



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Gestionale

EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI ELEMENTI DI TRANSIZIONE SULLE  
CARATTERISTICHE MICROSTRUTTURALI E MECCANICHE DI LEGHE  
SECONDARIE AISi7Mg COLATE IN GRAVITÀ

Relatore: Prof. Giulio Timelli

Laureando: Alessio Giotto

Anno Accademico 2021/2022







*Alla mia famiglia.*



## Sommario

Il settore automobilistico sta vivendo un momento storico, il bisogno di abbattere le emissioni di gas serra e ridurre i costi spinge i costruttori a lavorare su tutti i fronti per trovare soluzioni innovative che soddisfino i bisogni emergenti. L'applicazione di leghe leggere è in costante crescita e dev'essere accompagnata da un aumento nel tasso di recupero e riutilizzo della materia prima.

L'obiettivo della ricerca è studiare l'applicabilità di leghe di alluminio secondario nella produzione di ruote per auto; l'indagine è focalizzata sull'analisi microstrutturale degli effetti legati all'aggiunta di elementi di transizione in una lega secondaria AlSi7Mg0,3 colata in gravità.

Dopo un paio di capitoli introduttivi sui concetti metallurgici e un capitolo illustrativo sulla procedura sperimentale, la ricerca si suddivide in tre parti; la campagna di colata preliminare che ha lo scopo di definire i parametri di processo, e le successive due che sono dedicate all'alligazione della lega con titanio-carbonio e molibdeno.

Titanio e carbonio si candidano per essere i possibili sostituti del boruro di titanio, attualmente usato per affinare la lega AlSi7Mg0,3 primaria, usata per la produzione di ruote per auto dall'azienda Fondmetal. Il molibdeno viene studiato come modificante nei confronti degli intermetallici che si formano durante la solidificazione, l'obiettivo è quello di attenuare i danni legati alla presenza del ferro nelle leghe d'alluminio secondario.

L'esito della sperimentazione può avvicinare l'alluminio secondario all'applicazione in componenti strutturali che richiedono elevate proprietà meccaniche e aprire le porte alla produzione di ruote per auto in leghe d'alluminio secondario.



## Indice

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1: L'ALLUMINIO E LE SUE LEGHE.....</b>	<b>5</b>
1.1 DESCRIZIONE GENERALE DEL MERCATO.....	5
1.2 ALLUMINIO SECONDARIO.....	7
1.3 PROGESSO TECNOLOGICO.....	8
1.4 PROPRIETÀ DELL'ALLUMINIO.....	13
1.4 LEGHE DA FONDERIA E LEGHE DA DEFORMAZIONE.....	14
1.5 EFFETTO DEI PRINCIPALI ELEMENTI IN LEGA.....	16
1.5 NOMENCLATURA DELLE LEGHE D'ALLUMINIO DA FONDERIA.....	19
<b>CAPITOLO 2: MICROSTRUTTURA DELLE LEGHE DA FONDERIA.....</b>	<b>21</b>
2.1 LEGHE AL-SI.....	21
2.1 SOLIDIFICAZIONE .....	22
2.2 PRECIPITAZIONE DI INTERMETALLICI DI FERRO .....	26
2.3 METODI DI NEUTRALIZZAZIONE DEGLI INTERMETALLICI FERROSI .....	30
2.3.1 <i>Effetto del Silicio</i> .....	31
2.3.2 <i>Effetto del Manganese</i> .....	32
2.3.3 <i>Effetto del Cromo</i> .....	33
2.3.4 <i>Effetto dello Stronzio e altri elementi</i> .....	33
<b>CAPITOLO 3: PROCEDURA SPERIMENTALE.....</b>	<b>35</b>
3.1 LEGA STUDIATA .....	35
3.2 MATERIALI E METODI.....	37
3.3 ANALISI PROVINI.....	44
<b>CAPITOLO 4: MESSA A PUNTO DELLE CONDIZIONI DI RAFFREDDAMENTO.....</b>	<b>49</b>
4.1 PREPARAZIONE DEI PROVINI .....	49
4.2 ANALISI PROVINI.....	51
4.3 INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI.....	55
<b>CAPITOLO 5: PROVE CON IL TITANIO-CARBONIO .....</b>	<b>57</b>
5.1 CAMPAGNA DI COLATA .....	57
5.2 SDAS.....	59
5.3 ANALISI DELLA GRANA CRISTALLINA.....	60
5.3.1 <i>Presentazione dei risultati</i> .....	60
5.3.2 <i>Interpretazione dei risultati</i> .....	67
5.4 ANALISI DEI COMPOSTI RICCHI IN FERRO .....	71
5.4.1 <i>Campioni a raffreddamento veloce</i> .....	71
5.4.2 <i>Campioni a raffreddamento lento</i> .....	79
5.4.3 <i>Interpretazione dei risultati</i> .....	86
5.5 PROVE DI DUREZZA .....	89
<b>CAPITOLO 6: PROVE CON IL MOLIBDENO.....</b>	<b>91</b>
6.1 CAMPAGNA DI COLATA .....	91
6.2 SDAS.....	93
6.3 ANALISI DELLA GRANA CRISTALLINA.....	94
6.3.1 <i>Interpretazione dei risultati</i> .....	98
6.4 ANALISI DEI COMPOSTI RICCHI IN FERRO .....	99
6.4.1 <i>Campioni a raffreddamento veloce</i> .....	99
6.4.2 <i>Campioni a raffreddamento lento</i> .....	113
6.4.3 <i>Interpretazione dei risultati</i> .....	124
6.5 PROVE DI DUREZZA .....	125

<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>127</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>129</b>
<b>APPENDICI .....</b>	<b>133</b>
APPENDICE A .....	133
APPENDICE B.....	133
APPENDICE C.....	135

## INDICE DELLE FIGURE

FIGURA 1.1: UTILIZZO NAZIONALE E CONSUMO PRO CAPITE DI ALLUMINIO IN ITALIA DAL 2010 AL 2020 [1].	6
FIGURA 1.2: DISTRIBUZIONE LEGHE D'ALLUMINIO NEI VARI SETTORI, IN FUNZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO USATO PER PRODURLE.	7
FIGURA 1.3: A) QUANTITÀ E DISTRIBUZIONE DEI MATERIALI IN UN'AUTO DEI PRIMI ANNI DEL '900. B) QUANTITÀ E DISTRIBUZIONE DEI MATERIALI IN UN'AUTO PRODOTTA ALL'INIZIO DEL 2000.	8
FIGURA 1.4: VARIETÀ DI MATERIALI E PROCESSI USATI, IN FUNZIONE DEI COMPONENTI.	9
FIGURA 1.5: TONNELLATE DI CO <sub>2</sub> NON EMESSA, OGNI 100 KG DI ALLEGGERIMENTO.	10
FIGURA 1.6: CRESCITA DEL CONTENUTO DI ALLUMINIO NEI VEICOLI PRESENTI IN NORD AMERICA.	11
FIGURA 1.7: SISTEMA DI DESIGNAZIONE DI LEGHE DI ALLUMINIO DA FONDERIA; EN 1706 & EN 1676.	20
FIGURA 2.1: DIAGRAMMA DI STATO AL-SI.	21
FIGURA 2.2: RAPPRESENTAZIONE DELLA DINAMICA DI CRISTALLIZZAZIONE; DA UN CLUSTER DI ATOMI AD UN RETICOLO CRISTALLINO.	23
FIGURA 2.3: MICROGRAFIA DI UNA LEGA ALSI7MG0,3; SI POSSONO NOTARE BRACCIA PRIMARIE E SECONDARIE DI ALLUMINIO, E LA DISTANZA TRA DI ESSE (SDAS).	24
FIGURA 2.4: RELAZIONE TRA SDAS E NUMERO DI GRANI IN FUNZIONE DEL TEMPO DI SOLIDIFICAZIONE, ANALISI CONDOTTA SU UNA LEGA ALCU4,5 [13].	25
FIGURA 2.5: A) FASE A-AL <sub>15</sub> (FE,MN) <sub>3</sub> SI <sub>2</sub> ; B) FASE B - AL <sub>5</sub> FESI. LE IMMAGINI SONO STATE ACQUISITE A MICROSCOPIO ELETTRONICO IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 COLATA IN GRAVITÀ.	28
FIGURA 2.6: ANDAMENTO DELLA LUNGHEZZA DELLA FASE B IN FUNZIONE DELLO SDAS; STUDIO CONDOTTO SU UNA LEGA ALSI7MG0,3 CON DIVERSI TENORI DI FERRO [15].	29
FIGURA 2.7: A) RICOSTRUZIONE 3D DI UN GRUPPO DI LAMELLE B-AL <sub>5</sub> FESI VISTA NELLE TRE ORIENTAZIONI, LE FRECCHE INDICANO LO SPAZIO OCCUPATO DALLE DENDRITI DI ALLUMINIO. B) RICOSTRUZIONE DELLA FASE A-AL <sub>15</sub> (FE,MN) <sub>3</sub> SI <sub>2</sub> NUCLEATA SU UNA PARTICELLA POLIEDRICA POSTA AL CENTRO DELL'AGGLOMERATO.	29
FIGURA 2.8: PROIEZIONE DELLA SUPERFICIE DI LIQUIDUS IN UN SISTEMA AL-FE-SI. IL GRAFICO MOSTRA LA SOLIDIFICAZIONE DELL'AL PRIMARIO PER LEGHE CON 0,8%FE A DIVERSI CONTENUTI DI SI. I PUNTI DI INCROCIO DEL SEGMENTO AB INDICANO L'INIZIO DELLA FORMAZIONE DELLE LAMELLE B, PRIMA DELL'EUTETTICO B.	31
FIGURA 2.9: DIAGRAMMA DI FASE AL-FE-SI CON 0,4% DI MN. SI VEDE LA COMPARSA DI UNA REGIONE FAVOREVOLE ALLA FORMAZIONE DI A-AL <sub>15</sub> (FE,MN) <sub>3</sub> SI <sub>2</sub> .	32

FIGURA 2.10: LAMELLA DI FASE $\beta$ -AL <sub>5</sub> FESI ADIACENTE AD UNA PARTICELLA DI AL <sub>2</sub> SI <sub>2</sub> SR, PROBABILMENTE NUCLEATA PROPRIO SU DI ESSA. IMMAGINE DI UNA LEGA ALSI7MG0,3 ACQUISITA A MICROSCOPIO ELETTRONICO.	34
FIGURA 3.1: RUOTA PER AUTO; SI POSSONO VEDERE IL MOZZO CENTRALE, IL CANALE ESTERNO, E LE RAZZE.	37
FIGURA 3.2: RAPPRESENTAZIONE DELLO STAMPO IN MATERIALE CERAMICO, LE MISURE SONO ESPRESSE IN MM.	39
FIGURA 3.3: RAPPRESENTAZIONE DELLO STAMPO 2, LE MISURE SONO ESPRESSE IN MM.	39
FIGURA 3.4: RAPPRESENTAZIONE DELLO STAMPA 3, MISURE ESPRESSE IN MM.	40
FIGURA 3.5: GETTO 1: VIENE ILLUSTRATA LA SEZIONE OGGETTO DI ANALISI.	41
FIGURA 3.6: GETTO 2: VIENE ILLUSTRATA LA SEZIONE OGGETTO DI ANALISI.	41
FIGURA 3.7: GETTO 3: VIENE ILLUSTRATA LA SEZIONE OGGETTO DI ANALISI.	41
FIGURA 3.8: IMMAGINE DEI TRE CAMPIONI INGLOBATI IN RESINA FENOLICA, DA SINISTRA VERSO DESTRA SI POSSONO VEDERE IL GETTO PRODOTTO CON LO STAMPO 1, 3, 2.	42
FIGURA 3.9: ILLUSTRAZIONE DELLA PROCEDURA UTILIZZATA PER IL CONTEGGIO DELLA GRANA; METODO 3, ASTM E 112.	47
FIGURA 4.1: GETTI PRODOTTI CON GLI STAMPI PRECEDENTEMENTE INDICATI; A) STAMPO 1, B) STAMPO 2, C) STAMPO 3.	51
FIGURA 4.2: MICROGRAFIE DEI PROVINI OTTENUTI CON LO STAMPO 1; A) STAMPO PRERISCALDATO A 150°C, B) STAMPO PRERISCALDATO A 550°C. 56 FIGURA 4.3: STAMPO 1: ANDAMENTO DELLO SDAS DEI GETTI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DI PRERISCALDO.	52
FIGURA 4.3: STAMPO 1: ANDAMENTO DELLO SDAS DEI GETTI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DI PRERISCALDO.	52
FIGURA 4.4: MICROGRAFIE DEI PROVINI OTTENUTI CON LO STAMPO 2; A) STAMPO PRERISCALDATO A 150°C, B) STAMPO PRERISCALDATO A 550°C.	53
FIGURA 4.5: STAMPO 2: ANDAMENTO DELLO SDAS DEI GETTI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DI PRERISCALDO.	53
FIGURA 4.6: MICROGRAFIE DEI PROVINI OTTENUTI CON LO STAMPO 3; A) STAMPO PRERISCALDATO A 450°C, B) STAMPO PRERISCALDATO A 550°C.	54
FIGURA 4.7: STAMPO 3: ANDAMENTO DELLO SDAS DEI GETTI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DI PRERISCALDO.	54
FIGURA 4.8: CONFRONTO TRA LE 3 RETTE DI REGRESSIONE RICAVATE DALLE ANALISI DEI PROVINI.	55
FIGURA 5.1: MICROGRAFIA PROVINI HC1 E LC1. A) LEGA BASE CON SDAS DI $34 \pm 4$ MM; B) LEGA BASE CON SDAS DI $61 \pm 3$ .	59

