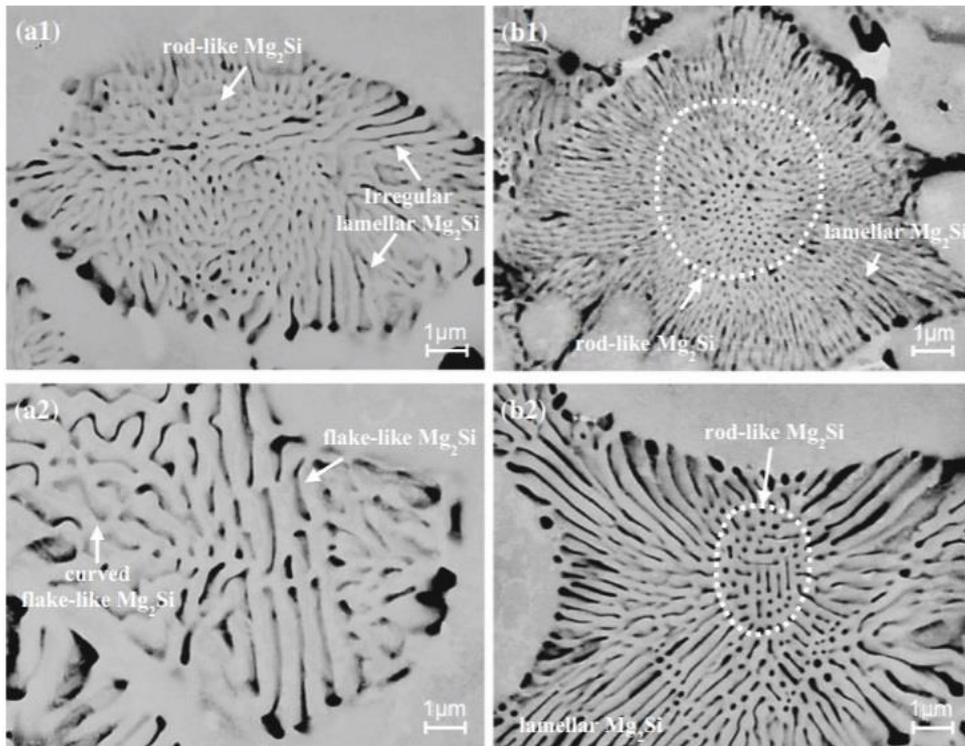


Figura 1.10- Microstruttura dell'eutettico $\alpha-Al+Mg_2Si$. 1) zone in superficie, 2) zone a cuore, a) %Si=2.0, b) %Si=2.8 [1].

1.2.3 Silicio: proprietà meccaniche

Le variazioni della quantità di silicio, comportando una differenza nella microstruttura, portano anche a differenti caratteristiche meccaniche. In Figura 1.11 è visibile che un aumento del silicio all'interno della lega comporta un aumento della tensione di snervamento (da 162 a 171 Mpa) e della tensione di rottura (da 327 a 348 Mpa), come prima conseguenza però si ha una riduzione notevole della deformazione (dal 14,3% all'8,9%). Quindi l'aumento di silicio comporta sia un aumento della resistenza meccanica, ma una notevole riduzione dell'allungamento. È possibile calcolare, tramite i valori sperimentali trovati, che l'aumento di 1Mpa nella tensione di snervamento, provoca una riduzione dell'1,67% dell'allungamento andando ad aumentare le quantità di silicio della lega, contro una riduzione del 2,6% se si aumenta il magnesio.

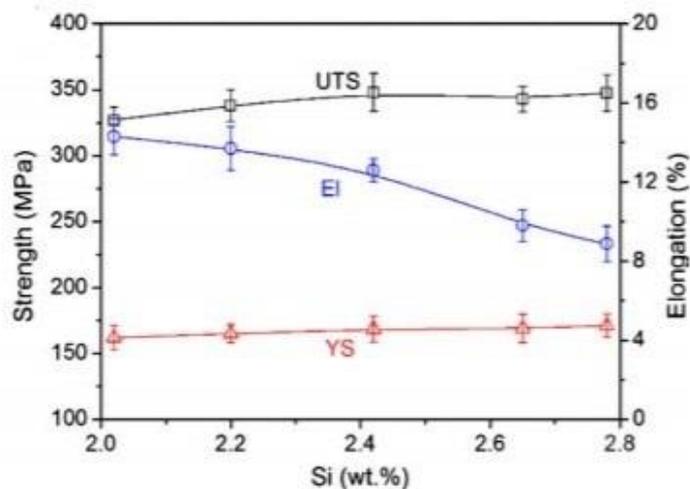


Figura 1.11- Caratteristiche meccaniche in funzione della quantità di silicio presente in una lega Al-Mg-Si [1].

1.3 Manganese

1.3.1 Manganese: solidificazione

Circa la metà del Mn presente in lega viene dissolto nella matrice di alluminio, fornendo quindi un rafforzamento per soluzione solida. La restante parte forma in fase di solidificazione precipitati primari $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ nell'eutettico interdendritico, Figura 1.12(a). Sistemi di colata che garantiscono velocità di raffreddamento più elevate, come può essere una colata in conchiglia rispetto ad una colata in sabbia, determinano dimensioni inferiori di questi precipitati, in quanto viene così ridotto il tempo per il loro accrescimento.

1.3.2 Manganese: microstruttura

Innanzitutto uno dei motivi per aggiungere Mn alle leghe di alluminio è perché si formano precipitati compatti $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ anziché fasi a forma ad ago AlFeSi . Il Mn quindi cambia la morfologia dei precipitati ricchi in Fe che senza di esso presentano forma aciculare, ossia una geometria in grado di concentrare le tensioni e quindi ridurre la resistenza meccanica del materiale.

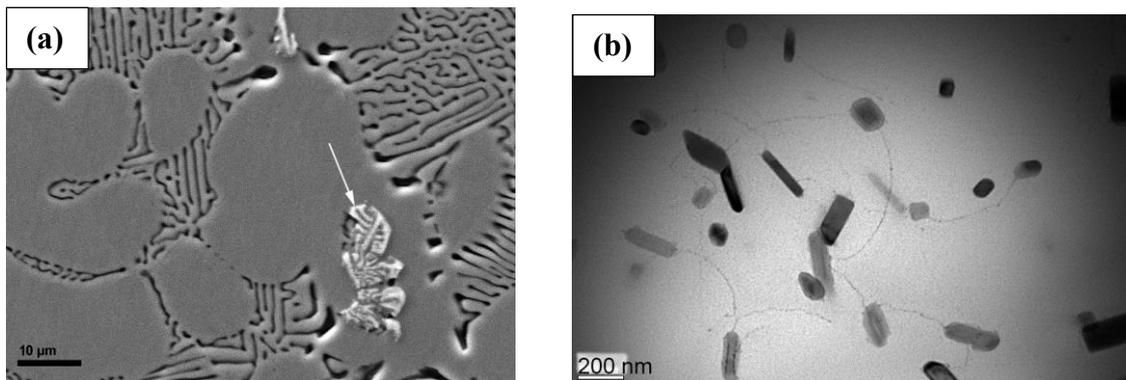


Figura 1.12 - Morfologia della fase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ in lega $\text{AlMg5.70Si1.85Mn0.61}$ (a) dopo colata in conchiglia. (b) dopo trattamento termico T6. [2]

La quantità esatta di Mn necessaria ad annullare gli effetti del Fe non è ancora stata stabilita con precisione. Tradizionalmente però per avere buona efficacia degli effetti positivi apportati dal Mn sulle leghe Al-Mg-Si si raccomanda di non scendere sotto il rapporto $Mn/Fe = 0,5$. Chiaramente una quantità maggiore di Fe nella lega porta ad una frazione solida maggiore di questi precipitati ricchi in ferro. Nelle leghe dove c'è maggiore quantità di Mn la frazione solida dei precipitati ricchi in Fe risulta essere maggiore a parità di quantità in peso di Fe, come visibile in Figura 1.13(a).

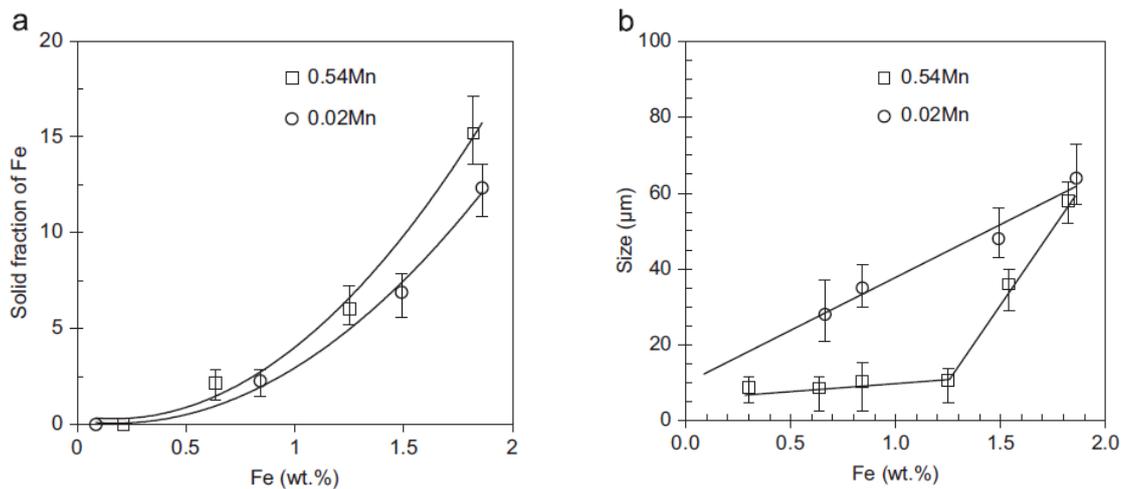


Figura 1.13- Effetto del contenuto di Fe e Mn su leghe Al-Mg-Si ottenute per pressocolata. (a) Frazione volumetrica dei precipitati ricchi in Fe. (b) Dimensione media dei precipitati ricchi in Fe. [3]

Anche le dimensioni di questi precipitati aumentano con la quantità di Fe presente nella lega, Figura 1.13(b). Un aspetto interessante però è la modalità con cui queste crescono al variare della quantità di Mn. Nelle leghe senza aggiunta di Mn si ha un incremento sempre lineare delle loro dimensioni. Mentre con l'aggiunta di Mn si ha un aumento delle dimensioni comunque lineare, ma con pendenza di gran lunga inferiore. Raggiunto però un valore del rapporto Mn/Fe circa pari a 0,5 si ha un rapido aumento della pendenza della curva. Nel caso della lega studiata in Figura 1.13 risulta essere soddisfatto tale valore del rapporto Mn/Fe con quantità in peso di Fe dello 1,24%. Questo conferma il fatto che viene considerato tradizionalmente ottimale un rapporto Mn/Fe limite di circa 0,5. I precipitati ricchi in Fe e Mn sono in grado di apportare importanti migliorie alle proprietà meccaniche della lega soprattutto se questa viene sottoposta a trattamento termico. Essi infatti sono presenti nella matrice con morfologia molto più raffinata e dispersa. Morfologia visibile in Figura 1.12(b). In [2] si è vista una precipitazione maggiore di questa fase nelle leghe ottenute per pressocolata. Questo processo genera nel materiale una densità maggiore

di dislocazioni dovuta alle forti tensioni a cui è sottoposto nelle fasi di solidificazione e raffreddamento. La precipitazione di queste fasi, nel trattamento termico, ha origine come addensamento di atomi principalmente in zona di dislocazione. Avere maggiore quantità di queste implica quindi una maggiore precipitazione della fase Al(Mn,Fe)Si. Complessivamente quindi il Mn nelle leghe Al-Mg-Si è in grado di aumentare le proprietà meccaniche per meccanismo di rafforzamento per soluzione solida e per precipitazione di fase dopo trattamento termico.

1.3.3 Manganese: proprietà meccaniche

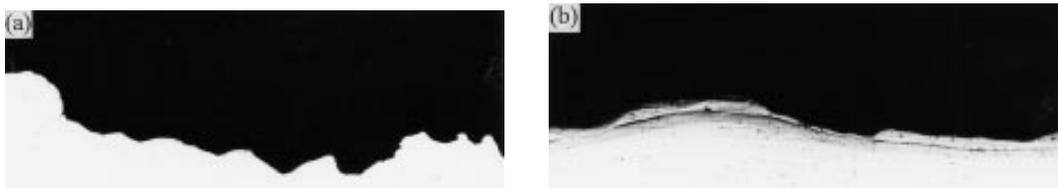


Figura 1.14- Micrografia presa al microscopio ottico della superficie di frattura di provini sottoposti alla prova meccanica per la resistenza a fatica. (a) Lega Al-Mg-Si con aggiunta di Mn. (b) Lega Al-Mg-Si senza aggiunta di Mn.[4]

I precipitati di Mn finemente dispersi dopo trattamento termico sono di ostacolo al movimento delle dislocazioni, questo determina un aumento dei carichi di snervamento e rottura. Studi effettuati su leghe Al-Mg-Si da deformazione plastica (leghe della serie 6XXX) [4], hanno dimostrato effetti benefici del Mn, oltre che sulla resistenza meccanica, anche sulla duttilità e sulla resistenza a fatica. Queste leghe una volta colate sono state deformate plasticamente e sottoposte al trattamento termico T6, per poi essere confrontate tra loro per le differenti aggiunte di Mn.

I diversi risultati ottenuti con prove meccaniche sono da attribuirsi solo alla presenza dei precipitati di Mn, in quanto forma e dimensioni della grana cristallina risultavano uguali in tutte le leghe studiate. I risultati riportati dai test hanno evidenziato un incremento della resistenza meccanica nelle leghe con aggiunta di Mn senza sacrificare però la duttilità del materiale. Sempre in questi studi [4] si è visto come il Mn è in grado di apportare un ulteriore vantaggio sulle proprietà meccaniche della lega. È stato osservato infatti che i precipitati di Mn forniscono molte più deviazioni sul percorso di crescita della cricca a fatica.

In Figura 1.14 sono mostrati i profili della superficie di frattura della lega modificata con il Mn, Figura 1.14(a), e della lega senza modifica, Figura 1.14(b). È ben visibile come il percorso di propagazione della cricca segua un profilo molto più tortuoso nella lega modificata. Questo porta ad un miglioramento della resistenza a fatica del materiale. Come già evidenziato, il Mn inibisce gli effetti peggiorativi del Fe sulle proprietà meccaniche. Studi fatti su leghe Al-Mg-Si da fonderia con diverse percentuali di ferro, ottenute per presso-colata, hanno mostrato come variano le proprietà meccaniche in funzione della quantità di Fe e Mn presente nella lega [3].

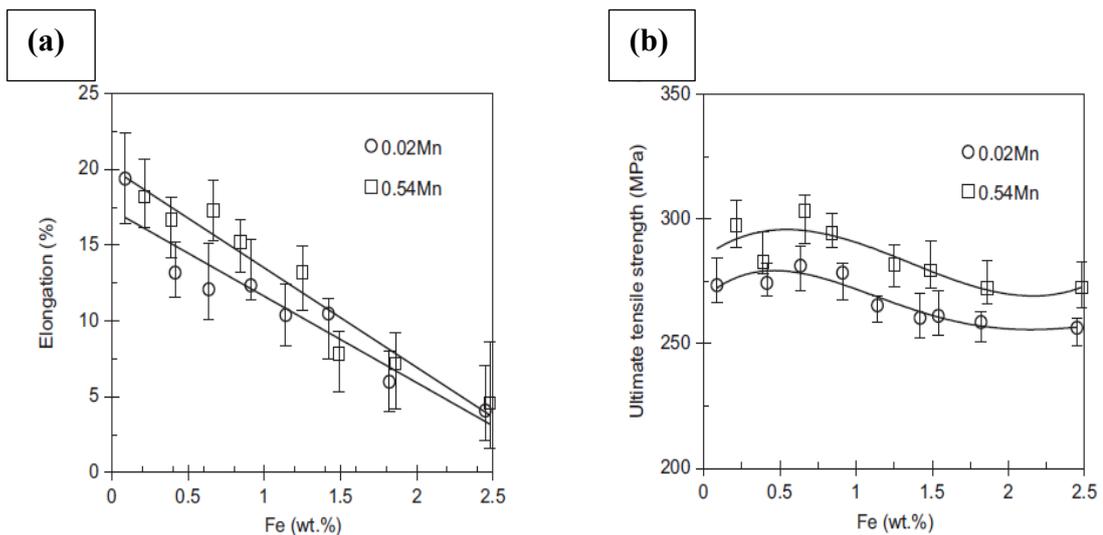


Figura 1.15 - Effetti del Fe e Mn sulle proprietà meccaniche di una lega Al-Mg-Si ottenuta per pressocolata. (a) Allungamento. (b) Tensione di rottura.[3]

In Figura 1.15(b) si nota chiaramente come oltre lo 0,6%wt di Fe si ha un netto calo dei valori di tensione di rottura della lega. Per quanto riguarda la deformazione a rottura del materiale, e quindi la sua duttilità, si ha un calo lineare di essa con l'aumento del ferro, Figura 1.15(a). Si può notare come nella lega con l'aggiunta del manganese gli effetti negativi del ferro siano mitigati. Nella lega modificata è infatti chiaramente visibile che si hanno deformazioni a rottura più elevate ma anche più alti carichi di rottura. In sostanza quindi, leghe che presentano composizione chimica simile, con più o meno alta quantità in peso di Fe, se modificate con l'aggiunta del Mn hanno miglioramenti sia sulla resistenza meccanica che sulla duttilità del materiale.

1.4 Titanio

1.4.1 Titanio: solidificazione

Per osservare l'effetto del titanio sulla cinetica di solidificazione viene preso come esempio uno studio eseguito su una lega Al-Ti, con una percentuale di titanio dell'1,5%, colata da 750°C e studiata nelle varie reazioni allo scendere della temperatura [5]. Secondo il diagramma di fase Al-Ti, Figura 1.16, il Ti ha una solubilità piuttosto bassa nel fuso di alluminio, e superata una percentuale in peso di titanio nella lega di alluminio una parte degli atomi reagirà con gli atomi di Al per formare la fase Al₃Ti (alluminuro di titanio).

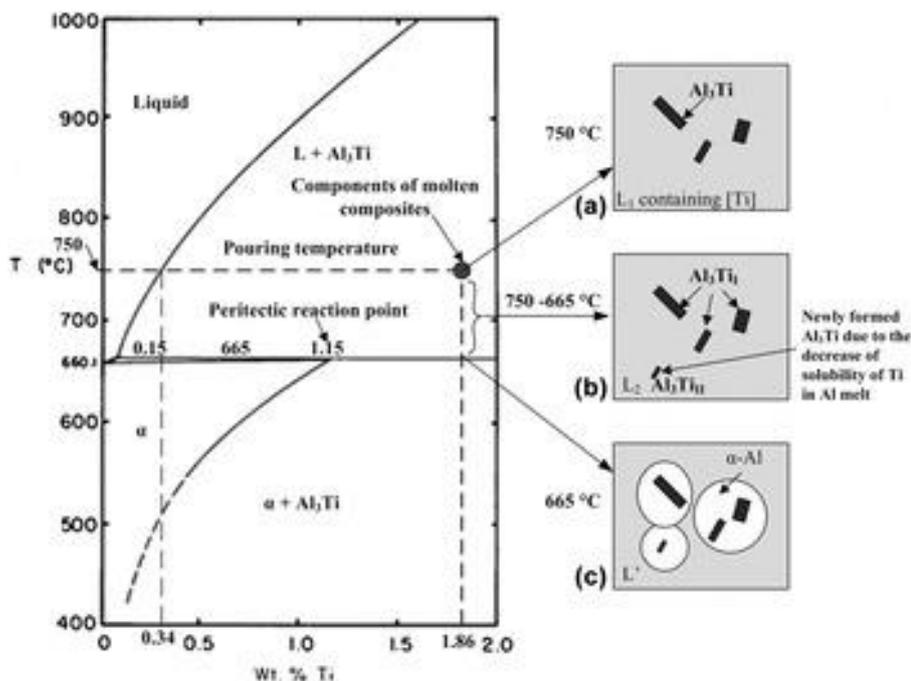


Figura 1.16- Diagramma di fase di Al-Ti 15 e le particelle di Al₃Ti formate durante diversi stadi di raffreddamento: (a) stadio di pre-colata (750 °C), (b) stadio di raffreddamento (750-665 °C), e (c) fase di solidificazione (665 °C)[5].

Superato questo limite di solubilità, l'alluminuro di titanio solido e la dissoluzione del titanio nell'alluminio fuso (a 750°C) hanno la seguente reazione chimica di equilibrio: $\text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow 3[\text{Al}]+[\text{Ti}]$. Nel caso preso in esame nell'intervallo di temperatura di 750-665°C si ha la colata della lega su uno stampo, con la diminuzione della temperatura la solubilità del Ti nell'alluminio si è ridotta significativamente e la percentuale in peso correlata di atomi di titanio nell'alluminio fuso è stata diminuita da 0,34% a 0,15%, come mostrato in Figura 1.16(b). Come risultato, più atomi di Ti precipitano dall'alluminio liquido, che portano alla

formazione di altri alluminuri (denominati nella reazione Al_3Ti II) $3[\text{Al}]+[\text{Ti}] \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ (II). Quindi, due tipi di particelle di Al_3Ti sono contenute nei composti finali di alluminio dopo la solidificazione: uno è stato formato direttamente dalla reazione alla temperatura del fuso, portando alla formazione di particelle di alluminuri di grandi dimensioni e le altre sono state generate a causa della diminuzione della temperatura di fusione, con conseguente formazione di particelle di piccole dimensioni di Al_3Ti chiamate come Al_3Ti (II). Quando la temperatura dell'alluminio fuso è scesa a 665°C , si è verificata la solidificazione, e tutte le particelle Al_3Ti formate si troveranno nella matrice di Al, come mostrato nella Figura 1.16(c). Infatti, secondo il diagramma di fase, quando la temperatura si raffredda fino a 665°C (in questo caso), la seguente reazione peritettica avrà luogo: $\text{L} + \text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{-Al}$.

Nella reazione peritettica, la fase appena formata precipita e cresce sulla fase solida. In tal modo, la fase solida della reazione peritettica ha sempre un forte effetto nucleante. Nella ricerca è stato dimostrato come tutte le particelle Al_3Ti si trovavano all'interno dei grani di Al, suggerendo che le particelle Al_3Ti erano i substrati nucleanti della matrice Al durante la solidificazione.

1.4.2 Titanio: microstruttura

Al_3Ti e Al hanno strutture di cristallo simili e costanti di reticolo. Pertanto, Al_3Ti può servire come centro di nucleazione eterogenea di $\alpha\text{-Al}$ e promuovere l'affinazione del grano nelle leghe di alluminio. Inoltre si ritiene che il ruolo del Ti nell'affinazione del grano fosse quello di limitare la crescita del grano. L'aggiunta di particelle Al_3Ti che si sono formate potrebbe modificare la morfologia dei cristalli $\alpha\text{-Al}$ da dendrite a struttura equiassica e ridurre la dimensione dei cristalli di $\alpha\text{-Al}$.

Per la lega nello studio [5], la dimensione della maggior parte dei cristalli $\alpha\text{-Al}$ era di circa $100\ \mu\text{m}$, e pochi grani di grandi dimensioni di circa $200\ \mu\text{m}$ come rappresentato in Figura 1.17(a). Per la lega con la presenza degli alluminuri, i relativi valori delle due dimensioni sono stati ridotti rispettivamente a $50\ \mu\text{m}$ e $100\ \mu\text{m}$, Figura 1.17(b). Quindi si può dedurre come la presenza di questi composti riesca a ridurre significativamente la dimensione dei grani di $\alpha\text{-Al}$ e ne modifichi la morfologia.

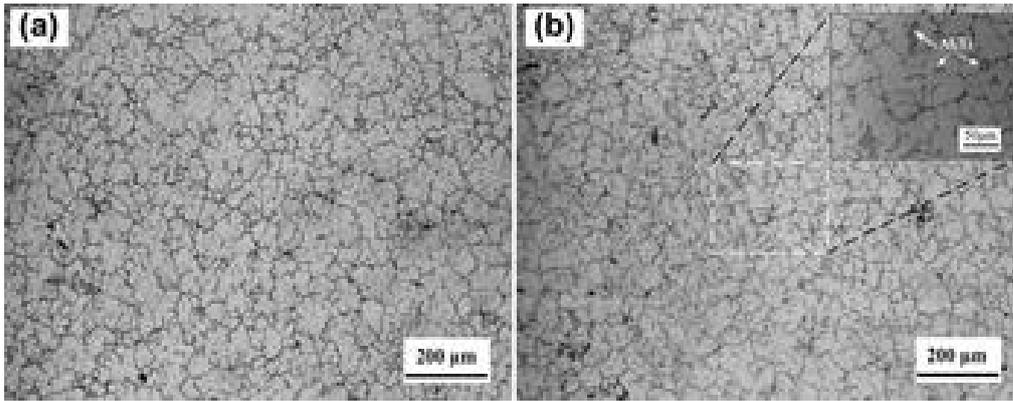


Figura 1.17 - Differenza microstrutturale tra (a) lega d'alluminio e (b) stessa lega con l'aggiunta di titanio e quindi formazione di Al_3Ti [5].

In [6] è studiata una lega Al-Mg-Si-Mn ottenuta per pressocolata, con percentuali degli elementi in lega simili alle leghe da noi analizzate. In [6] viene fatta variare la concentrazione del Titanio su più livelli. Le microstrutture delle leghe pressofuse Al-Mg-Si con concentrazioni di Ti di 0,008% e 0,2% sono mostrate in Figura 1.18. La granulometria media è stata misurata a 42 μm per la lega con 0,20%Ti e 48 μm per la lega con 0,008%Ti. La fase α -Al globulare fine primaria solidificata nella cavità dello stampo ha mostrato la dimensione di 7,5 μm per la lega con 0,20%Ti e 7,8 μm per la lega con 0,008%Ti. Anche se la variazione rientra nella deviazione standard, è una conferma che l'aggiunta di Ti in percentuali più alte (come nel caso sopra riportato) è in grado di introdurre un'affinazione significativa del grano della fase α -Al.

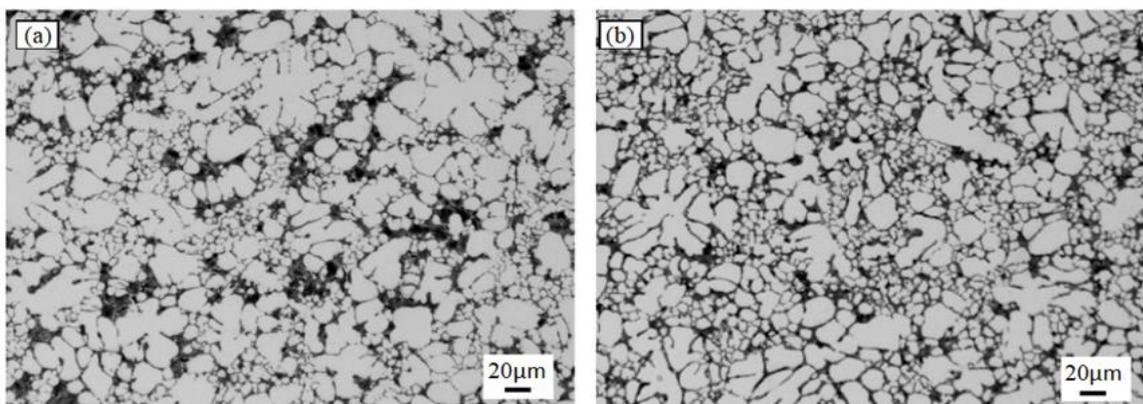


Figura 1.18 - Microstruttura di una lega Al-Mg-Si con percentuali di Titanio pari allo 0,008%pond. (a) e lo 0,2%pond. (b) [6].

L'influenza principale dell'aggiunta di titanio è stata la riduzione del numero di difetti. Per la lega con 0,20 %Ti, il numero e la dimensione dei difetti sono stati ridotti, come mostrato in Figura 1.18(b). Il grado di difetti (porosità) è diminuito in

modo significativo con l'aumento di titanio fino al 0,15 % e poi si mantiene circa costante con ulteriore aumento, Figura 1.20. La riduzione della porosità è stata quindi direttamente collegata alla riduzione del fenomeno dell'*Hot Tearing*, ossia cricche all'interno del materiale durante il processo di solidificazione. Le curve in Figura 1.19 mostrano che la dimensione della grana al centro e al bordo della lega diminuisce significativamente con l'aumento di titanio. La dimensione della grana al bordo è più piccola di quella nel centro per i campioni in tutte le varie composizioni. Tuttavia, l'affinazione non ha influito sulla microstruttura eutettica. La spaziatura inter-lamellare dell'eutettico α -Al+Mg₂Si è stata misurata da 1,9 μm a 2,3 μm per tutte le leghe. Questi risultati concordano con quanto mostrato in Figura 1.18.

