

# Università degli studi di Padova

## Scuola di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica e Meccatronica

**Tesi di laurea triennale**

*Resistenza all'usura di materiali compositi in lega di alluminio realizzati attraverso metallurgia delle polveri*

*Wear resistance of aluminum composites prepared via powder metallurgy route*

Relatore: Biasetto Lisa

Laureando: Beccaro Alessandro

Anno Accademico 2015-2016



# Sommario

## Capitolo 1: Introduzione

Materiali compositi .....	5
Classificazione materiali compositi .....	6
Classificazione in base al tipo di rinforzo .....	6
Classificazione in base alla natura della matrice .....	7
Materiali compositi a matrice metallica .....	8
Vantaggi e svantaggi di rinforzi continui e discontinui .....	9
Matrici metalliche .....	10
Produzione di compositi a matrice metallica.....	10

## Capitolo 2: Parte sperimentale

Preparazione Campioni.....	13
Introduzione.....	13
Campioni di confronto .....	16
Preparazione dei campioni .....	18
Tecniche di analisi .....	19
Prova di usura .....	19
Analisi al microscopio ottico .....	23
Misura della traccia d'usura.....	23
Analisi metallografica.....	23
Analisi al SEM (microscopio elettronico a scansione).....	23

## Capitolo 3: Risultati

Misura rugosità .....	25
Prova di usura su campioni sinterizzati in <b>argon</b> con processo <b>umido</b> .....	26
Prova di usura su campioni sinterizzati in <b>azoto</b> con processo <b>umido</b> .....	30
Prova di usura su campioni sinterizzati in <b>argon</b> con processo a <b>secco</b> .....	32
Prova di usura su leghe di alluminio (campioni <b>non trattati termicamente</b> ) .....	33
Prova di usura su leghe di alluminio (campioni <b>trattati termicamente</b> ).....	35
Prova di usura su leghe di alluminio .....	37
(superficie anodizzata).....	37
Calcolo volume asportato .....	38
Conclusioni grafici .....	45
Conclusioni dopo il test tribologico .....	45

Metallografia campioni di confronto .....	46
Metallografia Campioni sinterizzati .....	48
Campione <i>Al12Si</i> 30% Mk Sinterizzato in azoto .....	48
Campione <i>Al12Si</i> 40% Mk Sinterizzato in azoto .....	48
Conclusioni dopo l'analisi all'ottico .....	49
Problema della mancata sinterizzazione .....	50
Analisi al S.E.M. e E.D.S. ....	51
Conclusioni finali .....	59

# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

### Materiali compositi

Sebbene il termine di compositi possa essere applicato a moltissime diverse combinazioni di materiali, una definizione di uso più comune fa riferimento a materiali costituiti da una matrice continua che lega e dà forma ad un sistema di rinforzo che conferisce resistenza e/o rigidità. Le proprietà ottenute risultano nel complesso superiori a quelle dei singoli costituenti. Combinando, infatti, un materiale con una certa proprietà (per esempio l'alluminio) con un altro di proprietà differenti (come l'allumina), è possibile ottenere un materiale, composto dai due, che ne esalti le caratteristiche migliori (la leggerezza dell'alluminio e la resistenza dell'allumina). I materiali compositi risultano particolarmente interessanti in quanto offrono caratteristiche che non possono essere contemporaneamente presenti nei materiali tradizionali come le leghe metalliche, i ceramici e i polimeri.

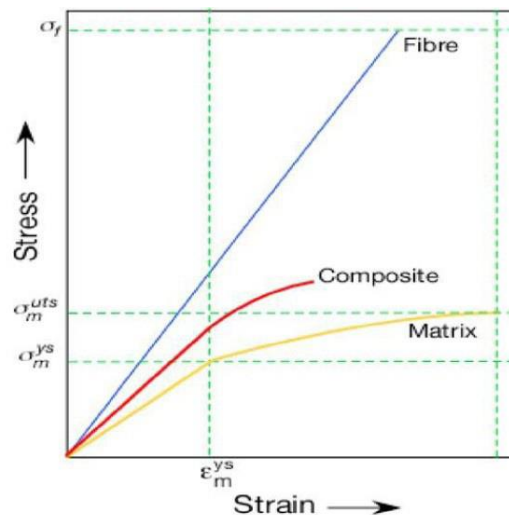


Figura 1 - curva resistenza materiale composito

Generalmente si possono distinguere quattro fasi in un materiale composito:

- fase **matrice**: si tratta del costituente continuo che lega insieme il rinforzo ad essa aggiunto, proteggendolo e assicurando il trasferimento del carico
- fase di **rinforzo** (o **carica**): si tratta del costituente di rinforzo che migliora le caratteristiche della matrice; e presente sotto forma di fibre lunghe, fibre corte e particelle;
- fase di **interfaccia**: è la zona di contatto tra il materiale di rinforzo e la matrice; non deve essere trascurata in quanto sede di particolari interazioni chimico-fisiche, attributi cruciali al fine del trasferimento di carico tra matrice e rinforzo.
- **porosità**: l'accoppiamento tra matrice e rinforzo, in quanto meccanico e soggetto a imperfezioni e quindi discontinuità e sede di concentrazioni dello sforzo.

Non si possono considerare i compositi solo in funzione della matrice e del rinforzo: le prestazioni ottenibili possono variare moltissimo al variare delle relazioni interfacciali e della porosità.

## Classificazione materiali compositi

Tra le molteplici classificazioni dei materiali compositi verranno riportate le più comuni presenti in letteratura per le quali il composito è caratterizzato in funzione di:

- **Meccanismo di resistenza**, intimamente legato alla forma e all'orientamento del rinforzo. Si possono così distinguere i “compositi rinforzati con fibre” perciò con un rinforzo continuo e i “compositi rinforzati con particelle” perciò un rinforzo discontinuo.
- **Tipo di matrice**, si differenzieranno i compositi plastici, ceramici e metallici in base alla natura della matrice indipendentemente dai componenti di resistenza

## Classificazione in base al tipo di rinforzo

I rinforzi vengono classificati nelle seguenti categorie (figura 2):

- **rinforzo discontinuo**: la matrice viene arricchita dalla presenza di particelle (alcuni esempi possono essere il carburo di silicio o l'allumina), lamelle, o fibre corte (ad esempio di allumina o ossido di silicio)
- **rinforzo continuo**: si tratta di veri e propri filamenti, singoli o multipli, che vengono inseriti all'interno della matrice duttile. Anche in questo caso è possibile utilizzare ad esempio carburo di silicio, boro, allumina, oppure carbonio. Nel caso in cui il rinforzo sia continuo, è però necessario che la tecnologia produttiva consenta di ottenere un componente ormai prossimo alla sua forma definitiva, ulteriori cicli di lavorazione potrebbero alterare la continuità della fibra.

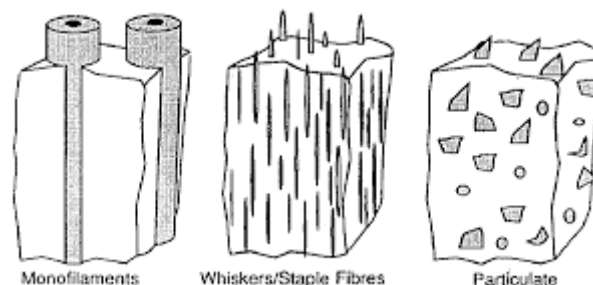


Figura 2 - esempio tipi rinforzo materiale composito

Nel caso del rinforzo discontinuo, vi sono tuttavia diverse problematiche da tenere in considerazione: innanzitutto, spesso il metallo fuso non riesce ad inglobare efficacemente la fase di rinforzo, a causa della sua scarsa bagnabilità. Inoltre, elementi quali alluminio e magnesio sono particolarmente reattivi, specialmente allo stato fuso. È quindi importante evitare che si sviluppino reazioni chimiche indesiderate all'interfaccia tra matrice e rinforzo, per impedire che i prodotti di reazione vadano a degradare le proprietà meccaniche del composito. Anche nel caso dei compositi con rinforzo continuo è presente il problema della reattività: ad esempio, nel caso delle fibre in carburo di silicio o carbonio, è bene evitare la formazione di carburi interfacciali, estremamente dannosi per le proprietà resistenziali del composito. Ad esempio, nel caso del composito SiC-Al, la reattività della matrice nei confronti del rinforzo può essere mitigata tramite l'aggiunta di silicio, in particolare nella regione di interfaccia tra matrice e rinforzo; in alternativa è possibile rivestire la fibra con il nickel.

## *Classificazione in base alla natura della matrice*

Una prima suddivisione delle matrici può essere fatta tra le matrici organiche (o polimeriche) e non organiche.

Le matrici organiche sono senza dubbio le più note e diffuse sia per le loro modalità di applicazione alla portata anche di coloro che non dispongono di tecnologie sofisticate, che dei costi in continua diminuzione. Le organiche a loro volta si possono suddividere in termoindurenti, termoplastiche e bio-matrici; mentre le non organiche in metalliche, ceramiche e vetrose.

### **Matrici termoindurenti**

Le matrici termoindurenti sono le più diffuse. La caratteristica principale delle termoindurenti deriva dalla formazione a livello molecolare di un reticolo tridimensionale tenuto insieme da forti legami covalenti già dopo la prima fusione, i quali rendono irreversibile il processo. Le principali matrici termoindurenti utilizzate sono:

- le resine epossidiche (per  $T < 250^{\circ}\text{C}$ ) le quali hanno un'ottima adesione alle fibre, stabilità termica, buona resistenza chimica, basso ritiro (quindi basse tensioni residue);
- le resine poliestere che trovano un'ottima applicazione in unione alle fibre di vetro (vetroresina). Sono caratterizzate da un basso costo, da un breve tempo di polimerizzazione e da buone caratteristiche meccaniche. Trovano applicazioni in campo ferroviario, marino, chimico ed elettrico;
- infine le resine fenoliche, con proprietà del tutto simili a quelle epossidiche ma una temperatura di utilizzo maggiore ( $T > 250^{\circ}\text{C}$ ) e vengono dunque utilizzate dove si richiede una certa resistenza al fuoco. In generale, le matrici termoindurenti sono fragili e non risultano avere una deformabilità apprezzabile

### **Matrici Termoplastiche**

Le matrici termoplastiche non presentano il fenomeno di reticolazione e possono dunque essere rifusi e riformati: esse derivano infatti da polimeri lineari o poco ramificati.

I polimeri termoplastici si suddividono in:

- polimeri amorfi, cioè privi di un ordine a lungo raggio;
- polimeri semicristallini, ossia polimeri in cui alcune molecole, durante la fase di sintesi, riescono disporsi in modo ordinato, formando delle regioni cristalline conservando comunque un certo grado di amorfismo. Le matrici di questo tipo hanno un forte contenimento del fenomeno di creep.

Per le matrici termoplastiche la deformazione massima è molto elevata e il comportamento generale è elastoplastico. Esse sono utilizzate a temperature inferiori rispetto alle termoindurenti. Le principali matrici termoplastiche sono le polipropilene (PP), le poliammidiche (es. Nylon 6,6), le policarbonatiche, le polieter-eter-chetoniche (PEEK) e il copolimero ABS (acrilonitrile, butadiene, stirene).

### **Matrici Metalliche**

I compositi a matrice metallica, o MMC ("metal matrix composites") sono stati sviluppati inizialmente per l'industria aerospaziale, ma hanno trovato fortuna anche nel campo automobilistico, per componenti motoristici.

I rinforzi fibrosi sono volti soprattutto ad aumentare la rigidità di leghe leggere come l'alluminio, il titanio e il magnesio. Il problema principale nell'utilizzo di rinforzi fibrosi risiede nella bagnabilità: spesso la matrice metallica non bagna completamente le fibre per cui si ha l'impossibilità a formare un composito. Per migliorare la bagnabilità, ad esempio di fibre di carbonio, bisogna che i

materiali metallici che formano la matrice, come il titanio, lo zirconio, il niobio, il tungsteno, ecc., concorrono alla formazione di carburi che, se in strati sottili, ne migliorano la bagnabilità ma possono danneggiare la superficie della fibra. Un altro problema consiste nella temperatura con cui arriva a bagnare la matrice. Se troppo elevata, infatti va a danneggiare le fibre stesse. Per questi motivi i costi di produzione dei compositi fibro-rinforzati sono molto elevati e trovano impiego solo nell'industria aerospaziale. Molto più economica è invece la realizzazione di rinforzi particolari utilizzati che infatti vengono utilizzati nelle componenti di motori automobilistici e nell'equipaggiamento sportivo. Compositi più raffinati, per esempio con filamenti monocristallini di SiC ("whiskers" lunghi da 50 a 200  $\mu\text{m}$  e larghi da 1 a 3  $\mu\text{m}$ ) vengono prodotti per sinterizzazione.

### **Matrici Ceramiche**

I compositi a matrice ceramica o CMC ("ceramic matrix composites") presentano legami atomici di tipo covalente o ionico parzialmente covalente che conferiscono al materiale un'alta refrattarietà ed inerzia chimica, un alto modulo elastico ed una notevole durezza (proprietà queste ultime che mantengono anche a temperature superiori ai 1000°C). Lo scopo è quello di creare compositi con questi tipi di matrice inserendo rinforzi che ne aumentino la tenacità a frattura, ossia di creare una forte dispersione di energia di frattura in fenomeni quali il debonding (distacco) e pull out (estrazione parziale) delle fibre dalla matrice una volta che si siano raggiunte le condizioni critiche per la parte fragile del materiale. Anche in questo caso si ha una difficoltà nella formazione: unico mezzo per densificare la matrice è il processo di sinterizzazione poiché la matrice non può essere portata allo stato fuso in quanto o si decompone prima o le sue temperature di fusione sono tanto alte da farla reagire con la fase tecnicizzante. Questo implica che si deve partire da delle polveri alle quali va aggiunta una seconda fase che molto spesso è costituita da particelle con dimensioni di diversi micron e con forme allungate.

## **Materiali compositi a matrice metallica**

Il crescente interesse volto alla riduzione dei consumi e delle emissioni inquinanti ha reso necessario lo sviluppo di materiali caratterizzati da elevata resistenza specifica. Tale obiettivo può essere raggiunto facendo ricorso alla filosofia produttiva dei materiali compositi, che consentono di riunire le proprietà dei loro costituenti. In particolare, le caratteristiche meccaniche dei materiali già correntemente impiegati in ambito industriale, quali ad esempio le leghe leggere, possono essere incrementate notevolmente attraverso l'introduzione nel metallo di una opportuna fase di rinforzo. Oltre all'incremento delle prestazioni in termini di resistenza e rigidità specifiche, indotto dal rinforzo solitamente ceramico, è possibile ottenere un materiale caratterizzato da migliori proprietà a caldo. A differenza di quanto avviene nei materiali trattati termicamente, come ad esempio le leghe A356/A357, in cui la fase di rinforzo precipitata torna in soluzione alle elevate temperature, nei MMC la fase di rinforzo è stabile entro un range di temperatura molto ampio. La forma in cui si presenta il rinforzo, la sua natura, ed in particolare le dimensioni, influenzano in modo cruciale le proprietà del composito.



## Vantaggi e svantaggi di rinforzi continui e discontinui

Le tecniche produttive che possono essere utilizzate per ottenere i materiali di cui si è parlato finora sono innumerevoli. Per quanto riguarda il caso dei materiali a rinforzo continuo, è possibile rivestire le fibre con la matrice metallica, e successivamente consolidare il tutto tramite *diffusion bonding* o HIP (*Hot Isostatic Pressing*), come mostrato in figura 3. In questo modo è possibile ottenere componenti caratterizzati da forme tubolari o piatte.

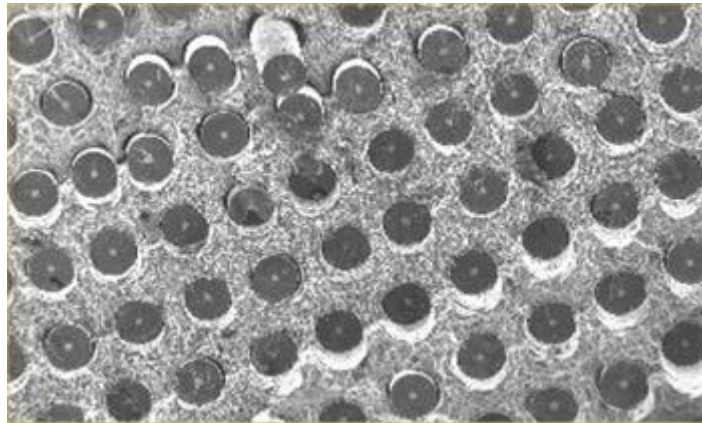


Figura 3 – Materiale composito a matrice metallica ottenuto per HIP

In alternativa, vi sono tecniche 3D che consentono di ottenere geometrie molto più complesse. Senza dubbio i compositi a fibra continua caratterizzati da matrice metallica possiedono un grande vantaggio rispetto quelli a matrice polimerica: hanno proprietà molto più elevate nella direzione trasversale (resistenza e rigidità), ed inoltre essendo caratterizzati da una matrice metallica, sono certamente più stabili dal punto di vista termico. Tuttavia, le tecnologie impiegate per la produzione di questi materiali sono molto complesse, costituite per lo più da innumerevoli step di processo, e vengono automatizzate con grandi difficoltà. Inoltre, il fatto che la fibra sia continua, rende di fatto limitato il range dimensionale e la quantità di forme ottenibili. Un ulteriore svantaggio è rappresentato dal fatto che spesso e volentieri le tradizionali tecniche di lavorazione meccanica non sono adatte a questo tipo di materiali. Di conseguenza, i costi molto elevati rendono questi particolari MMC inadatti per la maggior parte delle applicazioni “standard”; essi vengono impiegati solamente in alcuni campi specifici come l'ambito militare, in cui l'aspetto economico assume un ruolo di secondo rilievo. Questo aspetto negativo viene superato dai MMC a rinforzo discontinuo, meno costosi e relativamente più semplici da produrre: tradizionali tecnologie di colata e metallurgia delle polveri con opportuni accorgimenti e varianti sono spesso adatte per la loro produzione. Inoltre, anche le tecniche di lavorazione meccanica o deformazione tradizionali sono molto spesso utilizzate su questi compositi: alcuni esempi sono l'estrusione e la forgiatura. Sono presenti inoltre nuove metodologie progettate in modo specifico per ottenere compositi con caratteristiche peculiari. Di queste tecniche si parlerà nei capitoli successivi.

## *Matrici metalliche*

L'alluminio e il magnesio rivestono certamente una delle scelte più diffuse per quanto riguarda la matrice del composito. Tuttavia, è necessario a volte ricorrere ad altri materiali: è questo il caso in cui vi siano requisiti specifici particolarmente elevati per quanto riguarda le temperature di esercizio del componente. L'alluminio e il magnesio fondono a temperature prossime ai 660°C, pertanto per le applicazioni a caldo sono certamente da evitare. Molto più adeguato è il titanio, che fonde a 1667°C. Esso presenta una densità superiore rispetto a quella dell'alluminio (4500 rispetto 2700 kg/m<sup>3</sup> dell'alluminio). Inoltre, esso presenta un modulo elastico maggiore: 110GPa per il titanio, 70 GPa per l'alluminio. Si tratta di un materiale molto interessante dal punto di vista prestazionale, poiché presenta resistenza e rigidità specifiche elevatissime. La principale problematica nell'uso del titanio come matrice è la sua notevole reattività alle alte temperature: le interazioni con la fase di rinforzo sono infatti particolarmente difficili da evitare. Spesso è necessario ricorrere al rivestimento delle fibre o delle particelle di rinforzo: solitamente si utilizzano fibre in SiC oppure boro, che viene rivestito a sua volta da SiC o dal carburo B<sub>4</sub>C. Il carburo di silicio può anche essere efficacemente impiegato con una prevalenza di carbonio verso l'esterno della fibra. Inoltre, per evitare problemi legati alla reattività della matrice, spesso si cerca di minimizzare tempi e temperatura di lavoro. È possibile anche utilizzare elementi alliganti opportuni, che agiscano in modo tale da ridurre la reattività; alcuni esempi sono il vanadio ed il molibdeno. Realizzare un componente in titanio è particolarmente costoso, considerando poi che realizzare un composito comporta notevoli costi aggiuntivi, questi materiali sono di fatto ristretti a particolari applicazioni ingegneristiche, che ne possono giustificare i costi. Il magnesio, infine, è caratterizzato da una densità inferiore rispetto a quella dell'alluminio (circa il 35% in meno), e da prestazioni meccaniche ad esso paragonabili. Purtroppo però, presenta un comportamento poco soddisfacente nei confronti della corrosione.

## *Produzione di compositi a matrice metallica*

Le tecnologie di produzione sono numerose e sono basate sull'impiego del metallo di matrice sia allo stato solido che semisolido, fuso o in polvere. Gli obiettivi da conseguire in sede di processo operativo sono: la distribuzione del rinforzo come da progetto (ovvero dare direzionalità o omogeneità al rinforzo), incorporare il rinforzo o indurre la creazione nella matrice, formare un'interfaccia stabile e continua tra matrice e rinforzo, evitare danneggiamenti meccanici e degradazioni chimiche, consentire la riproducibilità del materiale ottenuto e, infine, minimizzare i costi di produzione. Le tecnologie di produzione che destano maggior interesse sono senza dubbio quelle che consentono di arrivare al prodotto finito, eliminando del tutto, o comunque riducendo notevolmente, le costose lavorazioni secondarie agli utensili ("net shape"). Per quanto riguarda i MMC possiamo individuare a grandi linee quattro categorie di produzione: allo stato solido, allo stato liquido, per deposizione e in situ.

Nel caso della tesi è stato usato un processo di produzione allo stato solido:

### Processi allo stato solido

La matrice metallica viene impiegata in forma di polveri o fogli sottili in modo da avere una elevata superficie, e quindi energia, di interfaccia solido-gas. L'applicazione di pressione e temperatura determina la deformazione della matrice, l'aumento dell'area di contatto tra i componenti solidi e consente il consolidamento della matrice a seguito della riduzione dell'energia libera del sistema nel passaggio da un'interfaccia solido-gas a solido-solido. Il processo è possibile a seguito di diffusione in fase solida. Quando sono utilizzati fogli sottili si parla di diffusion bonding; quando sono utilizzate particelle fini si parla di metallurgia delle polveri.

