

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea

**STUDIO SULLA FORMAZIONE DI COMPOSTI
INTERMETALLICI Al-Ni OTTENUTI MEDIANTE
ACCUMULATIVE ROLL BONDING**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Katya Brunelli

Laureando: Matteo Scocco

Anno Accademico 2012/2013

*Alla mia ragazza
e ai miei genitori,
fonti di grande sostegno.*

INDICE

Sommario	pag. 7
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	
1.1 Il Nichel e le sue leghe	pag. 9
1.2 I composti Intermetallici	pag. 13
1.3 Gli Intermetallici Ni-Al	pag. 14
1.4 Il processo della laminazione nella lavorazione dei metalli	pag. 16
1.5 Il processo di Accumulative Roll Bonding (ARB)	pag. 22
CAPITOLO 2: STRUMENTAZIONE	
2.1 Il microscopio ottico	pag. 25
2.2 Il microscopio elettronico a scansione	pag. 26
2.3 Analisi EBSD	pag. 27
2.4 Diffrazione di raggi X (XRD)	pag. 33
2.5 Durometro e analisi di microdurezza	pag. 34
CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE E ANALISI	
3.1 Produzione di laminati	pag. 35
3.2 Trattamenti termici	pag. 37
3.3 Analisi dei campioni	pag. 37
3.3.1 Analisi al microscopio ottico	pag. 38
3.3.2 Analisi al SEM e analisi EDS	pag. 45
3.3.3 Analisi EBSD	pag. 58
3.3.4 Analisi XRD	pag. 69
3.3.5 Prove di micro durezza	pag. 75
CONCLUSIONI	pag. 83
APPENDICE IMMAGINI	pag. 85

SOMMARIO

Al giorno d'oggi si cerca lo sviluppo di materiali con performance sempre più elevate, ma stando sempre attenti ai costi delle materie prime e di produzione. Una via che sembra essere promettente, sotto questi punti di vista, è quella dei materiali compositi laminati, che consiste nella laminazione congiunta di due materiali (metalli nel nostro caso), solitamente una fase tenera come matrice e una fase intermetallica molto più dura come rinforzo. Questi laminati metallo-intermetallico (MIL) sono conosciuti per avere una buona resistenza ad alte temperature e un'ottima resistenza alla piegatura, il tutto unito alla leggerezza e alla resistenza all'ossidazione, se paragonate ai materiali costituenti.

Gli intermetallici Alluminio-Nickel costituiscono le fondamenta dei precipitati nelle superleghe a base Nickel, e possono esser sfruttati per applicazioni molto spinte (ad esempio industria aerospaziale e aeronautica) proprio grazie al loro elevato carico di rottura, alta resistenza alla fatica e al creep, buona conducibilità e resistenza alla corrosione e alle elevate temperature di fusione.

Questa tesi ha lo scopo di sviluppare un sistema di composti intermetallici, all'interno di un materiale laminato di alluminio e nichel, costituito da composti dello stesso sistema,

tramite un processo di Accumulative Roll-Bonding (ARB) e successivi trattamenti termici.

Per lo studio sono stati utilizzati fogli di alluminio e Nickel puri, con i quali sono stati preparati dei campioni con i materiali alternati fino ad ottenere cinque strati. Su tali campioni, una volta laminati all'altezza giusta, si è eseguito un processo ARB di 6 cicli, con lo scopo di ottenere una macrostruttura a strati sottili.

I successivi trattamenti termici a differenti temperature e per diversa durata hanno, come scopo, lo sviluppo degli strati di intermetallici all'interfaccia tra i due materiali usati.

Le analisi al SEM, analisi EDS, EBSD e XRD hanno confermato tale sviluppo, mentre prove di microindentazione hanno messo in luce le eccellenti proprietà meccaniche.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 IL NICHEL E LE SUE LEGHE

Il nichel è un metallo di transizione appartenente al 10° gruppo, caratterizzato da un punto di fusione pari a 1455 °C e sistema cristallino cubico a facce centrate: caratteristiche che, assieme alla sua grande capacità di solubilizzare metalli in lega ed alla buona malleabilità, costituiscono un buon punto di inizio per la formulazione di materiali ad alte prestazioni. Le leghe di Nichel attualmente in commercio e ancora in via di sviluppo sono di varia natura: spaziano tra le leghe a fase singola e le superleghe ottenute per indurimento per precipitazione o per dispersione di ossidi, mentre solo più recentemente si sono prodotti anche compositi e compositi intermetallici.

Le superleghe base nichel sono attualmente le leghe più utilizzate nella realizzazione di componenti operanti ad alta temperatura e sottoposti ad intensi sforzi, come le turbine di motori a reazione di aeromobili e parti meccaniche di motori ad alte prestazioni: sono le più complesse, le più ampiamente utilizzate per elementi che

lavorano ad elevata temperatura e, dal punto di vista metallurgico, le più interessanti tra le superleghe in genere. Il loro uso si estende a temperature impensabili per i più comuni sistemi di leghe e costituiscono, ad esempio, più del 50% dei componenti dei motori dei più avanzati aerei oggi in commercio.

TIPI DI LEGHE	NOMI COMMERCIALI
Leghe in soluzione solida	IN 600, Hastelloy, Hastelloy X
Superleghe con γ'	Waspaloy, Mar M-299 + Hf, In 100, Udimet 700, PWA 1480
Superleghe con γ''	IN 718, IN 901
Leghe indurite per dispersione	TD-Ni, MA754, MA 6000
Leghe per solidificazione direzionale	Ni-Cr-Al-TaC (Nitac), Ni-Al-Mo, Ni-Co-Al-NbC (Cotac 744)
Compositi	Ni-Cr-Al-Y-W, 713-W-ThO ₂
Intermetallici	Ni ₃ Al+B, NiAl, Ni ₃ Si

Tabella 1: Sistemi di leghe con Nichel

Tutte le leghe a base Nichel possono essere raggruppate in due categorie: la prima comprende quelle leghe la cui base è Fe-Ni, dove il Nichel è il principale elemento in soluzione, e la seconda quelle a base Ni, dove è presente almeno per il 50%.

Le più complesse, come già accennato, sono le superleghe, nelle quali si riscontrano una dozzina di elementi; vi sono inoltre elementi non desiderati quali silicio, fosforo, zolfo, ossigeno ed azoto che devono essere tenuti sotto controllo attraverso un' appropriata conduzione del processo di fusione. Selenio e piombo sono altamente indesiderati e sono ammissibili solamente in tracce.

Alloy	Compositions, wt %										
	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Other
Fe-Ni-Base Alloys											
Incoloy 800	21.0	32.5	0.38	0.38	45.7	0.05	0.8 Mn; 0.5 Si
A-286	15.0	26.0	...	1.25	2.0	0.2	55.2	0.04	0.005 B; 0.3 V
Incoloy 901	12.5	42.5	...	6.0	2.7	...	36.2	0.10 max	...
Inconel 718	19.0	52.5	...	3.0	...	5.1	0.9	0.5	18.5	0.08 max	0.15 max Cu
Hastelloy X	22.0	49.0	15 max	9.0	0.6	2.0	15.8	0.15	...
Ni-Base Alloys											
Mar-M 200	9.0	59.0	10.0	...	12.5	1.0	2.0	5.0	1.0	...	0.015 B; 0.05 Zr
Waspaloy	19.5	57.0	13.5	4.3	3.0	1.4	2.0 max	0.07	0.006 B; 0.09 Zr
Udimet 700	15.0	53.0	18.5	5.0	3.4	4.3	<1.0	0.07	0.03 B
Astroloy	15.0	56.5	15.0	5.25	3.5	4.4	<0.3	0.06	0.03 B; 0.06 Zr
René 80	14.0	60.0	9.5	4.0	4.0	...	5.0	3.0	...	0.17	0.015 B; 0.03 Zr
IN 100	10.0	60.0	15.0	3.0	4.7	5.5	<0.6	0.15	1.0 V; 0.06 Zr; 0.015 B
IN 600	15.5	76.0	8.0	0.08	...
René 95	14.0	61.0	8.0	3.5	3.5	3.5	2.5	3.5	<0.3	0.16	0.01 B; 0.05 Zr
Mar-M 247	8.25	59.0	10.0	0.7	10.0	...	1.0	5.5	<0.5	0.15	0.015 B; 0.05 Zr; 1.5 Hf; 3.0 Ta
Hastelloy C	16.5	56.0	...	17.0	4.5	6.0	0.15 max	...
Hastelloy G	22.0	...	2.5 max	6.5	1.0 max	3.0	0.05 max	2 Cu
Monel 400	...	66.5	1.2	...	31.5 Cu
IN MA 754	20.0	78.5	0.5	0.3	0.6 Y ₂ O ₃
IN MA 6000E	15.0	68.5	...	2.0	4.0	...	2.5	4.5	...	0.05	1.1 Y ₂ O ₃ ; 2.0 Ta; 0.01 B; 0.15 Zr

Tabella 2: Composizione delle leghe del Nichel

La maggior parte delle superleghe contiene dal 10 al 20% in peso di Cr, fino al 8% tra Al e Ti, dal 5 al 10% di cobalto e una piccola quantità di boro, zirconio e carbonio. Altri elementi che normalmente vengono aggiunti sono molibdeno, niobio, tungsteno, tantalio e afnio, i quali giocano un doppio ruolo di rafforzatori del soluto e formatori di carburi. Cromo e alluminio sono necessari per indurre la passivazione superficiale attraverso la formazione di Cr₂O₃ e Al₂O₃ rispettivamente.

Altre leghe, sviluppate primariamente per esser usate a basse temperature e spesso in ambienti corrosivi per alogenuri di idrogeno, sono realizzate con cromo e molibdeno, ferro o tungsteno in soluzione, nelle quali si può riscontrare la formazione di una piccola frazione di seconda fase (Hastelloy e IN600).

Una caratteristica superlega base nichel si compone di una matrice in lega di nichel (con l'aggiunta di cobalto ed eventualmente ferro) indurita per soluzione ed una serie di fasi precipitate di composti intermetallici e carburi che partecipano ad un ulteriore irrobustimento ed alla stabilizzazione termica del metallo.

Le fasi principali che possono essere presenti nelle leghe a base Nichel sono:

- *Matrice gamma* (γ): si tratta di una matrice a struttura cristallina fcc che può contenere un alta percentuale di elementi in soluzione solida come cobalto, ferro, cromo, molibdeno e tungsteno. Tutte le leghe a base Ni presentano questa fase;
- *Gamma primo* (γ^I): alluminio e titanio sono aggiunti in quantità tale da far precipitare la fase fcc γ^I (Ni₃Al, Ti), coerente con la matrice gamma. Si possono

trovare altri elementi come niobio, tantalio e cromo. Tale fase è richiesta in applicazioni ad alta temperatura e per la resistenza al creep.

- *Gamma seconda (γ^{II}):* la combinazione di Nichel e niobio, in presenza di ferro, forma una struttura bct di Ni_3Nb , coerente con la matrice sebbene induca grandi deformazione nella zona di bordofase. Tale fase garantisce ottime proprietà resistenziali a basse e medie temperature ma diventa instabile sopra gli 815°C .
- *Carburi:* il carbonio aggiunti in percentuali variabili tra 0.05 e 0.2% in peso si combina con altri elementi reattivi quali titanio, tantalio e afnio per formare carburi (MC). Durante il trattamento termico e anche durante l'utilizzo dei componenti realizzati con tali leghe, i carburi tendono a decomporsi in M_{23}C_6 e/o M_6C che precipitano a bordograno. Sono presenti in tutte le leghe, tranne in quelle a cristalli singoli.
- *γ^{I} a bordograno:* nel caso di materiali alto legati il trattamento termico e l'esposizione all'atmosfera durante l'utilizzo possono generare un film di γ^{I} lungo il bordograno, con una degenerazione delle proprietà.
- *boruri:* il boro segrega a bordograno formando particelle di boruri di relativa bassa densità.
- **Precipitati intermetallici:** La cosiddetta "soluzione solida" di metalli sopra descritta non è comunque l'unico mezzo di irrobustimento in una lega metallica, ma ne esiste un altro ancora più efficace: la cosiddetta "precipitazione". Se in una soluzione la quantità di elementi soluti non è sufficiente a raggiungere il limite massimo di solubilizzazione (ipoeutettica) essa non tenderà a subire grossi cambiamenti strutturali se riscaldata a temperature inferiori a quella di fusione. Quando invece un soluto è presente in quantità eccessiva, in seguito ad un surriscaldamento prolungato (o, talvolta, già durante la solidificazione dopo la colata) tenderà a separarsi dal resto della soluzione (in gergo si dice che "precipita") formando una fase a differente struttura cristallina contenente spesso disposizioni ordinate di atomi di metalli differenti, che prende il nome di "composto intermetallico". Nelle superleghe a base Nichel i principali precipitati intermetallici risultano essere l' Ni_3Al e l' Ni_3Ti (con entrambi gli elementi sostituibili in piccole percentuali da niobio, tantalio, cobalto, cromo e altri).

La formazione di precipitati ordinati all'interno di una matrice più irregolare, per struttura e composizione, rappresenta un forte ostacolo al moto delle dislocazioni. La loro efficacia dipende sostanzialmente dalle differenze di modulo elastico tra precipitato e matrice e dal loro grado di "coerenza" (aderenza) del precipitato nella matrice stessa.

1.2 I COMPOSTI INTERMETALLICI

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

Sono caratterizzati da un reticolo cristallino diverso da quello dei metalli costituenti ed esistono allo stato solido in un'unica fase che, a sua volta, può formare soluzioni solide con i metalli costituenti. Nella struttura cristallina possono essere presenti vacanze, sostituzioni e inserimenti interstiziali cosicché la loro composizione non è del tutto definita ma può variare in un certo intervallo. La formula con la quale sono rappresentati rappresenta quindi il rapporto numerico medio in cui si trovano gli atomi dei metalli all'interno del reticolo cristallino.

L'intervallo di composizione di esistenza degli intermetallici deriva, oltre che dalla variabilità della composizione, anche dalla formazione di soluzioni solide con i metalli costituenti: può capitare che in un diagramma di stato non esista la fase relativa all'intermetallico puro, e quindi relativa ad una determinata composizione, ma solo soluzioni solide di esso.

Solitamente tali composti vengono ottenuti per solidificazione di fusioni metalliche. Ad esempio, solidificando una soluzione in fase liquida di rame e stagno è possibile ottenere i seguenti composti intermetallici: Cu_5Sn , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ e Cu_3Sn . Risulta evidente che rame e stagno non si legano seguendo semplici rapporti di combinazione multipli e nemmeno seguendo le regole della valenza chimica.

La formazione di tali composti è governata da una legge statistica elaborata dal metallurgico britannico William Hume-Rothery dal quale prende il nome di *Regola di Hume-Rothery*:

“Il rapporto tra la somma degli elettroni di valenza, dell'ultimo strato e considerando zerovalenti gli elementi dell'ottavo gruppo, dei singoli componenti di un composto intermetallico e la somma degli atomi che lo formano assume caratteristici valori costanti a ciascuno dei quali corrisponde una fase”.

Le fasi che scaturiscono da tali considerazioni sono dette appunto *fasi di Hume-Rothery* e indicano una classe di leghe con le strutture dei diversi tipi di ottone da lui studiati e sono, tutt'oggi, un classico esempio dell'influenza sulla struttura della concentrazione degli elettroni di valenza nei metalli.

1.3 GLI INTERMETALLICI Ni/Al

I composti intermetallici hanno suscitato maggior interesse come materiali strutturali o per applicazioni ad alte temperature sono negli ultimi decenni.

Tra tutti, i composti Ni/Al sono emersi come i più importanti candidati per applicazioni a temperature elevate in ambienti aggressivi e come materiali nanostrutturati.

Il primo diagramma di fase Al/Ni fu pubblicato nel 1908 da Gwyer e, riesaminato negli anni, ora conta di ben cinque composti intermetallici stabili: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , $AlNi$, Al_3Ni_5 e $AlNi_3$.

Il primo, l' Al_3Ni , ha una composizione variabile tra il 75 e il 64% di alluminio con una temperatura di fusione di circa 854°C.

L' Al_3Ni_2 è adiacente al precedente, ha una composizione molto più stretta (64-60% di Al) ma lo si trova fino alla temperatura di 1133°C.

Il composto che trova maggior “spazio” all'interno del diagramma di stato, nonché il più studiato, è l' $AlNi$. Alla temperatura di 400°C possiamo trovare una percentuale di alluminio che varia tra il 55 e il 41%, forchetta che tende ad aprirsi man mano che si sale con la temperatura, fino ad un massimo a 1360°C per poi diminuire rapidamente fino alla temperatura di fusione, massima per un rapporto vicino al 50-50, che è di ben 1638°C. questo composto è tutt'ora studiato come possibile sostituto dell'intermetallico AlTi proprio grazie al suo possibile utilizzo ad elevate T (l'AlTi è usato fino a 700°C).

Per quanto concerne gli ultimi due composti presenti nel diagramma di stato, l' Al_3Ni_5 può presentare tra il 33 e il 37% di alluminio con una T_m pari a 700°C , mentre l' AlNi_3 merita più attenzioni. Per applicazioni ad alte temperature è secondo solo all' AlNi , ma rappresenta la base dei precipitati intermetallici all'interno delle superleghe a base nichel. La composizione è variabile con la temperatura, anche se meno dell' AlNi , e a 400°C il range è molto stretto: 27-25% di alluminio. La T_m è cmq molto apprezzabile: 1362°C .

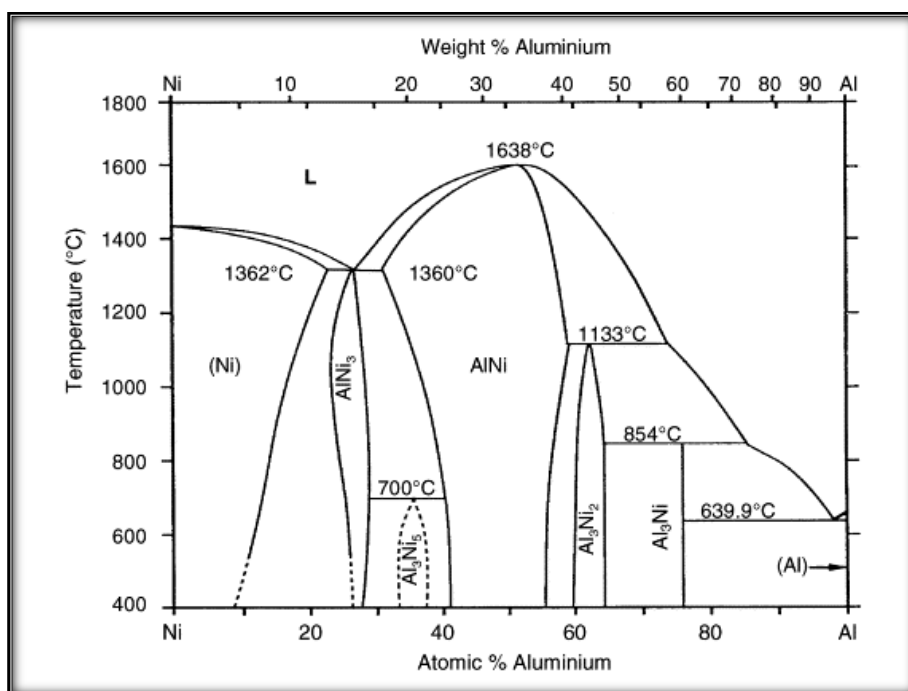


Figura 1: Diagramma di fase Ni/Al

I composti Ni/Al possono essere ottenuti con relativa facilità tramite i processi convenzionali per la metallurgia quali fusione, metallurgia delle polveri e le altre tecniche di lavorazione, come ad esempio pressatura e laminazione.

I MIL (Metal-Intermetallic Laminated) rappresentano oggi la sintesi dei materiali multifunzionali, offrendo una combinazione di proprietà sia dei due materiali costituenti che delle fasi intermetalliche quali resistenza meccanica alle alte temperature, tenacità a temperatura ambiente e buona stabilità termica.

I campi di applicazione sono tra i più disparati: thermal management, protezioni balistiche, scambiatori di calore, smorzatori di vibrazioni.

1.4 IL PROCESSO DELLA LAMINAZIONE NELLA LAVORAZIONE DEI METALLI

S'intende, con questo nome, un particolare processo di lavorazione dei metalli diretto a ottenere pezzi sagomati aventi sezioni trasversali relativamente piccole e lunghezze molto grandi (travi, rotaie, tubi, nastri, ecc.).

Si compie col cosiddetto laminatoio, apparecchiatura costituita da almeno due cilindri assai robusti di ghisa o di acciaio, giacenti in senso orizzontale ad assi paralleli contenuti in armature fisse chiamate gabbie, i quali sono fatti ruotare in senso opposto da una motrice. Se nello spazio compreso fra i due cilindri viene immesso materiale relativamente duttile, ad es., ferro allo stato incandescente, esso verrà, per attrito, trascinato e obbligato a prendere la forma dello spazio compreso fra i due cilindri.

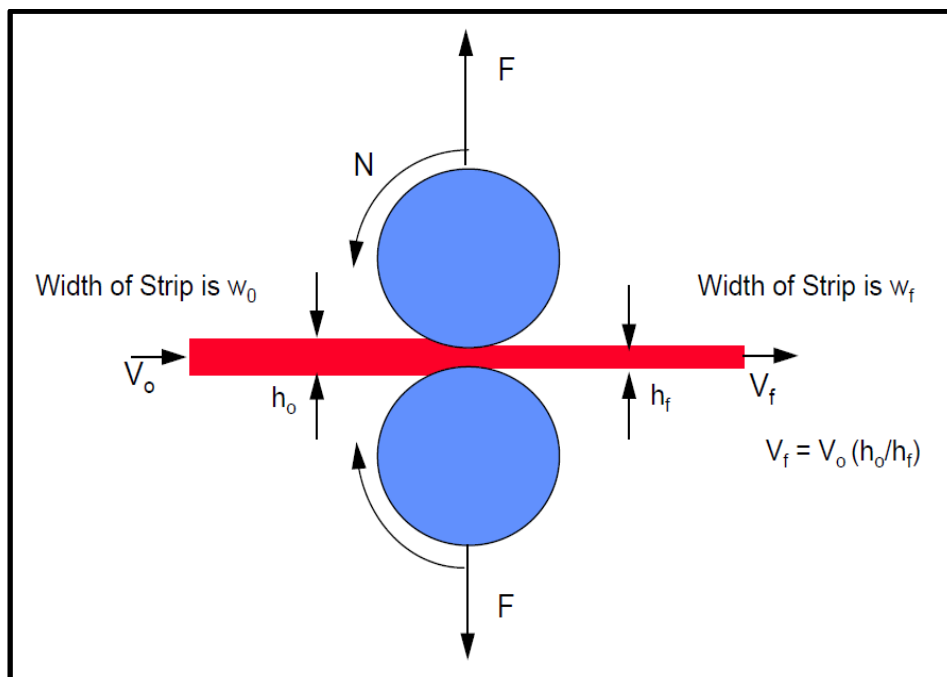


Figura 2 Schematizzazione del processo di laminazione

Il primo esempio di laminatoio è del 1615, e veniva usato per ottenere lastre di stagno, piombo, ecc., materiali molto malleabili e quindi facilmente deformabili anche a freddo. Poco alla volta, i laminatoi vennero perfezionati. Ai cilindri lisci, adatti soltanto per ricavare lamiere, si sostituirono cilindri sagomati, capaci di dare i pezzi delle più diverse forme. L'introduzione di mezzi tecnici più progrediti nella siderurgia (*v.ferro*) e la

produzione di grandi quantitativi di acciaio da ridurre a travi, rotaie, vergella, ecc.. furono fra le principali cause di perfezionamento.

Nell'analisi di un processo di laminazione possiamo trovare variabili indipendenti e variabili dipendenti, come illustrato di seguito.

VARIABILI INDIPENDENTI	VARIABILI DIPENDENTI
Velocità dei rulli	Forza di laminazione
Distanza tra i rulli	Potenza
Spessore della billetta	Velocità di uscita del materiale
Larghezza della billetta	Temperatura finale
Materiale da laminare	Massima riduzione per passata
Temperatura billetta	Lunghezza arco di contatto
Lubrificante	Forma a piatto o a striscia

Tabella 3: Variabili dipendenti e indipendenti nella laminazione

Alla base del intero processo c'è il principio della “costanza del volume”. Affinché ciò avvenga, la velocità della bramma tra i rulli deve aumentare durante l'avanzamento, raggiungendo la velocità massima in uscita dal laminatoio. Il rapporto tra velocità di ingresso e velocità di uscita dipende dalla diminuzione di spessore:

$$V_f = V_0 \cdot \frac{h_0}{h_f}$$

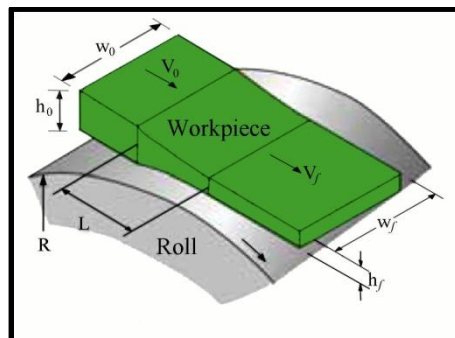


Figura 3: Geometria 3D del processo di laminazione

dove V_f e V_0 indicano rispettivamente la velocità finale e la velocità iniziale mentre $\frac{h_0}{h_f}$ è il rapporto tra l'altezza in ingresso e quella in uscita.

Lungo l'arco di contatto esiste inoltre un punto nel quale la velocità dei rulli e la velocità del mio laminato sono identiche, quindi non avrò strisciamento. Indicando con V_r la velocità tangenziale dei rulli, la posizione di tale punto sarà:

$$\text{Neutral Point} = \frac{V_f - V_r}{V_r}$$

Supponendo che, durante la laminazione, la bramma sia in uno stato di deformazione piana, è utile vedere che pressioni sono messe in gioco nel intero processo in modo da poter scegliere le migliori condizioni operative.

Applicando il "metodo dello Slab" a due elementi, uno nella zona di ingresso e uno nella zona di uscita, si ricavano le seguenti espressioni per la pressione cui il materiale è sottoposto:

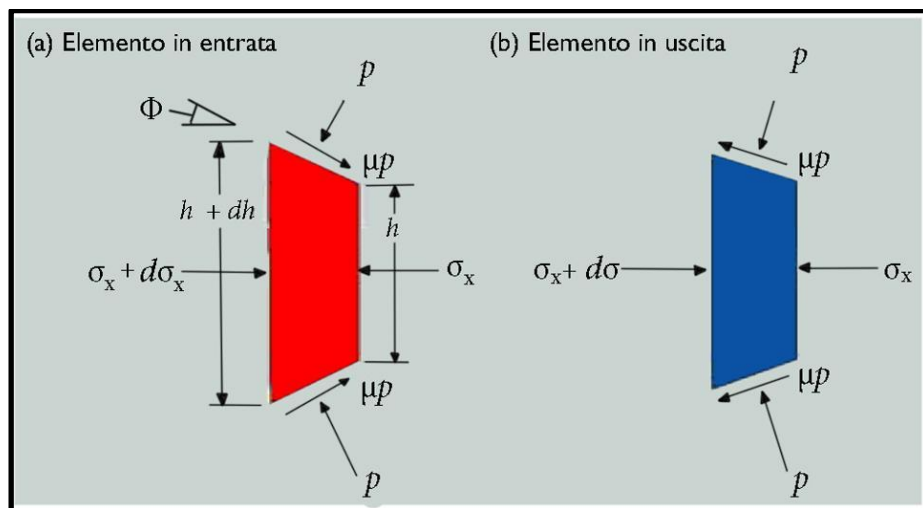


Figura 4: Equilibrio delle forze

$$p_{\text{entry}} = Y'_f \cdot \frac{h}{h_0} \cdot \exp[\mu(H - H_0)]$$

$$p_{\text{exit}} = Y'_f \cdot \frac{h}{h_f} \cdot \exp(\mu H)$$

dove con Y'_f è la tensione di flusso del materiale e H mi è dato da:

$$H = 2 \sqrt{\frac{R}{h_f}} \cdot \tan^{-1}\left(\sqrt{\frac{R}{h_f}} \cdot \Phi\right)$$

Per bassi coefficienti di attrito, stimato un arco di contatto di lunghezza

$$L = \sqrt{R \cdot \Delta h}$$

con Δh = differenza tra spessore iniziale e spessore finale del laminato, si ricava un'equazione per la forza data da:

$$F = Lw\bar{Y}'$$

con \bar{Y}' che indica la tensione di flusso media del materiale.

Assunto che la forza agisca nel punto medio dell'arco di contatto, la coppia per rullo risulta

$$T = \frac{F \cdot L}{2}$$

e si può infine calcolare la potenza richiesta per portar a termine con successo la laminazione:

$$P = \frac{\pi \cdot F \cdot L \cdot N}{60000}$$

dove N indica i giri al minuto.

Il processo di laminazione a caldo viene eseguito per molteplici motivi.

Innanzitutto si vanno a ridurre le forze e le potenze richieste, nonché lo stress all' interno del nostro materiale. Questo perché la lavorazione è effettuata in un range di temperature

nel quale la plasticità del materiale è massima, e quindi si possono ottenere delle deformazioni molto più elevate. Talvolta è l'unico modo per laminare determinati materiali.

Ciononostante bisogna tener presente che temperature più elevate significano coefficienti d'attrito maggiori: per questa tipologia di lavorazioni, infatti, si ha

$$\mu = 0.2 \rightarrow 0.7$$

Un fenomeno molto importante è quello della ricristallizzazione.

Quando si esegue un processo di questo tipo la grana cristallina si deforma lungo la direzione di laminazione. I grani risultano pertanto allungati verso una direzione preferenziale e il prodotto è altamente anisotropo.

La laminazione a caldo, tuttavia, permette il recupero di tale deformazione tramite nucleazione ed accrescimento di nuovi grani fintanto che il metallo rimane al di sopra di una certa temperatura.

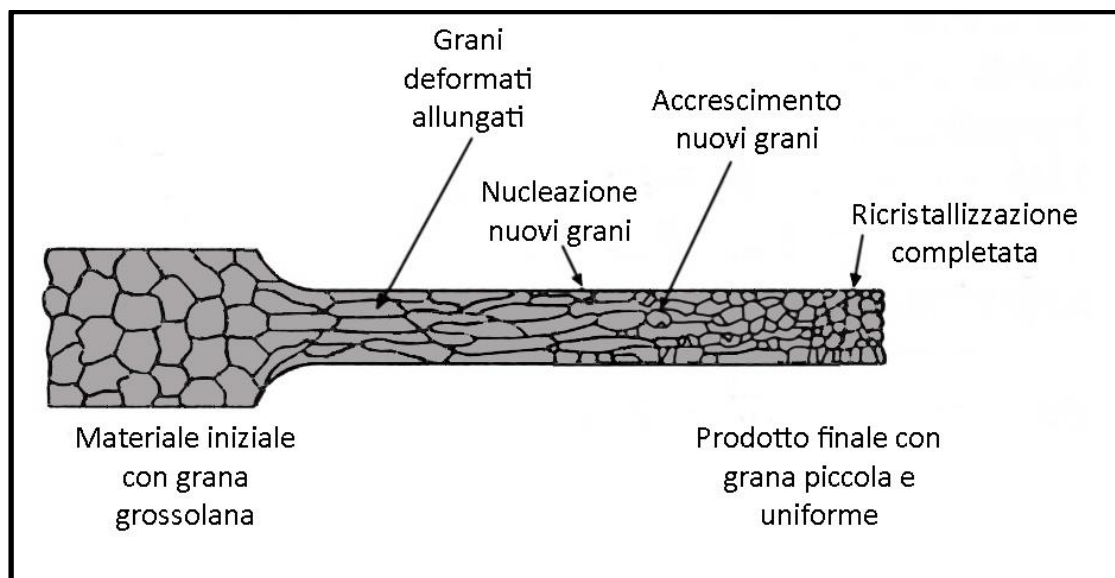


Figura 5: Variazione della geometria granulare durante la ricristallizzazione

La ricristallizzazione è quindi un fattore molto importante laddove si cerchi di ottenere un materiale nanostrutturato e non solo incrudito, caratteristica che rende sì il materiale più

resistente ma anche più fragile in conseguenza dell'irrigidimento causato dal condensarsi delle dislocazioni.

Come si nota, infatti, dalla figura della pagina precedente, il prodotto finale ottenuto per laminazione a caldo ha solitamente una grana fine e uniforme lungo tutte le direzioni, con un conseguente aumento della tenacità e tensione di rottura. Naturalmente, a causa dei ritiri dovuti al raffreddamento, la qualità superficiale e la tolleranza dimensionale saranno più povere

I difetti che si possono incontrare in prodotti provenienti dalle lavorazioni di laminazione possono esser superficiali oppure di natura strutturale.

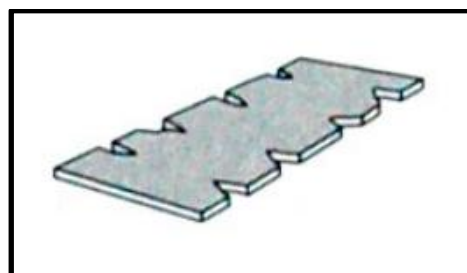
I primi derivano spesso da inclusioni nel materiale come ossido o sporco oppure da cause derivanti dai processi di pre-laminazione.

I difetti strutturali, invece, distorgono o compromettono l'integrità del laminato stesso.

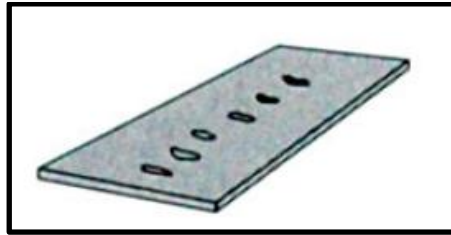
1. Ondulazioni al bordo



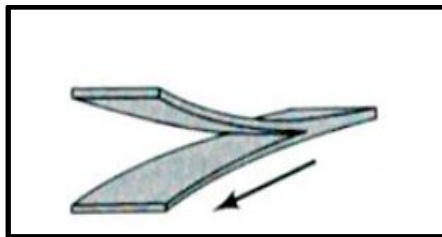
2. Cricche al bordo



3. Cricche a cerniera al centro del laminato



4. Delaminazione (Alligatoring)



Il processo di laminazione è oggi usato per accoppiare due o più metalli in modo da ottenere un materiale metallico laminato multistrato.

Solitamente vengono congiunti materiali caratterizzati dalla loro leggerezza ad altri che invece spiccano per le loro proprietà meccaniche, arrivando ad avere un materiale “ibrido” che presenti le qualità dell’uno e dell’altro.

1.5 IL PROCESSO DI “ACCUMULATIVE ROLL BONDING” (ARB)

L’Accumulative Roll Bonding (ARB) è un processo di severa deformazione plastica (SPD) ottenuta mediante una procedura di laminazione, inventato da N. Tsuji, con l’intento di ottenere materiali metallici con grana ultrafina. Si tratta di un ciclo di laminazioni eseguite su un materiale composto da più fogli dello stesso o più materiali metallici, dove ogni passaggio prevede la stessa riduzione di spessore (solitamente il 50% per passaggio). Si tratta di un processo poco costoso ma molto efficiente, anche se ad oggi non molto utilizzato a livello industriale.

Il processo completo prevede quattro semplici operazioni, come illustrato qui di seguito:

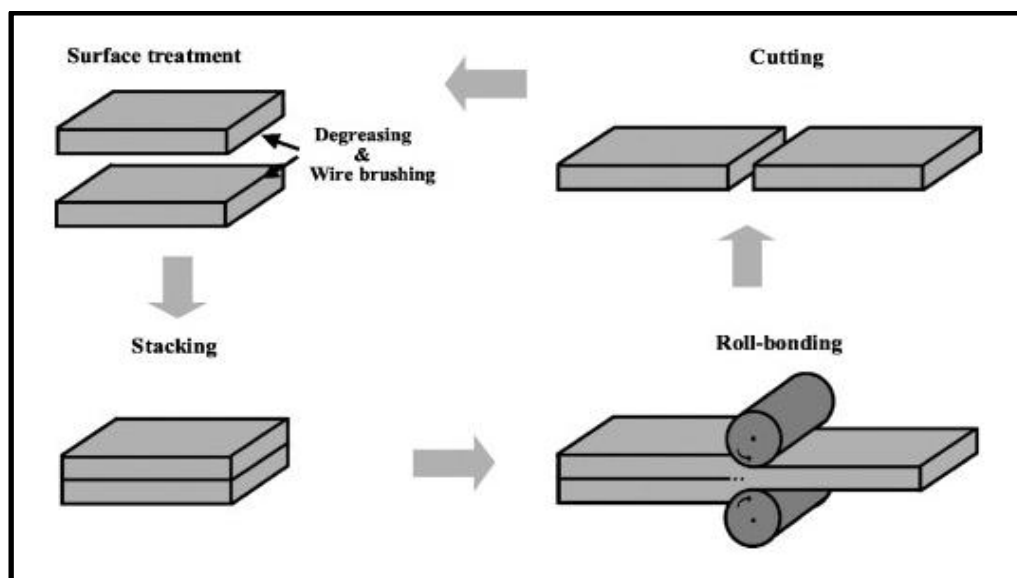


Figura 6: Step nel processo ARB

- 1- Preparazione e pulitura delle superfici mediante sgrassaggio e decapaggio con ultrasuoni e levigatura con carte abrasive;
- 2- Sovrapposizione di due o più strati di materiale, solitamente seguito subito da un trattamento termico più o meno lungo per favorire la nascita del legame tra i vari strati;
- 3- Laminazione;
- 4- Taglio della lamiera ottenuta in due fogli di uguali dimensioni.

Tra tutte le indagini effettuate nel recente passato, questa tecnica si è dimostrata molto efficace soprattutto se abbinata a leghe leggere quali:

- Leghe di magnesio (AZ31, AZ91);
- Leghe di alluminio (puro, 6061, 7075, ecc);
- Leghe di titanio ;
- Compositi di Al-Mn, Al-Ti e Al-Ni;
- Compositi di matrice metallica con rinforzi in materiale ceramico (Al_2O_3 , SiO_2);

senza comunque escludere buoni risultati anche con diversi tipi di acciaio.

Un' altra particolarità di questo processo è la possibilità di accoppiare metalli diversi con estrema facilità.

Se si pensa, ad esempio, all'alluminio e al nichel, questi hanno temperature di fusioni molto diverse e sarebbe impossibile ottenere una lega tra i due tramite il solito processo di fusione.

Un buon legame metallico, invece, nasce già con il primo ciclo di ARB, previa opportuna preparazione delle superfici. Con i passaggi successivi si ha normalmente una rottura negli strati del materiale più resistente con un conseguente intreccio tra le due fasi esistenti.