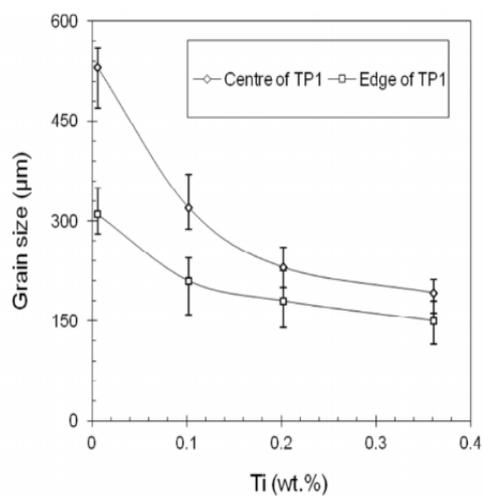


Figura 1.19- Effetto del titanio sulla dimensione del grano in una lega Al-Mg-Si [6].

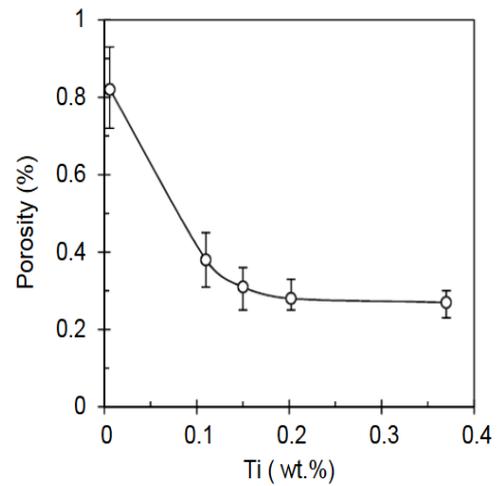


Figura 1.20 - Effetto del titanio sul livello di porosità in una lega Al-Mg-Si [6].

1.4.3 Titanio: proprietà meccaniche

Per studiare l'effetto dell'aggiunta di titanio sulle proprietà meccaniche della lega Al-Mg-Si si fa sempre riferimento a [6].

La tensione di snervamento, di rottura e l'allungamento sono stati valutati in funzione del contenuto di titanio. I risultati, come mostrato in Figura 1.21, rivelano che l'aggiunta di titanio migliora significativamente le proprietà della lega Al-Mg-Si nel range di test. L'allungamento

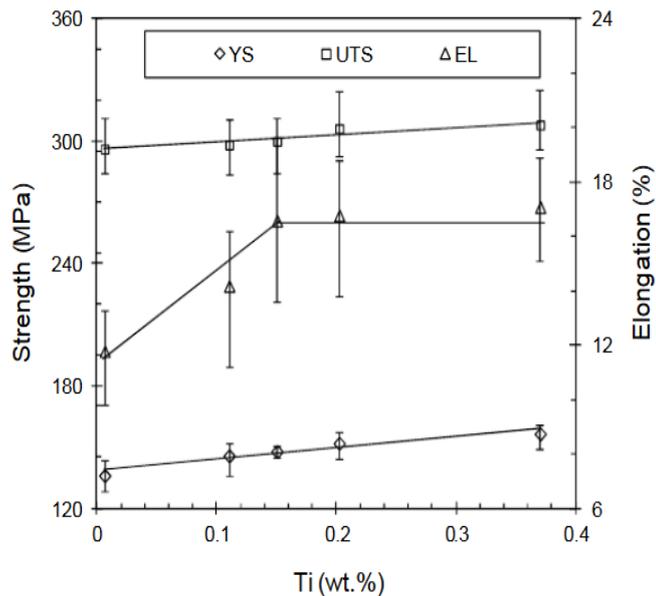


Figura 1.21- Effetto del titanio su tensione di snervamento, tensione di rottura e allungamento in una lega Al-Mg-Si [6].

aumenta significativamente con l'aumento dell'aggiunta di Ti fino allo 0,15%, un ulteriore aumento del Ti non causa ulteriori effetti sull'allungamento. In Figura 1.21 è visibile che le tensioni di snervamento e di rottura sono aumentate moderatamente con l'aggiunta di titanio. La presenza di alluminuri offre la formazione di zone di nucleazione eterogenea e riduce la dimensione dei grani di α -Al. L'equazione di Hall-Petch infatti dice come la resistenza meccanica del materiale aumenti proporzionalmente al diminuire della dimensione del diametro medio dei grani. Inoltre l'aggiunta di titanio migliora la problematica del Feeding Behaviour, ovvero può ritardare la formazione dello scheletro solido che blocca il percorso di alimentazione del liquido durante solidificazione, riducendo così la possibilità di formare cricche. Le migliori prestazioni meccaniche delle leghe pressofuse con l'aggiunta di Ti possono essere attribuite quindi alla riduzione del fenomeno dell'*Hot tearing* (e quindi di difetti nella struttura) e all'affinamento del grano (questo nel caso di aggiunte consistenti di titanio). Possiamo affermare che l'aggiunta di titanio migliora significativamente la duttilità nelle leghe Al-Mg-Si-Mn, mentre l'aumento della resistenza a snervamento e resistenza a rottura è solo moderato con aggiunte di titanio inferiori allo 0,2%. L'aggiunta dello 0,20% di Ti alla lega può aumentare l'allungamento da 11% a 18%, il limite di snervamento da 136 MPa a 157 MPa e la tensione di rottura da 296 MPa a 308 MPa.

1.5 Zirconio

1.5.1 Zirconio: solidificazione

Analizzando la Figura 1.22 si nota che il primo solido a formarsi in condizioni di equilibrio è il dispersoide Al_3Zr pro-peritettico o primario. Nel punto peritettico si ha la reazione $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{L} \rightarrow \alpha\text{-Al}$ con struttura (stabile termodinamicamente) esagonale compatta. Un aumento della quantità di Zr comporta la precipitazione del dispersoide a temperature più elevate.

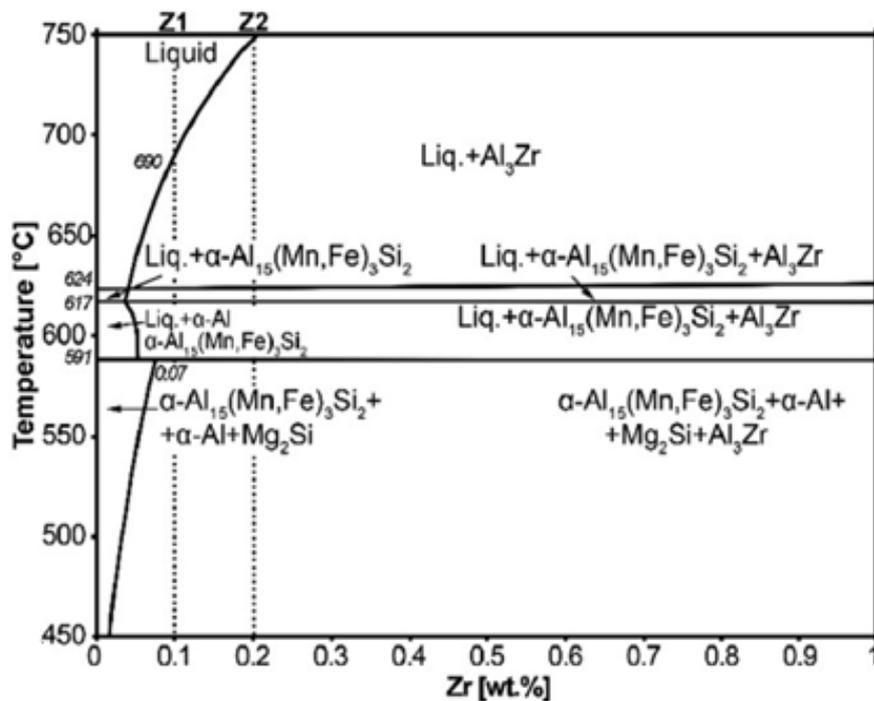


Figura 1.22- Diagramma di fase Al-Zr della lega $\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{SiMn}$ [7].

Durante la solidificazione / trattamento termico, Al_3Zr nuclea e accresce sotto forma di dispersoide con struttura (metastabile) tetragonale-cubica (L12). Un recente lavoro eseguito da università tedesche [7] ha dimostrato che lo Zr presenta il punto peritettico con lo 0,07% Zr. Di conseguenza è chiaro che lo Zr abbia una bassa solubilità nell'alluminio. Questi dispersoidi (Al_3Zr) sono resistenti alla dissoluzione, ingrossamento, possono controllare l'evoluzione della struttura del grano e sub-grano durante successive operazioni (laminazione a caldo, trattamenti termici) e inibiscono la ricristallizzazione. Per questo lo Zr può essere considerato un elemento affinante nelle leghe d'alluminio oltre a mantenere buone le proprietà meccaniche a temperature elevate.

L'efficacia di questi dispersoidi dipenderà dalla loro forma, dimensione, distribuzione e a temperature superiori ai 475°C i precipitati si ingrossano e si trasformano nella loro struttura stabile (Al_3M_{DO23}) [8-9].

Avendo un parametro reticolare molto più piccolo di quello della fase α -Al, fungerà da eterogeneità permettendo e facilitando la nucleazione della matrice α -Al stessa.

Allora con una velocità di raffreddamento inferiore a 1 K s^{-1} , più elevato sarà il contenuto di Zr fuori dalla matrice di Al, dovuto alla formazione di particelle Al_3Zr più grandi e di conseguenza incoerenti con la matrice di alluminio [10]. Quindi l'ideale sarebbe un raffreddamento molto elevato in modo che lo Zr rimanga soprassaturo nella matrice di Al, cosicché gli eventuali dispersoidi siano piccoli e con un successivo trattamento termico lo Zr ne possa formare altri.

Un trattamento di solubilizzazione ad alta temperatura non comporta la dissoluzione della fase Al_3Zr nella matrice α -Al (temperatura di formazione molto elevata).

1.5.2 Zirconio: microstruttura

L'aggiunta di Zr porta a sostanziali cambiamenti nella microstruttura del materiale. Esso agisce con una riduzione della distanza tra i bracci dendritici (SDAS) e comporta una morfologia meno allungata oltre che ad una riduzione della dimensione della grana cristallina di α -Al, Figura 1.23.

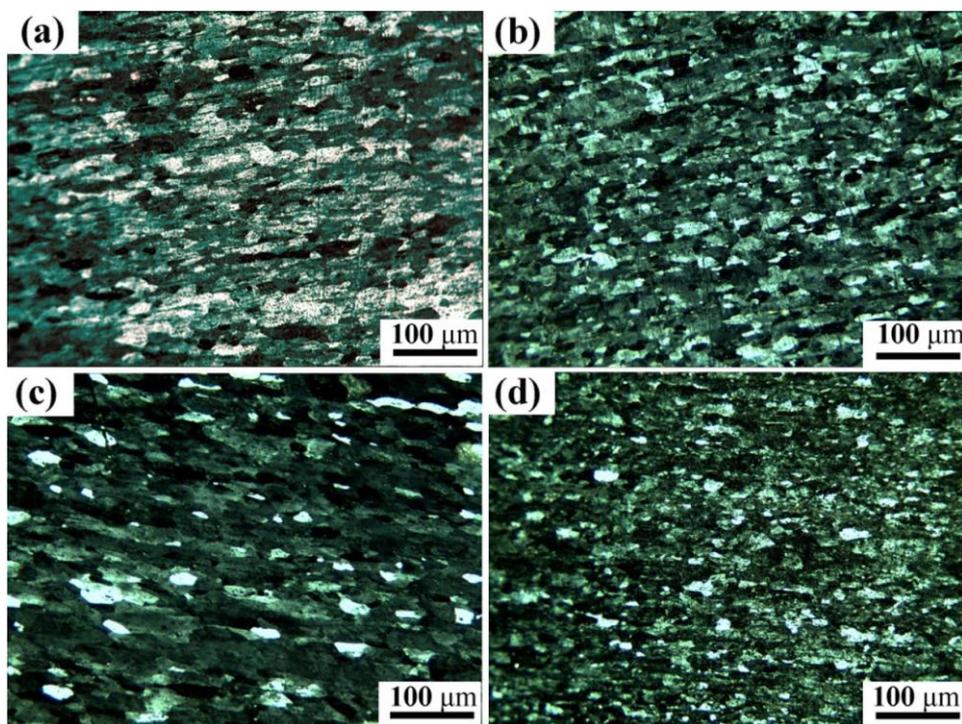


Figura 1.23- Micrografie della struttura della sezione longitudinale di una lega Al-Mg-Si dopo estrusione a caldo: (a) Senza Zr (b) Zr=0.13 %pond. (c) Zr=0.18 %pond. (d) Zr=0.23 %pond.

In Figura 1.24 si nota come lo zirconio sia principalmente accumulato nel cuore delle dendriti di α -Al a differenza della regione eutettica.

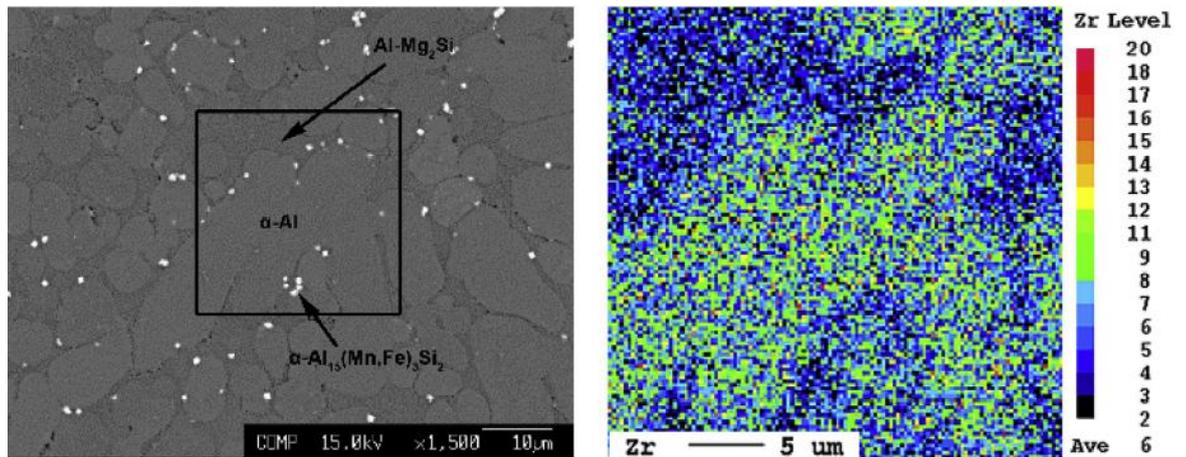


Figura 1.24 - Immagini EMPA della distribuzione dello Zr su lega Al-Mg-Si [7].

Lo zirconio può formare dispersoidi di forma ellittica che servono a mantenere buone proprietà meccaniche anche ad alte temperature, dato che questi composti sono stabili ad elevate temperature e hanno quindi coalescenza ridotta. Questo è dovuto per la bassa diffusione dello Zr all'interno dell'alluminio e i parametri reticolari simili alla

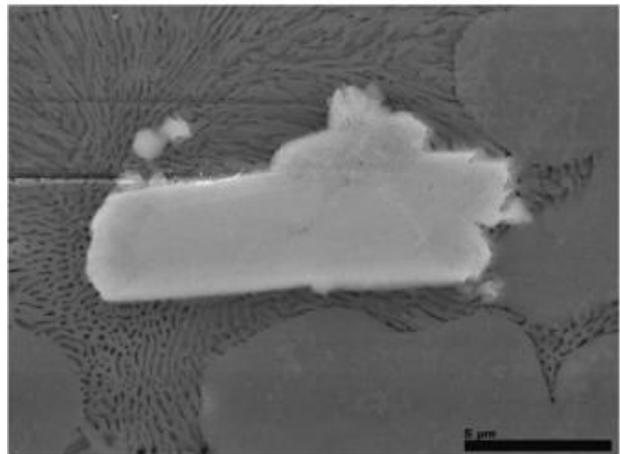


Figura 1.25 - Precipitato Al_3Zr con lunghezza $13.3 \mu m$ e $3.4 \mu m$ di profondità in una lega Al-Mg-Si[7].

matrice di alluminio, Figura 1.25. I dispersoidi che si formano hanno quindi un'interfaccia coerente/semi-coerente con la fase α -Al. È stato inoltre dimostrato in [10] che bassi valori di diffusione e disallineamento dei reticoli tra affinatore del grano (Zr) e matrice (Al), inducono un maggiore effetto di affinazione dovuta alla minore energia di interfaccia tra lo Zr e il solido che si formerà su di esso (Al). Inoltre, la fase contenente Zr presente nella microstruttura della lega modificata con Zr, evidenzia una morfologia a placche/piastrine con una lunghezza di $10-50 \mu m$ e larghezza di $4-10 \mu m$ [7].

1.5.3 Zirconio: proprietà meccaniche

Tradizionalmente dalla letteratura si è visto che l'aggiunta di Zr ha un effetto positivo sulle proprietà di resistenza a trazione e allungamento sulle leghe Al-Mg-Si, fenomeno principalmente dovuto all'affinazione del grano apportata dallo Zr [8-9-10].

Tuttavia in [7] sono stati rilevati valori contrastanti. Le fasi intermetalliche possono fungere da ostacoli al movimento di dislocazioni, che porta ad un rafforzamento della lega. Tuttavia se le particelle intermetalliche hanno una forma ad ago e/o sono di grandi dimensioni, fungono da concentrazione di tensione e quindi diventano un possibile punto di innesco per la cricca.

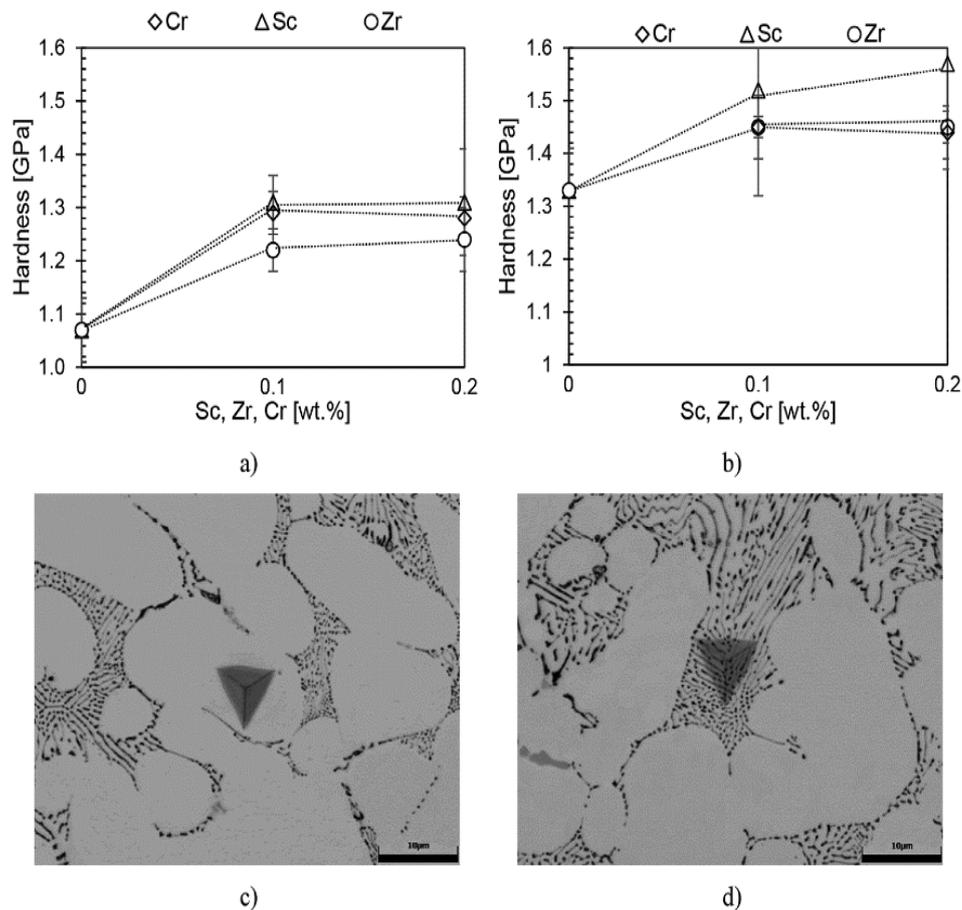


Figura 1.26 - Valori di nanodurezza sulla matrice a) α -Al e b) struttura eutettica, indentazione rispettivamente su c) α -Al e d) struttura eutettica [7].

Dai grafici in Figura 1.26 si nota come la durezza migliori stabilizzandosi a 0.2% di Zr. Le altre proprietà rimangono pressoché invariate, l'allungamento percentuale ha un andamento decrescente rispetto alla quantità aggiunta di Zr (Figura 1.27).

Lo Zr fornisce rafforzamento per soluzione solida alla fase α -Al, come si può vedere nei valori di nano durezza. Questo significa che un'aggiunta nell'intorno di 0,1%wt di Zr è sufficiente per arricchire la soluzione solida (0,07% Zr è il limite di solubilità alla temperatura peritettica).

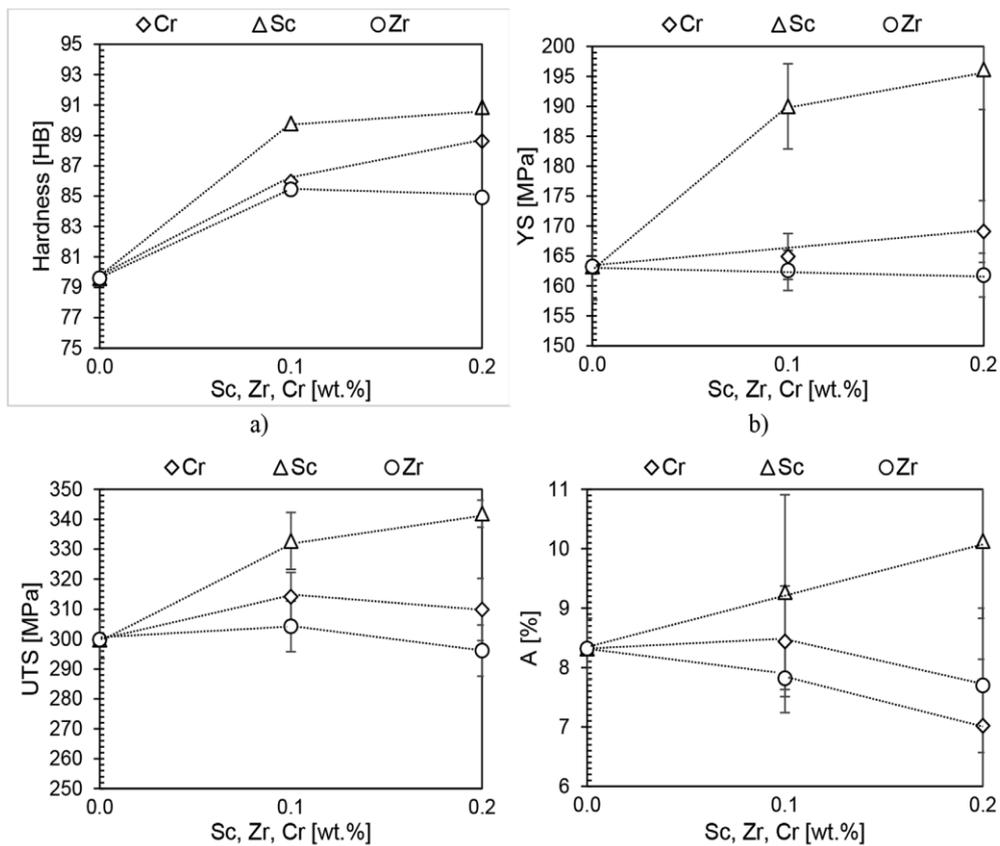


Figura 1.27 - Effetto dello Zr sulle proprietà meccaniche a) durezza Brinell, b) snervamento c) tensione di rottura, d) allungamento a rottura [7].

2 ANALISI SOFTWARE: JMatPro

2.1 Funzionalità JMatPro

Lo studio svolto sulla lega Al-Mg-Si-Mn si fonda in gran parte sull'utilizzo di un software di simulazione denominato JMatPro, punto di partenza per l'analisi termodinamica del caso studio.

JMatPro è un software di simulazione il quale permette il calcolo di una vasta gamma di proprietà dei materiali per determinate leghe, in particolare alle leghe multicomponente utilizzate nella pratica industriale. [11]

Il software basa ogni calcolo operativo sul metodo CALPHAD [12], CALculation of PHase Diagrams, metodologia la quale permette, attraverso calcoli matematici, l'acquisizione di diagrammi di fase attraverso i quali si può prevedere lo stato termodinamico di un sistema. Questo approccio è guidato dalle proprietà termodinamiche delle fasi componenti un sistema, descritte mediante l'uso di un modello matematico definito da parametri regolabili, permettendo così l'ottimizzazione del modello ed il calcolo del diagramma per ogni fase presente.

Si ottiene così una descrizione del diagramma di fase e delle proprietà termodinamiche di una fase, permettendo così all'utente di prevedere l'avanzamento del sistema ed estrapolarne le variabili sulle quali basare il caso studio.

JMatPro attraverso la metodologia di calcolo CALPHAD permette la visualizzazione di numerose proprietà legate alla lega in esame e dispone a servizio dell'utente funzionalità le quali condurranno ad uno studio approfondito ed all'acquisizione di grafici bidimensionali, ideali per la visualizzazione immediata dell'andamento termodinamico del sistema (Tabella 2.1).

Equilibri di fase stabili e metastabili	<ul style="list-style-type: none"> •Calcolo step di temperatura •Calcolo step di concentrazione 	Trasformazioni di fase	<ul style="list-style-type: none"> •Diagrammi TTT / CCT / TTA •Evoluzione e proprietà della microstruttura durante riscaldamento, raffreddamento e tenuta isoterma •Cinetica delle precipitazioni
Calcolo della solidificazione	<ul style="list-style-type: none"> •Solidificazione di Scheil-Gulliver •Solidificazione di Scheil-Gulliver modificata per includere veloce C e N diffusione negli acciai •Proprietà termo-fisiche e fisiche durante la solidificazione 	Altre trasformazioni controllate dalla diffusione	<ul style="list-style-type: none"> •Omogeneizzazione •Carburazione •Rafforzamento •Tempera martensite negli acciai
Proprietà meccaniche	<ul style="list-style-type: none"> •Forza e durezza •Curve di stress del flusso Strisciare e rompere la vita / forza • Conversione tra forza e durezza 	Proprietà termofisiche e fisiche	<ul style="list-style-type: none"> •Calore specifico ed entalpia •Densità e coefficiente di dilatazione termica •Conduttività termica •Conducibilità / resistività elettrica •Viscosità / diffusività liquida •Rapporto di Poisson •Moduli di Young / bulk / shear •Permeabilità magnetica
Esportazione dei dati in pacchetti di terze parti per:	<ul style="list-style-type: none"> •Simulazione di colata •Formazione della simulazione •Simulazione di saldatura •Simulazione del trattamento termico 		

Tabella 2.1 - Funzionalità di analisi del software JMatPro;

Lo studio svolto in questa casistica circoscrive le funzionalità del software a solamente due processi di calcolo, uno studio mediante solidificazione di non-equilibrio ed uno studio di equilibrio termodinamico, si otterranno così diagrammi di fase specifici, entrambi propedeutici alle analisi sulle leghe in esame. In seguito verranno elencati i passaggi componenti la procedura d'analisi, in un primo caso di non-equilibrio, per poi affrontare il caso di equilibrio termodinamico.

2.2 Solidificazione di non-equilibrio

La tipologia di solidificazione di non equilibrio affronta un'analisi termodinamica la quale sottoscrive velocità di raffreddamento elevate del componente, attribuendone di conseguenza proprietà ed andamenti di solidificazione specifici. Il software andrà quindi, grazie al supporto del metodo CALPHAD, ad ipotizzare velocità di raffreddamento elevate e, attraverso le funzioni inscritte al suo interno, generare grafici termodinamici.

Questi grafici in modo specifico andranno a raffigurare l'andamento della concentrazione, al variare della temperatura, unicamente delle fasi le quali nucleeranno all'interno del range definito dalla linea di liquidus e la linea di solidus. Si avrà così un quadro specifico delle fasi presenti all'interno della lega e delle loro specifiche chimiche, avendo ipotizzato un processo di solidificazione estremo sul componente, inibente gran parte dei fenomeni diffusivi.

Un esempio concreto di solidificazione di non equilibrio è rappresentato dalla colata di un basamento motore, nella quale il piatto fiamma, evidenziato in Figura 2.1, subisce un forte raffreddamento essendo la prima parte ad essere colata ed avendo uno spessore inferiore al resto del basamento, ottenendo così una struttura fine e tenace.