- FIGURA 5.2: VALORI DI SDAS IN FUNZIONE DELLA VELOCITÀ DI RAFFREDDAMENTO E DEL TENORE DI TITANIO E CARBONIO MISURATI SULLA LEGA ALSI7MG0,3. 59
- FIGURA 5.3: MACROGRAFIE DEI PROVINI HC1, HC2, HC3, E HC4 DOPO ATTACCO METALLOGRAFICO PER EVIDENZIARE I BORDI GRANO. A) CAMPIONE SENZA AFFINANTE TIC; B) CAMPIONE CON 0,146 %POND. DI TI E 10 PPM DI C; C) CAMPIONE CON 0,167 %POND. DI TI E 20 PPM DI C; D) CAMPIONE CON 0,176 %POND. DI TI E 30 PPM DI C. 60
- FIGURA 5.4: ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE DEL GRANO DEI CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE IN FUNZIONE DELLA QUANTITÀ DI TITANIO IN LEGA; LE PERCENTUALI INDICATE NEL GRAFICO CORRISPONDONO A QUELLE MISURATE DALLO SPETTROMETRO PRIMA DI OGNI COLATA. 61
- FIGURA 5.5: ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE DEL GRANO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI TITANIO-CARBONIO; VENGONO DISTINTI I CONTEGGI IN BASE ALLE CIRCONFERENZE DI MISURA INDICATE DAL METODO ASDME112. 61
- FIGURA 5.6: MACROGRAFIE DEI PROVINI HC4 E HC5 DOPO ATTACCO METALLOGRAFICO PER EVIDENZIARE I BORDI GRANO, IL TENORE DI AFFINANTE È LO STESSO, 0,176 % POND. TI E 30 PPM DI C. A) CAMPIONE PRIMA DEL MANTENIMENTO; B) CAMPIONE DOPO IL MANTENIMENTO. 62
- FIGURA 5.7: MACROGRAFIE DEI PROVINI HC5 E HC5BIS DOPO ATTACCO METALLOGRAFICO PER EVIDENZIARE I BORDI GRANO, IL TENORE DI AFFINANTE È LO STESSO, 0,176 % POND. TI E 30 PPM DI C. A) CAMPIONE DOPO IL MANTENIMENTO; B) CAMPIONE DOPO IL MANTENIMENTO RICOLATO CON FORTE MESCOLAMENTO DEL BAGNO FUSO. 63
- FIGURA 5.8: CONFRONTO DELLA DIMENSIONE MEDIA DEI GRANI PRIMA E DOPO IL MANTENIMENTO PER I CAMPIONI OTTENUTI CON ALTE VELOCITÀ DI RAFFREDDAMENTO. 63
- FIGURA 5.9: MACROGRAFIE DEI PROVINI LC1, LC2, LC3, E LC4 DOPO ATTACCO METALLOGRAFICO PER EVIDENZIARE I BORDI GRANO. A) CAMPIONE SENZA AFFINANTE TIC; B) CAMPIONE CON 0,146 %POND. DI TI E 10 PPM DI C; C) CAMPIONE CON 0,167 %POND. DI TI E 20 PPM DI C; D) CAMPIONE CON 0,176 %POND. DI TI E 30 PPM DI C. 64
- FIGURA 5.10: ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE DEL GRANO DEI CAMPIONI A LENTO RAFFREDDAMENTO IN FUNZIONE DELLA QUANTITÀ DI TITANIO IN LEGA; LE PERCENTUALI INDICATE NEL GRAFICO CORRISPONDONO A QUELLE MISURATE DALLO SPETTROMETRO, PRIMA DI OGNI COLATA. 65
- FIGURA 5.11: ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE DEL GRANO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI TITANIO-CARBONIO; VENGONO DISTINTI I CONTEGGI IN BASE ALLE CIRCONFERENZE DI MISURA INDICATE DAL METODO ASDME112. 65
- FIGURA 5.12: MACROGRAFIA DEL PROVINO LC4 E LC5 DOPO ATTACCO METALLOGRAFICO PER EVIDENZIARE I BORDI GRANO, IL TENORE DI AFFINANTE È LO STESSO, 0,176 % POND. TI E 30 PPM DI C. A) CAMPIONE PRIMA DEL MANTENIMENTO; B) CAMPIONE DOPO IL MANTENIMENTO. 66
- FIGURA 5.13: MACROGRAFIA DEI PROVINI LC5 E LC5BIS DOPO ATTACCO METALLOGRAFICO PER EVIDENZIARE I BORDI GRANO, IL TENORE DI AFFINANTE È LO STESSO, 0,176 % POND. TI E 30 PPM DI C. A) CAMPIONE DOPO IL MANTENIMENTO; B) CAMPIONE DOPO IL MANTENIMENTO RICOLATO CON FORTE MESCOLAMENTO DEL BAGNO FUSO. 66

FIGURA 5.14: CONFRONTO DELLA DIMENSIONE MEDIA DEI GRANI PRIMA E DOPO IL MANTENIMENTO.	67
FIGURA 5.15: DIAGRAMMA DI FASE ISOTERMICO A 695°C DEL SISTEMA AL-7,19%SI-0,447%FE-0,239MN-0,222MG, AL VARIARE DEI TENORI DI TI E C. IL DIAGRAMMA È STATO REALIZZATO CON THERMO-CALC E FA RIFERIMENTO ALLA COMPOSIZIONE DELLA COLATA N°4. LE LINEE NERE INTERCETTANO LA COMPOSIZIONE DELLA COLATA N°4 CONTENENTE IL 2,23% POND. DI ALTI3C0,15.	68
FIGURA 5.16: DIAGRAMMA DI FASE AL-TI-C A 700°C, POSSIAMO VEDERE LA STABILITÀ DEL CARBURO DI TITANIO IN FUNZIONE DEL TENORE DI TALI ELEMENTI. LA COMPOSIZIONE CHIMICA USATA NELLA COLATA 4 RICADE NELLA REGIONE L+AL <sub>3</sub> TI+TIC ED È INDICATA CON DUE LINEE NERE.	69
FIGURA 5.17: MICROGRAFIA DEI PROVINI A RAFFREDDAMENTO VELOCE; A): LEGA ALSI7MG0,3 SENZA AGGIUNTE. B): LEGA ALSI7MG0,3 CON 0,14 % POND DI TI E 10 PPM DI C. C): LEGA ALSI7MG0,3 CON 0,16 % POND DI TI E 20 PPM DI C. D): LEGA ALSI7MG0,3 CON 0,18 % POND DI TI E 30 PPM DI C.	71
FIGURA 5.18: ANDAMENTO DEI COMPOSTI RICCHI IN FERRO NELLA LEGA ALSI7MG0,3 IN FUNZIONE DELLA QUANTITÀ DI TITANIO E CARBONIO.	72
FIGURA 5.19: DENSITÀ DELLE PARTICELLE RICCHE IN FERRO (FASE BETA ESCLUSA) IN FUNZIONE DEL TENORE DI TITANIO E CARBONIO, CAMPIONI HC.	72
FIGURA 5.20: DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLE PARTICELLE RICCHE IN FERRO (FASE BETA ESCLUSA) IN FUNZIONE DEL TENORE DI TITANIO E CARBONIO, CAMPIONI HC.	73
FIGURA 5.21: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLE FASI TOTALI IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO.	74
FIGURA 5.22: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DELLA ROTONDITÀ DELLE FASI TOTALI IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO.	74
FIGURA 5.23: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL RAPPORTO DI FORMA DELLE FASI TOTALI IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO.	75
FIGURA 5.24: ANDAMENTO DELLA DENSITÀ DI PARTICELLE BETA, LEGA ALSI7MG0,3 STUDIATA AL VARIARE DEL TENORE DI TITANIO-CARBONIO, CAMPION A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	76
FIGURA 5.25: ANDAMENTO DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	76
FIGURA 5.26: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	77
FIGURA 5.27: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DELLA ROTONDITÀ DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	77

FIGURA 5.28: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL RAPPORTO DI FORMA DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	78
FIGURA 5.29: MICROGRAFIA DEI PROVINI A RAFFREDDAMENTO LENTO; A) LEGA ALSI7MG0,3 SENZA AGGIUNTE. B) LEGA ALSI7MG0,3 CON 0,14 % POND DI TI E 10 PPM DI C. C) LEGA ALSI7MG0,3 CON 0,16 % POND DI TI E 20 PPM DI C. D) LEGA ALSI7MG0,3 CON 0,18 % POND DI TI E 30 PPM DI C.	79
FIGURA 5.30: ANDAMENTO DELL'AREA OCCUPATA DALLE FASI RICCHE IN FERRO IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL CONTENUTO DI TITANIO E CARBONIO.	80
FIGURA 5.31: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLE FASI TOTALI IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO	80
FIGURA 5.32: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DELLA ROTONDITÀ DELLE FASI TOTALI IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	81
FIGURA 5.33: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL RAPPORTO DI FORMA DELLE FASI TOTALI IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	81
FIGURA 5.34: ANDAMENTO DELLA DENSITÀ DI FASI BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE TITANIO-CARBONIO PRESENTI IN LEGA.	82
FIGURA 5.35: ANDAMENTO DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	83
FIGURA 5.36: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	83
FIGURA 5.37: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DELLA ROTONDITÀ DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	84
FIGURA 5.38: DISTRIBUZIONE LOG NORMALE DEL RAPPORTO DI FORMA DELLA FASE BETA IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO-CARBONIO, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	85
FIGURA 5.39: DISTRIBUZIONE LOG-NORMALE DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE. A) CAMPIONE HC1, LEGA ALSI7MG0,3 SENZA AGGIUNTA DI AFFINANTE; B) CAMPIONE HC4, LEGA ALSI7MG0,3 CONTENENTE IL MASSIMO TENORE DI AFFINANTE, 0,176% POND. TI E 30 PPM DI C.	87
FIGURA 5.40: DISTRIBUZIONE LOG-NORMALE DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE. A) CAMPIONE LC1, LEGA ALSI7MG0,3 SENZA AGGIUNTA DI AFFINANTE; B) CAMPIONE LC4, LEGA ALSI7MG0,3 CONTENENTE IL MASSIMO TENORE DI AFFINANTE, 0,176% POND. TI E 30 PPM DI C.	88
FIGURA 5.41: LEGA ALSI7MG0,3, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE; ANDAMENTO DELLA DUREZZA BRINELL IN FUNZIONE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO E CARBONIO.	89

FIGURA 5.42: LEGA ALSI7MG0,3, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO; ANDAMENTO DELLA DUREZZA BRINELL IN FUNZIONE DEL TENORE DI AFFINANTE TITANIO E CARBONIO.	90
FIGURA 6.1: MICROGRAFIA DELLA LEGA ALSI7MG0,3; HC1 E LC1: LEGA BASE A VELOCE E LENTO RAFFREDDAMENTO, HC5 E LC5: LEGA BASE + 0,076 % POND. DI MO A VELOCE E LENTO RAFFREDDAMENTO.	93
FIGURA 6.2: ANDAMENTO DEI VALORI DI SADS IN FUNZIONE DELL'AGGIUNTA DI MOLIBDENO E DELLA VELOCITÀ DI RAFFREDDAMENTO.	94
FIGURA 6.3: IMMAGINE DEI CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE DOPO L'ATTACCO METALLOGRAFICO PER RISALTARE I BORDI GRANO; HC1: LEGA BASE, HC2: LEGA BASE + 0,025 % POND. DI MO, HC3: LEGA BASE + 0,041 % POND. DI MO, HC4: LEGA BASE + 0,058 % POND. DI MO, HC5: LEGA BASE + 0,076 % POND. DI MO.	95
FIGURA 6.4: ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE DEL GRANO IN FUNZIONE DELL'AGGIUNTA DI MOLIBDENO; DIMENSIONE DEL GRANO MISURATA E CALCOLATA SECONDO NORMATIVA ASTM E 112.	96
FIGURA 6.5: IMMAGINI DEI CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO DOPO L'ATTACCO METALLOGRAFICO PER RISALTARE I BORDI GRANO; LC1: LEGA BASE, LC2: LEGA BASE + 0,025 % POND. DI MO, LC3: LEGA BASE + 0,041 % POND. DI MO, LC4: LEGA BASE + 0,058 % POND. DI MO, LC5: LEGA BASE + 0,076 % POND. DI MO.	97
FIGURA 6.6: ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE DEL GRANO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO NELLA LEGA ALSI/MG0,3; DIMENSIONE DEL GRANO MISURATA E CALCOLATA SECONDO NORMATIVA ASTM E 112.	98
FIGURA 6.7: EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI MO E TI SULLA DIMENSIONE DELLA GRANA DI UNA LEGA D'ALLUMINIO COMMERCIALMENTE PURO APPENA COLATA E DOPO LA PRESSATURA TRAMITE IL PROCESSO ECAP.	99
FIGURA 6.8: SERIE DI MICROGRAFIE AL SEM DEI CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE, DALLA LEGA BASE AL MASSIMO TENORE DI MOLIBDENO.	100
FIGURA 6.9: QUANTITÀ DELLE FASI RICCHI IN FERRO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO NEI CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO; VENGONO MESSE IN EVIDENZA LE FASI B E A.	101
FIGURA 6.10: LEGA ALSI7MG0,3, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE; ANDAMENTO DELLE FASI B E A NORMALIZZATE SUL TOTALE, IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	102
FIGURA 6.11: LE IMMAGINI ILLUSTRANO I VARI COMPOSTI RICCHI IN FERRO INDIVIDUATI; A) PROVINO HC5, FASE ALFA CON MORFOLOGIA A STELLA, B): PROVINO HC1, FASE RAMIFICATA, C) PROVINO HC5, AGHETTO DI FASE BETA, D) PROVINO HC5, AGHETTO BETA IN CUI È NUCLEATA LA FASE $\pi$ .	103
FIGURA 6.12: CAMPIONE HC5, IMMAGINE DELLA PARTICELLA SOTTOPOSTA AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; IL PUNTO ANALIZZATO È INDICATO CON IL NUMERO 1.	104
FIGURA 6.13: CAMPIONE HC5, IMMAGINE DELLA PARTICELLA SOTTOPOSTA AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI, INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; IL PUNTO ANALIZZATO È INDICATO CON IL NUMERO 3.	104