### Metallurgia delle polveri (PM)

La miscelazione meccanica di polveri metalliche e rinforzi ceramici discontinui è stata la prima tecnologia produttiva che ha permesso di ottenere una distribuzione uniforme dei rinforzi all'interno della matrice metallica e rappresenta ancor oggi una tecnologia produttiva industrialmente valida. Questo metodo comporta numerosi vantaggi dal punto di vista tecnico legati al fatto che le fasi ceramiche non vengono a contatto con il metallo liquido, evitando così il rischio di reazioni chimiche indesiderate. In questo modo è possibile ottenere una vasta gamma di materiali, scegliendo gli opportuni abbinamenti tra i diversi tipi di rinforzo e e i diversi tipi di leghe (possono essere utilizzati come matrici Cu, Ni, Al, Co, Ti, Mo e acciai e come rinforzi SiC, Ni, Ti, Mo, B, B<sub>4</sub>C, TiC, TiB<sub>2</sub> e grafite). Un altro vantaggio è la possibilità di ottenere una frazione volumetrica della fase ceramica molto elevata, fino al 40%. Una proprietà della metallurgia delle polveri è quella di produrre una matrice metallica caratterizzata da un'ottima omogeneità fisica. Questi fattori si traducono nelle elevate proprietà meccaniche dei prodotti finiti, a fronte dei quali si pone la complessità della sequenza di operazioni richieste, che possono essere schematizzate:



Figura 4 - Processo generico metallurgia polveri



# CAPITOLO 2

## PARTE SPERIMENTALE

L'obiettivo principale della tesi consiste nella misura della resistenza all'usura, dei campioni di materiale composito a matrice di alluminio e rinforzo ceramico (MMCs, Metal Matrix Composites) prodotti presso i laboratori del DTG.

La resistenza ad usura dei campioni verrà correlata alla percentuale di ceramico all'interno della matrice metallica e sarà confrontata con leghe di alluminio standard e anodizzate.

## Preparazione Campioni

### Introduzione

I campioni sono composti da una matrice metallica a base di alluminio (lega Al<sub>12</sub>Si) e da una fase ceramica. La matrice metallica è data da polveri del metallo, mentre la fase ceramica deriva dai residui di decomposizione di un polimero siliconico opportunamente miscelato con le polveri metalliche e dalla eventuale reazione di tali residui con il metallo.

La tecnologia utilizzata è quella legata alla metallurgia delle polveri.

Si è scelta la lega di alluminio come matrice per le elevate applicazioni che ha in campo automobilistico, aeronautico e civile e per le proprietà meccaniche specifiche che aumentano se unite ad un ceramico.

Per la parte polimerica-ceramica si è assunto un silicone detto polidimetilsilossano (MK). Questi polimeri decompongono all'aumentare della temperatura e se trattati in atmosfera controllata di Azoto o Argon danno origine per  $T > 1000^\circ\text{C}$  ad una fase vetrosa amorfa a base di silicio ossigeno e carbonio (SiOC) con un eccesso di carbonio. Questo potrebbe avere degli effetti nella eventuale formazione di carburi derivanti dalla reazione con la matrice metallica e quindi conseguenze sulle proprietà del materiale.

Lo schema con il quale si può riassumere la preparazione dei campioni è il seguente (figura 5)

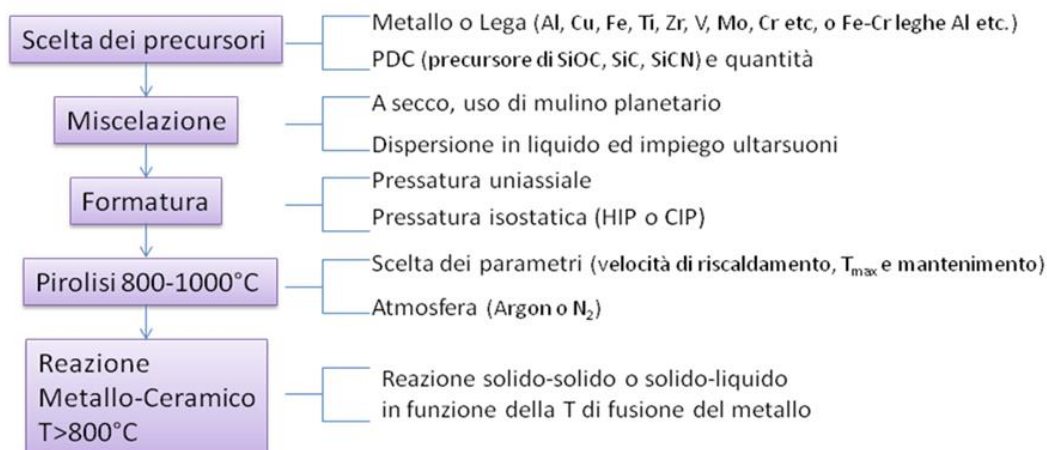


Figura 5 – Schema generale processo sinterizzazione

Lo schema che si è seguito per la produzione dei campioni può essere diviso in due processi: il processo a secco e il processo in umido cioè in soluzione.

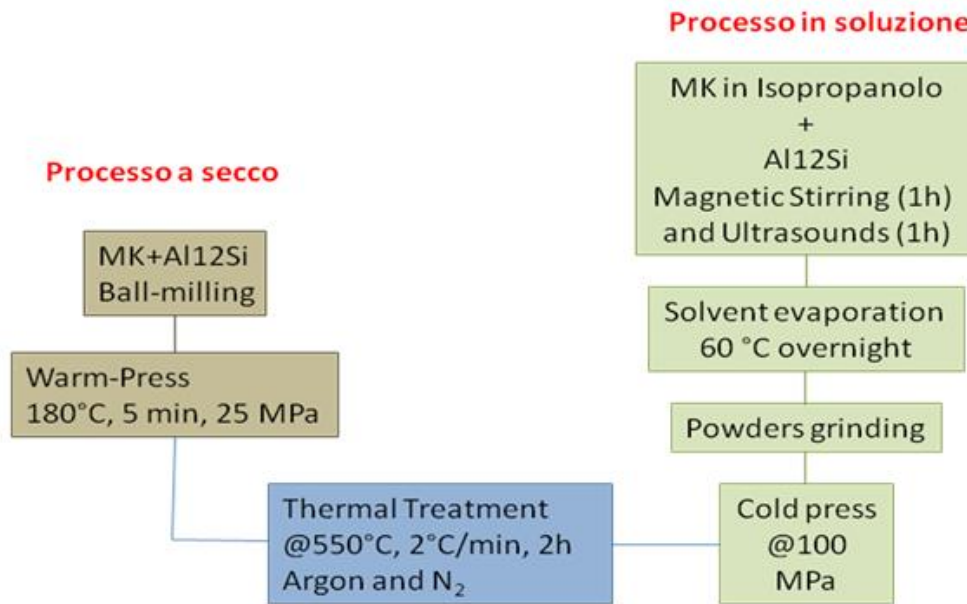


Figura 6 – Schemi rappresentati i processi di sinterizzazione usati

Come si può osservare in figura 6, il processo a secco prevede miscelazione con mulino planetario e conseguente pressatura a caldo. Il processo in soluzione, prevede invece la miscelazione del polimero sciolto in opportuno solvente (isopropanolo) con la polvere metallica, sonicazione ed evaporazione del solvente in stufa a 60°C. La miscela così ottenuta viene macinata e poi pressata a freddo.

La conclusione del processo consiste nel trattamento termico del materiale in atmosfera inerte (sia argon che azoto). Va osservato tuttavia che la T max di trattamento non può eccedere i 550 °C poiché la lega Al12Si presenta un eutettico bassofondente a 577 °C.

I campioni preparati sono stati realizzati a partire da polveri di Al12Si con dimensioni inferiori ai 45 µm. Polveri di metallo e di polimero sono state miscelate con diverse percentuali in volume del polimero rispetto al volume del metallo, secondo la tabella 1, dove i volumi sono stati calcolati a partire dalle densità delle polveri:

Campione	MK vol.%
Al12Si10MK	10
Al12Si20MK	20
Al12Si30MK	30
Al12Si40MK	40

Tabella 1 – Percentuali in volume di silicone Mk presente nei provini

I campioni analizzati sono stati prodotti in precedenza ed in parte già analizzati in termini di resistenza all'usura. In questo lavoro di tesi, i dati precedenti sono stati elaborati ed integrati con nuove analisi. In figura 7-8-9 sono illustrati i campioni studiati.



*Figura 7 – Campioni ottenuti in argon con processo in umido*



*Figura 8 – Campioni ottenuti in azoto con processo in umido*



*Figura 9 – Campioni ottenuti in argon con processo a secco*

## Campioni di confronto

I campioni di confronto (figura 10) sono stati ricavati da una lastra di alluminio ottenuta per colata. I campioni di confronto sono stati scelti per similitudini morfologiche e di composizione con la polvere di alluminio usata per la matrice dei campioni. (tabella 2- 3)

La struttura superficiale dei campioni è stata alterata (grana fine) per effetto dei rapidi raffreddamenti derivanti dal contatto del metallo liquido con la superficie fredda dello stampo. Si sono analizzati due campioni per ciascuna lega; in una tipologia di campioni è stata mantenuta la parte superficiale, nell'altra è stata rimossa al fine di testare ad usura il cuore, caratterizzato da una morfologia e grana più grossolana. È stato inoltre eseguito un trattamento termico su altri campioni delle stesse leghe sopra descritte (sempre interessandosi di analizzare la superficie e il cuore) con lo scopo di sferoidizzare il silicio e per rendere i campioni più simili alla morfologia dell'alluminio usato per creare la matrice dei campioni.

Si è prelevato, inoltre, un campione con la superficie anodizzata con lo scopo di testare l'ossido di alluminio. (figura 10 in basso).



Figura 10 – Campioni di lega Al 44400 T.T. (trattato termicamente) in alto a sinistra; campioni di lega Al 44300 TT in alto a destra; campioni di lega Al 44400 in centro a sinistra; campioni di lega Al 44300 in centro a destra; campione di Al anodizzato in basso a sinistra

LEGA	ELEMENTI													
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Impurezze singole	Impurezze globali	
44400 Al Si 9	min	9,5												
	max	10,6	0,4	0,02	0,4	0,05	-	0,05	0,10	0,05	0,05	0,10	0,05	0,15

Tabella 2 – Percentuale elementi in lega Al 44400



Le leghe Al 44400 (tabella 2) sono leghe per pressocolata caratterizzate da ottime caratteristiche di colabilità ed elevato allungamento. In generale vengono usate per getti pressofusi con lo scopo di creare componenti di carter e scatole di protezione e sono ampiamente impiegate nell'industria ottica, industria alimentare, corpi d'illuminazione, bordatura.

In generale hanno una lavorabilità meccanica e a caldo sufficiente, una buona resistenza alla corrosione e un'ottima colabilità. Hanno caratteristiche di lavorabilità all'utensile, lucidabilità, saldabilità e tenuta a pressione nella media

LEGA		ELEMENTI												
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Impurezze singole	Impurezze globali
44300 Al Si 12	min	10,5												
	max	13,5	1,00	0,10	0,4	-	-	-	0,15	-	-	0,15	0,05	0,25

Tabella 3 – Percentuale elementi in lega Al 44300

Le leghe al 44300 (tabella 3) sono impiegate per la produzione di getti con forme complesse in pressocolata con buone caratteristiche meccaniche unite ad una buona resistenza alla corrosione.

Questa lega si propone come tra le più classiche Alluminio-Silicio eutettica adatta al processo della colata sotto pressione, con caratteristiche di purezza relativamente importanti e quindi è fondamentale che i mezzi fusori e gli attrezzi usati a contatto con il metallo liquido siano convenientemente puliti. Attenzione alla qualità e quantità (non oltre il 50% della carica) delle materozze riciclate, oltre a ciò la lega non presenta particolari criticità legate alla composizione chimica.

Ha caratteristiche di resistenza a caldo, lavorabilità all'utensile, lucidabilità, tenuta a pressione e saldabilità nella media. Dispone di una buona resistenza alla corrosione ma una bassa resistenza alla cricatura da ritiro.

Il trattamento termico eseguito sui campioni delle due leghe, con lo scopo precedentemente descritto, si basa sul seguente ciclo termico (figura 11).

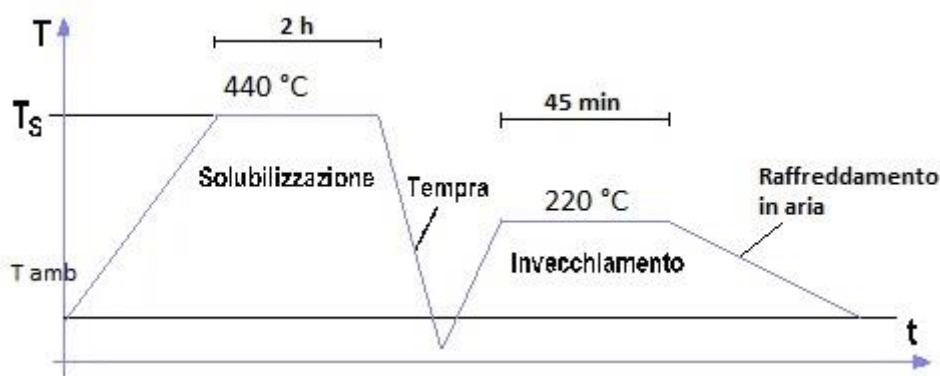


Figura 11 - Trattamento termico eseguito

Perciò il trattamento consiste nello scaldare il forno fino a 440 °C, inserire i campioni e mantenerli per 2 ore. Eseguire una tempra per bloccare le diffusioni avvenute durante la solubilizzazione e poi invecchiarli per 45 min a 220° C con lo scopo di invecchiare la lega e sferoidizzare il silicio.

## *Preparazione dei campioni*

I campioni che presentavano problematiche strutturali quali cricche e irregolarità superficiali sono stati inglobati con lo scopo di eseguire la prova di usura

I campioni di confronto sono stati tutti inglobati per poter essere bloccati e messi in piano sul tribotester. Per poter essere testati a cuore sono stati spianati con le carte come descritto precedentemente. Sono stati lavorati alle carte per i seguenti motivi

- Per problematiche riscontratesi durante l'inglobatura a caldo che generava uno strato di resina sulla parte che doveva essere testata
- Per eliminare delle irregolarità superficiali che non consentivano al campione di essere in piano durante la prova di usura.

Dopo le prove di usura e dopo aver misurato le tracce di usura con l'ausilio del microscopio ottico si sono disinglobati alcuni campioni e sono state eseguite una serie di lavorazioni alle carte e ai panni con lo scopo di lucidare i campioni per i seguenti scopi:

- I campioni di confronto sono stati estratti e lucidati per poter osservare la struttura interna prima e dopo il trattamento sia sulla superficie che a cuore
- I 2 campioni sinterizzati sono stati inglobati ed analizzati al microscopio ottico per verificare il grado di sinterizzazione.

I campioni osservati sono:

- 44400
- 44400 TT
- 44300
- 44300 TT
- Al12Si40Mk
- Al12Si30Mk

# Tecniche di analisi

La caratterizzazione dei campioni consiste nel testare ad usura ogni provino secondo la prova di tribologia pin on disc, per poi analizzare le tracce di usura al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione. Si analizza inoltre la morfologia del composito e lo stato di aggregazione. I dati ottenuti saranno poi confrontati con dei campioni preparati appositamente di lega di alluminio con caratteristiche morfologiche e meccaniche simili ai campioni in analisi, ma ottenuti con un processo di fonderia.

## Prova di usura

Un tribometro, o tribotester è uno strumento che misura quantità tribologiche, come coefficiente di attrito, la forza di attrito, usura e il volume asportato, tra due superfici a contatto.

Le prove eseguibili possono essere molte e con molti scopi e sono generalmente molto specifiche e atte a riprodurre al meglio la situazione reale di usura. Tra le più importanti ci sono:

- Four ball
- Pin on disc
- Block on ring
- Bouncing ball
- Fretting test machine
- Twin disc

Nel caso specifico il test di usura è stato eseguito con un tribotester Pin on disc schematizzato in figura 12.

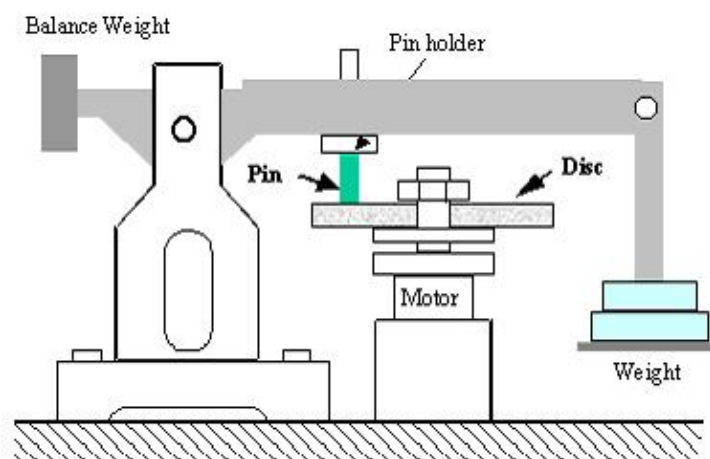


Figura 12 – Schema semplificato tribotester pin on disc

I parametri di prova vengono impostati attraverso il software di gestione del tribotester e sono:

- R: raggio al quale eseguire la prova e corrisponde al raggio medio di contatto tra il pin e il disc rispetto al centro del disc. Questo parametro viene settato manualmente sul tribotester e verificato in contemporanea dal software mediante dei trasduttori di posizione e resterà costante per tutta la prova.
- Carico normale: è il carico esercitato dal pin sul disc ed è scelto applicando l'apposito peso calibrato sopra il pin.
- r: il raggio della sfera che eseguirà la prova di usura (pin) ed è costante una volta scelta la sfera da impiegare.
- Velocità lineare: è la velocità lineare che si vuole nel punto di contatto tra pin e disc durante la prova e rimarrà costante
- Condizioni di stop: sono i metri che si vuole vengano percorsi durante lo strisciamento; questi insieme alla velocità lineare decideranno di conseguenza la durata della prova
- Frequenza di acquisizione: è la frequenza con il quale vengono acquisiti i dati dai vari trasduttori e celle di carico.
- Temperatura alla quale la prova è eseguita
- Umidità alla quale la prova è eseguita

I parametri di esecuzione delle prove sono stati decisi dopo dei test preliminari che avevano lo scopo di verificare che il campione non si rompesse o usurasse fino a portarlo a rottura. I parametri scelti sono:

- R= 6- 11 mm
- r= 3mm
- V= 3 cm/s
- P= 1 N
- Stop Meter = 30 m
- $f = 1$  Hz
- T= 20°
- Umidità = 40%

La prova può essere riassunta nei seguenti passaggi

- Pulizia e sgrassaggio del campione da sottoporre all'usura per evitare eventuali lubrificazioni. Lo sgrassaggio deve avvenire con prodotti che evaporano e non lasciano film che possano alterare la prova.
- Asciugatura ed eliminazione eventuali tracce di solvente dal campione
- Fissaggio campione alla macchina e verificare la perpendicolarità rispetto al pin con uno scostamento massimo di  $\pm 1^\circ$
- Inserimento della sfera di allumina sgrassata e pulita nel supporto di appoggio (pin holder)
- Equilibratura dell'asta sulla quale è fissato il pin holder e aggiunta della massa calibrata.
- Avvio la prova per il check dei sistemi e attivare l'aria in pressione che eliminerà eventuali depositi di detriti
- Creazione del contatto tra pin e campione
- Avvio della misurazione
- Attendere la fine della prova
- Rimozione del campione dopo aver chiuso l'aria e alzato il pin
- Pulizia tribotester da eventuali detriti e polveri
- Ripetere con un altro campione.

**Le prove di usura sono state eseguite 4 volte per ciascun campione a raggio 6 e 11mm.**

La sfera viene premuta sul disco da una forza costante esercitata dal peso calibrato.

I parametri di prova vengono settati dal software collegato al tribotester.

Durante la prova il provino girerà e andrà ad usurarsi grazie alla pressione calibrata della sfera di allumina. L'usura della sfera di allumina è ovviamente trascurabile dato che essa è molto più dura.

Le misurazioni eseguite tramite delle celle di carico vengono elaborate dal software e riportate in un grafico come quello riportato in figura 13 (Coefficiente di attrito  $\mu$  / tempo)

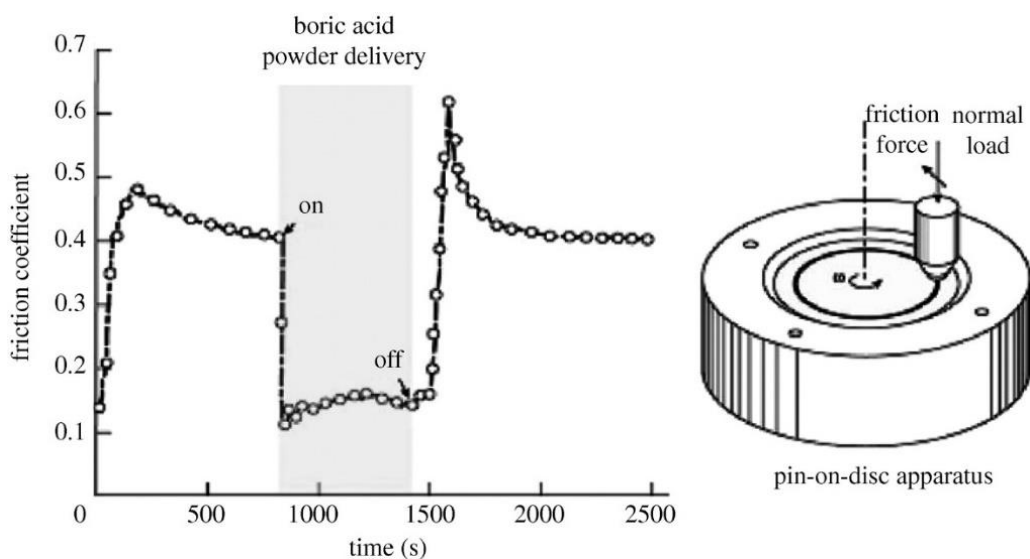
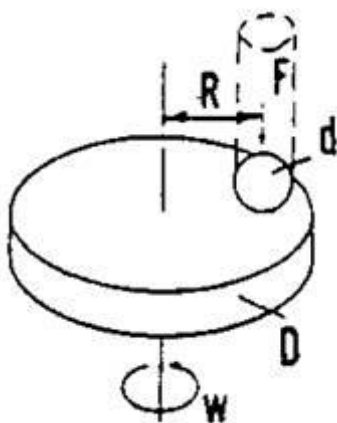


Figura 13 – Esempio di misurazione su prova di usura

Il miglior metodo per andare a misurare il volume asportato è quello di misurare la differenza in peso del campione pesandolo prima e dopo per poi ricavare il volume tramite la densità. Tuttavia molti campioni sono stati inglobati in resina per poter essere lavorati meglio perciò stimare la densità corretta sarebbe stato complesso anche perché dipende dallo stato di aggregazione del materiale e perciò si sarebbe avuta troppa variabilità.

Il volume asportato è stato calcolato con il metodo suggerito dalla norma ASTM G99-04 che consente di avere un valore approssimato in funzione della larghezza della traccia e altri parametri e perciò confrontabile tra tutti i campioni.