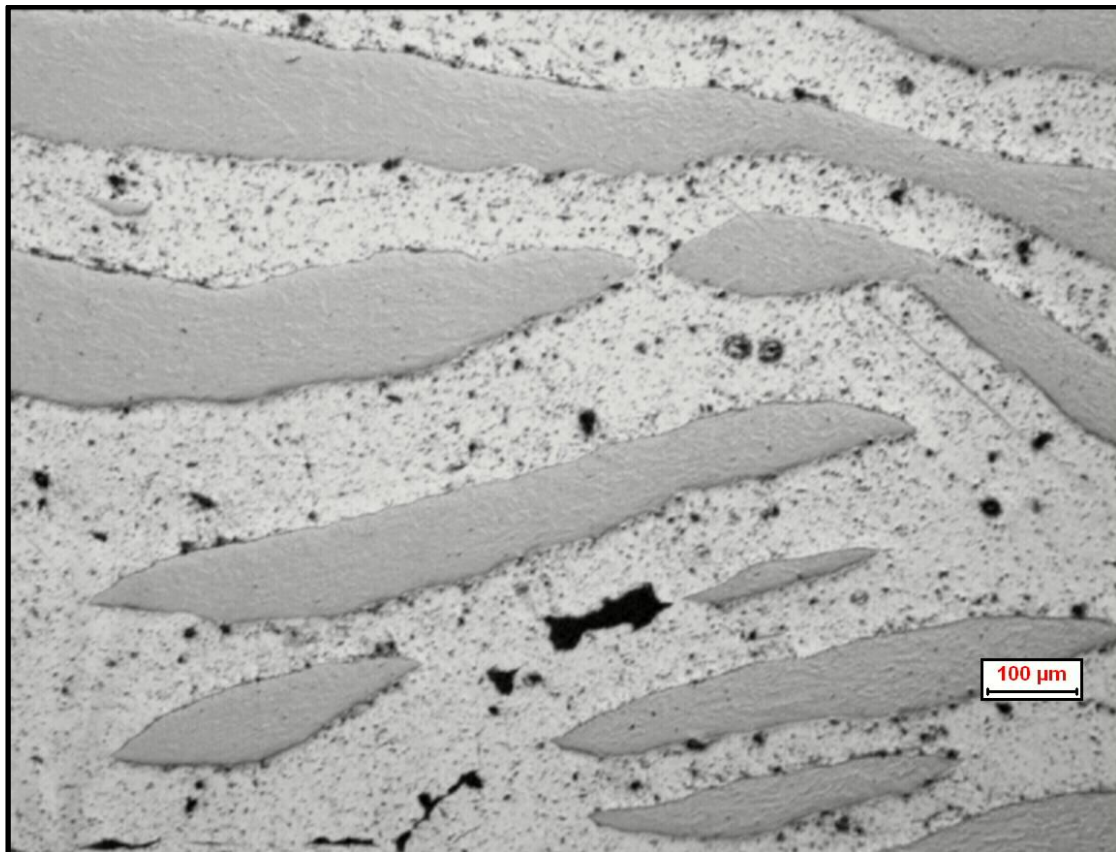


Figura 7: Micrografia al microscopio ottico di un laminato Ni-Al

Questo fa sì che il materiale più “morbido” funga da matrice mentre quello più resistente vada a rappresentare il materiale di rinforzo.

CAPITOLO 2

STRUMENTAZIONE

Le tecniche di caratterizzazione adottate in questo studio sono state cinque: microscopia ottica, microscopia elettronica, analisi EDS (tramite SEM) per la quantificazione degli elementi negli strati di intermetallico, analisi EBSD (sempre tramite SEM) per la caratterizzazione cristallografica, analisi di micro durezza.

2.1 IL MICROSCOPIO OTTICO

Il microscopio ottico permette una prima analisi qualitativa della superficie dei campioni che saranno caratterizzati con analisi successive.

Il microscopio ottico è una tipologia di microscopio che sfrutta la luce con lunghezza d'onda dal vicino infrarosso all'ultravioletto, coprendo tutto lo spettro visibile. I microscopi ottici sono storicamente quelli più vecchi e sono anche tra i più semplici.

Il microscopio ottico (LM) tradizionale (LM acronimo di *light microscope*) è il più semplice. Per mezzo di lenti ingrandisce l'immagine del campione, illuminato con luce nell'intervallo spettrale del visibile.

Può essere semplice (un solo sistema di lenti o addirittura una sola lente) o composto (almeno due sistemi, oculare ed obiettivo), e l'illuminazione può raggiungere il campione da dietro, attraversandolo (luce trasmessa), o esserne riflessa (luce riflessa). Il microscopio ottico permette di avere immagini di soggetti fino a grandezze dell'ordine del micron.

Le immagini in questa ricerca sono state mediante un microscopio ottico Leica DMR, camera Leica DC100 e software Leica QWin.

2.2 IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Il microscopio elettronico a scansione, o SEM (Scanning Electron Microscope), divenuto commercialmente disponibile nel 1965, è uno strumento molto diffuso ed affermato in un vastissimo campo di applicazioni, grazie soprattutto alla buona risoluzione ad elevati ingrandimenti e alla sorprendente tridimensionalità topografica della superficie di campioni, anche massivi, opportunamente preparati.

Il SEM sfrutta l'azione di un fascio di elettroni ad alta energia concentrati sulla superficie da analizzare. L'interazione fascio-superficie genera molteplici segnali dai quali, opportunamente analizzati, si possono ricavare, ad esempio, informazioni sulla morfologia, sulla composizione chimica e sulla struttura cristallina.

Il SEM, tramite il fascio di elettroni, esegue una vera e propria scansione di una porzione di superficie che si vuole analizzare e fornisce come output l'intensità dei vari segnali generatisi nelle diverse posizioni della parte analizzata attraverso un'immagine bidimensionale.

Oltre ad una semplice osservazione ad elevati ingrandimenti, il SEM permette anche analisi puntuali, caratteristica molto importante quando si devono fare analisi di carattere chimico, siano esse qualitative o quantitative, attraverso il sistema EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Tuttavia, poiché la sonda EDS non distingue in maniera ottimale elementi con peso atomico minore di 11, risulta necessario ricorrere ad un altro tipo di sonda, la WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer), laddove siano da analizzare materiali con elementi leggeri.

L'analisi EBSD sarà trattata successivamente.

In un SEM il fascio di elettroni viene emesso da un filamento per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente tra il filamento stesso (catodo) mantenuto ad un potenziale negativo, e l'anodo (il campione da analizzare) collegato a massa. Il fascio viene focalizzato in una colonna mantenuta sotto vuoto (10^{-5} torr) mediante un sistema a lenti elettromagnetiche, tipicamente due lenti condensatrici e una lente obiettivo, al fine di ottenere un fascio di sezione molto piccola. Le tensioni acceleratrici sono comprese tra 1 e 50 kV, mentre la corrente degli elettroni focalizzati è di circa 10^{-8} - 10^{-7} A.

Il fascio di elettroni scandisce la superficie del campione per effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nel obiettivo che lo fanno muovere secondo righe parallele successive, permettendo l'esplorazione di una piccola regione del campione(

quadrata o rettangolare). Il campione stesso può essere spostato a seconda della zona che si vuole analizzare.

Il segnale che viene emesso durante il bombardamento è raccolto da un rivelatore e la sua intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello spot sullo schermo, in perfetta sincronia. Di fatto si ha una mappa puntuale dell'intensità dell'emissione dei diversi punti del campione.

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

Le immagini al SEM e le analisi EDS di questa ricerca sono state effettuate con un Cambridge Stereoscan 440 SEM, equipaggiato con microsonda Philips PV 800 EDS.



Figura 8: Immagine del SEM presso il Dipartimento

2.3 ANALISI EBSD

La diffrazione degli elettroni retro diffusi o EBSD (Electron Backscattered Diffraction), conosciuta anche come Diffrazione di Kikuchi, è una tecnica, sempre basata su tecnologia SEM, che permette una completa analisi cristallografica, punto per punto, del campione.

Tramite EBSD si possono indicizzare ed identificare tutti i sistemi cristallini e determinare facilmente misurazioni di orientazione cristallografica, disorientazione tra i vari grani, le loro dimensioni, frazioni deformate o ricristallizzate, si può caratterizzare il bordo grano, distribuzioni e trasformazioni di fase.

Tipicamente un sistema di analisi EBSD è costituito da:

- uno schermo a fosforo, fluorescente quando colpito dagli elettroni difratti dal campione, sul quale si forma il pattern di diffrazione;
- una camera CCD per la cattura delle immagini provenienti dallo schermo di fosforo;
- uno schermo di vetro al piombo dietro lo schermo al fosforo per bloccare le radiazioni;
- un microscopio SEM;
- un computer con software di cattura e di analisi dei pattern di diffrazione.



Figura 9: configurazione SEM per analisi EBSD

Il fascio di elettroni viene diretto sul punto che si vuole analizzare di un campione cristallino inclinato di circa 70° rispetto al piano normale di incidenza del fascio. Gli atomi colpiti diffrangono, con una lieve perdita di energia, parte degli elettroni incidenti formando una sorgente divergente dalla superficie del campione. Solamente alcuni elettroni, però, colpiscono i piani atomici ad angoli che soddisfano la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda associata all'elettrone, d è la distanza interplanare e θ è l'angolo di incidenza del elettrone rispetto al piano di diffrazione. Gli elettroni diffranti secondo Bragg formano una coppia di coni di diffrazione corrispondenti ai piani cristallini. Quando la radiazione colpisce lo schermo al fosforo, fluorescente, la regione a maggior intensità compresa tra i coni di diffrazione produce le caratteristiche Bande di Kikuchi che compongono il pattern di diffrazione degli elettroni retro diffusi.

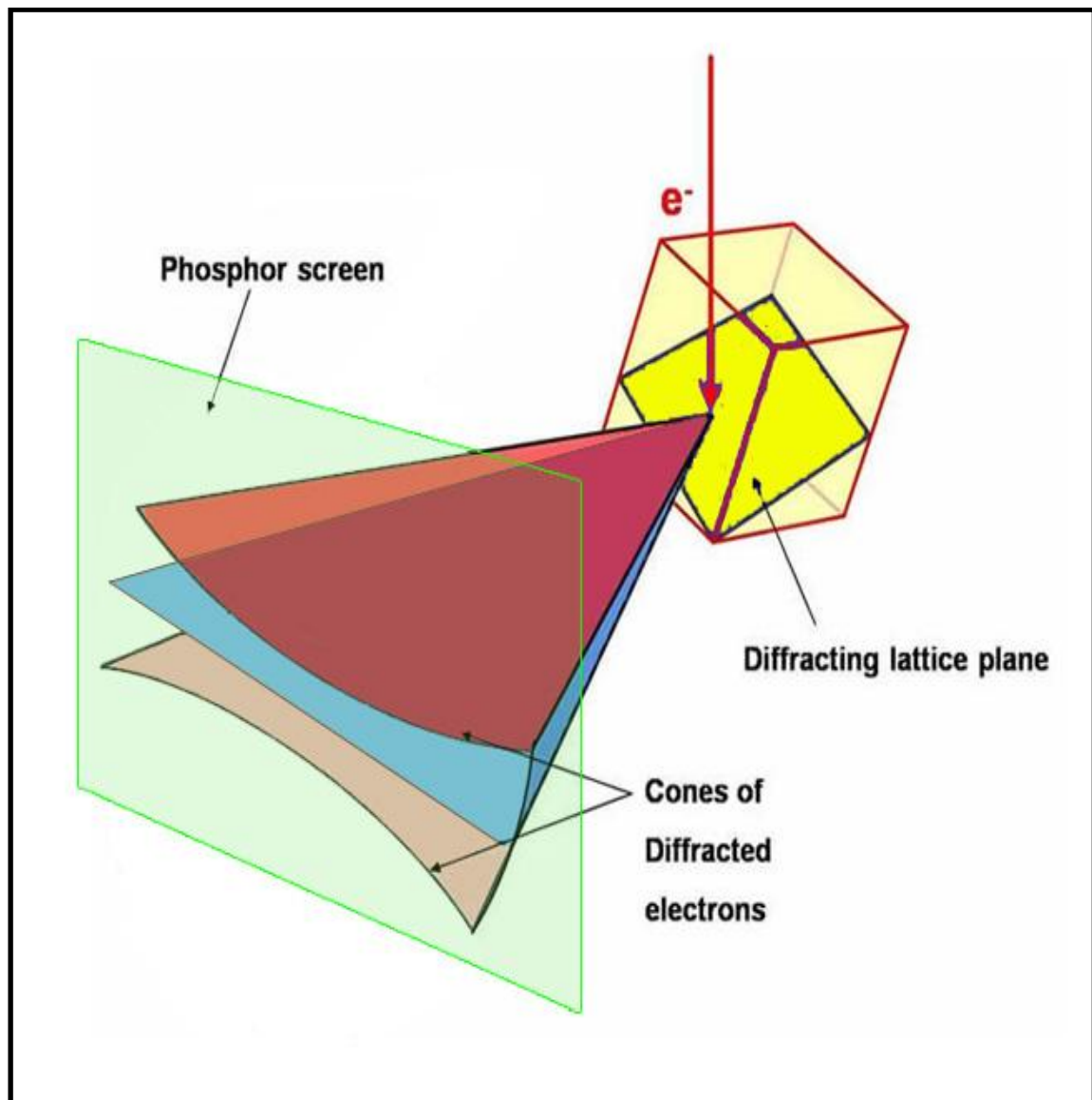


Figura 4 Schema di formazione del pattern di diffrazione

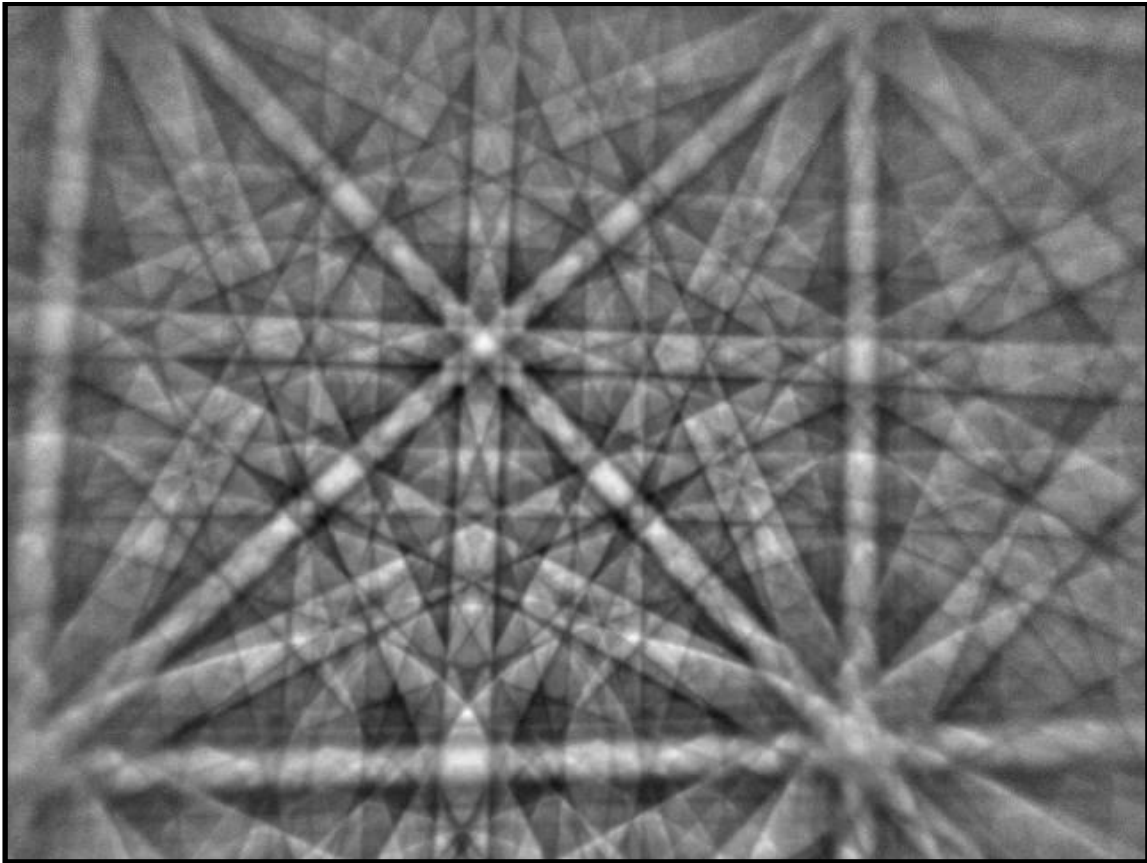


Figura 11: Pattern di diffrazione del Nichel

Le linee centrali delle bande di Kikuchi corrispondono alla proiezione di un piano di diffrazione sullo schermo: questo permette di indicizzarle tramite gli indici di Miller dello stesso piano che le forma.

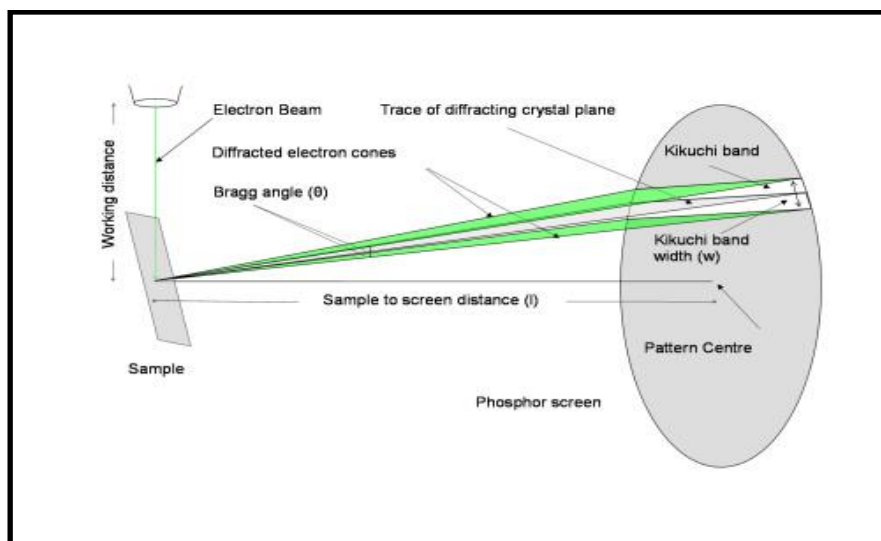


Figura 12: Formazione delle Kikuchi Bands

Il pattern rappresenta una proiezione gnomonica dei coni di diffrazione, che di fatto vengono rappresentati come delle linee dritte.

Lo spessore della banda di Kikuchi è dato da

$$w \approx 2l\theta \approx \frac{nl\lambda}{d}$$

dove l indica la distanza del campione dallo schermo. Da questo si può dedurre che piani con d grandi vengono rappresentati da bande più strette.

Una volta inseriti i dati del materiale che si vuole analizzare, ad esempio parametri reticolari e posizione degli atomi al interno della cella, il software riconosce un pattern e lo indicizza automaticamente come mostrato di seguito.

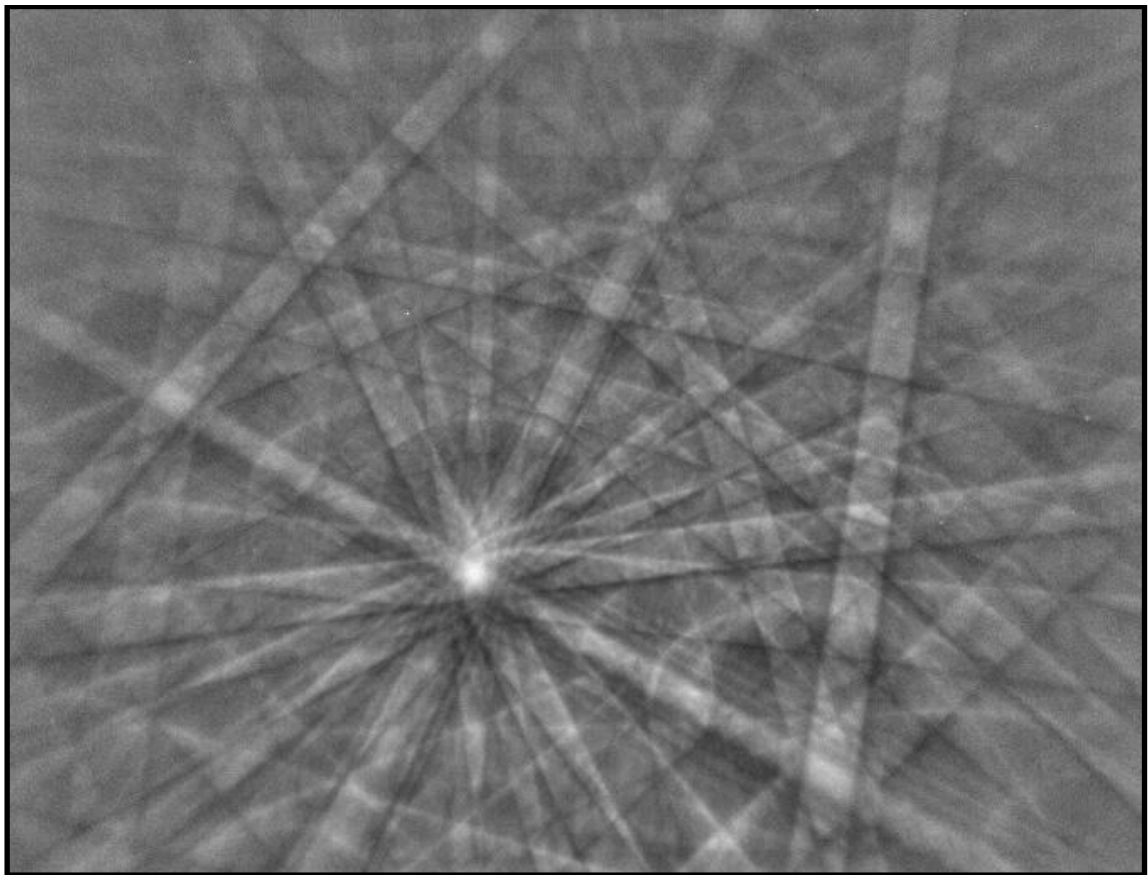


Figura 13: Patern di diffrazione

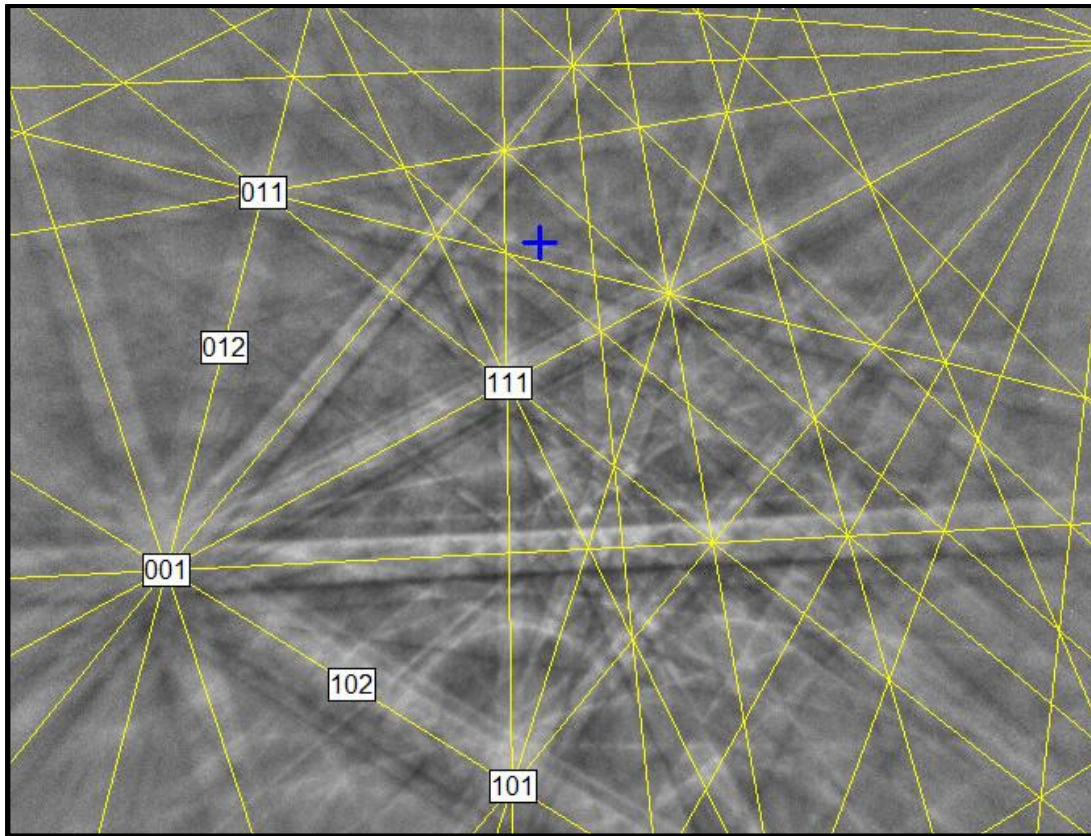


Figura 54: Pattern di diffrazione indicizzato

Dalla posizione delle bande di Kikuchi il software calcola, tramite la Trasformata di Hough, l'orientazione cristallografica della regione associata al pattern.

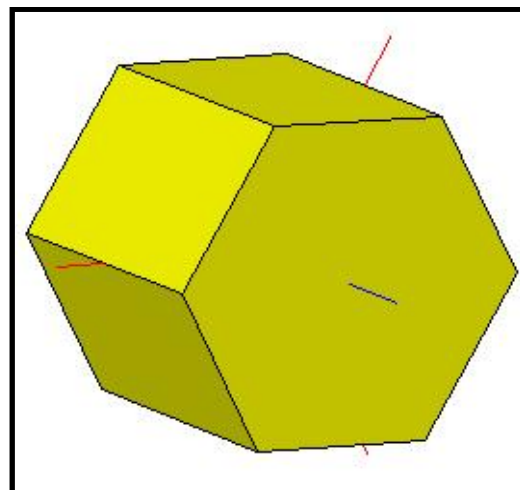


Figura 15: Orientazione cristallina

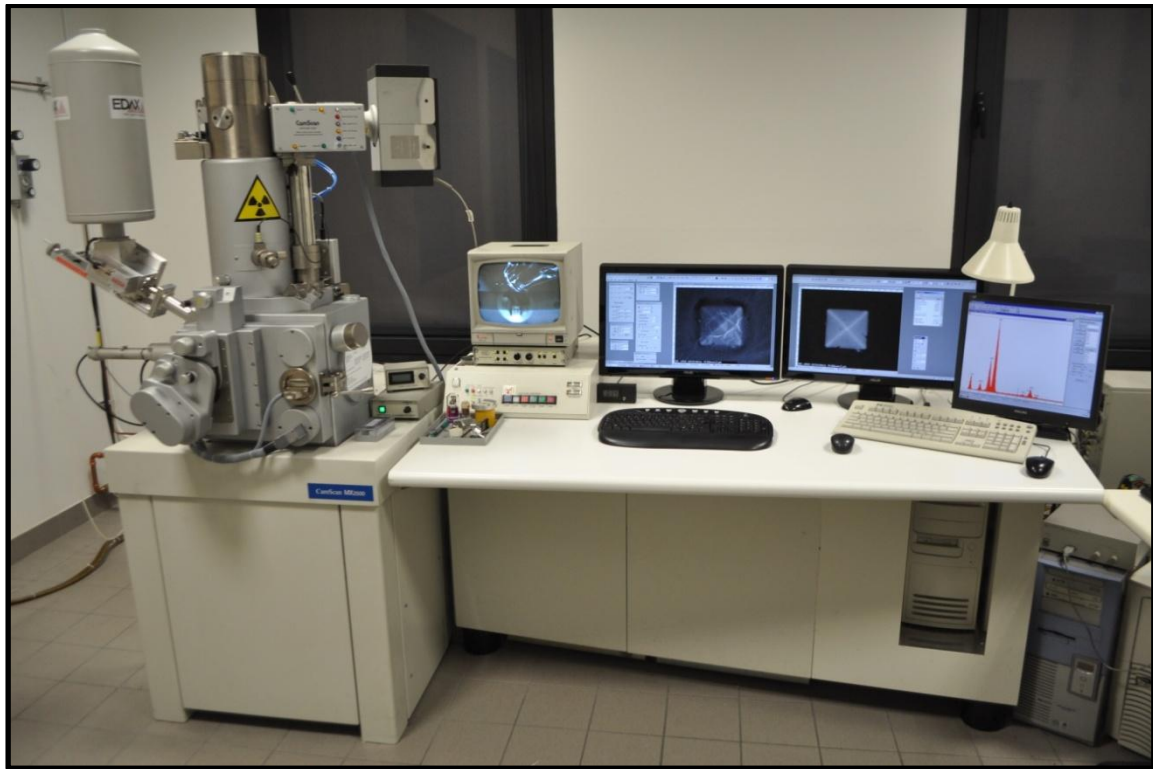


Figura 16: SEM presso il dipartimento di Geoscienze per analisi EBSD

2.4 DIFFRATTOMETRIA DI RAGGI X (XRD)

La tecnica XRD è probabilmente lo strumento diagnostico più potente per identificare la struttura di materiali incogniti: pur non fornendo dirette informazioni sulla composizione elementare, essa permette di definire le fasi cristalline presenti in un campione incognito e la loro struttura tridimensionale; inoltre è applicabile ad ogni tipo di materiale, organico o inorganico, monomero o polimerico, purché cristallino, il che comprende circa il 95%. La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere e allo stato solido. Mediante questa tecnica analitica si registrano le radiazioni X diffratte da materiali cristallini, cioè aventi struttura ordinata. Ogni materiale produce uno spettro di diffrazione che ne costituisce un'impronta digitale rendendo possibile l'identificazione di un materiale incognito per confronto con una libreria di spettri di sostanze note. Fondamentalmente la diffrazione a raggi X è ottenuta come riflesso di un fascio di raggi X da una famiglia di piani atomici paralleli ed equidistanti, seguendo la legge di Bragg: quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda (lunghezza d'onda della radiazione che viene prodotta da un tubo a raggi X) è incidente su un piano

reticolare con un angolo si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda.

Lo studio dell'intensità di diffrazione a vari angoli permette di individuare le simmetrie del cristallo e le dimensioni della sua cella unitaria.

Per le prove è stato utilizzato un diffrattometro Siemens D5000 con lampada Cu-K α .

2.5 DUROMETRO E ANALISI DI MICRODUREZZA

Il durometro è uno strumento destinato a misurare la durezza superficiale dei materiali.

È costituito essenzialmente da un penetratore di diamante che lascia sulla superficie del pezzo un'impronta, accoppiato ad un microscopio ottico provvisto di uno speciale reticolo per determinare le dimensioni dell'impronta stessa.

Oggi sono in uso diverse scale di misura, ognuna delle quali fa riferimento alla propria specifica metodologia. Per i materiali metallici queste sono essenzialmente tre:

- scala Brinell, con penetratore costituito da una sfera di acciaio ad alta resistenza;
- scala Rockwell, a sua volta suddiviso in altre due sotto scale, B e C, usata rispettivamente per metalli morbidi e duri, con differenti penetratori (sfera in acciaio indurito del diametro di 1/16 di pollice e diamante con punta conica con un'apertura di 120°). La prova si svolge in tre steps successivi.
- scala Vickers, che permette di testare materiali anche molto duri. Il penetratore è costituito da una piramide a base quadrata con un'apertura di 136°. Come per la scala Brinell, il valore di durezza si ricava come rapporto tra la forza esercitata e la superficie dell'impronta.

Concentrandosi sulla scala Vickers, usata in questa ricerca, se si indica il carico in kg, la durezza del materiale è data da

$$HV = \frac{F}{A} \approx 1.8544 \frac{F}{d^2}$$

con F in kg e d in millimetri.

Lo strumento utilizzato è un durometro Leitz Wetzlar.

CAPITOLO 3

PARTE SPERIMENTALE E ANALISI

3.1 PRODUZIONE DEI LAMINATI

I campioni trattati in questo studio sono stati prodotti tramite un processo di Accumulative Roll Bonding, con laminatoio MDM LS 120, effettuato su un composito formato da fogli di alluminio puro e lamine di nichel, anch'esso puro.

I fogli di alluminio, dello spessore di 0.1 mm, sono stati ottenuti mediante laminazione da parallelepipedi di dimensioni 4 x 3 x 0.2 cm ricavati da un blocco massivo non trattato termicamente. I fogli così ottenuti sono stati trattati termicamente in forno a 500°C per pochi minuti al fine di recuperare l'incrudimento dovuto alla deformazione.

Le lamine di nichel di spessore 0.5 mm non sono state sottoposte, invece, a nessun trattamento, né di deformazione né termico.

Entrambi i materiali sono stati successivamente abrasati con carta leggermente abrasiva, sgrassati con acetone ed infine puliti in un bagno ad ultrasuoni.

A questo punto sono stati preparati i laminati iniziali, ponendo alternativamente 2 lamine di nichel fra 3 fogli di alluminio, con uno spessore complessivo di 1.3 mm. Dopo un primo trattamento in forno della durata di 5 minuti a 500°C, il provino è stato laminato in

un'unica passata fino all'altezza di 1 mm, al fine di produrre legame metallico tra i 2 materiali.

Il laminato ottenuto è stato tagliato in 2 parti di uguali dimensioni, successivamente sovrapposte, con uno spessore complessivo quindi di 2 mm, e trattate termicamente come il provino iniziale. Il campione ha subito poi 5 cicli di Accumulative Roll Bonding, costituiti da 5 minuti di annealing a 500°C, laminazione con riduzione dello spessore del 50% e pulizia in un bagno ultrasonico.

I campioni finali così ottenuti, se consideriamo che il laminato iniziale contava di 5 strati di materiale, contano di circa 160 piani con una perfetta unione metallurgica.

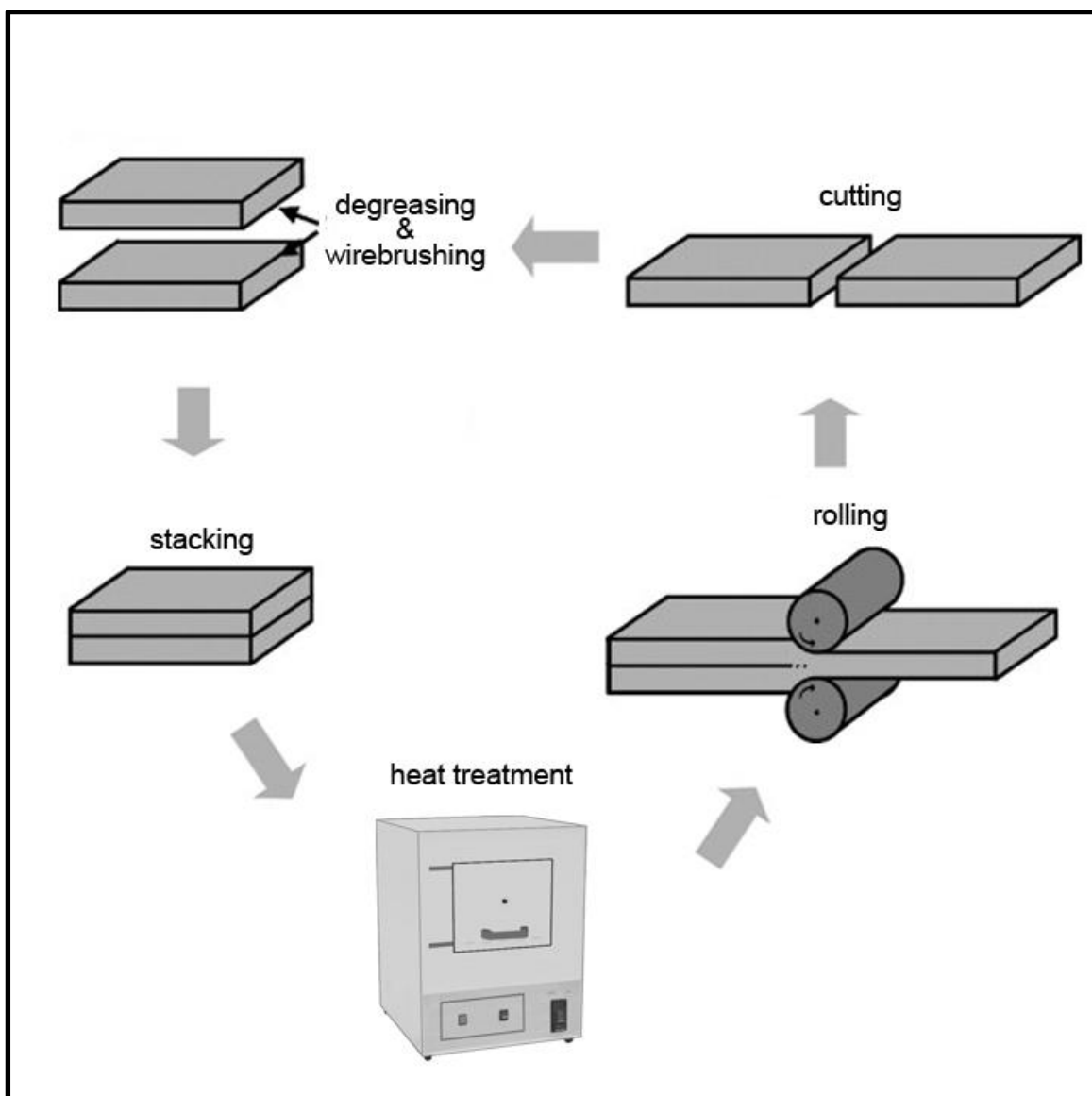


Figura 17: Processo di ARB eseguito durante la preparazione dei campioni

3.2 TRATTAMENTI TERMICI

I laminati sono stati successivamente tagliati in parti uguali e sottoposti a trattamenti termici a differenti temperature e tempi al fine di valutare, sia qualitativamente che quantitativamente, lo sviluppo delle fasi intermetalliche dovute all'interdiffusione tra i due metalli nei diversi regimi.

I trattamenti sono stati effettuati in un forno tubolare in atmosfera controllata ad argon, alle temperature di 500°C per 1, 4 e 20 ore, 550°C per 4 e 20 ore ed infine a 600°C sempre per 4 e 20 ore.

Una volta inglobati a caldo in resina epossidica, i campioni sono stati successivamente preparati mediante procedura metallografica classica, tramite abrasione con carte al carburo di silicio a granulometria decrescente e successiva lucidatura su panno con sospensione acquosa di silice colloidale.

Tutti i provini sono stati analizzati in sezione.

3.3 ANALISI DEI CAMPIONI

I campioni sono stati studiati in tutti i regimi termici effettuati, più un campione sul quale non è stato fatto alcun trattamento termico.

Ad ogni modo tutti hanno mostrato un perfetto legame metallico sia tra strati dello stesso materiale (Al) che tra strati di materiali diversi (Al e Ni).

Per avere una prima analisi qualitativa sono stati tutti osservati al microscopio ottico, dopo lucidatura con carte abrasive e panni con soluzioni lucidanti (paste diamantate 6 e 1 μm e silice 0.2 μm).

Il passaggio successivo ha previsto l'analisi al microscopio elettronico dotato di sonda EDS per la caratterizzazione quantitativa delle fasi intermetalliche venutesi a formare durante i trattamenti termici.

Le successive analisi EBSD hanno confermato la presenza di tre diverse fasi tramite l'indicizzazione dei pattern di diffrazione.

Sono state infine eseguite delle prove di micro durezza al fine di avere almeno un'idea qualitativa delle caratteristiche meccaniche che caratterizzano tali fasi.

3.3.1 ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO

Come primo provino è stato osservato il laminato senza trattamenti termici, per poter caratterizzare il materiale ottenuto direttamente dalla laminazione.

Lo sviluppo di nuove fasi è risultata molto povera: si nota solamente un discontinuo strato di intermetallico, dello spessore di qualche micrometro, nelle zone dove si ha una maggior deformazione dello strato di nichel.

La sua presenza è dovuta essenzialmente ai trattamenti di annealing tra un ciclo ARB e il successivo in quanto a 500°C si ha già una buona interdiffusione.