FIGURA 6.14: CAMPIONE HC5, IMMAGINE DELLA PARTICELLA SOTTOPOSTA AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI, INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; I PUNTI ANALIZZATI SONO INDICATI CON IL NUMERO 1 E 2.	105
FIGURA 6.15: CAMPIONE HC5, IMMAGINE DELLA PARTICELLA SOTTOPOSTA AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI, INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; I PUNTI ANALIZZATI SONO INDICATI CON IL NUMERO 1 E 2.	105
FIGURA 6.16: CAMPIONE HC1, IMMAGINE DELLA PARTICELLA SOTTOPOSTA AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI, INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; I PUNTI ANALIZZATI SONO INDICATI CON IL NUMERO 1, 2 E 3.	106
FIGURA 6.17: CAMPIONE HC1, IMMAGINE DELLA PARTICELLA SOTTOPOSTA AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI, INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; I PUNTI ANALIZZATI SONO INDICATI CON IL NUMERO 1, E 2.	106
FIGURA 6.18: CAMPIONE HC1, IMMAGINE DELLE PARTICELLE SOTTOPOSTE AD ANALISI CHIMICA, SULLA DESTRA SI POSSONO VEDERE GLI ELEMENTI INDIVIDUATI, INDICATI IN PERCENTUALE ATOMICA; I PUNTI ANALIZZATI SONO INDICATI CON IL NUMERO 1, 2, 3, 4, 5 E 6.	107
FIGURA 6.19: QUANTITÀ PERCENTUALE DI AREA OCCUPATA DALLA FASE ALFA IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	107
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..1: ANDAMENTO DELLA DENSITÀ DI PARTICELLE DI FASE ALFA, IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	108
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..2: ANDAMENTO DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	108
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..3: ANDAMENTO DELLA ROTONDITÀ IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	109
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..4: ANDAMENTO DEL RAPPORTO DI FORMA IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	109
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..5: SUPERFICIE PERCENTUALE OCCUPATA DALLA FASE BETA IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	110
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..6: NUMERO DI PARTICELLE SU MM <sup>2</sup> IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	111
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..7: ANDAMENTO DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	111
FIGURA 6.ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..8: ANDAMENTO DELLA ROTONDITÀ DELLE PARTICELLE BETA IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	112

FIGURA 6. <b>ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..</b> 9: ANDAMENTO DELL'ASPECT RATIO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	112
FIGURA 6.29: MICROGRAFIE ACQUISITE AL SEM DEI 5 CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO; SI POSSONO VEDERE LE STESSE FASI RICONTRATE IN PRECEDENZA.	113
FIGURA 6. <b>ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..</b> 10: ANDAMENTO DELLA QUANTITÀ DELLE FASI RICCHI IN FERRO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO NEI CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO; VENGONO MESSE IN EVIDENZA LE FASI B E A.	114
FIGURA 6. <b>ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..</b> 11: LEGA ALSI7MG0,3, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO; ANDAMENTO DELLE FASI B E A NORMALIZZATE SUL TOTALE, IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	115
FIGURA 6.32: CAMPIONE LC1: IMMAGINI 1,2,3 SI VEDE RISPETTIVAMENTE LA FASE RAMIFICATA, LA FASE ALFA A SCRITTURA CINESE, E LA FASE BETA. CAMPIONE LC5: IMMAGINI 4,5,6 SI VEDE LA FASE BETA, RAMIFICATA, E LA FASE ALFA A SCRITTURA CINESE.	116
FIGURA 6.33: PROVINO LC1, ANALISI CHIMICA SU UNA SERIE DI PARTICELLE BETA.	117
FIGURA 6.34: PROVINO LC5, ANALISI CHIMICA SU UNA FASE BETA E $Al_2Si_2Sr$ NUCLEATA SU UNA PARTICELLA ALP.	118
FIGURA 6.35: PROVINO LC5, ANALISI CHIMICA SU UNA FASE RAMIFICATA E FASE ALFA.	118
FIGURA 6. <b>ERRORE. PER APPLICARE 0 AL TESTO DA VISUALIZZARE IN QUESTO PUNTO, UTILIZZARE LA SCHEDA HOME..</b> 12: PROVINO LC5, ANALISI CHIMICA SU UNA FASE ALFA.	119
FIGURA 6.37: PROVINO LC5, ANALISI CHIMICA SU UNA FASE $\beta$ E $\pi$ .	119
FIGURA 6.38: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELLA SUPERFICE OCCUPATA DALLA FASE ALFA, IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	120
FIGURA 6.39: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELLA DENSITÀ DI PARTICELLE DI FASE ALFA, IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	121
FIGURA 6.40: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	121
FIGURA 6.41: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELLA ROTONDITÀ IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	121
FIGURA 6.42: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DEL RAPPORTO DI FORMA IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	122
FIGURA 6.43: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELLA SUPERFICE OCCUPATA DALLA FASE BETA, IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	122
FIGURA 6.44: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELLA DENSITÀ DI PARTICELLE BETA SUL FRAME ANALIZZATO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	122

FIGURA 6.45: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DEL DIAMETRO DELLA CIRCONFERENZA EQUIVALENTE IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	123
FIGURA 6.46: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELLA ROTONDITÀ IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	123
FIGURA 6.47: LEGA ALSI7MG0,3, ANDAMENTO DELL'ASPECT RATIO IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI MOLIBDENO.	124
FIGURA 6.48: LEGA ALSI7MG0,3, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE; ANDAMENTO DELLA DUREZZA BRINNEL IN FUNZIONE DEL TENORE DI MOLIBDENO. PUNTO 1: LEGA BASE; PUNTO 2: 0,0245% MO; PUNTO 3: 0,041% MO; PUNTO 4: 0,058% MO; PUNTO 5: 0,076% MO.	125
FIGURA 6.49: LEGA ALSI7MG0,3, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO; ANDAMENTO DELLA DUREZZA BRINNEL IN FUNZIONE DEL TENORE DI MOLIBDENO. PUNTO 1: LEGA BASE; PUNTO 2: 0,0245% MO; PUNTO 3: 0,041% MO; PUNTO 4: 0,058% MO; PUNTO 5: 0,076% MO.	126

## INDICE DELLE TABELLE

TABELLA 3.1: COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE LEGHE 42100 RAFFMETAL E 42000 PRODOTTA IN LABORATORIO ALLIGANDO LA 42100.	35
TABELLA 3.2: COMPOSIZIONE CHIMICA DI UNA LEGA EN AB 42000 DA NORMATIVA EN 1706 & EN 1676.	36
TABELLA 3.3: COMPOSIZIONE CHIMICA REALE IN PESO PERCENTUALE DELLA LEGA 42100 FONDMETAL.	36
TABELLA 4.1: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA LEGA EN AB 42100, FORNITA DALL'AZIENDA FONDMETAL.	49
TABELLA 4.2: LA TABELLA INDICA UNA MAPPA DELLE TEMPERATURE DI PRERISCALDO IN FUNZIONE DELLA TIPOLOGIA DI STAMPO.	50
TABELLA 5.1: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA LEGA BASE ALSI7MG0,3 MISURATA CON LO SPETTROMETRO A INIZIO CAMPAGNA.	57
TABELLA 5.2: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA LEGA ALSI7MG0,3 CON AGGIUNTA DI ALTI3C0,15 (TARGET 0,14 % TI E 10 PPM DI C), MISURATA CON LO SPETTROMETRO PRIMA DELLA COLATA.	58
TABELLA 5.3: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA LEGA ALSI7MG0,3 CON AGGIUNTA DI ALTI3C0,15 (TARGET 0,16 % TI E 20 PPM DI C), MISURATA CON LO SPETTROMETRO PRIMA DELLA COLATA.	58
TABELLA 5.4: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA LEGA ALSI7MG0,3 CON AGGIUNTA DI ALTI3C0,15 (TARGET 0,18 % TI E 30 PPM DI C), MISURATA CON LO SPETTROMETRO PRIMA DELLA COLATA.	58
TABELLA 5.5: PARAMETRI MORFOLOGICI DEI COMPOSTI RICCHI IN FERRO (FASE BETA ESCLUSA) NELLA LEGA ALSI7MG IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI AFFINANTE, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	75
TABELLA 5.6: PARAMETRI MORFOLOGICI DELLA FASE BETA NELLA LEGA ALSI7MG IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI AFFINANTE, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO VELOCE.	78
TABELLA 5.7: PARAMETRI MORFOLOGICI DEI COMPOSTI RICCHI IN FERRO (FASE BETA ESCLUSA) NELLA LEGA ALSI7MG IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI AFFINANTE, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	82
TABELLA 5.8: PARAMETRI MORFOLOGICI DELLA FASE BETA NELLA LEGA ALSI7MG IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI AFFINANTE, CAMPIONI A RAFFREDDAMENTO LENTO.	85
TABELLA 5.9: TEMPERATURE DI PRECIPITAZIONE DELLE FASI ALFA-AL, ALFA-FE, SI, E BETA-FE IN UNA LEGA ALSI7MG0,3 AL VARIARE DEL TENORE DI TITANIO E CARBONIO; SONO STATE CALCOLATE CON IL SOFTWARE TERMODINAMICO THERMOCALC.	86
TABELLA 5.10: FRAZIONI PONDERALI DELLE FASI ALFA E BETA FERRO AL TERMINE DELLA SOLIDIFICAZIONE, AL VARIARE DEI TENORI DI TI E C IN UNA LEGA AL-7,2% SI-0,43% FE-	

0,245% MN-0,23% MG. LE TEMPERATURE SONO STATE CALCOLATE TRAMITE SIMULAZIONE DI SOLIDIFICAZIONE SECONDO IL MODELLO DI SCHEIL, UTILIZZANDO THERMO-CALC. 86

TABELLA 6.1: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA LEGA 42000, MISURATA CON LO SPETTROMETRO. 91

TABELLA 6.2: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA COLATA 2, MISURATA CON LO SPETTROMETRO; SI PUÒ NOTARE IL TENORE EFFETTIVO DI MOLIBDENO RISPETTO AL VALORE NOMINALE DI 0,05% POND. 92

TABELLA 6.3: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA COLATA 3, MISURATA CON LO SPETTROMETRO; SI PUÒ NOTARE IL TENORE EFFETTIVO DI MOLIBDENO RISPETTO AL VALORE TARGET DELLO 0,1% POND. 92

TABELLA 6.4: COMPOSIZIONE CHIMICA % POND. DELLA COLATA 4, MISURATA CON LO SPETTROMETRO; SI PUÒ NOTARE IL TENORE EFFETTIVO DI MOLIBDENO RISPETTO AL VALORE TARGET DELLO 0,15% POND. 92

TABELLA 6.5: COMPOSIZIONE CHIMICA REALE % POND. DELLA COLATA 5, MISURATA CON LO SPETTROMETRO; SI PUÒ NOTARE IL TENORE EFFETTIVO DI MOLIBDENO RISPETTO AL VALORE TARGET DELLO 0,2% POND. 92



## Introduzione

La presente ricerca ha lo scopo di valutare la fattibilità del passaggio da alluminio primario a secondario nella produzione di ruote per auto, la sfida è quella di contenere le problematiche legate alla qualità del riciclato e raggiungere delle proprietà meccaniche comparabili con la lega attualmente usata.

Sono stati indagati gli effetti sulle proprietà meccaniche e microstrutturali legati all'introduzione di titanio-carbonio e molibdeno in una lega AlSi7Mg0,3 di tipo secondario.

I primi vengono studiati come possibili affinanti per leghe secondarie poiché, a differenza di titanio-boro, non dovrebbero incentivare la formazione di composti fragilizzanti ricchi in ferro.

Il molibdeno viene studiato come modificante degli intermetallici ricchi in ferro, in particolare le fasi aciculari, che sono le più deleterie per le proprietà meccaniche, tra cui l'allungamento a rottura.

Le case automobilistiche, e più in generale il settore dei trasporti, sono soggetti a normative sempre più stringenti riguardo il consumo di combustibili fossili e l'emissione di sostanze inquinanti. La pressione imposta dalle norme, volta ad incentivare lo sviluppo sostenibile, non tocca solamente i produttori di auto ma si riflette su tutti i terzisti di componenti e sub assemblati; per la casa madre è un'occasione per coinvolgere tutta la filiera produttiva verso tecnologie sostenibili. L'industria automobilistica sta attraversando una trasformazione radicale, c'è un cambiamento nelle preferenze dei consumatori che sono più sensibili verso gli aspetti ambientali, il modello di business valido per il secolo scorso va riprogettato per rispondere ai nuovi bisogni emergenti. La spinta verso l'alleggerimento automobilistico guidato da sostenibilità, prestazioni, e costi sta creando un'enorme domanda di materiali leggeri e concetti di design innovativi; l'alluminio risponde bene a tali esigenze ed è sempre più utilizzato nel settore dei trasporti, offrendo un ottimo compromesso tra leggerezza e prestazioni. I componenti automobilistici in alluminio sono prodotti principalmente tramite processi di fonderia; il metodo più

utilizzato è la pressocolata, permette un'elevata produttività e al contempo ripetibilità del processo; altri componenti come le ruote per auto sono prodotte tramite colata in bassa pressione. L'alluminio gode di ottime proprietà tecnologiche e per le sue caratteristiche di riciclabilità, che riducono il fabbisogno energetico di produzione del 95%, concilia perfettamente il bisogno di ridurre i costi con la sostenibilità ambientale e rientra perfettamente nell'ottica dell'economia circolare. Il settore dell'alluminio è oggetto di enormi investimenti orientati verso la transizione ecologica, la sfida maggiore è quella di poter utilizzare l'alluminio secondario in tutte le applicazioni in cui è impiegato il primario ed estenderle ulteriormente ad altri settori.