Il volume è calcolato come:



$$V = 2\pi R \left[ r^2 \arcsen\left(\frac{d}{2r}\right) - \frac{d}{4} \sqrt{4r^2 - d^2} \right]$$

Dove

- R è il raggio alla quale è stata eseguita la traccia di usura
- d è la larghezza della traccia
- r il raggio della sfera

Il raggio R è deciso e impostato prima della prova e il raggio r della sfera è costante dato che non si usura. Di conseguenza l'unica variabile che resta è d che viene misurata dopo il test.

Figura 14 – schema esecuzione prova e parametri

Il calcolo dell'errore della misura della traccia è stato fatto con il metodo semplificato della deviazione standard.

Per l'errore del volume si è usato il metodo della propagazione dell'errore che implica l'uso della relazione:

$$f(a + \Delta a) = f(a) + f'(a) \cdot \Delta a + o(a + \Delta a) \rightarrow \Delta y \approx f'(a) \cdot \Delta a$$

dove  $\Delta y$  è l'errore cercato.

Se si deriva la formula del calcolo del volume si ottiene

$$f'(V) = 2\pi R \left( \frac{d^2}{4\sqrt{4r^2 - d^2}} - \frac{1}{4} \sqrt{4r^2 - d^2} + \frac{r^2}{\sqrt{1 - \frac{d^2}{4r^2}}} \right)$$

Di conseguenza l'errore sarà calcolato con:

$$\Delta V = f'(V) \cdot \Delta d$$

# Analisi al microscopio ottico

Il microscopio ottico è un microscopio ottico a riflessione. Gli scopi principali del suo utilizzo sono:

- misurare le tracce di usura a seguito del test tribologico
- analizzare la struttura dei campioni di confronto
- analizzare la struttura dei campioni sinterizzati e il grado di sinterizzazione

## *Misura della traccia d'usura*

Una volta eseguita la prova d'usura su tutti i provini si misura la larghezza della traccia tramite il microscopio ottico:

- Messa a fuoco il provino
- Esportazione di un'immagine della zona interessata tramite il software di gestione del microscopio
- Misura delle tracce di usura tramite il software in modalità elabora, si prendono 6 misure per traccia.
- Ripetere con un altro campione

Una volta eseguite tutte le misurazioni necessarie, si andrà a calcolare il  $\Delta V$  con le relazioni precedentemente elencate.

## *Analisi metallografica*

L'analisi metallografica è stata eseguita per diversi motivi:

- Sui campioni di materiale sinterizzato si vuole controllare il grado di sinterizzazione delle polveri e la presenza di eventuali fasi formatesi durante il processo.
- Sui provini di confronto per vedere la microstruttura e verificare che sia coerente con quella dei campioni testati, dato che le composizioni chimiche sono diverse

Di conseguenza, per procedere all'analisi si seguono i seguenti step:

- Sezionamento del campione
- Inglobatura a con resina a T 150°C per 8 min
- Lucidatura su carta (grana 180 – 600 – 1200 – 2400)
- Lucidatura su panno (sospensione da  $6\mu m$ ,  $3\mu m$ )
- Lucidatura su panno con sospensione di Ossidi
- Analisi al microscopio ottico
- Ripetere con un altro provino

# Analisi al SEM (microscopio elettronico a scansione)

Gli scopi principali per il quale si utilizza il S.E.M. sono:

- Osservare in dettaglio la traccia di usura dei campioni sinterizzati e di confronto
- Analizzare la struttura superficiale del campione e l'eventuale ossido
- Identificare ulteriori fasi create nel processo di sinterizzazione

Ad accompagnare ogni analisi ci sarà una scansione all'eds che consente di ottenere la composizione chimica.





# CAPITOLO 3

## RISULTATI

Di seguito sono riportati e commentati tutti i risultati ottenuti dalle prove di usura, metallografie e confronti di volume asportato

### Misura rugosità

Prima di svolgere la prova di usura si sono misurare le rugosità superficiali.

Le rugosità sono state misurate con un rugosimetro pilotato via software che restituiva il profilo rilevato delle asperità superficiali. Dal grafico si estrae il parametro di rugosità Ra (figura 15).

Il valore di rugosità è un dato che dà un'idea delle creste presenti sul provino e perciò delle interazioni iniziali durante il processo di usura con il provino e la sfera di allumina.

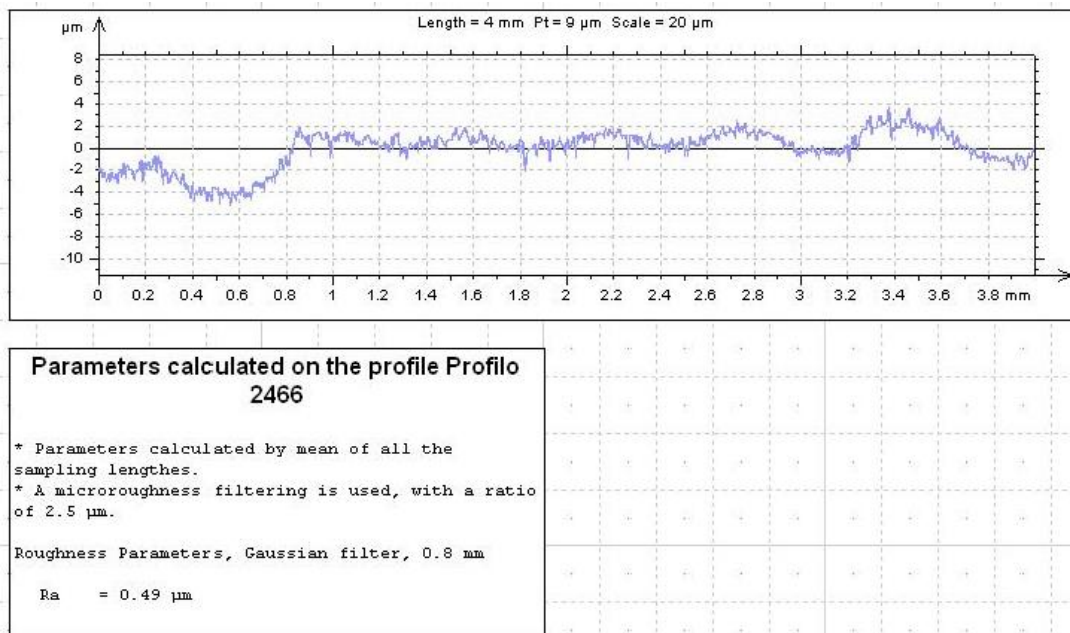


Figura 15 - esempio grafico rugosità

La rugosità è stata misurata su tutte e due le superfici e in direzioni diverse ortogonali tra di loro. I valori sono riportati nella tabella 4 in µm.

	1		2		3		4	
	vert	orizz	vert	orizz	vert	orizz	vert	orizz
10%Mk argon secco	0,36	0,495	0,531	0,442	0,508	0,472	0,48	0,501
40% MK argon secco	0,746	0,806	0,669	0,527	0,499	0,536	0,481	0,632
10% Mk argon	0,49	0,456	0,648	0,421	0,367	0,434	0,503	0,68
20% Mk argon	1,07	1,27	0,708	1,1	0,452	0,584	0,407	0,38
30% Mk argon	1,01	1,09	0,694	0,652	0,335	0,431	0,479	0,347
40% Mk argon	0,582	0,495	0,535	0,471	0,476	0,508	0,521	0,506
10% Mk azoto	0,603	0,49	0,433	0,4	0,339	0,326	0,335	0,325
20% Mk azoto	0,509	0,667	0,648	0,345	0,467	0,502	0,678	0,375
30% Mk azoto	0,336	0,339	0,418	0,477	0,492	0,49	0,547	0,548
40% Mk azoto	0,827	0,832	0,813	0,875	0,422	0,346	0,619	0,519

Tabella 4 – tabella misure rugosità superficiali campioni

# Prova di usura su campioni sinterizzati in argon con processo umido

Di seguito sono riportate le curve  $\mu/t$  per i campioni preparati con processo umido e sinterizzati in Argon.

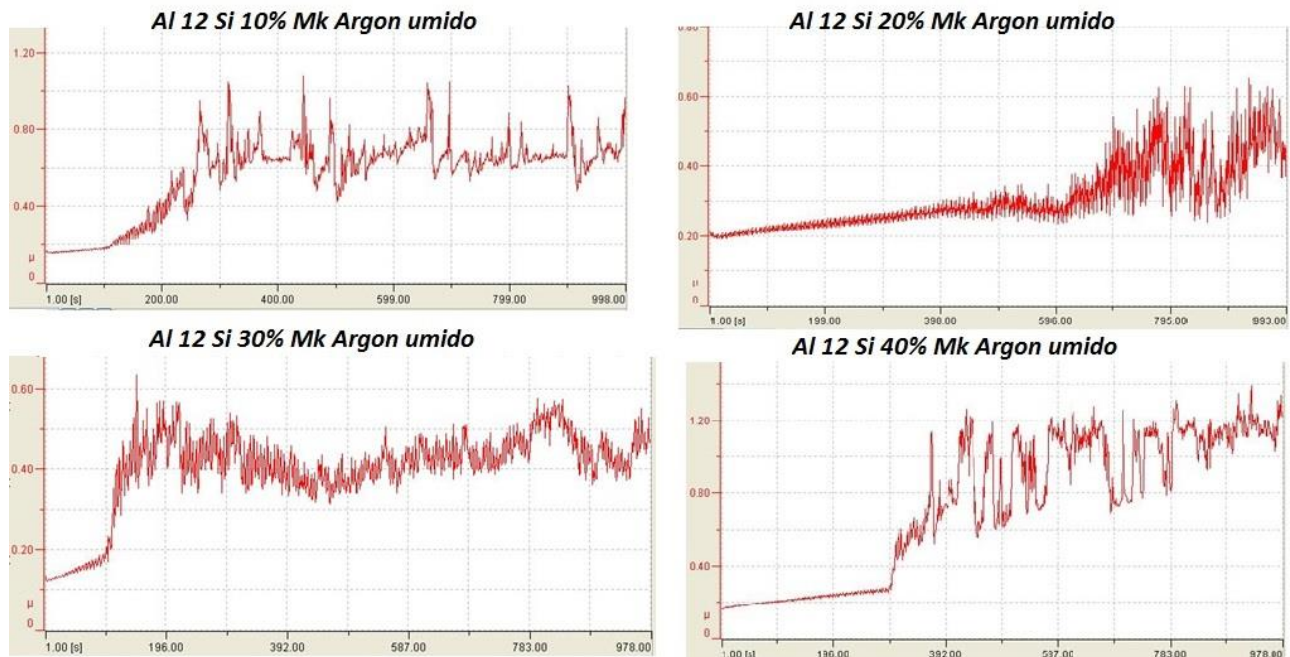


Figura 16 - grafici coefficiente d'attrito/ tempo provini  $Al_{12}Si$

Osservando e confrontando i grafici rappresentati in figura 16 si può notare che è presente un andamento comune: per i primi minuti di prova si ha un attrito basso (0,20) che incrementa linearmente nel tempo. Dopo una certa durata della prova si hanno delle brusche variazioni che portano ad aumentare il coefficiente di attrito che però poi tende a stabilizzarsi (pur osservando delle oscillazioni attorno al valore medio dovute a distacchi di materiale ceramico e polveri).

Si nota anche che nel grafico in basso a destra si ha un coefficiente misurato che supera l'unità.

Infine nel grafico in alto a destra si osserva come il coefficiente di attrito abbia una maggiore permanenza a valori bassi per poi tendere ad aumentare la sua dispersione e a oscillare attorno ad un valore di 0,4.

L'attrito basso nei primi minuti di prova può essere associato al naturale ossido protettivo che si forma al contatto dell'alluminio con l'ossigeno; l'ossido di alluminio (allumina  $Al_2O_3$ ) essendo un ceramico, permette di avere uno strato protettivo potenzialmente molto efficiente. Tuttavia esso si forma solo in corrispondenza delle polveri dell'alluminio a contatto con l'aria, perciò all'aumentare della percentuale di silicone diminuirà l'ossido formatesi in superficie. Inoltre la protezione è efficiente se il substrato sul quale è depositato l'ossido è denso in modo tale da offrire un'adeguata resistenza meccanica, questo può essere ottenuto con un alto grado di sinterizzazione delle polveri.

Osservando la figura 16

- il provino relativo al grafico 1 (in alto a sinistra) è stato passato su una carta per rimuovere dei depositi di resina derivanti dall'inglobatura e di conseguenza si è tolta anche una parte di ossido. Da questa prova si può testare principalmente il substrato di alluminio. Si ha un andamento che tende a stabilizzarsi attorno ad un valore di 0,65. Essendoci poco silicone (10 %) la risposta e l'usura del materiale dovrebbero essere molto simili a quelle di un provino di solo alluminio di conseguenza dalle prove sui campioni di riferimento ci si aspetta una risposta simile e un valore di attrito vicino.
- Nel grafico 2 (in alto a destra) si può notare un'ottima resistenza all'usura per la prima metà della prova. L'incremento lineare dell'attrito può essere associato al distacco di piccole porzioni di ossido e di ceramico in superficie. Per l'altra metà della prova si ha un'instabilità. Probabilmente la presenza del un 20% di silicone e un substrato caratterizzato da una sinterizzazione incompleta, possono portare a diminuire l'azione protettiva dell'ossido.
- Osservando perciò il grafico 3(in basso a sinistra) si può vedere che l'effetto protettivo ottimale dell'ossido è durato solo per i primi minuti della prova. Successivamente si ha un incremento del coefficiente di attrito che tende al valore di 0,45 come si era riscontrato alla fine del grafico 2. Questo è probabilmente dovuto proprio al fatto che la percentuale di silicone si è alzata dal 20 al 30 %.
- Nell'ultimo grafico (in basso a destra) si ha lo stesso comportamento riscontrato sopra per quanto riguarda la parte iniziale, tuttavia, l'aumento improvviso del coefficiente sino a superare l'unità, porta a pensare che si abbia un distacco di polveri elevato che falsa perciò i valori letti. Probabilmente la causa è il distacco di ceramico, presente per via dell'elevata percentuale di alluminio e di una probabile sinterizzazione incompleta, che verrà verificata più avanti con le metallografie. La traccia d'usura risulterà molto grande.

Andando a osservare le tracce di usura poste in figura 17 si può trovare conferma delle ipotesi citate sopra. (Si riportano i valori medi delle tracce misurate per il confronto).

- La traccia di usura del provino 1(in alto a sinistra) (0,768mm) è più grande rispetto a quella del provino 2(in alto a destra) (0,385 mm) e 3 (0,441 mm) (e questo proprio perché è stato rimosso parzialmente l'ossido e si è usurato principalmente il substrato. Nel caso dell'alluminio l'usura è caratterizzata da un elevato grado di deformazione plastica data la duttilità del materiale (evidenziato successivamente con i campioni di prova). In questa traccia si vede invece come sia prevalente il distacco di materiale e meno quello della deformazione. Come si è ipotizzato prima potrebbe essere il basso grado di sinterizzazione a creare questa tipologia di tracce dato che le particelle si staccano prima di deformarsi perché non collegate.
- La traccia di usura del provino 2 e 3(in basso a sinistra) sono molto simili (0,385 mm e 3 0,441 mm) e della stessa grandezza proprio per l'effetto benefico dell'ossido superficiale che ha protetto quasi totalmente il substrato dall'usura, tuttavia nel corso della prova l'attrito si è innalzato e di conseguenza l'usura è aumentata. Le cause sono da ricercarsi nella presenza elevata di silicone, quindi meno ossido e più ceramico che se si stacca diventa molto abrasivo, uno spessore di ossido piccolo e un substrato ipoteticamente non sinterizzato.
- Guardando la traccia del provino 4(in basso a destra) (1,7mm) si ha una notevole usura. In questo caso la causa principale può essere la sinterizzazione incompleta. L'elevata presenza di ceramico può portare ad avere un elevato numero di particelle fragili e abrasive che, venendo asportate, accelerano e aumentano l'usura.



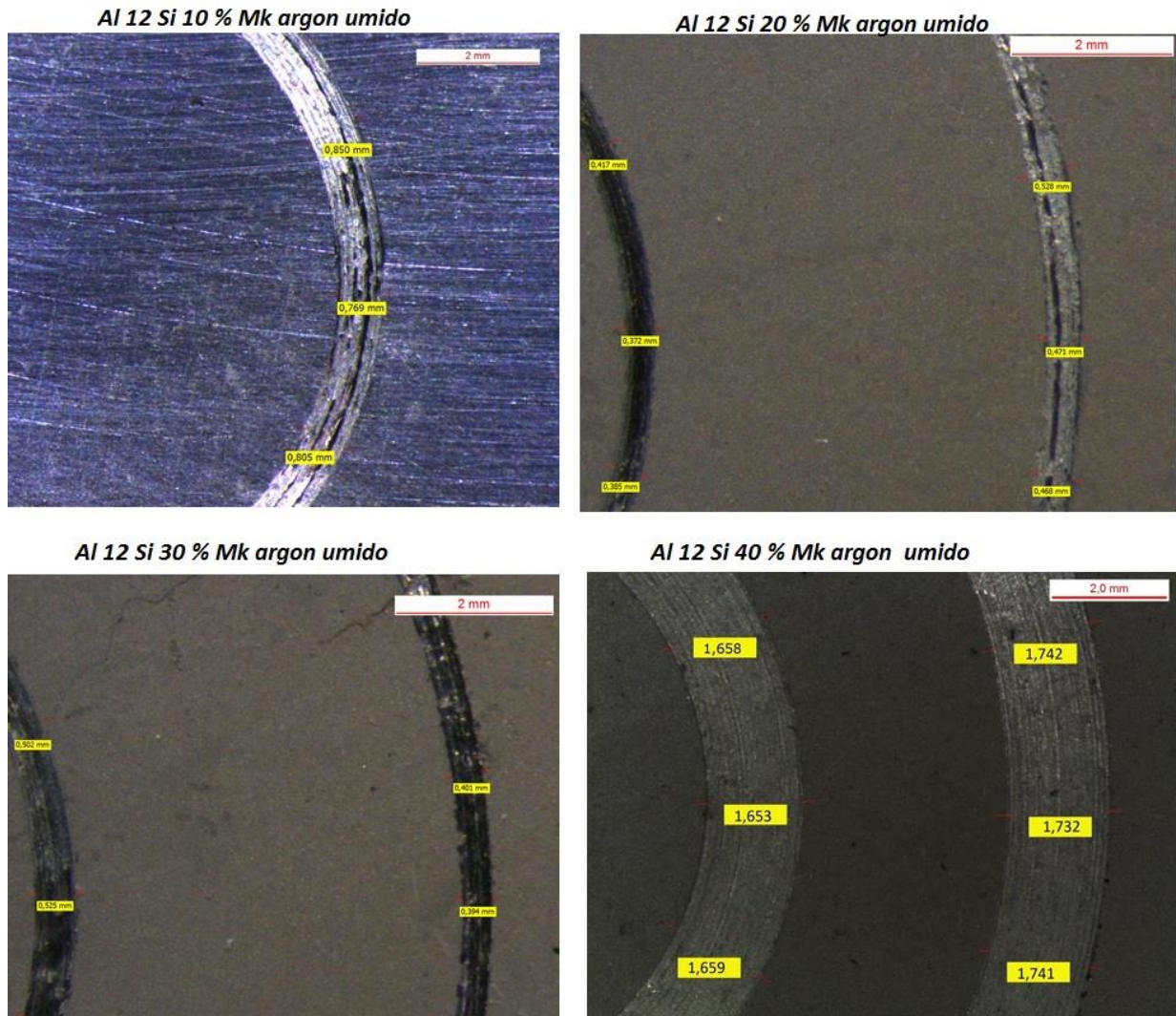


Figura 17 - tracce usura  $Al_{12}Si$  Mk argon umido

Dato l'effetto della presenza decisiva di uno strato di ossido si è deciso di vedere che differenza c'è tra una superficie ossidata e una non in termini di usura. Si è testato il provino Al 12 Si 20 % Mk argon umido andando a eliminare l'ossido sulla superficie con una passata sulle carte.

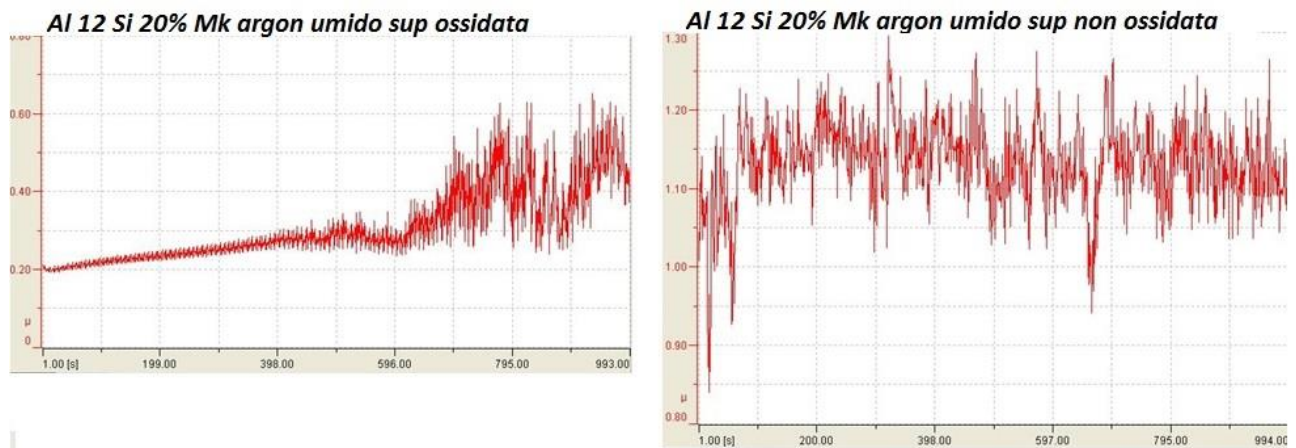
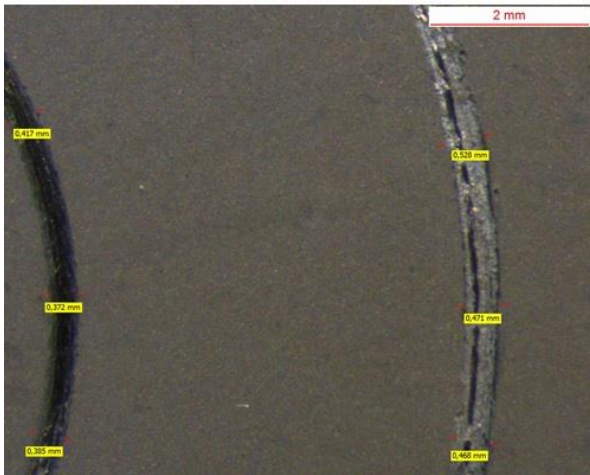
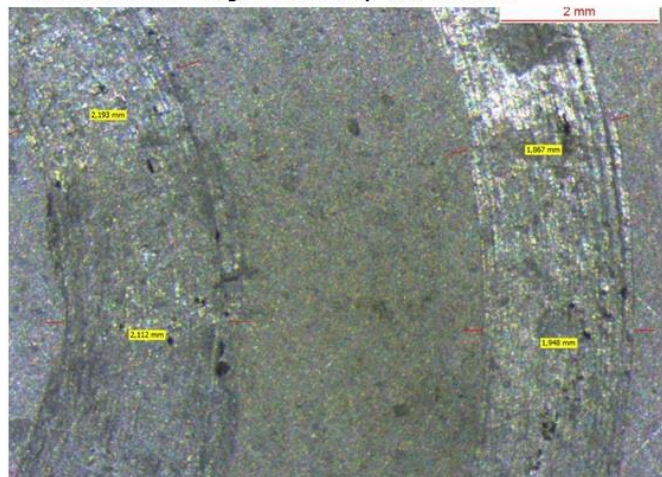


Figura 18 - confronto prove usura  $Al_{12}Si$  20% Mk argon umido

*Al 12 Si 20 % Mk argon umido sup ossidata*



*Al 12 Si 20 % Mk argon umido sup non ossidata*



*Figura 19 - confronto tracce usura Al<sub>12</sub>Si 20% Mk argon umido*

Come si può notare la differenza tra i grafici figura 18 è sostanziale: è presente una forte dispersione dei dati e inoltre il coefficiente d'attrito è maggiore di 1 nel grafico a destra. La causa di questo comportamento è da ricercarsi nel grado di sinterizzazione che molto probabilmente è molto basso come ipotizzato precedentemente. Come si vede dalla figura 19 è presente un'usura molto elevata della faccia non ossidata che conferma ancora il probabile basso grado di sinterizzazione. Un altro punto a favore di questa ipotesi è proprio la morfologia della traccia: si nota, anche a occhio nudo, un distacco di polveri di alluminio prima che esse deformino plasticamente perciò si torna ancora sul basso grado di sinterizzazione.