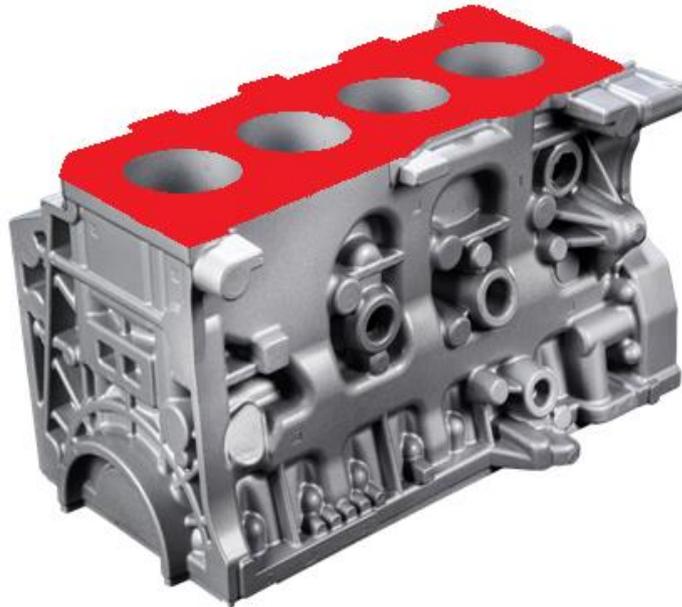


Figura 2.1 - Basamento motore: specifica piatto fiamma [13].

Il software permette la simulazione di quanto avviene nel piatto fiamma, permettendo all'utente di inserire le specifiche della lega in esame, avendo prima però definito la tipologia da analizzare (Figura 2.2). Dopo aver fornito al software le concentrazioni chimiche dei singoli elementi componenti la lega, selezionando la voce "Phases and Properties" si stabilisce un processo di solidificazione di non equilibrio da parte del calcolatore, come rappresentato in Figura 2.3.



Figura 2.2 - JMatPro: scelta tipologia di lega in esame.

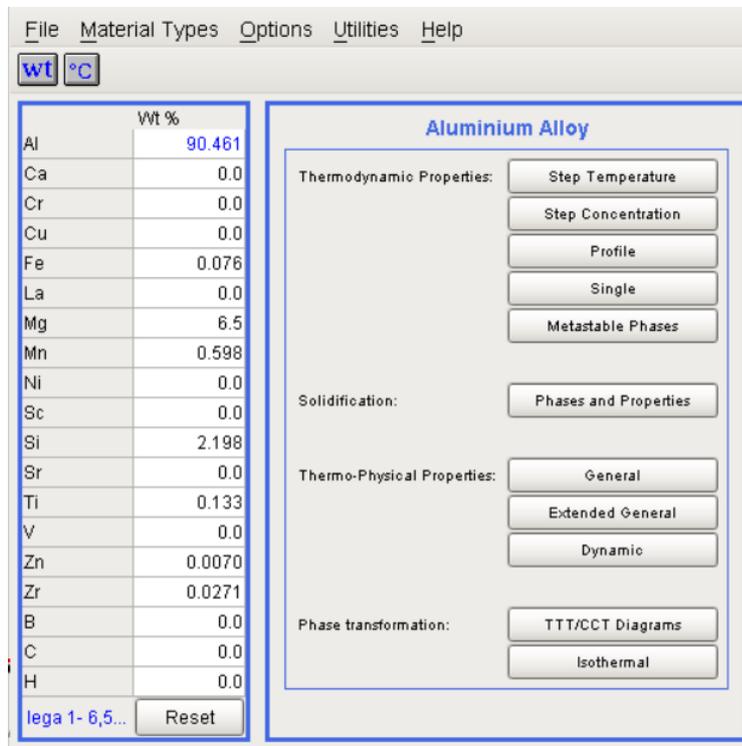
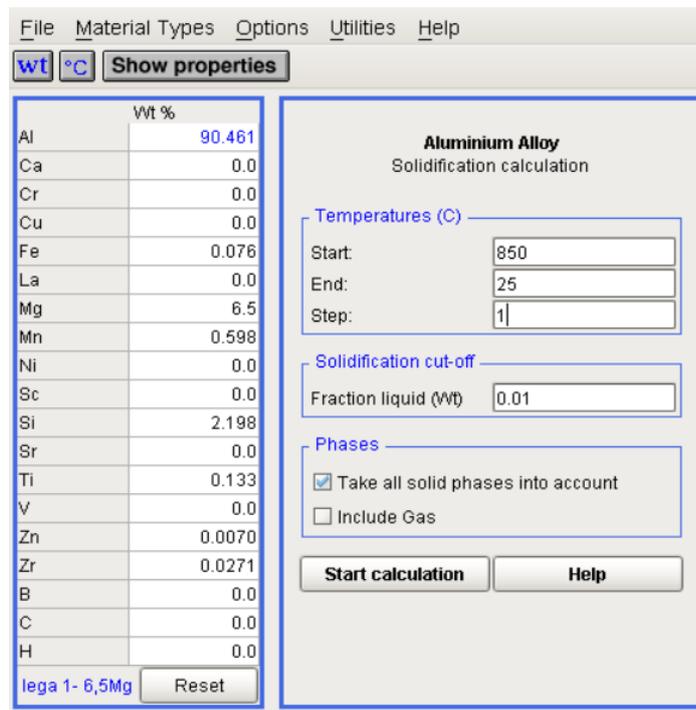


Figura 2.3 - JMatPro: inserimento composizione chimica e selezione solidificazione di non equilibrio.

Una volta definita la tipologia di analisi, si andrà a settare il range di temperatura alla quale svolgere la simulazione, specificando lo step di temperatura più adatto alle necessità di studio (Figura 2.4). Selezionando la voce “Start calculation” si impartisce al codice di svolgere il calcolo, il quale porterà all’acquisizione dell’interfaccia grafica caratteristica della lega in esame (Figura 2.5).



waiting for user input..

Figura 2.4 - JMatPro: inserimento step di temperatura analisi di non equilibrio ed inizializzazione calcolo.

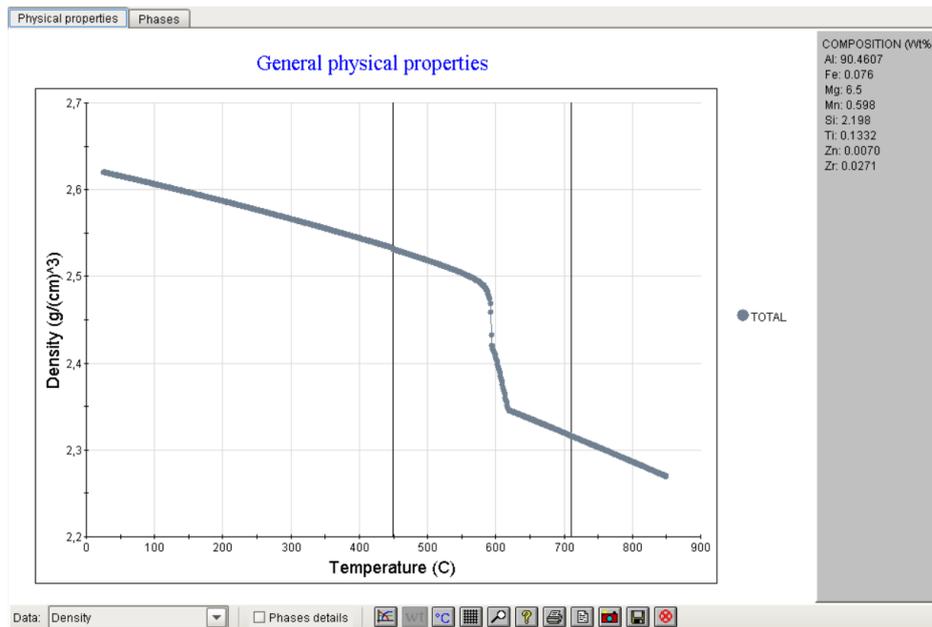


Figura 2.5 - JMatPro: interfaccia grafica lega in esame.

Per ottenere la visione specifica dell'andamento delle fasi presenti, all'interno del menù "Data", selezionare la voce "Fraction solid" e spuntare la voce "Phases details", facendolo si ottiene così una visione multimediale del processo di solidificazione completo di ogni fase nucleata all'interno del range liquidus-solidus (Figura 2.6).

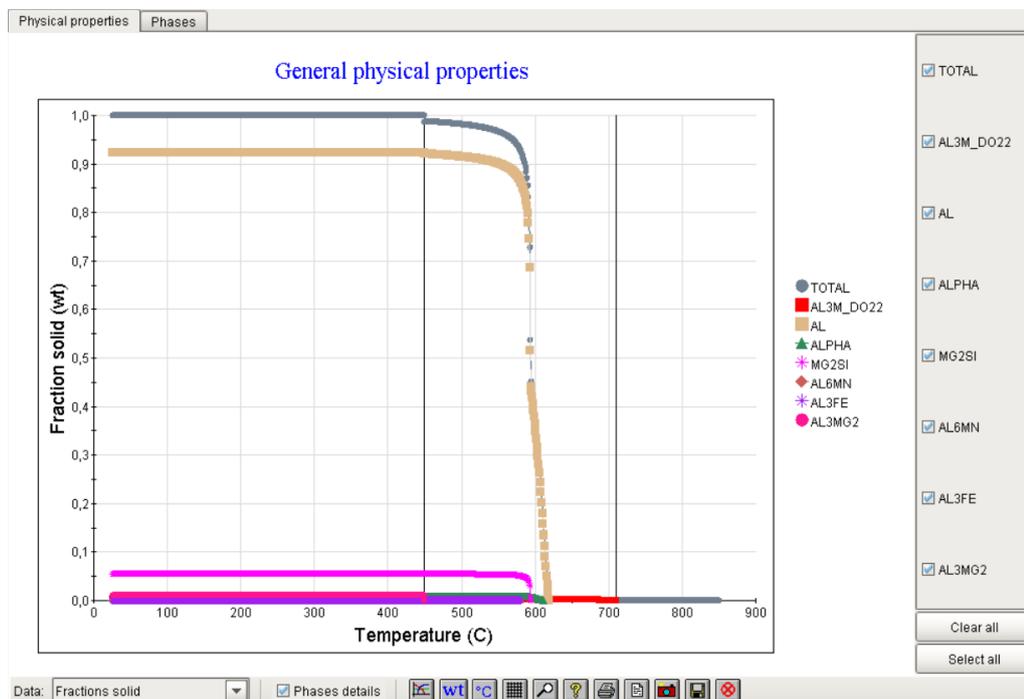


Figura 2.6 - JMatPro: visione multimediale processo di solidificazione di non-equilibrio

Questa interfaccia permette all'utente di selezionare la fase prescelta e di visualizzarne l'andamento della concentrazione, inoltre permette di poter analizzare la composizione chimica a livello del singolo elemento all'interno di essa.

2.3 Solidificazione di equilibrio

La tipologia di solidificazione di equilibrio affronta un'analisi termodinamica la quale sottoscrive velocità di raffreddamento blande, le quali portano il software a compiere un'analisi completa del processo di solidificazione del componente. A differenza dello studio di solidificazione di non equilibrio, questo studio, viste le ipotesi su cui si fonda, porterà all'acquisizione di tutte le fasi presenti all'interno del materiale e del loro andamento di concentrazione all'interno del range di temperatura.

Come nel caso di non equilibrio, anche in questo studio si può riportare questo processo di solidificazione nel caso di un basamento motore, nello specifico la zona la quale sarà a contatto con l'albero a camme.

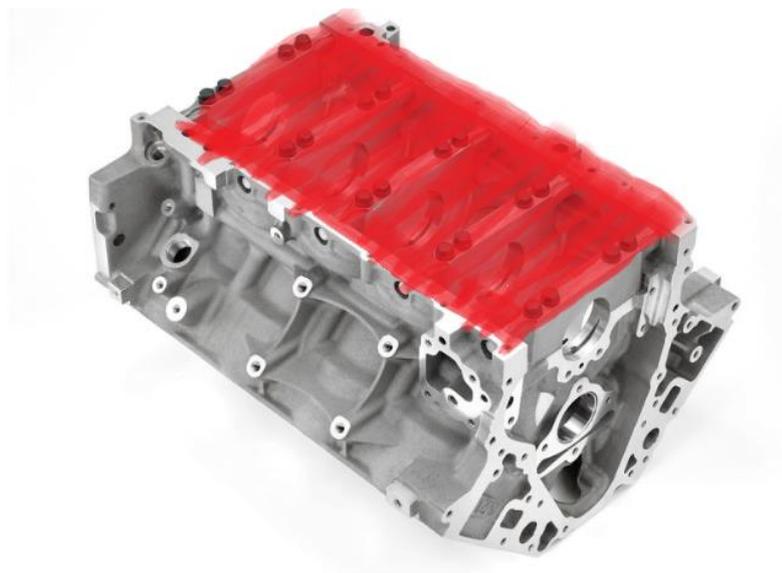


Figura 2.7 - Basamento motore: specifica zona di contatto con albero a camme

Come riportato in Figura 2.7, la zona del basamento motore a contatto con l'albero a camme subisce un raffreddamento molto lento, in quanto ultima zona colata e zona a

spessore maggiore, nella quale verrà posta la materozza per evitare eventuali problemi durante il processo.

Lo studio diffusionale simula questo modello di solidificazione attraverso il metodo CALPHAD, disporrà quindi di funzioni di calcolo adeguate le quali porteranno l'interfaccia grafica ad analizzare il totale delle fasi presenti all'interno del componente.

Per effettuare questo tipo di analisi, una volta inserite le composizioni chimiche della lega prescelta (Figura 2.3), si andrà a selezionare la voce "Step Temperature" la quale porterà l'utente ad inserire i range di temperatura dell'analisi termodinamica e gli step di temperatura adatti allo studio in esame (Figura 2.8)

The screenshot shows the 'Temperature Step Calculation' dialog in JMatPro. On the left, a table lists the chemical composition in weight percent (Wt %) for various elements. The 'Al' element has a value of 90.461, and 'Mg' has a value of 6.5. The other elements listed are Ca, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Sc, Si, Sr, Ti, V, Zn, Zr, B, C, and H, all with values of 0.0. Below the table, there is a label 'lega 1- 6,5Mg' and a 'Reset' button. On the right, the dialog is titled 'Aluminium Alloy' and 'Temperature Step Calculation'. It features a 'Temperatures (C)' section with input fields for 'Start' (850), 'End' (25), and 'Step' (1). Below this is a 'Phases' section with a checked checkbox labeled 'Take all phases into account'. At the bottom of the dialog are two buttons: 'Start calculation' and 'Help'.

	Wt %
Al	90.461
Ca	0.0
Cr	0.0
Cu	0.0
Fe	0.076
La	0.0
Mg	6.5
Mn	0.598
Ni	0.0
Sc	0.0
Si	2.198
Sr	0.0
Ti	0.133
V	0.0
Zn	0.0070
Zr	0.0271
B	0.0
C	0.0
H	0.0

Figura 2.8 - JMatPro: introduzione step di temperatura analisi di equilibrio ed iniziazione di calcolo.

Una volta selezionata la voce “Start calculation” (Figura 2.8) il software andrà ad eseguire le metodologie di calcolo le quali porteranno l’utente a visualizzare l’interfaccia grafica multimediale corrispondente allo studio prescelto (Figura 2.9).

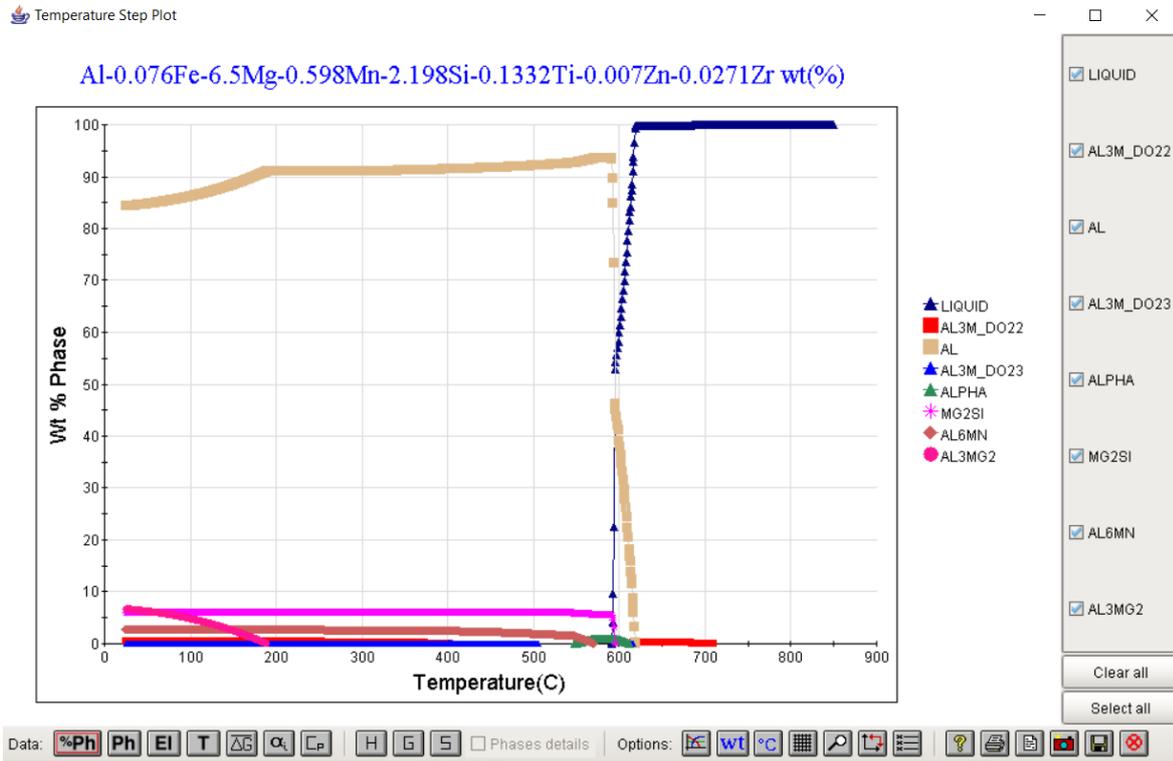


Figura 2.9 - JMatPro: interfaccia grafica e visione multimediale processo di solidificazione di equilibrio.

Attraverso questa interfaccia grafica l’utente potrà andare ad analizzare ogni singola fase, nel suo andamento al variare della temperatura e nella sua composizione chimica sempre al variare della temperatura.

3 SENSIBILIZZAZIONE DEI PRINCIPALI ELEMENTI IN LEGHE EN AC-AIMg5Si2Mn

3.1 Effetto del magnesio

Il processo di sensibilizzazione del Mg comporta uno studio della lega EN AC 51500 al variare della percentuale di Mg presente all'interno, verificandone le varie fasi e le principali differenze sottolineate dal software. La sensibilizzazione del Mg è stata fatta studiando: Mg 5%, Mg 5,5% e Mg 6,5% (%pond.) (Tabella 3.1).

Questo studio mira all'analisi delle fasi presenti all'interno della lega e come questa variazione in percentuale di Mg possa portare beneficio alla lega in termini di prestazioni e microstruttura. Verrà quindi analizzato il processo di solidificazione e le fasi che esso porterà alla luce, caratterizzate da temperature di formazione e concentrazioni finali variabili e di come esse possano influenzare le proprietà della lega in esame.

	Al	Fe	Si	Mn	Ti	Zn	Zr
5% Mg	91.960%	0,076%	2.198%	0,598%	0,133%	0,007%	0,027%
5,5% Mg	91.461%	0,076%	2.198%	0,598%	0,133%	0,007%	0,027%
6,5% Mg	90,461%	0,076%	2.198%	0,598%	0,133%	0,007%	0,027%

Tabella 3.1- Composizioni chimiche per la sensibilizzazione del Mg (%pond.).

Lo studio viene svolto seguendo un'ipotesi di non equilibrio e una di equilibrio termodinamico, le quali portano ad ottenere i grafici riportati in Figura 3.1, i quali prendono in esempio il caso 6,5% Mg e differiscono per la presenza della fase AL3M_D023.

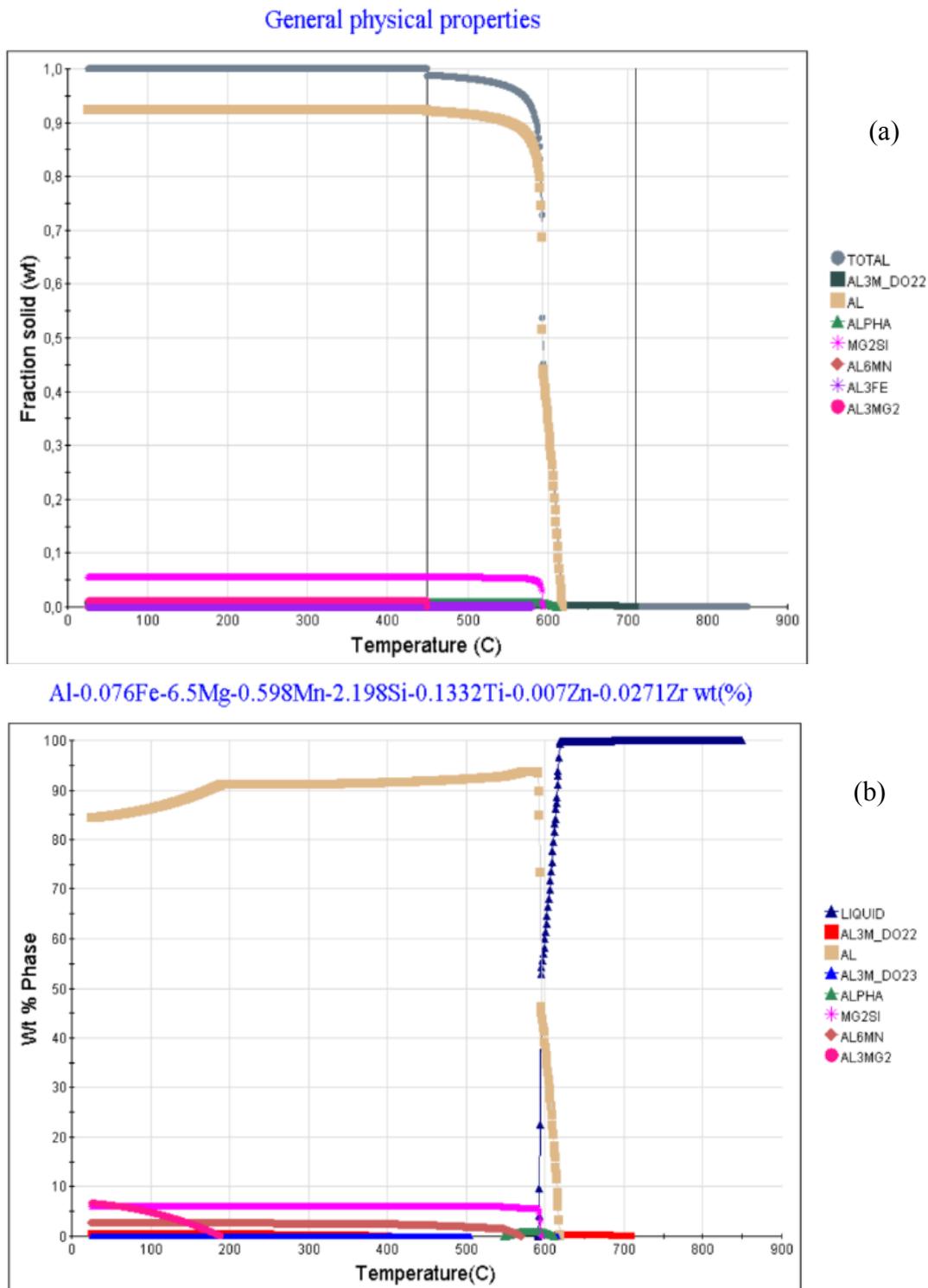


Figura 3.1- Grafici di solidificazione rispettivamente nei casi di non equilibrio (a) e di equilibrio (b) al 6,5% Mg.

3.1.1 Magnesio: solidificazione di non-equilibrio

Il primo studio svolto attraverso l'utilizzo del software di analisi mira all'acquisizione dei dati riguardanti il processo di solidificazione di non equilibrio, quindi estremizzando il processo di raffreddamento della lega in esame, ipotizzando velocità di raffreddamento elevate.

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T Liquidus	695,4°C	700°C	710°C
T Solidus	592°C	589°C	451°C

Tabella 3.2 - Temperature di solidus e liquidus al variare di Mg (%pond.).

La Tabella 3.2 sottolinea la variazione di temperatura delle linee di solidus e liquidus, le quali permettono di quantificare il processo di solidificazione della lega in esame individuando la temperatura alla quale avviene la completa solidificazione. Si può notare come all'aumentare della percentuale di Mg presente all'interno della lega la temperatura di liquidus aumenti, portando così la prima fase a nucleare a temperature sempre maggiori. Molto più evidente è il crollo delle temperature di solidificazione al 6,5% di Mg, si passa infatti da temperature prossime ai 590°C a 451°C, portando così un aumento significativo del ΔT tra le due linee di temperatura.

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T α-Al	626,3°C	624°C	619°C
T Solidus	592°C	589°C	451°C

Tabella 3.3 - Range di temperatura tra la nucleazione della fase α -Al e linea di solidus al variare di Mg (%pond.)

In Tabella 3.3 si analizza il range di temperatura presente tra la nucleazione della fase α -Al e la linea di solidus, studiando così la variazione della mushy zone. Questa zona indica la crescita della struttura dendritica di α -Al, la quale può recare problematiche nel momento in cui il liquido presente non riesca a colmare i vuoti lasciati tra le dendriti, portando così alla creazione delle porosità.

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
AL3M_D022	695,4°C	700°C	710°C
Al	626,3°C	624°C	619°C
Alpha	614°C;	613°C	611°C
Mg₂Si	594,7°C;	594,7°C	594,2°C
Al₃Fe	/	589°C	580,2°C
Al₆Mn	/	/	580,7°C
Al₃Mg₂	/	/	449°C

Tabella 3.4- Temperature nucleazione fasi in solidificazione di non-equilibrio al variare di Mg(%pond).

In Tabella 3.4 si può notare la temperatura di nucleazione delle diverse fasi al variare della concentrazione di Mg presente all'interno della lega, sottolineando come alcune fasi siano presenti solamente al raggiungimento di determinate quantità di Mg. In particolare si osserva come il 6,5% di Mg porti dalla formazione della totalità delle fasi, a meno di AL3M_D023, la quale nucleerà solamente in un processo di solidificazione per stati di equilibrio. Possiamo notare come la temperatura di nucleazione della fase Mg₂Si, la quale coincide con la temperatura di formazione eutettica, non vari all'aumentare della concentrazione di Mg.

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
AL3M_D022	0,25%	0,268%	0,29%
α-Al	93,75%	93%	92%
Alpha	1%	1%	0,91%
Mg₂Si	5%	5,25%	5,4%
Al₃Fe	/	0,0057%	0,064%
Al₆Mn	/	/	0,00246%
Al₃Mg₂	/	/	1,1%
% EUTETTICO	42,3%	43,17%	41%

Tabella 3.5- Variazione concentrazione delle fasi al variare di Mg in processo di solidificazione di non-equilibrio (%pond.).

La Tabella 3.5 mostra la variazione delle concentrazioni delle fasi presenti all'aumentare della concentrazione di Mg, e precisa la variazione di concentrazione

eutettica, struttura formata da α -Al, Mg_2Si ed Alpha. Si nota infatti un drastico calo della struttura eutettica al 6,5% di Mg, questo dovuto in gran parte alla presenza di numerose fasi le quali sottraggono Al alla struttura eutettica.

❖ Fase α -Al

La principale variazione presente all'aumentare della quantità di Mg è la percentuale eutettica di α -Al, la quale passa da un valore pari al 37% ad un valore pari a 36% (Tabella 3.6).

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T inizio solidificazione	626°C	624°C	619°C
T eutettico	594,7°C	594,7°C	594,2°C
% inizio formazione eutettico	55%	52%	44%
% fine formazione eutettico	92%	90%	80%
% a temperatura ambiente	94%	93%	92%

Tabella 3.6- Analisi α -Al al variare di Mg in solidificazione di non-equilibrio (%pond.).

Questo risultato si collega a quanto analizzato in precedenza, la diminuzione della struttura eutettica deriva da una minor presenza di Al eutettico presente (Figura 3.2), a differenza di Mg_2Si ed Alpha le quali strutture eutettiche presentano un calo ben più contenuto.

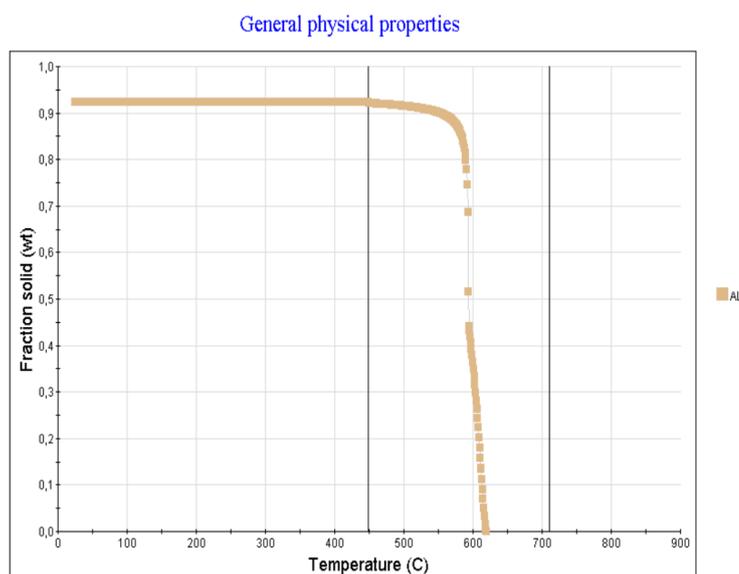


Figura 3.2 - Andamento α -Al con 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di

❖ Fase Mg_2Si

In Tabella 3.7 si nota come si abbia una variazione della percentuale eutettica di Mg_2Si , andando ad introdurre un maggior quantitativo di Mg, essa diminuisce probabilmente a causa della formazione di composti primari Mg_2Si .