Lo scopo di questa ricerca è volto ad indagare gli effetti di titanio-carbonio e molibdeno sulla microstruttura della lega EN AB 42000; l'affinante  $AlTi_3C_0,15$  è stato aggiunto su 3 livelli (0,85%, 1,5% e 2,23% pond) e nonostante la piccola quantità si è dimostrato molto efficace nel ridurre la dimensione media del grano, al contempo non ha indotto la precipitazione di composti primari.

Il molibdeno è stato studiato separatamente su 4 livelli nominali (0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2% pond.). L'analisi metallografica ha fatto emergere un aumento della fase  $\alpha$ -Fe in funzione dell'aggiunta di molibdeno, tale elemento sembra favorire la formazione di alfa a sfavore di fasi ricche in Fe ramificate e aciculari; osservando la grana cristallina non si notano variazioni significative, nei campioni a raffreddamento veloce la dimensione media del grano diminuisce sensibilmente.

Provando a dedurre quali saranno le proprietà meccaniche delle leghe dopo alligazione, ci si aspetta un aumento di duttilità legato all'affinazione del grano e alla modifica dei composti lamellari.

Si auspica che i risultati della sperimentazione possano aprire le porte alla produzione di ruote per auto con leghe d'alluminio riciclato, abbattendo del 40% i costi della materia prima e del 95% l'energia necessaria per ottenerla.





## CAPITOLO 1: L'alluminio e le sue leghe

### 1.1 Descrizione generale del mercato

Negli ultimi 20 anni, si è vissuto un drastico cambiamento nella localizzazione della produzione di alluminio primario; il ruolo della Cina è cresciuto notevolmente a svantaggio di Nord America ed Europa. La produzione di alluminio primario in Cina, nel 2017, è 10 volte maggiore rispetto alla quantità prodotta nel 2000; anche negli altri Paesi asiatici e in Africa, la produzione primaria è cresciuta, raddoppiando la propria quota.

Questi cambiamenti non sono puramente legati all'abbondanza di risorse energetiche, come si è portati a pensare, ma sono anche conseguenza delle politiche industriali e commerciali adottate negli ultimi anni.

La domanda globale di alluminio sta crescendo e nel 2017 sono state prodotte circa 63 milioni di tonnellate di lega leggera; negli ultimi anni in Europa i volumi produttivi sono aumentati arrivando a 7,8 milioni di tonnellate nello stesso periodo, ma il ruolo della Cina è sempre più preponderante, infatti, la quota di mercato dei Paesi europei è scesa dal 30% del 2000 al 12% del 2017,

Attualmente, solo pochi Paesi dell'Unione Europea hanno aziende produttrici di alluminio primario; i principali sono Germania, Francia, e Spagna. Negli anni compresi tra il 2011 e il 2014 alcuni Paesi come Italia, Regno Unito e Paesi Bassi, hanno cessato la produzione di alluminio primario; la causa è attribuibile a più fattori, come il calo della domanda, gli elevati costi dell'energia, e la svalutazione della materia prima.

La produzione di alluminio in Italia è totalmente basata sul riciclo di rottame, si recuperano scarti di produzione e manufatti obsoleti. Produrre alluminio da rottame, consente di abbattere il 95% dell'energia richiesta dal ciclo primario ed essere competitivi sul mercato; il risparmio deriva principalmente dall'assenza del processo elettrolitico, producendo alluminio da minerale è necessaria un'enorme quantità di energia per rompere il legame atomico tra ossigeno e metallo.

Parlando invece di consumo di alluminio, l'Italia si conferma seconda in Europa, solo dopo la Germania; i settori trainanti sono quello della laminazione e dei getti

di fonderia, quest'ultimo alimentato dalla domanda dell'automotive; anche i prodotti estrusi rappresentano una buona quota, seppur inferiore rispetto a laminati e getti [1-2].

Come mostra la Figura 1.1 il mercato dell'alluminio in Italia è in espansione, e i tre settori sopracitati vedono un trend crescente nell'utilizzo di questa materia prima.

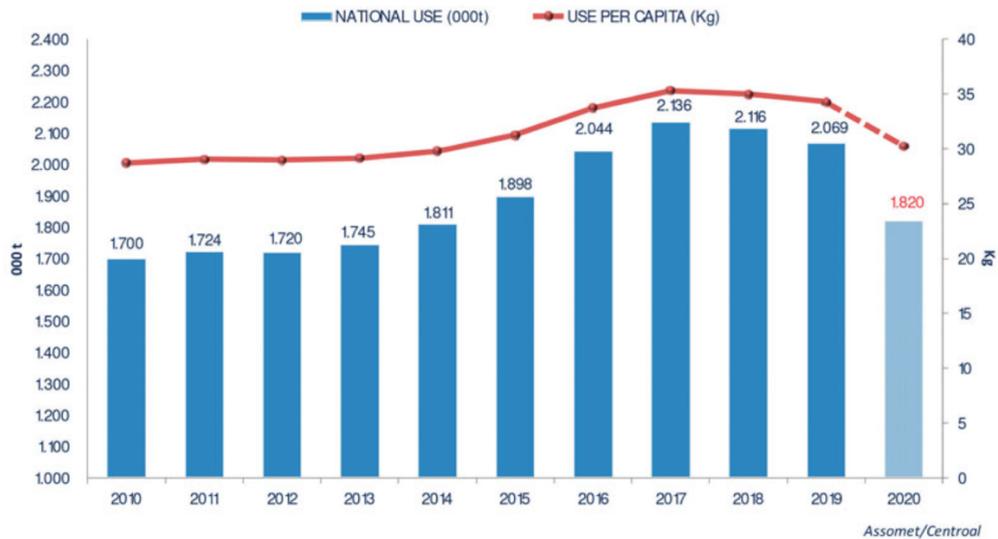


Figura 1.1: Utilizzo nazionale e consumo pro capite di alluminio in Italia dal 2010 al 2020 [1].

Sul fronte della domanda, nel mercato europeo dell'alluminio, la quota prioritaria deriva dal settore dei trasporti. Ben il 40% dell'alluminio prodotto e importato finisce nel campo automobilistico, navale, aeronautico e ferroviario; anche il settore edilizio presenta una quota considerevole, pari al 25%. La restante parte è destinata al packaging e altre applicazioni meccaniche, con una quota minoritaria per la componentistica elettronica.

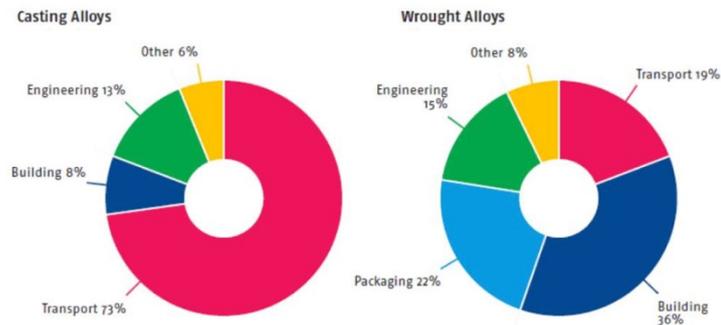


Figura 1.2: Distribuzione leghe d'alluminio nei vari settori, in funzione del processo produttivo usato per produrle.

Osservando Figura 1.2, è interessante notare come i settori applicativi siano molto legati alla tipologia di processo produttivo usato; per esempio, il 75% delle leghe da fonderia finisce nel settore dei trasporti, mentre le leghe da deformazione plastica alimentano prevalentemente l'edilizia e il packaging.

## 1.2 Alluminio Secondario

L'alluminio è relativamente unico nel suo genere in quanto è molto economico da riciclare e può essere riutilizzato all'infinito con notevoli tassi di recupero, abbattendo drasticamente consumi energetici, costi e impatto ambientale. A parità di quantità di alluminio prodotto, l'energia necessaria per produrre alluminio secondario è 20 volte inferiore rispetto al primario; pure i costi e le emissioni, come logica conseguenza, sono minori.

L'utilizzo di leghe secondarie è in costante crescita e il tasso di riciclaggio continua ad aumentare offrendo nuove opportunità di business in questo settore.

La sfida, ora, è quella di raggiungere le prestazioni tecnologiche dell'alluminio primario, partendo da rottame; il limite principale è legato al contenuto di impurità derivanti dal ciclo di vita del materiale che deteriorano le proprietà meccaniche e compromettono le prestazioni del componente. È molto difficile rimuovere gli elementi presenti nel metallo fuso, in particolare, quando questi hanno elevata solubilità nell'alluminio liquido. Quello che si fa è tentare di controllare al meglio il processo di rifusione, cercando di rimuovere il maggior numero possibile di

impurezze e, allo stesso tempo, aggiungere elementi alliganti che permettano un controllo sulla microstruttura della lega.

Il volume di rottame cresce negli anni e la necessità di riciclo corre di pari passo; risulta fondamentale livellare il divario prestazionale tra alluminio primario e secondario, per poter innescare un circolo virtuoso di utilizzo ecosostenibile di questa risorsa [3].

### 1.3 Progresso tecnologico

L'alluminio risulta fondamentale per guidare la transizione ambientale ed energetica dell'Italia e dell'Unione Europea, contribuendo al risparmio energetico e al taglio delle emissioni di CO<sub>2</sub> in molti settori chiave.

Nel corso degli anni, il settore automobilistico è stato soggetto ad una continua evoluzione. Il telaio dell'auto, ad esempio, ha subito grandi sviluppi dal punto di vista dei materiali e quindi dei processi tecnologici (non c'è innovazione di prodotto senza innovazione di processo).

Possiamo trovare i primi esempi storici di applicazione di leghe leggere nelle auto a fine '800, con le auto sportive da corsa. Per applicazioni commerciali, invece, dobbiamo andare negli anni '50 del secolo scorso; quando Land Rover produsse la prima auto con carrozzeria in alluminio.

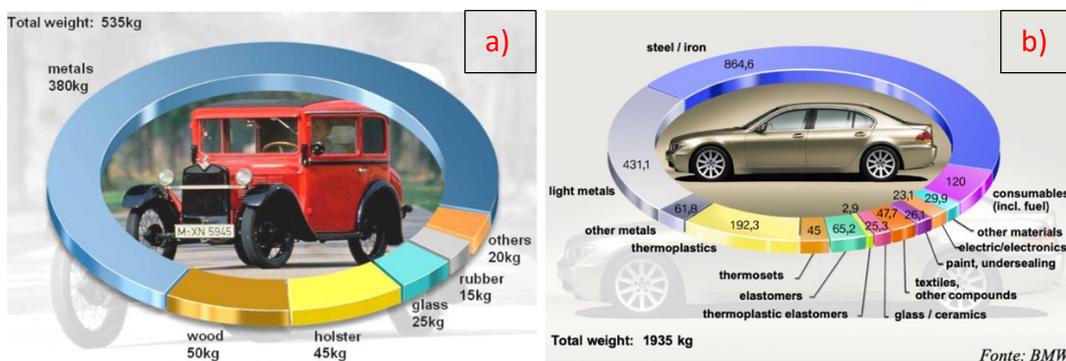


Figura 1.3: a) Quantità e distribuzione dei materiali in un'auto dei primi anni del '900; b) Quantità e distribuzione dei materiali in un'auto prodotta all'inizio del 2000.

La Figura 1.3 rappresenta l'evoluzione vista dall'automobile, in termini di peso e materiali, nell'ultimo secolo; fino agli anni '90 lo sviluppo tecnologico mirava alle

prestazioni, al confort, e alla sicurezza; ciò è stato possibile grazie al progresso nel campo dei materiali e della componentistica ausiliaria.

A partire dagli anni '90 si è iniziato a dare un peso maggiore agli aspetti ambientali e all'eco-sostenibilità, le normative hanno imposto dei limiti più stringenti riguardo le emissioni di CO<sub>2</sub> per chilometro percorso e le case automobilistiche, a questo punto, hanno cercato di capire quali fossero le azioni più valide per ridurre l'emissione di inquinanti. Tra le varie opzioni, la leva più importante in cui si poteva agire era il peso.

A questo proposito, ci fu uno studio che ebbe lo scopo di capire quale fosse il potenziale di alleggerimento di un veicolo se tutti i componenti rimpiazzabili con leghe leggere fossero stati sostituiti.

Con l'obiettivo di fare questo tipo di analisi, lo studio Alumax ha stimato un'auto media e i suoi relativi parametri. In particolare, ha suddiviso tutta la componentistica in livelli fino a scomporla nei suoi componenti elementari; tutte le parti sostituibili con leghe di alluminio sono state cambiate e il risultato fu che il peso finale passò da 1229 kg a 1000 kg (sostituendo solo componentistica già presente in commercio). Se si passasse a leghe innovative, processi innovativi e riprogettazione dei componenti, si potrebbe ridurre il peso fino a 750 kg; con conseguente miglioramento delle prestazioni, oltre a ridurre l'impatto ambientale che è proprio il promotore dello sviluppo dell'alluminio nel settore automobilistico.



Figura 1.4: Varietà di materiali e processi usati, in funzione dei componenti.

Portando qualche esempio concreto, attualmente AUDI è in testa alla classifica con una media di 200 kg di alluminio per auto, le altre case automobilistiche hanno mediamente 160 kg [4].

L'alleggerimento non viene raggiunto solamente cambiando il materiale dei componenti ma anche riducendo il numero degli stessi; la tendenza è quella di accorpare tante piccole parti in un unico componente più grande e complesso, che abbia anche una funzione strutturale. Si sta premendo molto sull'utilizzo razionale di tutti i materiali che abbiamo a disposizione, ottenendo veicoli multi materiale.

Restando nel settore dei trasporti, verso gli anni '80, in Germania, sono stati progettati treni ad alta velocità in lega leggera, successivamente si è passati alla progettazione di treni ad alta capacità; si è constatato che l'alleggerimento migliora le economie di gestione. Nel settore dei trasporti il peso è un parametro fondamentale in quanto spesso si paga in funzione del carico trasportato; nel settore ferroviario si è arrivati a strutture in alluminio grazie all'innovazione nel processo di estrusione uniti alla possibilità di saldare tra loro i componenti. Tramite l'estrusione otteniamo strutture scatolari che permettono l'alloggiamento di cavi o altre strumentazioni ottimizzando lo spazio richiesto, inoltre la possibilità di ottenere geometrie complesse permette di compensare il modulo elastico del materiale; si è quindi lavorato sulla forma per ottenere le stesse prestazioni meccaniche.