In questo caso non si sono eseguite metallografie dei campioni prodotti in argon perché si sono osservati quelli prodotti in azoto ma con il medesimo processo, perciò se il problema risiede nel processo si avranno gli stessi risultati anche con gli altri campioni. Inoltre per avere informazioni sulla sinterizzazione si è deciso di osservare alcuni campioni prelevati per processo al S.E.M.



# Prova di usura su campioni sinterizzati in azoto con processo umido

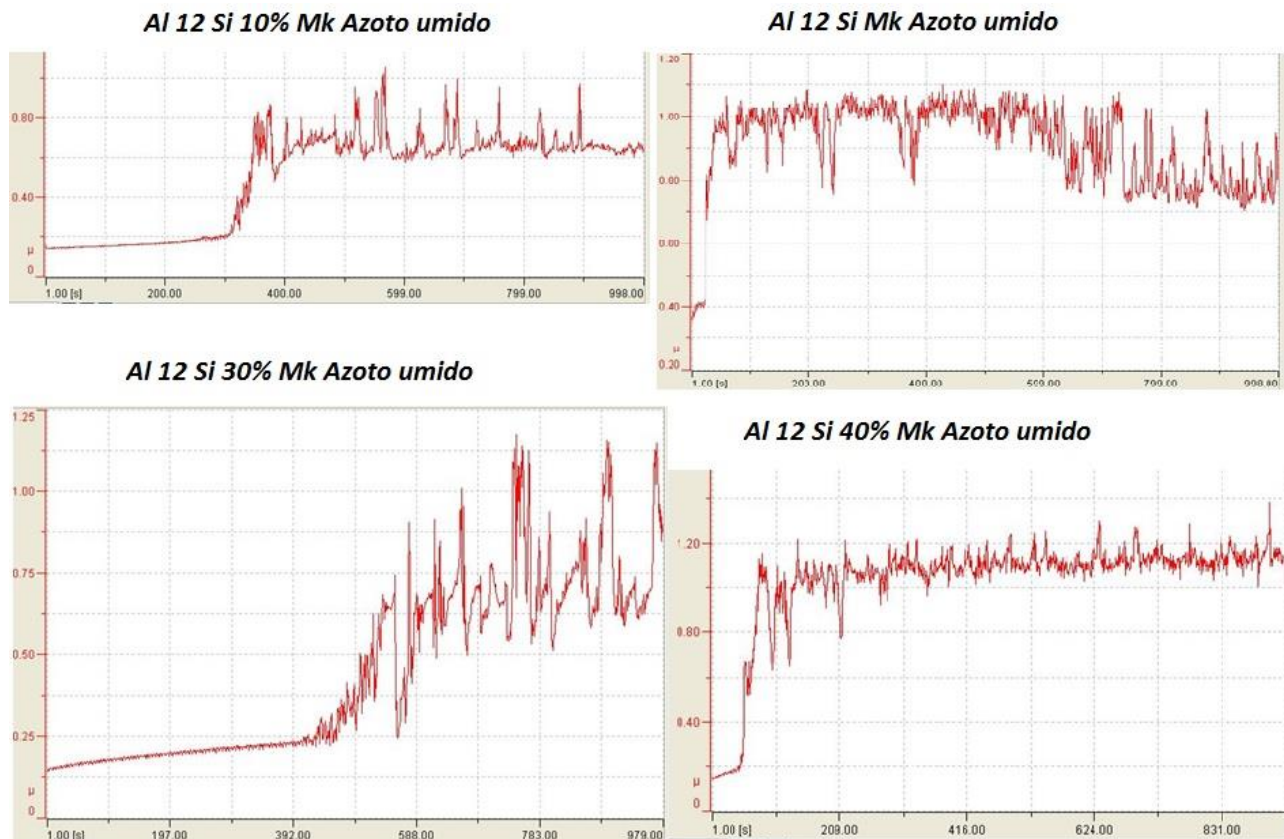


Figura 20 - grafici coefficiente d'attrito/ tempo provini  $Al_{12}Si$

Osservando i grafici (figura 20) si può dire che in generale l'andamento è simile a quello constatato con gli altri campioni: inizio a coefficiente basso che dopo dei minuti diventa instabile, aumenta e tende a stabilizzarsi attorno allo 0,65 (grafico 1 e 3).

Nella prova 2 e 4 si vede il coefficiente salire oltre l'unità.

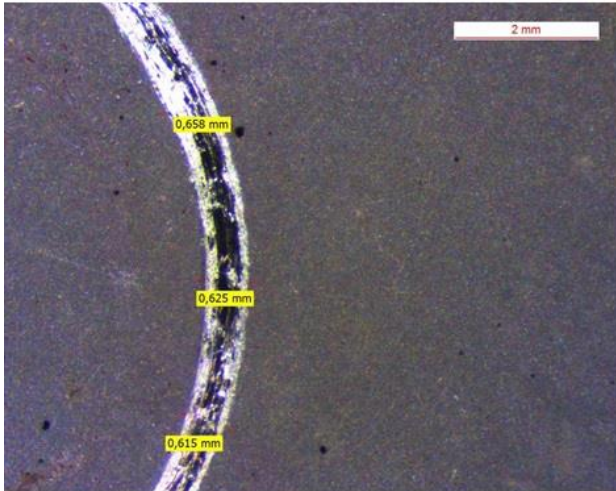
Una premessa importante: in questo caso tutti i campioni hanno mantenuto il loro ossido protettivo e non sono stati passati alle carte.

- Nel grafico 1 la traccia è contenuta (0,65 mm) e vediamo l'ossido proteggere il provino per un terzo della prova. Successivamente si passa al substrato che in questo caso ha risposto stabilizzandosi attorno a un coefficiente di attrito pari a 0,65. La traccia si è formata per disacco di materiale e deformazione plastica delle polveri. In questo caso la presenza limitata di silicone, quindi ceramico, ha permesso di avere meno particelle abrasive.
- Nel grafico 2 si vede come l'ossido in questo caso sia influente, resiste per i primi secondi della prova per poi cedere e permettere l'usura dello strato sottostante. Data la presenza di più silicone è ragionevole pensare che ci sia meno ossido rispetto al primo provino.
- Se si osserva il terzo grafico si può notare un andamento molto simile al primo ma con un effetto protettivo maggiore dell'ossido: in questo caso però le tracce di usura sono di grandezze diverse (figura immagine 3), cosa che fino ad ora non era mai successa. Di conseguenza si è portati a pensare che qualcosa nella preparazione del campione ha generato una disomogeneità nella distribuzione delle polveri e silicone che si sono

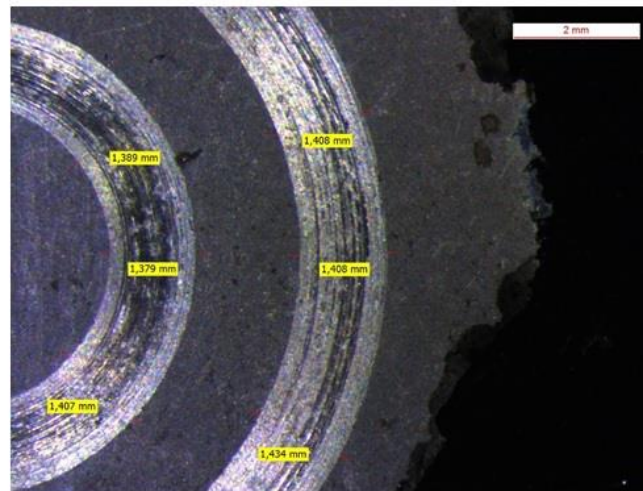
addensati maggiormente verso il centro (provocando una traccia di usura più piccola). Si può ipotizzare una miscelazione disomogenea del silicone e delle polveri.

- In fine l'ultimo campione ha un'usura molto elevata dovuta sempre alla presenza elevata di silicone.

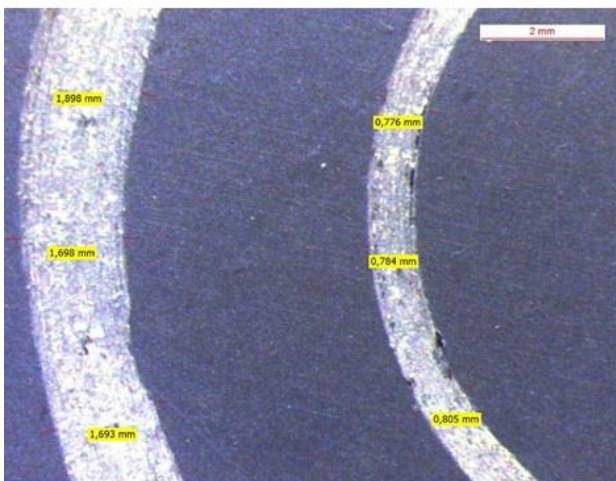
*Al 12 Si 10 % Mk azoto umido*



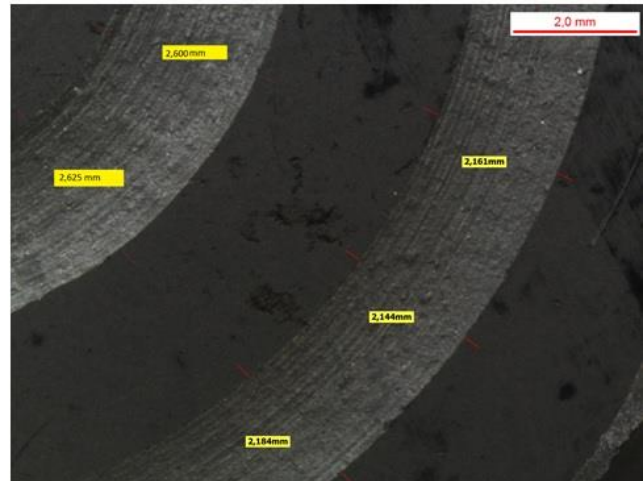
*Al 12 Si 20 % Mk azoto umido*



*Al 12 Si 30 % Mk azoto umido*



*Al 12 Si 40 % Mk azoto umido*



*Figura 21 - tracce usura Al<sub>12</sub>Si azoto umido*

Confrontando le due campionature prodotte con lo stesso processo ma in atmosfere differenti si può affermare che:

- Per come si sono comportati i campioni prodotti in azoto si nota che l'ossido protettivo creatosi con questo processo sia meno efficace dell'ossido prodotto con il processo in argon. Le basi per questa affermazione derivano dal fatto che pur avendo le stesse percentuali di silicone e di polveri e supponendo che la sinterizzazione possa essere incompleta, si ha che, se confrontati i campioni 2 e 3 sinterizzati in argon con gli stessi campioni sinterizzati in azoto, la resistenza ad usura dell'ossido sia molto più elevata e protegge sino alla fine della prova i campioni in argon mentre lascia esposti i campioni in azoto a metà della prova o addirittura prima.



- I campioni con percentuali di silicone pari al 40% non resistono affatto all'usura e non si produce sufficiente ossido protettivo per le elevate percentuali di silicone, per il substrato probabilmente poco denso e per la presenza di particelle di ceramico dure che portano a un aumento dell'abrasione.
- I campioni con la minore percentuale di silicone (10%) presentano un comportamento ad usura del substrato molto simile. Infatti in tutti e due i casi si stabilizza il coefficiente di attrito attorno allo 0,65. Essendo per la maggior parte alluminio ci si aspetta che anche nelle prove dei campioni di confronto si abbia un coefficiente molto simile, probabilmente più basso dato che non è presente ceramico che offre una resistenza elevata.

## Prova di usura su campioni sinterizzati in argon con processo a secco

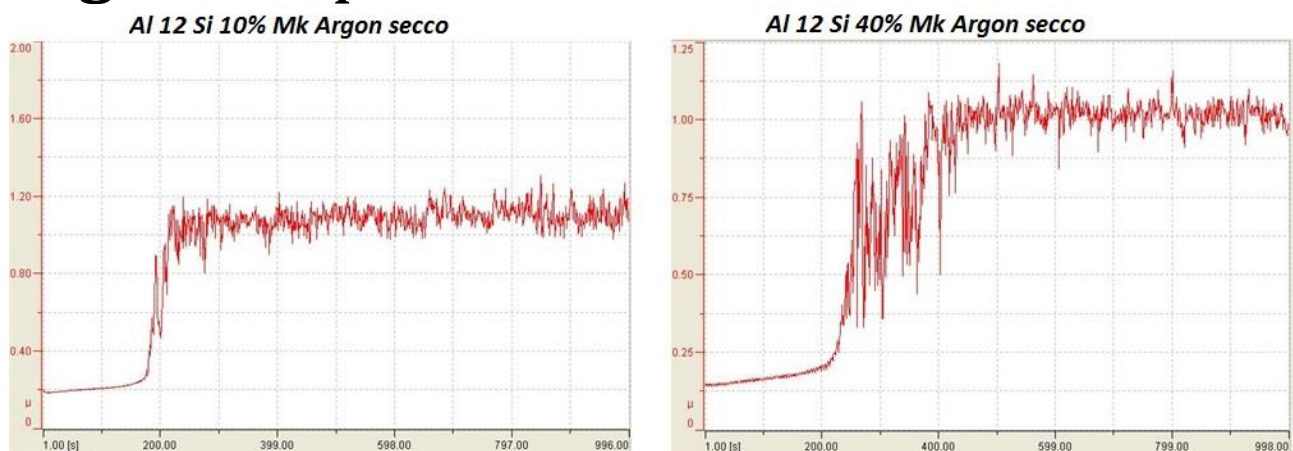


Figura 22 – grafici coefficiente d'attrito/ tempo provini  $Al_{12}Si$

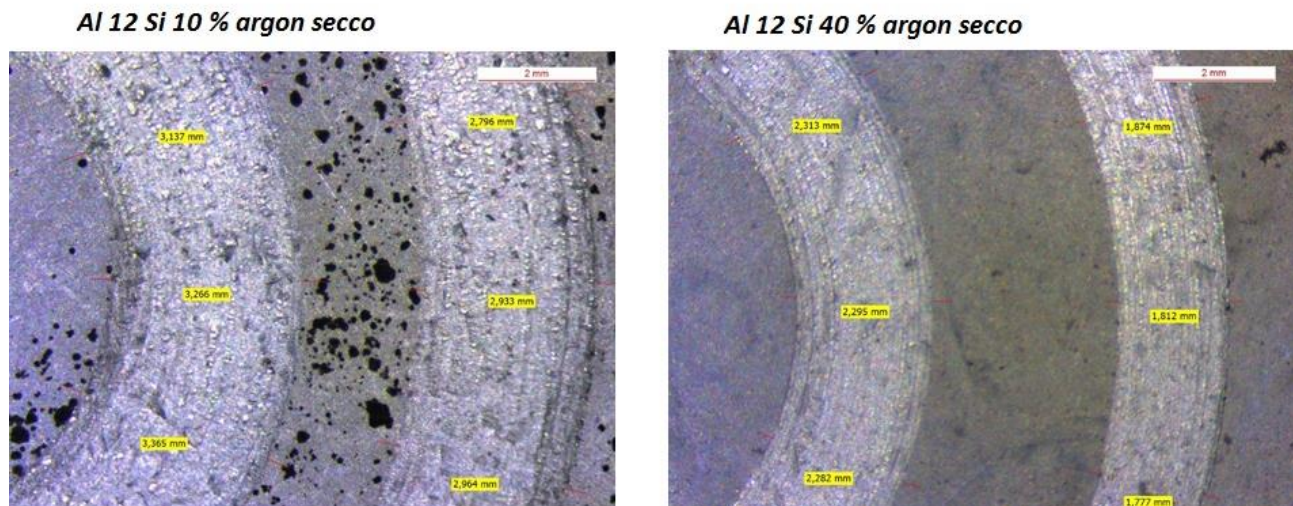


Figura 23 - tracce usura  $Al_{12}Si$  20% Mk argon secco

Dalle figure 22-23 si può notare come i due grafici siano molto simili e anche le tracce di usura sono sull'intorno di 2 -3 mm. Il processo secco differisce da quello umido per essere stato pressato alla temperatura più elevata mantenuta per pochi minuti e una pressione di un quarto rispetto al processo umido. Questo però porta ad avere una densità delle polveri più bassa e di conseguenza una resistenza minore. Se si aggiunge l'ipotesi della sinterizzazione incompleta si ha un elevato volume di materiale asportato e una grande traccia d'usura



# Prova di usura su leghe di alluminio (campioni non trattati termicamente)

Dalla prova di usura sono risultati i seguenti grafici di misura dell'attrito che saranno commentati evidenziando eventuali particolarità.

Si ricorda che tutti i campioni di lega Al 44400 e 44300 sono stati passati alle carte per rimuovere residui dovuti all'inglobatura e per raggiungere il cuore del campione; di conseguenza si è tolto lo strato di ossido superficiale naturalmente presente dopo il processo di colata. Per verificare la resistenza dell'ossido si è eseguita a parte una prova su un campione anodizzato per testarne l'efficacia dell'ossido.

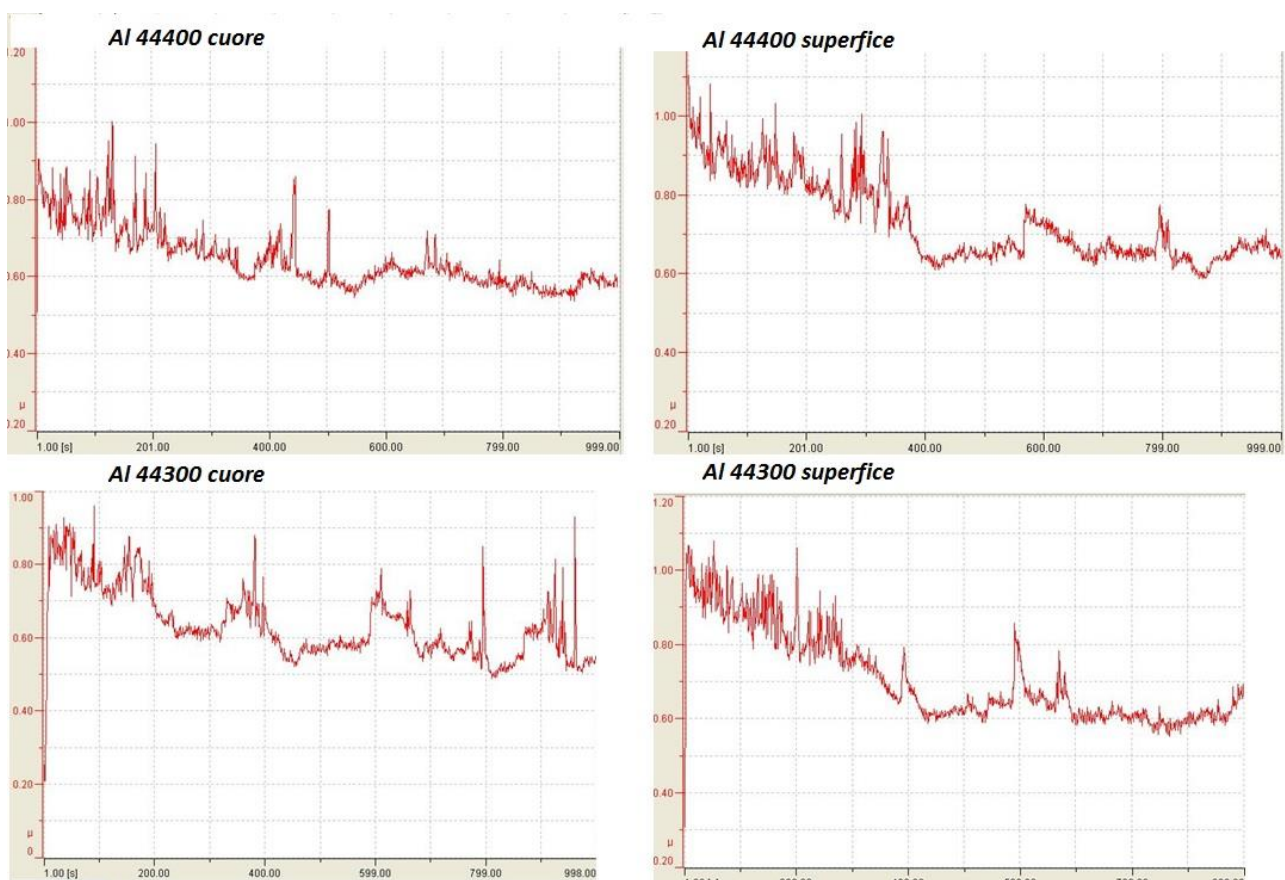


Figura 24 – grafici coefficiente d'attrito/ tempo provini lega Al

Guardando i grafici di usura in figura 24 si può notare un'instabilità iniziale del coefficiente d'attrito che tende però a sparire nel corso della prova. Questo comportamento è dato dal fatto che inizialmente c'è un contatto tra due superfici con una propria rugosità e perciò si ha una variazione del coefficiente di attrito in base a che tipo di asperità la sfera di allumina incontra. Proseguendo con la prova il coefficiente si stabilizza perché la superficie si deforma plasticamente riducendo così la resistenza e perciò l'attrito. Gli eventuali sbalzi e variazioni presenti possono essere giustificati dal fatto che si hanno dei residui di materiale deformato che si staccano provocando così una variazione nel contatto. In fine si può notare che in generale si ottiene un coefficiente di attrito medio  $\mu = 0,6$  circa verso la fine della prova.