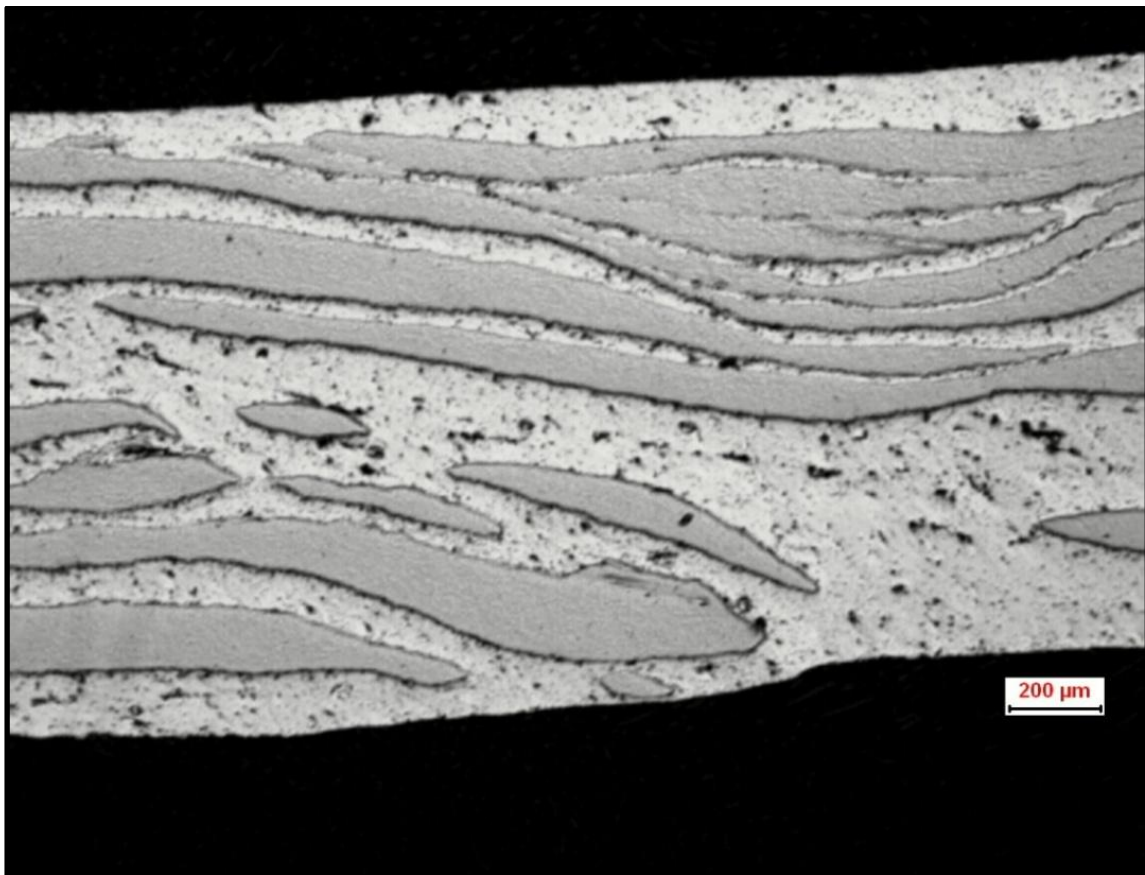


Figura 18: Immagine a 50X del campione non trattato

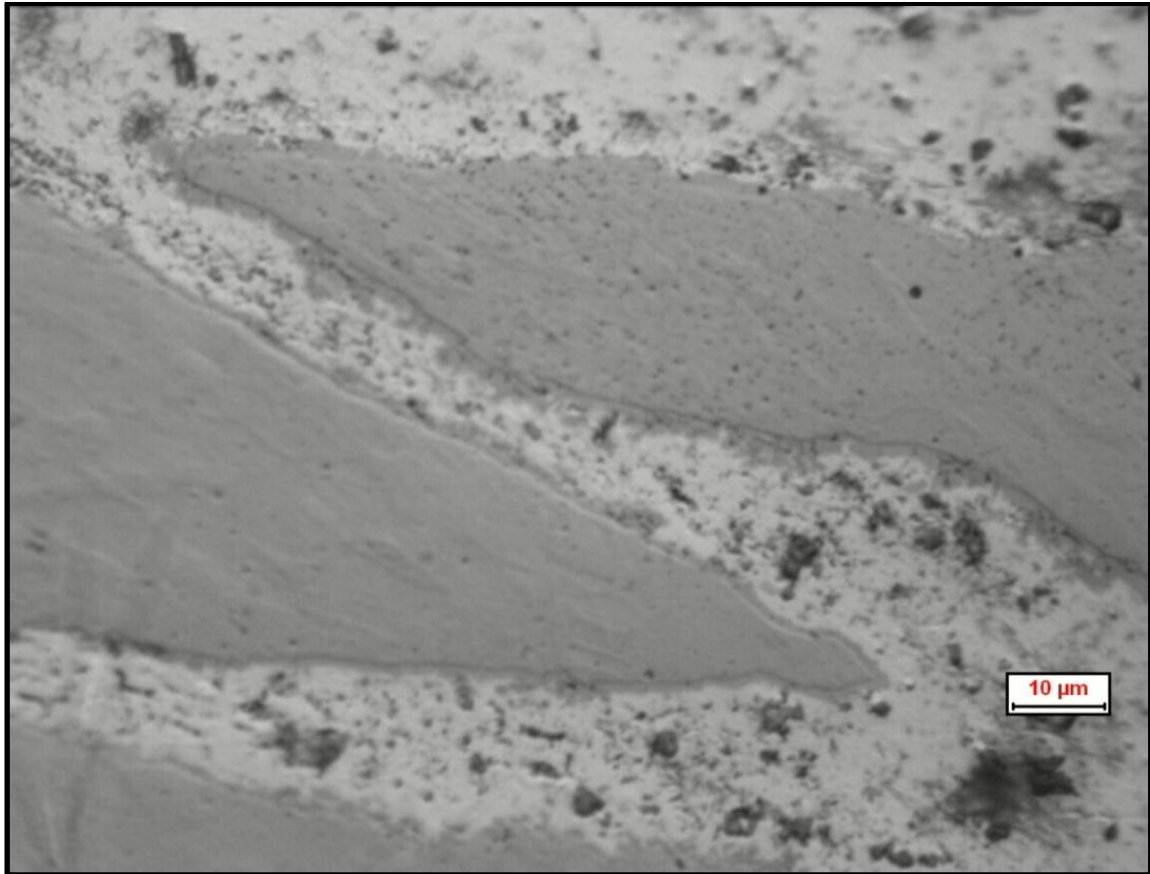


Figura 19: Immagine a 1000X del campione non trattato

Con i trattamenti effettuati a 500°C per 1h lo sviluppo non solo è già ben visibile, ma porta anche alla formazione di un secondo strato di composto intermetallico.

Si sviluppa bene lo strato che si aveva nel campione non trattato e si nota la formazione di uno strato più scuro, con uno spessore che va da 3 a 5 micrometri, all'interfaccia tra nichel e il layer di intermetallico formatosi in precedenza.

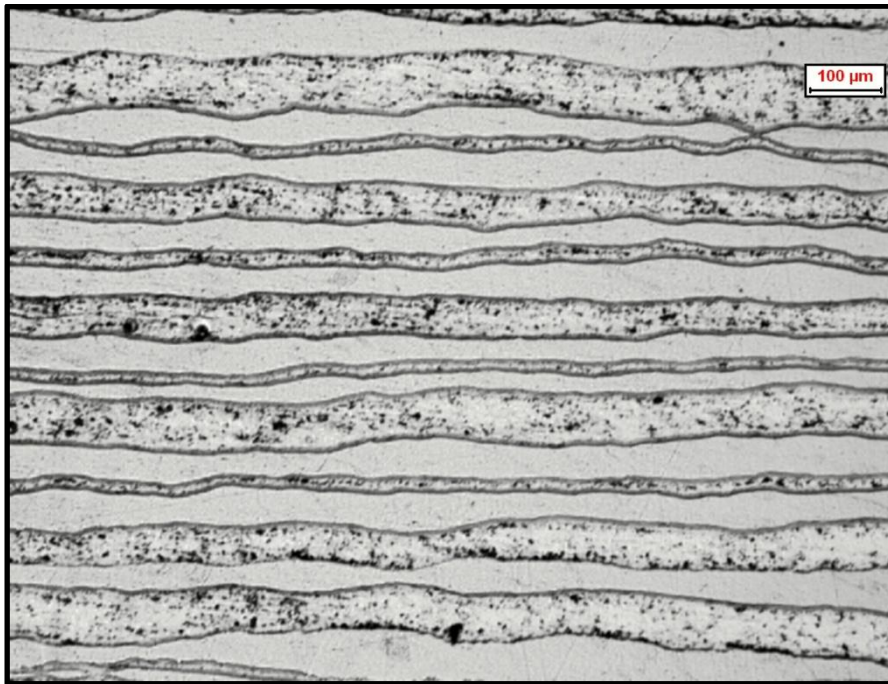


Figura 20: Immagine a 100X del campione trattato 1 ora a 500°C

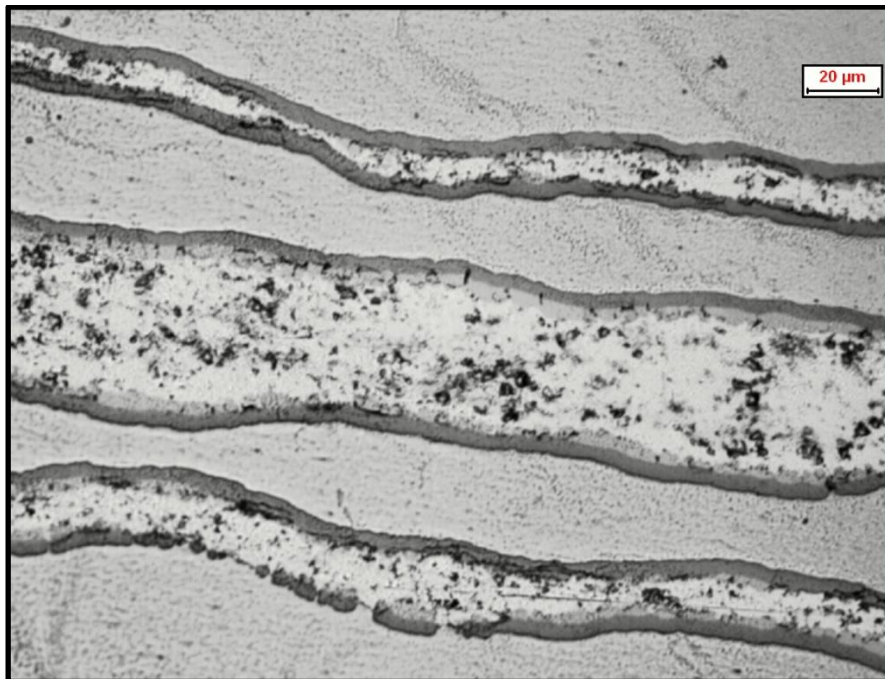


Figura 21: Immagine a 500X del campione trattato 1 ora a 500°C

Un'ulteriore evoluzione si ha durante il trattamento, sempre a 500°C, della durata di 4h. Si può notare che lo strato più interno si sia sviluppato fino ad uno spessore di 10-20 micrometri, a discapito di quello più chiaro iniziale, verso l'interno della lamina di nichel.

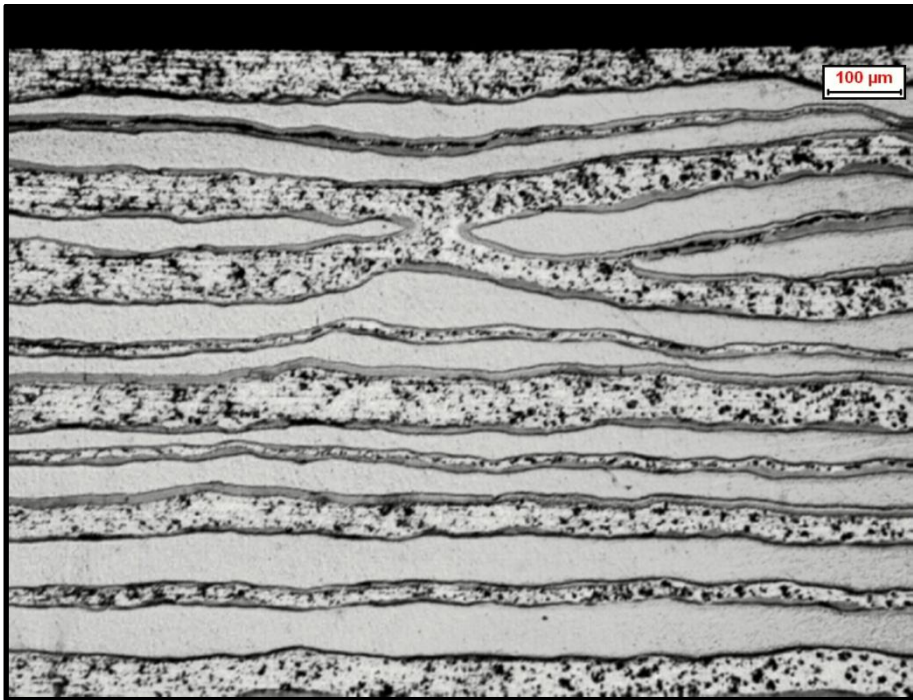


Figura 22: Immagine a 100X del campione trattato per 4 ore

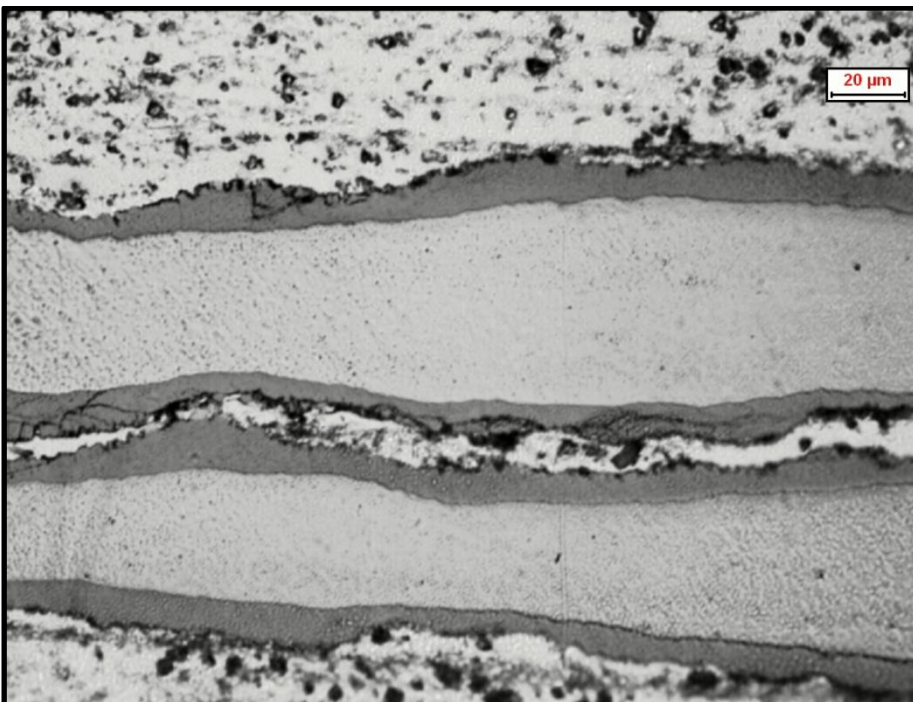


Figura 23: Immagine a 500X del campione trattato per 4 ore

L'ultimo trattamento effettuato a 500°C, della durata di 20 ore, non ha portato alla formazione di nessun nuovo composto, ma ha influito notevolmente sullo spessore dello strato scuro che adesso misura decine di micrometri.

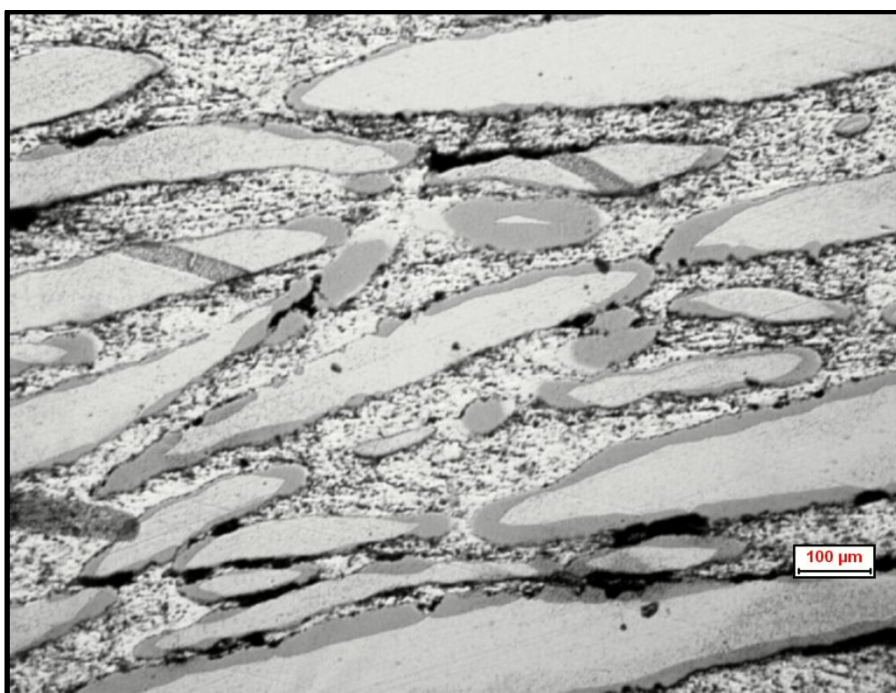


Figura 24: Immagine a 100X del campione trattato 20 ore

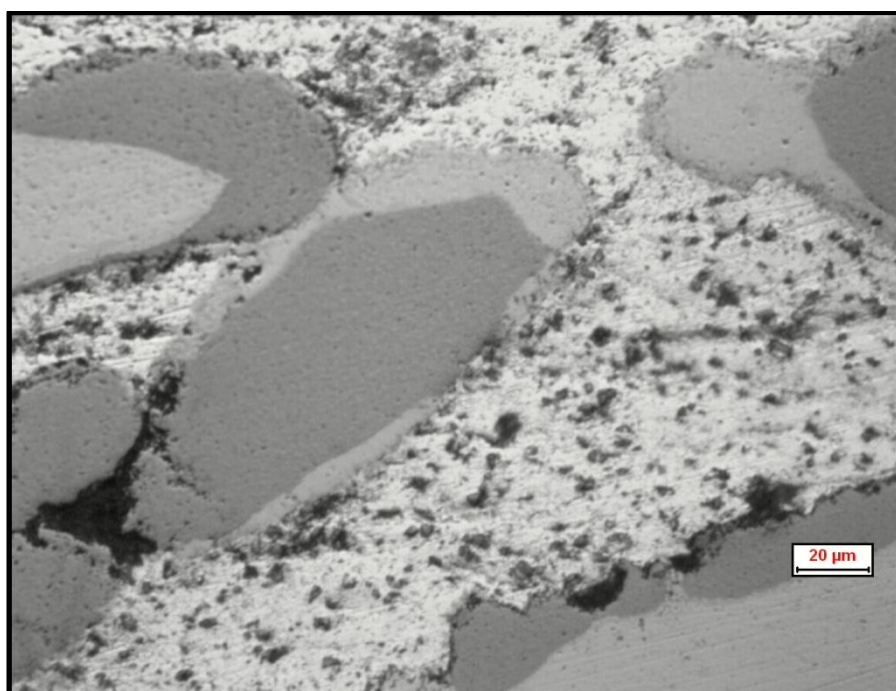


Figura 25: Immagine a 500X del campione trattato 20 ore

I successivi trattamenti a 550 e 600°C sono stati effettuati nelle durate di 4 e 20 ore poiché, da quanto si è potuto constatare, i trattamenti della durata di 1 ora non sviluppano abbastanza i vari strati per una successiva analisi tramite EDS.

Partendo dai due trattamenti alla temperatura di 550°C, si sa che, da ricerche bibliografiche, a questa temperatura si dovrebbe avere la formazione di un terzo strato di composti, l' AlNi_3 .

Quello di 4 ore non mostra particolari cambiamenti, almeno al microscopio ottico, rispetto a quello della stessa durata ma effettuato a 500 °C.

Diverso, invece, comincia ad essere il discorso per il provino che ha subito il trattamento più lungo.

Seppur non ancora continuo, in certe zone si ha la formazione di un terzo strato, con uno spessore di 4-5 μm , all'interfaccia nichel-intermetallico scuro, nonché un forte ingrossamento di quest'ultimo.

Solo le successive analisi EDS e EBSD potranno confermare la diversità strutturale e chimica dei diversi strati.



Figura 26: Immagine a 200X del campione trattato a 550°C per 4 ore

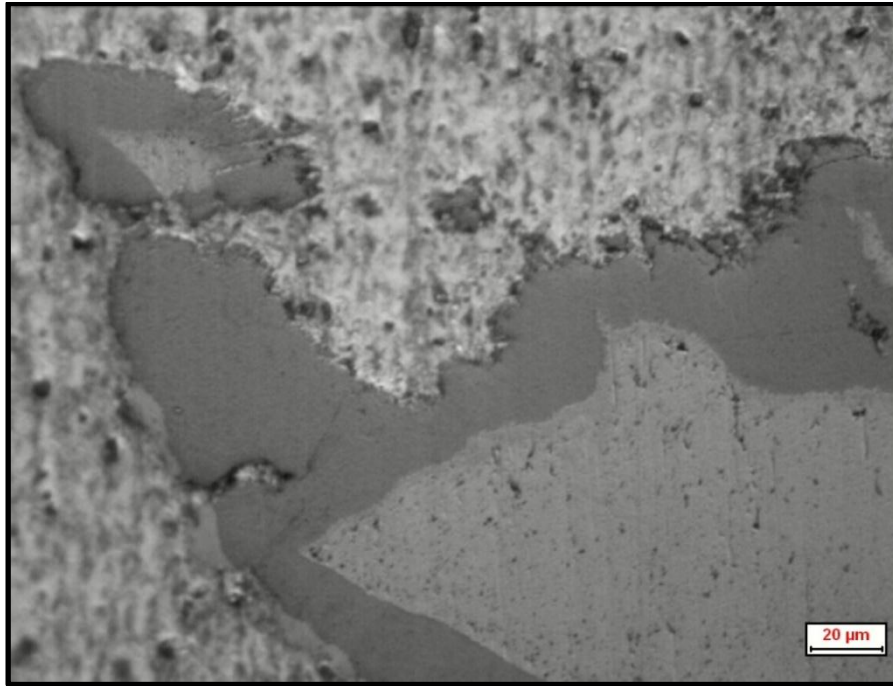


Figura 27: immagine a 500X di un particolare del campione trattato 20 ore

Gli ultimi trattamenti termici effettuati, a 600°C, sono serviti a mettere in evidenza lo sviluppo dello strato più interno, ipotizzando così una temperatura di formazione compresa tra 550° e 600°C.

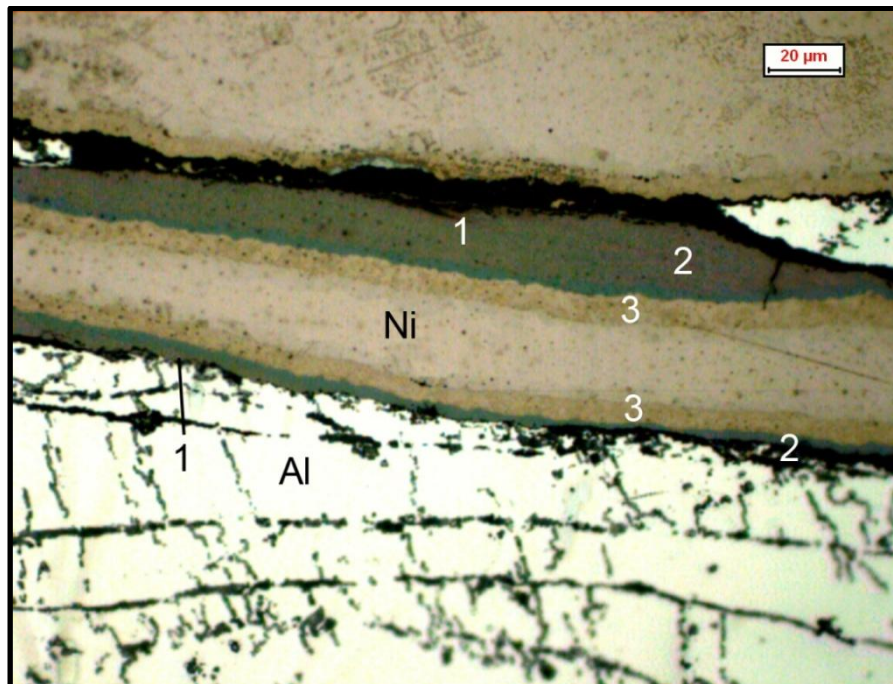


Figura 28: immagine a 500X di un particolare del campione trattato a 600°C per 20 ore

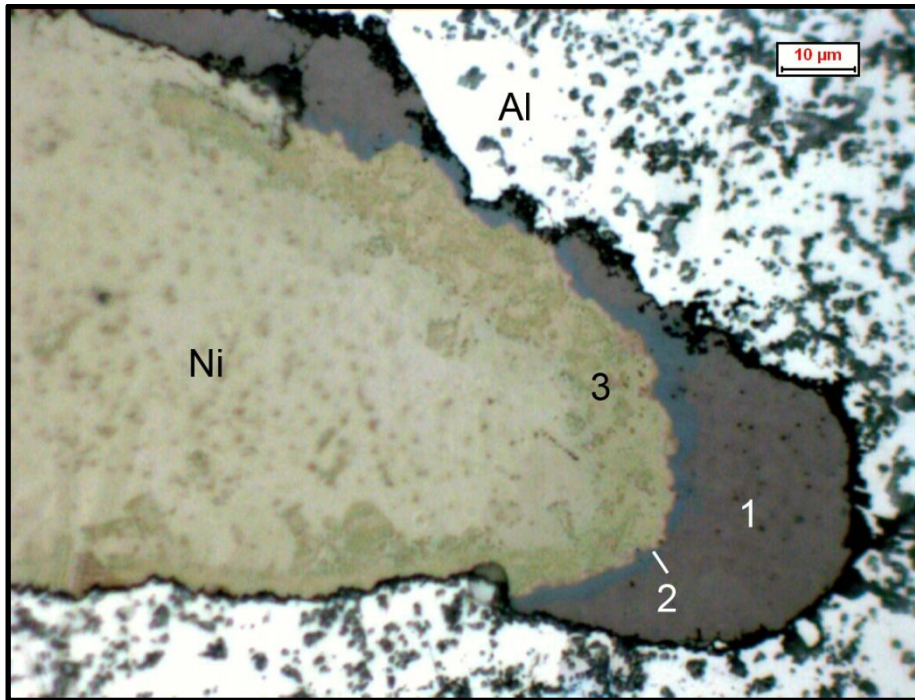


Figura 29: Immagine a 1000X del campione trattato a 600°C per 20 ore. I numeri indicano le diverse fasi visibili

Per concludere, i trattamenti termici fin qui realizzati hanno messo in evidenza lo sviluppo di tre strati di composti intermetallici differenti.

Occorre però procedere con le analisi quantitative tramite sonda EDS per avere una completa, o quasi, caratterizzazione chimica dei layer.

3.3.2 ANALISI AL SEM E ANALISI EDS

La successiva fase di caratterizzazione dei composti intermetallici, sviluppati tramite i trattamenti termici, è stata effettuata tramite osservazione al SEM e analisi chimica tramite EDS.

Gli stessi campioni osservati al microscopio ottico sono stati osservati e analizzati con le medesime modalità e condizioni operative: -----

Prima di procedere occorre richiamare il diagramma di stato Ni-Al ed evidenziare le zone di interesse per questa ricerca, ovvero le varie concentrazioni corrispondenti alla formazioni delle diverse fasi intermetalliche.

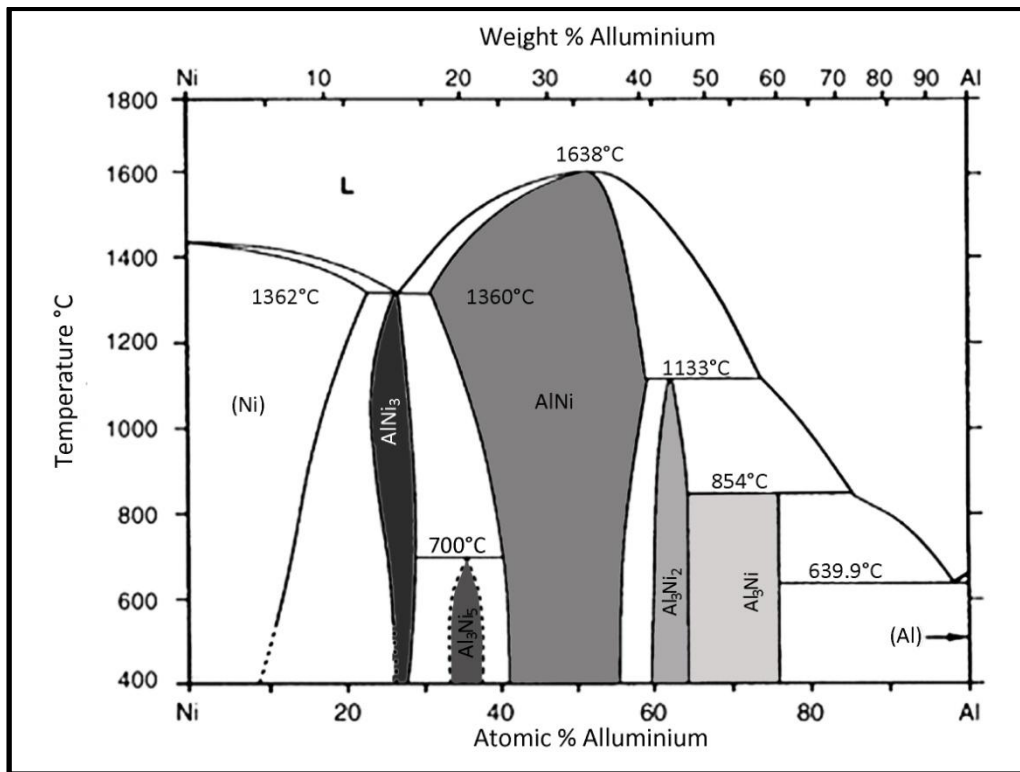


Figura 30: Diagramma di fase Ni/Al dove sono stati evidenziati i cinque composti intermetallici

Partendo dal nichel puro e andando verso l'alluminio puro incontriamo ben cinque differenti composti.

Il primo, l' AlNi_3 , ha, alla temperatura di 400°C , una composizione che va dal 73 al 75% per il nickel e dal 25 al 27% per l'alluminio. Le concentrazioni si dilatano leggermente se si sale con la temperatura fino a 1000°C per poi calare nuovamente fino alla temperatura di fusione (1362°C).

Il secondo intermetallico che si trova è l' Al_3Ni_5 , con composizioni che variano, per Ni e Al, rispettivamente tra 67-63% e 33-37%. Lo si trova per temperature inferiori ai 700°C .

L'intermetallico con il più grande range di concentrazioni è sicuramente l' AlNi : si va da 41 a 55% per l'alluminio e dal 59 al 45% per il nichel. Questa forbice è ancora più accentuata man mano che si sale con la temperatura, fino al suo massimo a 1360°C . il suo sviluppo è fortemente voluto laddove siano richieste caratteristiche meccaniche abbinate all'utilizzo del componente ad alte temperature in quanto presenta la più alta temperatura di fusione per questo sistema, che è di 1638°C .

Aumentando la percentuale di alluminio troviamo altri due composti: l' Al_3Ni_2 e l' Al_3Ni .

Le due fasi sono confinanti e coprono un range di concentrazioni che, per l'alluminio, vanno dal 60 al 76%. Poiché le 2 fasi sono adiacenti si potrebbe supporre che il confine

non sia ben definito ma vi sia un graduale passaggio dall'uno all'altro con conseguente difficoltà di caratterizzazione e distinzione.

Le analisi quantitative degli elementi sono state effettuate laddove lo spessore del layer intermetallico era più sviluppato, in modo da minimizzare l'errore di conteggio dovuto alle fasi vicine.

Come visto nella parte dedicata alla microscopia ottica, il campione che non ha subito trattamento termico ha evidenziato solo piccoli e frammentati strati di intermetallico, dello spessore di un paio di micrometri al massimo, decisamente insufficiente per una buona analisi all'EDS.

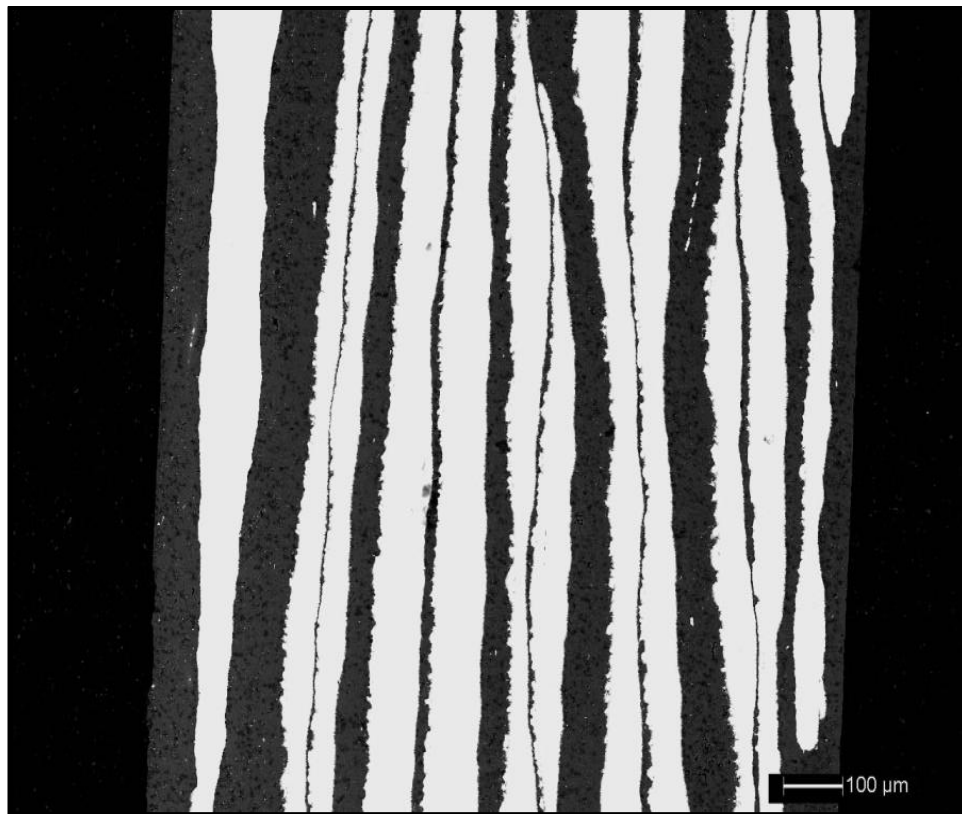


Figura 31: Micrografia al SEM (BSE) del campione non trattato

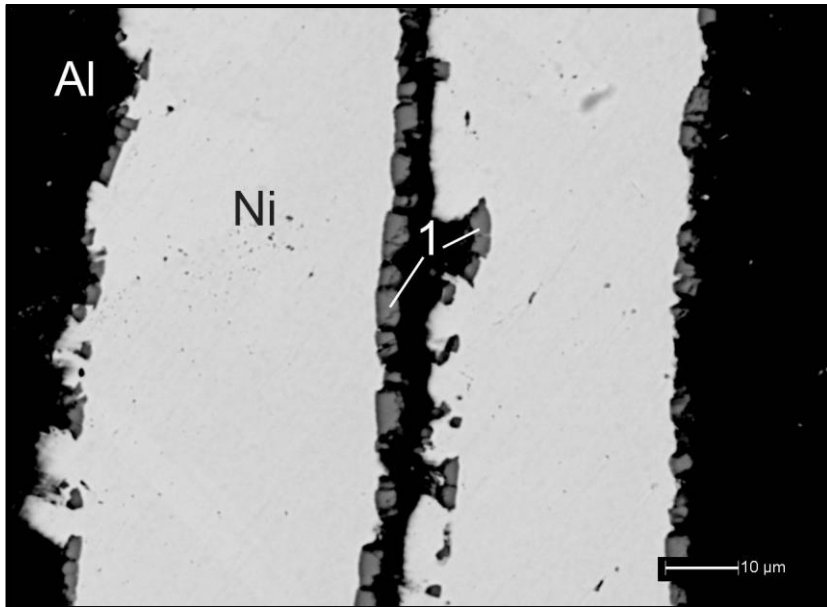


Figura 32: Stessa zona precedente indagata ad ingrandimenti maggiori

Il loro sviluppo è dovuto ai trattamenti di annealing eseguiti a 500°C per la durata di 5 minuti tra un ciclo e l'altro del processo ARB.

L'analisi dei campioni trattati un ora a 500°C conferma quanto già si era detto durante l'osservazione al microscopio ottico: sono ben visibili due layer differenti di composti. Il primo, più frammentato ed esterno, rappresenta lo sviluppo dello strato discontinuo suddetto mentre il secondo, che appare ai retro diffusi più chiaro ed omogeneo, è il nuovo intermetallico. Poiché con questa tecnica di indagine gli elementi con peso atomico più elevato appaiono più chiari sullo schermo, questo nuovo intermetallico sarà più ricco in nickel.

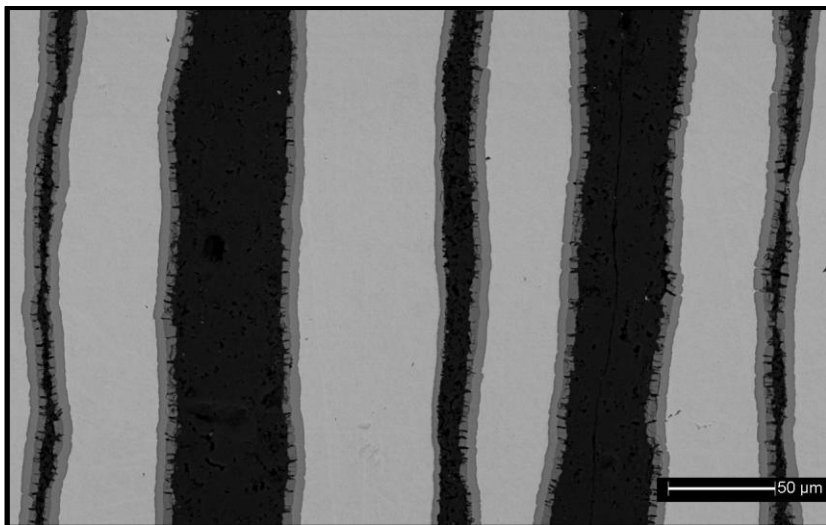


Figura 33: Micrografia al SEM (BSE) del campione trattato a 500°C per 1 ora

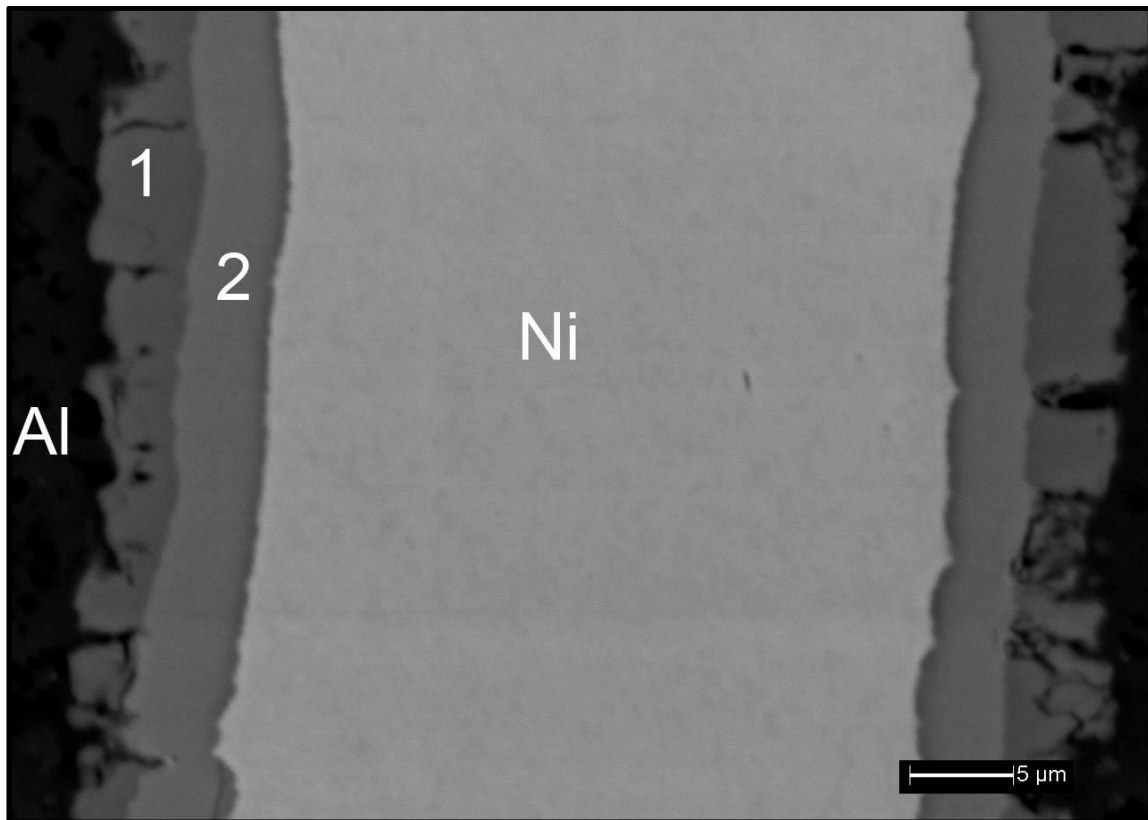


Figura 34: Micrografia al SEM (BSE) degli strati di intermetallico generatisi durante il trattamento di 1 ora a 500°C

Lo spessore complessivo, in ogni caso, non supera i 10 μm , quindi un'analisi quantitativa in queste zone potrebbe esser affetta da errori grossolani.