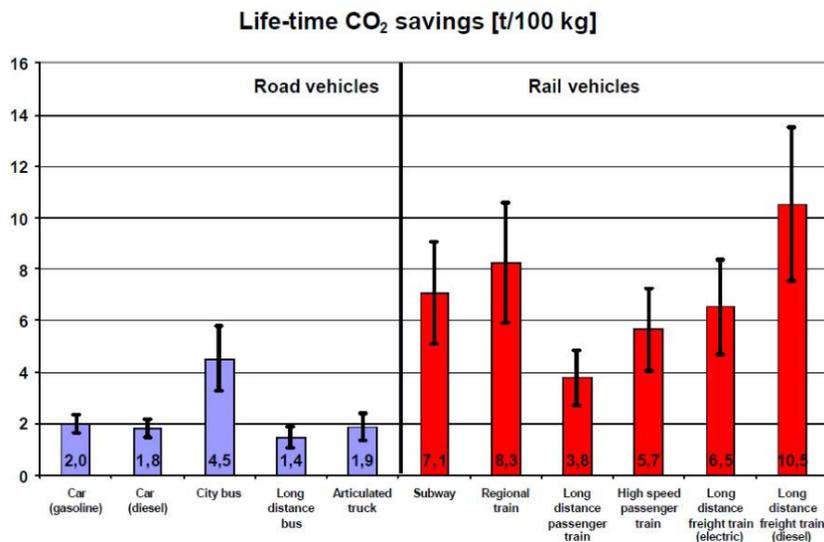


Figura 1.5: Tonnellate di CO<sub>2</sub> non emessa, ogni 100 kg di alleggerimento.

La Figura 1.5 indica le tonnellate di CO<sub>2</sub> non emessa ogni 100 kg di alleggerimento; appare evidente che maggiore è il peso del mezzo di trasporto e tanto più vantaggioso risulta l'alleggerimento, di pari passo alle emissioni avremo una riduzione nei consumi [5].

Nel campo dell'automotive si stanno promuovendo misure volte alla decarbonizzazione che tentano di limitare le emissioni di CO<sub>2</sub> per chilometro percorso. La tendenza all'alleggerimento automobilistico, promossa da sostenibilità, costi e prestazioni, sta creando un'enorme domanda di materiali leggeri, in particolar modo delle leghe metalliche. L'utilizzo di leghe leggere è affiancato ad una strategia di base "design leggero" che consiste nel creare strutture con il minimo peso, pur soddisfacendo i requisiti di prestazione tecniche e di sicurezza. La strategia di alleggerimento viene raggiunta combinando strutture complesse, ricavate tramite software di ottimizzazione, e i più avanzati materiali leggeri; il tutto è supportato dall'innovazione nei processi produttivi dei componenti.

L'alluminio risulta un'ottima alternativa all'acciaio e le sue caratteristiche di riciclaggio si inseriscono perfettamente in un'ottica di economia circolare. Come si vede dalla figura 1.6, l'attuale contenuto di alluminio nelle auto presenti in Nord America, e la sua previsione futura, rivelano essere il materiale con più rapida crescita in termini di applicazione [6].

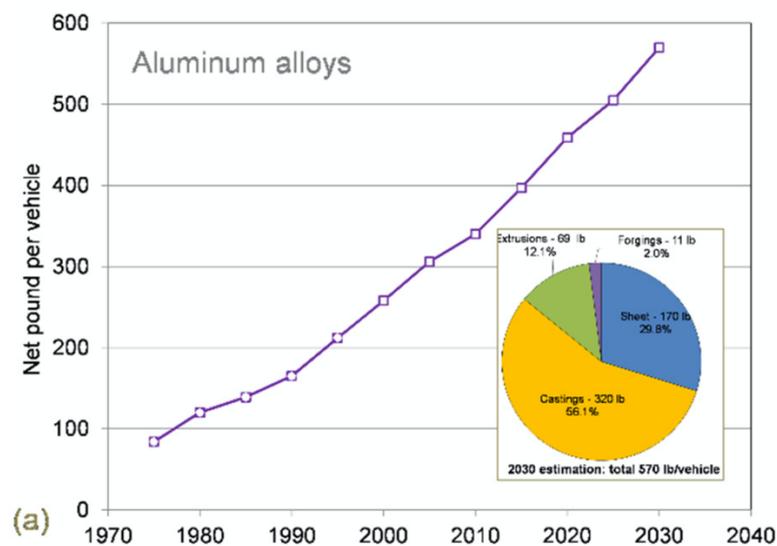


Figura 1.6: Crescita del contenuto di alluminio nei veicoli presenti in Nord America.

Dal 2010 ad oggi, l'utilizzo di alluminio nell'industria automobilistica è passato da 154 kg a 210 kg e si prevede mantenga lo stesso tasso di crescita nel prossimo ventennio. Tuttavia, il costo dell'alluminio limita la sua applicazione a componenti del motore, ruote, telaio, sospensioni.

Per mantenere i veicoli accessibili a tutti, la spinta verso l'alleggerimento deve essere accompagnata da una riduzione dei costi di produzione, della materia prima e dei componenti; ecco che emergono le enormi potenzialità dell'alluminio secondario.

Il settore automotive è in evoluzione, anche le parti più importanti dell'auto stanno subendo cambiamenti radicali; si sta vedendo la transizione da alluminio primario a secondario in componenti strutturali, ossia le parti che ricoprono un ruolo fondamentale per il buon funzionamento del veicolo e indispensabili per la sicurezza dell'abitacolo.

Vengono richieste elevate proprietà meccaniche che spesso sono difficili da ottenere partendo da materiale riciclato; durante il processo di rifusione, è difficile ripulire totalmente la lega dalle impurità presenti, molte rimangono in traccia e altre in quantità maggiori. Alcuni elementi, in particolare il ferro, hanno elevata solubilità nell'alluminio liquido e ciò ne rende difficile la rimozione durante il processo di riciclo. Questi elementi possono indurre la formazione di composti infragilenti che riducono le performance della lega, possono significativamente alterare le proprietà rendendo il materiale riciclato inadatto per applicazioni critiche per la sicurezza.

La spinta verso la ricerca di nuove soluzioni è molto forte, dal miglioramento dei processi di trasformazione, allo studio di alliganti e dei loro effetti.

Risulta evidente come l'alluminio, in particolare l'alluminio secondario, possa essere un elemento fondamentale per i modelli di sviluppo socioeconomici della Green Economy, rispondendo perfettamente alle esigenze di risparmio energetico, riduzione delle emissioni, e abbattimento dei costi.

## 1.4 Proprietà dell'alluminio

L'alluminio si caratterizza per l'elevata flessibilità tecnologica e per le ottime proprietà fisiche e chimiche; ne elenchiamo alcune:

- Reticolo cristallino: presenta un reticolo cubico a facce che gli conferisce un'elevata duttilità.
- Leggerezza: l'alluminio si caratterizza per la bassa densità, pari a  $2,7\text{g/cm}^3$ , circa tre volte più bassa dell'acciaio.
- Temperatura di fusione: l'alluminio puro fonde a  $660,3^\circ\text{C}$ , temperatura relativamente bassa che lo rende ideale per i processi di fonderia; ovviamente questo aspetto pone dei limiti riguardo le temperature di esercizio che non devono superare i  $300^\circ\text{C}$ .
- Resistenza a corrosione: l'alluminio ha un'elevata affinità con l'ossigeno, infatti, a contatto con l'aria, crea un film d'ossido superficiale che lo protegge dalla corrosione.
- Resistenza meccanica: presenta una buona resistenza meccanica che, in funzione degli elementi in lega e del processo produttivo, può arrivare anche a 500 MPa; ancora più interessante è il valore di resistenza specifica ottenuto rapportando resistenza con densità.
- Conducibilità elettrica: l'alluminio puro ha una buona conduttività elettrica, circa la metà rispetto al rame, lo stesso non vale per le sue leghe che perdono tale proprietà a causa degli elementi alliganti.
- Atossicità: è ideale per impegni alimentari in quanto non rilascia sostanze.
- Riciclabilità: l'alluminio può essere riciclato all'infinito, con un buon mantenimento delle sue proprietà, senza richiedere processi troppo energivori.

I punti di forza dell'alluminio ne hanno permesso la diffusione in tutti i settori industriali [7].

#### 1.4 Leghe da fonderia e leghe da deformazione

Le leghe d'alluminio presentano ottime proprietà tecnologiche che ne consentono l'utilizzo in svariati processi industriali. Rispetto ad altri metalli, si caratterizzano per avere una temperatura di fusione piuttosto contenuta (circa 660°C), che le rende adatte a processi di fonderia. Inoltre, la struttura cristallina dell'alluminio, formata da un reticolo cubico a facce centrate, conferisce al materiale un'ottima duttilità; proprietà essenziale per materiali che subiscono processi di deformazione plastica e lavorazione meccanica.

L'alluminio e le sue leghe godono quindi di un'elevata flessibilità tecnologica; per questo motivo, come prima classificazione, possiamo dividerle in due macro categorie:

- Leghe da fonderia
- Leghe da deformazione plastica

I requisiti delle due famiglie sono totalmente diversi e dipendono dal processo di trasformazione e dall'applicazione a cui sono destinate; tali caratteristiche si ottengono con l'opportuna aggiunta di alliganti.

Le prime, sono leghe adatte alla produzione di getti; tramite un unico processo di colata si ottiene la forma del pezzo finale senza operazioni intermedie; le leghe da fonderia godono di un'ottima fluidità e possono essere sottoposte a processi near-net shape, che consentono di ottenere prodotti a geometria complessa con eccellente finitura superficiale senza il bisogno di ulteriori lavorazioni.

Grazie alla bassa temperatura di fusione si utilizzano stampi in acciaio che conferiscono al getto un'eccellente qualità superficiale e alte velocità di raffreddamento, quindi una buona produttività.

I processi di fonderia sono classificati in base alla tipologia di stampo che può essere una forma a perdere o uno stampo permanente. Facendo riferimento agli stampi in acciaio, e quindi permanenti, è possibile distinguere le varie tecniche in funzione della modalità di riempimento dello stampo: colata in conchiglia, colata in bassa

pressione, pressocolata, pressocolata sottovuoto, colata in semi-solido e squeeze casting.

Nonostante i caratterizzanti aspetti positivi, i processi di fonderia hanno una serie di problematiche; sebbene si cerchi di prevedere al meglio le dinamiche di raffreddamento, non è facile controllare il processo di solidificazione. Spesso questa fase porta alla formazione di difetti di vario tipo che compromettono la qualità del getto finale; i principali sono:

- Gas/Air porosity: intrappolamento o sviluppo di gas, si formano cavità nel getto.
- Inclusioni: particelle inglobate nel getto a causa dell'azione erosiva del metallo sullo stampo.
- Shrinkage: ritiro dovuto alla contrazione volumetrica in fase di solidificazione, genera delle cavità.
- Cracks: durante la solidificazione del getto, lo stampo si oppone alla contrazione volumetrica del metallo producendo delle tensioni superficiali che possono generare cricche.
- Filling-related defects: difetti legati al riempimento.
- Metal/Die interaction: a causa dei fenomeni diffusivi, il contatto prolungato tra lega e stampo, può formare composti intermedi. Durante la fase di estrazione del getto, restano incollati allo stampo compromettendo la qualità del prodotto finale.

Tuttavia, attraverso un buon controllo dei parametri di processo, le difettosità possono essere contenute.

Nonostante le proprietà meccaniche delle leghe di alluminio dipendano principalmente dagli elementi alliganti, generalmente, le leghe da fonderia presentano performance inferiori rispetto a quelle da deformazione plastica.

Queste ultime, infatti, dopo essere state colate sotto forma di semi lavorati, subiscono una serie di processi (forgiatura, laminazione, estrusione) che ne modificano la microstruttura e conferiscono alla lega una grana cristallina fine. In accordo con la legge di Hall-Petch, aumentando il numero di grani e bordi grano, si

riduce il movimento delle dislocazioni inducendo un effetto di rafforzamento del materiale. Anche qui ci sono degli svantaggi, i prodotti deformati plasticamente, hanno una struttura orientata verso una direzione preferenziale; questo porta ad avere un'anisotropia microstrutturale e quindi proprietà meccaniche diverse a seconda della direzione considerata.

Un secondo confronto può essere fatto dal punto di vista economico; l'utilizzo di leghe da deformazione è accompagnato da un incremento dei costi, legato alle varie fasi previste dal processo di produzione; al contrario, i processi di fonderia riescono a contenere maggiormente i costi di produzione.

Come anticipato, nel settore dei trasporti c'è una forte spinta verso l'alleggerimento; grazie alle prestazioni superiori in ambito meccanico, le leghe da deformazione plastica sono i materiali più usati per la costruzione di strutture primarie, ovvero quelle parti di fondamentale importanza per la sicurezza dei veicoli. Le leghe ottenute da processi di fonderia, invece, vengono generalmente destinate a strutture secondarie; ciò non preclude la possibilità di utilizzarle anche per componenti strutturali, come le ruote per auto, purché vengano garantiti i requisiti meccanici [8].

### 1.5 Effetto dei principali elementi in lega

L'aggiunta di elementi alliganti risulta fondamentale per ottenere un incremento di prestazioni rispetto all'alluminio puro. Ogni elemento aggiunto in lega determina un diverso effetto nel comportamento complessivo del materiale.