Se si osserva ora la morfologia delle tracce di usura in figura 25 si vede come essa sia caratterizzata per tutti e 4 i campioni da una deformazione plastica. Le leghe in questione sono caratterizzate da una bassa lavorabilità alle macchine utensili, di conseguenza anche le usure dovute a strisciamento tenderanno ad avere questo comportamento tendente alla deformazione plastica rispetto che alla creazione di polvere e residui.

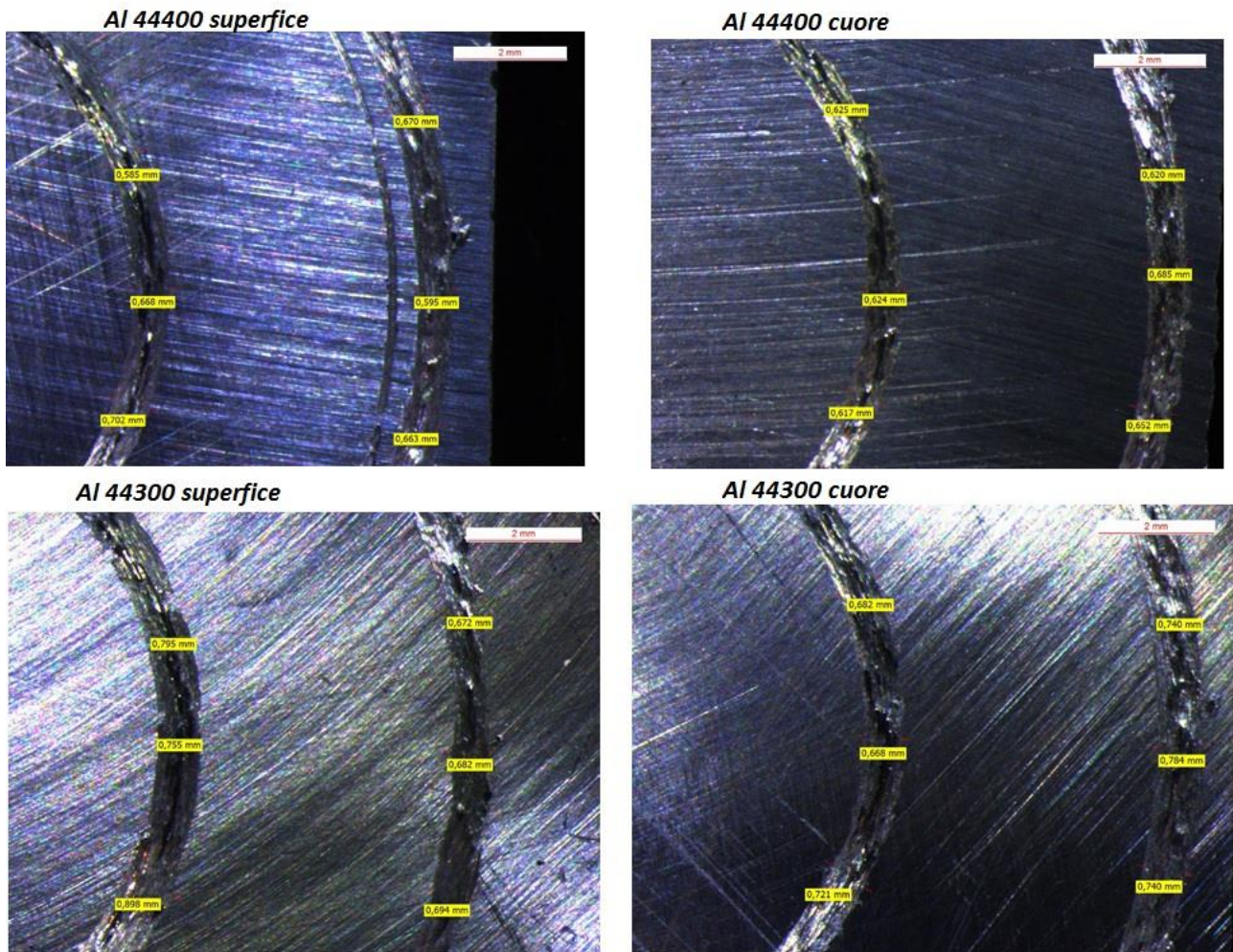
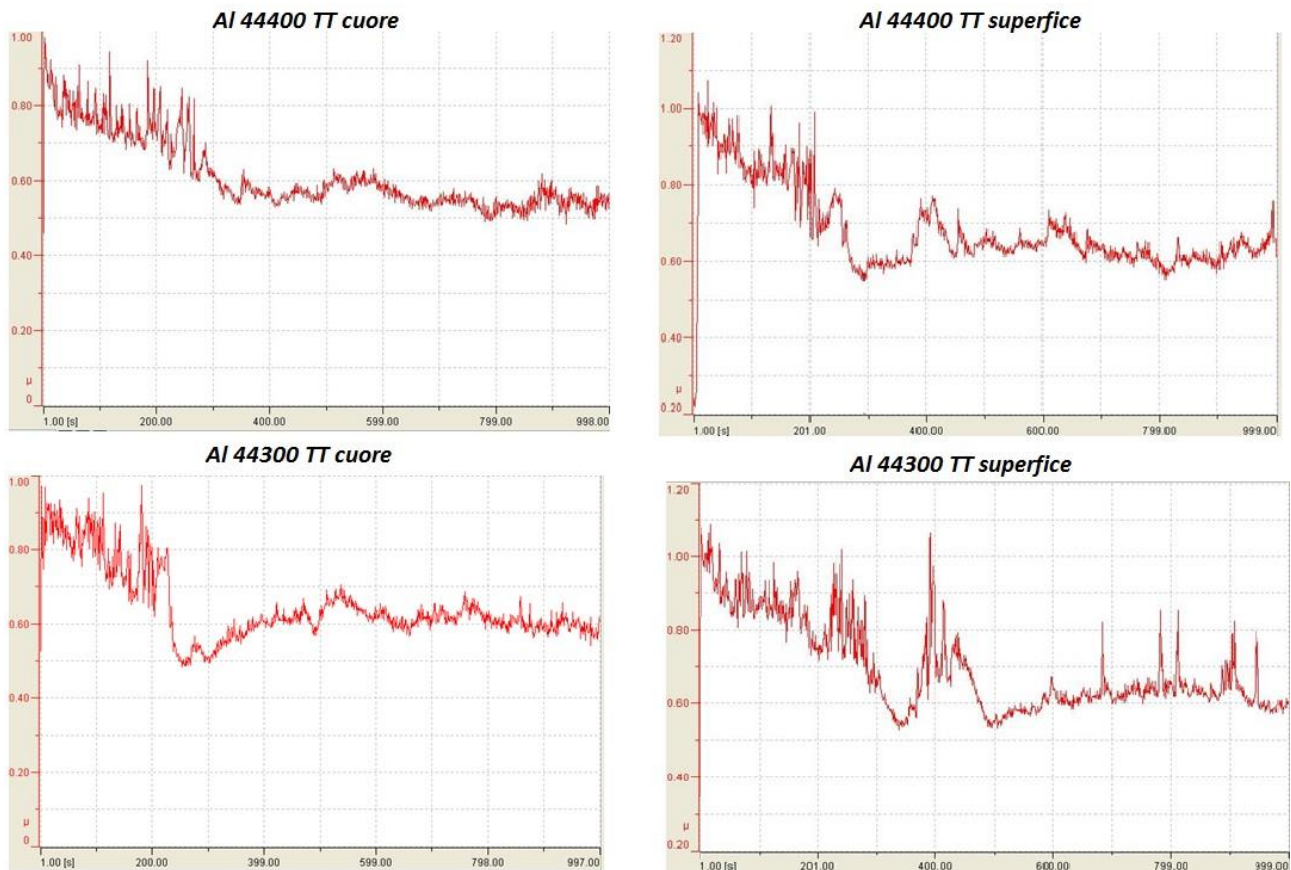


Figura 25 – tracce usura leghe alluminio non trattate

# Prova di usura su leghe di alluminio (campioni **trattati termicamente**)

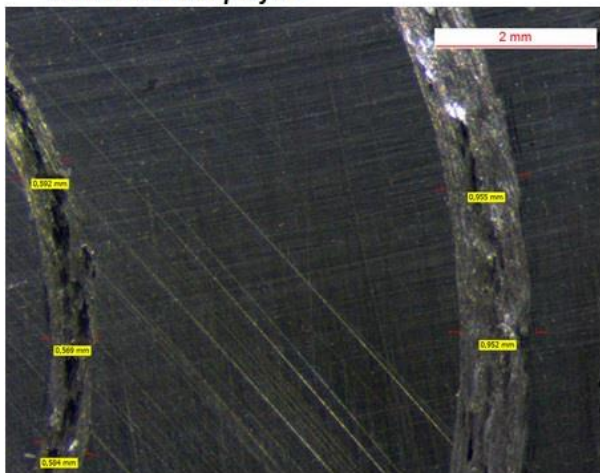


*Figura 26 – grafici coefficiente d'attrito/ tempo provini lega Al*

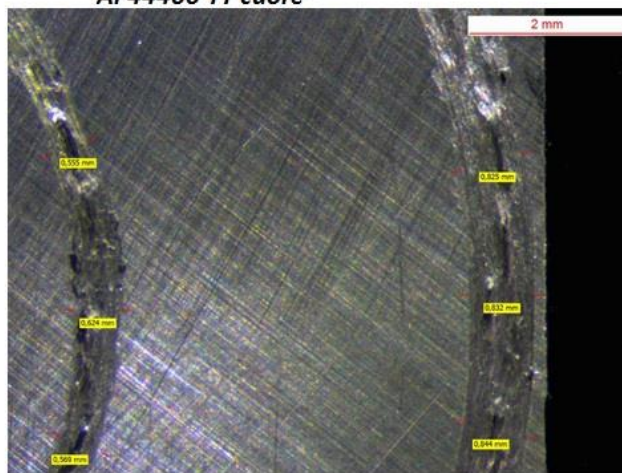
Per quanto riguarda le stesse leghe ma dopo trattamento termico non si notano differenze nei grafici e nelle tracce di usura rispetto alle leghe base pur essendo variata la struttura interna. Anche in questo caso si è andati a togliere l'ossido. Figura 26 -27



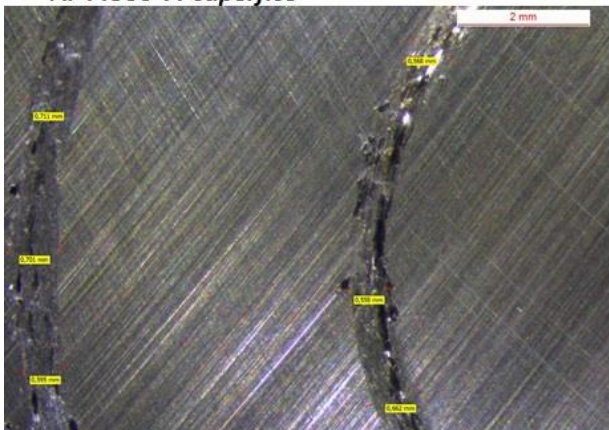
**Al 44400 TT superfice**



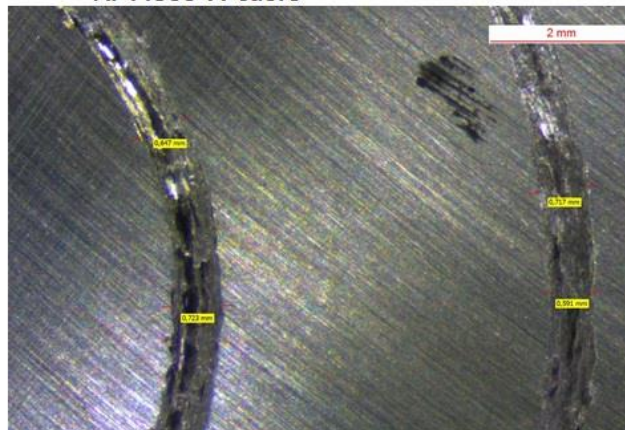
**Al 44400 TT cuore**



**Al 44300 TT superfice**



**Al 44300 TT cuore**



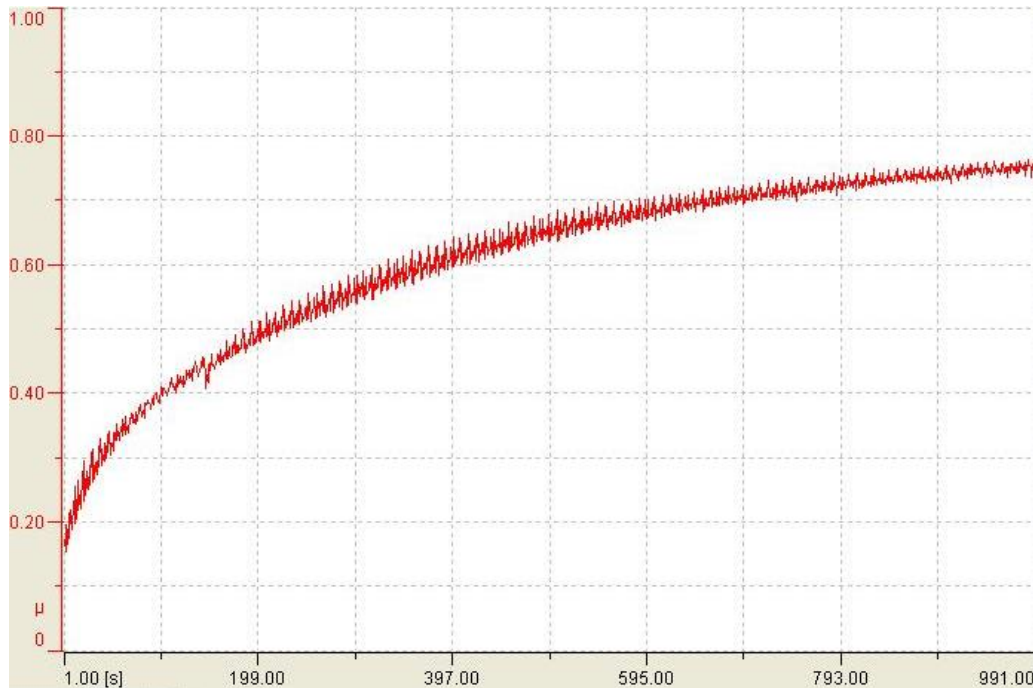
*Figura 27 – tracce usura leghe alluminio trattate*

Concludendo non si vede differenza nel comportamento a usura al variare del tipo di lega, con i parametri scelti per la prova (sono comunque due leghe dal comportamento molto simile) e al variare della struttura interna dopo trattamento e a seconda che si sia testato cuore o superfice.

Tutti i campioni testati presentano l'instabilità iniziale del coefficiente di attrito che poi tende a oscillare attorno al valore di 0,6.

## *Prova di usura su leghe di alluminio (superficie anodizzata)*

Il campione testato presenta uno strato superficiale di ossido d'alluminio depositato tramite anodizzazione. La prova è stata eseguita per vedere come si comporta un ossido di allumina se testato ad usura.



*Figura 28 - grafici coefficiente d'attrito/ tempo provino anodizzato*



*Figura 29 - traccia usura alluminio anodizzato*

La misura del coefficiente d'attrito ha portato a questo andamento del grafico (figura 28). Questo particolare sviluppo è dato dal fatto che è avvenuta un'usura molto leggera e superficiale dove le asperità più grandi sono state rotte e asportate (valori molto piccoli), in questo caso particolare l'attrito è inizialmente basso per via delle poche aree di contatto e via via che le asperità si rompono aumenta l'area di contatto e di conseguenza l'attrito rilevato. L'andamento del grafico presenta un incremento tale perché mano a mano che si aumenta l'area di contatto ci sono sempre meno asperità che vanno a rompersi; la pressione esercitata infatti diminuisce e dato che l'allumina è molto dura si hanno meno asperità rotte in maniera fragile e di conseguenza il coefficiente d'attrito tende a stabilizzarsi. Molto probabilmente con dei parametri di prova molto severi si sarebbe visto il grafico tendere a stabilizzarsi.

## Calcolo volume asportato

Di seguito si riporta la tabella con i valori della dimensione della traccia media, l'errore calcolato con il metodo della deviazione standard, i valori di volume asportato e i relativi errori calcolati con le relazioni descritte sopra. ( tabella 5).

	$V_{R6}$ $mm^3$	$\Delta V_{R6}$ $mm^3$	$V_{R11}$ $mm^3$	$\Delta V_{R11}$ $mm^3$	$d_{R6}$ $mm$	$\Delta d_{R6}$ $mm$	$d_{R11}$ $mm$	$\Delta d_{R11}$ $mm$
Al 44300 sup TT	0,361 ±	0,057	0,448 ±	0,099	0,700 ±	0,037	0,615 ±	0,045
Al 44300 cuore TT	0,272 ±	0,081	0,585 ±	0,161	0,638 ±	0,063	0,672 ±	0,061
Al 44400 sup TT	0,202 ±	0,010	1,394 ±	0,326	0,577 ±	0,009	0,897 ±	0,070
Al 44400 cuore TT	0,224 ±	0,046	0,944 ±	0,198	0,598 ±	0,041	0,788 ±	0,055
Al sup anodizzata	0,009 ±	0,001	0,007 ±	0,002	0,202 ±	0,004	0,191 ±	0,009
Al 44300 sup	0,567 ±	0,110	0,385 ±	0,145	0,813 ±	0,052	0,715 ±	0,049
Al 44300 cuore	0,334 ±	0,037	0,510 ±	0,141	0,683 ±	0,025	0,785 ±	0,039
Al 44400 sup	0,305 ±	0,059	0,293 ±	0,087	0,662 ±	0,042	0,654 ±	0,035
Al 44400 cuore	0,248 ±	0,011	0,271 ±	0,095	0,618 ±	0,009	0,637 ±	0,041
10%Mk argon secco	29,87 ±	10,728	22,055 ±	12,471	2,973 ±	0,335	2,701 ±	0,265
40%MK argon secco	12,08 ±	1,303	5,608 ±	1,872	2,227 ±	0,078	1,735 ±	0,103
10% Mk argon	0,478 ±	0,100	0,000 ±	0,000	0,769 ±	0,054	0,000 ±	0,000
20% Mk argon	0,061 ±	0,010	0,104 ±	0,045	0,388 ±	0,020	0,463 ±	0,036
30% Mk argon	0,090 ±	0,044	0,076 ±	0,023	0,442 ±	0,072	0,418 ±	0,023
40% Mk argon	5,243 ±	0,419	5,533 ±	0,974	1,697 ±	0,044	1,727 ±	0,054
10% Mk azoto	0,229 ±	0,054	0,000 ±	0,000	0,602 ±	0,047	0,000 ±	0,000
20% Mk azoto	3,009 ±	0,219	2,939 ±	0,266	1,414 ±	0,034	1,403 ±	0,023
30% Mk azoto	0,516 ±	0,029	6,997 ±	2,820	0,788 ±	0,015	1,865 ±	0,134
40% Mk azoto	19,78 ±	1,086	11,013 ±	0,733	2,610 ±	0,046	2,161 ±	0,025

Tabella 5 – valori calcolati

Si considerano ora i grafici basati su questi valori per confrontare al meglio i campioni dal punto di vista del volume asportato.

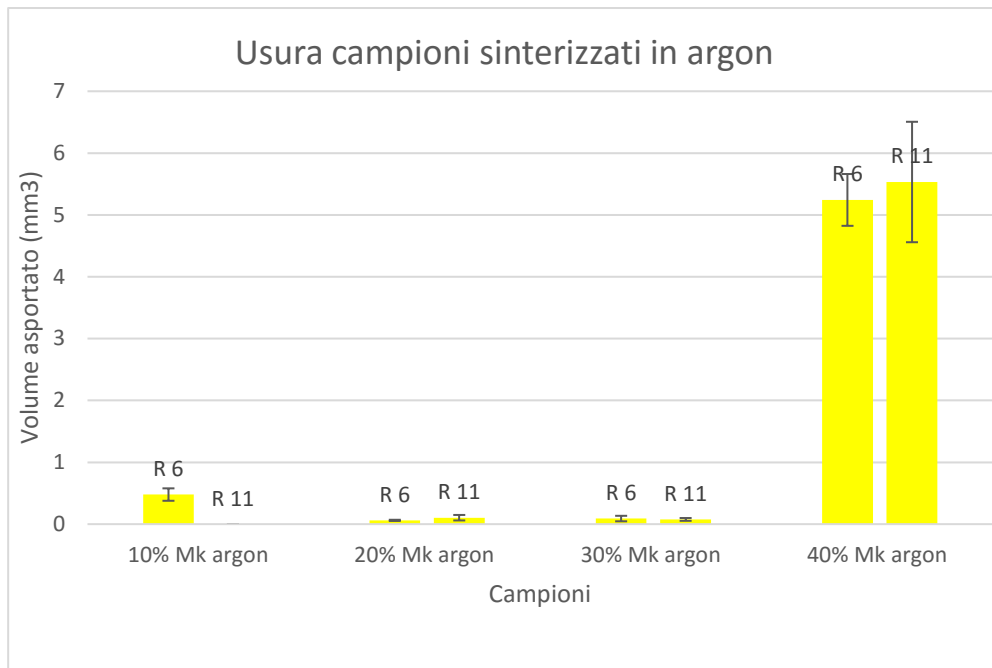


Grafico 1 -confronto tra campioni in argon

- Grafico 1: compatibilmente a quanto detto in precedenza si vede come l'ossido protettivo abbia preservato dall'usura i campioni di Al2Si 20% e 30% Mk argon. Nel primo campione si ha un'usura più elevata rispetto agli altri due, tuttavia era già stato detto che l'ossido in superficie era stato parzialmente tolto. Come si vede l'usura dell'ultimo campione è molto elevata.