Un buon accrescimento degli intermetallici fin qui trovati lo si ha nei campioni trattati per 4 ore. Non si ha la nascita di ulteriori strati poiché la temperatura del trattamento è ancora invariata. Il layer più interno è cresciuto a discapito di quello più esterno: quest'ultimo infatti rimane visibile solo in alcune zone, soprattutto nelle cuspidi, zone dove le lamine di nickel si sono separate.

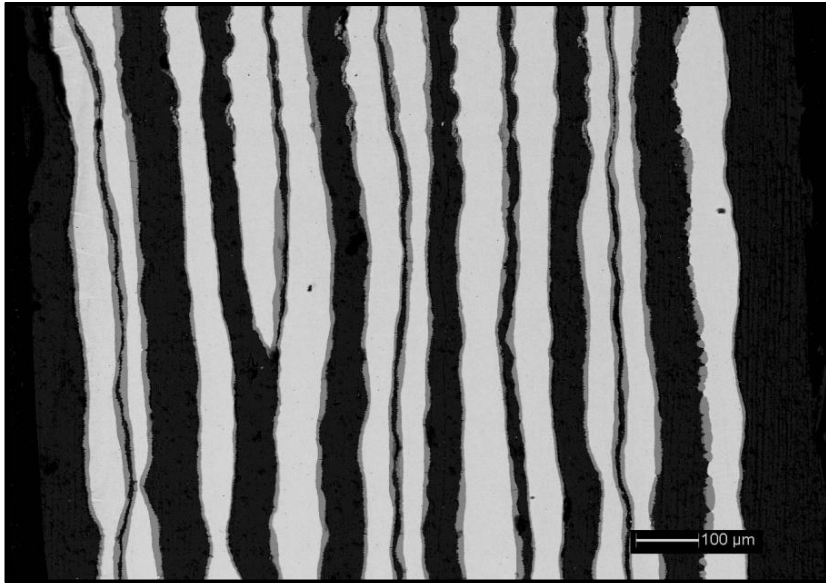


Figura 35: Micrografia agli BSE del campione trattato per 4 ore

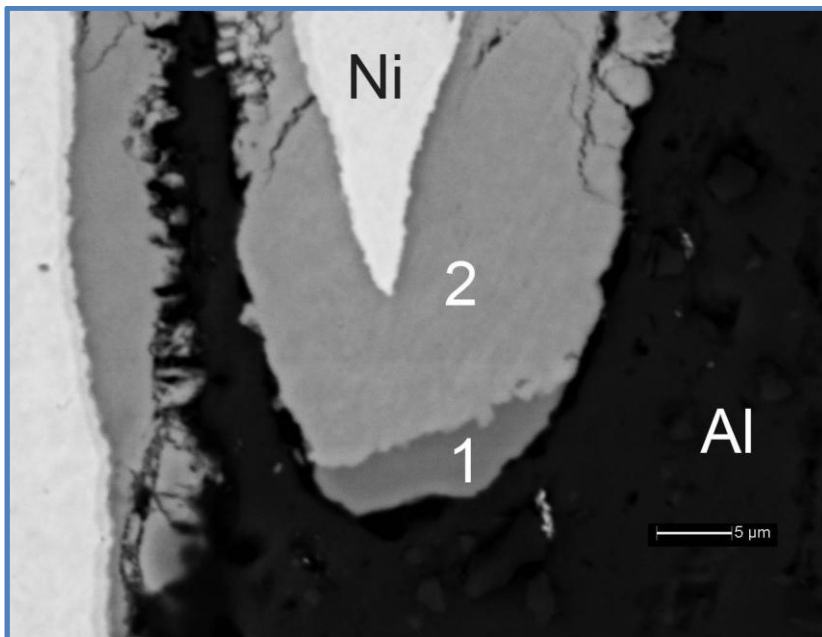


Figura 36: Micrografia agli BSE del campione trattato per 4 ore

Si può fin da queste prime immagini la fragilità di tali composti.

Lo sviluppo maggiore si ha però con i campioni che hanno subito l'annealing per una durata di 20 ore. In quanto a fasi presenti non vi sono cambiamenti rispetto ai provini precedenti, ma l'estensione supera, in alcune aree, i 50 µm.

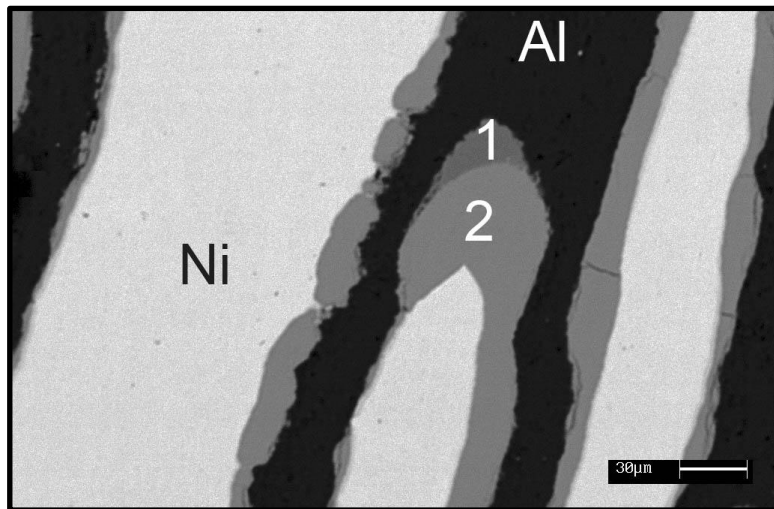


Figura 37: Immagine al SEM (BSE) del campione trattato 20 ore

Le zone identificate per le analisi EDS, in questo provino sono state la 1 e la 2. Gli spettri riportati di seguito mostrano una netta differenza tra i due strati, segno che c'è effettivamente un netto cambiamento delle due concentrazioni, come d'altronde mostrato dalla tabella in cui sono riportate le percentuali, sia in peso che atomiche, dei due metalli.

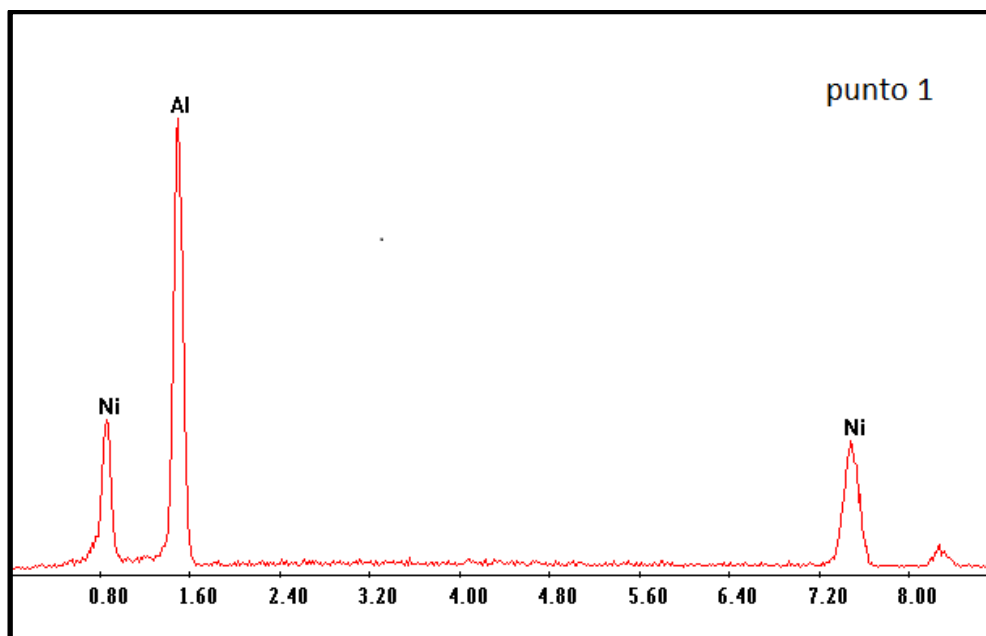


Figura 38: Spettro dell'analisi EDS effettuata sul punto 1 del campione osservato nella figura precedente

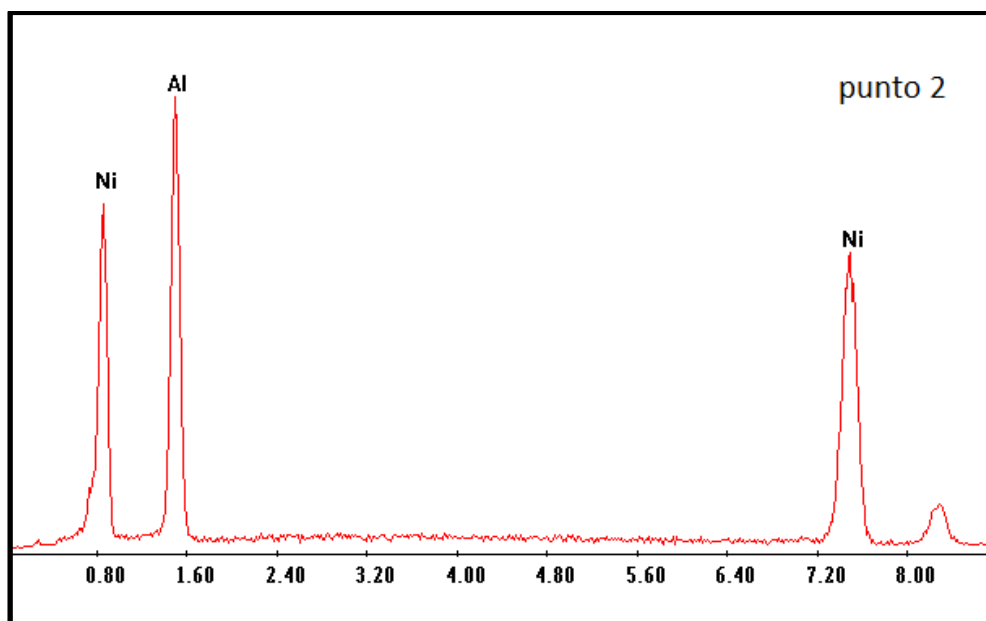


Figura 39: Spettro dell'analisi EDS effettuata sul punto 2 del campione

<i>Element point 1</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
Al	45.31	64.32
Ni	54.69	35.68

Tabella 4: Analisi quantitativa al punto 1

<i>Element point 2</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
Al	30.42	48.76
Ni	69.58	51.24

Tabella 5: Analisi quantitativa al punto 2

Dalle prime quantitative ottenute si può supporre che lo strato identificato con il numero 1, comparso in tutti e quattro i campioni finora osservati, abbia una composizione corrispondente al composto Al_3Ni . Tuttavia i valori sono molto vicini al confine con Al_3Ni_2 , quindi saranno necessarie ulteriori verifiche.

Per quanto riguarda, invece, lo strato più interno, i dati sono molto più precisi e segnalano la presenza della fase AlNi , perfettamente all'interno dell'intervallo segnato nel diagramma di stato.

Per poter confermare tali ipotesi occorre analizzare i campioni trattati a 550 e 600°C.

Considerando la temperatura di 550°C, i provini con l'annealing di 4 h non hanno mostrato differenze apprezzabili, ne in termini di nuove fasi formatesi ne in termini di spessore di quelle già formate.

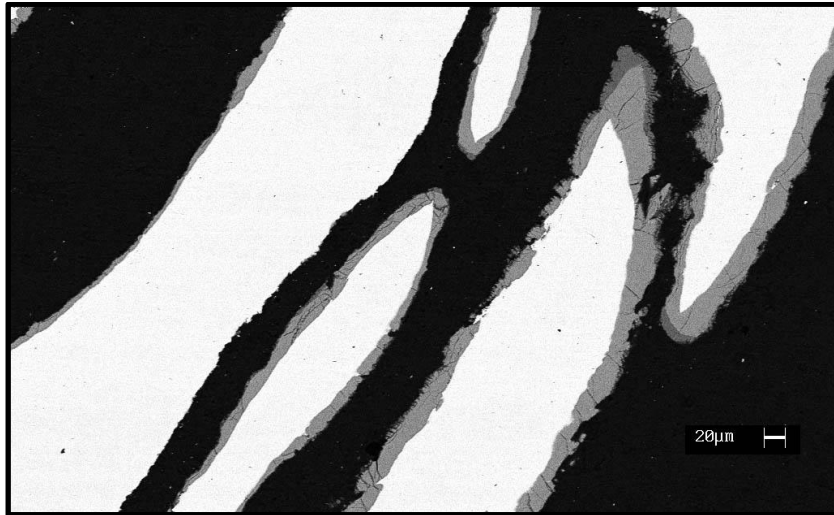


Figura 40: Immagine al SEM (BSE) del campione trattato 4 ore a 550°C

La nascita di una terza fase invece si riscontra nei provini che hanno subito 20 ore di trattamento. Si sviluppa all'interfaccia AlNi-Ni, di conseguenza sarà un intermetallico più ricco in nickel che in alluminio: i candidati sono Al_3Ni_5 e AlNi_3 . L'identificazione però è rimandata ai provini trattati a 600°C in quanto lo spessore di pochi micrometri non consente un'adeguata misura quantitativa.

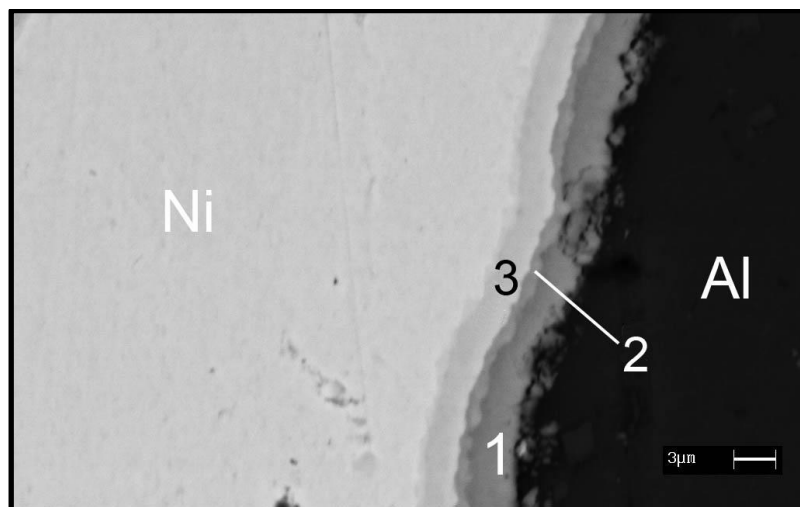


Figura 41: Micrografia di un particolare del campione trattato per 20 ore

Come già accennato nel capitolo riguardante la microscopia ottica, lo sviluppo completo di questo terzo layer avviene a temperature comprese tra i 550 e i 600°C e solitamente a discapito dell'intermetallico intermedio AlNi. Come, infatti, si evince dall'immagine della pagina precedente e da quelle riportate qui di seguito riguardanti i laminati trattati a 600°C (tra 4 e 20 ore non c'è differenza di fasi ma cambia solo lo spessore delle stesse), lo strato di AlNi tende ad assottigliarsi mentre lo strato numero 3 cresce.

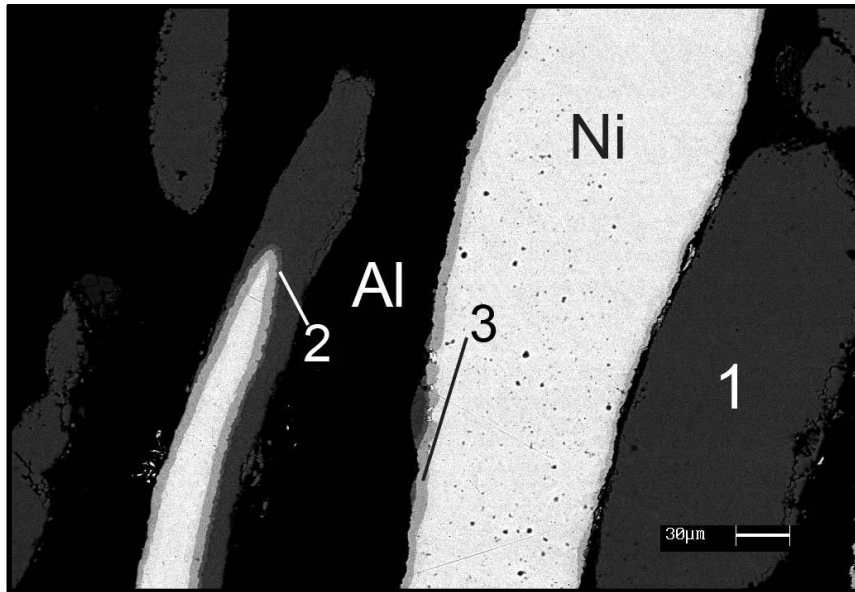


Figura 42: Immagine al SEM (BSE) del campione trattato per 20 ore a 600°C

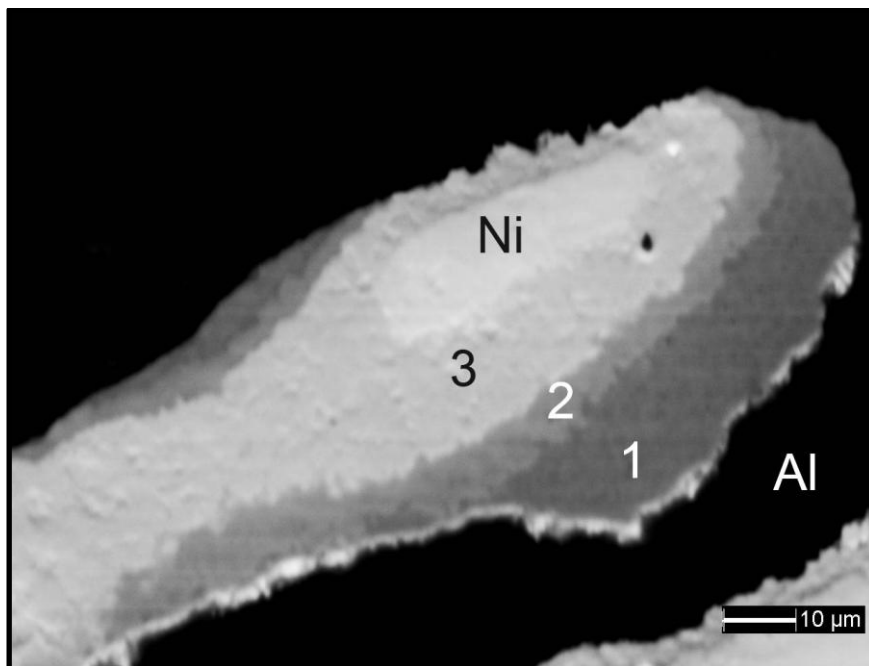


Figura 43: Particolare agli BSE dello stesso campione. I numeri indicano i punti sui quali sono state effettuate le analisi quantitative successive.

Le quantitative sulle zone dove sono presenti tutte e tre le fasi intermetalliche sono state svolte sia come analisi puntuali che come analisi di linea, in modo da poter confrontare l'andamento della concentrazione dei due materiali lungo una sezione.

Le quantitative dei layer 1 e 2 sono risultate pressoché identiche a quelle eseguite sui primi campioni, con la differenza che il numero 1 è stato identificata con maggior precisione, dovuto alla maggior estensione, come Al_3Ni .

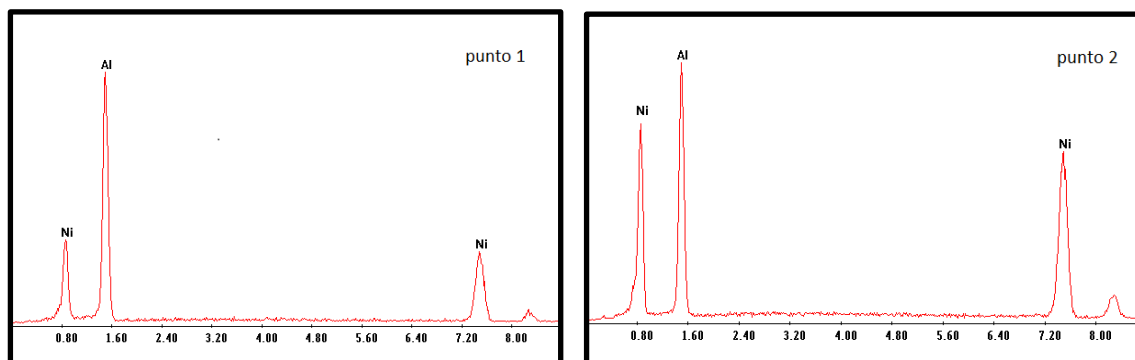


Figura 43 e 44: Spettri delle analisi quantitative effettuate al punto 1 e 2 nell'immagine precedente. Le quantità risultano identiche a quelle delle analisi del campione trattato a 500°C per 20 ore.

Il nuovo strato invece mostra una concentrazione di alluminio e nichel pari a quelle che, sul diagramma di stato, indicano il composto AlNi_3 .

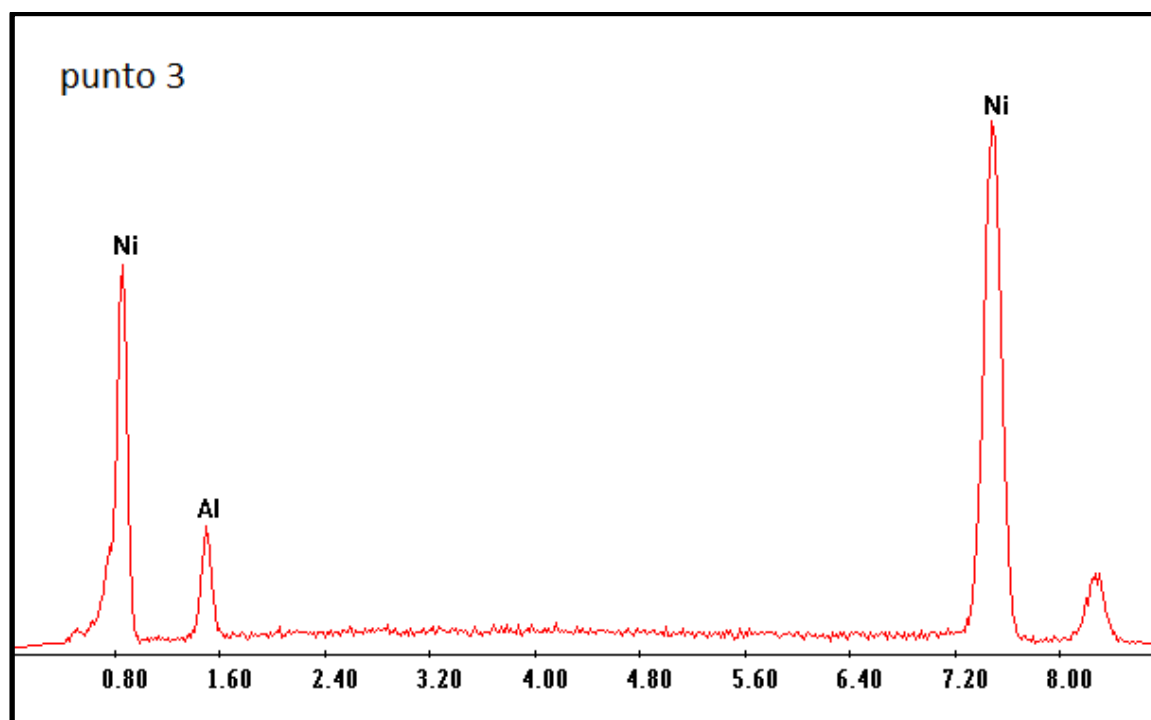


Figura 45: Spettro relativo alla quantitativa effettuata al punto 3

<i>Element point 3</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
Al	12.94	24.44
Ni	87.06	75.54

Tabella 6: Quantitativa degli elementi presenti al punto 3

A conferma di questi risultati si riporta una quantitativa di linea eseguita su una sezione contenente tutti e tre i composti intermetallici, oltre ad alluminio e nickel.

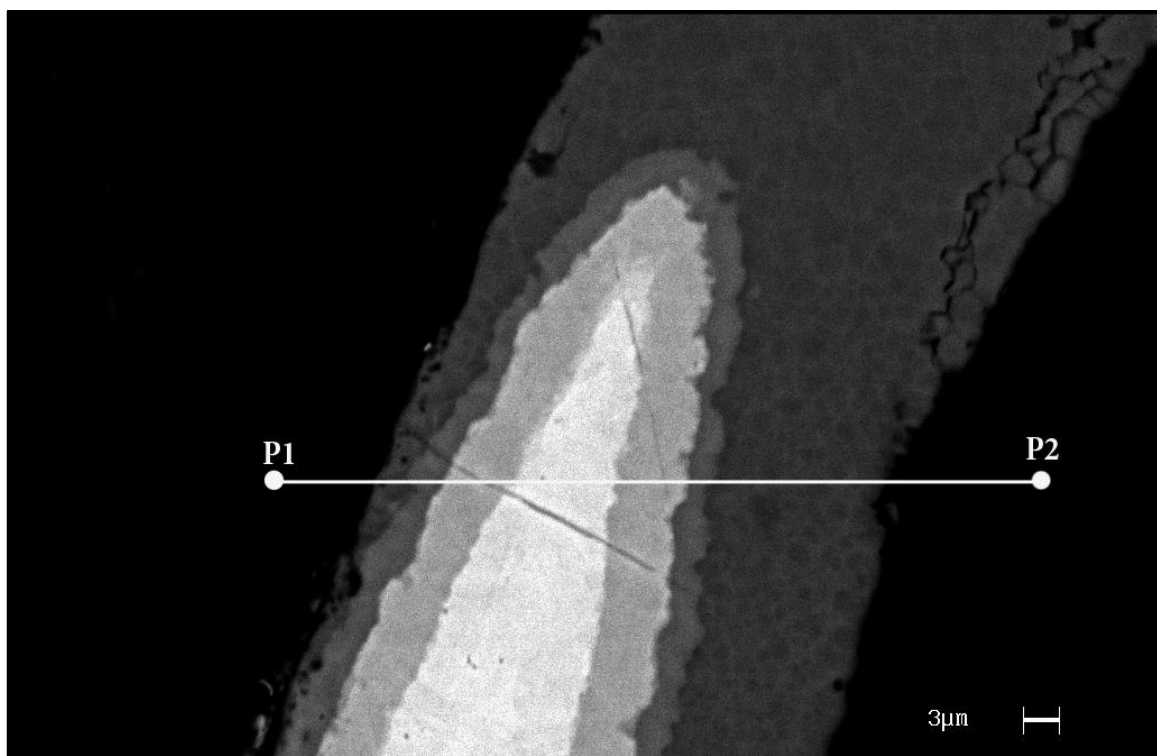


Figura 46: Linea di scansione a cavallo tra tutte le fasi presenti

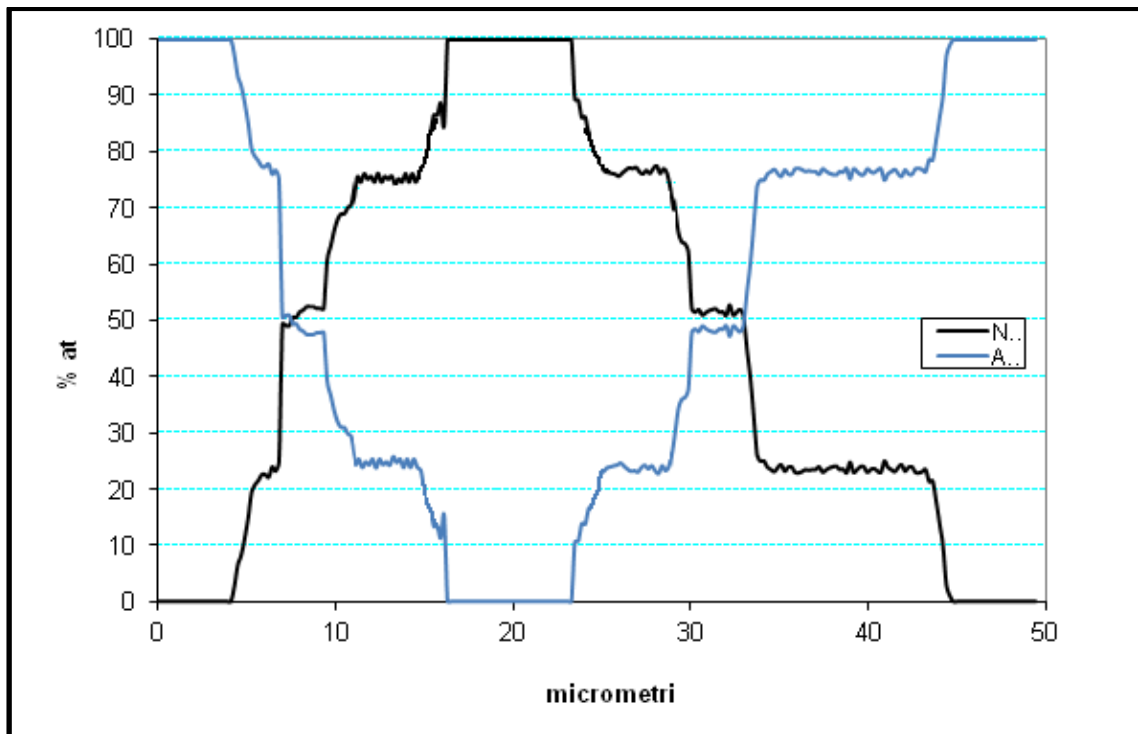


Figura 47: Grafico delle quantità degli elementi riguardanti la scansione di linea

Come si nota anche dal grafico, esistono 3 plateau corrispondenti ai tre layer di intermetallico, lungo i quali la scansione ha evidenziato delle concentrazioni costanti dei due elementi.

Considerando quindi, ad esempio, l'alluminio si hanno 3 plateau differenti, uno attorno al 75%, che indica l' Al_3Ni , uno attorno al 50% (AlNi) e l'ultimo, il più basso, vicino al 20%, che indica l' AlNi_3 .

Quindi, riassumendo i dati fin qui ottenuti, si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Il primo intermetallico a formarsi è l' Al_3Ni al di sotto dei 500°C ;
- Sempre sotto i 500°C si forma anche l' AlNi , ma ha bisogno di un periodo maggiore per l'accrescimento;
- L'ultimo strato, l' AlNi_3 , si forma nel range di temperature comprese tra i 550 e i 600°C a discapito del layer di AlNi .

Qui di seguito si riporta il diagramma di stato Ni-Al sul quale sono state individuate le posizioni delle concentrazioni trovate nelle analisi EDS.

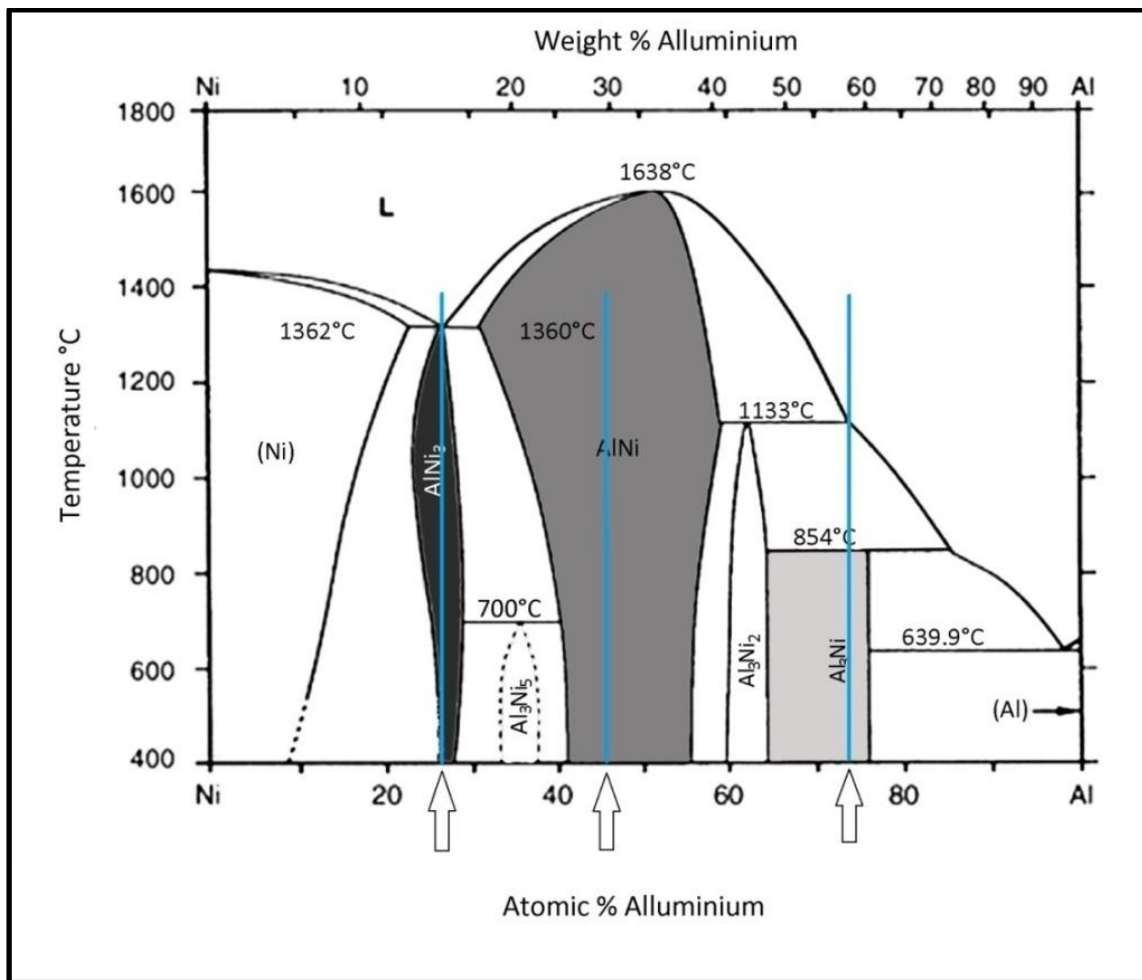


Figura 48: Diagramma di stato Ni/Al evidenziando le nuove fasi trovate

I composti fin qui trovati hanno le seguenti densità (calcolate):

Al₃Ni: 3.98 g/cm³

AlNi: 5.96 g/cm³

AlNi₃: 7.43 g/cm³

3.3.3 ANALISI EBSD

Come accennato in precedenza l'analisi mediante diffrazione degli elettroni retrodiffusi permette una completa analisi cristallografica delle zone indagate, mettendo in evidenza dimensioni ed orientazioni dei grani nelle diverse fasi. Si possono ottenere sia immagini che pattern di diffrazione, ma la configurazione del SEM rimane identica.



Figura 49: Configurazione interna del SEM per analisi EBSD

Per quanto riguarda le immagini ottenute mediante questa tecnica, mettendo per un attimo da parte i pattern di diffrazione, le differenze rispetto a quelle del paragrafo precedente sono subito evidenti.

Come si può notare dalle immagini della pagina seguente, effettuate su un campione trattato a 600 °C per 20 ore, le fotografie ottenute con i retrodiffusi risaltano le differenti composizioni chimiche dei vari layer mentre quelle ottenute mediante EBSD indagano la grana e la sua orientazione.

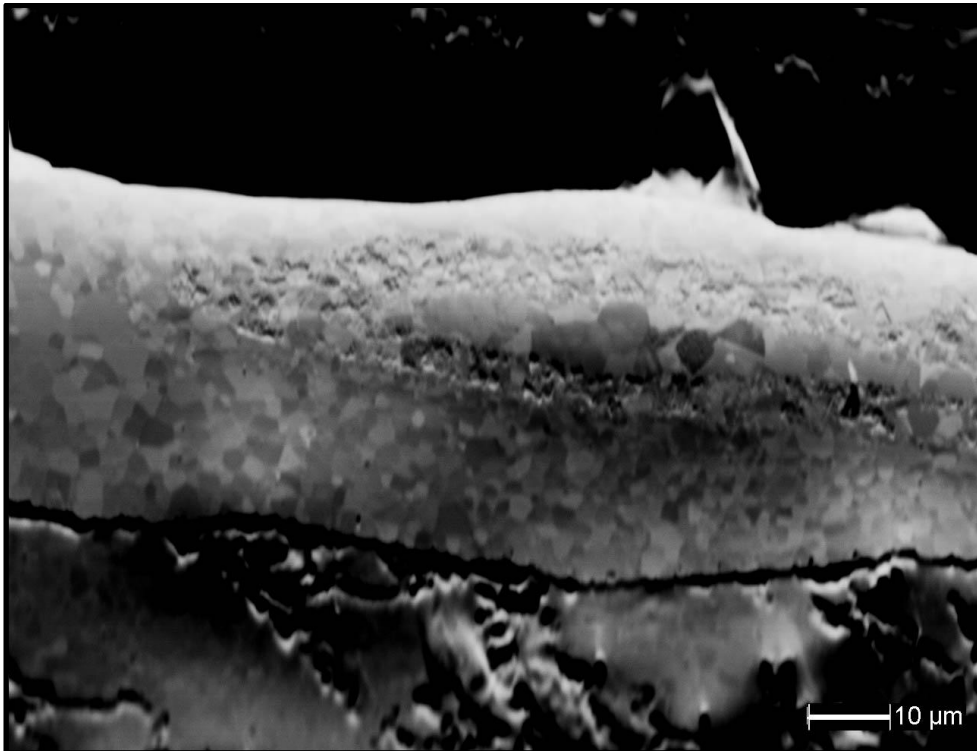
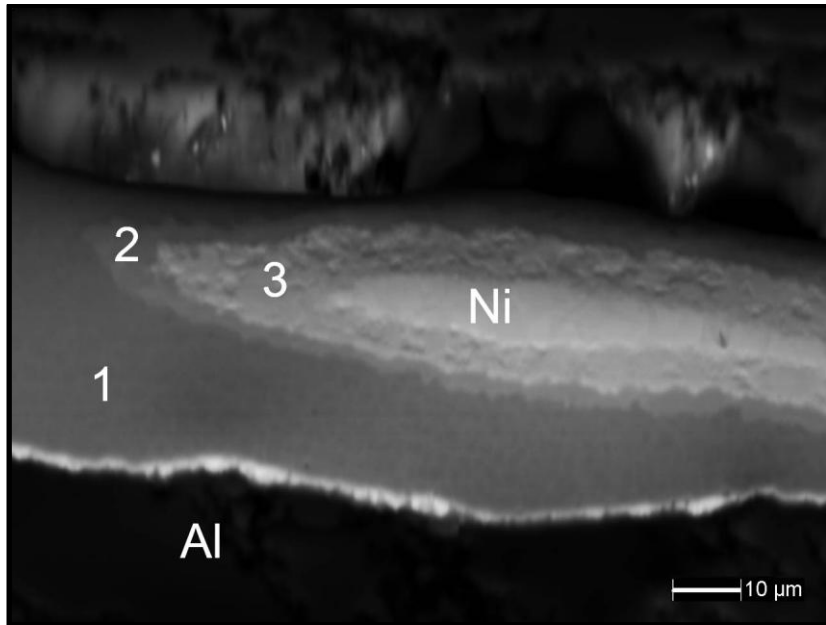


Figura 50 e 51: Immagini ottenute tramite elettroni Retrodiffusi e tramite elettroni Forescattered con configurazione per EBSD della stessa zona del campione

Si ha quindi una prima idea delle strutture dei composti intermetallici.