Principali elementi alliganti [9]:

- Silicio: è il principale elemento in tutte le leghe destinate alla fusione e conferisce al metallo un'elevata colabilità. Il silicio abbassa la temperatura di fusione della lega e ne aumenta la fluidità permettendo un migliore riempimento dello stampo. Inoltre, riduce l'entità del coefficiente di espansione termica durante la solidificazione, limitando la formazione di difetti come le porosità da ritiro.

- Rame: ha una buona solubilità nell'alluminio, maggiore rispetto a quella del silicio. Può dar luogo alla precipitazione di fasi intermetalliche, come  $Al_2Cu$ , che incrementano la resistenza della lega fino ad alte temperature. La presenza di rame migliora la colabilità quando il tenore supera il 5% pond., per concentrazioni inferiori al 2% pond. l'effetto è opposto. Penalizza nettamente la resistenza a corrosione, specialmente in condizioni di sollecitazioni applicate.
  
- Magnesio: avendo una bassissima densità, non compromette le caratteristiche di leggerezza delle leghe di alluminio. L'aggiunta di magnesio abbassa ulteriormente la densità della lega e può rafforzarla per soluzione solida. La resistenza a corrosione migliora poiché la presenza del magnesio fa aumentare l'affinità con l'ossigeno formando rapidamente uno strato superficiale di ossido che protegge la lega dall'ambiente esterno. Se aggiunto assieme al silicio, può formare dei composti rafforzanti identificati come  $Mg_2Si$ .
  
- Manganese: come il silicio, anche il manganese ha una bassa solubilità nell'alluminio. Tenori sopra lo 0,5% pond. portano un aumento della resistenza a snervamento e a trazione, mantenendo buone caratteristiche di duttilità; migliora sensibilmente anche la resistenza a fatica e a corrosione. Per leghe destinate a processi di deformazione plastica, il manganese conferisce un elevato rafforzamento del materiale per incrudimento.
  
- Zinco: come il manganese, porta un rafforzamento per incrudimento post deformazione plastica. Solitamente viene aggiunto assieme al magnesio formando le leghe Al-Zn-Mg, ovvero le più prestazionali tra le leghe di alluminio. L'effetto di zinco e magnesio è quello di

aumentare resistenza e durezza della lega, ma ne peggiora il comportamento a corrosione.

Quelli sopra citati, sono i principali elementi che possiamo trovare all'interno delle leghe d'alluminio. Tuttavia, in piccole quantità, possiamo trovare anche altri elementi, alcuni come impurità e altri che hanno lo scopo di affinare la grana cristallina o modificare la morfologia dei composti intermetallici.

Elementi alliganti secondari:

- Stronzio: ha una funzione di modifica strutturale nei confronti del silicio eutettico, lo stronzio influenza l'accrescimento del silicio eutettico da una morfologia aciculare ad una fibrosa, rendendo la lega più duttile e meno fragile; porta dei benefici anche nei getti, riducendo le porosità da ritiro. Lo stesso vale per sodio, calcio e antimonio, i quali hanno una funzione modificante del silicio eutettico [10].
- Piombo e bismuto: migliorano la lavorabilità alle macchine utensili.
- Titanio: è usato come affinante nelle leghe da fonderia, il suo effetto può essere amplificato dall'aggiunta di boro o carbonio che portano alla formazione di boruro di titanio o carburo di titanio che risultano essere ottimi siti di nucleazione per l'alluminio.
- Ferro: è la principale impurità contenuta nelle leghe d'alluminio, in particolare secondario; riduce la dimensione del grano nelle leghe da deformazione plastica e viene aggiunto nelle leghe alluminio-rame-nickel per aumentare la resistenza a caldo. Nelle leghe da fonderia a volte viene aggiunto per ridurre l'aggressività dell'alluminio nei confronti dello stampo in acciaio, evitando fenomeni di incollaggio. A causa della bassa solubilità nell'alluminio tende a precipitare sotto forma di composti intermetallici, spesso deleteri per le proprietà meccaniche.

- Molibdeno: è un elemento oggetto di studio di cui non si conosce perfettamente il comportamento. Alcuni articoli, come quello di Morri e Ceschini [11], mostrano come il molibdeno influenzi i meccanismi di formazione degli intermetallici ricchi in ferro. Nelle leghe da fonderia contenenti Si-Fe-Mn, favorisce la formazione di composti ricchi in ferro a morfologia compatta.

### 1.5 Nomenclatura delle leghe d'alluminio da fonderia

Come sopra indicato, le leghe dall'alluminio si dividono principalmente in due categorie:

- Leghe da fonderia: leghe che presentano elevata colabilità, particolarmente adatte alla produzione di getti.
- Leghe da deformazione plastica: rappresentano la tipologia più importante tra le leghe d'alluminio, sia in termini di applicazioni che di quantità prodotte.

A livello europeo si è giunti ad un'unica normativa per la classificazione delle leghe d'alluminio in funzione degli elementi alliganti.

Vediamo in seguito la designazione delle leghe da fonderia:

- EN = normativa europea;
- A = alluminio;
- B = lega in lingotti, C = getto, M = lega madre;
- Cinque numeri che identificano la famiglia specifica;

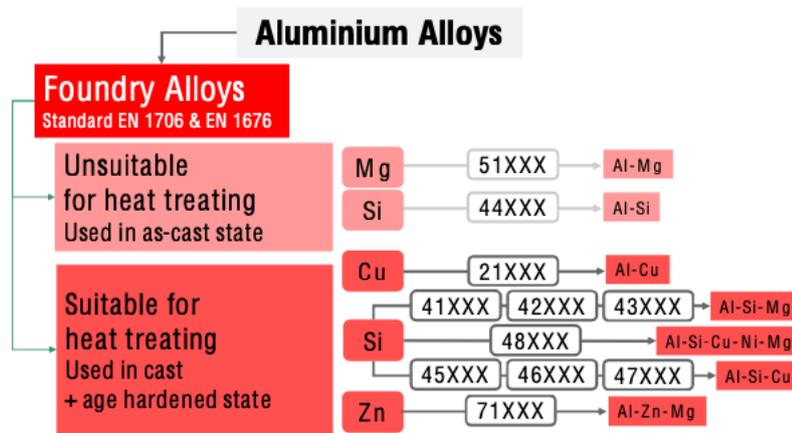


Figura 1.7: Sistema di designazione di leghe di alluminio da fonderia; EN 1706 & EN 1676.

La prima cifra indica il gruppo di appartenenza indentificandolo in base all'elemento più abbondante dopo l'alluminio. Si identifichiamo due sottogruppi: il primo accorpa le leghe Al + Cu/Zn/Mg, il secondo include le leghe Al-Si; sarà la seconda cifra a specificare il sottogruppo di appartenenza della lega. Le due cifre che seguono completano le indicazioni riguardo gli altri elementi in lega, la lettera indica il processo di fonderia usato.

Non tutte sono trattabili termicamente, tale distinzione è evidenziata in Figura 1.7 in funzione degli elementi in lega.

## CAPITOLO 2: Microstruttura delle leghe da fonderia

### 2.1 Leghe Al-Si

Le leghe Al-Si sono la famiglia più importante e utilizzata tra le leghe da fonderia. Come anticipato, il silicio conferisce ottime caratteristiche di colabilità alla lega, aumentandone la fluidità e riducendone il coefficiente di dilatazione termica; grazie alla bassa densità ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ), apporta anche un leggero effetto di alleggerimento. Oltre agli aspetti tecnologici, è interessante osservare le caratteristiche microstrutturali del sistema alluminio-silicio.

Durante la solidificazione, alluminio e silicio non formano composti intermetallici e quest'ultimo precipita sotto forma di cristalli puri.

Le proprietà meccaniche sono molto influenzate dalla distribuzione e dalla forma delle particelle, oltre che dalla concentrazione di silicio in lega; quando sono sparse, piccole, e tondeggianti, si riscontra un miglioramento in duttilità e resistenza, quando si presentano con morfologia spigolosa e faccettata, le prestazioni della lega sono inferiori.

Le particelle di silicio si caratterizzano per l'elevata durezza che conferisce alla lega maggior resistenza ad usura e ne aumenta le proprietà meccaniche.

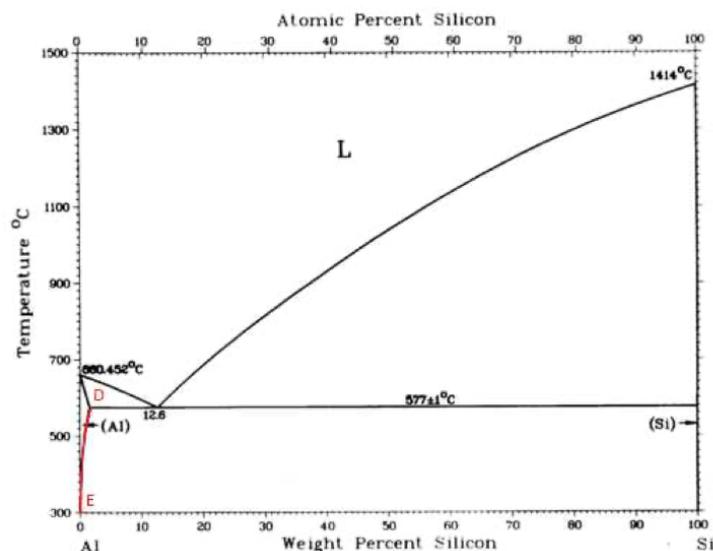


Figura 2.1: Diagramma di stato Al-Si.

Dal diagramma di fase in Figura 2.1 notiamo come la solubilità del silicio nell'alluminio sia strettamente legata alla temperatura, passando da 1,65% pond. a 577°C, ad un valore quasi nullo sotto i 300°C.

Silicio e alluminio formano una soluzione solida di Si in  $\alpha$ -Al o di Al in  $\beta$ -Si, e presentano un eutettico quando il contenuto di silicio è del 12,7% pond.

La microstruttura delle leghe da fonderia dipende dal contenuto di silicio; le leghe ipoeutettiche, con tenore massimo del 12,7%, presentano dendriti di fase  $\alpha$ -Al primaria contornata dall'eutettico Al-Si. L'eutettico presenta una struttura mista, costituita da alluminio e lamelle di silicio; tale morfologia, deleteria per la duttilità della lega, è spesso modificata tramite l'aggiunta di stronzio o sodio. Questi due elementi producono una sferoidizzazione del silicio eutettico, conferendogli una struttura più arrotondata e meno spigolosa.

Le leghe ipereutettiche, con contenuto di silicio dal 12,7% al 20% pond., vedranno la formazione di cristalli di silicio primario contornati dall'eutettico alluminio silicio. Si caratterizzano per avere un'elevata resistenza ad usura e un buon comportamento a caldo, vengono usate nel campo automobilistico per produrre pistoni, cilindri e altre parti del blocco motore [12].

## 2.1 Solidificazione

La solidificazione è il fenomeno fisico in cui avviene il passaggio di stato da liquido a solido, che nel caso dell'alluminio puro avviene a 660,37° C. La microstruttura del solido è fortemente influenzata da tutti gli eventi che concorrono durante il raffreddamento e le caratteristiche finali dipendono dagli elementi presenti in lega, dalla velocità di raffreddamento e dalle condizioni generali del metallo fuso.

Nonostante la solidificazione sia descritta molto bene a livello teorico, è difficile prevedere l'andamento con esattezza; la perdita di temperatura del metallo dovrebbe essere infinitamente lenta, tale da indurre un raffreddamento vicino all'equilibrio e permettere a tutto il materiale di trovarsi nelle medesime condizioni. Non è possibile riprodurre una situazione del genere, quindi ci aspettiamo che le condizioni reali si avvicinino a quelle teoriche, senza eguagliarle.

Il passaggio di stato da solido a liquido è una trasformazione spontanea che comporta una diminuzione dell'energia libera e avviene attraverso due fasi: nucleazione e accrescimento.

Durante il raffreddamento, nell'intorno della temperatura di liquidus, la nucleazione ha inizio; come si può vedere in Figura 2.2, quando degli atomi si trovano in una disposizione simile a quella nel solido, si genera un nucleo che può crescere.

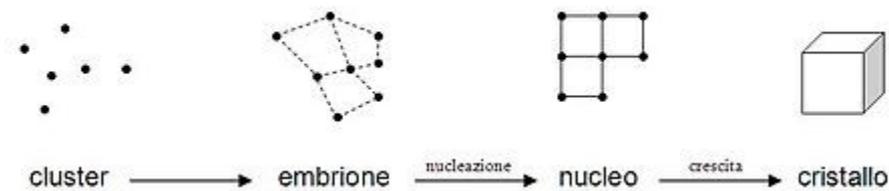


Figura 2.2: Rappresentazione della dinamica di cristallizzazione; da un cluster di atomi ad un reticolo cristallino.

La condizione necessaria e sufficiente per l'accrescimento del nucleo è che l'agglomerato di atomi raggiunga una dimensione minima, quantificabile in termini di raggio critico. Se la massa di atomi non raggiunge tale volume, sarà destinata a disaggregarsi sotto la spinta termodinamica. Il soggetto promotore di nucleazione e accrescimento è il sottoraffreddamento che permette di dissipare il calore latente di solidificazione.

Si parla di nucleazione omogenea quando la solidificazione inizia in un punto del liquido, per poi propagarsi in tutto il materiale; in questo caso il sottoraffreddamento dev'essere molto spinto, ed è una situazione che si verifica raramente. È decisamente più probabile che le superfici, le particelle, e le inclusioni fungano da siti di nucleazione innescando la trasformazione con minor sottoraffreddamento; in questo caso si parla di nucleazione eterogenea.