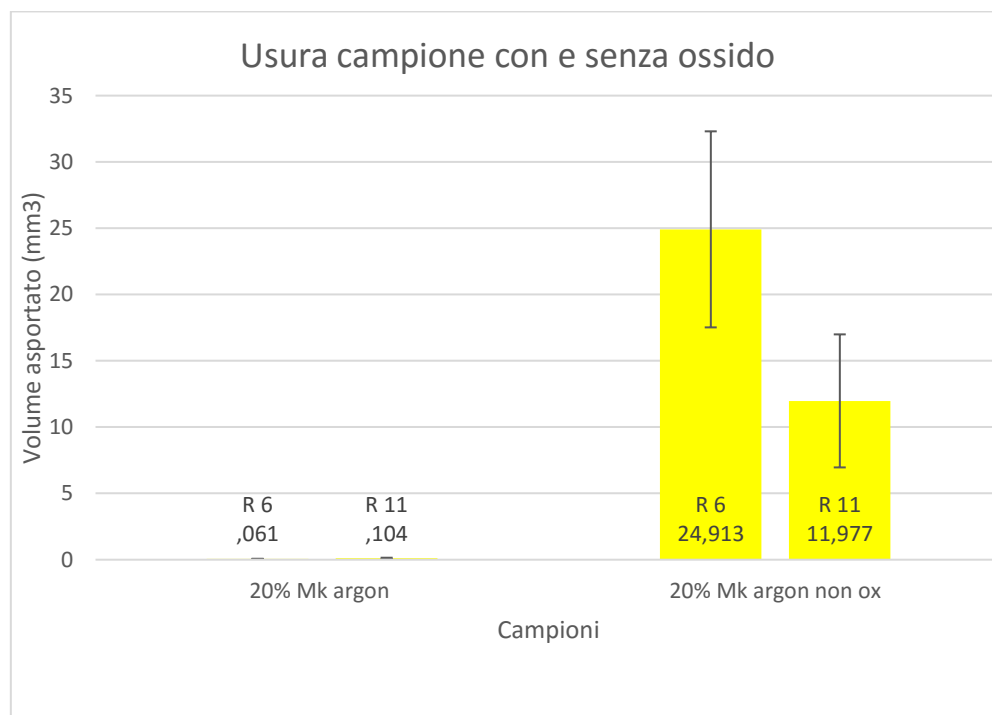


Grafico 2 – confronto usura superficie ossidata e non ossidata

- Grafico 2: la differenza di usura tra la superficie ossidata e quella non ossidata del campione Al 12Si 20% è di due ordini di grandezza. Inoltre si nota un grande errore. Una probabile causa è la possibile sinterizzazione incompleta.

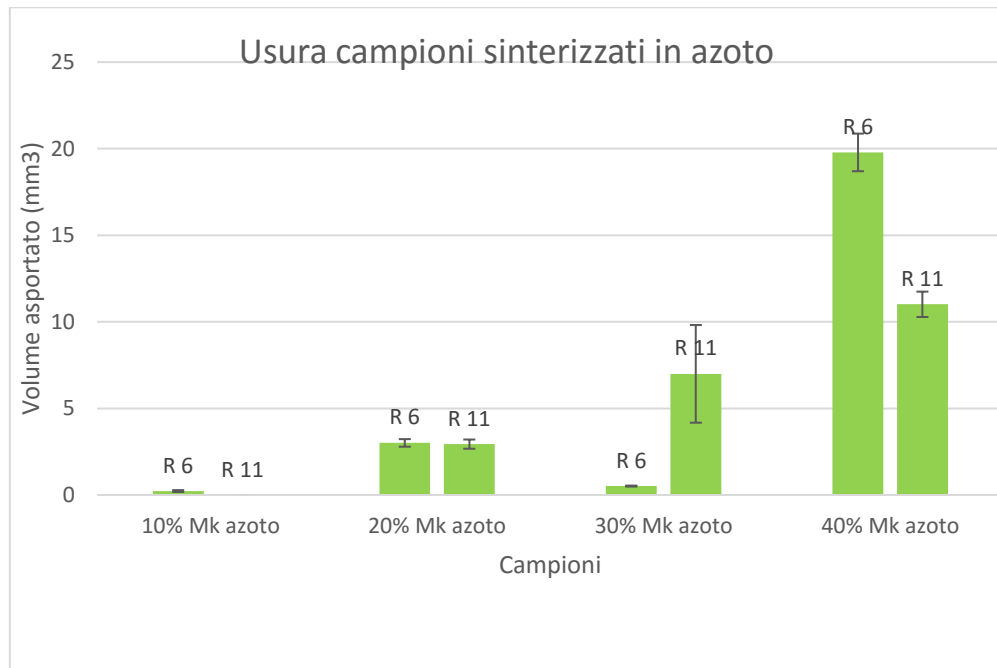


Grafico 3 - confronto tra campioni in azoto

- Grafico 3: confrontando l'usura del Al 12Si sinterizzato in azoto si vede un andamento crescente dell'usura dato dall'aumento in percentuale del silicone. Tuttavia l'usura aumenta in modo quasi quadratico per il fatto di avere un aumento della percentuale di silicone che aumenta le particelle ceramiche asportate che a loro volta contribuiscono a usurare il campione.



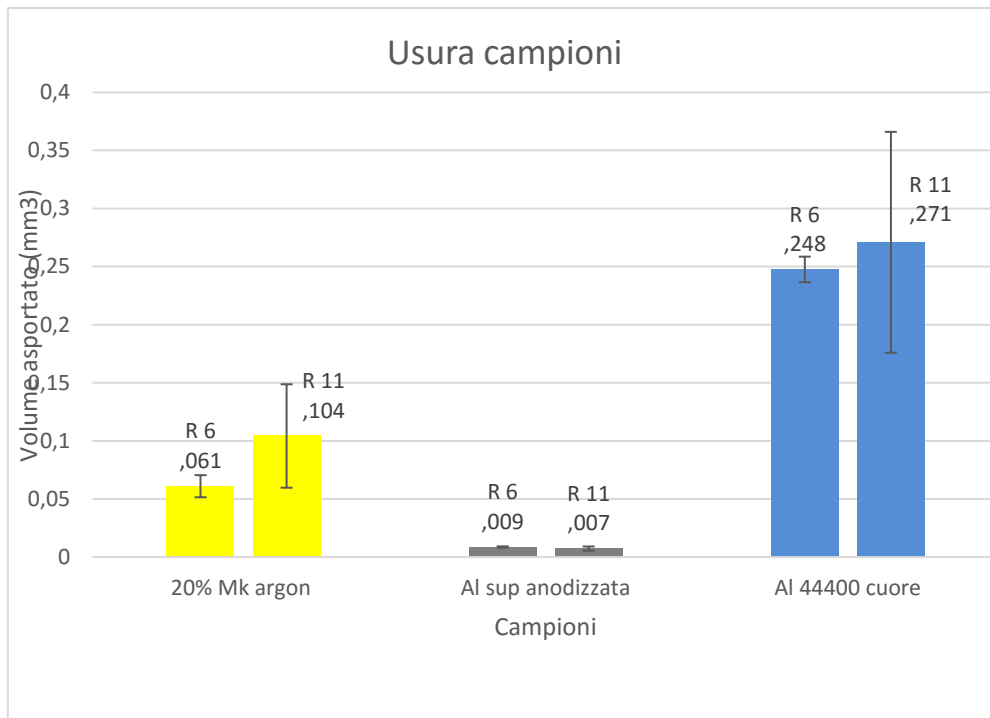
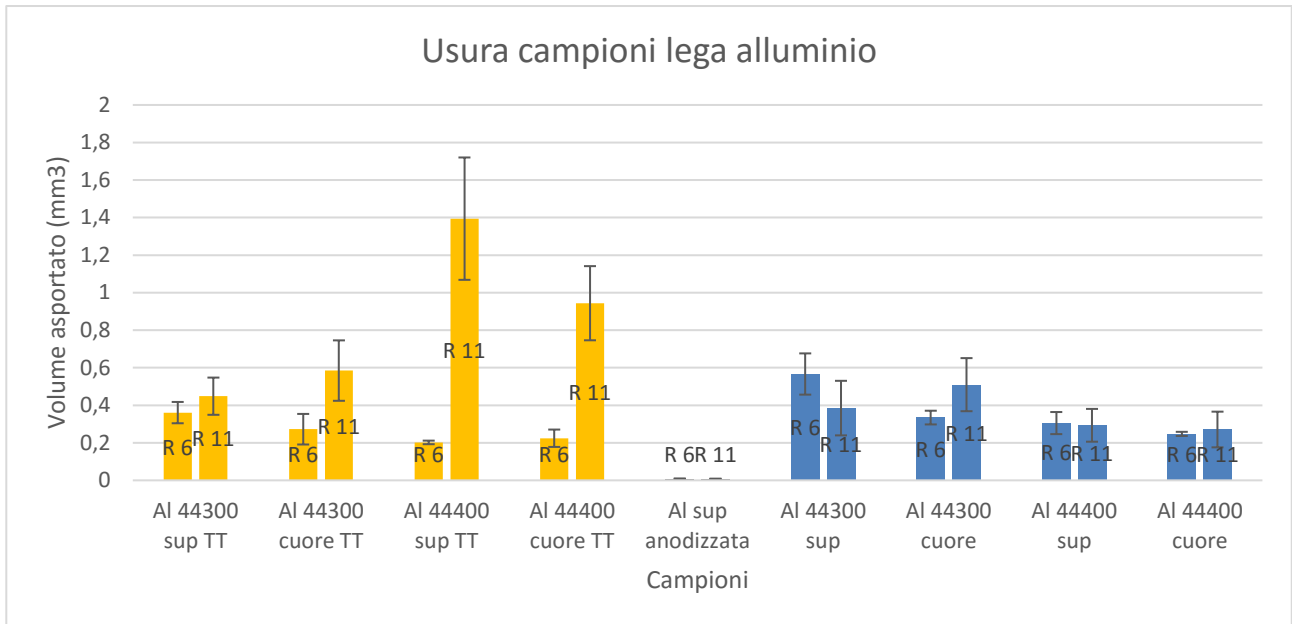


Grafico 4 – confronto usura minore tra i campioni

- Grafico 4: si è deciso di confrontare il volume asportato dei provini che hanno riportato meno usura: il campione di alluminio anodizzato è quello che in definitiva ha presentato l'usura minore e di conseguenza la maggiore resistenza. Il provino in lega ha dimostrato un'usura minore rispetto al resto della campionatura nonostante gli mancasse l'ossido protettivo. Il campione sinterizzato presenta uno strato d'ossido derivante dal processo che permette di avere una resistenza ad usura confrontabile con le altre. Il vantaggio sta nell'aver un ossido derivato dal processo senza eseguire trattamenti superficiali secondari. Se si punta sul miglioramento dello spessore e quantità d'ossido, ottimizzando anche la sinterizzazione che come si è visto non si è verificata o completata si è in grado di avere un materiale competitivo.



*Grafico 5 – confronto usura leghe Al*

- Grafico 5: si espone un confronto del volume asportato delle leghe di alluminio testate, non si hanno particolari commenti dato che come già evidenziato non si notava una differenza sostanziale nelle prove che qui è confermata dal fatto di avere all'incirca lo stesso valore di volume asportato. L'unico valore fuori scala è quello della lega Al 44400 TT su cuore e superficie a R11 mm; probabilmente è stata misurata una traccia d'usura leggermente più grande dato che i bordi delle tracce, come già visto, erano irregolari perché deformati plasticamente.
- Grafico 6: si espone un grafico che mostra la situazione totale del confronto di usura. Come si vede le leghe di alluminio hanno avuto un'usura trascurabile rispetto ai sinterizzati in argon con il processo a secco, con i sinterizzati in azoto con il processo in umido e con il 40% Mk argon umido.





## *Conclusioni grafici*

Si può dire che, confrontando i sinterizzati con le leghe di alluminio, osservo:

- I campioni sinterizzati in argon con il processo a secco hanno dato pessimi risultati dal punto di vista dell'usura.
- I campioni sinterizzati in azoto con il processo in umido con percentuale di silicone maggiore o uguale al 20% non hanno fornito una sufficiente resistenza all'usura.
- I campioni sinterizzati in argon hanno dato risultati migliori (escludendo il 40%) dal punto di vista della resistenza ad usura dell'ossido

Il processo migliore, pur avendo riscontrato problemi nella sinterizzazione è risultato essere quello in azoto umido. Di conseguenza, ottimizzando il processo di sinterizzazione e controllando l'ossido si potrebbe competere con l'alluminio anodizzato.

## *Conclusioni dopo il test tribologico*

Si riassumono le conclusioni più importanti a cui si è giunti.

- I provini di lega di alluminio testati hanno un andamento del grafico che è comune a tutti e si è registrato un coefficiente d'attrito medio che ha un valore attorno allo 0,6. Nonostante i trattamenti termici e gli studi a cuore e in superficie non si sono riscontrate sostanziali differenze. L'usura è restata nella media senza discostarsi troppo
- Il provino anodizzato ha evidenziato un particolare andamento del grafico e soprattutto è presente una leggera usura superficiale
- Nei provini sinterizzati con il 10% di silicone si è identificato un andamento comune del coefficiente d'attrito che lo porta a stabilizzarsi ad un valore di 0,65 e un volume asportato molto simile a quello riscontrato nei provini in lega.
- In una buona parte dei provini sinterizzati si è potuto notare una notevole usura probabilmente avvantaggiata dal fatto di avere sinterizzazione incompleta e particelle abrasive generatesi dal ceramico via via sempre più presente. I problemi sono da cercare nel processo di produzione.
- Il provino testato con ossido e senz'ossido evidenzia la grande differenza tra l'usura dello strato protettivo e del substrato.
- Si è potuto notare che la prova sull'ossido presenta un attrito minore rispetto alla prova eseguita sul provino anodizzato. Questo dipende dalla resistenza dell'ossido, dalla sua morfologia e dallo spessore ovviamente. Anche la percentuale di silicone che genera ceramico influisce sulla quantità e qualità dell'ossido dato che dalla sua decomposizione si ha anche ossigeno.
- Il processo a secco ha dato cattivi risultati presentando il più basso grado di sinterizzazione (i provini rispondevano usurandosi nella stessa maniera al variare delle percentuali di silicone)
- La morfologia delle tracce di usura dei provini sinterizzati con meno silicone è più simile a quella delle leghe tuttavia si nota del distacco di materiale, oltre alla deformazione plastica.

# Metallografia campioni di confronto

Si ricorda che i trattamenti termici sono stati eseguiti sulle leghe per poterle paragonare alla lega Al12 Si dal punto di vista strutturale.

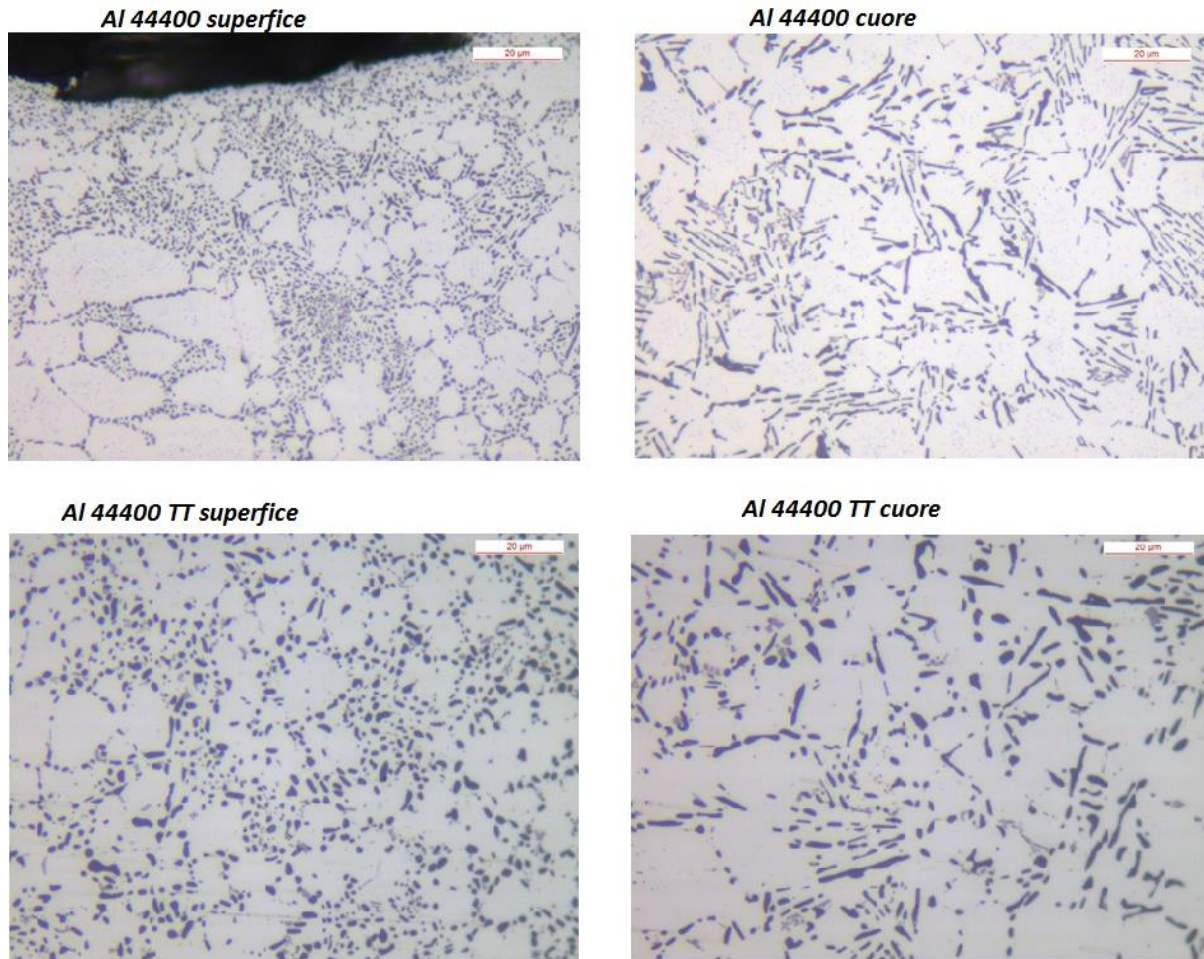


Figura 30 - confronto struttura Al 44400 500x

Guardando la figura 30 si può vedere come sia cambiata la struttura dopo il trattamento termico. Le fasi di silicio si sono globularizzate e ingrossate. Nonostante l'evidente differenza di struttura il comportamento ad usura del materiale non cambia:

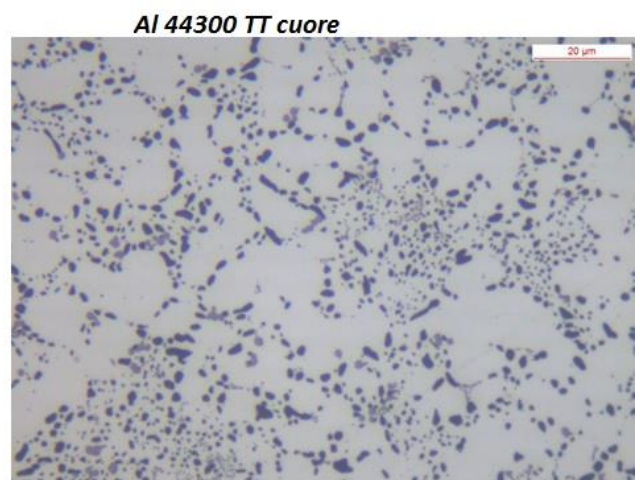
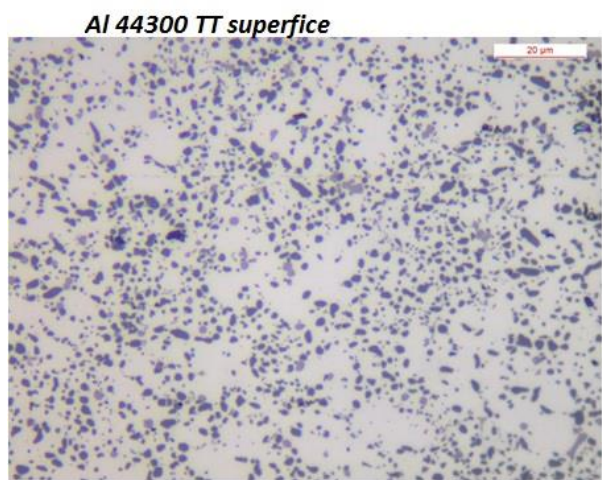
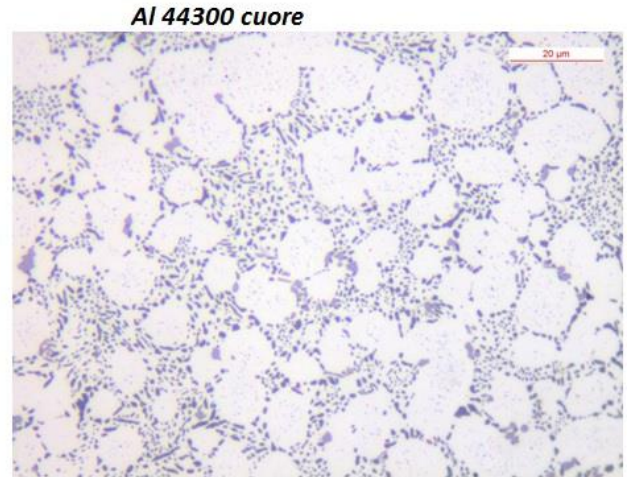
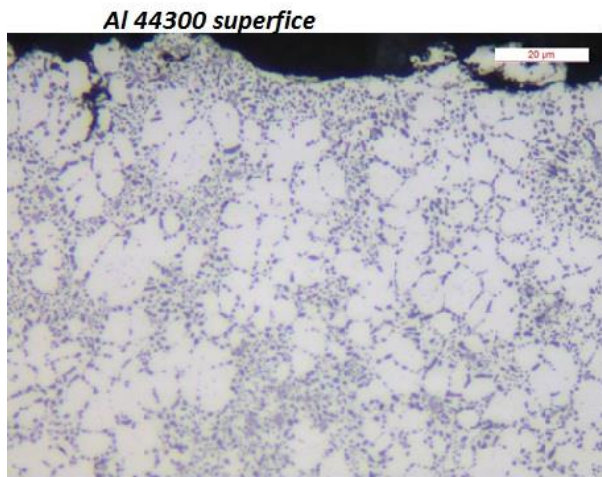
- I parametri scelti per la prova sono molto probabilmente poco invasivi per una lega di alluminio
- La variazione di struttura di queste leghe non porta a sostanziali cambi di resistenza meccanica dato che l'incremento o la riduzione della durezza (che ci indica pressappoco la resistenza meccanica del materiale) sono lievi. A sostegno dell'affermazione fatta si è misurata la durezza sulle leghe a variare della struttura.

le prove eseguite sono prove i microdurezza Vickers che hanno riportato i seguenti valori elencati in tabella 6.

	microdurezza 100 g Hv				
Al 44300 sup	56,31	61,39	58	58,11	58,19
Al 44300 cuore	53,49	55,98	55,73	52,95	52,96
Al 44400 sup	58,46	59,17	53,26	58,46	53,3
Al 44400 cuore	55,32	59,26	57,76	51,98	54,59

Tabella 6- microdurezza campioni in lega





*Figura 31 - confronto struttura Al 44300 500x*

Anche per questa lega la differenza di resistenza ad usura prima e dopo trattamento non si nota nonostante la variazione di struttura.( figura 31)



# Metallografia Campioni sinterizzati

Di seguito sono riportate delle metallografie eseguite su due campioni per verificarne il grado di sinterizzazione .