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T inizio solidificazione	594,7°C	594,7°C	595,2°C
T eutettico	594,7°C	594,7°C	595,2°C
% fine formazione eutettico	5%	4,8%	4,5%
% a temperatura ambiente	5%	5,25%	5,4%

Tabella 3.7 - Analisi Mg_2Si al variare di Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio (%pond).

Molto più evidente è il progressivo aumento della concentrazione di Mg_2Si all'interno della lega, passando dal 5% al 5,4%, dovuto all'aumento della percentuale di Mg (Figura 3.3).

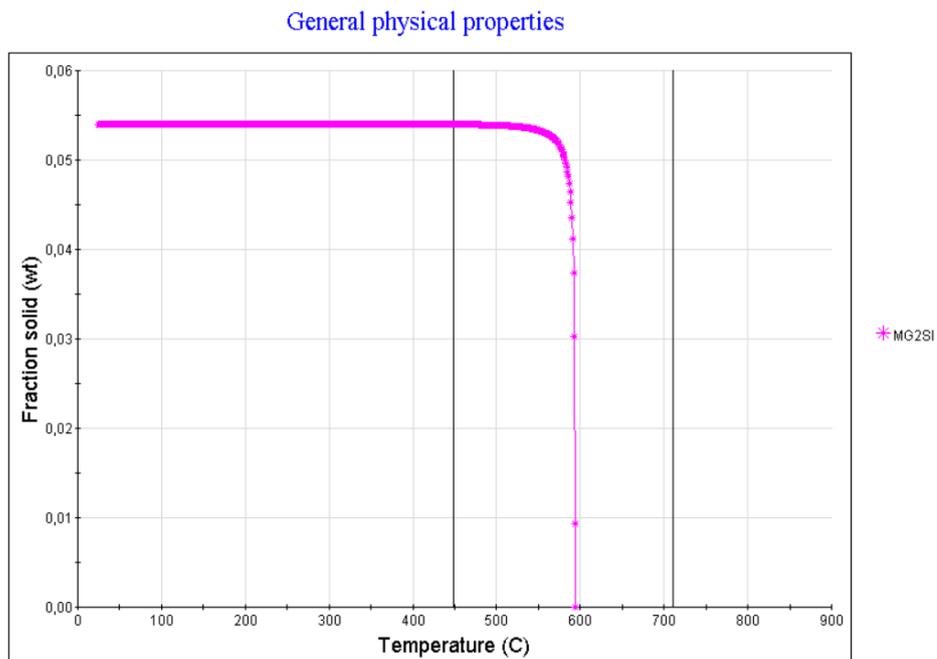


Figura 3.3 - Andamento Mg_2Si 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio.

❖ Fase Al_3Mg_2

Questa fase (Al_3Mg_2) si nota come possa nucleare unicamente al 6,5% di Mg presente in lega (Tabella 3.8), raggiungendo una concentrazione a temperatura ambiente pari al 1,1% (Figura 3.4).

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T inizio solidificazione	/	/	449,78°C
Concentrazione finale	/	/	1,1%

Tabella 3.8 – Analisi Al_3Mg_2 al variare di Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio (%pond.).

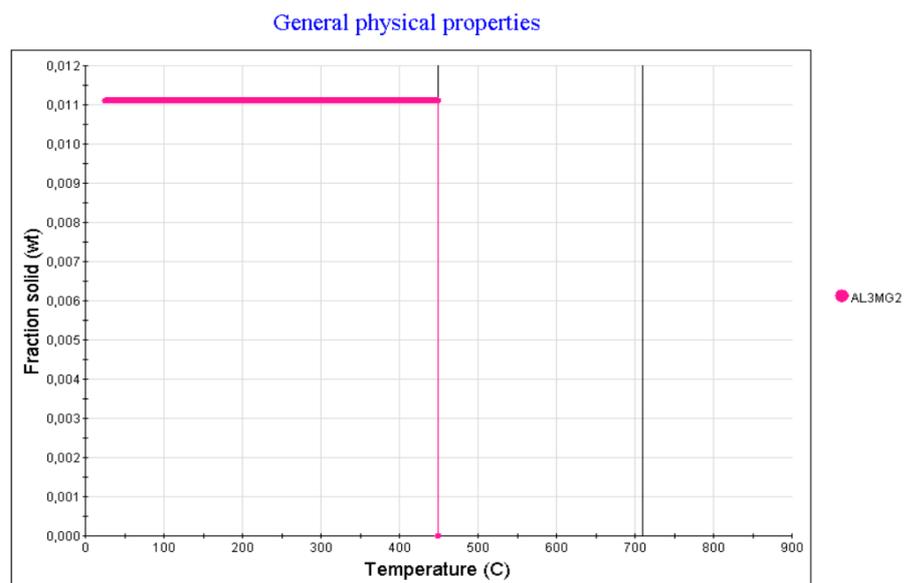


Figura 3.4 - Analisi andamento Al_3Mg_2 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di non-equilibrio.

3.1.2 Magnesio: solidificazione di equilibrio

In questo studio la variazione di concentrazione di Mg viene svolta analizzando un processo di solidificazione diffusionale, in perfetto equilibrio, il quale analizzerà le fasi nucleanti al di sotto della linea di solidus. Questo permetterà di avere una visione più dettagliata della composizione della lega in esame e soprattutto andrà ad evidenziare quelle fasi le quali, in un eventuale trattamento termico, andranno a rafforzare la lega (Figura 3.5) (Tabella 3.9).

Al-0.076Fe-5.0Mg-0.598Mn-2.198Si-0.1332Ti-0.007Zn-0.0271Zr wt(%)

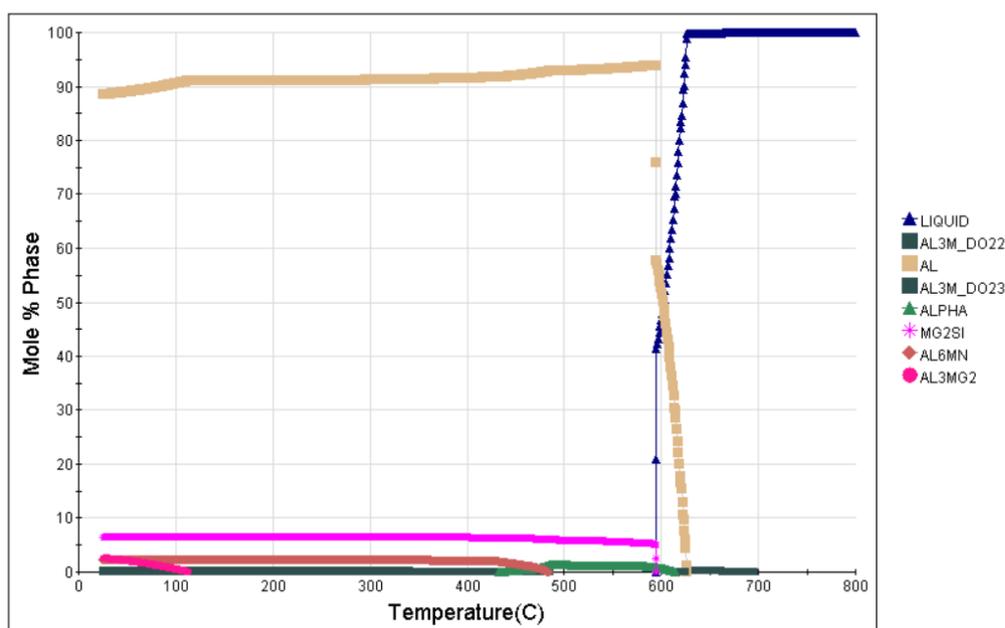


Figura 3.5 - Lega 5% Mg: studio del processo di solidificazione in condizioni di equilibrio.

	5% Mg	5.5% Mg	6.5% Mg
1°-AL3M_D022	695°C	700°C	709°C
2°-AL3M_D022	377,3°C	385°C	402°C
Al	626°C	623,91°C	619°C
1°-AL3M_D023	624,2°C	621°C	616,1°C
2°-AL3M_D023	485°C	490°C	505°C
Alpha	614,1°C	613°C	612°C
Mg ₂ Si	595,2°C	595,3°C	595°C
Al ₆ Mn	484°C	518.3°C	570°C
Al ₃ Mg ₂	113°C	142,2°C	188°C

Tabella 3.9 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in equilibrio al variare di Mg (%pond.).

Come si può notare da quanto riportato in Tabella 3.9, l'aumento della percentuale di Mg all'interno della lega porta ad una variazione della temperatura di formazione delle fasi. In particolare un aumento della percentuale di Mg porta all'aumento delle temperature di formazione di alcune fasi quali AL3M_D022 in prima e seconda nucleazione, Al₆Mn e Al₃Mg₂, mentre porta alla diminuzione della temperatura di formazione di fasi quali Al, Alpha ed AL3M_D023 in prima nucleazione. Per

quest'ultima fase è giusto notare come si abbiano 2 temperature di nucleazione, in quanto questa fase dopo una prima crescita ha un crollo di concentrazione il quale porta la concentrazione allo 0%, per poi nucleare nuovamente a temperature minori. L'aumento di Mg porta ad un aumento di queste temperature di seconda nucleazione, andando così a diminuire il gap di temperatura presente tra i due momenti.

Per quanto riguarda Al e Mg₂Si l'aumento di concentrazione di Mg non porta a differenze sostanziali, e soprattutto non varia la temperatura di formazione della fase eutettica composta da Al e Mg₂Si.

	5% Mg	5.5% Mg	6.5% Mg
AL3M_D022	0,35%	0,35%	0,29%
Al	88,47%	87,07%	84,13%
AL3M_D023	0,057%	0,057%	0,041%
Alpha	Max 1,55%	Max 1,32%	Max 0,8%
Mg₂Si	6%	6%	6%
Al₆Mn	2,66%	2,66%	2,31%
Al₃Mg₂	2,46%	3,86%	6,89%
% EUTETTICO	41,16%	45,12%	44,04%

Tabella 3.10 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizioni di equilibrio al variare di Mg (%pond.).

Si nota come l'aumento di Mg porti ad una variazione nella concentrazione delle fasi presenti nella lega studio (Tabella 3.10), in particolare ad una diminuzione delle fasi AL3M_D022, Al, AL3M_D023, Alpha e Al₆Mn. Non si notano invece variazioni nella concentrazione di Mg₂Si mentre è possibile notare un aumento nella fase Al₃Mg₂ all'interno della lega in quanto principale fasi composta da Mg. L'aumento di questa fase può portare benefici all'interno della lega a livello di proprietà meccaniche, ma parallelamente l'aumento di Mg porta alla formazione di composti primari Mg₂Si infragilenti la microstruttura della lega.

❖ Fase α -Al

Come possiamo notare in Tabella 3.11, all'aumentare della concentrazione di Mg abbiamo una diminuzione della quantità della fase α -Al presente, questo dovuto alla presenza maggiore di altre fasi le quali andranno a sottrarre elementi da α -Al. Allo stesso modo la quantità di α -Al all'interno dell'eutettico tende a diminuire andando verso il 6,5% Mg, mentre le temperature di formazione della struttura eutettica rimangono pressoché invariate.

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T inizio solidificazione	626°C	623,91°C	619°C
T eutettico	595,2°C	595,3°C	595°C
% inizio formazione eutettico	57,85%	53,92%	46,2%
% fine formazione eutettico	93,96%	93,82%	84,72%
% dopo solidus	93,94%	93,82%	93,45%
% a temperatura ambiente	88,47%	87,07%	84,13%

Tabella 3.11 - Analisi α -Al al variare di Mg in solidificazione di equilibrio (%pond.).

In Figura 3.6 possiamo notare l'andamento di α -Al al variare della percentuale di Mg presente all'interno della lega.

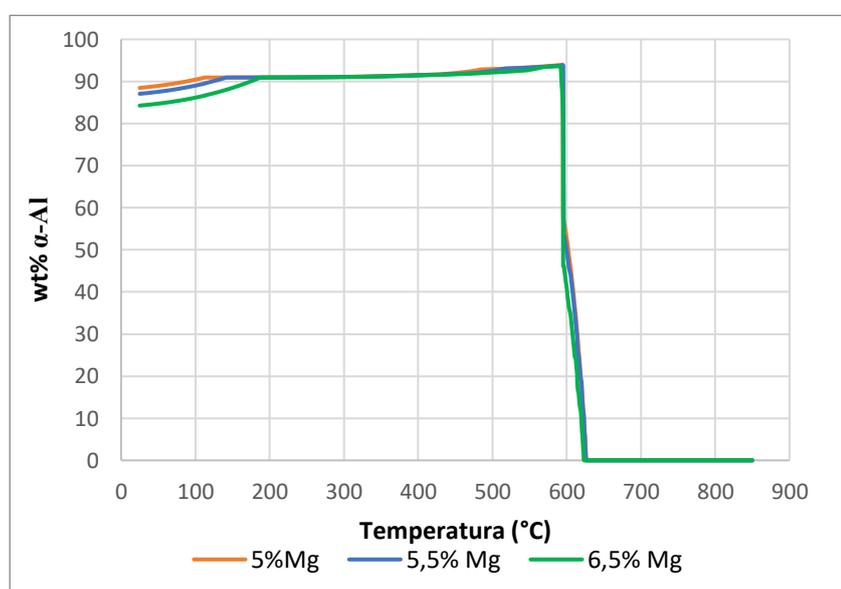


Figura 3.6 - Variazione Al al variare di Mg in solidificazione in condizione di equilibrio (%pond.).

❖ Fase Mg₂Si

Si può notare in Tabella 3.12 come la presenza di 6,5% Mg all'interno della lega porti ad un aumento della quantità di Mg₂Si presente all'interno della struttura eutettica, questo dovuto alla maggiore introduzione di Mg all'interno della lega.

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T inizio solidificazione	595,2°C	595,3°C	595°C
T eutettico	595,2°C	595,3°C	595°C
% fine formazione eutettico	4,86%	5,13%	5,46%
% a temperatura ambiente	6%	6%	6%

Tabella 3.12 - Analisi Mg₂Si al variare di Mg in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond).

La concentrazione finale di questa fase rimane pressoché invariata, cambierà però la struttura con la quale si presenta all'interno della lega, partendo dal 5% con totale struttura eutettica arrivando al 6,5% dove ho compresenza di Mg₂Si primari ed eutettici.

In Figura 3.7 possiamo notare l'andamento della fase Mg₂Si.

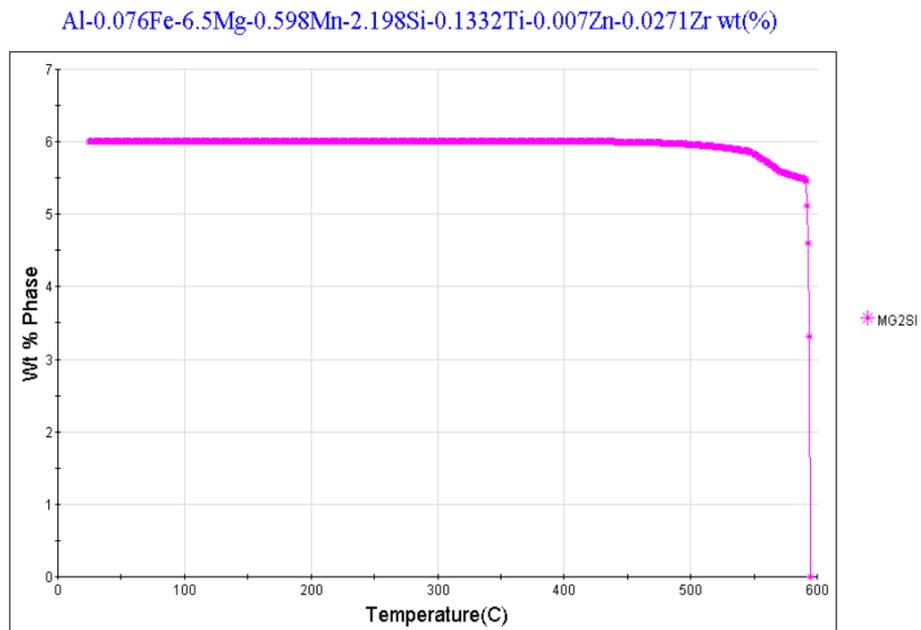


Figura 3.7 - Andamento Mg₂Si 6,5% Mg in condizioni di solidificazione di equilibrio.

❖ Fase Al_3Mg_2

L'aumento della concentrazione di Mg porta all'aumento della temperatura di formazione di Al_3Mg_2 e ad un aumento della concentrazione finale della fase all'interno della lega (Tabella 3.13). Questa fase rappresenta una fase rafforzante la struttura della lega, in particolare rafforza per precipitazione in fase solida, come studiato nella tesi di Rub Nawaz [23].

	5% Mg	5,5% Mg	6,5% Mg
T inizio solidificazione	113°C	142,2°C	188°C
Concentrazione finale	2,46%	3,86%	6,89%

Tabella 3.13 - Analisi Al_3Mg_2 al variare di Mg in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.).

Questo è dovuto alla maggior presenza di Mg il quale permette l'aumento di concentrazione di questa fase a discapito della fase di Al (Figura 3.8).

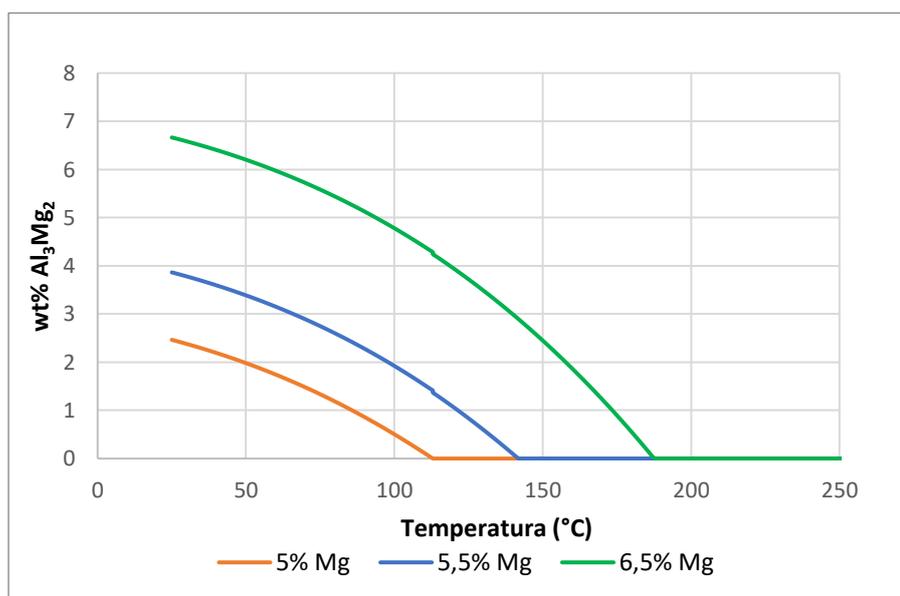


Figura 3.8 - Andamento Al_3Mg_2 in condizioni di solidificazione di equilibrio.

3.1.3 Magnesio: considerazioni

Lo studio di solidificazione di non equilibrio mostra come la scelta del 5% Mg risulti ottimale in quanto permetta una temperatura di solidus elevata, andando così a ridurre la lunghezza delle dendriti ed evitare la problematica delle porosità in accrescimento. Questo è dovuto alla presenza di un minor numero di fasi le quali non portano così al crollo della temperatura di solidus, così come avviene a 6,5% Mg.

Lo studio diffusionale svolto sulla variazione di Mg all'interno della lega sottolinea come una percentuale minore di Mg, pari al 5%, permetta la nucleazione di alcune fasi ($AL3M_D022$, Al_6Mn e Al_3Mg_2) a temperature inferiori, andando così a contenerne l'ingrossamento vista la minore diffusività. In presenza di un eventuale trattamento termico svolto successivamente sulla lega la presenza di queste fasi, insieme ad Alpha ed $AL3M_D023$, potrebbe comportare un aumento delle proprietà meccaniche della lega in esame. Una concentrazione di Mg pari al 5% permette quindi, diminuendo le temperature di nucleazione, di procedere con un eventuale trattamento termico a temperature minori, portando così enormi vantaggi nell'utilizzo di questa lega, sia dal punto di vista prettamente meccanico, sia dal punto di vista economico.

Nella possibilità di effettuare un processo di invecchiamento si ha la formazione di precipitati coerenti β'' - Mg_2Si molto fini, i quali compiono un'azione di rafforzamento del materiale e grazie alla loro resistenza ad alte temperature permettono il mantenimento delle dimensioni del grano α -Al, come analizzato nella tesi di H. Tezuka [14]. Si può quindi identificare un processo di invecchiamento come ottimale in leghe $AlMg5Si2Mn$, in quanto porta ad una affinazione del grano ed un aumento della durezza dovuto alla presenza dei precipitati β'' - Mg_2Si .

La Figura 1.3 enfatizza come le proprietà meccaniche, quali tensione di snervamento, allungamento e resistenza a trazione, siano ottimali con una bassa percentuale di Mg, intorno al 5%, portando così la scelta sulla lega 5% Mg. In particolare si può notare come l'allungamento cali drasticamente all'aumentare della percentuale di Mg presente all'interno della lega, mentre tensione di snervamento e resistenza a trazione abbiano un debole andamento crescente all'aumentare di Mg.

Queste analisi portano quindi la scelta della percentuale di Mg pari al 5%, concentrazione ideale per poter conciliare ottime proprietà meccaniche con una

buona microstruttura del componente, ed ottimizzare le condizioni per un eventuale trattamento termico successivo. Questo dato è però puramente teorico, in quanto al momento della creazione della lega la percentuale di Mg potrà discostarsi dal 5%, rimanendo però entro un range ben definito (+- 0,5%). Sarà poi importante rispettare il rapporto massimo Mg/Si= 2,49, limite oltre il quale si avrà la formazione di composti primari Mg₂Si i quali andranno a minare le proprietà meccaniche della lega.

3.2 Effetto del silicio

Si procede alla sensibilizzazione del silicio all'interno di una lega EN AC 51500 presa in esame come riferimento per visualizzare le differenti fasi che si formano andandone a variare il contenuto in percentuale, tutto questo procedimento viene eseguito con l'utilizzo del software Jmat-Pro in condizioni di non equilibrio e di equilibrio.

Viene eseguito questo studio per analizzare le differenze tra le fasi presenti all'interno della lega variandone il contenuto di silicio, ovvero per avere un'idea delle temperature di formazione e delle concentrazioni presenti in quest'ultime, oltre a vedere le principali differenze tra i due casi di raffreddamento.

È stato variato il contenuto di silicio studiandone il contenuto con 1.8%, 2.0% e 2,2% (%pond.) come visualizzato in Tabella 3.14.

	Al	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn	Zr
1,8% Si	91,178%	0,076%	6.181%	0,598%	0,133%	0,007%	0,027%
2,0% Si	90,978%	0,076%	6.181%	0,598%	0,134%	0,007%	0,027%
2,2% Si	90,779%	0,076%	6.181%	0,598%	0,133%	0,007%	0,027%

Tabella 3.14 - Composizioni chimiche per la sensibilizzazione del Si (%pond).

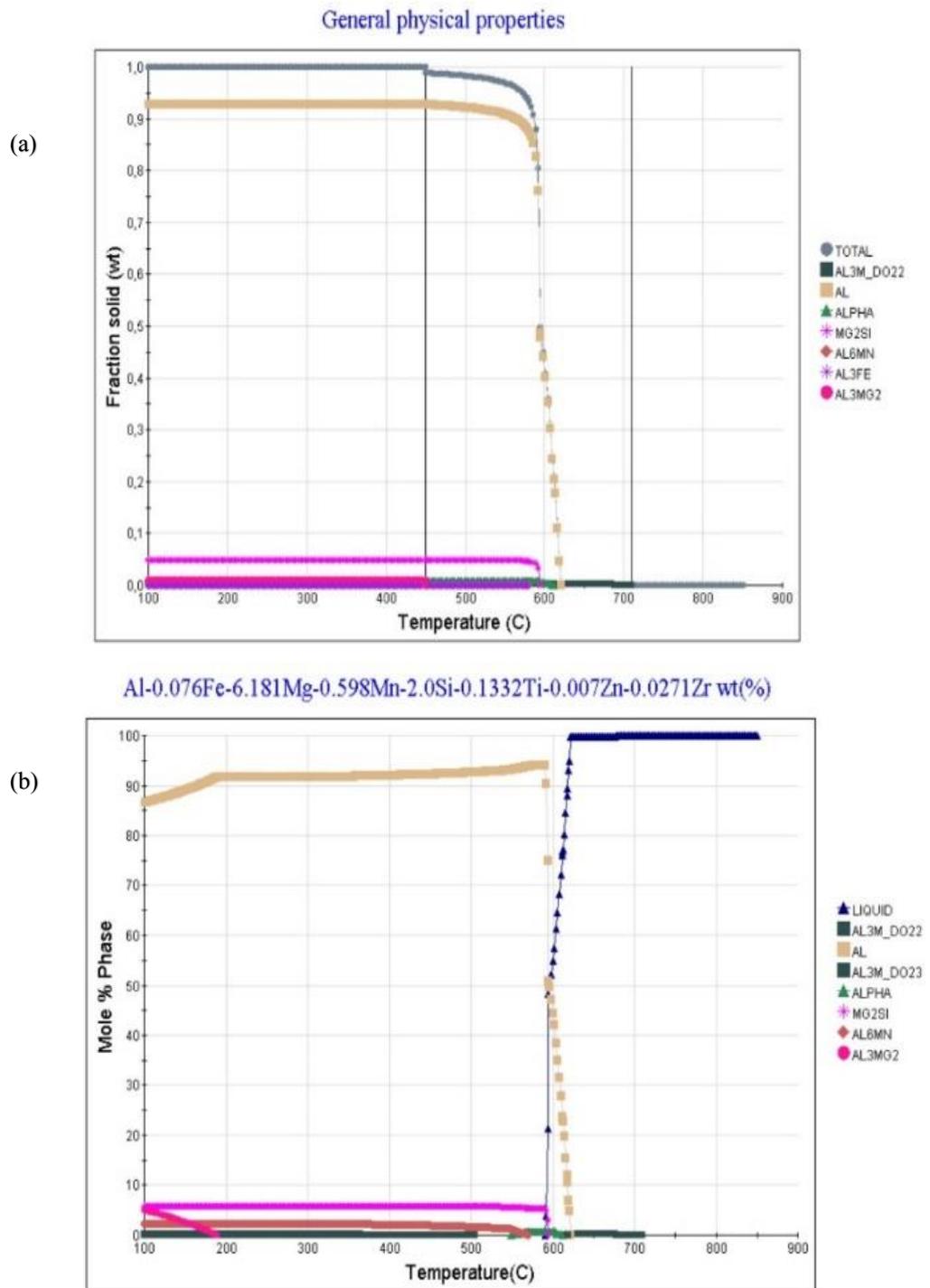


Figura 3.9 - Grafici di solidificazione della lega con 2% di Si in condizione di: (a) Non – equilibrio; (b) Equilibrio

In Figura 3.9 è possibile visualizzare il grafico di solidificazione di non equilibrio (a) e di equilibrio (b) con contenuto di silicio al 2% (sarà il contenuto che verrà preso alla fine dello studio), i grafici per le altre concentrazioni sono simili e di conseguenza vengono tralasciati. Si nota la presenza di una fase aggiuntiva nel grafico di equilibrio, ovvero AL3M_D023, che verrà studiata approfonditamente con lo zirconio.

3.2.1 Silicio: solidificazione di non-equilibrio

Il silicio è presente in 4 fasi all'interno delle nostre leghe: α -Al, ALPHA ($\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$), Mg_2Si e Al_3Fe .

Prima di questo studio vanno innanzitutto visualizzate le varie temperature di solidus e liquidus delle varie leghe per controllare se ci sono differenze elevate nei valori e per problematiche relative alla "mushy zone", ovvero la zona compresa dall'inizio della solidificazione dell' α -Al e la curva del solidus.

In Tabella 3.15 vengono quindi visualizzati i valori.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
T Liquidus	713°C	710°C	707°C
T Solidus	450°C	450°C	505°C

Tabella 3.15 - Temperature liquidus-solidus al variare di Si (%pond.).

Si può notare che con il 2,2% di silicio la temperatura di solidus si alza di circa 50 gradi, questo è principalmente dovuto al fatto che non abbiamo la formazione di Al_3Mg_2 . Come visualizzato in Figura 3.9(a) dove abbiamo il 2% di silicio, la fase α -Al già intorno a 500°C risulta essere quasi del tutto formata (ha una differenza dell'1% in peso rispetto alla concentrazione nel solidus a 450°C), questo accade anche con l'1,8%Si.