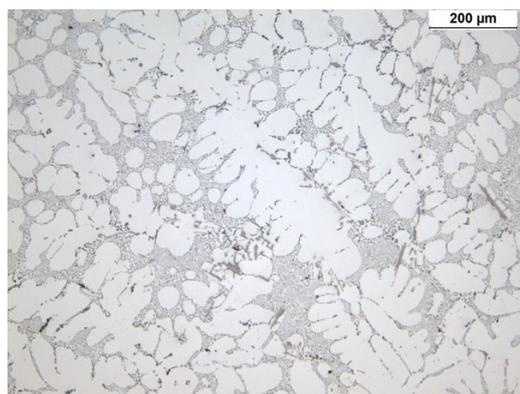
Nel momento in cui i nuclei sono formati e sono stabili, iniziano a crescere; la velocità di accrescimento è legata alla dispersione termica, alla massa del fluido e alla diffusione atomica. L'interfaccia liquido solido avanza e la direzione di crescita è verso il liquido più freddo spinta dal bisogno di cedere calore latente di solidificazione emesso durante il cambiamento di fase.

L'accrescimento può essere di tipo planare oppure dendritico a seconda che il calore sia ceduto al solido o al liquido. Se il liquido ha un gradiente di temperatura crescente, ogni tentativo di crescita sarà bloccato dalla zona a temperatura più alta, e l'interfaccia crescerà piatta cedendo calore al solido. Se invece la fase liquida è sottoraffreddata, le protuberanze che si formano incontrano una zona a più bassa temperatura e ci sarà la formazione di dendriti che cresceranno sviluppando braccia primarie e secondarie, nel tentativo di raggiungere il liquido a temperatura più bassa. Il fenomeno è pressoché lo stesso sia nel caso di alluminio puro sia nel caso di leghe.

La solidificazione in uno stampo procede generalmente dall'esterno verso l'interno; il primo metallo che entra a contatto con la parete dello stampo cristallizza istantaneamente, formando una sottile zona equiassica. Dopo un primo rapido raffreddamento, lo strato che si è formato riduce lo scambio termico e stabilizza uno sviluppo dei grani colonnare.

Non è da escludere la possibilità che nascano nuovi nuclei su composti o impurezze in grado di nucleare con minor sottoraffreddamento.

Durante la solidificazione vedremo la comparsa di braccia primarie e secondarie di alluminio; indichiamo con SDAS la spaziatura tra le braccia secondarie dendritiche (acronimo di secondary dendrite arm spacing), è un parametro fondamentale per caratterizzare la microstruttura della lega.



*Figura 2.3: Micrografia di una lega AlSi7Mg0,3; si possono notare braccia primarie e secondarie di alluminio, e la distanza tra di esse (SDAS).*

Maggiore è la spaziatura tra le braccia secondarie e minore è la velocità di raffreddamento, sono due parametri strettamente correlati e l'equazione che li lega è la seguente:

$$SDAS = k \cdot t^n \quad (2.1)$$

dove  $n$  e  $k$  sono coefficienti che dipendono dalla composizione del metallo e  $t$  è il tempo di solidificazione [13].

Il valore di SDAS viene acquisito misurando la distanza dei bracci secondari lungo un certo numero di steli primari, situati vicino al piano di sezione.

Le proprietà meccaniche come la resistenza a trazione, la duttilità e l'allungamento a rottura dipendono fortemente dal valore di SDAS; in particolare, all'aumentare della velocità di raffreddamento otteniamo performance più elevate, anche per ragioni legate alla dimensione del grano. Bassi valori di SDAS riducono il tempo necessario per eventuali trattamenti di omogeneizzazione, essendo la diffusione atomica avvantaggiata dalla spaziatura dendritica.

Un grano può essere costituito da una o più dendriti, ma hanno tutte lo stesso orientamento cristallografico poiché provengono dallo stesso sito di nucleazione. Un bordo grano si forma dalla collisione tra due dendriti di diversa orientazione.

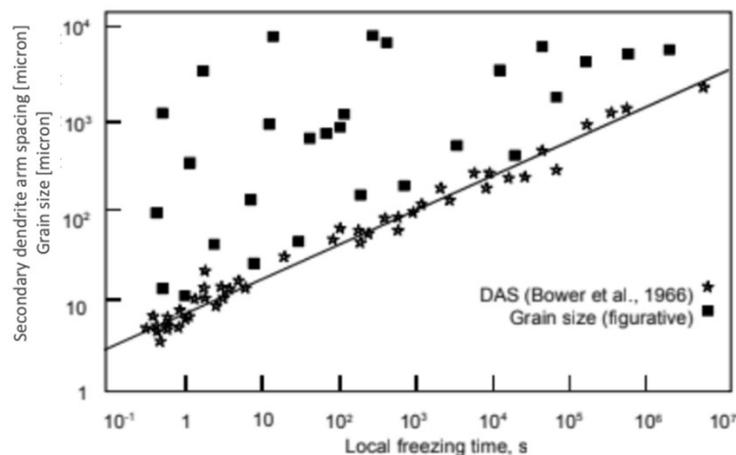


Figura 2.4: Relazione tra SDAS e numero di grani in funzione del tempo di solidificazione, analisi condotta su una lega AlCu4,5 [13].

Sebbene dalla Figura 2.4 si veda l'affinazione aumentare con la velocità di raffreddamento, non è questo l'unico parametro che controlla la sua dimensione

[14]. Altri fattori, come la nucleazione omogenea sulle pareti dello stampo oppure la nucleazione eterogenea promossa da nuclei esterni, controllano la dimensione del grano. Spesso l'affinazione è stimolata da inoculanti ovvero particelle di vario tipo che fungono da siti di nucleazione, alcuni esempi sono le particelle TiB e TiC.

Un altro modo di affinare la grana è causarne la frammentazione agitando il metallo che sta solidificando tramite azione meccanica o elettromagnetica, in alternativa si può fare colando a bassa temperatura.

Una grana fine permette di limitare gli effetti deleteri di porosità e intermetallici poiché risulteranno più finemente dispersi.

Le strutture eutettiche si distinguono per la formazione di due o più fasi dal liquido e per avere morfologie variegata. Il silicio eutettico, come anticipato, precipita sotto forma di lamelle, strutture spigolose che riducono le proprietà meccaniche; in compenso i cristalli di silicio conferiscono durezza alla lega e maggior resistenza ad usura.

## 2.2 Precipitazione di intermetallici di ferro

Nelle leghe commerciali di alluminio, in particolare in quelle secondarie, il ferro è sempre presente come impurezza derivante dal processo produttivo. Si caratterizza per essere difficilmente rimovibile e l'elevata solubilità nell'alluminio liquido rende i processi di scorifica e rifusione inutili. Viene considerato un'impurità in quanto risulta dannoso per le proprietà meccaniche del materiale, in particolare in termini di duttilità e resistenza a corrosione.

Durante il raffreddamento della lega la solubilità cala drasticamente fino ad uno 0,05% pond., il ferro viene progressivamente espulso dal metallo che solidifica e forma composti di varie tipologie.

Le tipiche leghe da fonderia contenenti silicio vedranno la formazione di fasi intermetalliche come  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> e  $\alpha'$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si di struttura cubica ed esagonale rispettivamente, e fasi  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi con morfologia lamellare. In presenza di magnesio, il ferro può formare la fase  $\pi$ -Al<sub>8</sub>FeMg<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>, mentre in leghe contenenti manganese formerà la fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> dalla morfologia a stella o a scrittura cinese.

In condizioni di solidificazione di equilibrio sarà favorita la comparsa della fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$ , la fase  $\alpha$ - $\text{Al}_{15}\text{Fe}_3\text{Si}_2$  metastabile cristallizza a elevate velocità di raffreddamento.

Le lamelle di fase  $\beta$  possono nucleare su aghetti formati precedentemente, creando un network interconnesso. La comparsa di  $\beta$  avviene tramite nucleazione eterogenea e può innescarsi in più punti; le particelle d'ossido di alluminio, la superficie del pezzo, sono tutti potenziali siti di nucleazione.

È fondamentale porre attenzione al momento in cui tutti questi precipitati si formano poiché le loro caratteristiche finali sono strettamente legate al tempo che hanno a disposizione per crescere. Gli intermetallici che precipitano prima dell'alluminio sono liberi di svilupparsi senza ostacoli e possono raggiungere strutture più grossolane e deleterie per le prestazioni del materiale; spesso l'interazione tra dendriti di alluminio e fasi  $\beta$  porta alla curvatura o frammentazione di tali strutture aghiformi [16].

I composti che si formano in corrispondenza dell'eutettico Al-Si, invece, sono limitati dalla presenza delle dendriti di alluminio e risultano più piccoli e finemente dispersi.

In un primo momento le lamelle di ferro  $\beta$  si sviluppano rapidamente nelle direzioni di libero accrescimento tra i canali interdendritici, fino ad incontrare un ostacolo che blocca il loro avanzamento; a questo punto tendono a ramificarsi cercando altre direzioni di crescita, il risultato è una complessa rete interconnessa. L'ingrossamento delle lamelle avviene molto più lentamente rispetto alla crescita nell'altra direzione e tutti questi aspetti sono controllati dalla composizione chimica e dal tempo di solidificazione.

I composti intermetallici del ferro dispersi nella lega sono facilmente identificabili per la loro morfologia, si vedono in seguito alcune micrografie eseguite al microscopio elettronico. Quello che si nota, è la tendenza delle fasi  $\alpha$  ad assumere una morfologia a scrittura cinese oppure a blocchi compatti. La fase  $\pi$  si presenta spesso con morfologia a scrittura cinese, ma non è l'unica geometria che può assumere e si è visto che tende a precipitare sulla fase  $\beta$ . Quest'ultima, come si vede in Fig. 2.5, si caratterizza per la forma aciculare che a volte può essere più grossolana in funzione dell'orientazione della sezione metallografica.

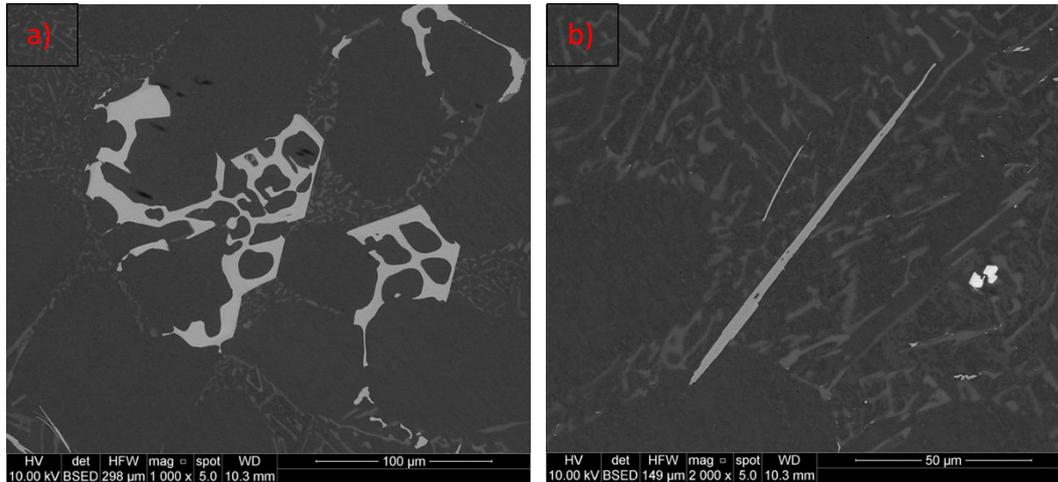


Figura 2.5: a) Fase  $\alpha$ - $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ ; b) fase  $\beta$  -  $Al_5FeSi$ . Le immagini sono state acquisite a microscopio elettronico in una lega  $AlSi7Mg0,3$  colata in gravità.

Dalla morfologia lamellare della fase  $\beta$  si può dedurre che essa risulti la più impattante in termini di colabilità e di proprietà meccaniche; la struttura lamellare ostacola il flusso di metallo durante la solidificazione portando alla formazione di porosità, dal punto di vista meccanico questi composti sono punti di concentrazione delle tensioni; strutture più compatte e morbide, come  $\alpha$  e  $\alpha'$ , presentano meno problemi.

Come detto in precedenza, la dimensione di questi composti dipende da vari fattori:

- All'aumentare del tenore di Fe e Mn in lega la formazione di precipitati intermetallici è favorita.
- Una lenta solidificazione promuove l'accrescimento e nei casi peggiori si possono arrivare diversi millimetri di lunghezza; nelle usuali condizioni di fonderia, con un raffreddamento medio e senza un eccessivo tenore di ferro, si raggiungono dimensioni massime di 500 micron.

Come si può osservare in Fig. 2.6, velocità di raffreddamento e concentrazione chimica influiscono più di ogni altra cosa sulla dimensione delle fasi  $\beta$ -  $Al_5FeSi$ .

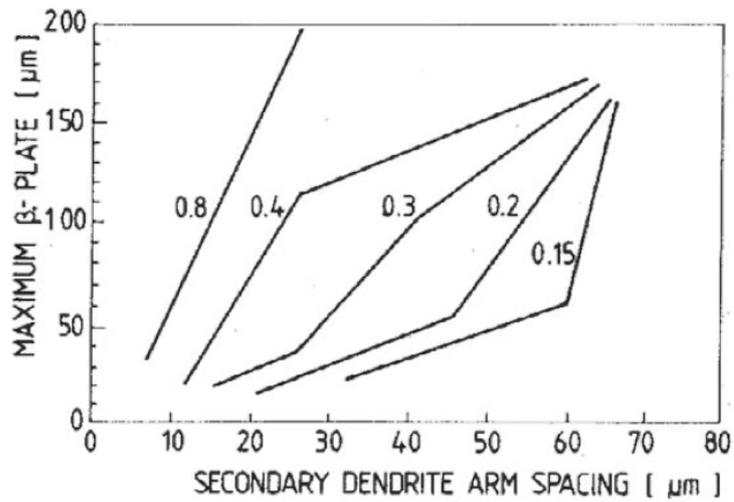


Figura 2.6: Andamento della lunghezza della fase  $\beta$  in funzione dello SDAS; studio condotto su una lega AlSi7Mg0,3 con diversi tenori di ferro [15].