Il nickel presenta dei grani con dimensioni comprese tra i 5 e i 10 μm senza una direzione preferenziale pur avendo subito una laminazione: questo perché il trattamento di annealing di 20 ore ha recuperato tutta la deformazione plastica.

Per quanto riguarda le zone 1 e 2, rispettivamente Al_3Ni e AlNi , non vi sono grosse differenze: la grana cristallina ha una dimensione compresa tra i 2 e i 5 μm con orientazione molto variabile.

Lo strato identificato come AlNi_3 , l'ultimo formatosi, presenta invece una grana molto più fine rispetto ai due precedenti, con dimensioni di circa 1 μm e per la quale risulta difficile, con queste condizioni operative, definire o meno una direzione preferenziale.

Sicuramente la più grande potenzialità dell'EBSD è quella di poter indicizzare i pattern di diffrazione fase per fase.

In questo senso i campioni analizzati sono stati quelli trattati a 600°C per 20 ore, soprattutto per lo sviluppo più accentuato dei layer.

La linea logica che si è seguita è stata quella di iniziare l'indicizzazione partendo dal Ni puro, e man mano gli strati contenenti una quantità di alluminio crescente, finendo appunto con l'Al puro.

Tramite ricerca bibliografica sono stati inseriti i dati riguardanti parametri reticolari e le posizioni dei vari atomi all'interno della cella stessa dei vari composti e dei metalli puri. Come già accennato nel capitolo precedente, le linee che verranno indicizzate sono altro le bande di Kikuchi, il cui centro è rappresentato dalla proiezione, sullo schermo al fosforo, dei piani di diffrazione che soddisfano la legge di Bragg.

Il pattern del nichel puro è spesso utilizzato come dimostrazione per questa procedura in quanto, in determinate condizioni operative, mostra delle bande di Kikuchi molto ben definite, come si può notare dalle immagini proposte.

Il nichel ha una struttura FCC con distanza interatomica di 0.2491 nm.

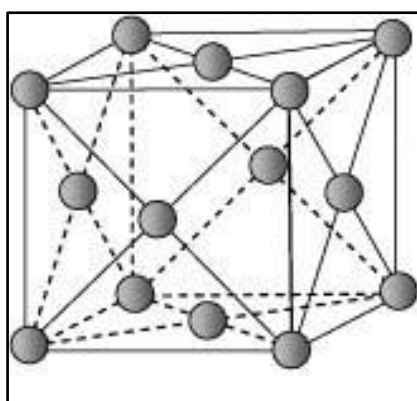


Figura 52: Struttura cristallina per gli FCC (in questo caso per il nichel)

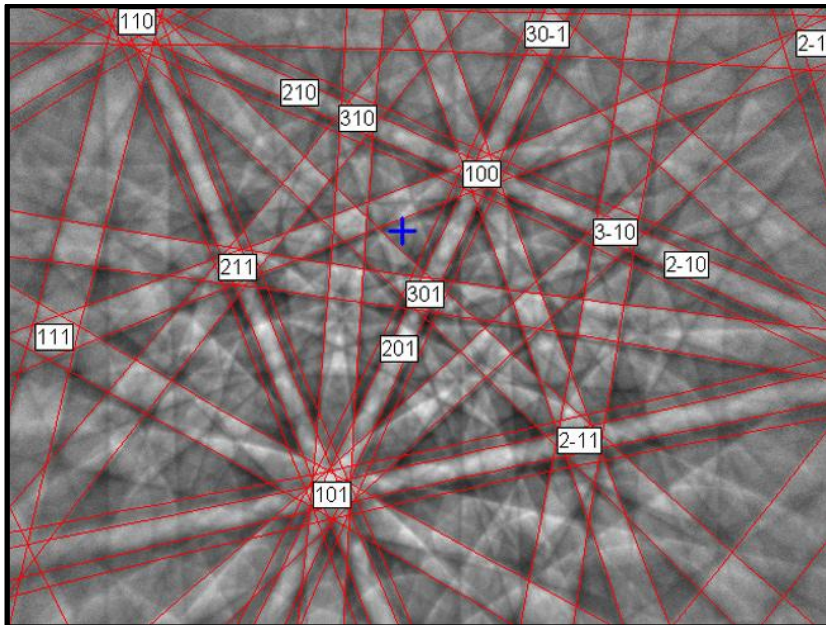
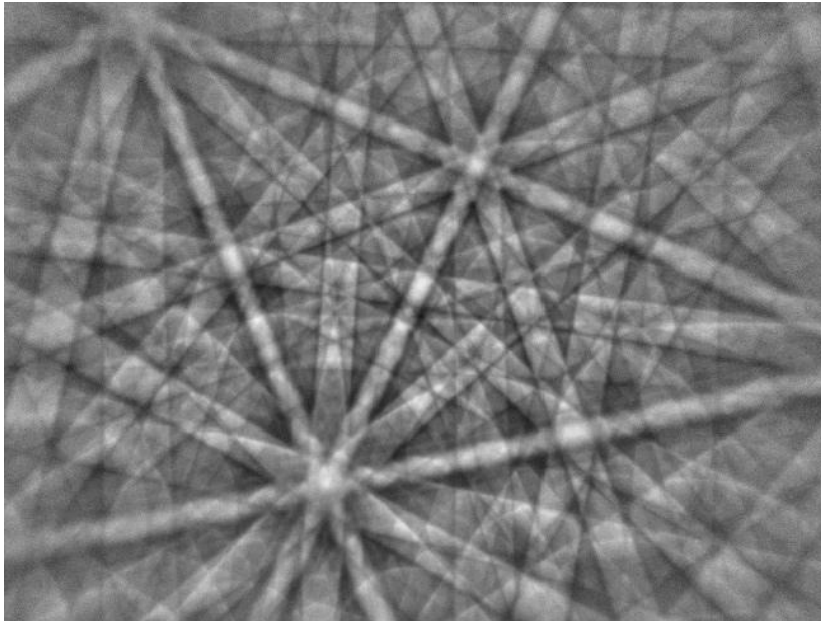


Figura 53 e 54: Pattern di diffrazione e pattern indicizzato per il nichel

I numeri all'interno dei pattern indicizzati indicano la posizione di un atomo all'interno del reticolo cristallino.

Il primo composto intermetallico analizzato è stato quello più vicino al nichel, l' AlNi_3 , che corrispondeva ad una composizione di 75% Ni e 25% Al. L'indicizzazione è stata eseguita in più punti all'interno di questo layer senza grossi problemi. La sua struttura è sempre FCC ma la costante di cella vale 3.5720 \AA poiché l'Al in soluzione dilata il reticolo cristallino.

Qui di seguito si riportano due esempi di indicizzazione ottenuti in questa zona.

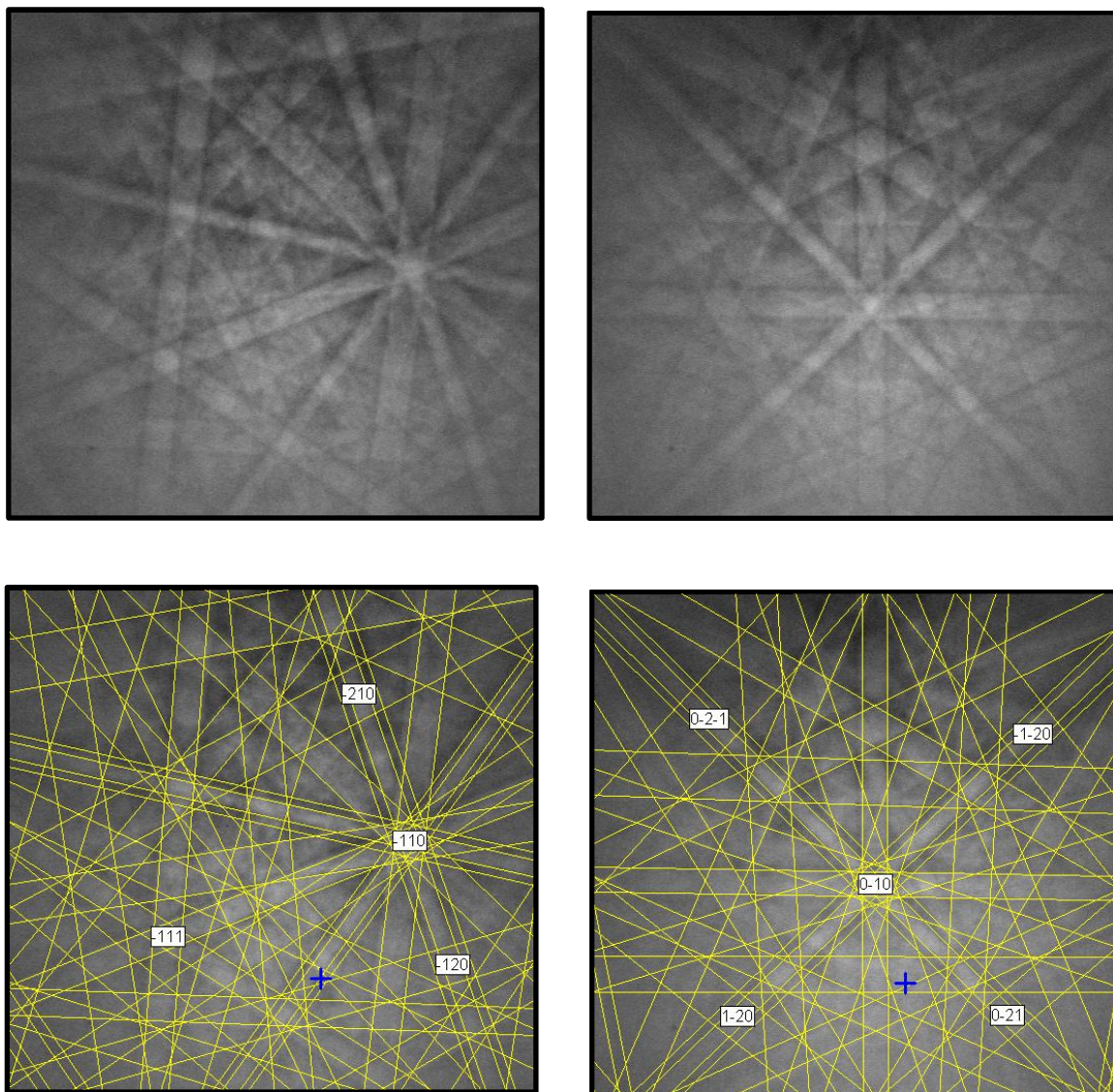


Figura 53, 54, 55 e 56: Due pattern di diffrazione per il composto AlNi_3 e loro relativa indicizzazione

Lo stesso ragionamento si fa anche con l' AlNi . Anche in questo caso si tratta di una struttura FCC, come le due precedentemente trovate, con costante di cella leggermente diversa e pari a 2.8820 \AA , leggermente inferiore al composto precedente.

Il pattern e la sua indicizzazione si trovano a pagina seguente.

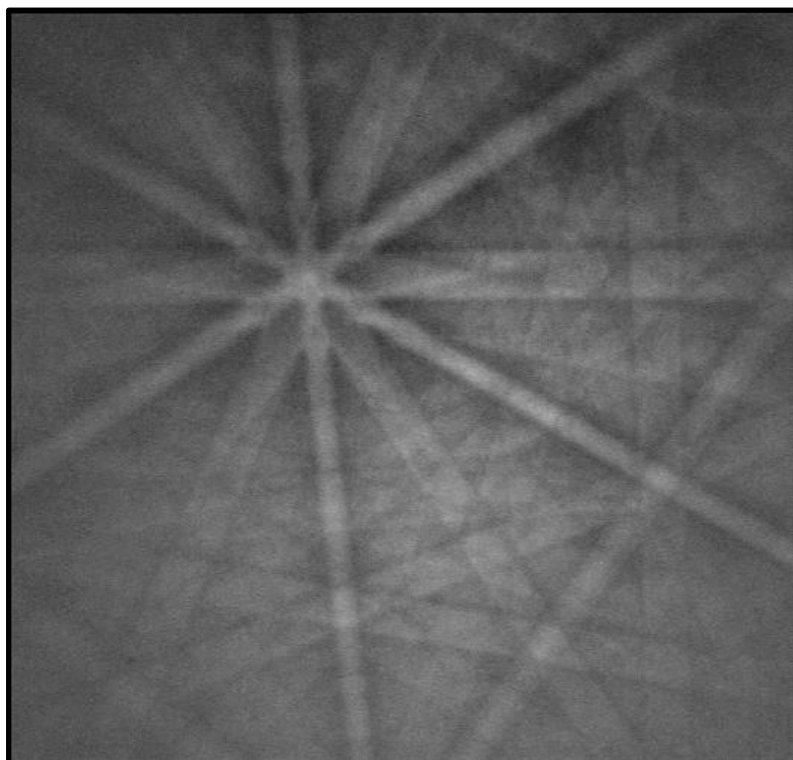


Figura 57: Pattern di diffrazione per l'AlNi

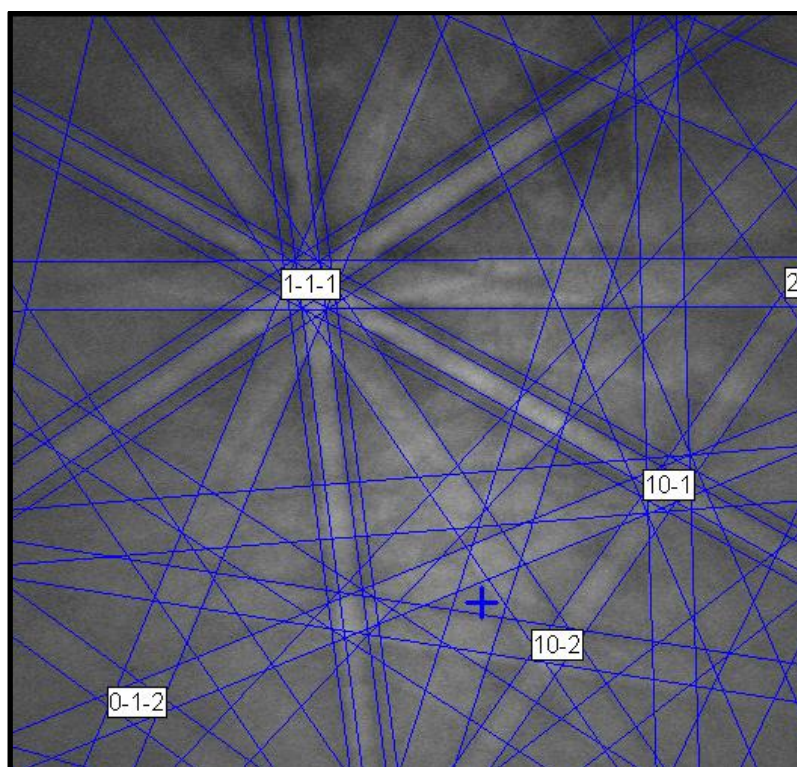


Figura 58: Pattern di diffrazione indicizzato per l'AlNi

Per quanto riguarda, invece, lo strato di Al_3Ni , la struttura cristallina cambia e diventa ortorombica, con le seguenti costanti di cella: $a=6.598 \text{ \AA}$; $b=7.352 \text{ \AA}$; $c=4.801 \text{ \AA}$.

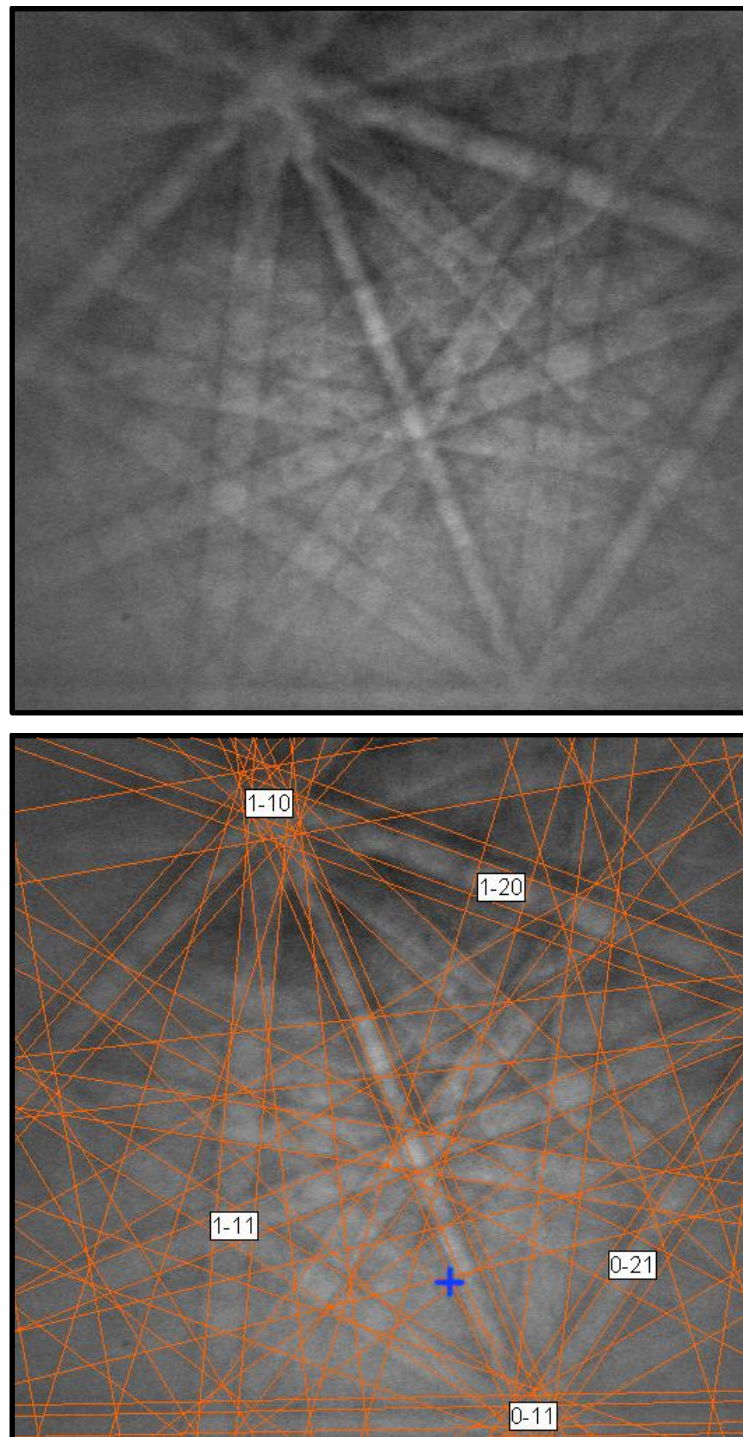


Figura 59 e 60: Pattern di diffrazione e relativa indicizzazione per il composto Al_3Ni

Sempre tramite questa tecnica è stata analizzata la dimensione e l'orientazione della grana cristallina con lo scopo di rilevare eventuali direzioni preferenziali di sviluppo.

Sono così state effettuate delle mappe in zone ove erano presenti tutti gli strati di intermetallici per trovare, in prima battuta, le interfacce tra gli stessi.

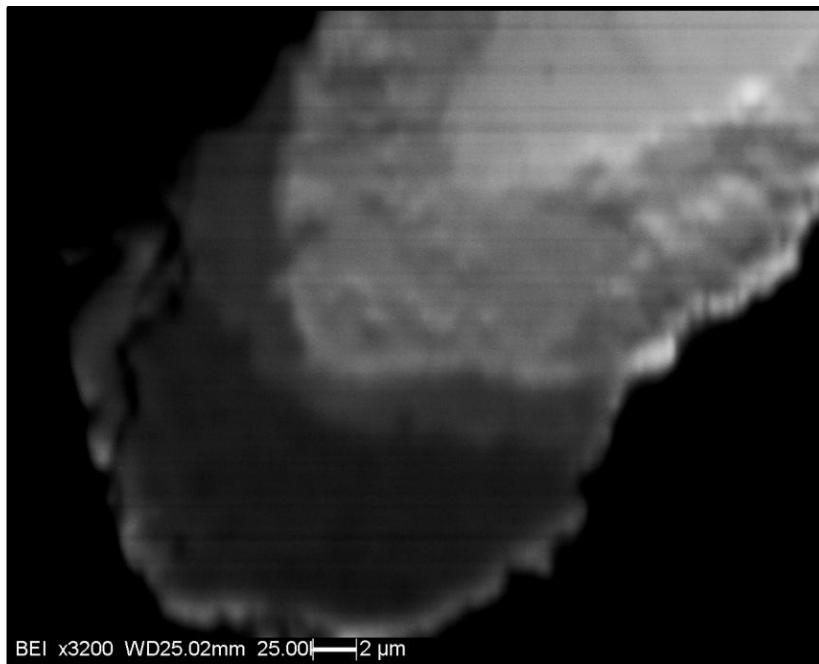


Figura 61: Zona del campione sottoposta a mappatura tramite EBSD

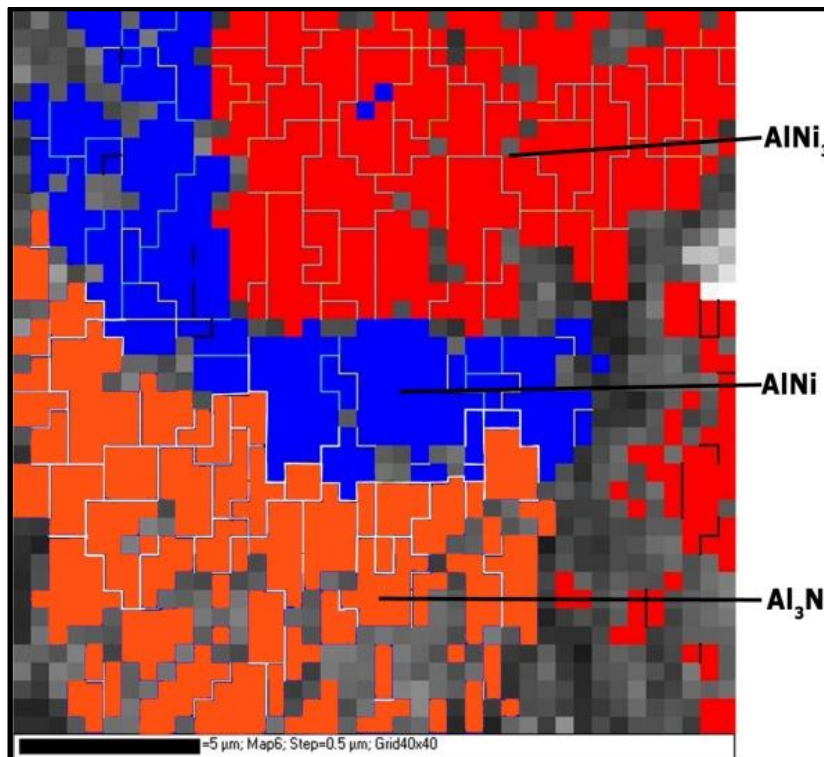


Figura 62: Mappatura della zona precedente con distinzione tra le tre fasi di intermetallici

Come si può notare i bordi grano vengono già messi in risalto dal programma di analisi: le linee più chiare indicano una disorientazione, tra due grani adiacenti, in generale maggiore di 15° . In ogni caso le fasi indicizzate sono risultate ben distinguibili. Le loro dimensioni, come già stimato nelle immagini precedenti, sono comprese tra i 2 e i 5 micrometri nelle fasi AlNi e Al_3Ni mentre risultano molto più contenute nel layer di AlNi_3 ($\approx 1 \mu\text{m}$).

Utilizzando altri parametri di osservazione sono state create le mappe riportate qui di seguito dove effettivamente si manifestano le differenze di orientazione tra i diversi grani. Nella prima ogni grano viene presentato con un diverso colore in base alla propria orientazione assoluta, senza la distinzione tra i diversi intermetallici.

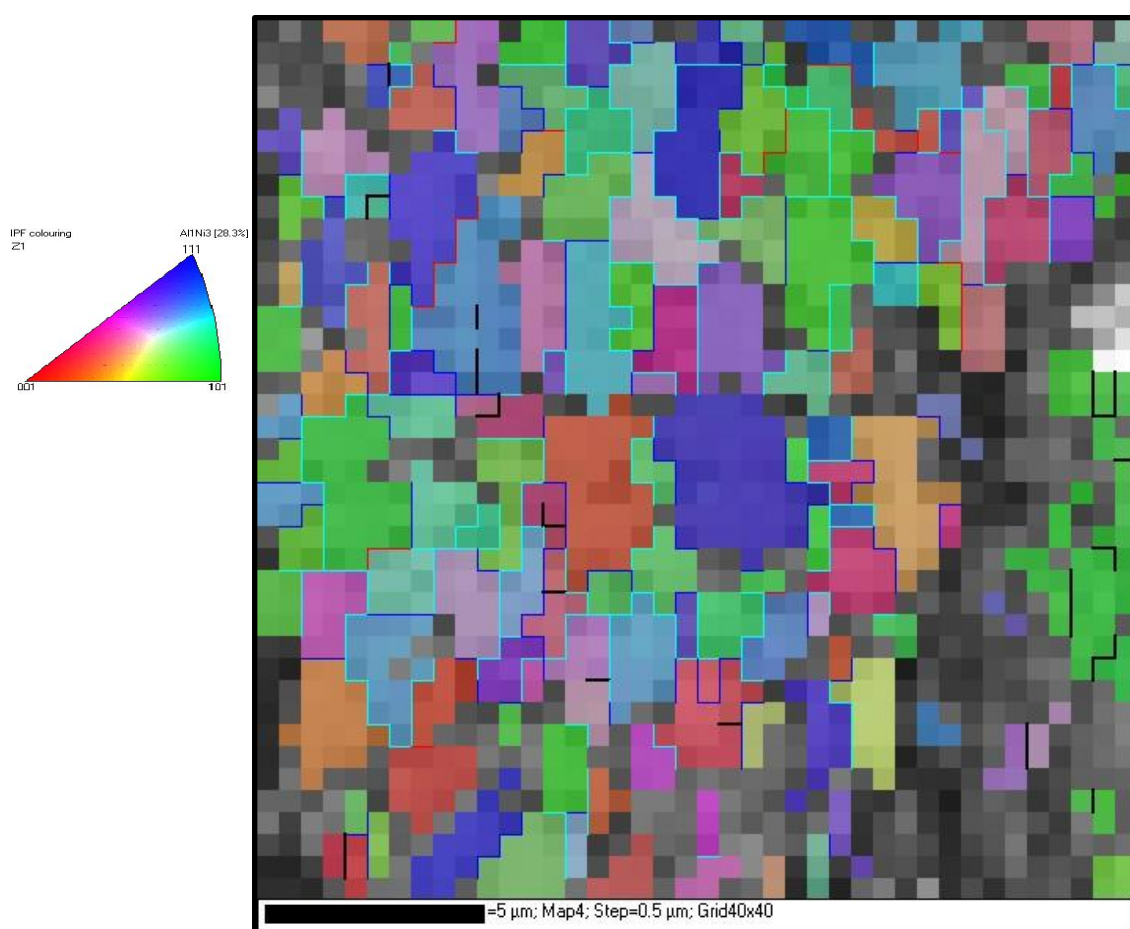


Figura 63: Mappatura tramite EBSD evidenziando la direzione di orientazione dei grani e relativa legenda

Il calcolo della disorientazione, invece, è mostrato nella figura a pagina seguente dove angoli maggiori vengono indicati con bordi grano più spessi.

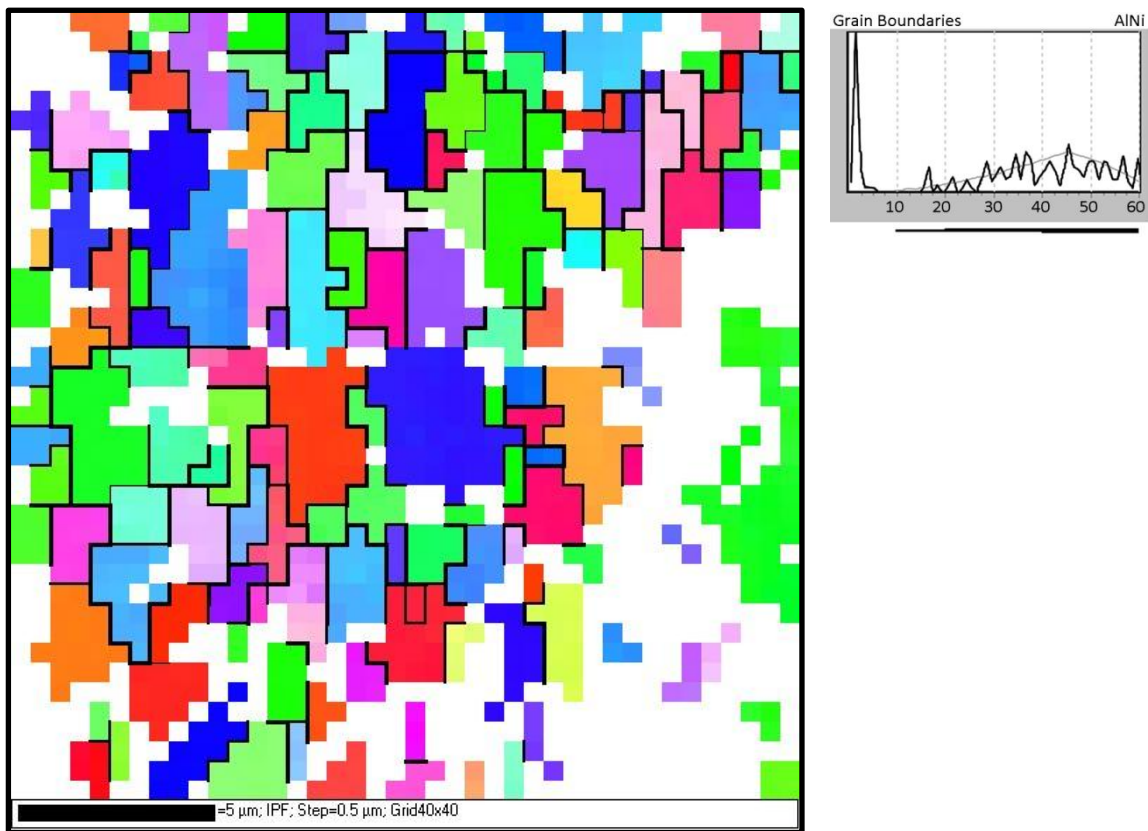


Figura 64: Mappatura tramite EBSD evidenziando gli angoli di disorientamento tra grani adiacenti e relativa legenda

Come si constata non sono stati presi in considerazione angoli di disorientazione minori di 10° : questo perché si riferiscono a semplici distorsioni del reticolo cristallino.

Il maggior numero di bordi grano presentano angoli compresi tra i 30° e i 60° .

Per meglio comprendere però se vi siano o meno delle orientazioni preferenziali nella disposizione dei reticoli cristallini all'interno delle varie fasi bisogna ricorrere alle cosiddette figure polari, riportate qui di seguito.

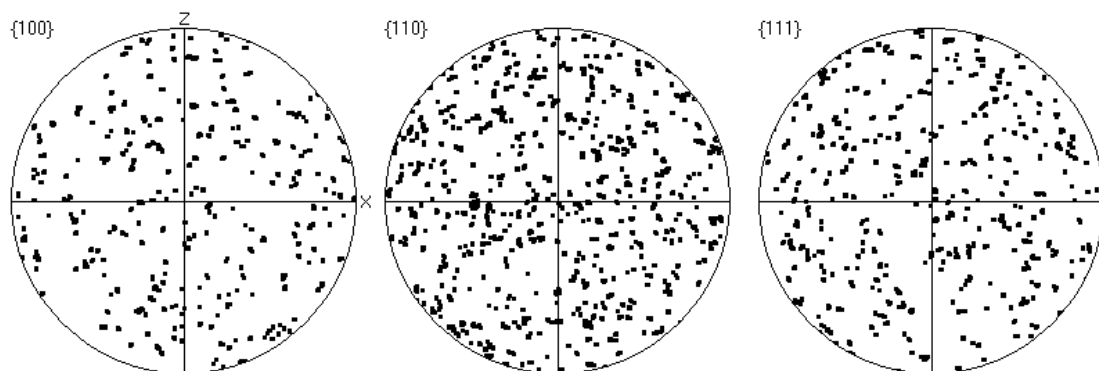


Figura 65: Figure polari per i composti AlNi e Al_3Ni

Le ottenute dall'analisi dello strato intermedio di AlNi e Al₃Ni esibiscono una distribuzione casuale dei pattern di diffrazione ottenuti: si può quindi dire con certezza che la crescita non ha direzioni preferenziali.

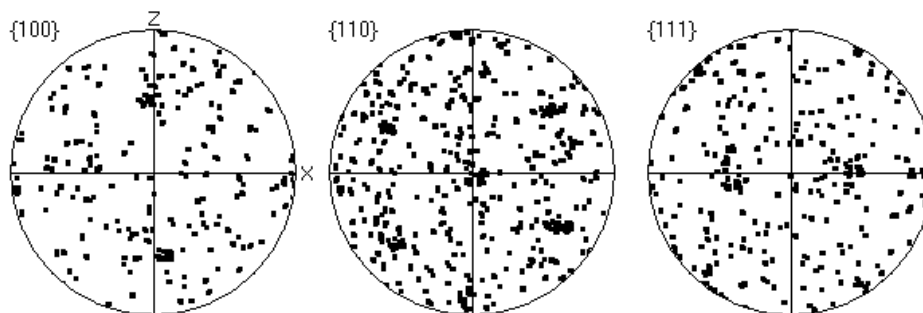


Figura 66: Figure polari per il composto AlNi₃

Per quanto riguarda, invece, l'intermetallico AlNi₃, sono presenti alcune zone di densificazione delle proiezioni dei pattern. Potrebbero di conseguenza esistere delle direzioni lungo le quali la crescita cristallina è favorita. Tuttavia occorrono ulteriori e più specifiche analisi per approdare con maggior certezza ad un risultato corretto.

3.3.4 ANALISI XRD

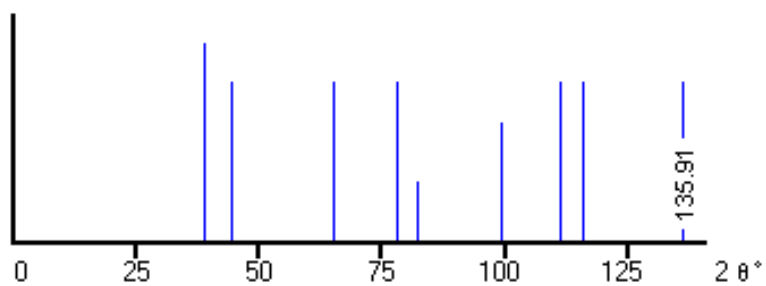
L'analisi dei campioni tramite diffrattometria ai raggi X è stata effettuata sui campioni trattati a 600°C per 20 ore, con lampada Cu-K α .

Sono state analizzate due superfici specifiche: la prima, come tutte le prove effettuate finora, è stata la sezione trasversale alla direzione di laminazione, la seconda invece parallela alla superficie esterna e nello stesso verso della laminazione. Questa procedura permette di evidenziare diversi piano di diffrazione dello stesso materiale.

Prima di procedere con le analisi effettuate, occorre sapere che tipologie di pattern si dovrebbero ottenere.

Per quanto riguarda Al e Ni puri, i pattern da ricerca bibliografica risultano i seguenti:

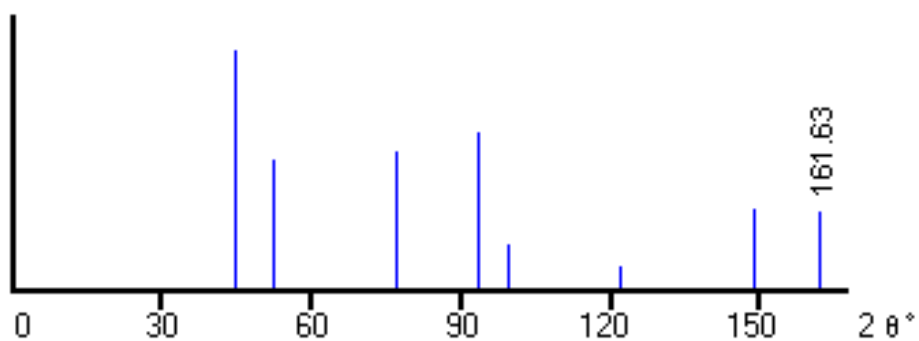
- Alluminio puro



con i seguenti piani di diffrazione

2θ	<i>Intensity</i>	$\langle hkl \rangle$
39	100	1 1 1
45	80	2 0 0
65	80	2 2 0
78	80	3 1 1
82	30	2 2 2
99	60	4 0 0

- Nichel puro



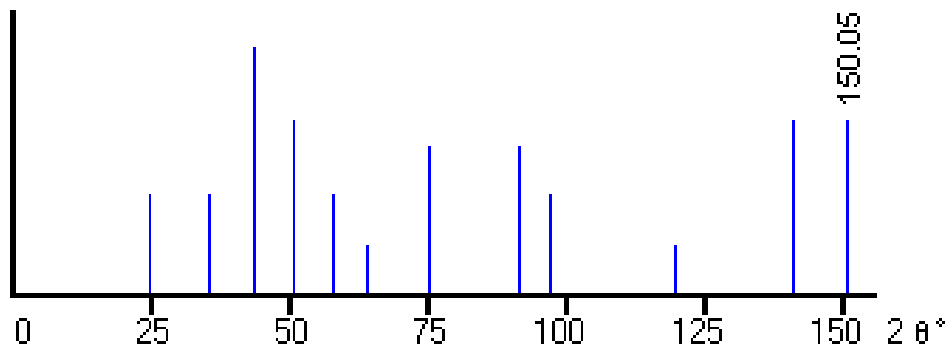
con i seguenti piani di diffrazione

2θ	<i>Intensity</i>	$\langle hkl \rangle$
45	100	1 1 1
52	54	2 0 0
77	57	2 2 0
93	65	3 1 1
99	19	-

122	10	4 0 0
-----	----	-------

I pattern corrispondenti alle fasi intermetalliche sono:

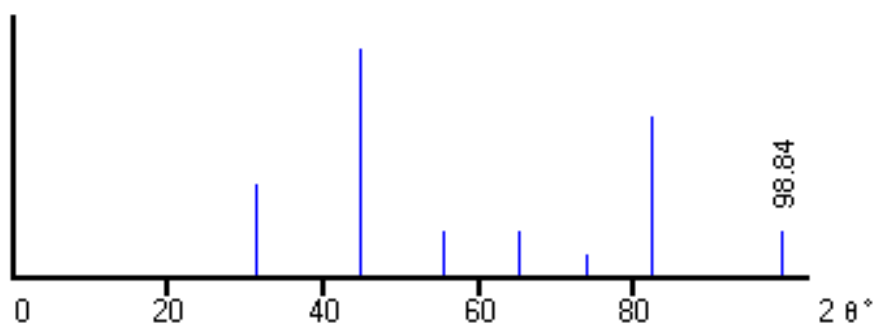
- AlNi_3



i cui picchi sono stati identificati come segue:

2θ	<i>Intensity</i>	$\langle hkl \rangle$
25	40	1 0 0
35	40	1 1 0
44	100	1 1 1
51	70	2 0 0
57	40	2 1 0
64	20	2 1 1
75	60	2 2 0
91	60	3 1 1
97	40	2 2 2
119	20	4 0 0
141	70	3 3 1
150	70	4 2 0

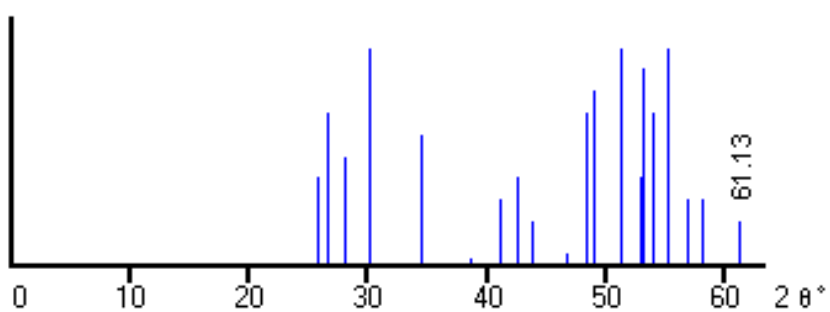
- AlNi



con i seguenti piani individuati:

2θ	<i>Intensity</i>	$\langle hkl \rangle$
31	40	1 0 0
45	100	1 1 0
56	20	1 1 1
65	20	2 0 0
74	10	2 1 0
82	70	2 1 1
99	20	2 2 0

- Al₃Ni



con la seguente indicizzazione:

2θ	<i>Intensity</i>	$\langle hkl \rangle$
26	40	0 1 1
27	70	1 0 1
28	50	0 2 0
30	100	1 1 1
35	60	2 1 0
39	3	2 0 1
41	30	2 1 1
43	40	2 2 0
44	20	0 0 2
47	50	1 0 2
48	70	0 3 1
49	80	1 1 2
51	100	1 3 1
52	40	0 2 2
53	90	3 0 1
54	70	2 3 0
55	100	3 1 1
57	30	2 1 2
58	30	0 4 0
61	20	3 2 1

A questo punto di possono analizzare i pattern ottenuti per i provini in questione.