Altro dettaglio da tenere in considerazione è che la formazione di Al_3Mg_2 (corrispondente alla curva di liquidus) avviene a temperature inferiori aumentando il silicio.

Partendo dal grafico tipico come visualizzato in Figura 3.14 (a), si visualizzano le temperature di formazione delle fasi e le concentrazioni finali di quest'ultime, le quali sono esportate nella Tabella 3.16 e Tabella 3.17.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
AL3M_D022	713°C	710°C	707°C
α-Al	622,5°C	621,5°C	620,5°C
Alpha	611°C	611,7°C	612,3°C
Mg₂Si	593,5°C	594°C	594,5°C
Al₆Mn	580°C	580°C	/
Al₃Fe	570°C	577°C	581°C
Al₃Mg₂	450°C	450°C	/

Tabella 3.16 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di non - equilibrio al variare di Si.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
AL3M_D022	0,291%	0,288%	0,288%
α-Al	93%	93%	93%
Alpha	0,826%	0,887%	0,983%
Mg₂Si	4,4%	4,89%	5,42%
Al₆Mn	0,0346%	0,0101%	/
Al₃Fe	0,0432%	0,0488%	0,0356%
Al₃Mg₂	1,5%	1,03%	/
EUTETTICO	35%	41%	48%

Tabella 3.17 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione di non - equilibrio al variare di Si (%pond.).

Si nota che al variare della percentuale di silicio nella lega si ha una minima variazione delle temperature di formazione e del contenuto delle fasi, oltre a questo il software non dà la presenza di Al₆Mn e Al₃Mg₂ con il 2,2%Si.

L'aumento di silicio comporta una diminuzione delle temperature di inizio solidificazione delle fasi come α -Al e AL3M_D022, mentre in generale per le altre fasi si hanno dei minimi aumenti della temperatura o nessuna variazione di quest'ultime. Com'era facilmente prevedibile, le fasi in cui all'interno si ha la presenza di silicio, tendono ad aumentare la loro quantità all'interno della lega, ad eccezione di α -Al che rimane invariato e di Al₃Fe che ha un andamento non definito.

È stata inoltre ricavata la percentuale relativa a un probabile eutettico dalla curva della frazione solida totale, il valore è stato ricavato nell'intervallo di concentrazione in cui abbiamo la nucleazione delle fasi a temperatura al più costante (come intervallo di temperatura si è scelto l'inizio della formazione di Mg_2Si fino a quando la curva di solidificazione non cambia pendenza).

In successione si potranno visualizzare le fasi dove è presente il silicio per vedere nel dettaglio le principali differenze.

❖ Fase α -Al

Come visualizzato in Tabella 3.18 aumentando la percentuale di silicio della lega si nota un aumento di α -Al all'interno dell'eutettico.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
% inizio formazione eutettico	51%	49%	47%
% fine formazione eutettico	82%	85%	89%
α-Al eutettico	31%	36%	42%

Tabella 3.18 - Contenuto percentuale della fase α -Al all'interno dell'eutettico in solidificazione in condizione di non - equilibrio al variare di Si (%pond.)

In Figura 3.10 viene mostrato il grafico di solidificazione per α -Al con le varie percentuali di silicio. Come visto nelle tabelle descritte in precedenza non si ha una grande

variazion
e di
questa
fase.

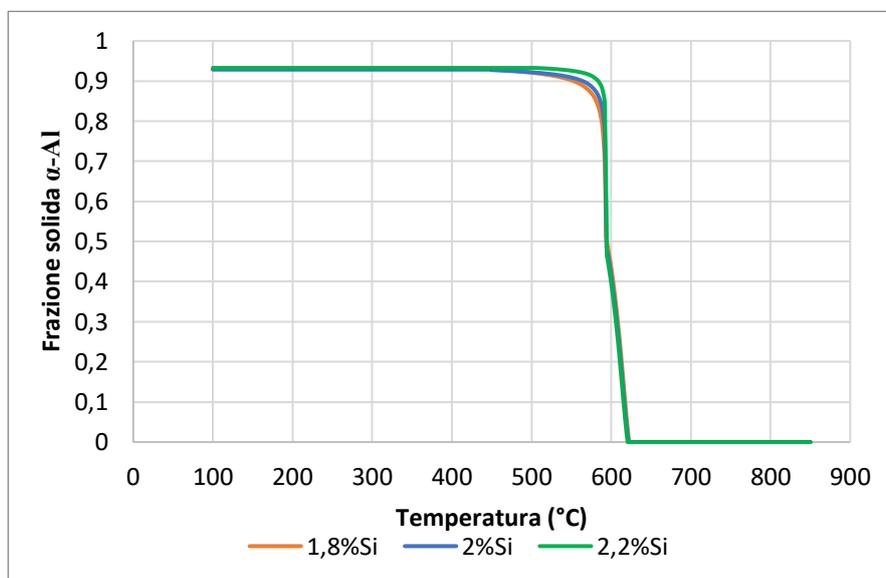


Figura 3.10 - Grafico di confronto tra le fasi α -Al con la variazione di silicio in condizioni di solidificazione di non - equilibrio

❖ Fase ALPHA ($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$)

Come visualizzato in Tabella 3.19 aumentando la percentuale di silicio della lega si nota un aumento di ALPHA all'interno dell'eutettico, stesso comportamento di α -Al.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
% inizio formazione eutettico	0,67%	0,71%	0,75%
% fine formazione eutettico	0,78%	0,87%	0,97%
ALPHA eutettico	0,11%	0,16%	0,22%

Tabella 3.19 - Contenuto percentuale della fase ALPHA all'interno dell'eutettico in solidificazione in condizione di non – equilibrio al variare di Si (%pond.).

In Figura 3.11 viene mostrato il grafico di solidificazione per ALPHA con le varie percentuali di silicio, in cui si nota un aumento della presenza della fase come descritto in precedenza.

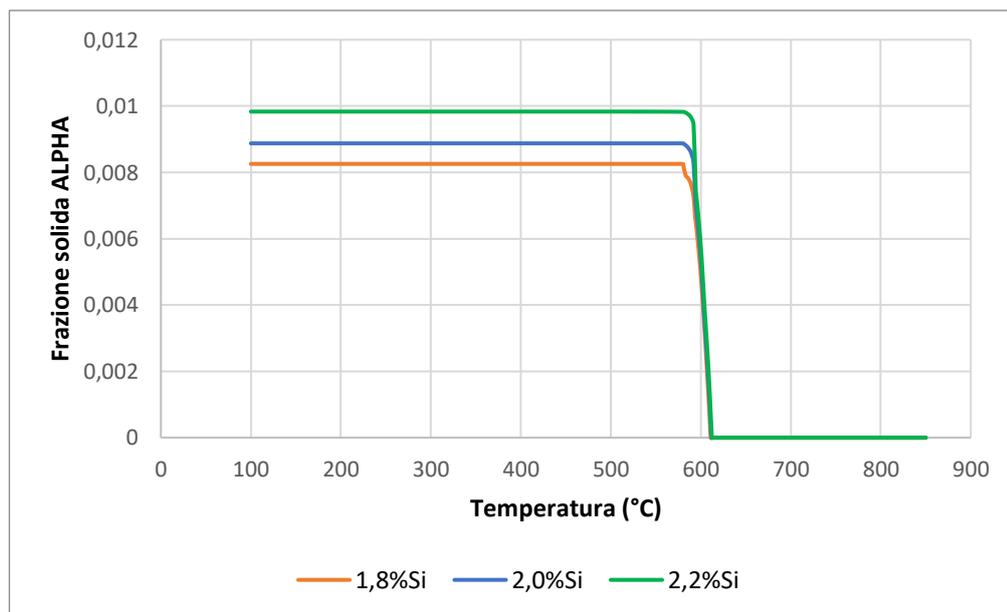


Figura 3.11 - Grafico di confronto della fase ALPHA con variazione di silicio in condizioni di solidificazione di non – equilibrio.

❖ Fase Mg_2Si

Come visualizzato in Tabella 3.20 aumentando la percentuale di silicio della lega si nota un aumento di Mg_2Si all'interno dell'eutettico, stesso comportamento di $\alpha-Al$ e ALPHA.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
% inizio formazione eutettico	0%	0%	0%
% fine formazione eutettico	3,63%	4,35%	5,12%
Mg_2Si eutettico	3,63%	4,35%	5,12%

Tabella 3.20 - Contenuto percentuale della fase Mg_2Si all'interno dell'eutettico in solidificazione di non-equilibrio al variare di Si (%pond).

In Figura 3.12 viene mostrato il grafico di solidificazione per Mg_2Si con le varie percentuali di silicio, si nota un aumento della quantità della fase come visto in precedenza.

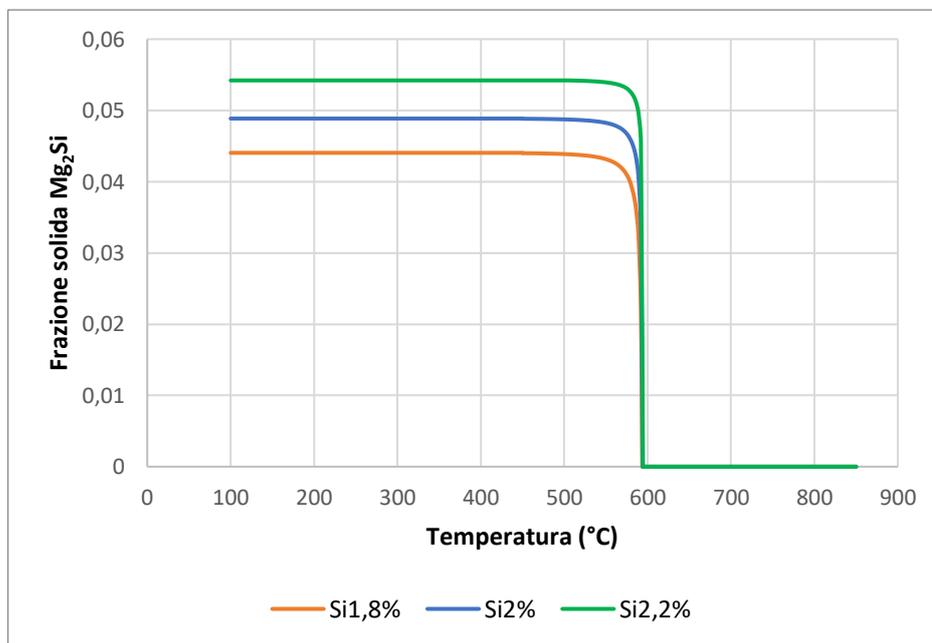


Figura 3.12 - Grafico di confronto della fase Mg_2Si con variazione di silicio in condizioni di solidificazione di non-equilibrio.

Anche Al_3Fe risulta avere silicio all'interno della fase, essendo però che il comportamento della fase non ha una significativa variazione nel comportamento non è stato approfondito.

3.2.2 Silicio: solidificazione di equilibrio

Si procede ora allo studio dell'influenza del silicio all'interno del caso di equilibrio. Partendo dal grafico tipico come visualizzato in Figura 3.9 (b), si visualizzano le temperature di formazione delle fasi e le concentrazioni finali (o massime) di quest'ultime, le quali sono esportate nella Tabella 3.21 e Tabella 3.22.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
AL3M_D022 (nel liquido)	713°C	710°C	707°C
AL3M_D022 (nel solido)	406,5°C	402°C	397°C
α-Al	622,5°C	621,5°C	620,5°C
AL3M_D023 (nel liquido)	620°C	619°C	618°C
AL3M_D023 (nel solido)	509,5°C	505°C	500,5°C
Alpha	611,5°C	612°C	613°C
Mg₂Si	594,5°C	595°C	595°C
Al₆Mn	585°C	570°C	555,5°C
Al₃Mg₂	201°C	189°C	175°C
Fine liquido	588°C	591°C	593°C

Tabella 3.21 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Si.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
AL3M_D022	0,29%	0,29%	0,29%
α-Al	84,21%	84,63%	85,05%
AL3M_D023	0,0418%	0,0418%	0,0418%
Alpha	Max 0,75%	Max 0,8%	Max 0,89%
Mg₂Si	5,18%	5,75%	6,33%
Al₆Mn	2,31%	2,31%	2,31%
Al₃Mg₂	7,98%	6,98%	5,98%
EUTETTICO	33,25%	43,9%	50,72%

Tabella 3.22 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizioni di equilibrio al variare di Si (%pond.)

Dalle tabelle appena studiate, si nota subito la presenza di una nuova fase denominata AL3M_D023, che nel caso di non-equilibrio non era presente, inoltre ci

sono 4 fasi che nucleano dopo la fine del liquido all'interno delle leghe: AL3M_D022, AL3M_D023, Al₆Mn e Al₃Mg₂.

L'aumento di silicio all'interno delle leghe comporta un aumento della temperatura di fine solidificazione (rappresentata dalla curva "liquido") e una variazione delle temperature di solidificazione che risultano essere simili al caso di non-equilibrio, in particolare si evidenzia che AL3M_D022 e AL3M_D023 nucleano sia durante la solidificazione, per poi dissolversi, sia in fase solida, diminuendo la temperatura di formazione all'aumentare della percentuale di silicio. Come detto per la solidificazione di non-equilibrio, anche in questo caso un aumento del silicio comporta a un aumento della quantità delle fasi dove esso è presente.

È stata ricavata la percentuale relativa a un probabile eutettico nello stesso modo fatto per la solidificazione di non-equilibrio, è stato però preso l'intervallo di concentrazione nella curva del liquido (non essendoci la curva della frazione solida totale).

In successione si potranno visualizzare le fasi dove è presente il silicio per vedere nel dettaglio le principali differenze.

❖ Fase α -Al

Si nota che il comportamento è simile al caso di non-equilibrio fino alla fine della solidificazione, si ha una variazione dopo solidus in cui sono presenti delle riduzioni di quantità rispetto al caso precedente.

Come visualizzato in Tabella 3.23 all'aumentare del silicio la concentrazione massima di α -Al si abbassa, inoltre si nota un aumento di α -Al eutettico come visto nel caso di non-equilibrio.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
% inizio formazione eutettico	53,4%	50,7%	48,2%
% fine formazione eutettico	83%	90,4%	93,5%
α-Al eutettico	29,6%	39,7%	45,3%
% massima	94,6%	94%	93,5%

Tabella 3.23 - Contenuto percentuale della fase α -Al all'interno dell'eutettico e massima in condizione di solidificazione di equilibrio al variare di Si (%pond.).

In Figura 3.13 viene mostrato il grafico di solidificazione per α -Al con le varie percentuali di silicio, non si nota una grande variazione della fase al variare dell'elemento.

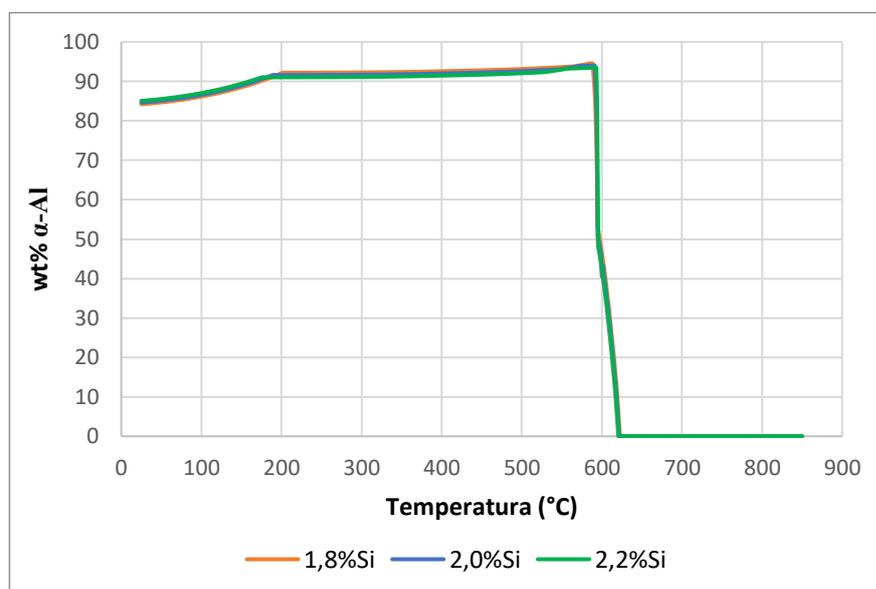


Figura 3.13 - Grafico di confronto della fase α -Al con la variazione di silicio in condizioni di solidificazione di equilibrio.

❖ Fase Mg_2Si

Come visualizzato in Tabella 3.24, si nota che il comportamento è simile al caso di non-equilibrio, è presente un aumento della percentuale di Mg_2Si sia all'interno dell'eutettico che in concentrazione finale all'aumentare del silicio, oltre a questo è presente un aumento di Mg_2Si tra la fine del solidus e temperatura ambiente, si potrebbe quindi considerare l'ipotesi della formazione di precipitati dopo solubilizzazione e invecchiamento.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
% inizio formazione eutettico	0%	0%	0%
% fine formazione eutettico	3,6%	4,85%	5,64%
Mg_2Si eutettico	3,6%	4,85	5,64%

Tabella 3.24 - Contenuto percentuale della fase Mg_2Si all'interno dell'eutettico in solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Si (%pond.)

In Figura 3.14 viene mostrato il grafico di solidificazione per Mg_2Si con le varie percentuali di silicio, in cui sono evidenziate le differenze tra le casistiche.

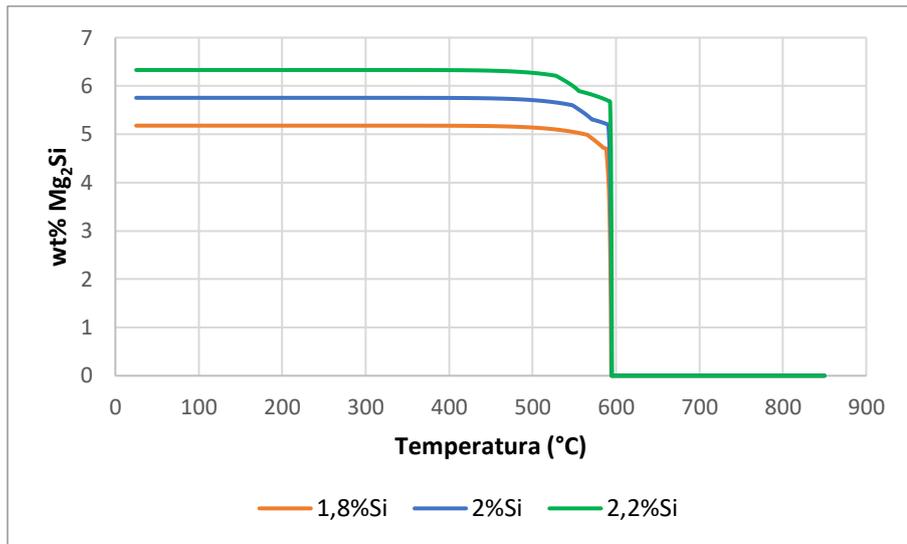


Figura 3.14 - Grafico confronto fase Mg_2Si con la variazione di silicio in condizioni di equilibrio.

❖ Fase ALPHA ($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$)

Come visualizzato in Tabella 3.25 e in Figura 3.15 si nota che la fase ALPHA, rispetto al caso di non equilibrio dove è presente fino a temperatura ambiente, si dissolve in fase solida, aumentando il range di esistenza all'aumentare della presenza di silicio, è inoltre evidente una maggiore presenza della fase all'aumentare dell'elemento.

	1,8%Si	2,0%Si	2,2%Si
T inizio variazione crescita	594,5°C	595°C	595°C
T inizio dissoluzione	585°C	571°C	555°C
T completa dissoluzione	565,5°C	548°C	528°C

Tabella 3.25 - Temperature principali di ALPHA al variare del silicio nel caso di solidificazione in condizione di equilibrio (%pond.).

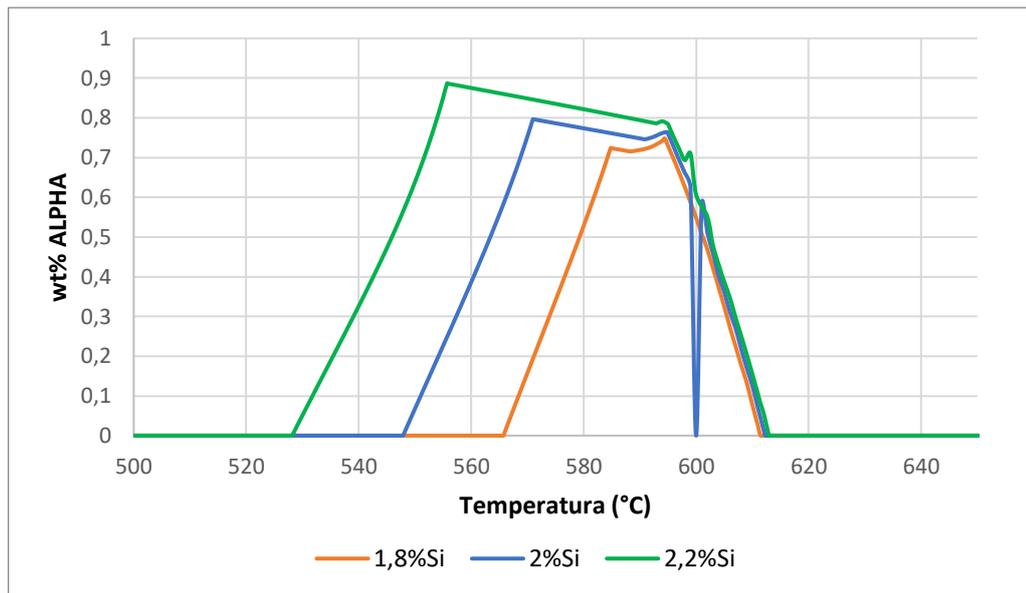


Figura 3.15 - Grafico di confronto della fase ALPHA con la variazione di silicio in condizioni di solidificazione di equilibrio.

3.2.3 Silicio: considerazioni

Andando a visualizzare i contenuti del software e non avendo una grossa variazione nel comportamento delle fasi ma solo una variazione nelle concentrazioni e una minima variazione nelle principali temperature elencate in precedenza, si può pensare a prendere il 2% di Si che risulta essere la scelta ottimale anche per le considerazioni che verranno fatte in seguito.

La scelta di procedere con il 2% di silicio viene dettata anche dagli studi effettuati da Zhu [1] sulla variazione del silicio all'interno di una lega AlMgSi. Come riportato nel Capitolo 1 la variazione del silicio ha effetti particolarmente evidenti sulla morfologia della struttura eutettica e sulle prestazioni meccaniche del componente, evidenziandone così l'andamento al variare della sua concentrazione.

È stato descritto che un aumento del silicio all'interno della lega comporta, a livello microstrutturale, una diminuzione delle dimensioni dei grani dendritici dell' α -Al, un aumento della presenza di Mg₂Si con il relativo eutettico e una minor disomogeneità del colato. L'aumento del silicio però comporta anche una differente morfologia della fase Mg₂Si all'interno dell'eutettico, è stato infatti evidenziato che è facilitata la formazione di lamelle a discapito di una formazione a fiocco curvo.

Nelle caratteristiche meccaniche è stato riscontrato un timido aumento della resistenza a snervamento e a rottura, a discapito dell'allungamento percentuale, viene

dunque fortificata la scelta del 2% di silicio, poiché l'aumento minimo della resistenza non giustifica un notevole abbassamento dell'elasticità.

Avendo scelto una percentuale di magnesio del 5% inoltre, sempre dagli studi di Zhu [1], è stato riscontrato che se si mantiene un rapporto massimo di $Mg/Si=2,49$, non avviene la formazione delle particelle di Mg_2Si primarie che risultano essere infragilenti per la struttura.

Come descritto inoltre nella sensibilizzazione del magnesio, nella possibilità di effettuare un processo di invecchiamento si ha la formazione di precipitati coerenti β'' - Mg_2Si molto fini, i quali compiono un'azione di rafforzamento del materiale e grazie alla loro resistenza ad alte temperature permettono il mantenimento delle dimensioni del grano α -Al.

In conclusione, mantenendo una percentuale del 2% di silicio manteniamo una migliore elasticità, anche se risulta esserci una minore resistenza meccanica e una dimensione dei grani maggiore, quest'ultima caratteristica può essere migliorata con degli elementi che riducono l'ingrossamento delle dendriti come il Titanio e lo Zirconio, i quali risultano essere presenti nella nostra lega, e da raffreddamenti veloci ottenibili in pressocolata.

3.3 Effetto del manganese

Verrà di seguito svolto uno studio sugli effetti della variazione del manganese nelle fasi più rilevanti presenti in una lega EN AC 51500, anche in previsione di un possibile trattamento termico successivo alla colata. In particolare verrà fatto variare il manganese in tre quantità diverse: 0,6% - 0,7% - 0,8% in peso (%pond.).

3.3.1 Manganese: solidificazione di non-equilibrio

❖ Fase Mg₂Si

Il comportamento della curva di precipitazione di questa fase non viene sostanzialmente modificato dalle diverse quantità di Mn. Si nota solo che l'aumento della quantità di Mn nella lega porta ad una riduzione della quantità di questa fase eutettica. Questo può essere spiegato con un parallelo aumento della quantità della fase ALPHA.

Essa precipita prima e contiene Si, tale elemento risulta quindi disponibile in minor quantità alla formazione della fase Mg₂Si. Ci può aspettare che con quantità di Mn maggiore sia minore la presenza di eutettico binario α -Al+Mg₂Si [15]. Dalla Tabella 3.26 si nota che non c'è variazione nella temperatura di precipitazione della fase.

	0,6%Mn	0,7%Mn	0,8%Mn
T start	594°C	594°C	594°C
% Max	5,41%	5,35%	5,24%

Tabella 3.26 - Temperatura di inizio formazione e concentrazione massima raggiunta dalla fase Mg₂Si sui diversi livelli di Mn presente in lega in condizioni di solidificazione non – equilibrio (%pond.).

❖ Fase AL3M-D022

Con i livelli di Mn di 0,6% e 0,7% la curva di precipitazione mantiene lo stesso comportamento, visibile in Figura 3.16 e Figura 3.17. Più precisamente anche i valori relativi ai punti 1 e 2 non vengono modificati. Così come la temperatura di inizio solidificazione e la quantità in peso massima raggiunta dalla fase, Tabella 3.27.

	0,6% Mn	0,7%Mn
T start	707°C	707°C
T punto 1	621°C	620°C
% punto 1	0,286%	0,287%
T punto 2	595°C	594°C
% punto 2	0,286%	0,287%
% Max	0,289%	0,287%

Tabella 3.27 - Caratterizzazione della curva di solidificazione in condizione di non - equilibrio dell'alluminuro di titanio su diversi livelli di manganese (in %pond.).

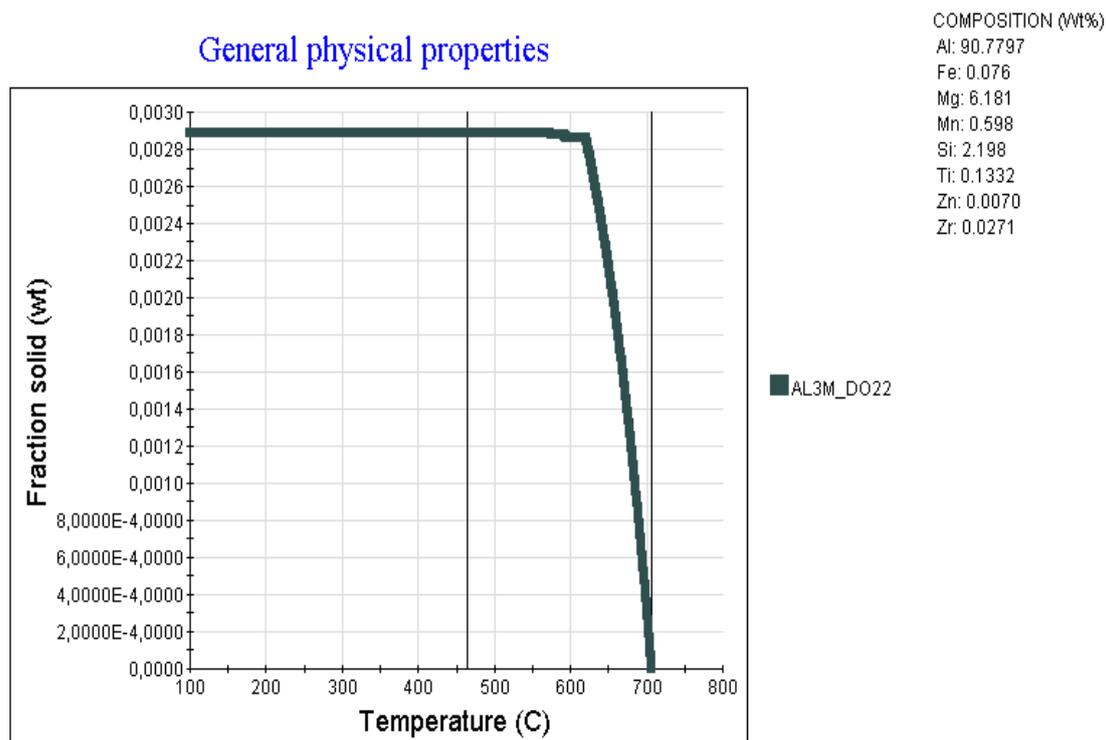


Figura 3.16 - Curva di formazione della fase AL3M_D022, 0,6%Mn in condizione di solidificazione di non - equilibrio

General physical properties

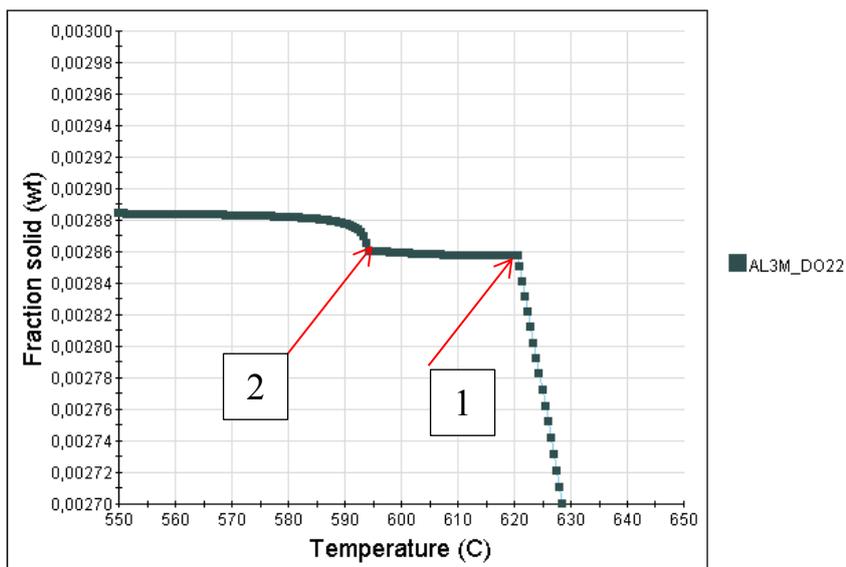


Figura 3.17 - Caratterizzazione della fase finale della curva di solidificazione in condizione di non - equilibrio dell'alluminuro di titanio con lo 0,6% di Mn (%pond). Da Punto 1 a Punto 2 si ha la di formazione della fase primaria dell'alluminio.