## *Campione $Al_{12}Si$ 30% Mk Sinterizzato in azoto*

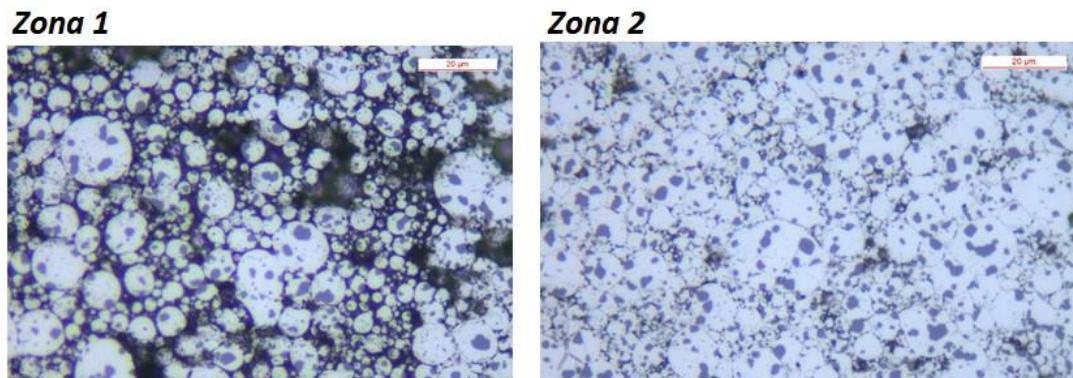


Figura 32 – foto grado di sinterizzazione  $Al_{12}Si$  30% Mk Azoto processo umido

Come si vede in figura 32 si hanno due problemi principali

- In figura sono riportate le particelle di Al Si e come si può notare, confrontando le due zone, si ha una densità diversa. Questo può dipendere dal processo di miscelazione e dalla pressione esercitata durante la fase di sinterizzazione.
- Il grado di sinterizzazione delle due zone è pressoché nullo e lo si può capire dato che si possono ancora distinguere i bordi delle particelle.

## *Campione $Al_{12}Si$ 40% Mk Sinterizzato in azoto*

Anche in questo caso come riportato in figura 33 si hanno gli stessi problemi riscontrati precedentemente e di conseguenza si sono misurate le durezza anche in questo caso: viene evidenziato il fatto che in queste condizioni il test di durezza è solo un valore molto indicativo della durezza che potrebbe avere un composito con questa struttura e non rispecchia assolutamente la durezza reale del materiale impiegato

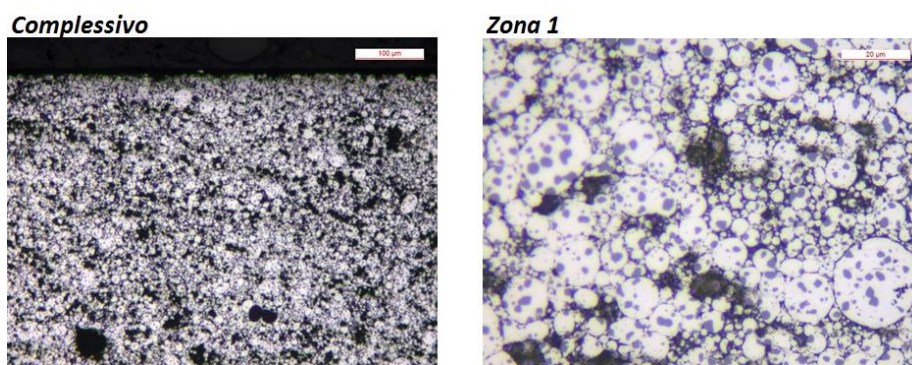


Figura 33 - foto grado di sinterizzazione  $Al_{12}Si$  40% Mk Azoto processo umido

	microdurezza 50g Hv				
30% Mk azoto	32,48	28,79	27,28	31,42	33,6
40% Mk azoto	23,74	24,6	20,36	23,29	26,25

Tabella 7 – durezza  $Al_{12}Si$  Mk Azoto processo umido

Come si nota dalla tabella 7 la durezza del composito in sé è molto bassa

## Conclusioni dopo l'analisi all'ottico

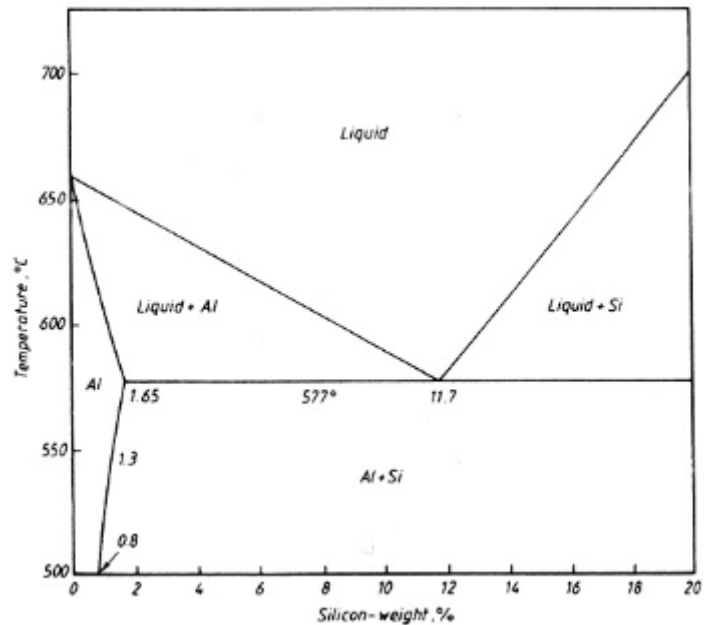
### Riassumendo

Per i campioni di lega di alluminio l'usura è rimasta relativamente costante indifferentemente dal fatto che si sia andati a testare in superficie, a cuore prima e dopo del trattamento termico. Probabilmente si sarebbero riscontrate delle differenze se si fossero analizzati i campioni a parametri tribologici diversi da quelli usati tuttavia per poter confrontare le prove con i provini sinterizzati era necessaria mantenere i parametri invariati. Ci si aspetterà di conseguenza un valore di volume asportato relativamente costante se confrontati tra di loro. Lo scopo di avere un valore di confronto è stato raggiunto

Per quanto riguarda i campioni in sinterizzato, conseguentemente ai problemi riscontrati, che sicuramente sono presenti anche nei restati provini dato che si possono attribuire al processo di sinterizzazione, e considerando che molti provini non si sarebbero potuti analizzare dopo il test per problemi di fragilità, non se ne sono analizzati altri. Si è confermato il problema della cattiva sinterizzazione e della miscelazione non omogenea del silicone.

In conseguenza alle prove di usura e le metallografie si andrà a calcolare il volume asportato con le relazioni descritte precedentemente e si confronteranno tra di loro i vari provini.

## Problema della mancata sinterizzazione



Equilibrium diagram: Aluminium-silicon. (Courtesy Aluminium Federation.)

Figura 34 – diagramma di fase lega Al-Si

L'alluminio è una lega con un punto eutettico a 577 °C con una percentuale in peso di silicio pari allo 11,7 %. (figura 34). La temperatura di sinterizzazione è ben oltre quella ottimale stimata come i 2/3 della temperatura di fusione, tuttavia si sono riscontrati dei problemi in sinterizzazione che possono essere causati dai seguenti fattori:

- Nei processi in umido la miscelazione (se eseguita in modo da avere una miscela omogenea) fa sì che le polveri siano ricoperte da uno strato di silicene che può portare a isolare le polveri le une dalle altre creando un film molto sottile durante la fase di decomposizione.
- Si può pensare che durante la decomposizione del silicene il silicio liberatosi, per via delle elevate temperature, possa diffondere all'interno dell'alluminio (anche solo nello strato esterno) che, come si nota dal diagramma in figura 68, innalzano la temperatura di fusione di molto anche per un leggero incremento della percentuale, infatti il diagramma è molto ripido se ci si discosta dalle percentuali di 11,7 – 12. Questo può essere notato se si confrontano i campioni con 10% di silicene con quelli che hanno il 40% prodotti con il processo in umido. Infatti nei primi il comportamento è più simile ad una lega di alluminio, questo potrebbe far pensare che la sinterizzazione è avvenuta parzialmente dato che la decomposizione del silicene libera poco silicio vista la bassa percentuale. Negli ultimi, come riportato, non è presente sinterizzazione dato che le polveri si staccano e la causa potrebbe essere proprio il leggero incremento della percentuale che ha fatto aumentare la temperatura di fusione e di conseguenza inibito la sinterizzazione.
- La decomposizione del silicene può liberare anche l'ossigeno che ad alte temperature può creare un leggero film di ossido sulle polveri durante la fase di sinterizzazione, cosa che inibisce ulteriormente la sinterizzazione dato che isola a sua volta la particella.

# Analisi al S.E.M. e E.D.S.

Per concludere la caratterizzazione dei campioni si sono guardati i campioni al S.E.M. con lo scopo di trovare eventuali fasi non evidenziatesi precedentemente, osservare meglio la morfologia della traccia, confermare le ipotesi della sinterizzazione incompleta e della presenza di ossido.

La prima analisi effettuata è stata fatta sul campione Al 12 Si 20%Mk argon processo umido sulle due superfici, ossidata e non, con lo scopo di notare ed evidenziare eventuali differenze

Come si vede dalla traccia di usura in figura 35 si nota subito una zona in cui è presente chiaramente il substrato data la conformazione sferoidale delle polveri (zona A), una zona deformata plasticamente (zona B) e una zona più integra ma con evidenti strisci (zona C). Andando a vedere più in dettaglio la composizione chimica ci si accorge che, in zona A è presente una grande percentuale di silicio rispetto alla zona B, il che porta a pensare di avere le polveri e il silicone come legante.

Nella Zona C si ha una percentuale di ossigeno maggiore rispetto a quella di silicio, ciò conferma la presenza di ossido.

Si prosegue l'analisi con la figura 36 nel quale si possono vedere chiaramente le polveri separate l'una dall'altra, di conseguenza si conferma la presenza di una sinterizzazione incompleta anche in questo provino.

Andando a scansionare le due zone all'eds si vede come in zona A si ha un'elevata percentuale di alluminio e in zona B la stessa percentuale ma con l'aumento del silicio, indice della presenza di silicone. In figura 38 si vede la traccia d'usura dalla parte non ossidata dello stesso campione. La differenza delle due zone è evidente. Nella zona A si ha un'elevata presenza di silicio dovuta alla presenza di silicone. Le polveri anche in questo caso sono separate e non sinterizzate. Nella zona B si vede l'alluminio che è stato chiaramente usurato e deformato plasticamente e infatti l'eds riporta una percentuale di silicio più bassa rispetto alla zona A.

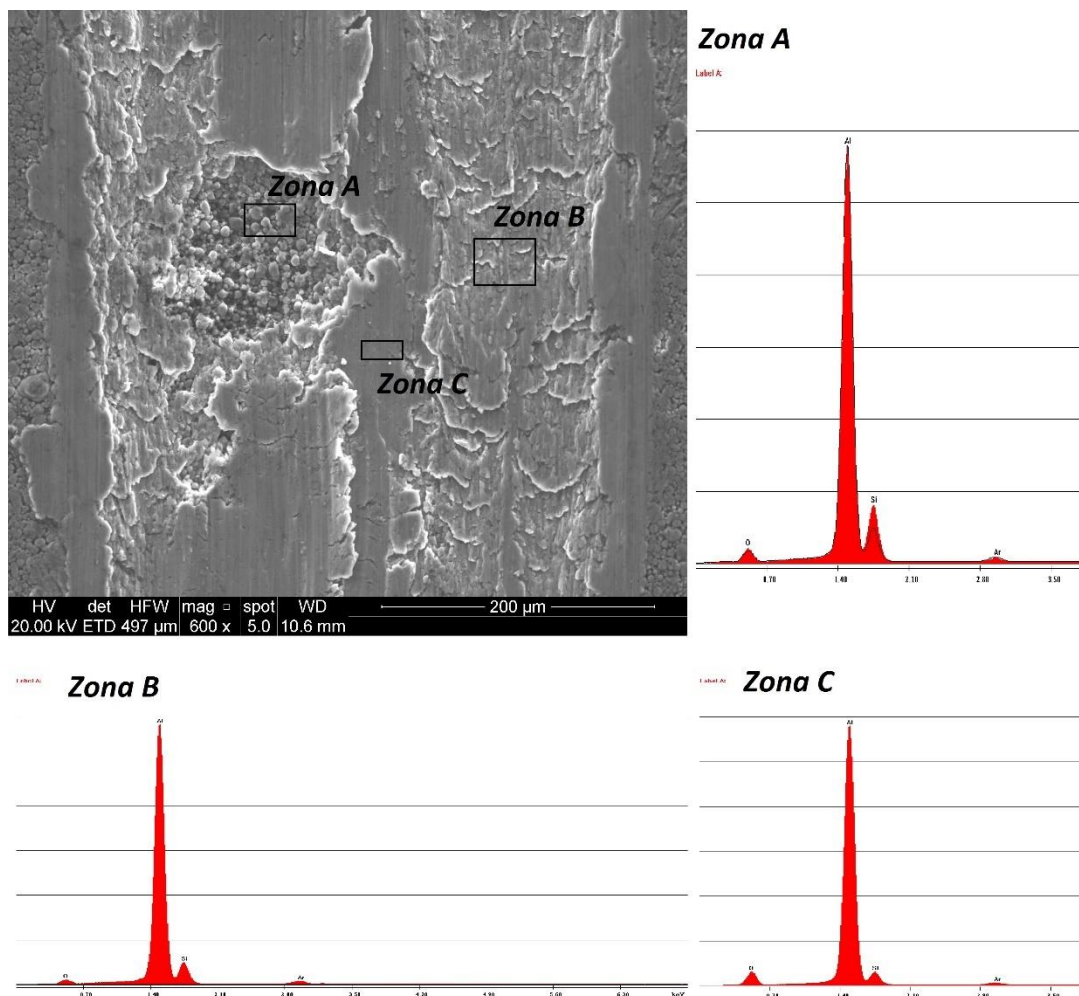


Figura 35 – traccia di usura  $Al_{12}Si$  20% Mk argon processo umido

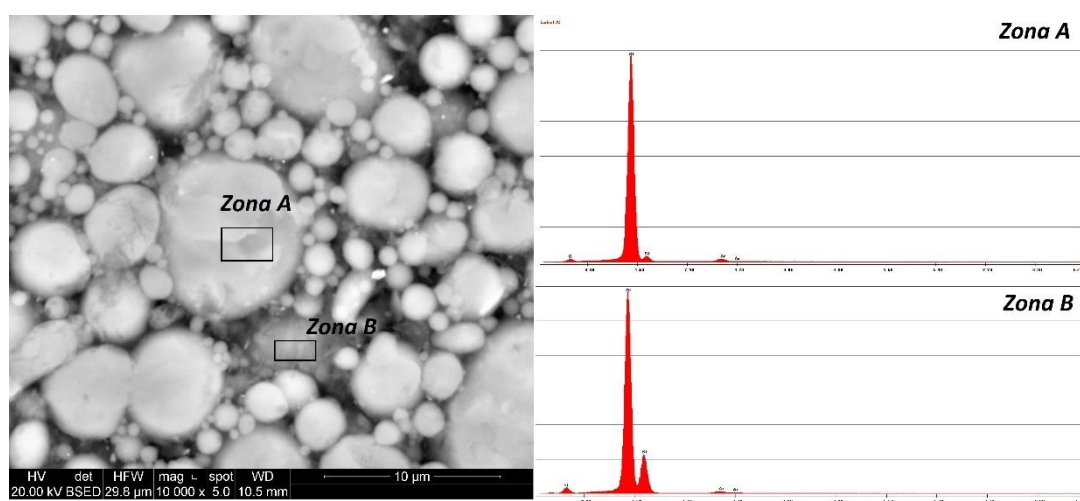


Figura 36 – superficie  $Al_{12}Si$  20% Mk argon processo umido BS



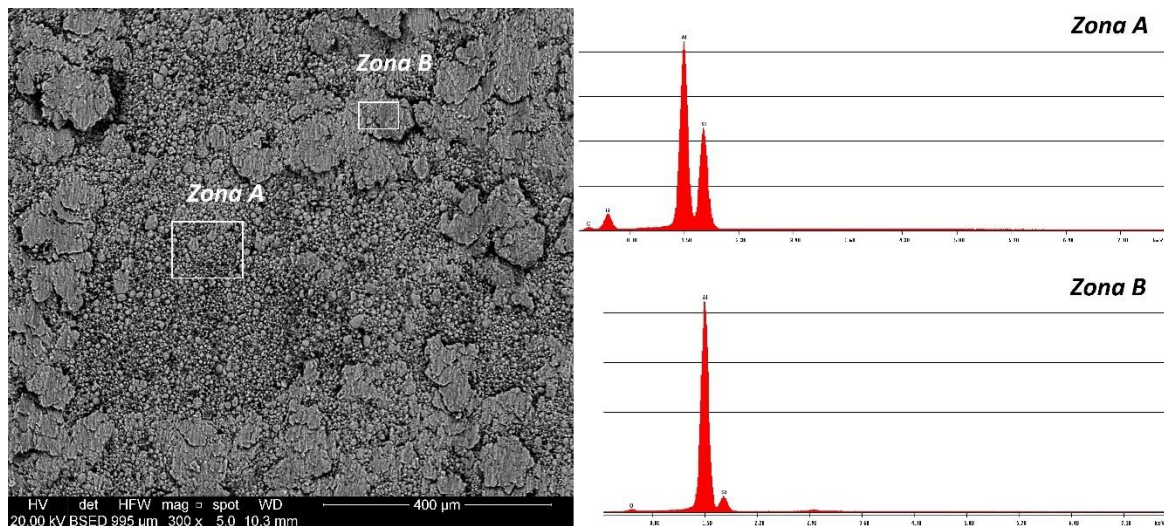


Figura 37 - traccia di usura  $Al_{12}Si$  20% Mk argon processo umido superficie non ossidata

Infine in figura 38 si vede più chiaramente la morfologia della superficie che è ricoperta da questo leggero strato di ossido che probabilmente è molto sottile e riesce a proteggere solo inizialmente la superficie dall'usura per poi staccarsi ed esporre il substrato all'usura dei frammenti molto duri di ossido e ceramico.

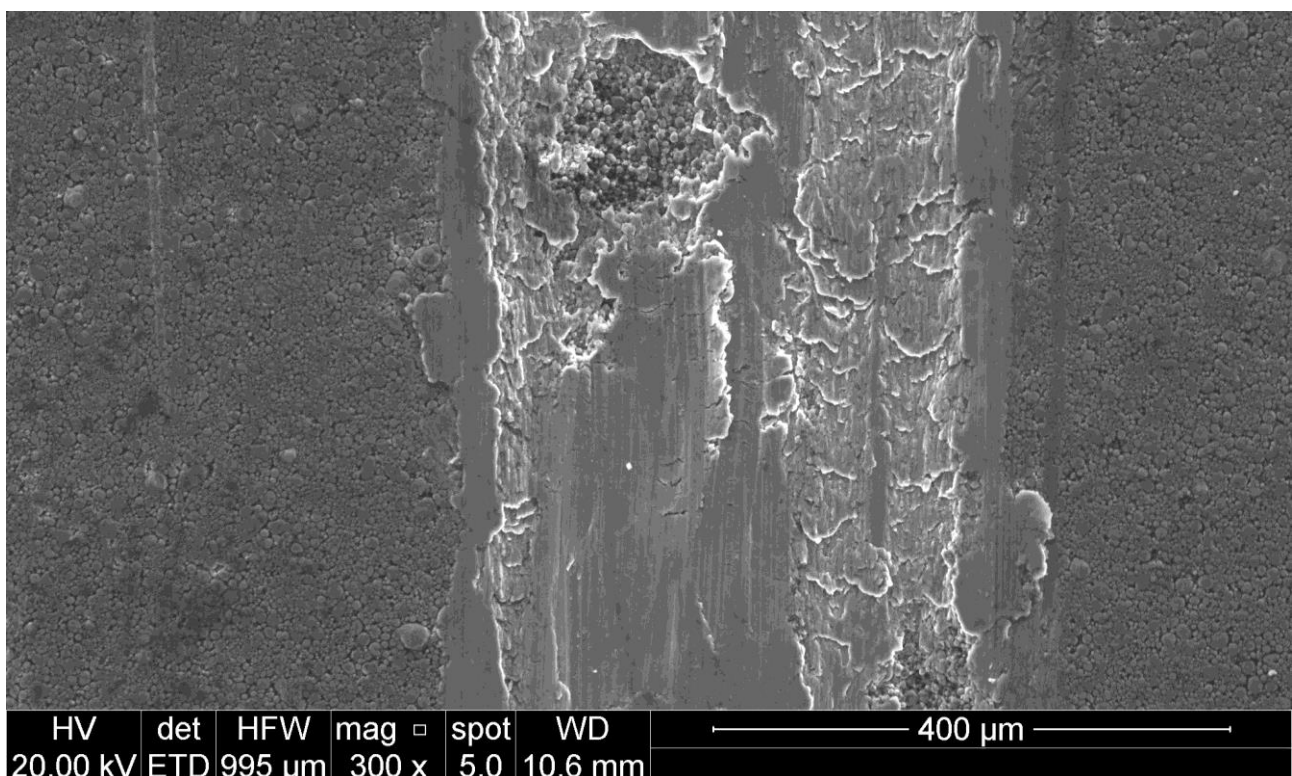


Figura 38 - traccia di usura  $Al_{12}Si$  20% Mk argon processo umido sup ossidata



Proseguendo con l'analisi dei campioni, in figura 39 si vede la morfologia della superficie e della traccia di usura del campione Al 12 Si 20% Mk azoto, in questo caso l'immagine è stata presa in backscattering per avere una migliore definizione. Dall'analisi eseguita in superficie con eds non si notano particolari formazioni e la composizione risulta essere la stessa sia in superficie che sulla traccia di usura. (la presenza di carbonio è per delle impurità).