Il primo, come accennato all'inizio del paragrafo, riguarda la scansione della sezione del provino.

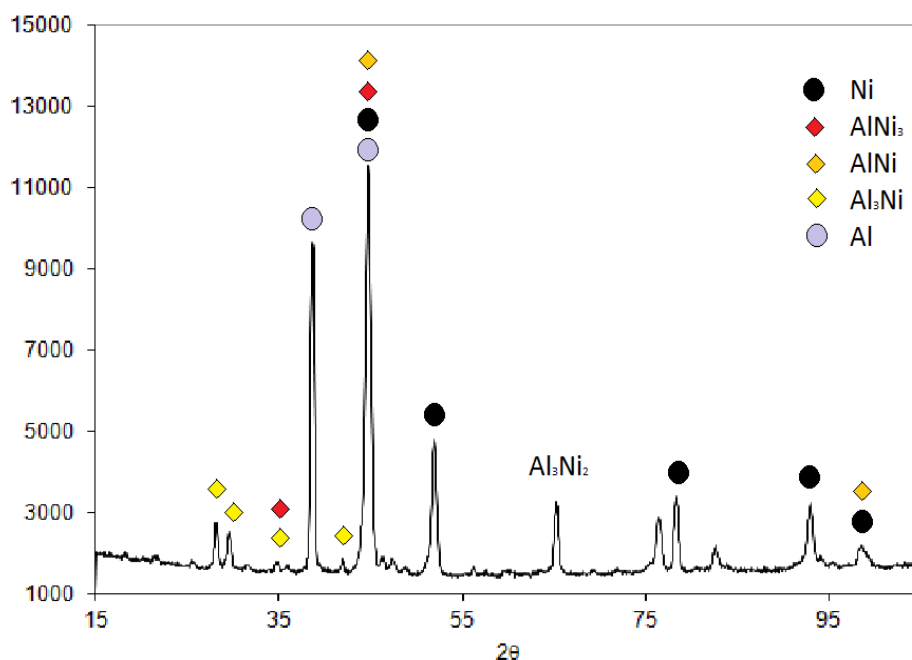


Figura 67: Pattern di diffrazione di raggi X lungo la sezione trasversale

Si noti la presenza di tutte e 5 le fase sopra descritte, più un picco relativo all'intermetallico Al₃Ni₂ che non si era preso in considerazione in nessuna delle precedenti analisi.

Il secondo e ultimo pattern proposto riguarda la diffrazione su una superficie parallela alla direzione di laminazione.

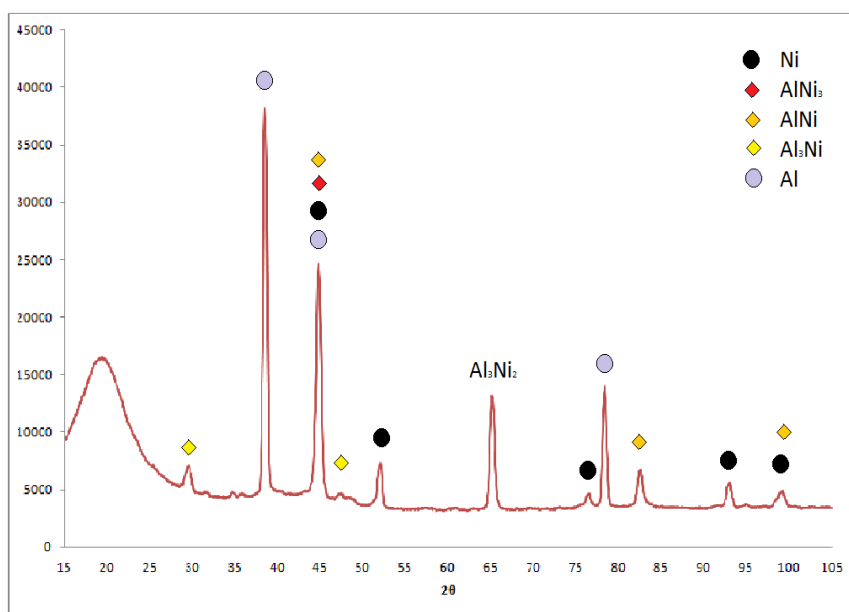


Figura 68: Pattern di diffrazione di raggi X eseguito su una superficie parallela alla direzione di laminazione

Come nel caso precedente tutte le fasi sono presenti, compresa l' Al_3Ni_2 .

Questo fatto potrebbe esser spiegato col fatto che, essendo questa fase adiacente all' Al_3Ni , il passaggio non sia netto ma vi sia una graduale transizione tra un reticolo cristallino e l'altro, mantenendo tuttavia una composizione chimica che ricade nel range dell' Al_3Ni , come da analisi quantitative.

3.3.5 ANALISI DI MICRODUREZZA

Le ultime analisi effettuate sono quelle di microdurezza utilizzando la scala Vickers. Le misure sono state effettuate utilizzando dapprima un peso di 100 grammi per un tempo totale di 30 secondi e successivamente un peso da 15 g sempre per 30 s. di seguito si spiegherà la motivazione di questa scelta.

Gli strati indagati sono quelli del nickel, dell'alluminio e due strati di intermetallico (l' AlNi_3 è risultato troppo sottile per tali analisi).

Per quanto riguarda il nickel, tutti i layer hanno una durezza compresa tra i 120 e i 130 $\text{HV}_{0.1}$, valori leggermente più elevati del Ni non trattato che presenta un valore attorno agli 80 $\text{HV}_{0.1}$.

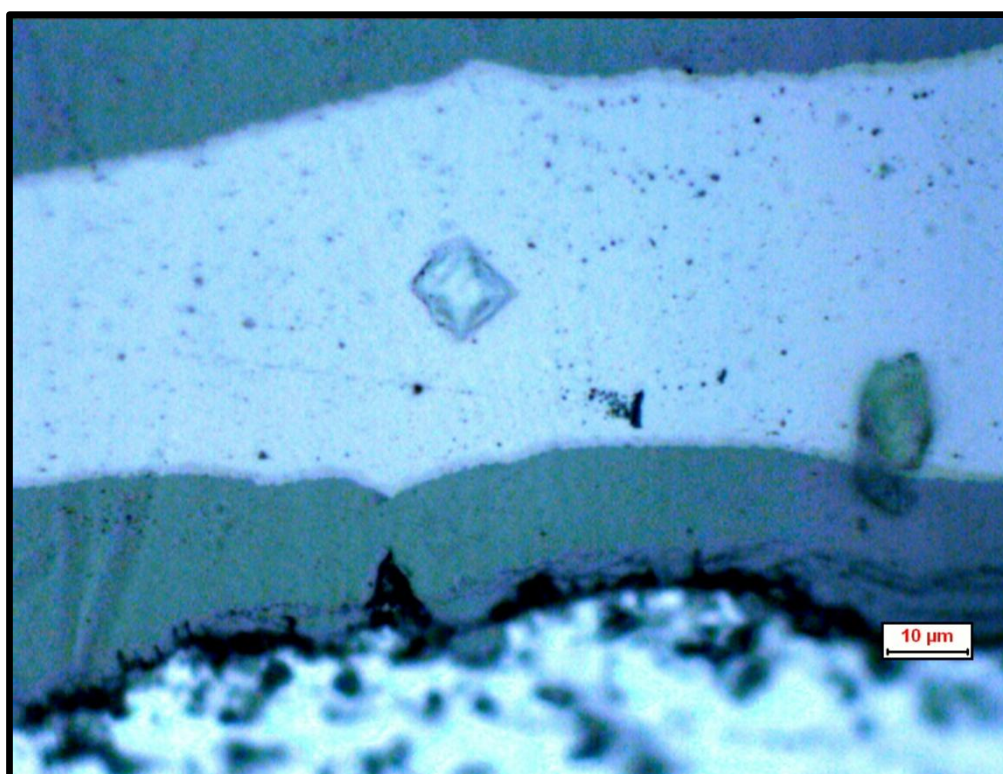


Figura 69: Impronta di indentazione sullo strato di nichel puro

La matrice di alluminio presenta invece un valore molto più contenuto, tra i 30 e i 40 HV_{0.1}. Se, infatti, l'impronta mostrata in precedenza ha una diagonale poco maggiore di 10 µm, per questa si superano abbondantemente i 20 micrometri. Non si ha qui un incremento significativo in durezza rispetto all'alluminio non trattato, per il quale si hanno sempre valori attorno ai 30 HV_{0.1}.

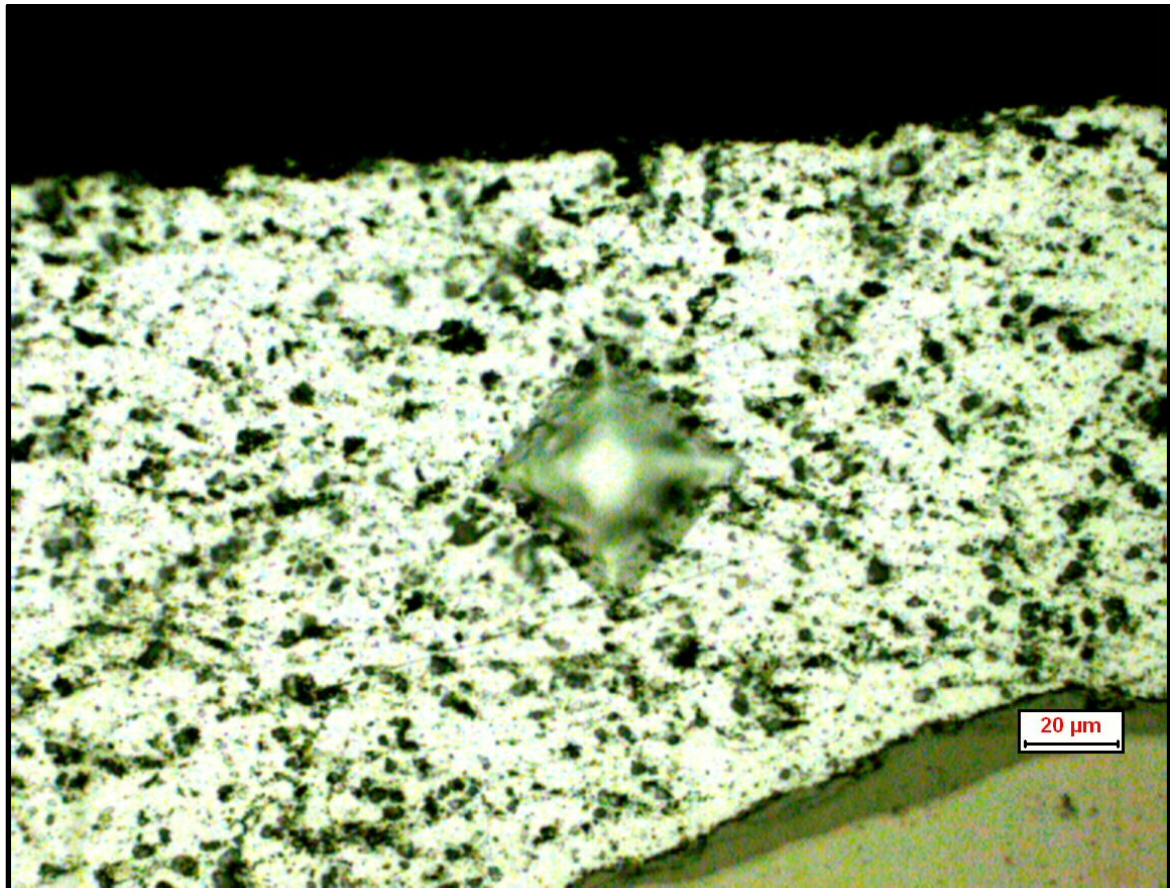


Figura 70: impronta di indentazione sulla matrice di alluminio puro

Per la misura della durezza negli strati di intermetallico non si è stati in grado di compiere l'analisi strato per strato ma si è effettuata una misura globale.

Inoltre questi strati sono risultati molto fragili: l'utilizzo di un peso di 100 g, come nel caso di Al e Ni, si è dimostrato eccessivo in quanto si notava la nascita di cricche ai vertici dell'impronta che compromettono una corretta misurazione e, talvolta, anche il cedimento totale dello strato, soprattutto nell'intermedio AlNi.

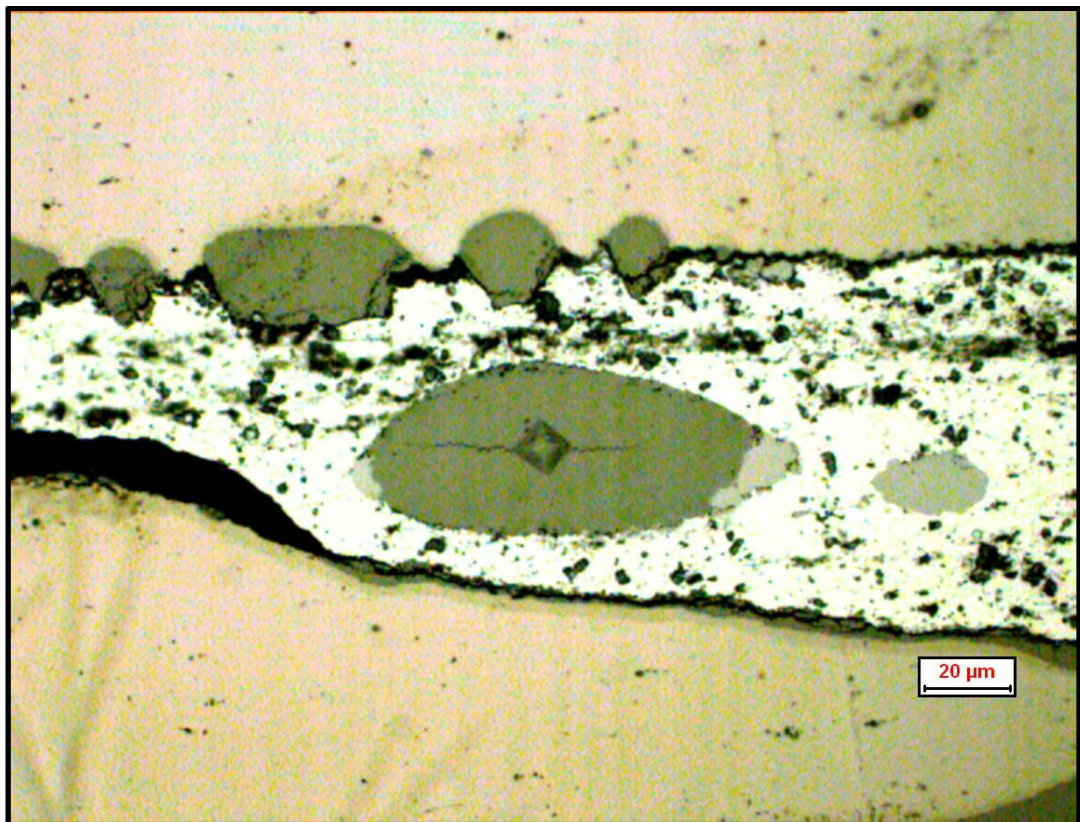


Figura 71 e 72: cedimento e criccatura degli strati di intermetallico a seguito della prova di microdurezza

Si è deciso quindi di effettuare le prove con un peso di 15 grammi, come accennato in precedenza.

Per il layer più chiaro, l' Al_3Ni , è stata determinata una microdurezza compresa tra i 560 e i 600 $\text{HV}_{0.015}$, in accordo con i valori bibliografici.

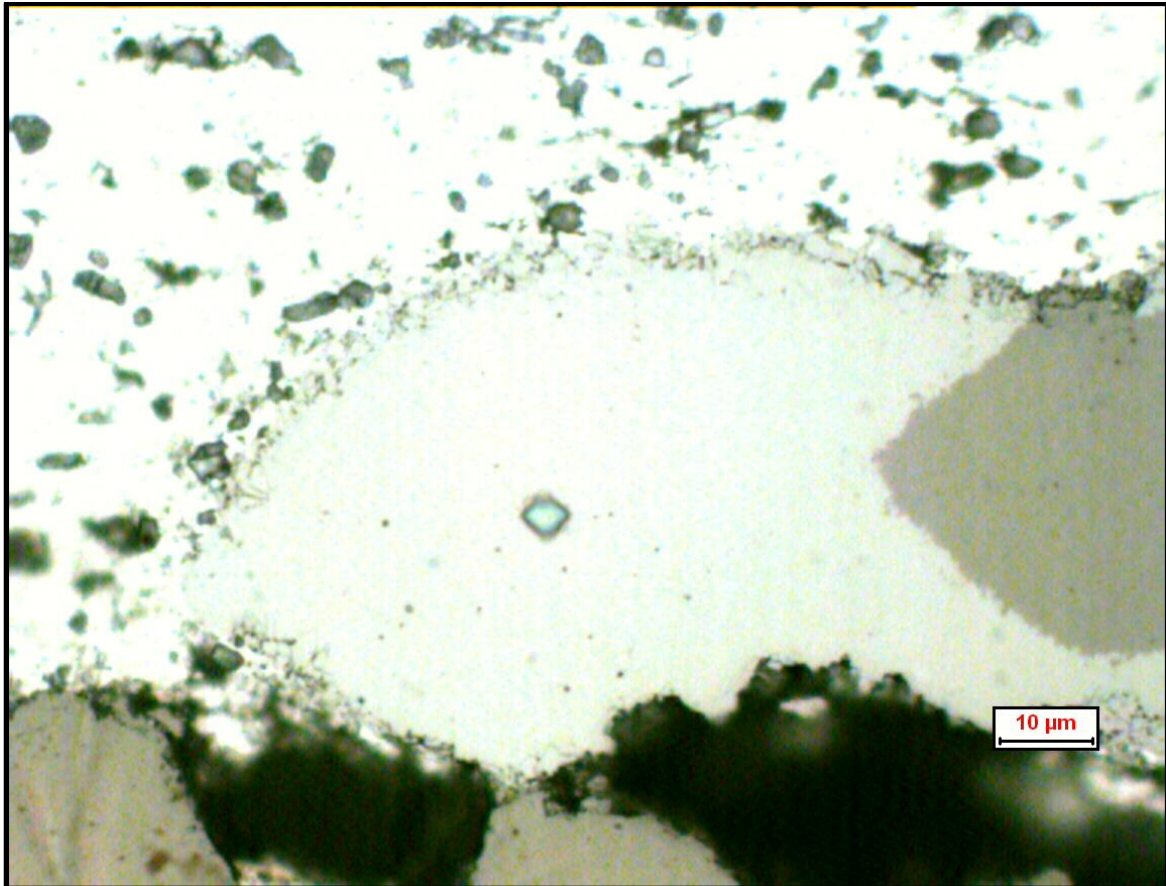


Figura 73: Impronta Vickers su uno strato di Al_3Ni

Molto più elevate si sono rivelate, invece, le microdurezze riguardanti lo strato di AlNi . Eliminati i problemi del peso eccessivo, si sono rilevati aver una durezza molto maggiore ad un acciaio comune (200-300 $\text{HV}_{0.5}$) e superiore anche ad un tipico acciaio temprato (700 $\text{HV}_{0.5}$). Per questo intermetallico tutte le misure sulla micro durezza si sono attestate in un intervallo tra i 900 e i 1050 $\text{HV}_{0.015}$.

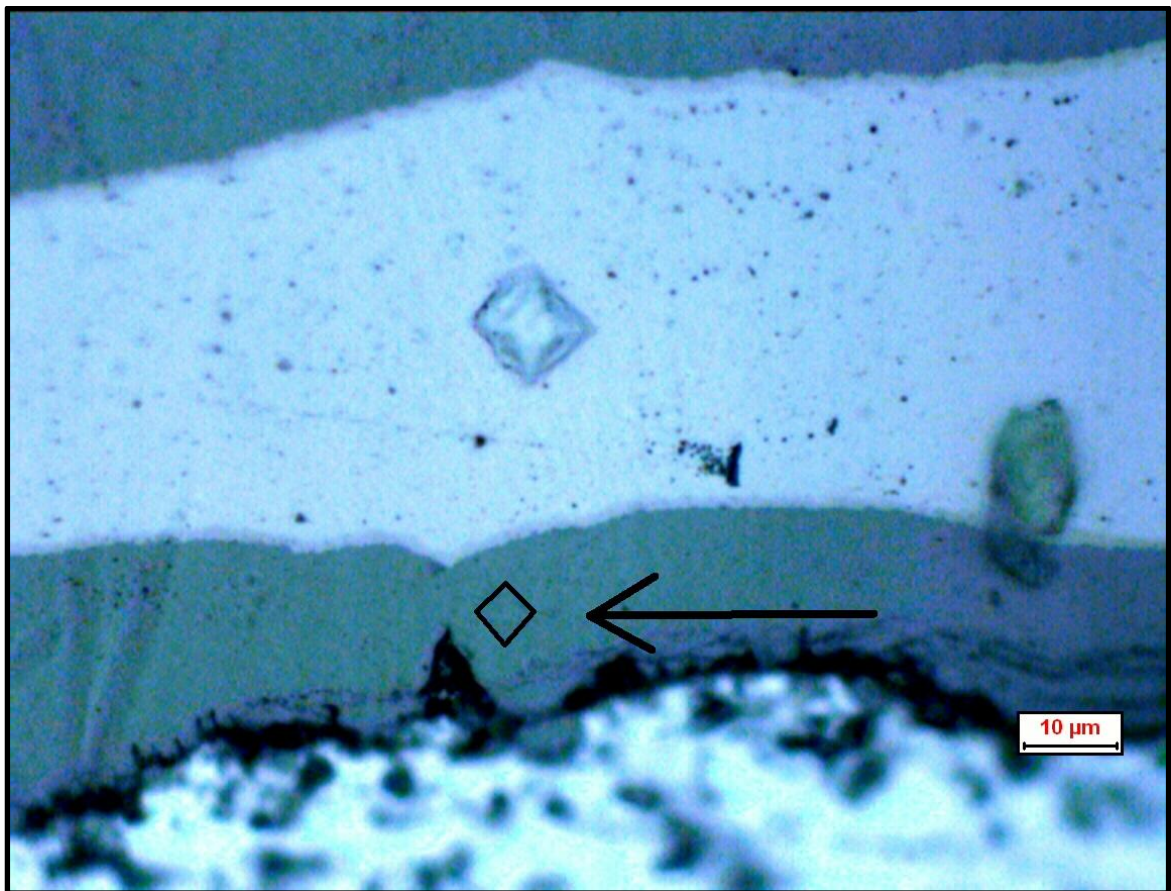
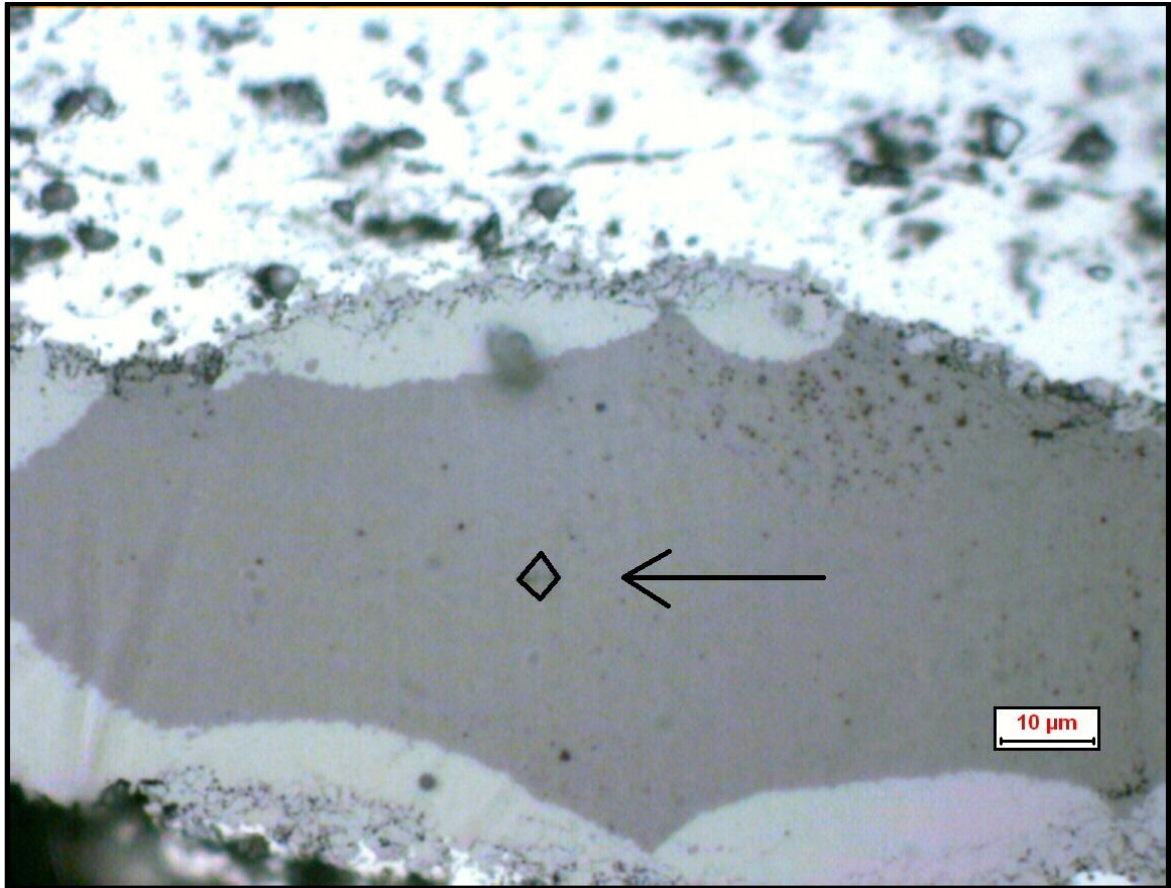


Figura 74 e 75: Microimpronte sugli strati di AlNi

Facendo una rapida mappatura delle durezze lungo una sezione del tipo Al-AlNi-Ni-AlNi-Al, come nell'immagine seguente, si ottiene un andamento del tipo sotto indicato.

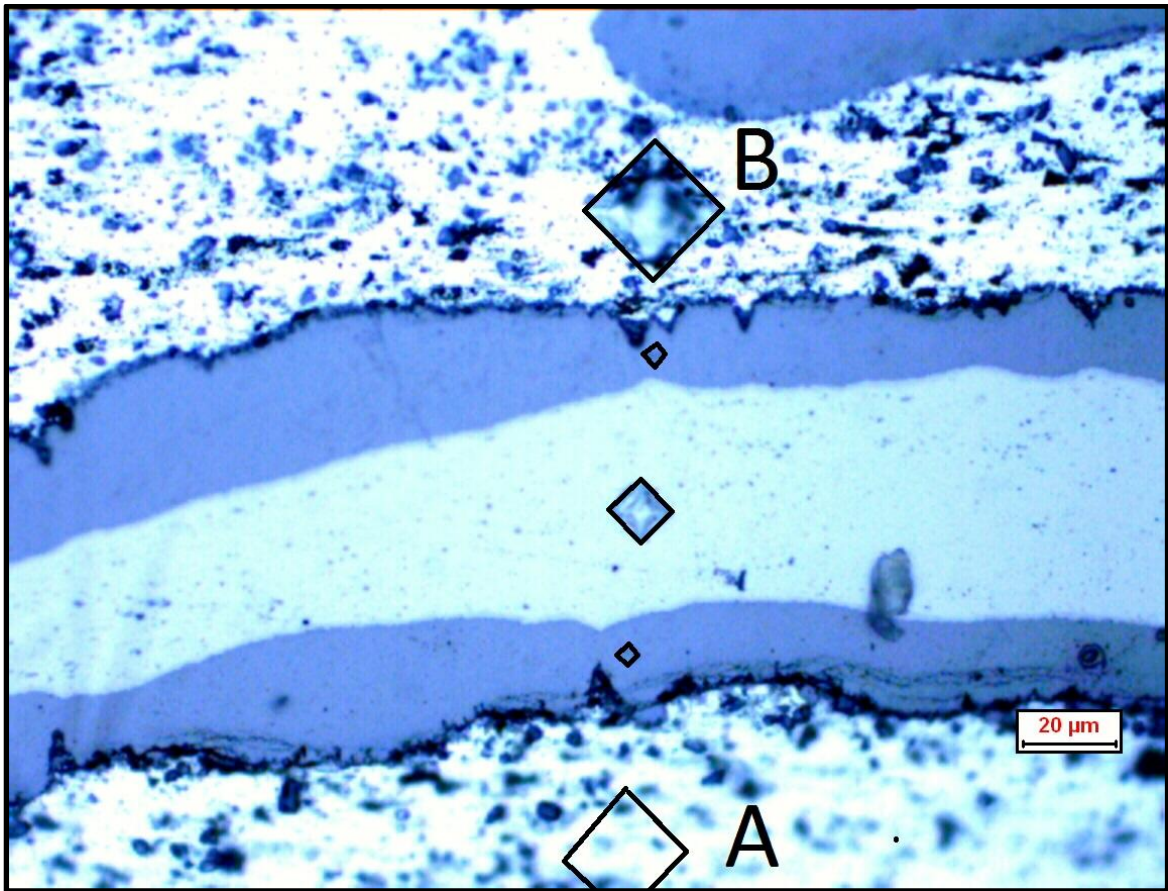


Figura 76: Evidenziazione delle impronte di micro durezza lungo una sezione Al-Ni-AL

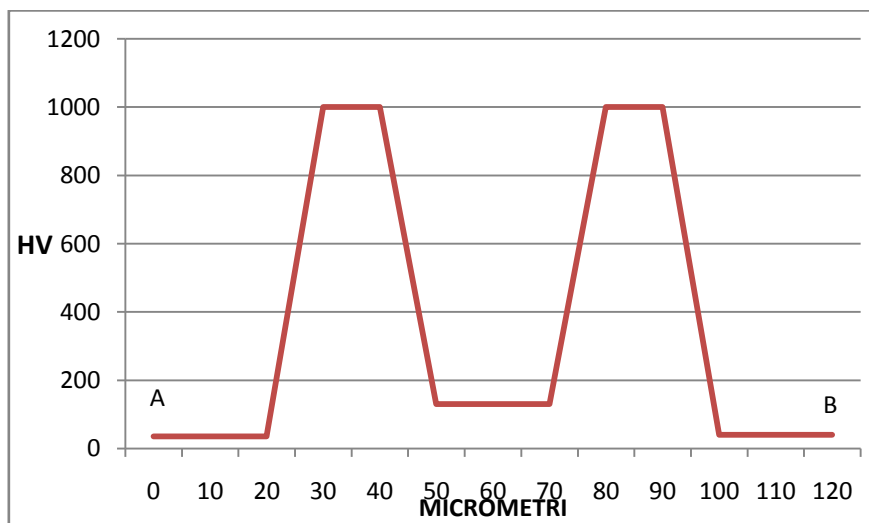


Figura 77: Profilo di micro durezza della sezione precedente

I valori mostrati dagli strati di intermetallico risultano, quindi, molto più elevati rispetto ai materiali puri di partenza.

Per una più completa analisi delle proprietà meccaniche bisogna comunque tener presente la notevole fragilità evidenziata dal layer di AlNi per il quale si sta studiando un possibile drogaggio con boro al fine di incrementarne la tenacità.

In conclusione

CAPITOLO 4

CONCLUSIONI

Durante il lavoro di questa tesi è stato sviluppato un procedimento per la formazione di composti intermetallici, all'interno di un materiale laminato di alluminio e nichel, costituito da composti dello stesso sistema, tramite un processo di Accumulative Roll-Bonding (ARB) e successivi trattamenti termici di diffusione.

Dopo 6 cicli di ARB, i provini che hanno subito trattamenti termici a 500°C per la durata di 1, 4 e 6 ore hanno mostrato la formazione di due composti intermetallici, la cui composizione ottenuta mediante analisi EDS, suggerisce la presenza di Al₃Ni e AlNi, in accordo con quanto riportato in bibliografia. Tali strati sono caratterizzati da uno spessore compreso tra 5 e 20 µm e da una durezza media di 650 HV_{0.015} per il primo e di 1000 HV_{0.015} per il secondo.

Per trattamenti compresi 550 e i 600°C si nota anche la formazione di un ulteriore strato intermetallico, ricco in Ni, che cresce a discapito dello strato intermedio AlNi. Le analisi quantitative mostrano una composizione paragonabile con quella dell'intermetallico AlNi₃.

Le analisi EBSD, effettuate sui campioni contenenti tutti i tre strati di intermetallico, hanno permesso la caratterizzazione delle fasi presenti: lo strato all'interfaccia con il Ni è risultato l'intermetallico AlNi₃ (struttura fcc), quello nella posizione intermedia è AlNi (struttura fcc) e quello all'interfaccia con l'Al è il Al₃Ni (struttura ortorombica).

Sempre tramite EBSD sono state indagate le dimensioni della grana cristallina, risultata mediamente più fine per l'AlNi₃ (1 µm) se confrontate alle altre due fasi (2-5 µm), e la disorientazione tra grani adiacenti. L'orientazione assoluta, invece, è stata valutata con lo scopo di determinare eventuali direzioni di crescita preferenziali: per l'Al₃Ni e AlNi la crescita è risultata casuale, mentre per l'ultimo strato formatosi, l'AlNi₃, sono stati

evidenziate alcune zone di accumulo all'interno delle figure polari dei pattern di diffrazione.

Per concludere, in accordo con i risultati ottenuti, il processo di accumulative roll bonding, seguito da un successivo trattamento di diffusione, risulta essere un valido ed economico procedimento per lo sviluppo di composti intermetallici all'interno di laminati Ni-Al.