Con lo 0,8% di Mn invece si ha un diverso comportamento nella precipitazione di questa fase. Essa si forma con una crescita lineare fino a 620°C dove raggiunge una quantità dello 0,291%, oltre la quale rimane invariata al diminuire della temperatura. Andamento visibile in Figura 3.18.

General physical properties

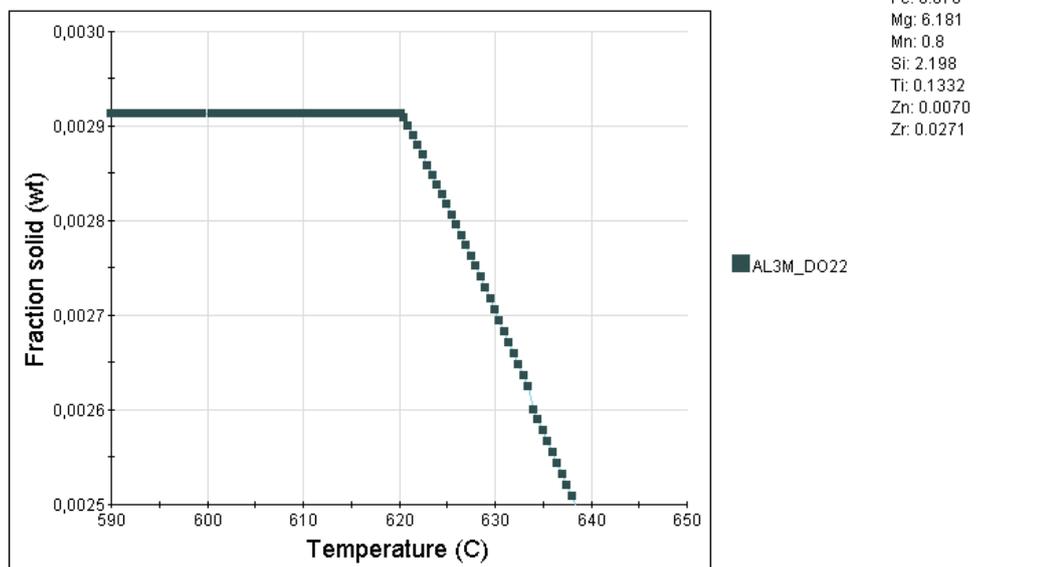


Figura 3.18 - Andamento della fase finale della curva di solidificazione in condizione di non - equilibrio dell'alluminuro di titanio per lega con 0,8% di Mn (%pond.)

❖ Fase ALPHA

L'andamento di precipitazione di questa fase rimane uguale nei tre livelli di Mn.

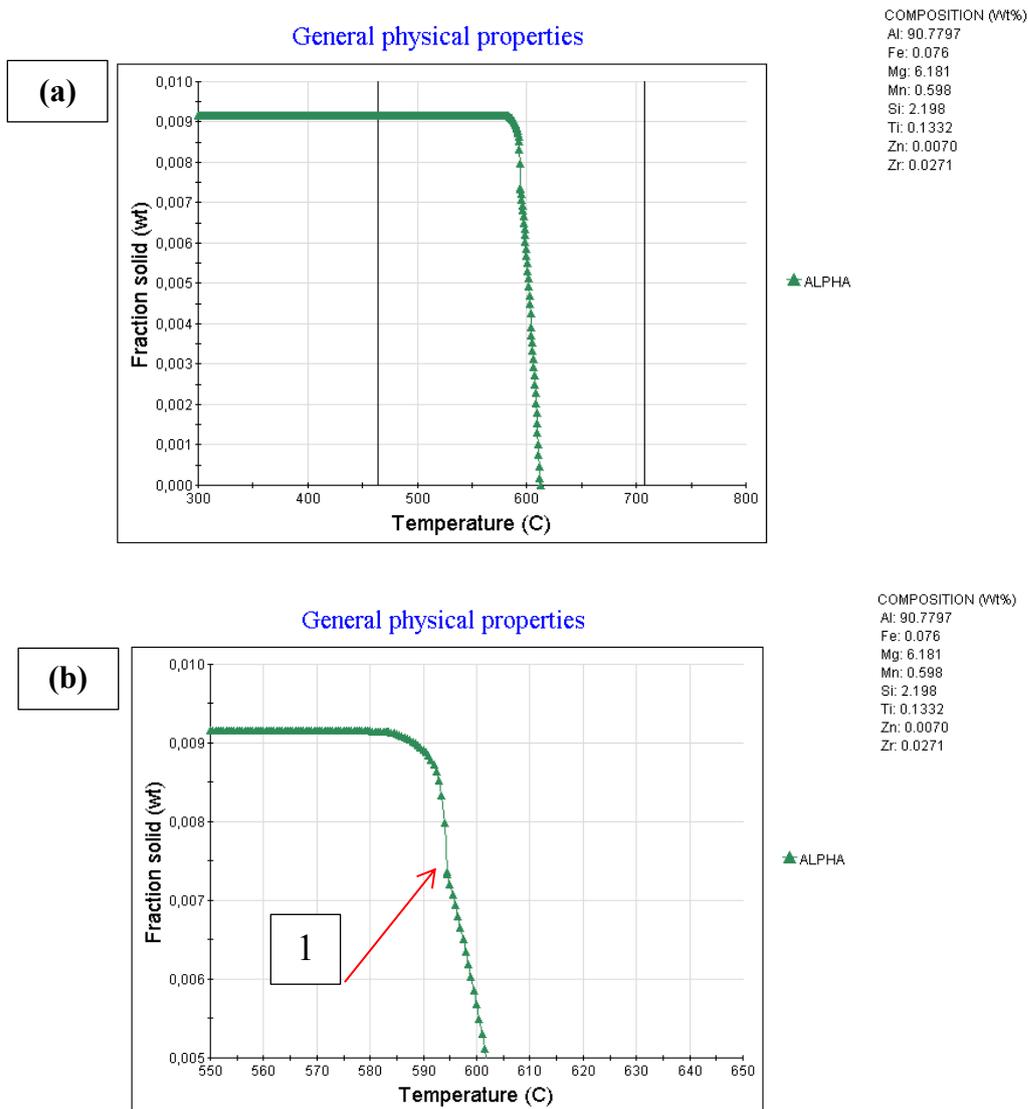


Figura 3.19 - Andamento della curva di formazione della fase ALPHA con lo 0,6% Mn in condizioni di solidificazione di non equilibrio. (a) Andamento complessivo; (b) Ingrandimento sul punto di formazione dell'eutettico indicato con l'etichetta n°1.

La presenza di quel particolare punto (punto 1) può essere spiegata con la partecipazione di questa fase ad una struttura eutettica binaria α -Al+ $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. L'azione di precipitazione antecedente a questo punto porta alla formazione della fase $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ (ALPHA), in forma primaria [15] (Figura 3.19). Come visibile in Tabella 3.28 con l'aumento del manganese questa fase precipita a temperature più alte e la sua quantità complessiva a solidificazione avvenuta risulta maggiore. Fenomeno abbastanza comprensibile visto che si tratta di una fase ricca di Mn.

	0,6%Mn	0,7%Mn	0,8%Mn
T start	612°C	618°C	633°C
T punto 1	594°C	594°C	594°C
% punto 1	0,733%	1,171%	2,052%
% Max	0,916%	1,352%	2,234%

Tabella 3.28 - Caratterizzazione dei punti principali della formazione della fase ALPHA sui tre livelli di Mn in condizioni di solidificazione non – equilibrio (%pond.)

❖ Fase Al₃Fe

La variazione di Mn non apporta sostanziali modifiche alla formazione di questa fase, se non che in un lieve aumento della quantità massima spiegabile con la presenza di Mn nella chimica della fase (Tabella 3.29).

	0,6%Mn	0,7%Mn	0,8%Mn
T start	583°C	583°C	582°C
% Max	0,0614%	0,0629%	0,0632%

Tabella 3.29 - Temperatura di inizio formazione e concentrazione massima raggiunta dalla fase Al₃Fe sui diversi livelli di Mn presente in lega in condizione di solidificazione di non – equilibrio (%pond.)

❖ Liquidus-solidus

Vengono qui riassunte le modifiche della variazione del manganese sulle temperature di liquidus e di solidus (Tabella 3.30). Si nota come la prima rimanga invariata mentre la seconda si abbassa con l'aumentare del livello di Mn.

	0,6%Mn	0,7%Mn	0,8%Mn
T Liquidus	620°C	621°C	621°C
T Solidus	462°C	454°C	450°C

Tabella 3.30 - Temperature di liquidus e di solidus sui diversi livelli di Mn presente in lega in condizioni di solidificazione di non – equilibrio (%pond.)

3.3.2 Manganese: solidificazione di equilibrio

Per decidere qual è la quantità di manganese ottimale per la lega in esame, anche in previsione di un successivo trattamento termico, si è scelto di analizzare l'influenza di questo elemento nel caso di solidificazione in perfetto equilibrio. In particolare si è svolto lo studio sulle fasi Al_6Mn (assente in condizione di solidificazione di non-equilibrio) e ALPHA ($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$). Fasi ritenute utili ad un importante miglioramento delle proprietà meccaniche della lega con e senza trattamento termico, come scritto in [2-16].

❖ Fase ALPHA

Per questa fase oltre il punto di inizio formazione e quello di dissoluzione è stato caratterizzato un altro punto. Il punto 1, oltre la quale si ha una diminuzione della quantità di questa fase, che coincide con il punto di inizio solidificazione della seconda fase studiata, ossia Al_6Mn . Figura 3.20.

Al-0.076Fe-6.181Mg-0.598Mn-2.198Si-0.1332Ti-0.007Zn-0.0271Zr wt(%)

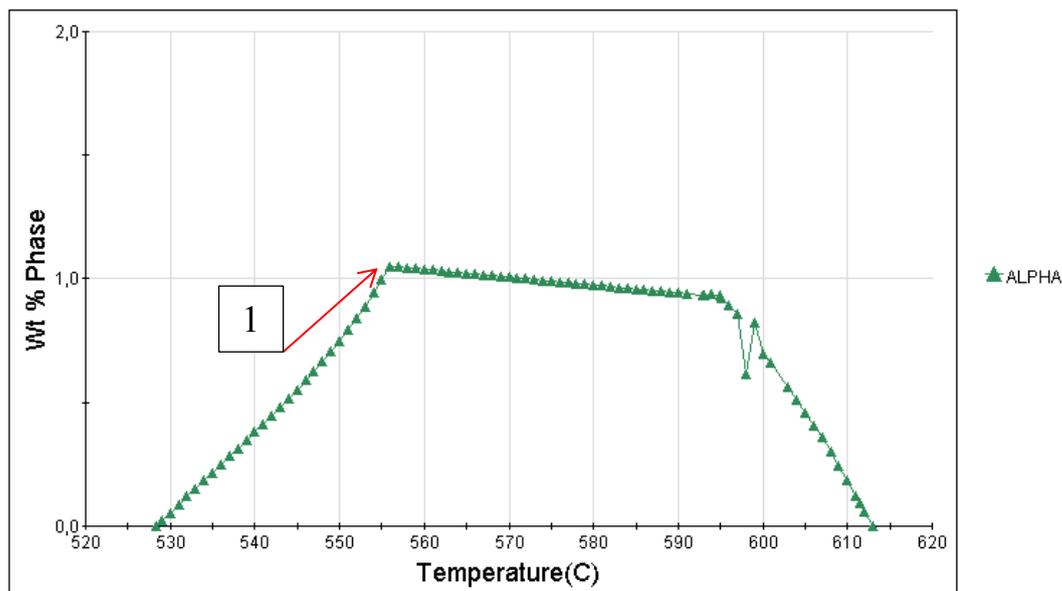


Figura 3.20 - Curva di solidificazione in condizione di equilibrio della fase ALPHA con lo 0,6% di Mn (%pond.). Alla temperatura relativa al punto 1 si ha la formazione della fase Al_6Mn .

Come per lo studio in solidificazione di non-equilibrio, con l'incremento della quantità di Mn aumenta la temperatura di inizio solidificazione e con essa la quantità in percentuale nei punti evidenziati, parametri visibili in Tabella 3.31.

	0,6%Mn	0,7%Mn	0,8%Mn
T start	613°C	618°C	622°C
T punto 1	556°C	561°C	564°C
% punto 1	1,05%	1,32%	1,63%
T dissoluzione	530°C	537°C	543°C

Tabella 3.31 - Caratterizzazione dei punti principali della fase ALPHA sui tre livelli di Mn in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.).

❖ Fase Al_6Mn

Anche per questa fase non ci sono modifiche importanti sulla forma della curva di solidificazione, andamento visibile in Figura 3.21.

Al-0.076Fe-6.181Mg-0.598Mn-2.198Si-0.1332Ti-0.007Zn-0.0271Zr wt(%)

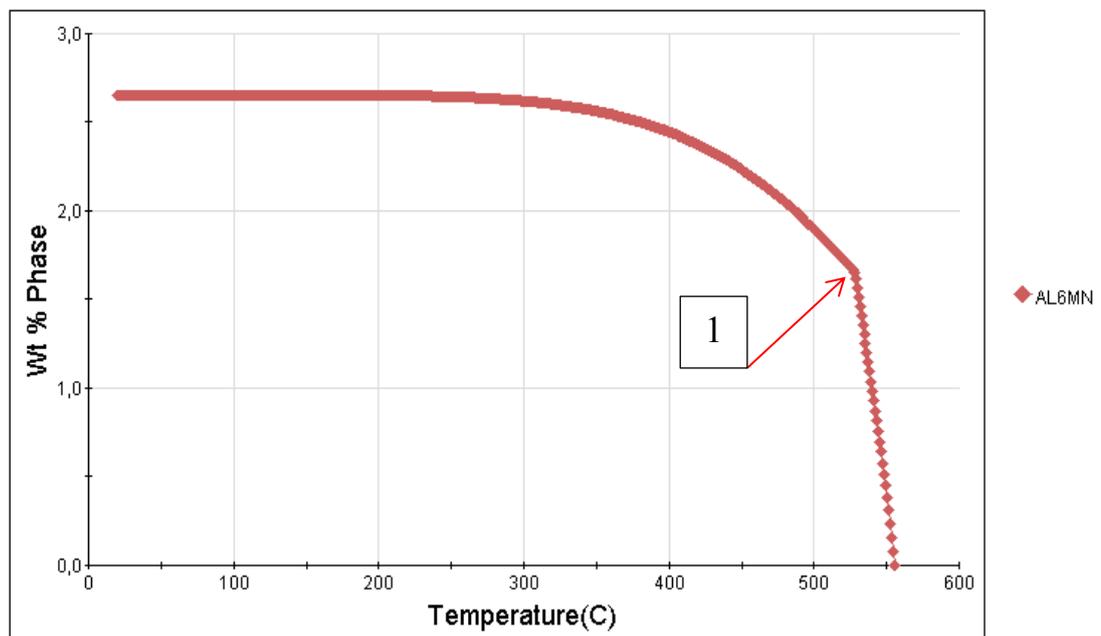


Figura 3.21 - Curva della fase Al_6Mn con lo 0,6% di Mn in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.). Il punto 1 rappresenta una discontinuità che coincide con la dissoluzione della fase ALPHA.

	0,6%Mn	0,7%Mn	0,8%Mn
T start	556°C	561°C	564°C
T punto 1	529°C	535°C	544°C
% punto 1	1,66%	1,95%	2,19%
% Max	2,66%	3,06%	3,45%

Tabella 3.32 - Caratterizzazione dei punti principali della formazione per stati di equilibrio della fase Al₆Mn sui tre livelli di Mn (%pond.)

Come per la fase precedente si ha però un aumento della temperatura di precipitazione parallelo all'incremento di manganese presente in lega. Rilevante ai fini dello studio è la quantità in peso della fase a fine solidificazione. Passando dalla lega con 0,6%Mn a quella con 0,8%Mn si ha un incremento della quantità di questa fase di circa il 30%, Tabella 3.32.

3.3.3 Manganese: considerazioni

Il livello di manganese ritenuto più efficace è 0,8% in peso. A quella quantità è maggiore la presenza delle fasi ALPHA (per caso solidificazione di non-equilibrio) e Al₆Mn (per caso solidificazione per stati di equilibrio).

Come spiegato in [2-16] sono fasi in grado di apportare importanti miglioramenti delle proprietà meccaniche, in particolare se la lega viene sottoposta a trattamento termico. A sostegno della scelta sono in particolare i risultati riportati in [16]. In questo studio è stato analizzato il comportamento meccanico di leghe da deformazione plastica 6000 e 7000, al variare della quantità di manganese.

È stato rilevato che la quantità ottimale di manganese in queste leghe è proprio in un intorno dello 0,8%pond., alla quale si ha un picco di tensione di snervamento e rottura senza avere una rilevante diminuzione della duttilità del materiale. Sono state osservate inoltre ottime proprietà di resistenza a fatica.

Le leghe analizzate in [16] sono certamente diverse chimicamente dalla lega in esame, ma tali risultati sono principalmente attribuibili ai precipitati di Mn osservati dopo trattamento termico T6.

3.4 Effetto del titanio

È stata effettuata un'analisi dove si è studiato cosa comporta la diversa aggiunta di titanio sulle fasi di una lega di partenza EN AC 51500 con composizione percentuale in peso pari a:

Al = 90,78 Fe = 0,076 Mg = 6,181 Mn = 0,598 Si = 2,198 Ti = 0,133 Zn = 0,007 Zr = 0,027

Il titanio è stato fatto variare da una quantità dello 0,10 % a una quantità dello 0,15% e vengono trattati due casi durante il raffreddamento: il primo caso prevede una solidificazione di non equilibrio, il secondo invece per stati di equilibrio.

In generale le analisi effettuate e lo studio dell'elemento hanno dimostrato che l'aumento della percentuale di Titanio in lega porta ad una serie vantaggi (specificati in seguito), motivo per cui si ritiene che lo 0,15 % di Ti nella lega in questione sia la percentuale ottimale.

3.4.1 Titanio: solidificazione di non-equilibrio

Il titanio è presente solamente in due fasi: nell'alluminuro di titanio (AL3M_D022) e nella fase di alluminio. Quest' ultima però come è composta da quantità piccolissime dell'elemento che inoltre sembrano non essere più presenti al momento della formazione completa della fase (Figura 3.22).

Quindi il titanio nella lega in esame è tracciabile solo all'interno dell'alluminuro corrispondente, e dato che le percentuali di Ti verranno variate dello 0,03% al massimo, nella lega in questo caso non ha senso andare a studiare altre fasi se non Al₃Ti (Figura 3.23).

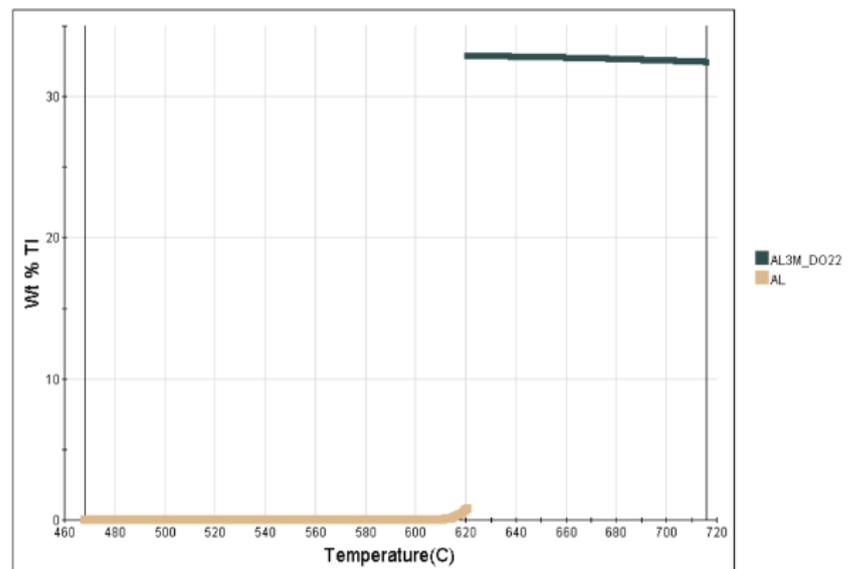


Figura 3.22 – Variazione del titanio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di non - equilibrio.

Dai grafici nelle figure non si conclude nulla di particolare, si è visto che aumentando il titanio in soluzione, Al_3Ti aumenta proporzionalmente in quantità, portando ad una serie di benefici per la lega in esame. In riferimento al caso di non equilibrio e alla chimica sopra citata le temperature e le concentrazioni sono riassunte nella Tabella 3.35. La chimica della fase rimane costante durante il raffreddamento e non varia tra le diverse leghe con diverse concentrazioni di titanio. L'alluminuro di titanio è composto da:

Alluminio: 61,1 % Titanio: 32,8 % Zirconio: 5,7 % Manganese: 0,4 %

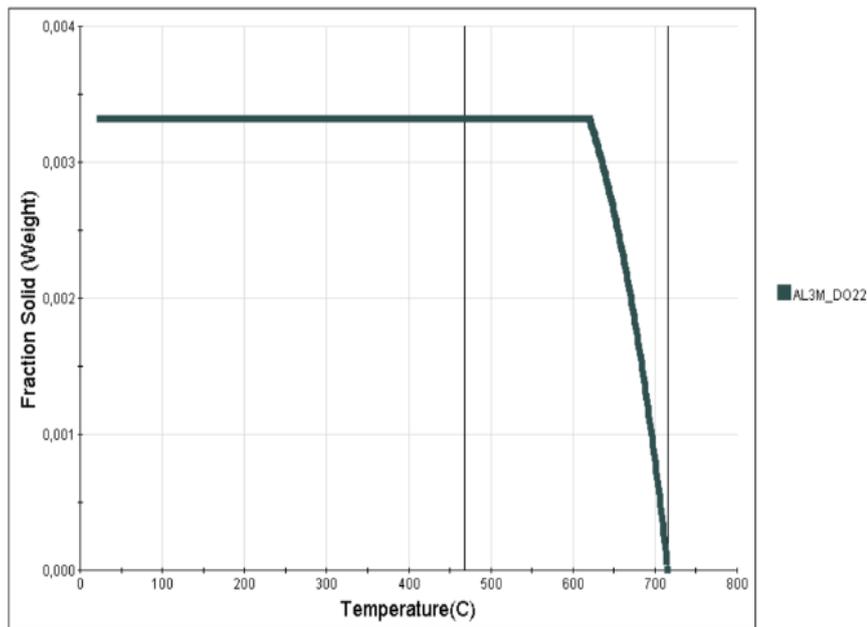


Figura 3.23 – Termodinamica di solidificazione in condizione di non - equilibrio di Al_3Ti .

3.4.2 Titanio: solidificazione di equilibrio

Più interessante notare invece che nel caso di diffusione anche in fase solida, il titanio sia presente in tre fasi distinte: la fase di alluminio, Al_3Ti , e nell'alluminuro di zirconio ($AL3M_DO23$) (Figura 3.25).

Anche qui l'alluminio può non essere considerato nell'analisi in quanto il Ti è presente in tracce all'interno di esso, e come prima, essendo che la variazione del Titanio è minima nella lega, verranno analizzati solo i due alluminuri. (Figura 3.24)

Le due tabelle sottostanti offrono una visione generale delle varie fasi che si formano nelle condizioni di equilibrio riportandone le temperature di nucleazione

(Tabella 3.33) e le quantità percentuali a temperatura ambiente (Tabella 3.34) con riferimento alle tre leghe contenenti differenti quantità di titanio.

	0,10 % Ti	0,13 % Ti	0,15 % Ti
AL3M_D022	687°C	707°C	716°C
AL	620°C	620°C	620°C
AL3M_D023	620°C	618°C	617°C
Alpha	612°C	613°C	613°C
Mg₂Si	595°C	595°C	595°C
Al₆Mn	555°C	555°C	555°C
Al₃Mg₂	175°C	175°C	175°C

Tabella 3.33 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Ti.

	0,10 % Ti	0,13 % Ti	0,15 % Ti
AL3M_D022	0,25%	0,35%	0,4%
AL	85,2%	85,1%	85,1%
AL3M_D023	0,065%	0,06%	0,055%
Alpha (Max)	1,05%	1,05%	1,05%
Mg₂Si	6%	6%	6%
Al₆Mn	2,65%	2,65%	2,65%
Al₃Mg₂	5,75%	5,75%	5,75%

Tabella 3.34 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio al variare di Ti (%pond.)

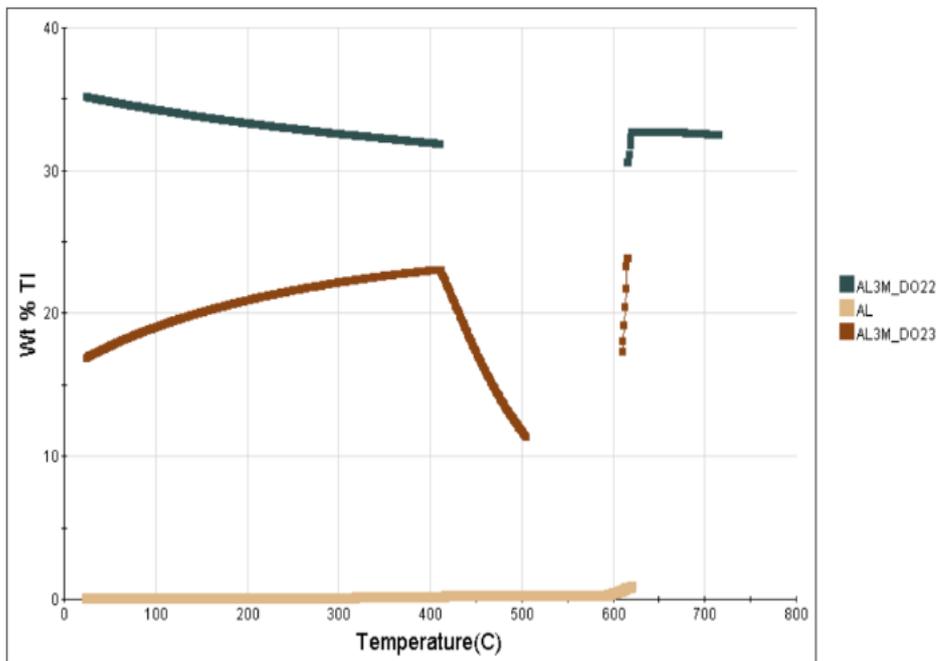


Figura 3.25 - Variazione del titanio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di equilibrio durante raffreddamento

Importante specificare che la fase Alpha è l'unica fase che durante il raffreddamento dopo essersi formata si dissolve completamente (intorno ai 550- 555 °C), e pertanto a temperatura ambiente non sarà presente. L'indicazione di tale fase nella tabella 3.34 è correlata alla temperatura in cui raggiunge la massima concentrazione (Alpha Max). Da questi dati si evince, come introdotto nelle righe precedenti, che l'unica fase che presenta un'apprezzabile variazione è appunto l'alluminuro di titanio

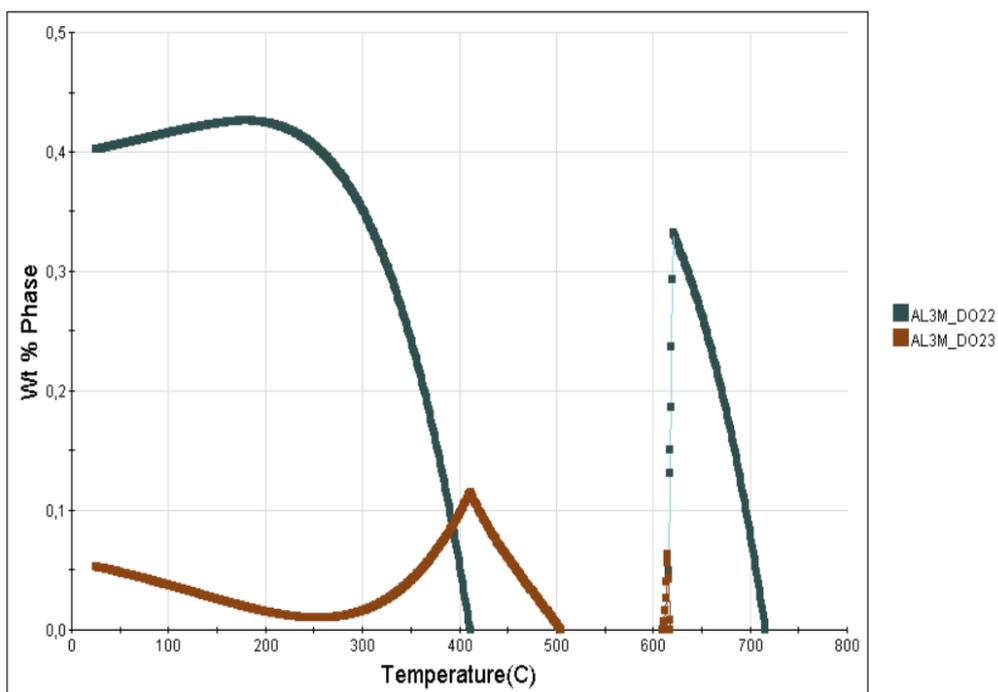


Figura 3.24 - Termodinamica di solidificazione in condizione di equilibrio dei due alluminuri.