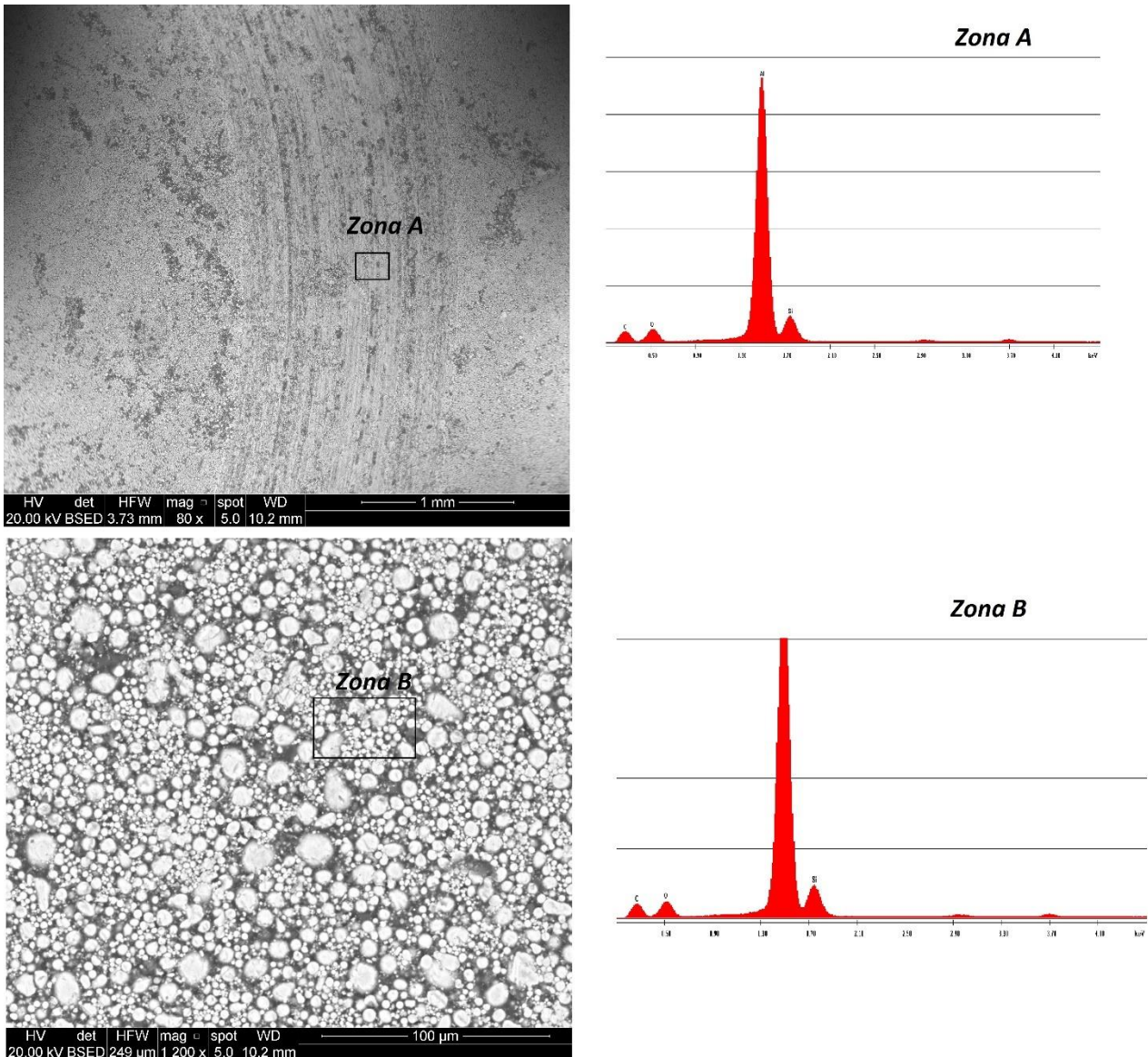


Figura 39 - traccia di usura  $Al_{12}Si$  20% Mk azoto processo umido sup ossidata

Sulla sezione in figura 40 si vede chiaramente la sinterizzazione incompleta. Di conseguenza avendo visto provini creati con processo umido sia in azoto che in argon a diverse percentuali di silicone, si conferma in definitiva la sinterizzazione non avvenuta.

Analizzando il grano si vede come da zona a zona la percentuale di silicio vari drasticamente dovuto al fatto di avere un eutettico. Di conseguenza se la solubilizzazione non avviene in maniera omogenea e corretta, ci si trova ad avere zone alto fondenti dato che solo alla composizione di Al 12 Si si ha la temperatura di fusione più bassa. Se queste zone sono vicine alla superficie della

polvere, e ammettendo che del silicio può entrare in soluzione dall'esterno data la decomposizione del silicone, allora si crea una barriera termodinamica che impedisce alle polveri di iniziare la sinterizzazione.

Infatti in zona D si è eseguita una misurazione media della delle varie composizioni della povere che risulta essere vicina alle Al<sub>12</sub>Si.

Come si nota, nel punto B si ha un'elevatissima percentuale di silicio e la zona esaminata è grigio chiaro rispetto al resto della sfera; questa struttura è presente anche sui bordi della polvere e se si vede anche sui bordi delle altre sfere circostanti. Questo sta ad indicare che probabilmente in fase di sinterizzazione alla temperatura di 550 °C c'è stata una diffusione del silicio derivato dalla decomposizione del silicone all'interno della superficie della particella che ne ha variato la composizione. Perciò si è trovato un altro fattore che determina la variazione di composizione e di conseguenza della temperatura di sinterizzazione.

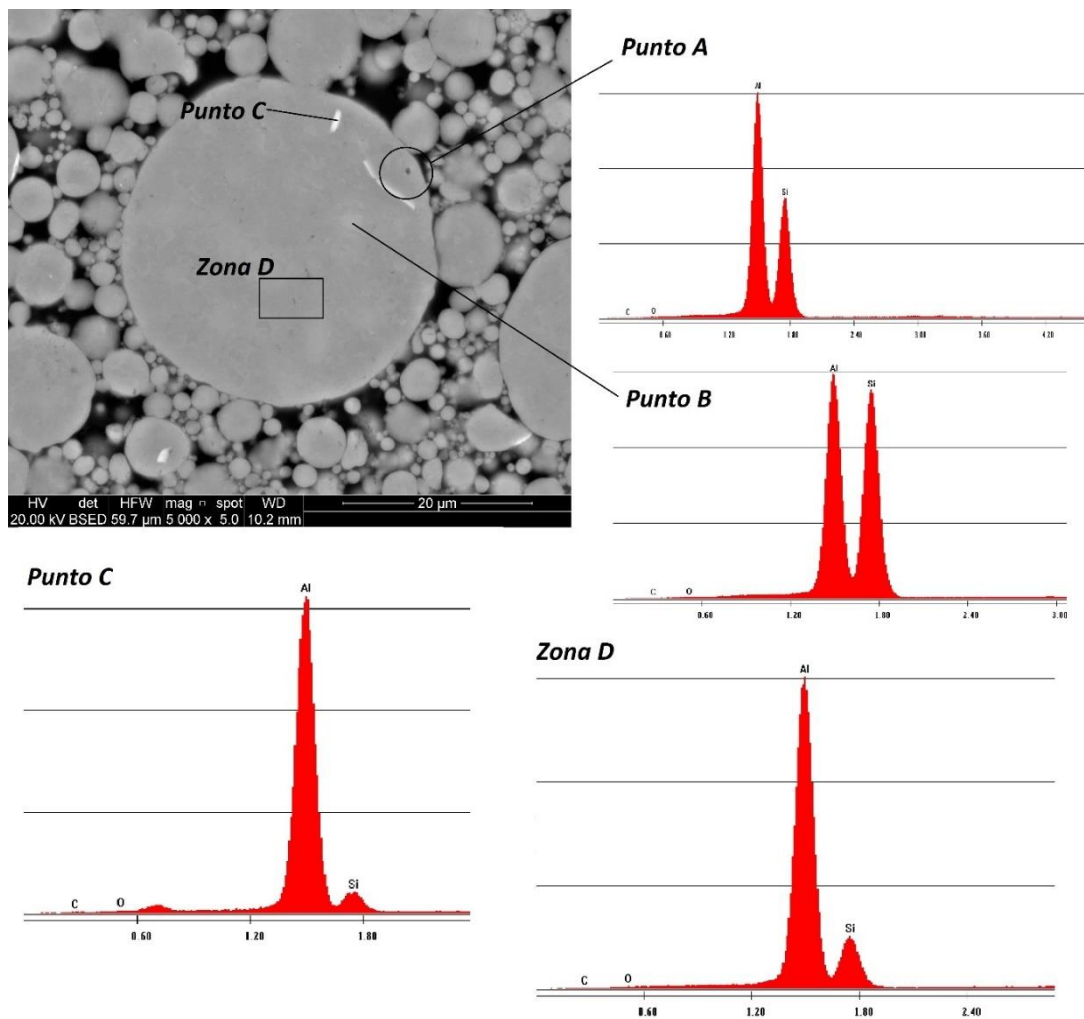


Figura 40 - Al<sub>12</sub>Si 30% Mk azoto processo umido sezione

Proseguendo la ricerca di eventuali fasi createsi, si analizza anche il provino Al 12 Si 40 Mk argon processo umido. (figura 41-42)

La zona analizzata presenta una massa scura che è identificabile come un residuo di silicone (dall'analisi dell'eds si vede la percentuale di silicio elevata).

Non si sono rilevate fasi particolari durante l'analisi.

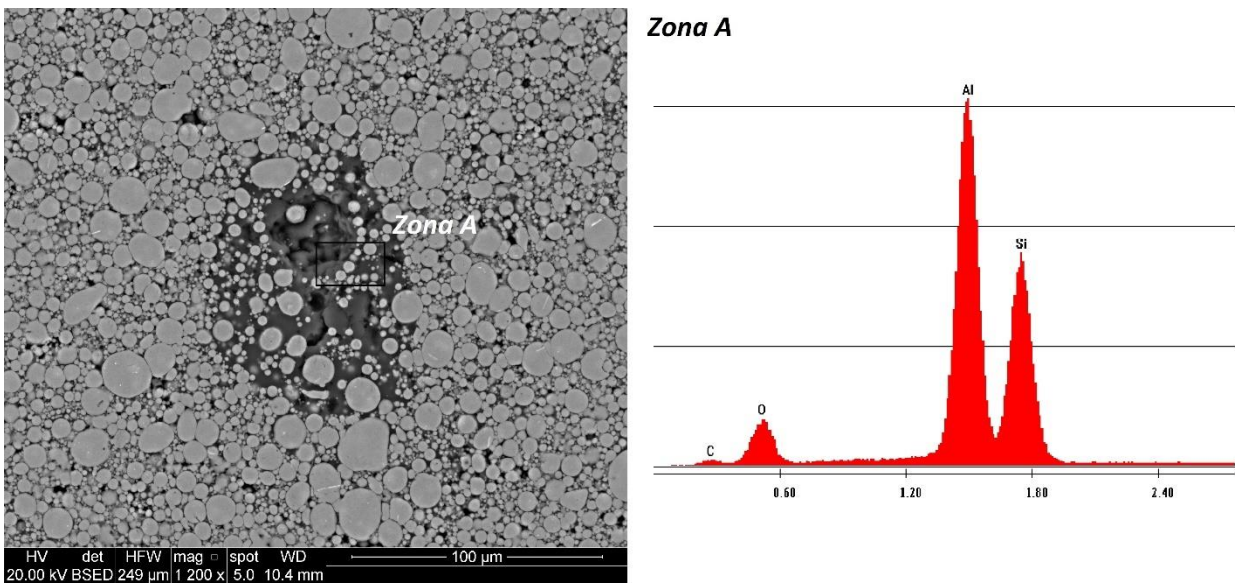


Figura 41 -  $Al_{12}Si_{430\%}$  Mk azoto processo umido sezione

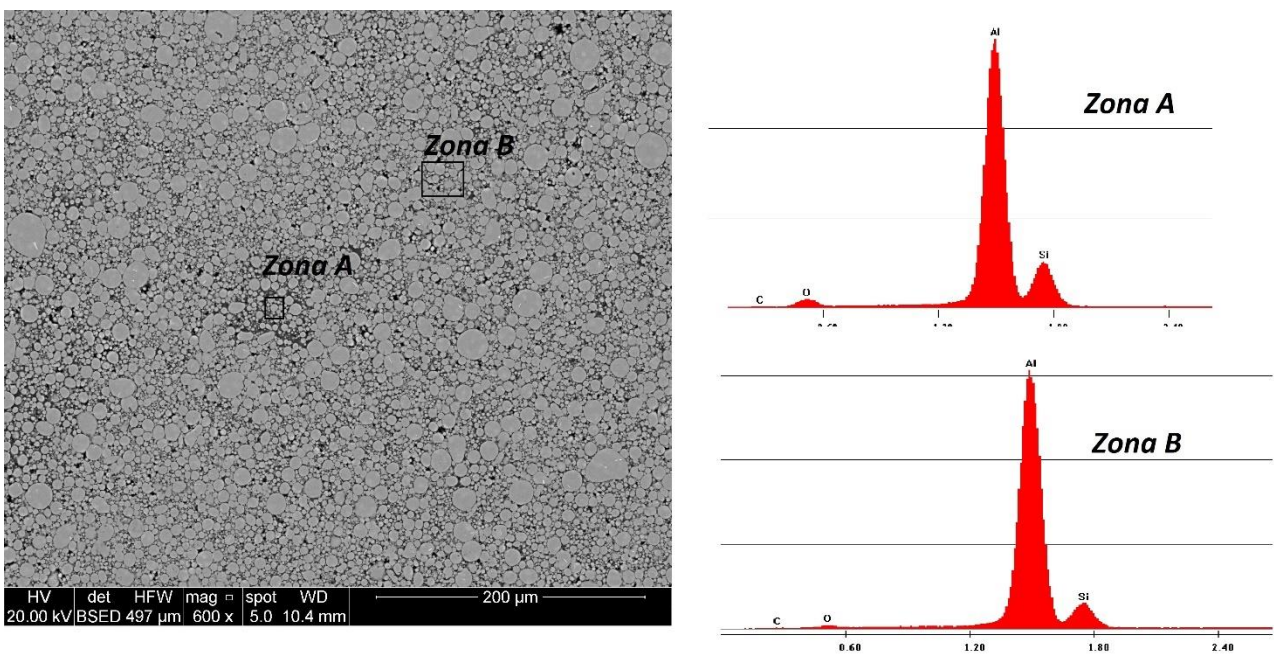


Figura 42 -  $Al_{12}Si$  40% Mk azoto processo umido sezione

Le zone analizzate sono risultate essere semplici residui di silicone non decomposto del tutto.

Si sono analizzati anche i campioni di prova; in figura 43 si vede la traccia d'usura che ha prevalentemente una morfologia derivata da deformazione plastica. L'analisi ad eds della zona B non ha evidenziato particolarità e nella zona A le macchie nere sono risultate essere resina usata per inglobare il campione.



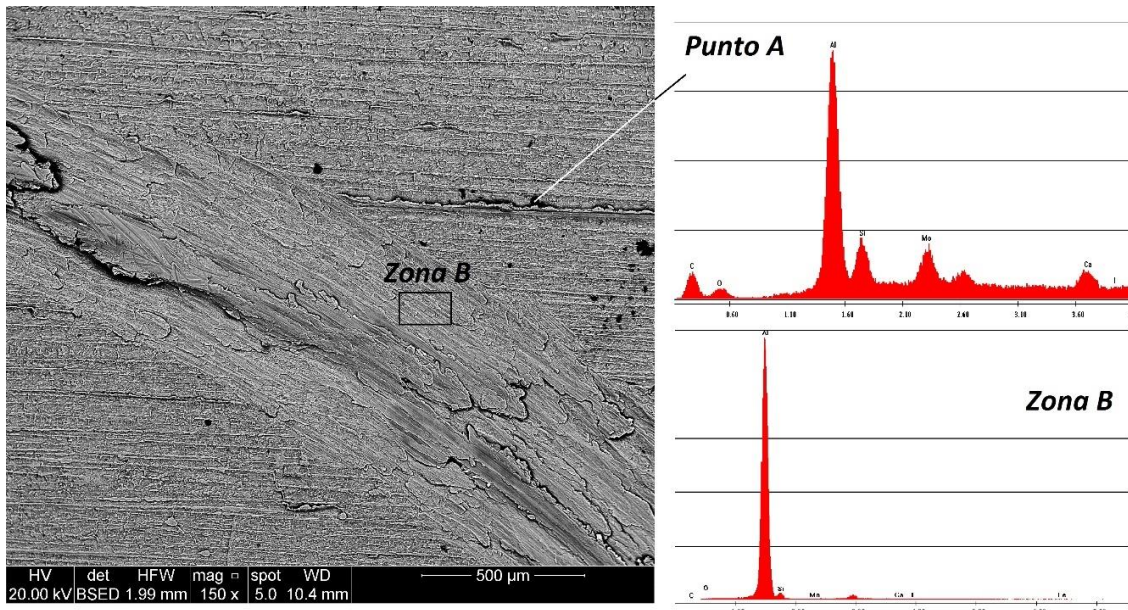


Figura 43 – Al 44400 traccia usura

Infine si osserva la struttura del campione anodizzato riportata in figura 44. Si vede l'elevata presenza di ossigeno e alluminio (allumina). Si vede la struttura porosa dell'allumina e si vede che la superficie è stata levigata dato che non tutte le zone sono state abraste. Probabilmente nelle zone con più asperità si è verificata una leggera usura con la rottura di queste provocando un aumento della superficie di contatto. Questo spiega l'andamento della curva misurata durante la prova di usura.

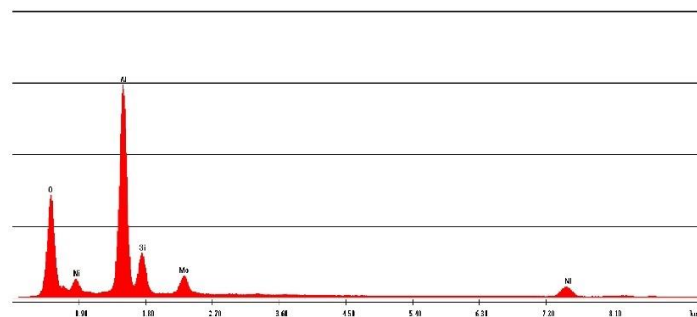
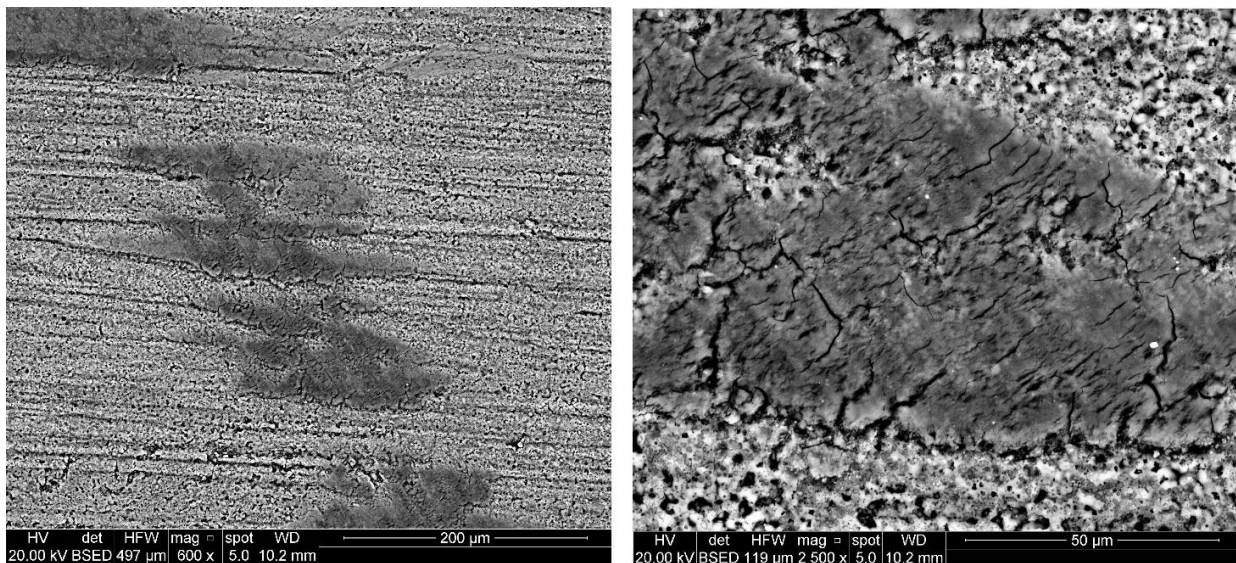


Figura 44 – traccia usura alluminio anodizzato



# Conclusioni finali

Per concludere si riportano i commenti e le conclusioni tratte da tutte le varie analisi in breve.

Il problema principale che è stato evidenziato più volte durante le analisi delle immagini, tracce di usura e metallografie è quello della sinterizzazione. Le cause sono da ricercare nel processo di produzione e nella qualità delle polveri usate durante il processo. Si è infatti riscontrato che, nonostante la temperatura fosse più elevata dei 2/3 di quella di fusione, le polveri non si sono unite. I fattori, spiegati e commentati in precedenza, possono aver inibito o addirittura impedito il processo di sinterizzazione.

- La presenza di eventuale ossido presente naturalmente sulle polveri utilizzate nel processo
- La presenza di formazione d'ossido durante il processo che isola ulteriormente le polveri generato dall'ossigeno liberato dalla decomposizione del silicone.
- La permanenza ad una temperatura elevata ma per poche ore può portare ad avere una solubilizzazione parziale del silicio innalzando così la temperatura di sinterizzazione in alcune zone
- Una miscelazione non omogenea del silicone può portare ad avere zone più o meno dense con una separazione elevata delle polveri e una presenza di ceramico maggiore
- La decomposizione del silicone porta a creare del silicio che può diffondere negli strati superficiali della polvere di silicio e può andare a innalzare la temperatura di fusione e perciò anche la temperatura di sinterizzazione.

Le conseguenze di questo portano ad avere un campione non compatto che ovviamente offre poca resistenza meccanica, e come dimostrato attraverso le durezza, poca resistenza ad usura. Il volume asportato infatti è notevole per tutti i campioni testati, quando si è andati ad usurare il substrato, rispetto alle leghe. Un altro problema risiede nell'aver una percentuale di ceramico che porta ad avere molte particelle abrasive che aumentano l'usura. Ovviamente le leghe hanno il vantaggio di essere state ottenute per pressocolata che, come tutti i processi produttivi ha vantaggi e svantaggi: per esempio, rispetto alla metallurgia delle polveri, si hanno più difficoltà a controllare le quantità degli elementi alliganti nel bagno. Inoltre i provini in lega non possedevano uno strato di ossido uniforme e costante. Nei campioni sinterizzati si è rilevata una buona resistenza all'usura dell'ossido creatosi durante il processo grazie all'ossigeno liberatosi dal silicone. Il processo perciò sinterizza il campione e lo ricopre di uno strato d'ossido il che permetterebbe di risparmiare tempo e denaro per anodizzare successivamente il provino. L'ossido ha una conformazione naturale, diversa da quella anodizzata che tende a creare una superficie molto porosa molto dura che resiste meglio. Se si potesse rivedere il processo e migliorarlo in modo tale da sinterizzare completamente e ossidare meglio il provino si potrebbe avere un materiale competitivo.

I campioni migliori per resistenza ad usura del substrato sono risultati essere quelli prodotti con il processo umido e con una percentuale di silicone pari al 10% e hanno riportato un'usura simile ai campioni in lega e anche il coefficiente d'attrito. In definitiva ci si potrebbe concentrare sulla produzione di provini al 10 e 20 % di silicone dato che offrono più particelle sul quale si può formare ossido e meno ceramico abrasivo.