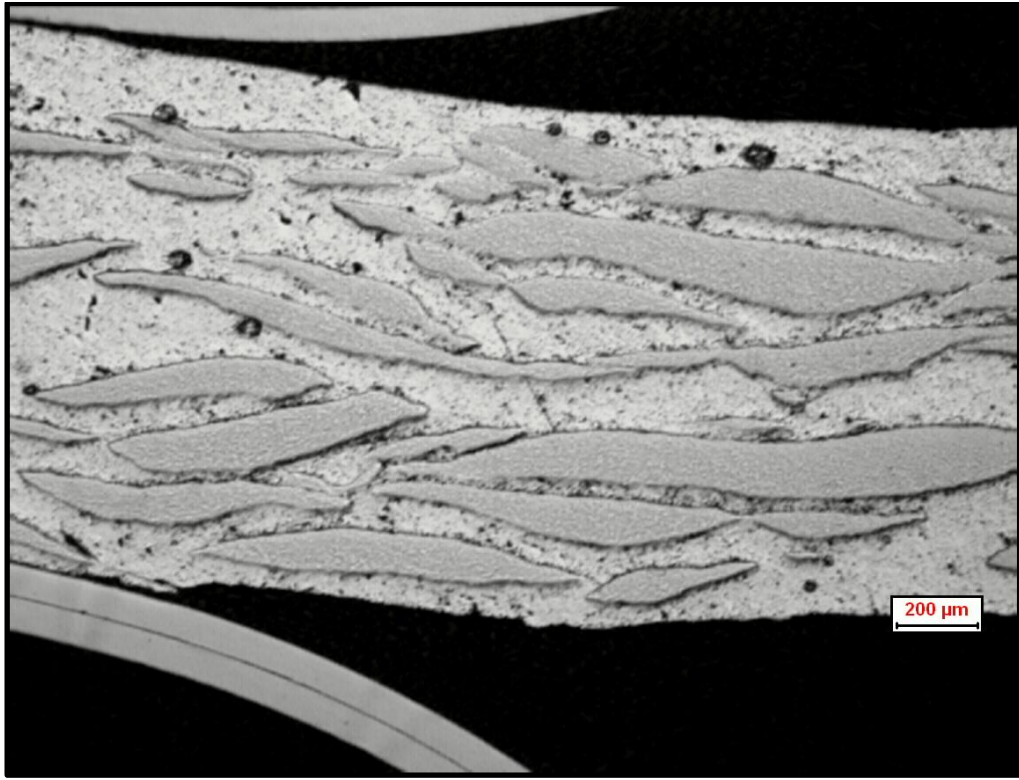


Figura A1: 50x campione non trattato

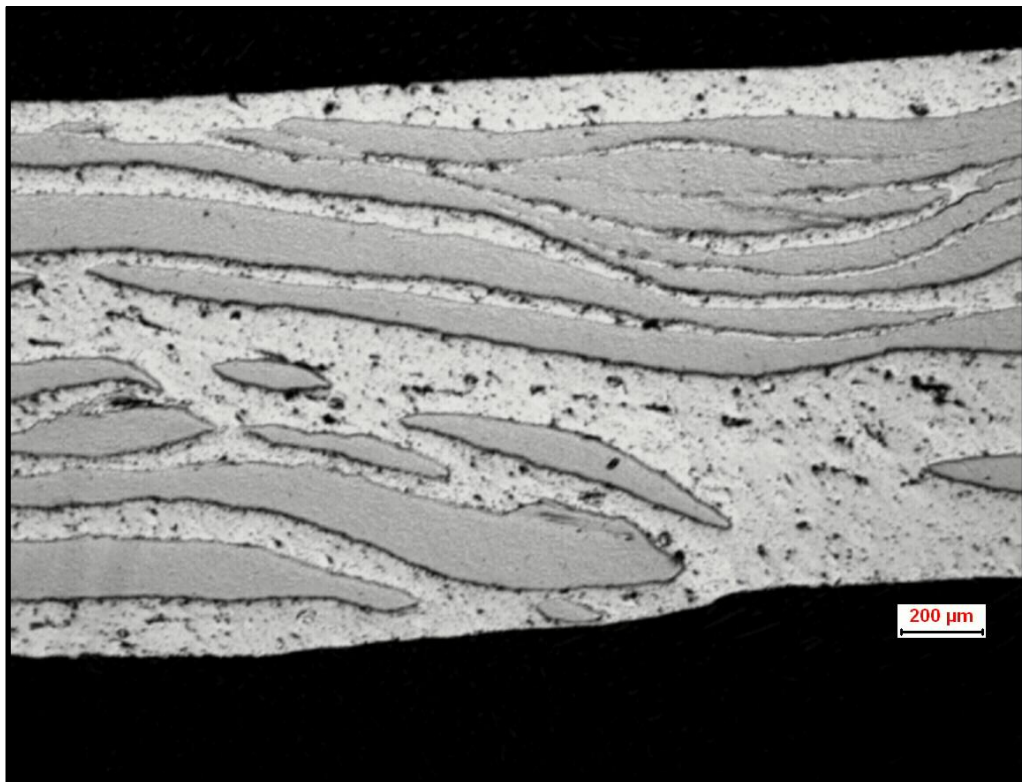


Figura A2: 50X campione non trattato

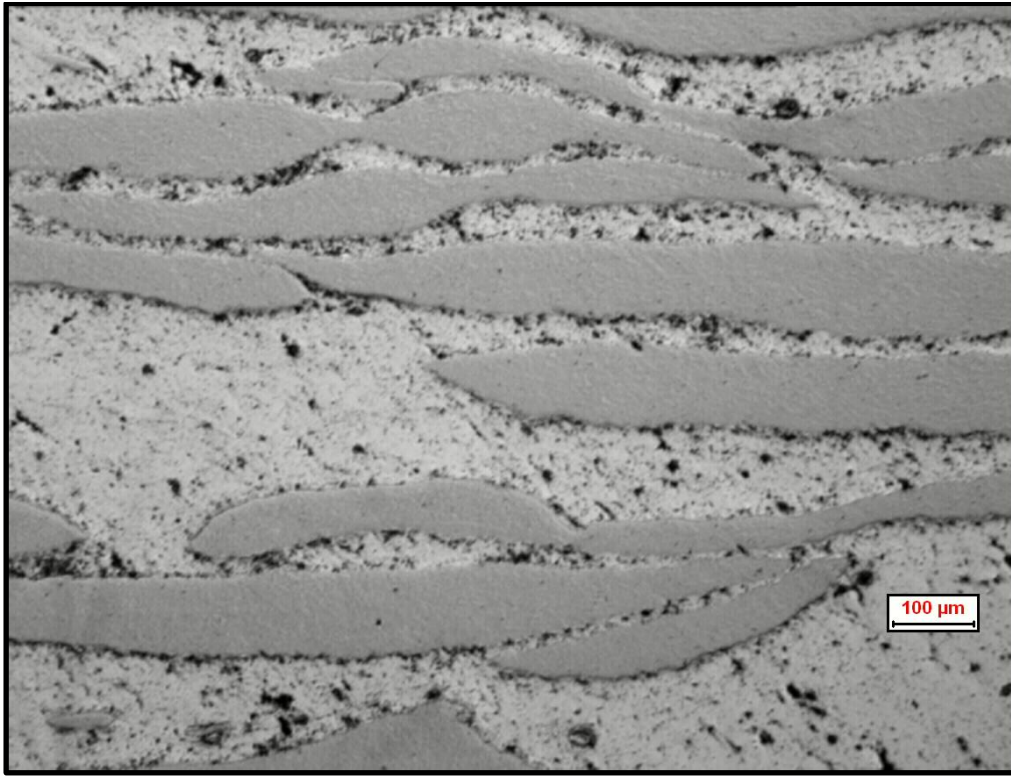


Figura A3: 100X campione non trattato

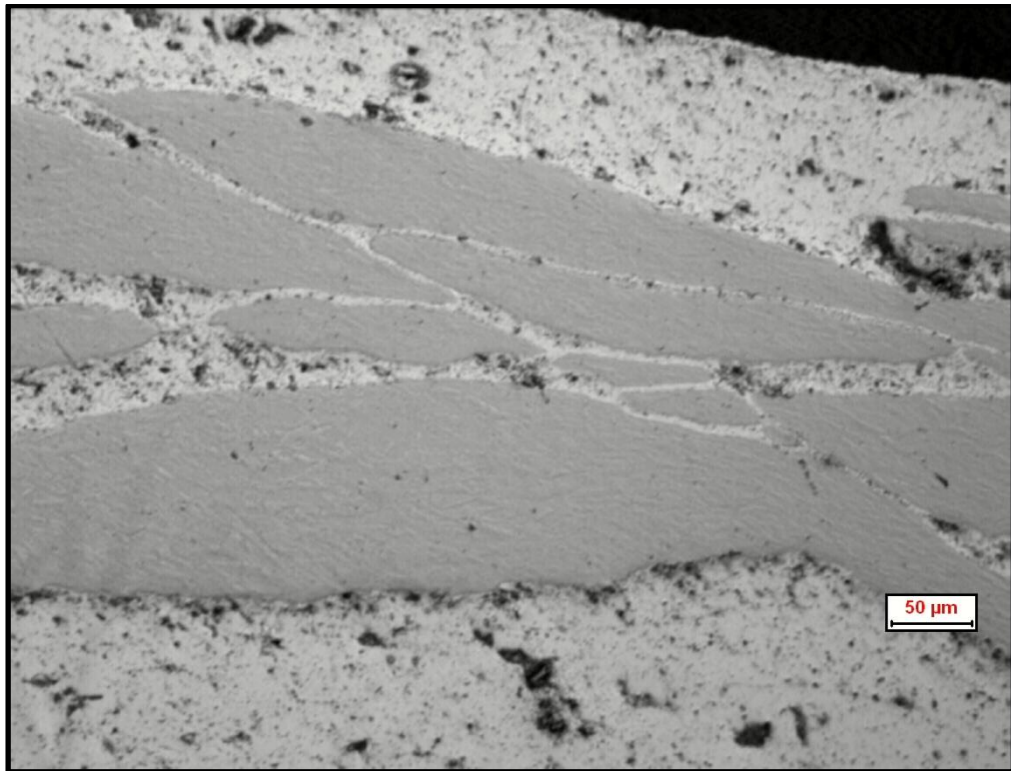


Figura A4: 200X campione non trattato

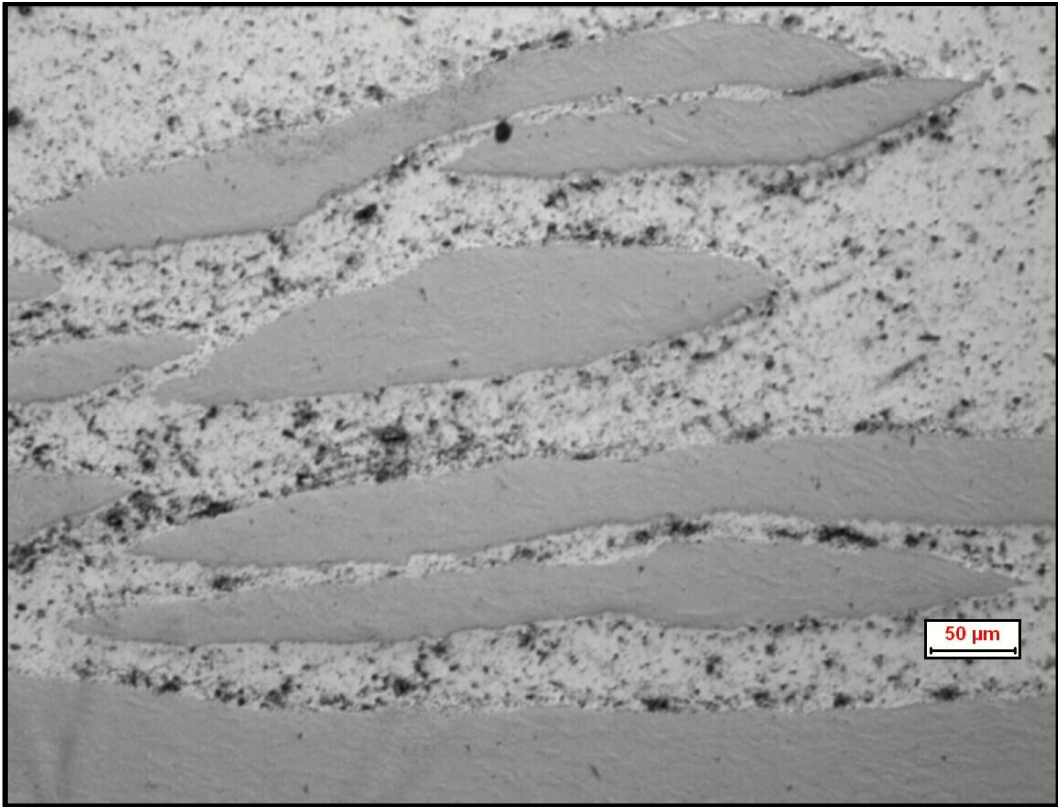


Figura A5: 200X campione non trattato

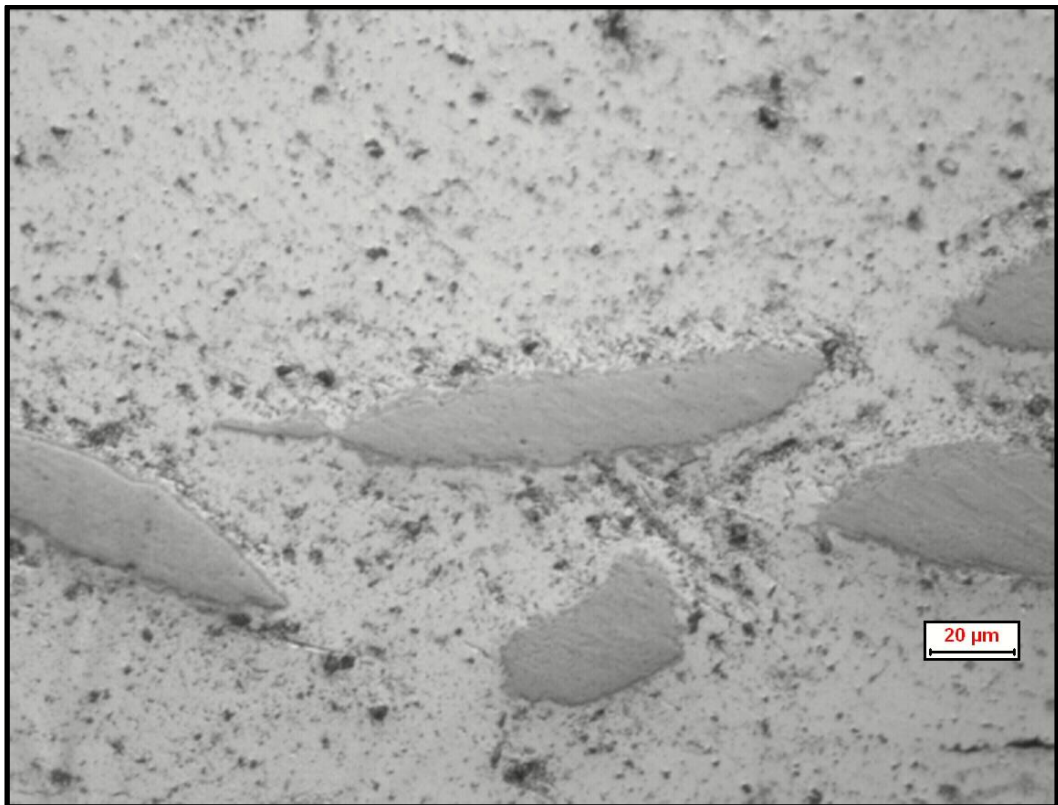


Figura A6: 500X campione non trattato

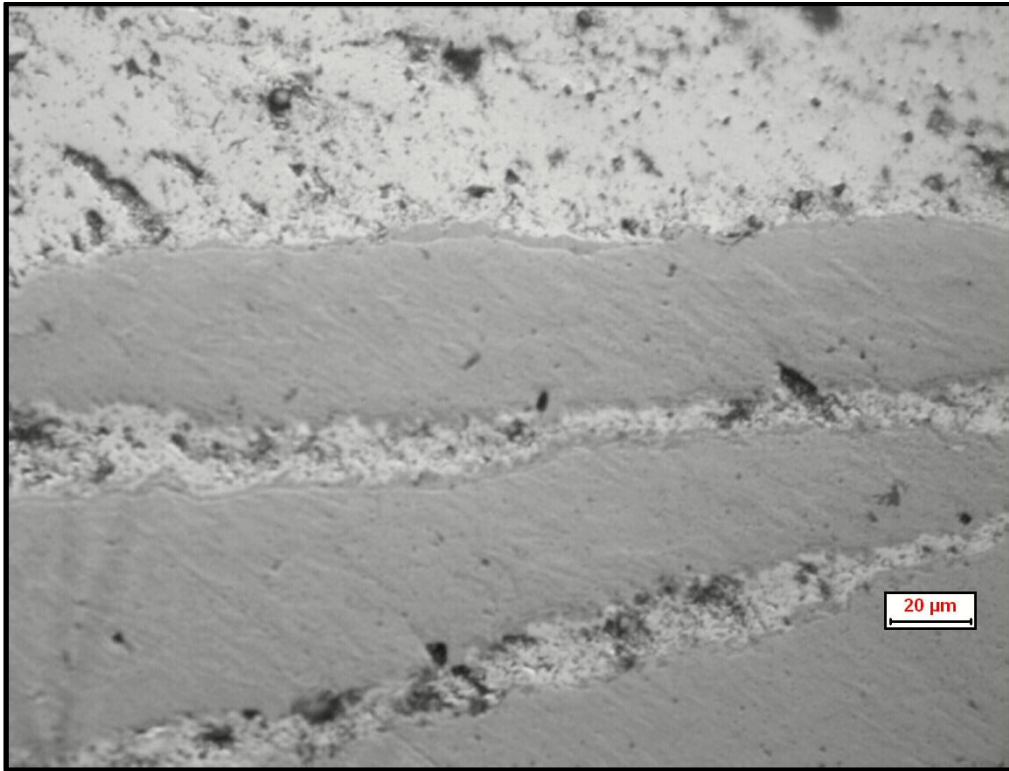


Figura A7: 500X campione non trattato

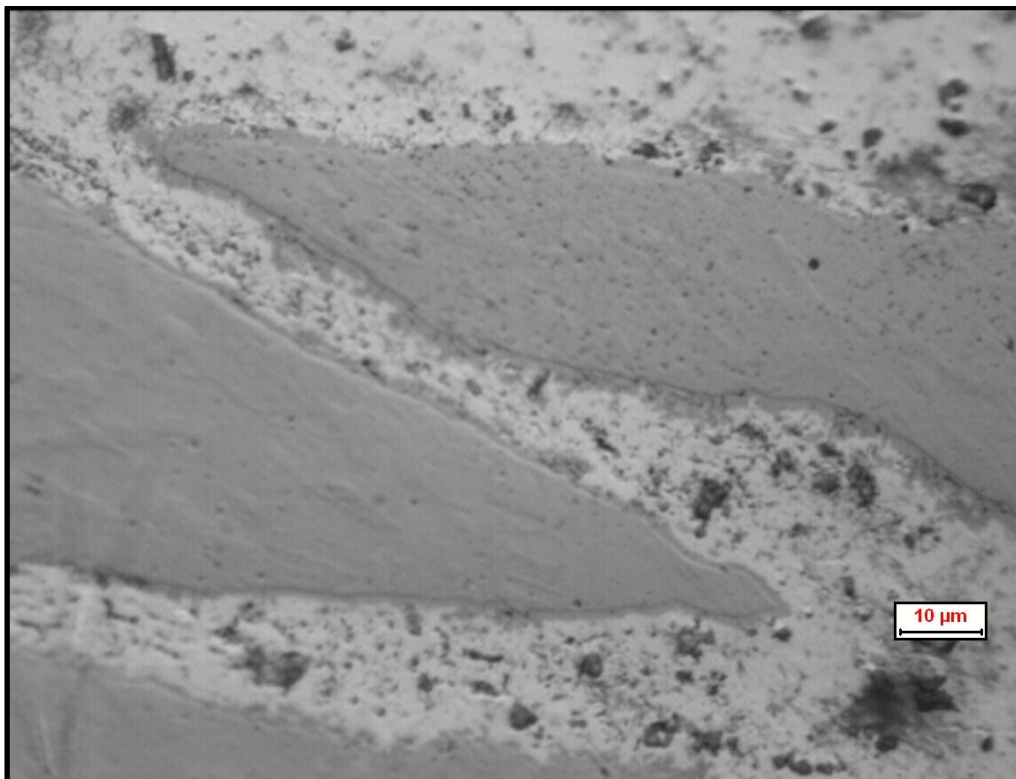


Figura A8: 1000X campione non trattato

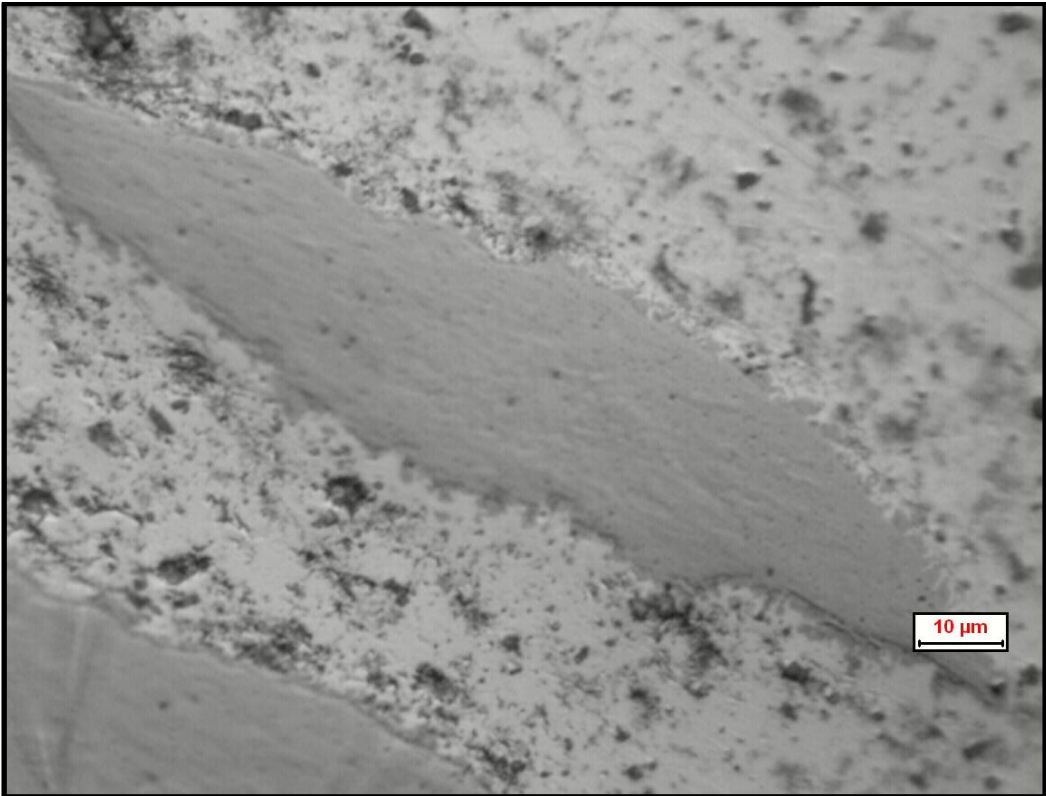


Figura A9: 1000X campione non trattato

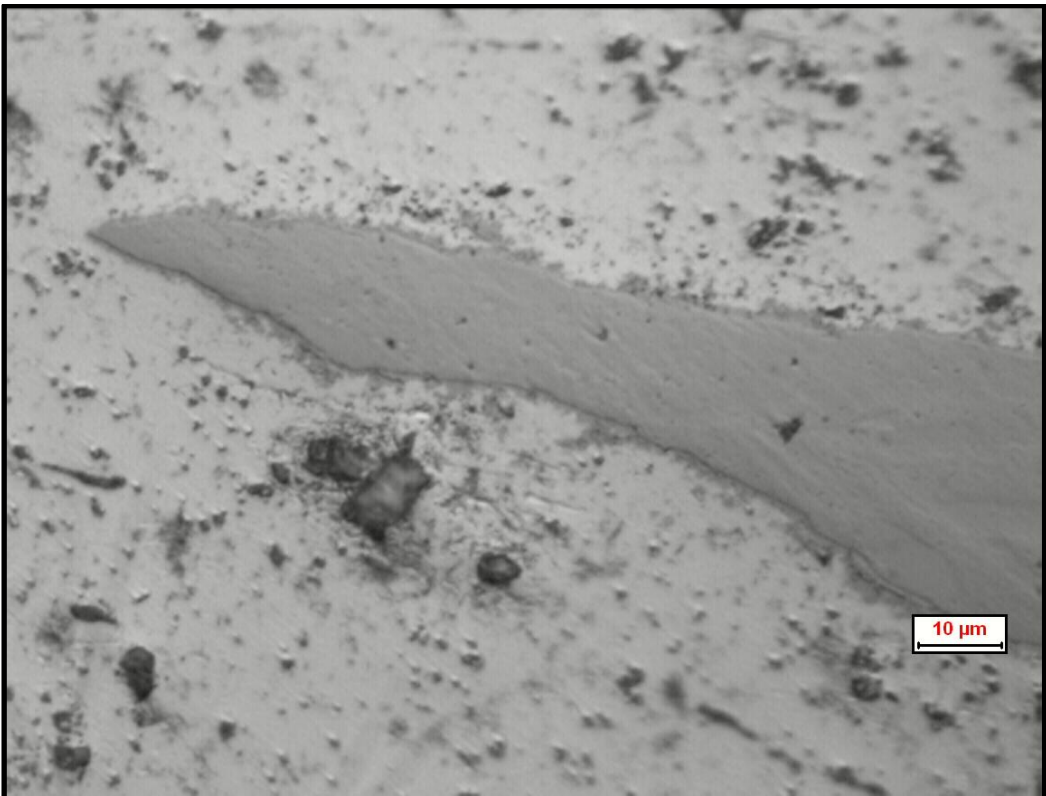


Figura A10: 1000X campione non trattato

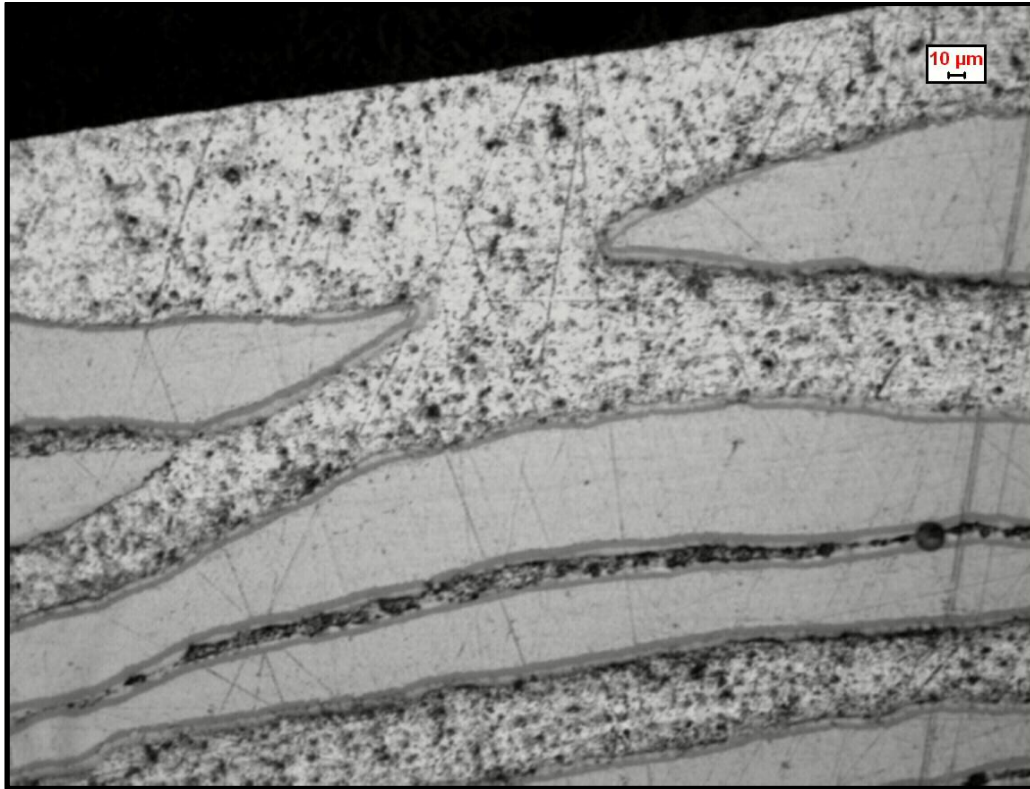


Figura 7200X campione 1h-500°C

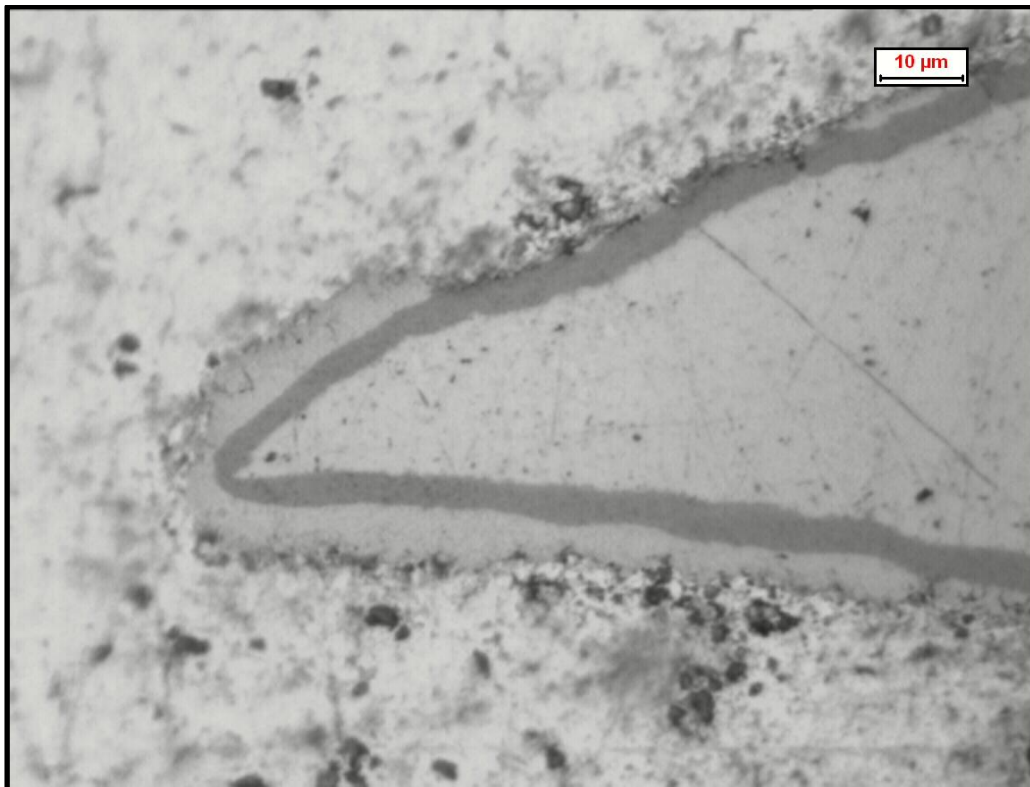


Figura A12: 1000X campione 1h-500°C



Figura A13: 200X campione 4h-500°C



Figura A14: 500X campione 4h-500°C

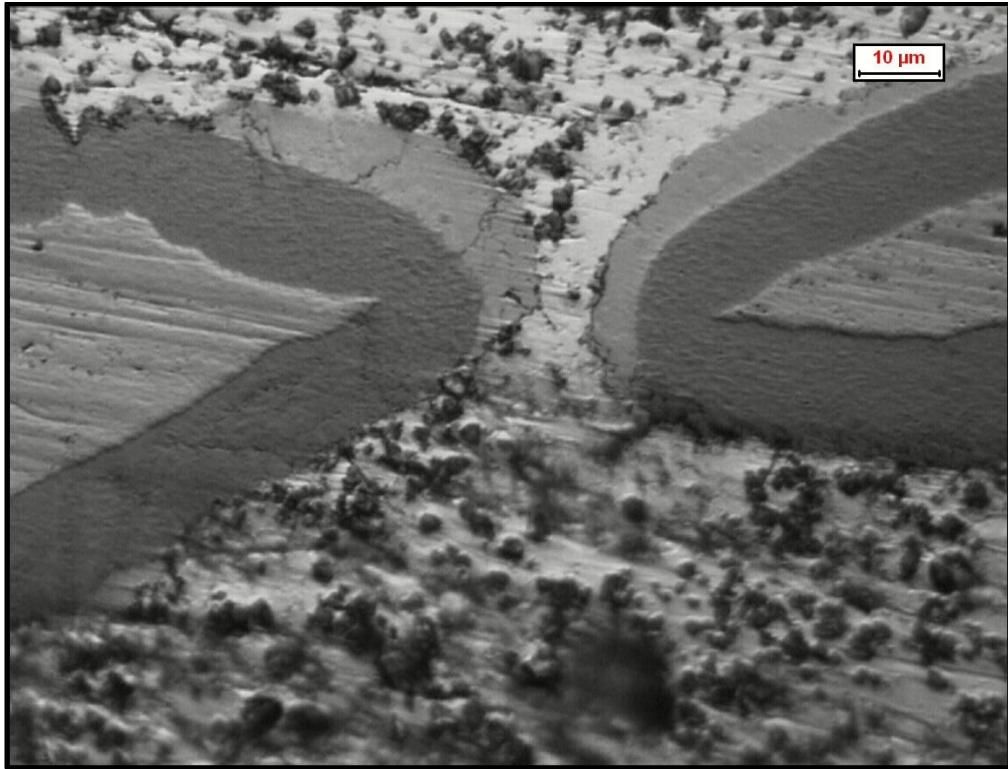


Figura A15: 1000X campione 4h-500°C

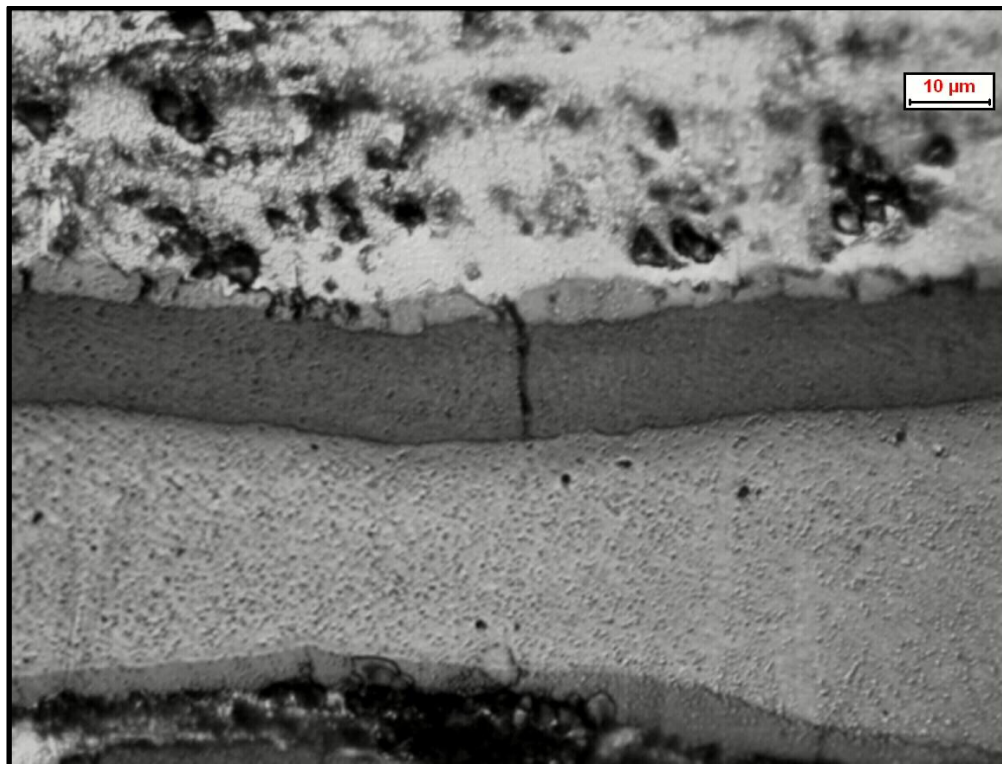


Figura A16: 1000X campione 4h-500°C

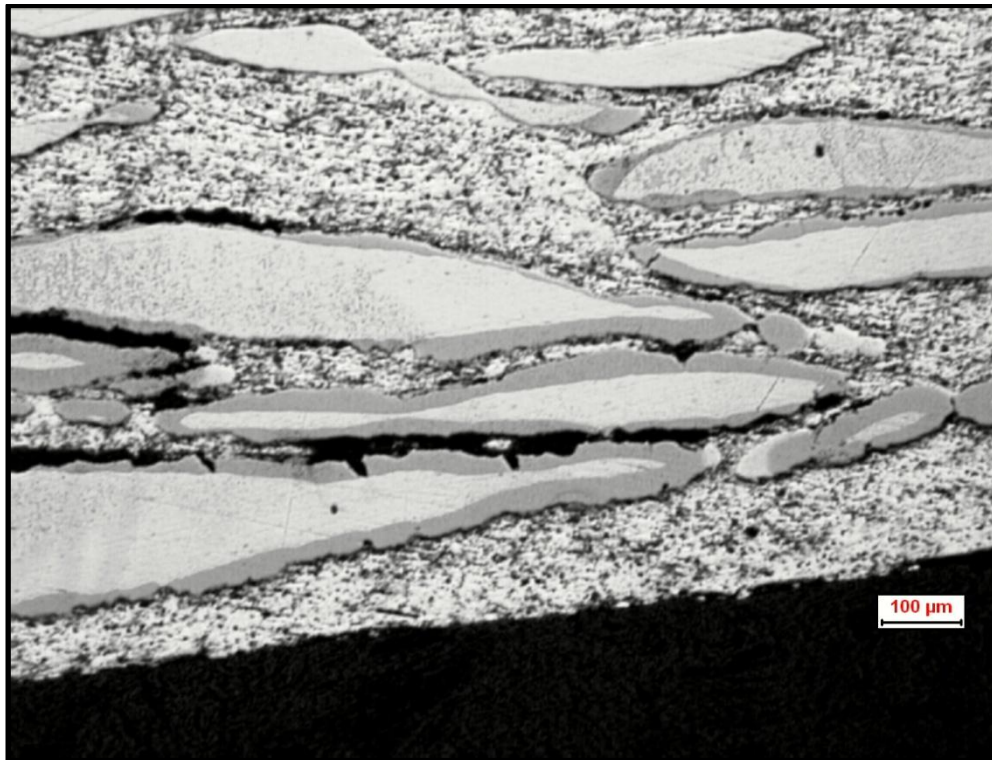


Figura A17: 100X campione 20h-500°C

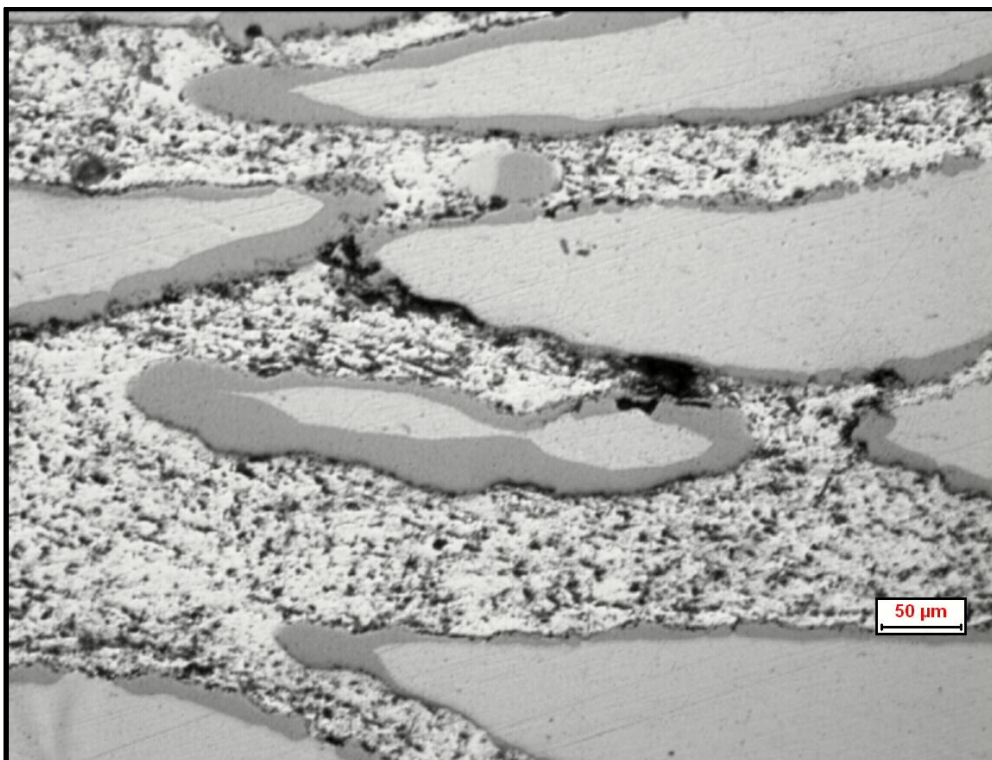


Figura A18: 200X campione 20h-500°C

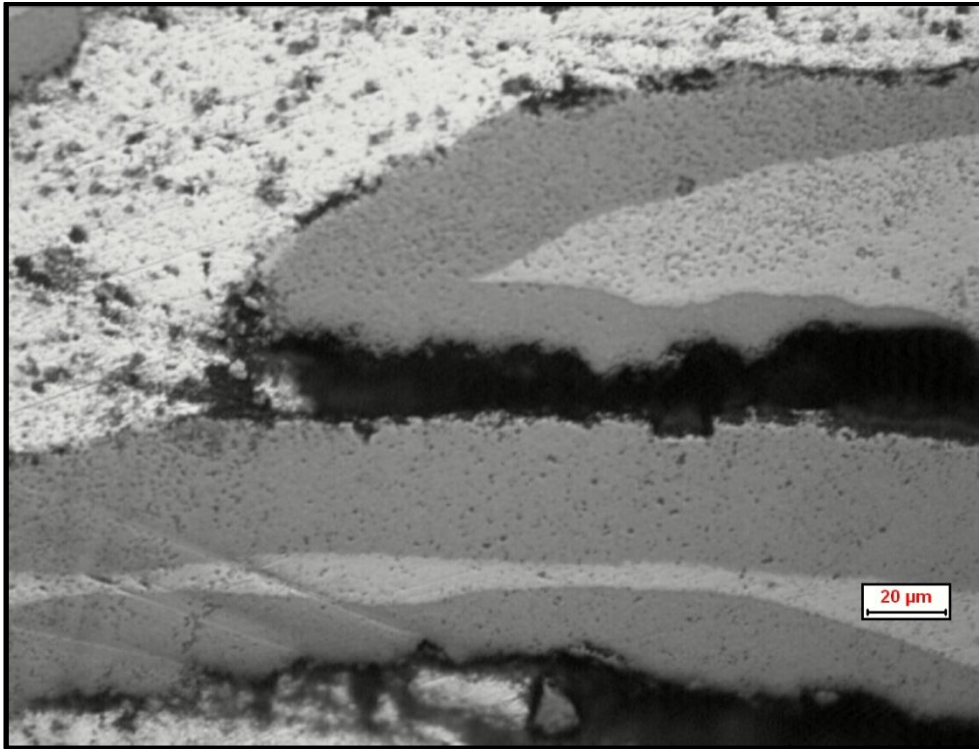


Figura A19: 500X campione 20h-500°C

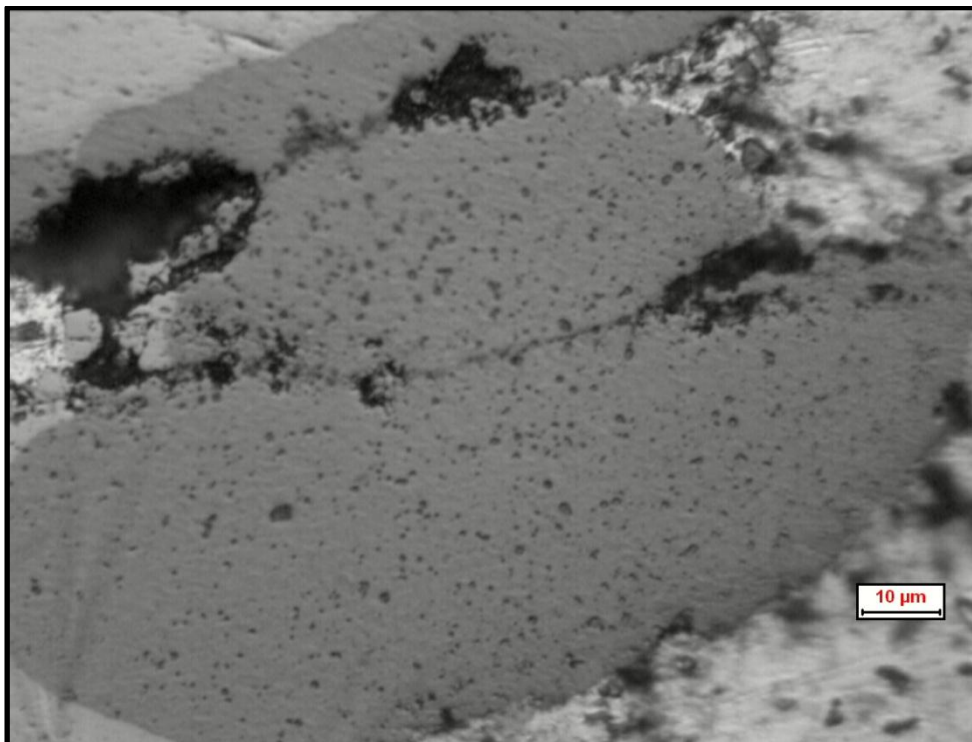


Figura A20: 1000X campione 20h-500°C

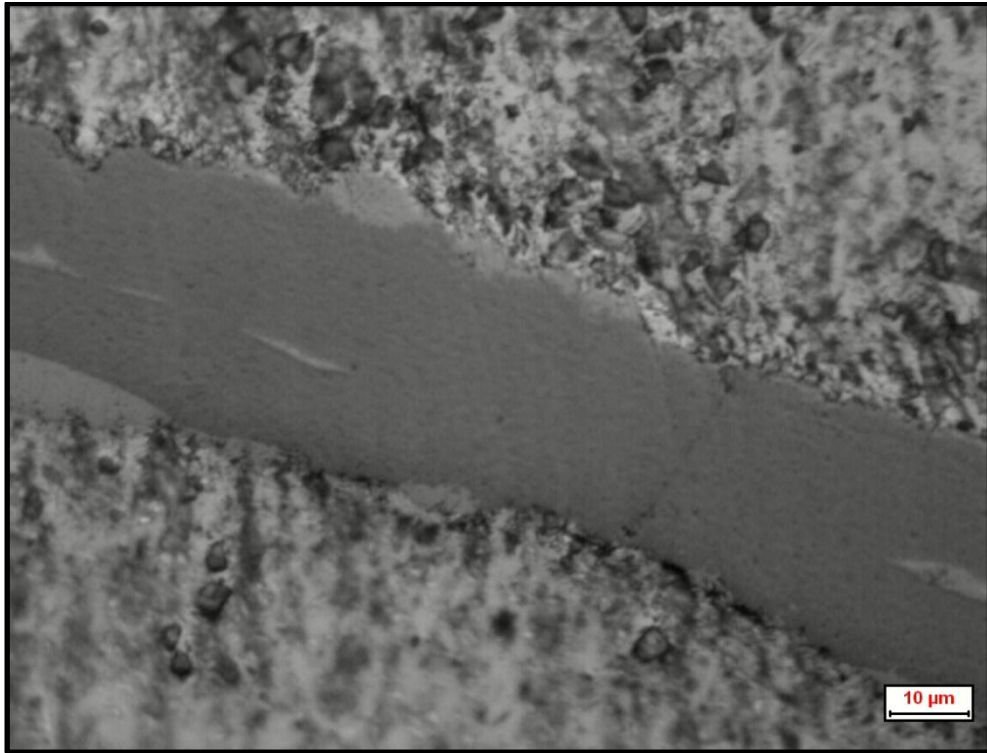


Figura A21: 1000X campione 20h-500°C

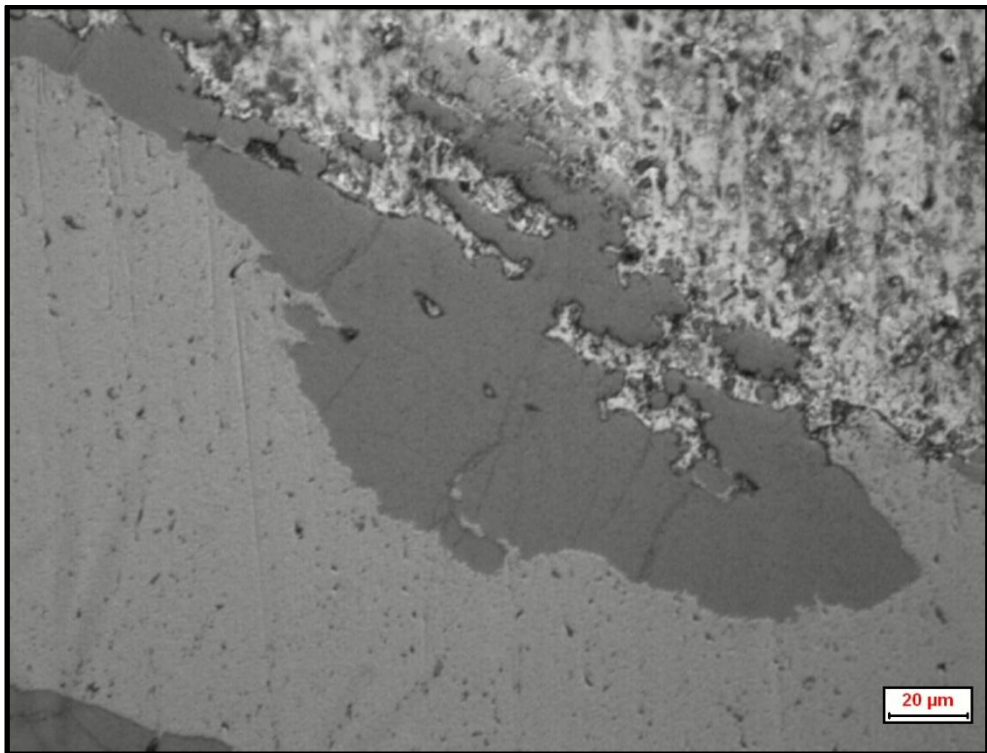


Figura A22: 500X campione 4h-550°C

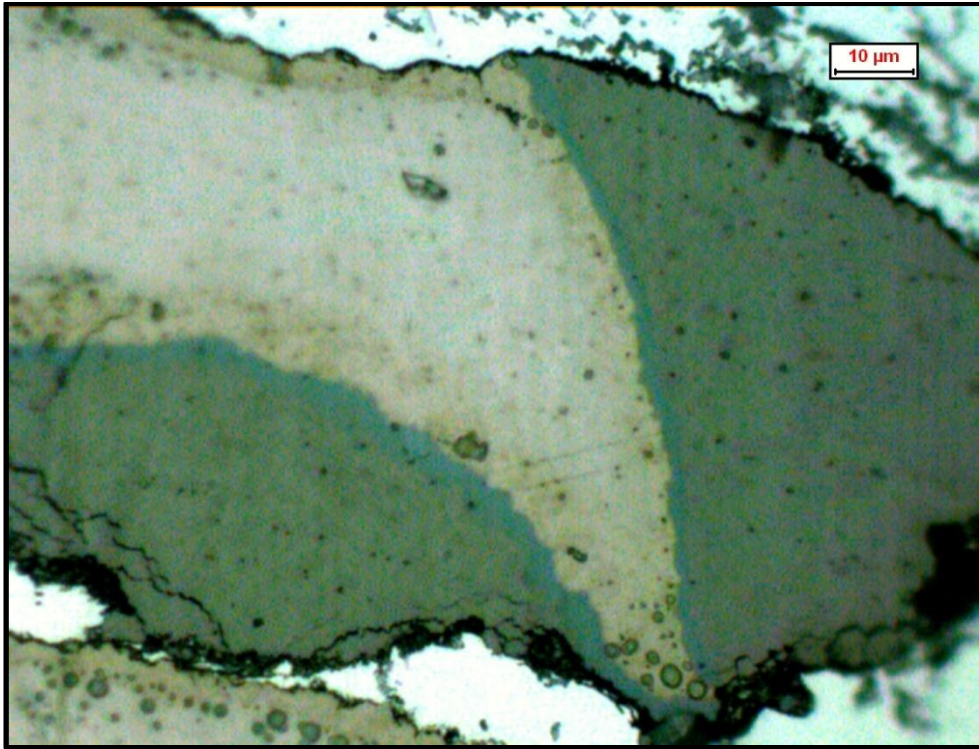


Figura A23: 1000X campione 20h-600°C

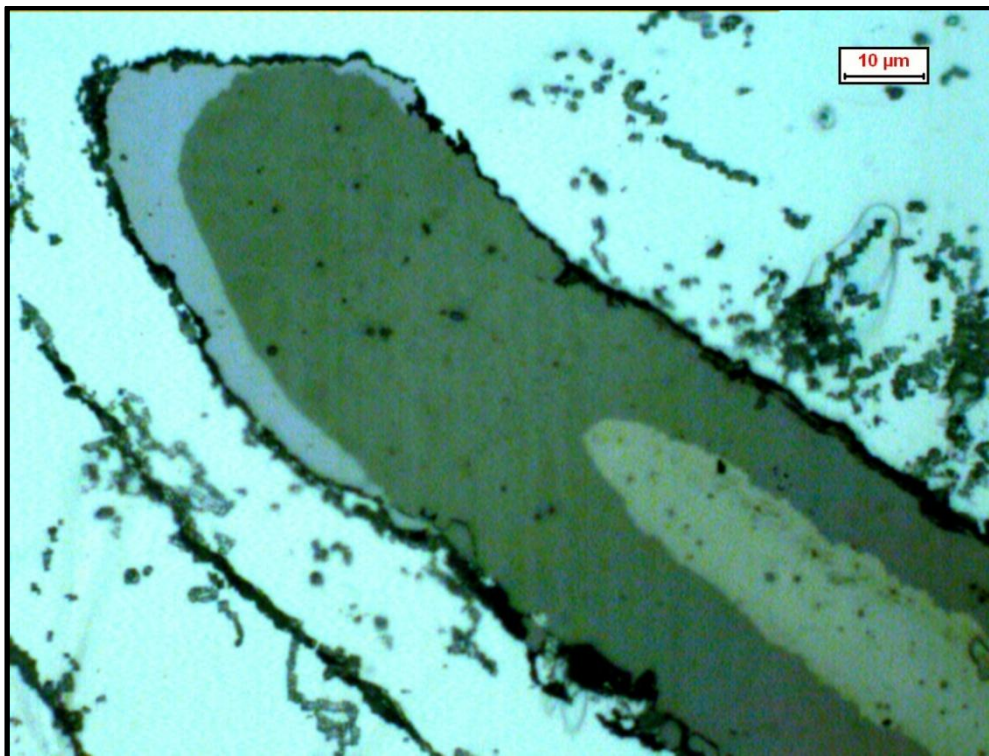


Figura A24: 1000X campione 4h-600°C

APPENDICE IMMAGINI MICROSCOPIA ELETTRONICA

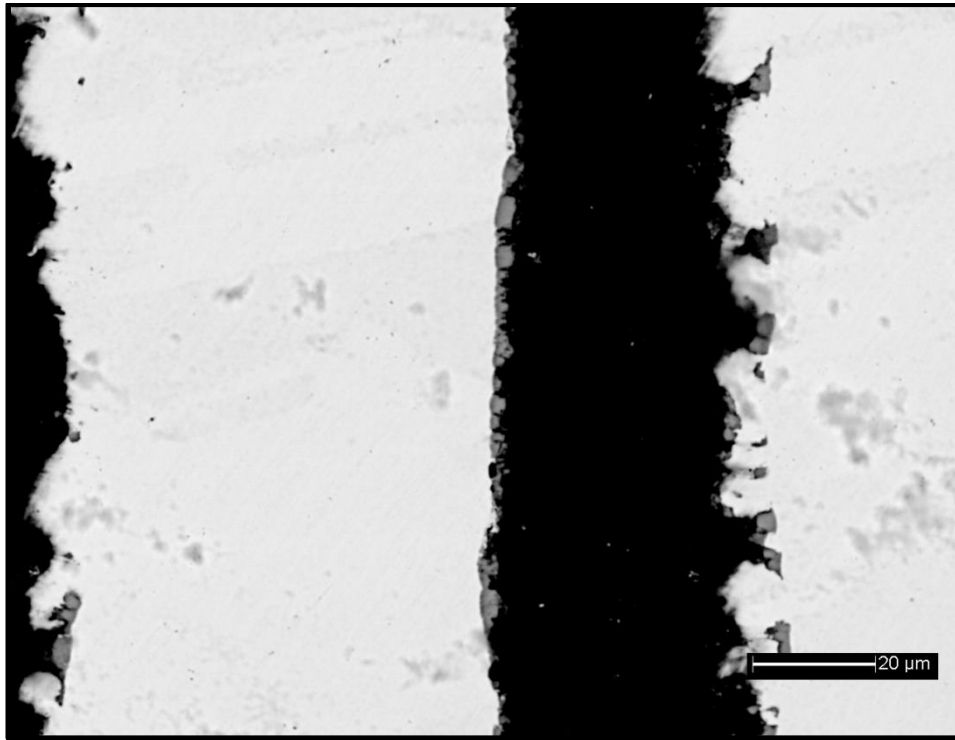


Figura A25: BEI campione non trattato

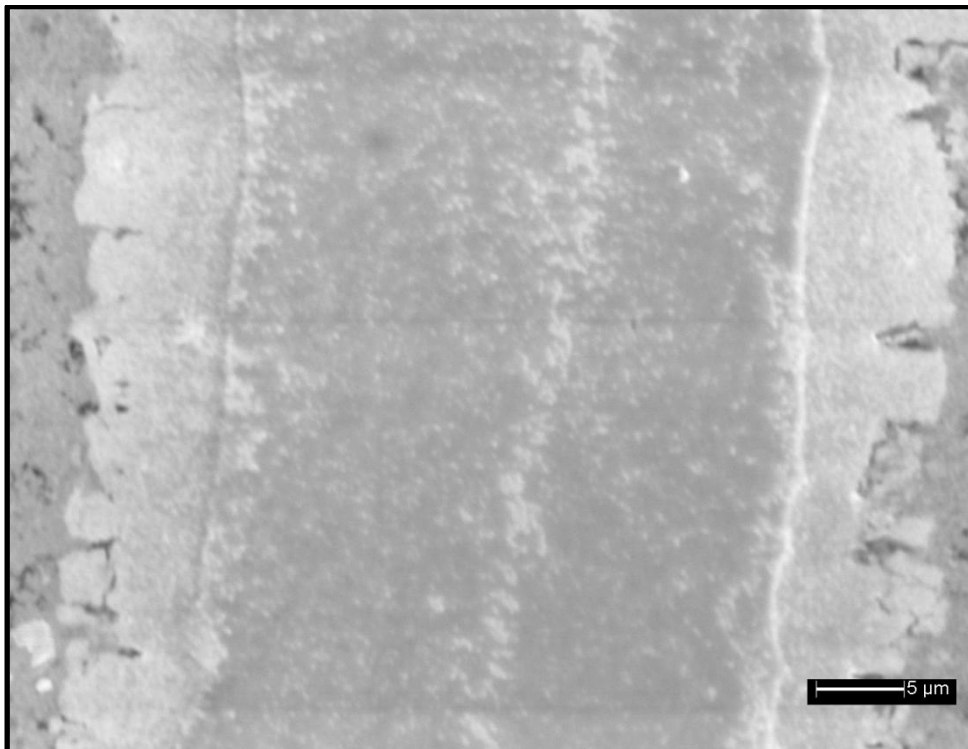


Figura A26: SEI campione 1h-500°C

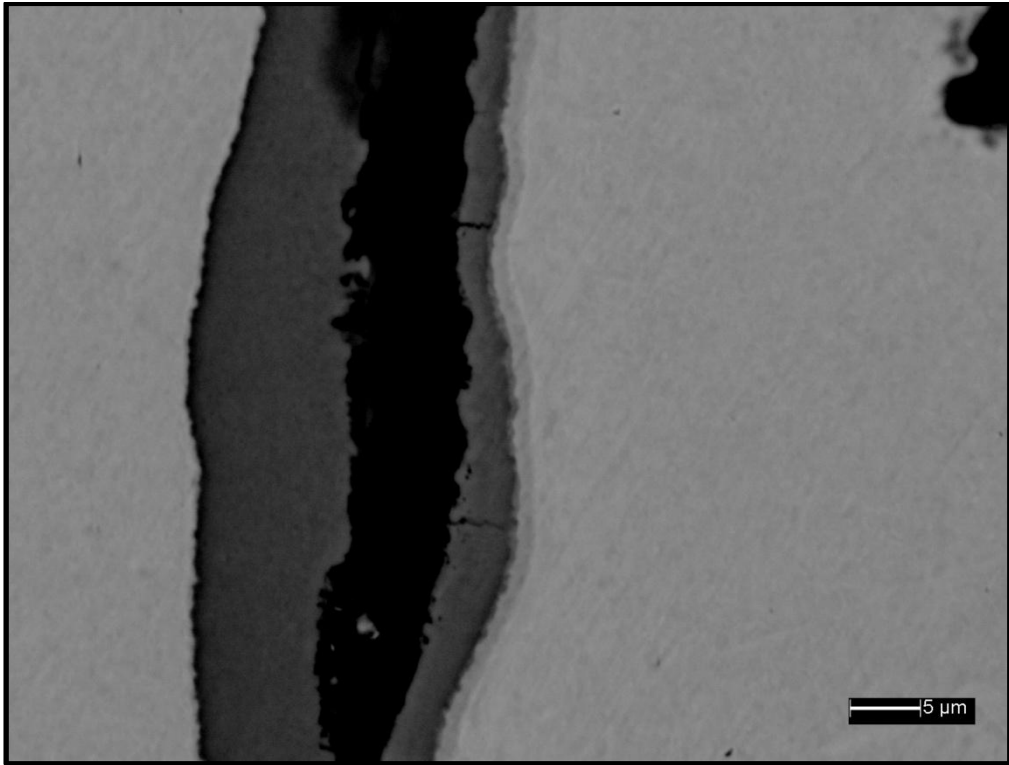


Figura A27: BEI campione 20h-550°C

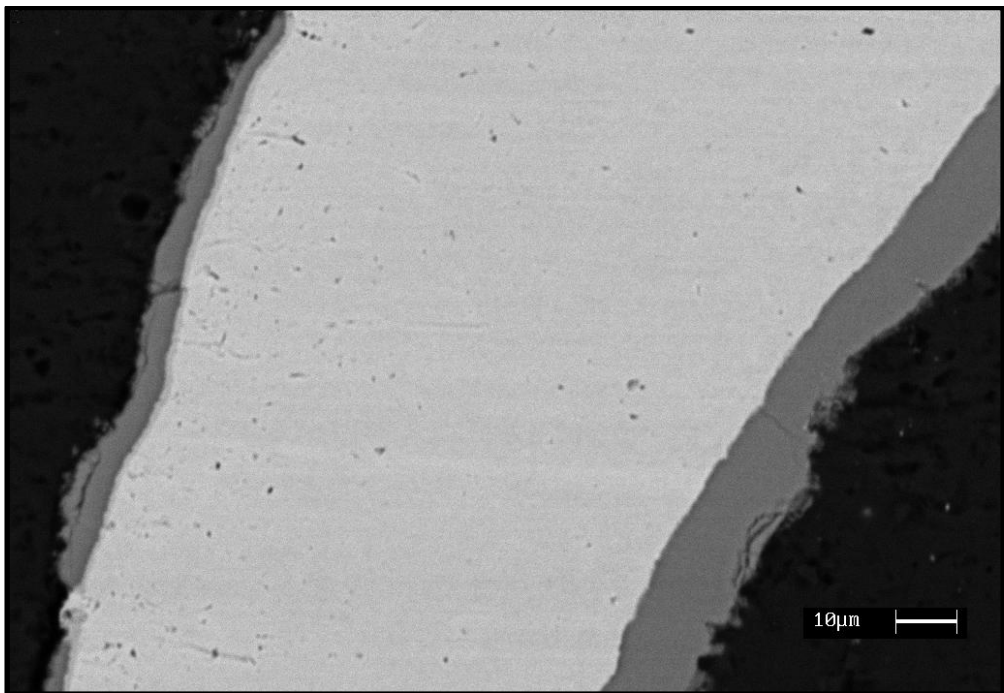


Figura A28: campione 20h-550°C



Figura A29: BEI campione non trattato

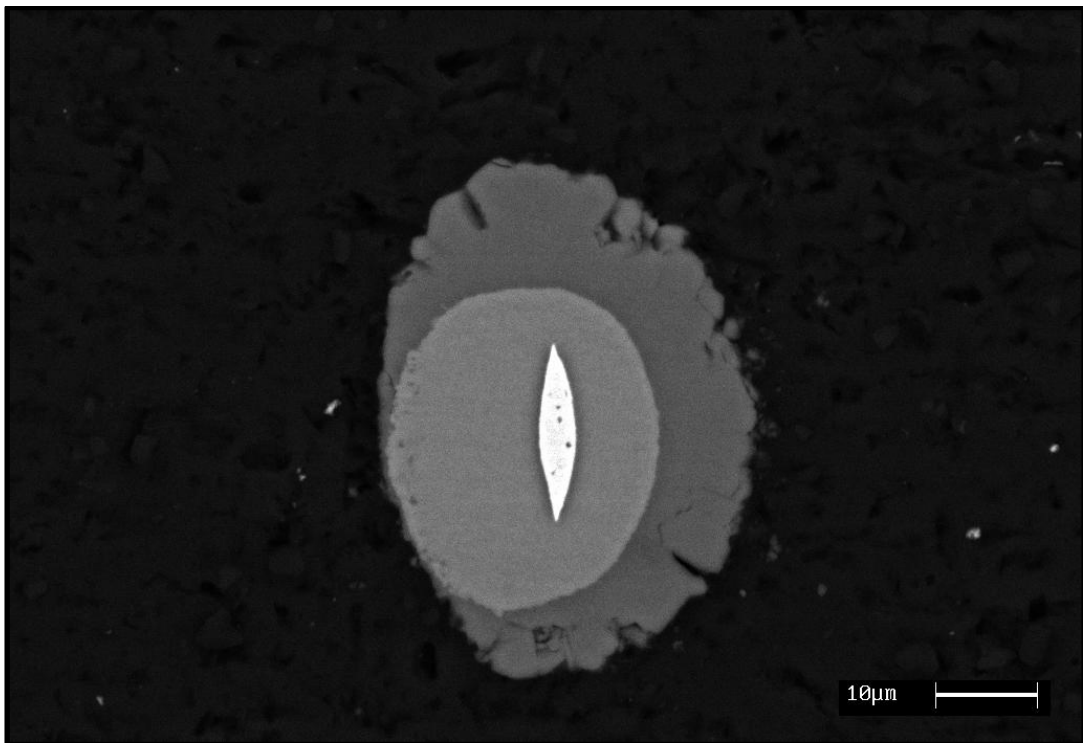


Figura A30: BEI campione 4h-500°C



Figura A31: BEI campione 20h-500°C

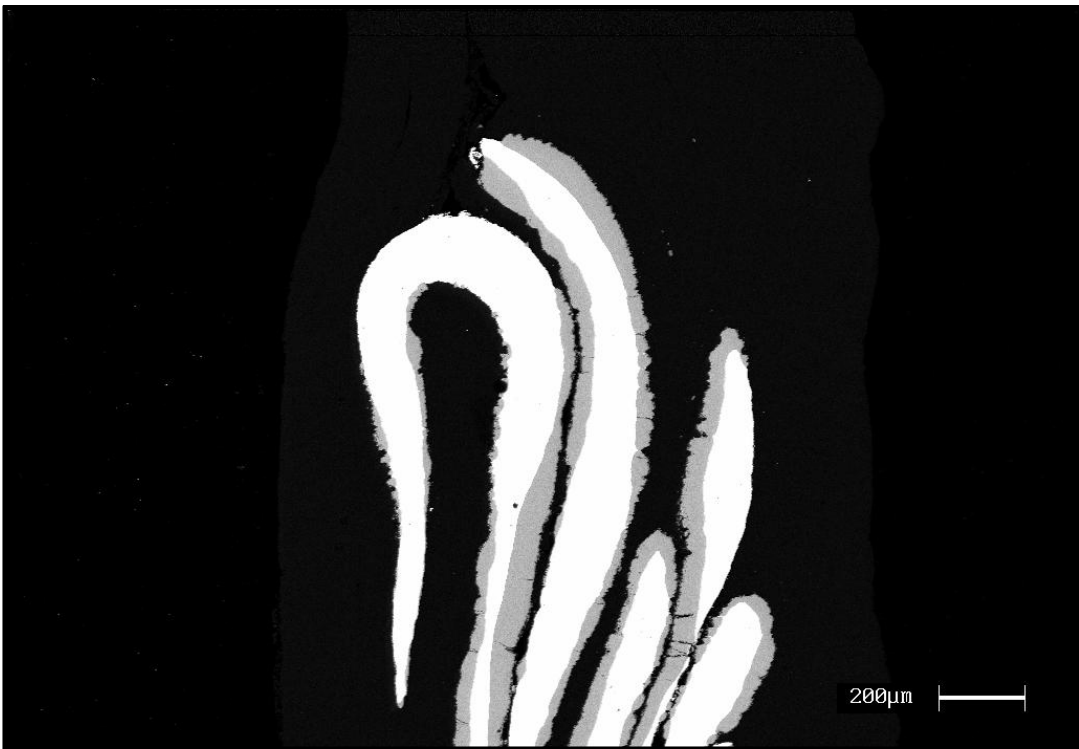


Figura A32: BEI campione 20h-500°C

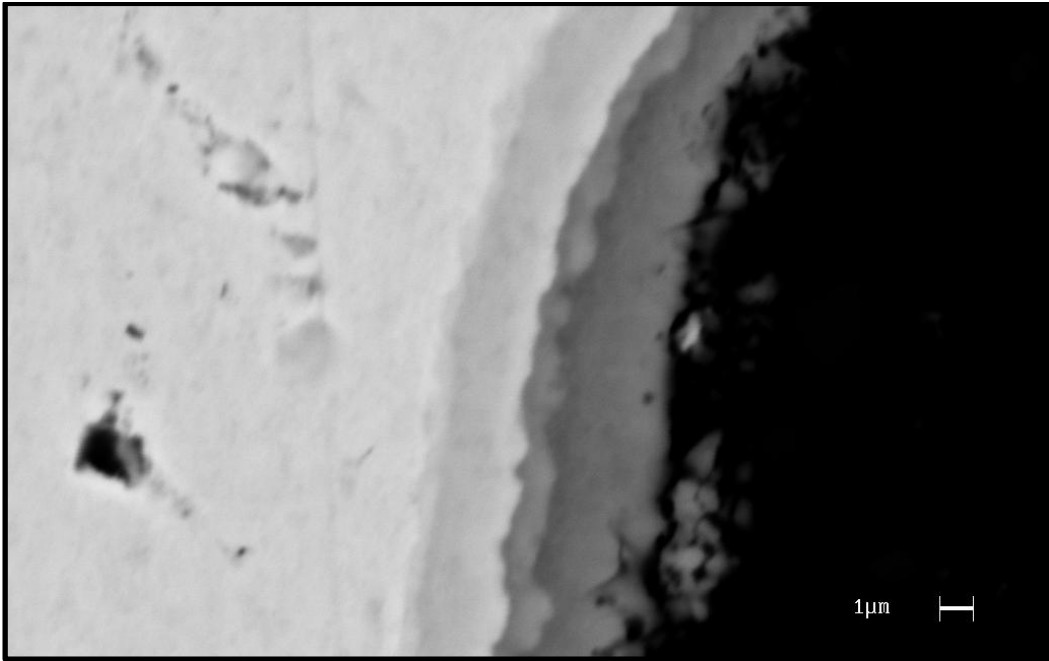


Figura A33: BEI campione 20h-550°C

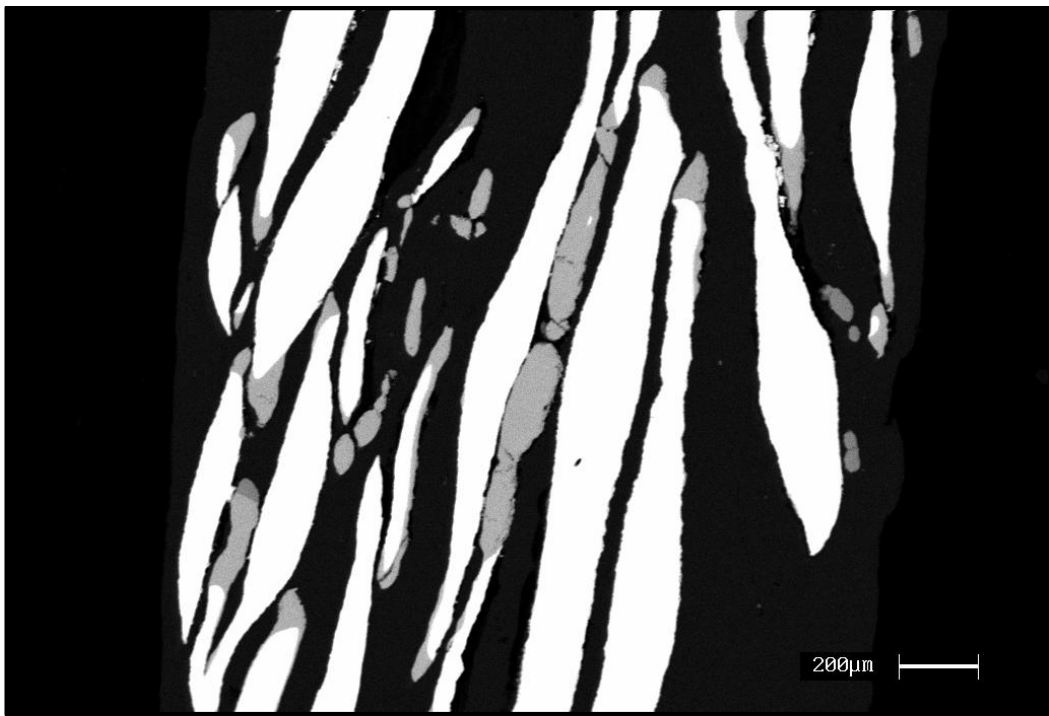


Figura A34: BEI campione 20h-550°C

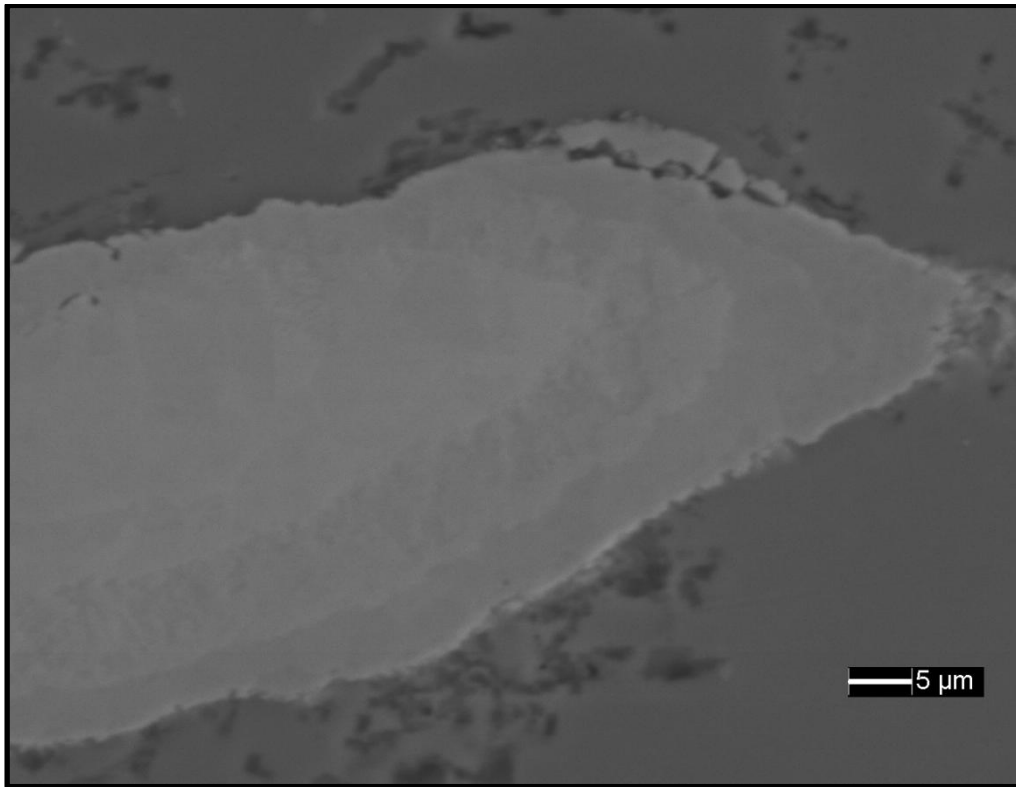


Figura A35: SEI campione 20h-600°C

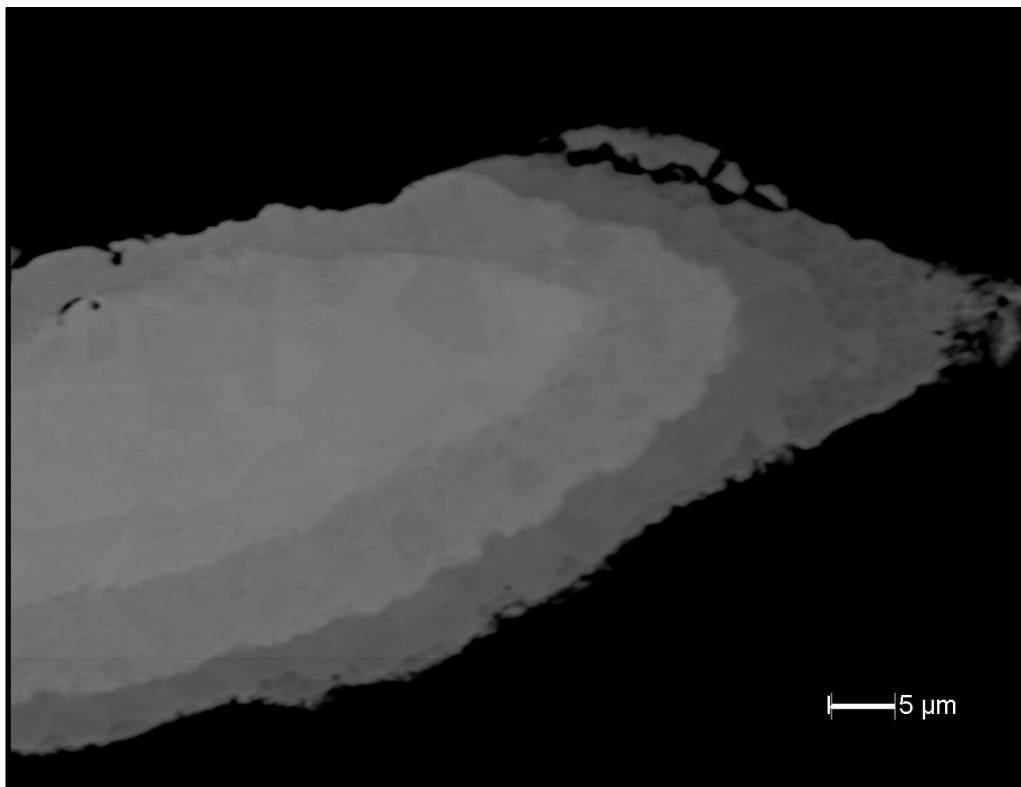


Figura A36: FSE campione 20h-600°C

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Konieczny, R. Mola, P. Thomas, M. Kocial, *Processing, microstructure and properties of laminated Ni-Intermetallic composites Synthesised using Ni sheets and Al foils*, Archives of metallurgy and materials, vol. 56 (2011), 3;
- [2] G. Min, J. M. Lee, S. B. Kang, H. W. Kim, *Evolution of microstructure for multilayered Al/Ni Composites by accumulative roll bonding process*, Materials Letters 60 (2006), 3255-3259;