(AL3M_D022).

Nel grafico di Figura 3.24 si può chiaramente osservare come i due alluminuri abbiano un andamento alquanto insolito. Come verrà riportato in seguito ciò è dovuto alla momentanea dissoluzione dei due alluminuri all'interno della fase di alluminio e alla successiva riprecipitazione di quest'ultimi come composti intermetallici.

È stato dimostrato come la diversa concentrazione di titanio nella lega non modifichi significativamente le altre fasi ma intervenga solamente sulle quantità di alluminuri formati in modo proporzionale. Anche la chimica di questi alluminuri non varia al variare della percentuale di Titanio in lega.

3.4.3 Titanio: considerazioni

Aumentando la quantità di Titanio nella lega di partenza dal 0,13% allo 0,15% complessivamente si ottengono una serie di vantaggi derivati da uno studio approfondito dell'elemento.

Per prima cosa come evidenziato nella Figura 1.21 l'aumento del titanio fino allo 0,15% permette di incrementare sensibilmente il carico di rottura e lo snervamento della lega e di aumentare notevolmente l'allungamento di quest'ultima.

Oltre lo 0,15% l'aggiunta dell'elemento perde efficacia sotto questo punto di vista e inoltre è stato dimostrato dall'analisi come l'aumentare della percentuale di titanio in lega anticipa la formazione degli alluminuri, e ciò può risultare problematico nella gestione della lega fusa.

La presenza di questi alluminuri è un bene, infatti come detto precedentemente essi fungono come siti di nucleazione eterogenea per la fase primaria di alluminio, limitandone la crescita e affinandone dunque la grana con conseguente miglioramento delle prestazioni. L'aumento del titanio in lega è anche utile per la riduzione del numero dei difetti che possono compromettere il processo di solidificazione. Il grado di difetti (porosità) è diminuito in modo significativo con l'aumento di titanio fino al 0,15 % e poi si mantiene circa costante con ulteriore aumento. Per questa serie di motivi la percentuale proposta di titanio nella lega in questione è lo 0,15 %.

Nella Tabella 3.35 sottostante vengono riportati dati relativi all'analisi delle diverse leghe con diversa percentuale di titanio nel caso di non equilibrio effettuate con il software JmatPro. Oltre all'ovvio aumento dell'alluminuro di titanio, aumentando la quantità dell'elemento in lega si alzerà anche la temperatura di formazione dell'alluminuro, come detto in precedenza; mentre gli altri dati rimangono costanti.

	0,10 % Ti	0,13% Ti	0,15% Ti
T Liquidus	687°	707°	716°
T Solidus	464°	464°	464°
T formazione Al₃Ti	687°	707°	716°
T fine formazione Al₃Ti	621°	621°	621°
% Al₃Ti fine formazione	0,195%	0,285 %	0,332 %

Tabella 3.35 - Temperature e concentrazioni utili riguardanti la formazione di Al₃Ti in condizione di solidificazione di non equilibrio (%pond.).

Dalle Figure 1.19, 1.20 e 1.21 possiamo ricavare importanti informazioni sulle diverse 3 leghe che vengono riportare nella Tabella 3.36. Come specificato prima l'aumento della percentuale di Titanio ha portato ad un miglioramento generale delle proprietà meccaniche della lega, in particolare per l'allungamento, inoltre riduce quantità di difetti e la dimensione del grano della fase di alluminio.

	0,10 % Ti	0,13 % Ti	0,15 % Ti
Tensione di rottura (UTS)	298 MPa	301 MPa	303 MPa
Tensione di snervamento	145 MPa	149 MPa	152 Mpa
Allungamento %	15 %	16%	17%
Porosità %	0,4 %	0,34 %	0,3%
Dimensione media del grano cristallino	270µm	240µm	210µm

Tabella 3.36 - Caratteristiche meccaniche e microstrutturali di una lega EN AC 51500 variando la quantità di titanio.

Le informazioni sulle caratteristiche meccaniche sono state ricavate da prove effettuate su una lega molto simile a quella che verrà studiata in questa tesi, per cui possiamo con buone probabilità assicurare la loro veridicità. Per quanto riguarda le indicazioni sulla porosità e sulla dimensione media del grano cristallino influirà anche come viene solidificato e raffreddato il materiale, quindi i dati sono da considerarsi indicativi.

Importante considerare la possibilità di un eventuale trattamento termico successivo al raffreddamento. Se una parte del Titanio durante il raffreddamento dovesse rimanere in soluzione non facendo precipitare Al_3Ti , con una successiva solubilizzazione offre la possibilità di far precipitare sotto forma di piccoli dispersoidi gli alluminuri come approfondito in [18]. Basandoci sulla figura 3.24 si evince che l'alluminuro di titanio si forma a temperature poco più alte dei 400° , e quindi l'eventuale solubilizzazione dovrà essere fatta a temperature più elevate, infatti è proprio quest'ultima che permette di far precipitare una certa quantità della fase non formatasi durante raffreddamento. Nell'eventualità la solubilizzazione verrà poi seguita da tempra e invecchiamento.

Discorso analogo si può fare per lo zirconio e i suoi precipitati, come riportato nelle pagine seguenti.

3.5 Effetto dello zirconio

L'elemento che differenzia le due leghe è la presenza dello zirconio, di conseguenza è stata effettuata un'analisi dove si è studiato cosa comporta la diversa aggiunta di zirconio sulle fasi di una lega EN AC 51500.

Lo zirconio è stato fatto variare da una quantità pari a 0,15% ad un massimo di 0,3%, con uno step intermedio a 0,2% (%pond.). La chimica usata sul software per ogni lega studiata è descritta nella Tabella 3.37.

	Al	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Zr
0,15% Zr	90,65%	0,080%	6,148%	0,603%	2,221%	0,135%	0,007%	0,150%
0,2% Zr	90,65%	0,081%	6,114%	0,600%	2,209%	0,134%	0,007%	0,205%
0,3% Zr	90,55%	0,084%	6,147%	0,593%	2,185%	0,133%	0,007%	0,303%

Tabella 3.37 - Composizioni chimiche per la sensibilizzazione dello Zr (% pond.).

Di seguito verranno studiati due casi di solidificazione, una di non equilibrio e una di equilibrio termodinamico.

In generale le analisi effettuate e lo studio dell'elemento hanno dimostrato che l'aumento della percentuale di zirconio in lega possa portare ad una serie vantaggi ricercate (specificati in seguito). Tuttavia si ritiene che lo 0,15 % di Zr nella lega in questione sia la percentuale ottimale per le caratteristiche ricercate.

Negli studi sottostanti si fa riferimento proprio alla lega con lo 0,15% di zirconio.

3.5.1 Zirconio: solidificazione di non-equilibrio

Lo zirconio è presente in tre fasi: l'alluminuro di zirconio (AL3M_D023), l'alluminuro di titanio (AL3M_D022) e nella fase di alluminio. Quest'ultima però è composta da quantità piccolissime dell'elemento che inoltre sembrano non essere più presenti al momento della formazione completa della fase (Figure 3.26 e 3.27), questo perché lo zirconio ha pochissima diffusione all'interno dell'alluminio [10].

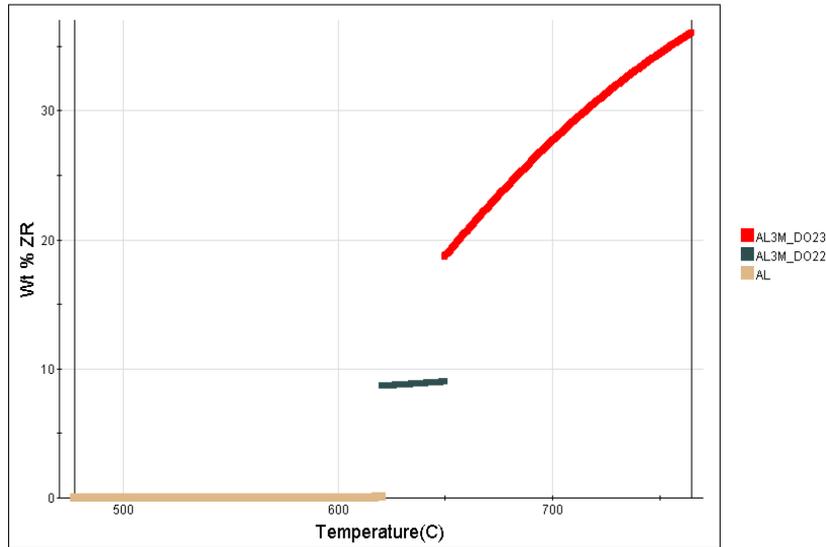


Figura 3.26 - Variazione dello zirconio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di non – equilibrio con lo 0,15% di Zr.

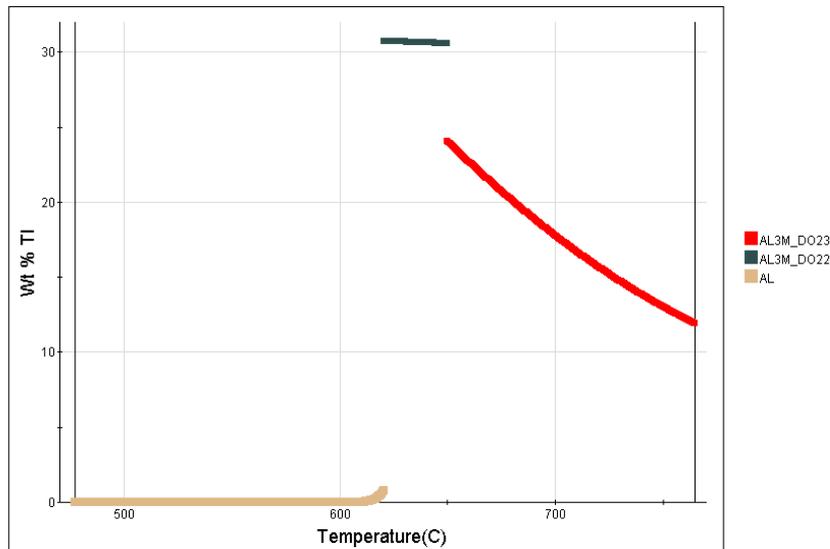


Figura 3.27 - Variazione del titanio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di non – equilibrio con lo 0,15% di Zr.

Da notare come lo zirconio presente negli alluminuri abbia un andamento decrescente a differenza del Ti, infatti questi due elementi sono sostituzionali nel reticolo dell'alluminuro (Figura 3.33).

Pertanto lo zirconio nella lega in esame è tracciabile solo all'interno degli alluminuri e di conseguenza non ha senso andare a studiare altre fasi se non $Al_3(Zr,Ti)$, $Al_3(Ti,Zr)$ e la fase alluminio.

❖ Fase AL3M DO23

Innanzitutto questa fase non è presente nella lega senza aggiunta di Zr, nella quale precipita in caso di solidificazione in equilibrio a temperature inferiori alla temperatura di solidus. Si può quindi dedurre che in caso di elevate velocità di raffreddamento in colata della lega senza Zr, potrebbe non essere presente questa fase nella microstruttura del materiale. In particolare le possibilità che si formi questa fase saranno minori nelle zone di contatto con la superficie dello stampo, dove le velocità di raffreddamento sono sicuramente più elevate delle zone più centrali della colata.

Il comportamento della curva di precipitazione di questa fase viene modificato dalle diverse quantità di Zr (Figura 3.28).

Si nota infatti che l'aumento della quantità di Zr nella lega aumenta la temperatura di precipitazione di questa fase (oltre ad un aumento infinitesimo alla temperatura eutettica).

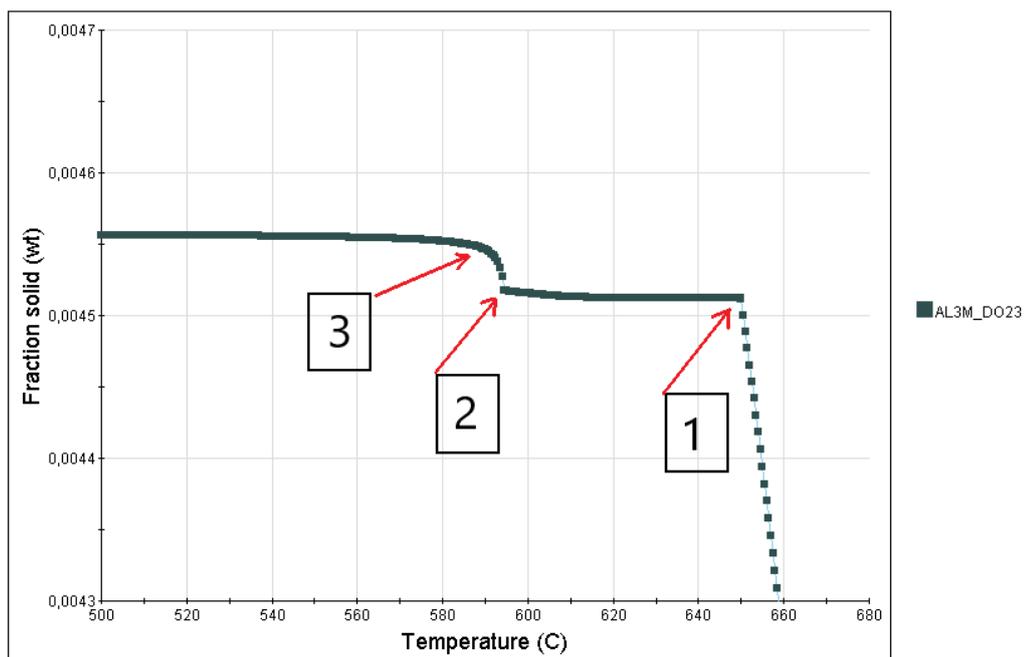


Figura 3.28 - Dettagli della curva di solidificazione in condizioni di non equilibrio dell'alluminuro di zirconio. Il punto 1 coincide con la nucleazione dell'alluminuro di Titanio. Dal punto 2 a 3 coincidono rispettivamente con l'inizio e la fine della trasformazione eutettica..

In Tabella 3.38 sono riassunti le varie temperature di precipitazione e le rispettive quantità di fase.

	0,3% Zr	0,2% Zr	0,15% Zr
T inizio solidificazione	810°C	783°C	764°C
T punto 1	621°C	637°C	649°C
% punto 1	0,8%	0,585%	0,451%
T punto 2	594°C	594°C	594°C
% punto 2	0,805%	0,586%	0,452%
T punto 3	594°C	594°C	594°C
% punto 3	0,844%	0,588%	0,454%
% alla temperatura eutettica	0,039%	0,003%	0,002%
% FINALE	0,844%	0,591%	0,456%
ALLUMINIO	75%	75%	75%
TITANIO	17,64%	17,69%	17,76%
ZIRCONIO	7,36%	7,31%	7,24%

Tabella 3.38 - Valori generali dell'alluminuro di zirconio in condizioni di solidificazione di non - equilibrio (%pond.).

L'alluminuro di zirconio è sempre la prima fase a precipitare, di conseguenza la sua precipitazione coincide con la temperatura di liquidus. In Figura 3.28 si nota come l'alluminuro abbia una crescita costante fino al punto 1, il quale corrisponde alla temperatura di precipitazione dell'alluminuro di titanio, per poi rimanere quasi costante fino a temperatura ambiente. La chimica rimane pressoché invariata per ogni percentuale di Zr.

❖ Fase AL3M_DO22

Nella lega senza Zr è la prima fase a precipitare, invece con l'aggiunta di zirconio questo alluminuro di titanio non determina la temperatura di liquidus. Il comportamento della curva di precipitazione di questa fase è influenzato dalle diverse quantità di Zr (Figura 3.29). Più precisamente l'aumento della quantità di Zr nella lega abbassa la temperatura di precipitazione di questa.

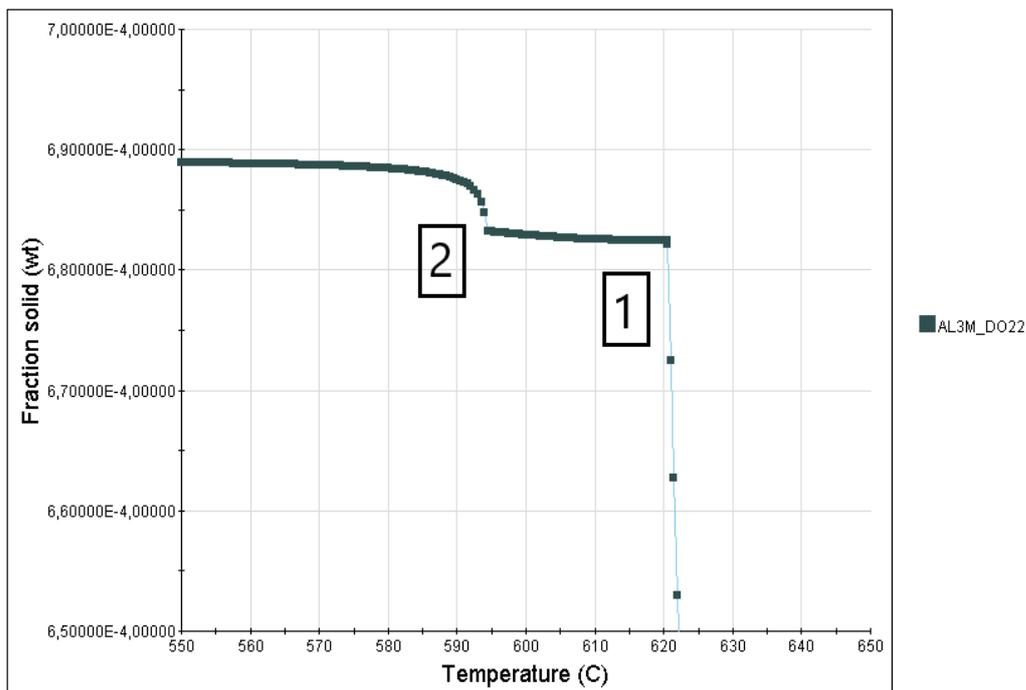


Figura 3.29 - Dettaglio curva di solidificazione in condizioni di non – equilibrio dell'alluminuro di titanio. Dal punto 1 a punto 2 si ha la formazione della fase primaria dell'alluminio.

In Tabella 3.39 sono riassunti le varie temperature di precipitazione e le concentrazioni.

	0,3% Zr	0,2% Zr	0,15% Zr
T inizio solidificazione	621°C	637°C	649°C
T punto 1	621°C	621°C	621°C
% punto 1	0,00233%	0,0345%	0,0682%
T punto 2	/	594°C	594°C
% punto 2	0,00233%	0,0355%	0,0683%
% FINALE	0,00233%	0,0355%	0,0689%
ALLUMINIO	75%	75%	75%
TITANIO	21,5%	21,49%	21,57%
ZIRCONIO	3,28%	3,28%	3,25%
MANGANESE	0,22%	0,22%	0,2%

Tabella 3.39 - Valori generali dell'alluminuro di titanio in condizioni di solidificazione di non – equilibrio (%pond.).

La chimica rimane pressoché invariata per ogni percentuale di Zr.

❖ Fase Al

Il comportamento della curva di precipitazione di questa fase non viene modificato dalle diverse quantità di Zr (Figura 3.30).

Lo zirconio presente in questa fase favorisce la nucleazione eterogenea, così come l'alluminuro di titanio, dovuto anche alla bassa solubilità nella matrice dell'alluminio. Inoltre lo zirconio disperso nella matrice dell'alluminio non partecipa alla reazione eutettica ed è presente principalmente nelle dendriti di α -Al [17].

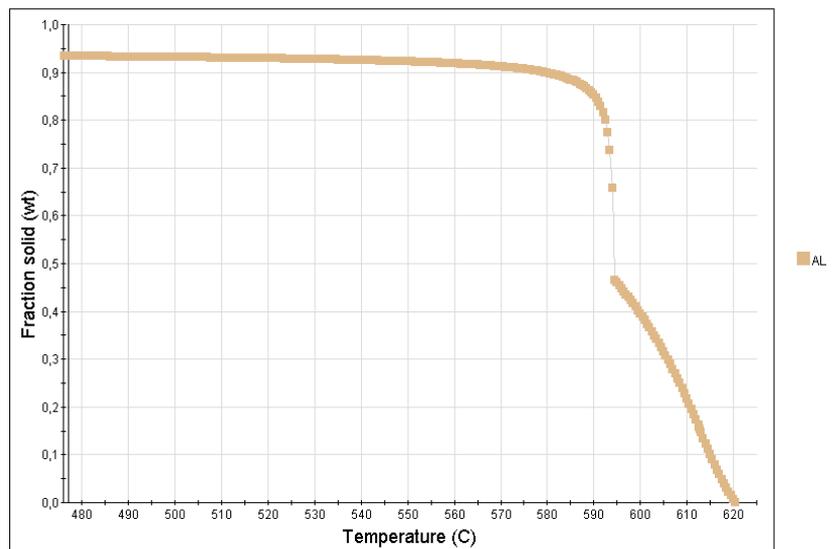


Figura 3.30 - Dettagli curva di solidificazione in condizione di non – equilibrio dell'alluminio.

❖ Liquidus - Solidus

La variazione dello zirconio comporta differenze alle temperature di liquidus e di solidus. Si nota come il range tra le temperature aumenti con l'aumentare del livello di Zr (Tabella 3.40).

	0,15% Zr	0,2% Zr	0,3% Zr
T Liquidus	764°C	783°C	810°C
T Solidus	477°C	479°C	463,5°C
% Eutettico	43%	44%	41%

Tabella 3.40 -Temperature liquidus-solidus e quantità in peso della fase eutettica al variare dello Zr in condizione di solidificazione di non - equilibrio.

Più precisamente è utile visualizzare il range di temperatura tra la formazione α -Al e il solidus (MUSHY ZONE), poiché è responsabile della lunghezza della dendrite (SDAS) e quindi inficiare le proprietà meccaniche attraverso la presenza di microporosità interdendritiche (Tabella 3.41).

	0,15% Zr	0,2% Zr	0,3% Zr
T α-Al	621°C	621°C	621°C
T Solidus	477°C	474°C	463,5°C

Tabella 3.41 - Mushy zone al variare dello Zr in condizione di solidificazione di non - equilibrio.

3.5.2 Zirconio: solidificazione di equilibrio

Per decidere qual è la quantità di zirconio ottimale per la lega in esame, anche in previsione di un eventuale trattamento termico, si è scelto di analizzare l'influenza di questo elemento nel caso di solidificazione in perfetto equilibrio. In particolare si è svolto lo studio sulle fasi Al_6Mn , Al_3Mg_2 (assenti in condizione di solidificazione di non equilibrio) oltre agli alluminuri, fasi ritenute utili ad un importante miglioramento delle proprietà meccaniche della lega con e senza trattamento termico [2-10-16-18-19].

Più interessante notare invece che nel caso di solidificazione in condizioni di equilibrio, anche in fase solida lo zirconio sia presente in tre fasi distinte: la fase di alluminio, alluminuro di titanio e nell'alluminuro di zirconio, come nel caso di non equilibrio (Figura 3.31).

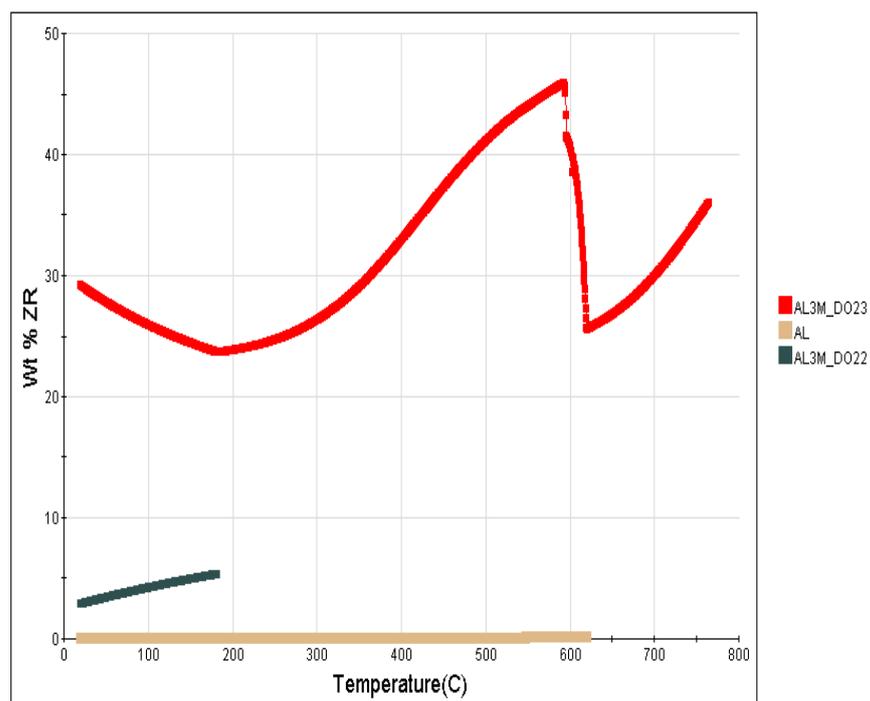


Figura 3.31 - Variazione dello zirconio all'interno delle fasi in condizione di solidificazione di equilibrio.

Al fine di avere una visione generale delle varie fasi che si formano nelle condizioni di equilibrio le Tabelle 3.42 e 3.43 riportano rispettivamente le temperature di nucleazione e le quantità di tali fasi a temperatura ambiente tranne per la fase Alpha, la quale inizia a dissolversi a 552-555°C (inizia a nucleare Al_6Mn) indipendentemente dalla quantità di Zr e tale punto corrisponde alla massima quantità della fase.

	0,3% Zr	0,2% Zr	0,15% Zr
AL3M_D023	810°C	783°C	764°C
Al	620°C	620°C	620°C
AL3M_D022	/	58°C	182°C
Alpha	612°C	613°C	613°C
Mg₂Si	595°C	595°C	595°C
Al₆Mn	555°C	552°C	552°C
Al₃Mg₂	175°C	173°C	172°C

Tabella 3.42 - Temperatura di formazione delle fasi in un processo di solidificazione in condizione di equilibrio.

	0,3% Zr	0,2% Zr	0,15% Zr
AL3M_D023	0,93%	0,7%	0,5%
Al	85%	85%	85%
AL3M_D022	/	0,05%	0,14%
Alpha (Max)	1,09%	1,11%	1,11%
Mg₂Si	6%	6%	6%
Al₆Mn	2,66%	2,68%	2,69%
Al₃Mg₂	5,82%	5,61%	5,65%
% Eutettico	45%	45%	45%

Tabella 3.43 - Concentrazioni finali delle fasi in un processo di solidificazione in condizioni di equilibrio (%pond.)

Dai valori delle tabelle soprastanti si nota come le uniche fasi ad avere una apprezzabile variazione sono gli alluminuri. Inoltre le altre fasi presentano una curva caratteristica analoga per ogni quantità di Zr, di conseguenza nelle pagine seguenti si approfondiranno solamente gli alluminuri, in quanto fasi caratterizzanti della lega.