- [3] A. Mozaffari, M. Hosseini, H. Danesh Manesh, *Al/Ni metal intermetallic composite produced by accumulative roll bonding and reaction annealing*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), 9938-9945;
- [4] V. C. Srivastava, T. Singh, S. Ghosh Chowdhury, V. Jindal, *Microstructural characteristics of accumulative roll-bonded Ni-Al-based metal-intermetallic laminate composite*, ASM International, 1059-9495;
- [5] L. Battezzati, C. Antonione, F. Fracchia, *Ni-Al intermetallico produced by cold rolling elemental sheets*, Intermetallics 3 (1995), 67-71;
- [6] K. Morsi, *Review: reaction synthesis processing Ni-Al intermetallic materials*, Materials Science and Engineering A299 (2011), 1-15;
- [7] D. J. Prior, A. P. Boyle, L. Peruzzo and other, *The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks*, American Mineralogist, vol. 84, 1741-1759 (1999);
- [8] A. Mozaffari, H. Danesh Manesh, K. Janghorban, *Evaluation of mechanical properties and structure of multilayered Al/Ni composites produced by accumulative roll bonding (ARB) process*, Journal of Alloys and Compounds 489 (2010), 103-109;

[9] K. Brunelli, L. Peruzzo, M. Dabalà, *Analisi di fasi intermetalliche e delle tessiture in una lega di alluminio rivestita di rame mediante cladding*;

[10] *Intermetallic Compounds: Principles and Practice vol. 2*, ed. By J. H. Westbrook and R. L. Fleischer;

[11] *Indurimento superficial della lega Al 7075 mediante trattamenti di diffusione di ricoprimenti di Ni*, La Metallurgia Italiana, 7-8/2006;

[12] D. Shi, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, T. Li, *First-principles studies of Al-Ni intermetallic compounds*, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009), 2664-2669;

[13] A. S. Edelstein, R. K. Everett, and other, *Intermetallic phase formation during annealing of Al/Ni multilayers*, J. Appl. Phys 76 (12), 15 December 1994;

RINGRAZIAMENTI

Ed eccoci giunti alla fine del mio percorso universitario e agli ultimi ringraziamenti.

In prima battuta vorrei ringraziare il professor M. Dabalà e alla mia correlatrice, l'ing. K. Brunelli, per avermi sopportato durante tutto questo ultimo (ed estenuante) periodo di studi e per avermi seguito in tutte le attività svolte presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale.

Un ringraziamento va a Luca, Marco e Rodrigo del Dipartimento di Ingegneria Industriale per la loro disponibilità assoluta durante questi sei mesi.

Ringrazio la mia ragazza che mi ha sempre dato la forza per continuare il mio arduo percorso di studi e sempre spronato ad impegnarmi al massimo.

Grazie a tutti i miei nonni, che mi hanno sempre “coccolato” anche nei periodi più duri.

Un grazie a tutti i miei amici, presenti e non il giorno della mia laurea, che hanno sempre creduto in me (SPERO!!!), tranne a Filippo e Marco che mi hanno straviato dalla mia strada con serate e bagordi (vi voglio bene).

Il più grande ringraziamento va, nonostante tutto, ai miei genitori: senza il loro supporto, a volte anche con qualche tirata di orecchie, probabilmente oggi non sarei neanche qui a scrivere queste poche righe conclusive.