❖ Fase AL3M_DO23

Il comportamento della curva di precipitazione di questa fase viene modificato dalle diverse quantità di Zr (Figura 3.32), come nel caso di non equilibrio. Si nota che l'aumento della quantità di Zr nella lega aumenta la temperatura di precipitazione di questa fase (oltre ad un aumento infinitesimo alla temperatura eutettica).

Per questa fase oltre il punto di inizio formazione sono stati caratterizzati altri 4 punti. Il punto 1 corrisponde con l'inizio della fase alluminio primaria, mentre i punti 2 e 3 rappresentano rispettivamente l'inizio e la fine della reazione eutettica. Il punto 4, oltre la quale si ha una diminuzione della quantità di questa fase, coincide con il punto di inizio solidificazione dell'alluminuro di titanio.

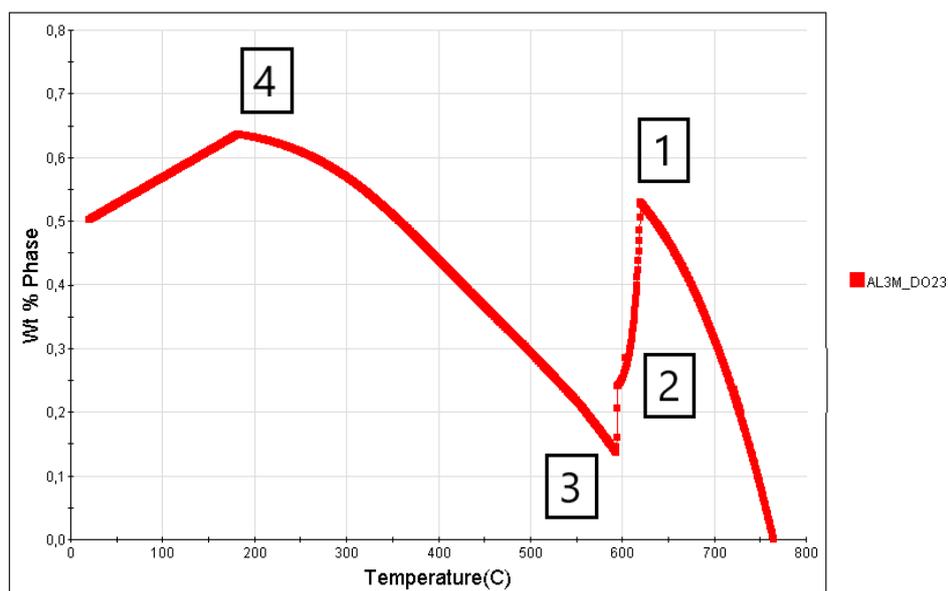


Figura 3.32 – Dettagli della curva di solidificazione in condizione di equilibrio dell'alluminuro di zirconio. Il punto 1 corrisponde con l'inizio della fase alluminio primaria, mentre i punti 2 e 3 rappresentano rispettivamente l'inizio e la fine della reazione eutettica. Il punto 4 coincide con il punto di inizio solidificazione dell'alluminuro di titanio.

In Tabella 3.44 sono riassunti le varie temperature di precipitazione e le concentrazioni.

	0,3% Zr	0,2% Zr	0,15% Zr
T inizio solidificazione	810°C	783°C	764°C
T punto 1	620°C	620°C	620°C
% punto 1	0,83%	0,64%	0,53%
T punto 2	595°C	595°C	595°C
% punto 2	0,57%	0,36%	0,24%
T punto 3	593°C	593°C	593°C
% punto 3	0,46%	0,25%	0,14%
% alla temperatura eutettica	0,11%	0,11%	0,10%
T punto 4	/	58°C	182°C
% punto 4	/	0,74%	0,64%
% FINALE	0,93%	0,7%	0,5%

Tabella 3.44 – Temperature e concentrazioni dell'alluminuro di zirconio in condizioni di solidificazione di equilibrio (%pond.).

L'alluminuro di zirconio è sempre la prima fase a precipitare, di conseguenza la sua precipitazione coincide con la temperatura di liquidus, mentre il liquido si esaurisce del tutto alla temperatura eutettica 594°C.

Dalla Figura 3.32 si nota come l'alluminuro abbia una crescita costante fino al punto 1, il quale corrisponde alla temperatura di precipitazione della fase di alluminio (nella solidificazione di non-equilibrio il punto 1 corrisponde alla nucleazione dell'alluminuro di titanio).

La composizione chimica per ogni lega presenta un andamento simile a quello in Figura 3.33. Tuttavia con lo 0,3 % Zr la quantità di Zr a temperatura ambiente risulta essere maggiore del titanio.

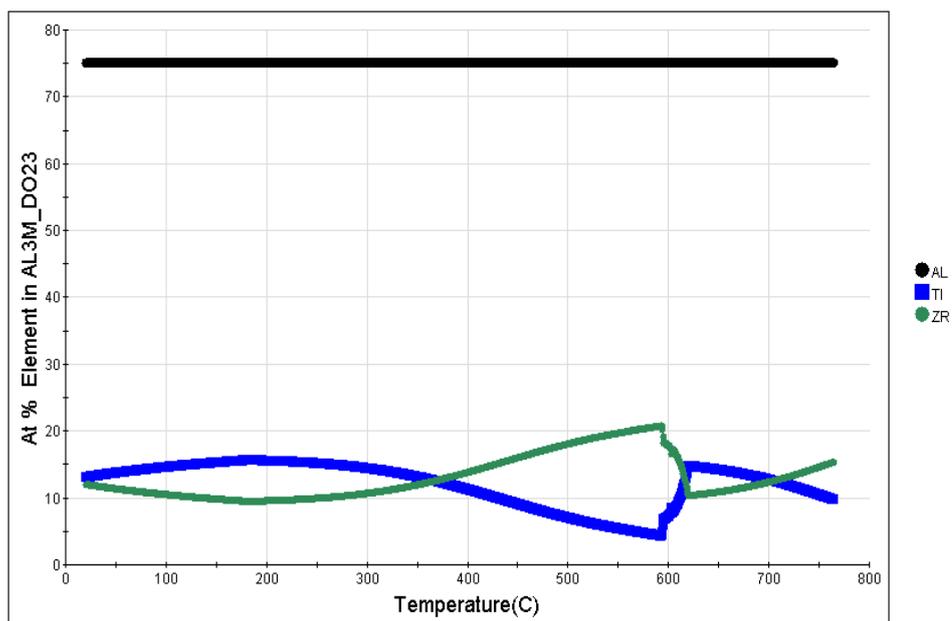


Figura 3.33 - Composizione chimica alluminuro di zirconio diffusionale (0,15%Zr)

In Tabella 3.45 vengono riportate le composizioni chimiche a temperatura ambiente.

	0,15% Zr	0,2% Zr	0,3% Zr
ALLUMINIO	75%	75%	75%
TITANIO	13,06%	13,04%	11,36%
ZIRCONIO	11,94%	11,96%	13,64%

Tabella 3.45 - Composizioni chimiche dell'alluminuro di zirconio in condizione di solidificazione di equilibrio (%pond.).

La composizione chimica è influenzata dalla presenza dello zirconio, modificando quindi la stechiometria del composto.

❖ Fase AL3M_DO22

Questa fase è presente solamente con lo 0,15% e 0,2% di zirconio ed ha un comportamento molto differente rispetto al caso di non equilibrio come rappresentato in Figura 3.34.

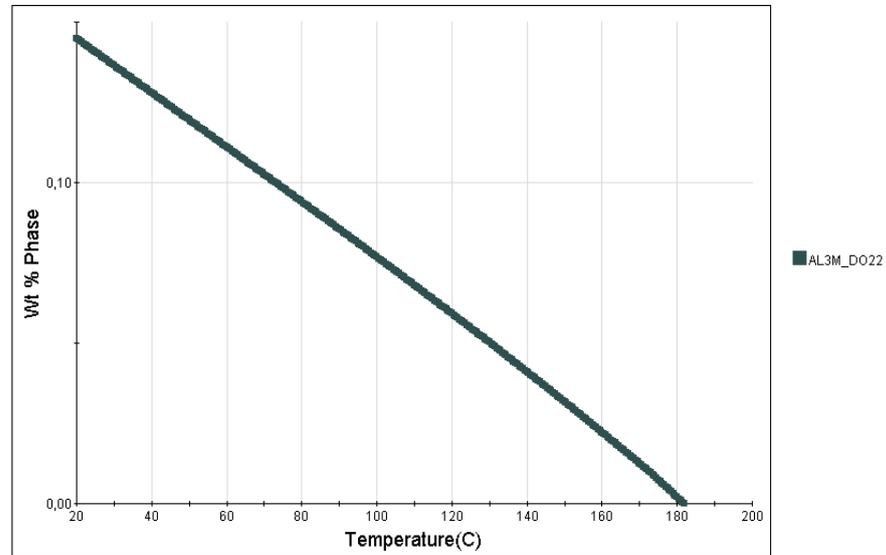


Figura 3.34 - Dettagli curva di solidificazione in condizione di equilibrio dell'alluminuro di titanio.

In Tabella 3.46 sono riassunti le varie temperature di precipitazione e le concentrazioni.

	0,3% Zr	0,2% Zr	0,15% Zr
T inizio solidificazione	/	58°C	182°C
% FINALE	/	0,05%	0,14%
ALLUMINIO	/	61,96%	75%
TITANIO	/	35,16%	23,98%
ZIRCONIO	/	2,85%	1,02%
MANGANESE	/	0.03%	0%

Tabella 3.46 - Composizioni chimiche dell'alluminuro di titanio in condizione di solidificazione di equilibrio (%pond.).

3.5.3 Zirconio: considerazioni

Il livello di zirconio ritenuto più efficace è 0,15% in peso.

L'aspetto fondamentale che regola questa decisione è che a quella quantità la temperatura di liquidus, ovvero la temperatura alla quale si ha la prima precipitazione di fase, è la più bassa (764°C), oltre ad avere un range di solidificazione più ristretto. Inoltre la "mushy zone" è inferiore rispetto alla lega con lo 0,3% di Zr (Tabella 3.41), ciò lascia presagire una lunghezza della dendrite leggermente più corta, ma soprattutto riduce la possibilità di microporosità interdendritiche e la quantità di eutettico non dipende dalla quantità di Zr.

Una nucleazione ad una temperatura ancora più elevata di questa comporterebbe l'utilizzo di gas inerti all'interno del forno. Inoltre l'alluminuro di zirconio presenta un reticolo esagonale compatto, mentre l'alluminuro di titanio ha un reticolo cubico a facce centrate (CFC) [20].

Quindi si deduce una nucleazione eterogenea dovuta alla formazione degli alluminuri in fase liquida, che fungeranno quindi da eterogeneità (affinazione del grano cristallino) [19], e successivamente una reazione peritettica formando l'alluminio primario (α -Al) [21].

I dispersoidi sono presenti principalmente nel cuore e prossimi all'eutettico, sempre però dispersi all'interno delle dendriti di α -Al anche allo stato colato (as cast) [17]. Questi dispersoidi servono a mantenere buone proprietà meccaniche anche ad alte temperature [19], poiché questi composti sono stabili ad alta temperatura rallentando il movimento delle dislocazioni [22].

Quindi la presenza di zirconio generalmente può incrementare le proprietà meccaniche [21].

Tuttavia un raffreddamento con velocità di raffreddamento lente e/o con temperatura di formazione elevate, permette ai dispersoidi formati ad alta temperatura di ingrossarsi e risultare incoerenti con la matrice di alluminio, quindi riducendo le caratteristiche del materiale anziché migliorarle/stabilizzarle [7].

Per un eventuale trattamento termico si riscontrano 4 fasi che possono riprecipitare, l'alluminuro di titanio / zirconio, Al_3Mg_2 e Al_6Mn , fasi ritenute in grado di apportare

importanti miglioramenti delle proprietà meccaniche, in particolare se la lega viene sottoposta a trattamento termico.

Tuttavia il composto Al_3Mg_2 incrementa la durezza, la resistenza meccanica e a corrosione a discapito della duttilità. Di conseguenza l'ideale è una nano-precipitazione controllata e non di grande quantità. La presenza del titanio riduce il tempo di incubazione per la nucleazione (migliora la cinetica di solidificazione) e inoltre aumenta la durezza ottenuta tramite invecchiamento [18].

Come già riportato per il titanio, anche se lo zirconio durante il raffreddamento dovesse rimanere in soluzione soprassatura, una successiva solubilizzazione permetterebbe la precipitazione di piccoli dispersoidi (alluminuri) [18-19].

La morfologia degli alluminuri dopo trattamento termico può essere differente, questo a causa delle variazioni locali del soluto. Quindi sono stati riscontrati [19] in poche quantità dispersoidi interdendritici grossolani a forma di piastrine/aste mentre in maggiore quantità piccoli dispersoidi sferici all'interno delle dendriti.

Quindi nella seguente lega un trattamento termico potrebbe comportare un miglioramento microstrutturale e delle proprietà meccaniche (soprattutto della durezza) [18]. Con tenori di Zr ancora inferiori, l'efficacia di un eventuale trattamento termico sarebbe molto piccola / nulla.

4 CONFRONTO TRA LE LEGHE OTTIMIZZATE (CON E SENZA ZR)

In questo capitolo verranno analizzate e confrontate le differenti fasi presenti nelle due leghe ricavate dal processo di sensibilizzazione Tabella 4.1. Come nei capitoli precedenti vengono studiati separatamente il caso di non-equilibrio ed il caso di equilibrio.

	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Ti	Zn	Zr
Lega	<i>Rest.</i>	5%	0,076%	2%	0,8%	0,15%	0,007%	0,027%
Lega +0,15% Zr	<i>Rest.</i>	5%	0,076%	2%	0,8%	0,15%	0,007%	0,15%

Tabella 4.1 – Composizione chimica delle due leghe ricavate dalla sensibilizzazione (%pond.)

4.1 Solidificazione di non-equilibrio

	LEGA	LEGA + 0,15% Zr
AL3M_D023	/	761,6°C
AL3M_D022	707,5°C	655°C
Al	626,9°C	626,7°C
ALPHA	620°C	620°C
Mg₂Si	594,7°C	594,7°C
LIQUIDUS	707,5°C	761,6°C
SOLIDUS	589,6°C	589,5°C

Tabella 4.2 – Temperature di nucleazione, in °C, delle fasi e di liquidus-solidus delle leghe con e senza aggiunta di Zr (solidificazione di non-equilibrio).

Dall'analisi effettuata per il caso di non equilibrio si evince che l'aggiunta di zirconio nella lega porta come prima importante modifica un aumento della temperatura di liquidus dovuto alla formazione ad alte temperature dell'alluminuro di zirconio (AL3M_D023). Al contrario la temperatura di solidus rimane invariata (Tabella 4.2).

	LEGA	LEGA + 0,15% Zr
AL3M_D023	/	0,45%
AL3M_D022	0,3%	0,078%
Al	95%	95%
ALPHA	1,5%	1,5%
Mg₂Si	4,6%	4,6%
EUTETTICO	39%	39%

Tabella 4.3 - Concentrazioni (%pond.) a fine trasformazione delle fasi presenti rispettivamente nella lega di partenza e nella lega con lo 0,15% di Zr e della loro percentuale di struttura eutettica (solidificazione di non-equilibrio)

In Tabella 4.3 sono visibile le quantità in peso delle fasi presenti nelle due leghe. Come già specificato l'aggiunta di zirconio nella lega porta alla precipitazione dell'alluminuro e parallelamente si ha una diminuzione della presenza dell'alluminuro di titanio. Le altre fasi invece mantengono costante la loro quantità così come la struttura eutettica.

4.2 Solidificazione di equilibrio

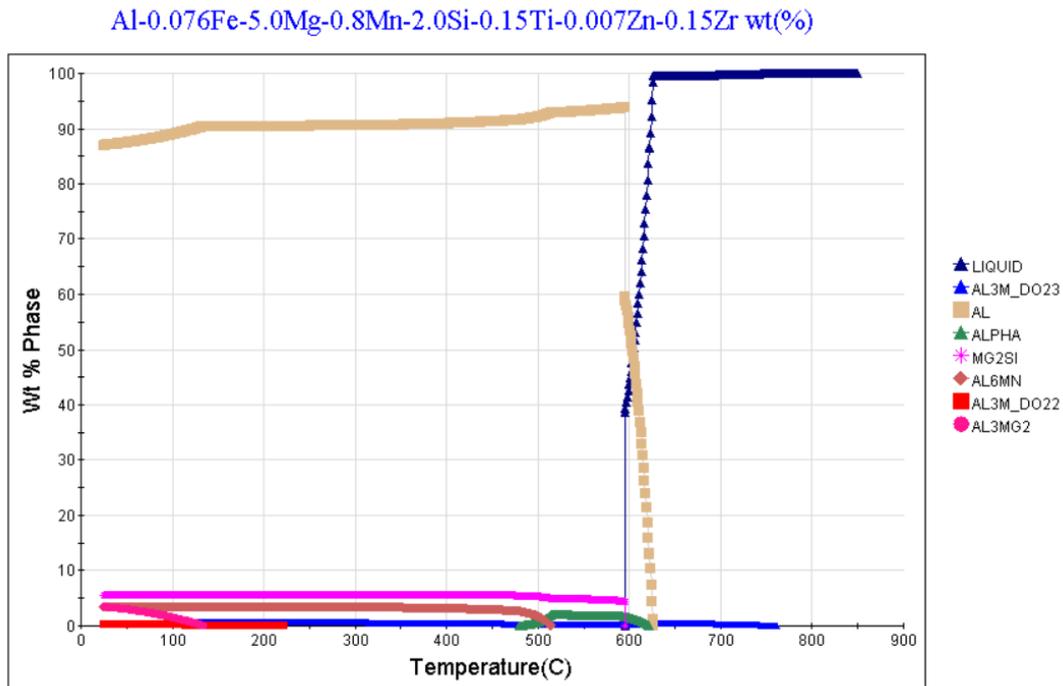


Figura 4.1 – Grafico di solidificazione in condizione di equilibrio della lega con aggiunta del 0,15% di Zr

In Figura 4.1 si può notare la solidificazione di equilibrio delle varie fasi con le rispettive temperature di formazione e quantità in peso della lega con lo 0,15% di Zr.

In Tabella 4.4 vengono riportati i valori esatti delle temperature di nucleazione delle varie fasi e anche in questo caso si osserva come, l'aggiunta di zirconio porti ad un'abbondante riduzione della temperatura di formazione dell'alluminio di titanio e alla formazione dell'alluminio di zirconio alle stesse temperature del caso di non-equilibrio.

Altre importanti modifiche sono le più basse temperature di formazione delle fasi Al_6Mn e Al_3Mg_2 .

	LEGA	LEGA+0,15% Zr
AL3M_D022 (1°)	699,2°C	222,6°C
AL3M_D022 (2°)	405°C	/
AL3M_D023	/	761,3°C
Al	627,2°C	626,3°C
Alpha	612°C	622°C
Mg₂Si	595°C	595,3°C
Al₆Mn	555°C	514,8°C
Al₃Mg₂	175°C	138,5°C

Tabella 4.4 - Temperature di nucleazione delle fasi presenti rispettivamente nella lega e nella lega con aggiunta di 0,15% Zr in condizioni di solidificazione di equilibrio.

Dalla Tabella 4.5 si nota che le uniche fasi influenzate dall'aggiunta di zirconio sono i due alluminuri e come si è già visto nel caso di non-equilibrio si ha una formazione dell'alluminuro di zirconio ed un calo della quantità di alluminuro di titanio.

	LEGA	LEGA+0,15% Zr
AL3M_D022	0,4%	0,19%
AL3M_D023	/	0,5%
Al	87,26%	86,97%
Alpha (MAX)	2,02%	2,01%
Mg₂Si	5,46%	5,46%
Al₆Mn	3,45%	3,45%
Al₃Mg₂	3,43%	3,43%
% EUTETTICO	38,2%	38,64%

Tabella 4.5 - Concentrazioni (%pond.) a temperatura ambiente delle fasi presenti rispettivamente nella lega e nella lega con aggiunta di 0,15% Zr in condizioni di solidificazione di equilibrio.

4.3 Considerazioni

Dai dati raccolti si è visto che l'aggiunta di zirconio porta alla formazione dell'alluminuro come prima fase solida in solidificazione. Come precedentemente esposto questa fase può fungere da centro di nucleazione eterogenea per la fase in forma primaria dell'alluminio e conseguentemente si avrà un'affinazione della grana cristallina rispetto alla lega senza zirconio. Una struttura cristallina più fine comporta porosità complessivamente più piccole, con conseguente aumento della resistenza a fatica del materiale.

Come visto da studi precedentemente citati, ci si può aspettare dalla lega con l'aggiunta di zirconio un buon mantenimento delle proprietà meccaniche a caldo dovuto alla presenza di questi alluminuri. Questi infatti hanno elevata stabilità alle alte temperature, ossia hanno ridotta coalescenza, e sono quindi in grado anche in quelle condizioni di fungere da ostacolo al movimento delle dislocazioni.

In caso di trattamento termico un vantaggio apportato dallo zirconio è la diminuzione della temperatura di formazione delle fasi Al_6Mn e Al_3Mg_2 . Queste fasi fungono da rafforzamento in leghe sottoposte a trattamento termico e avere più bassa temperatura di formazione di queste consente di svolgere il trattamento a più basse temperature. Inoltre dall'aggiunta di zirconio è prevedibile una precipitazione di dispersoidi di zirconio oltre quelli di titanio (alluminuri).

5 CONCLUSIONI

L'obiettivo di questo studio è stato quello di analizzare l'influenza dei principali elementi di una lega di alluminio AlMg5Si2Mn più lo zirconio attraverso la sensibilizzazione svolta sul software JmatPro per l'analisi termodinamica. Prima di procedere con la sensibilizzazione sono stati riportati i risultati di diversi studi relativi agli effetti di ogni elemento caratterizzante la lega. Questi studi supportati dall'analisi con il software hanno consentito di ricavare la quantità ottimale di ciascun elemento che, teoricamente, conferisce le migliori proprietà alla lega nel suo utilizzo per applicazioni motoristiche. Una volta ottenute queste concentrazioni sono state definite due leghe: una con elementi "standard" e una con aggiunta di zirconio. Queste due sono poi state confrontate attraverso l'analisi termodinamica eseguita sul software. In Tabella 4.1 sono visibili le composizioni delle due leghe.

Le concentrazioni di Mg e Si sono state scelte puntando ad ottimizzare la duttilità del materiale evitando la formazione di composti primari Mg_2Si i quali deteriorano quest'ultima e la resistenza a fatica della lega. Quantità ridotte di questi due elementi portano tendenzialmente ad una struttura più grossolana, ma ciò è compensato dalla presenza di elementi affinanti come titanio e zirconio.

Con il software è stato poi valutato il livello di formazione delle fasi ricche in Mn, le quali possono portare ad un miglioramento delle proprietà meccaniche della lega. In particolare si è scelta la quantità di Mn alla quale si possono avere le massime proprietà di resistenza meccanica senza però avere un peggioramento rilevante sulla duttilità.

Per Ti e Zr la quantità ottimale è stata valutata al fine di massimizzare le proprietà meccaniche e ottimizzare la cinetica di solidificazione. Inoltre con l'utilizzo del software si è visto che si è dovuto contenere le quantità di questi due elementi per evitare la nucleazione di alluminuri a temperature troppo elevate che possono dar luogo a problemi durante il processo di solidificazione.

Dal confronto delle due leghe (con e senza Zr) fatto al software si è riscontrato come l'aggiunta di zirconio porti ad un aumento della quantità di alluminuri AL3M_D023 a discapito degli alluminuri AL3M_D022. Da considerazioni fatte ci si può aspettare che la lega con aggiunta di Zr abbia migliori proprietà meccaniche a caldo dovute

proprio alla presenza di questi alluminuri. Sono quindi ipotizzabili per la lega modificata una buona resistenza meccanica abbinata ad una struttura tenace anche a temperature elevate di esercizio, quindi caratteristiche richieste per le applicazioni a cui è destinata questa lega.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Xiangzhen Zhu, Hailin Yang, Xixi Dong and Shouxun Ji “The effects of varying Mg and Si levels on the microstructural inhomogeneity and eutectic Mg₂Si morphology in die-cast Al-Mg-Si alloys” J Mater Sci, Vol. 54, 10 December 2018, pp. 5773–5787.
- [2] Viktoriya Boyko, Edward Czekaj, Małgorzata Warmuzek, Kostiantyn Mykhalenkov “The effect of alloying additions on the structure and properties of Al-Mg-Si-Mn casting alloy”. Journal of Applied Materials Engineering. 2019, vol.59, issue 2, pp.89-103.
- [3] Shouxun Ji, Wenchao Yang, Feng Gao, Douglas Watson, Zhongyun Fan “Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si die cast alloys”. Materials Science & Engineering A 564 (2103), pp.130-139
- [4] D.H. Lee, J.H. Park & S.W. Nam (1999) Enhancement of mechanical properties of Al–Mg–Si alloys by means of manganese dispersoids, Materials Science and Technology, 15:4, pp.450-455, DOI: 10.1179/026708399101505923
- [5] Zhiwei Liu , Milan Rakita , Xiaoming Wang, Wilson Xu and Qingyou Han “In situ formed Al₃Ti particles in Al alloy matrix and their effects on the microstructure and mechanical properties of 7075 alloy”, Materials Research Society, Vol. 29, No. 12, Jun 28, 2014.
- [6] S. Ji, Douglas Watson, Yun Wang, Mark White, Zhong Yun Fan “Effect of Ti Addition on Mechanical Properties of High Pressure Die Cast Al-Mg-Si Alloys” Materials Science Forum, Vol. 765, (2013) pp.23-27.
- [7] O. Prach, O. Trudonoshyn, P. Randelzhofer, C. Körner, K. Durst “Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys” Materials Science & Engineering A, Vol. 759, 24 June 2019, pp. 603–612.
- [8] Jiani Fu, Zhao Yang, Yunlai Deng, Yefeng Wu, Jianqi Lu “Influence of Zr addition on precipitation evolution and performance of Al-Mg-Si alloy conductor”, Materials Characterization, Vol. 159, January 2020, 110021.

- [9] J.D. Robson, P.B. Prangnell “Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 352, n. 1–2, 15 July 2003, pp. 240-250.
- [10] Mehdi Rahimian, Sajjad Amirkhanlou, Paul Blake, Shouxun Ji “Nanoscale Zr-containing precipitates; a solution for significant improvement of high-temperature strength in Al-Si-Cu-Mg alloys”, *Materials Science and Engineering A*, Vol.721, 4 April 2018, pp. 328-338.
- [11] JmatPro – Pratical software for materials properties - <https://www.sentessoftware.co.uk/jmatpro> - 6 Aprile 2020.
- [12] Wikipedia – CALPHAD - <https://en.wikipedia.org/wiki/CALPHAD> - 12 Maggio 2020.
- [13] Sicurauto.it - https://www.sicurauto.it/ricambi-e-accessori/tecnica-e-manutenzione/come-e-fatto-il-basamento/?refresh_ce-cp – 14 Maggio 2020.
- [14] C. Phongphisutthinan, H. Tezuka, E. Kobayashi and T. Sato “Effects of β -Mg₂Si Precipitates on Semi-Solid Microstructures of Wrought Al-Mg-Si Based Alloys Produced by Deformation-Semi-Solid-Forming Process”. *Materials Transaction*, Vol.54, No 4 (2013) pp.609 to 617
- [15] Zhongping Que, Yun Wang, Zhongyun Fan “Heterogeneous Nucleation of Eutectic Structure in Al-Mg-Si Alloys”. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*. Published online:30 March 2020
- [16] Soo Woo, Duck Hee Lee “The Effect of Mn on the Mechanical Behavior of Al Alloys”. *METALS AND MATERIALS*, Vol. 6, No. 1 (2000), pp 13-16
- [17] Viktoriya Boyko “Characterization of the structure and precipitation process in Al-Mg-Si and Al-Mg-Ge casting alloys”, Berlin 19 August 2014.
- [18] Keith E. Knipling, David C. Dunand, David N. Seidman “Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C”, *Acta Materialia*, Vol. 56, n. 6, April 2008, pp. 1182-1195.
- [19] Keith E. Knipling, David C. Dunand, David N. Seidman “Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C”, *Acta Materialia*, Vol. 56, n. 1, January 2008, pp. 114-127.

[20] Thermo-Calc Software – Thermodynamic Database - TTAL8: ThermoTech Al-based Alloys Database - <https://www.thermocalc.com/> - 1 Aprile 2020.

[21] DANG Jing-zhi, HUANG Yu-feng, CHENG Jun “Effect of Sc and Zr on microstructures and mechanical properties of as-cast Al-Mg-Si-Mn alloys”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol.19, n. 3, June 2009, pp. 540-544.

[22] Guangyu Liu, Paul Blake, Shouxun Ji “Effect of Zr on the high cycle fatigue and mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg alloys at elevated temperatures”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 809, 15 November 2019, 151795.

[23] Rub Nawaz Shahid and Sergio Scudino “Microstructure and Mechanical Behavior of Al-Mg Composites Synthesized by Reactive Sintering”. Published: 25 September 2018, pp 1-14.