Studi approfonditi sulla morfologia hanno messo in luce la complessa struttura di questi intermetallici; dalle ricostruzioni (Figura 2.7) possiamo notare che, a differenza di quello che appare dalle sezioni metallografiche, non sono singole particelle ma complessi network interconnessi.

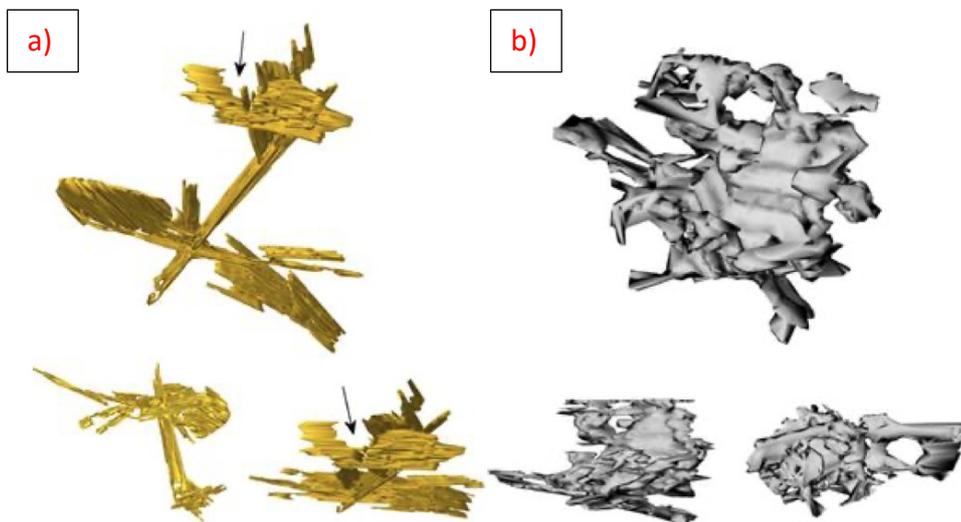


Figura 2.7: a) Ricostruzione 3D di un gruppo di lamelle  $\beta$ -Al<sub>3</sub>FeSi vista nelle tre orientazioni, le frecce indicano lo spazio occupato dalle dendriti di alluminio. b) Ricostruzione della fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> nucleata su una particella poliedrica posta al centro dell'agglomerato.

Osservando la fase beta si deduce che si è formata prima delle dendriti di alluminio poiché presenta delle deformazioni ben visibili causate dalle braccia dendritiche e delle interruzioni dei piani di crescita. Come anticipato, la nucleazione può avere origine da pellicole d'ossido, impurezze o particelle di altro tipo.

La fase  $\alpha$  può essere di due morfologie, blocchi poliedrici quando la fase è primaria e si forma prima dell'alluminio, ha modo di accrescere liberamente mantenendo delle geometrie esagonali; a scrittura cinese quando l'accrescimento è ostacolato dalle dendriti, osserviamo l'intermetallico diramarsi a causa degli ostacoli incontrati. In situazioni a cavallo della formazione di dendriti di alluminio si possono ottenere strutture miste [17].

### 2.3 Metodi di neutralizzazione degli intermetallici ferrosi

Come visto precedentemente il ferro forma numerosi intermetallici deleteri per la qualità del prodotto finale, per questo motivo è oggetto di studio in numerose ricerche scientifiche volte a studiarne la natura e la possibilità di modificarne la morfologia.

Tra i vari intermetallici ferrosi che si possono trovare nelle leghe da fonderia, la fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$  risulta essere la più dannosa in termini di proprietà meccaniche e colabilità.

La morfologia aghiforme, che può sfociare in una complessa rete di lamelle interconnesse, induce un effetto di concentrazione delle tensioni e l'impatto negativo è direttamente proporzionale alle sue dimensioni.

L'aumento della concentrazione di ferro facilita la precipitazione di tali intermetallici e promuove il loro accrescimento, nei casi più estremi può indurre la formazione di fasi primarie già nel bagno liquido che a causa della loro densità decantano nel fondo alterando la composizione chimica e danneggiando il forno fusorio.

Anche la fluidità della lega può essere compromessa; tanto più bassa è la temperatura di colata e tanto maggiore sarà il rischio di precipitazione di fasi primarie che tendono ad ostacolare il flusso del metallo liquido. In particolare, durante la solidificazione, il ritiro volumetrico non viene compensato da nuovo

metallo poiché i canali interdendritici risultano ostruiti dalla presenza di fase  $\beta$ , con conseguente formazione di porosità.

### 2.3.1 Effetto del Silicio

Variando il contenuto di silicio non cambiano solamente la colabilità della lega e le sue proprietà meccaniche, ma cambiano le condizioni termodinamiche di formazione degli intermetallici. La Figura 2.8 rappresenta una parte del diagramma di fase Al-Si-Fe, in cui sono evidenziati i percorsi di solidificazione di una lega Al-Si-0,8Fe al variare del tenore di silicio (5,7 e 9% wt) [18].

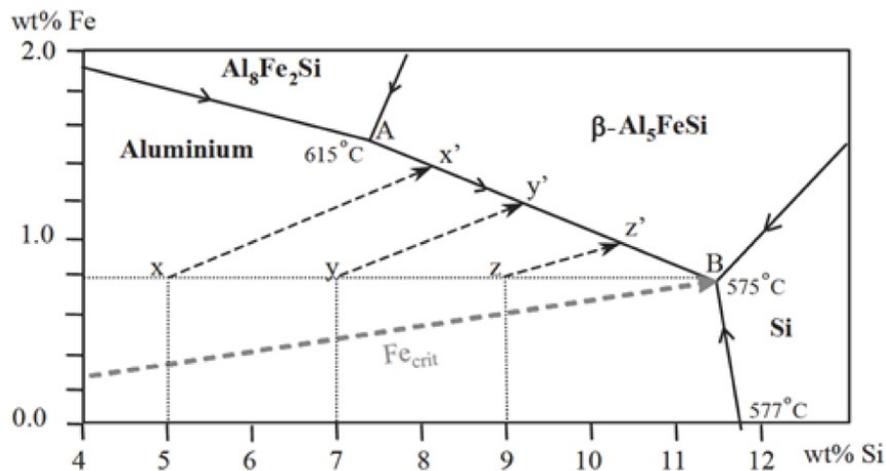


Figura 2.8: Proiezione della superficie di liquidus in un sistema Al-Fe-Si. Il grafico mostra la solidificazione dell'Al primario per leghe con 0,8%Fe a diversi contenuti di Si. I punti di incrocio del segmento AB indicano l'inizio della formazione delle lamelle  $\beta$ , prima dell'eutettico B.

Il segmento AB delimita le regioni di esistenza delle fasi Al e  $\beta$ -ferro, possiamo notare come l'aumento del tenore di silicio influisca sul tempo di formazione della fase beta proeutettica. Si osserva quindi che, a parità di concentrazione di ferro, la temperatura di formazione degli intermetallici diminuisce con l'aumentare del tenore di silicio, con conseguente riduzione in termini di dimensione; l'incremento del contenuto di silicio ha anche una funzione omogenizzante, disperdendo uniformemente gli intermetallici nelle zone interdendritiche. Tali cambiamenti microstrutturali si riflettono in un aumento generale delle proprietà meccaniche.

### 2.3.2 Effetto del Manganese

Tra i vari elementi usati per neutralizzare il ferro mediante alligazione troviamo il manganese. Nelle leghe d'alluminio, ferro e manganese formano una fase identificata come  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  che riscontriamo in diverse morfologie, a forma poliedrica oppure con struttura a stella. La distribuzione morfologica è strettamente legata al rapporto Mn:Fe, dal tempo di solidificazione e dalla temperatura del bagno. In situazioni di lente velocità di raffreddamento ed elevati rapporti Mn:Fe la fase  $\alpha$  precipiterà già nel bagno liquido con forma poligonale.

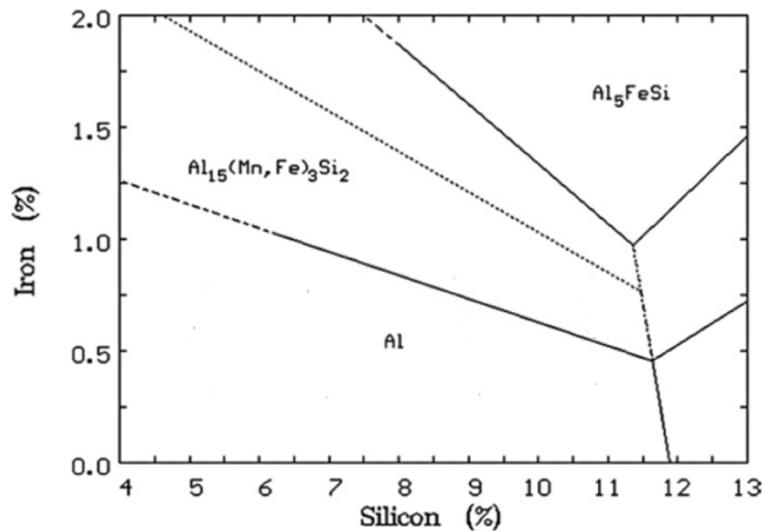


Figura 2.9: Diagramma di fase Al-Fe-Si con 0,4% di Mn. Si vede la comparsa di una regione favorevole alla formazione di  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ .

Sebbene l'aggiunta di manganese incrementi il quantitativo di intermetallici, promuove la formazione della fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  proeutettica con morfologia non lamellare; i benefici diretti sono un aumento della duttilità e un miglioramento della qualità dei getti. Sopprimendo il numero di intermetallici di tipo  $\beta$  si ha un aumento nella fluidità della lega con una riduzione nella quantità di difetti, come la porosità. La morfologia stessa della fase alfa facilita lo scorrimento del metallo attraverso le ramificazioni solide, alimentando tutte le regioni del getto e riducendo la porosità finale.

L'effetto sinergico di tutti questi aspetti induce un aumento delle proprietà meccaniche e una migliore lavorabilità del materiale [19].

### 2.3.3 Effetto del Cromo

Anche il cromo, come il manganese, risulta molto efficace nel neutralizzare la fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi con forma aciculare in favore della fase  $\alpha$ -Al<sub>13</sub>(Fe,Cr)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> che presenta una morfologia a scrittura cinese. Lo stesso non vale per l'affinazione, infatti, all'aggiunta di cromo, non si vedono variazioni dimensionali dei precipitati ricchi in ferro.

È molto facile che quando questi elementi sono presenti assieme, si formi la fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn,Cr)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> con struttura poliedrica; possiamo notare come Fe, Mn, e Cr siano elementi sostituzionali tra loro.

La morfologia delle fasi risulta sicuramente migliore, tuttavia anche il cromo favorisce la precipitazione di fase primaria (sludge) che aumenta la viscosità della lega. Si può prevedere l'attitudine della lega a formare fasi primarie tramite un fattore, che è stato definito per via empirica come:

$$\text{Sludge Factor} = (1x\%Fe)+(2x\%Mn)+(3x\%Cr) \quad (2.2)$$

Osservando la formula notiamo come il cromo abbia il maggior peso sulla precipitazione di fasi primarie; tuttavia, il manganese ha un impatto maggiore essendo mediamente più presente [20].

### 2.3.4 Effetto dello Stronzio e altri elementi

Gli studi di Timelli e Fiorese [21] hanno messo in evidenza l'effetto dello stronzio sui precipitati ricchi in ferro, in particolar modo sulla fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. Questo elemento risulta efficace già in piccole quantità, qualche centinaio di ppm (parti per milione); il meccanismo con cui opera non è ben chiaro, ma è evidente come riesca a ridurre le dimensioni della fase lamellare. Tra le varie ipotesi, si ritiene che lo stronzio abbia un effetto di frammentazione e decomposizione delle lamelle;

inoltre, abbassando la temperatura dell'eutettico Al-Si, riduce sensibilmente il tempo a disposizione per la formazione dei composti fase  $\beta$  [21].

Come si può osservare in Fig. 2.10, spesso accade di trovare particelle di  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  in corrispondenza della fase  $\beta$ ; è possibile che tali precipitati fungano da siti di nucleazione per le lamelle e che ne favoriscano la nucleazione a discapito dell'accrescimento.

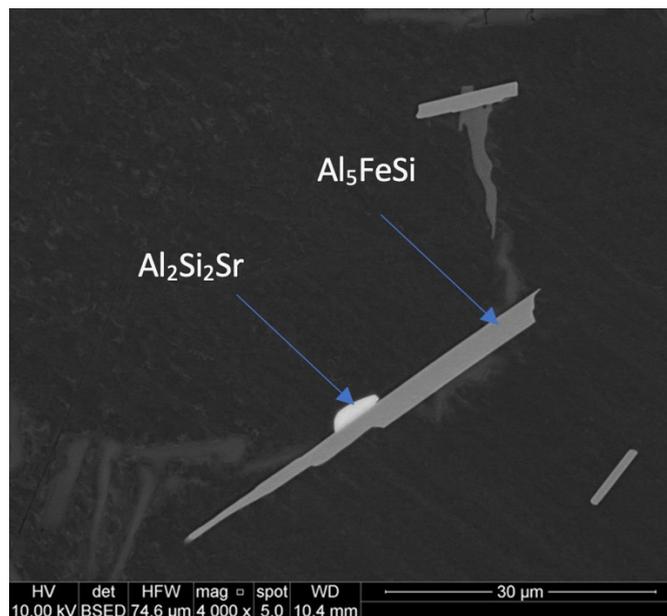


Figura 2.10: Lamella di fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$  adiacente ad una particella di  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ , probabilmente nucleata proprio su di essa. Immagine di una lega  $\text{AlSi7Mg0,3}$  acquisita a microscopio elettronico.

## CAPITOLO 3: Procedura sperimentale

### 3.1 Lega studiata

L'obiettivo dell'analisi è quello di studiare la possibile applicazione di leghe secondarie di alluminio nella produzione di ruote per auto colate in bassa pressione; il progetto è stato svolto in collaborazione con l'azienda Fondmetal, fonderia di alluminio e produttrice di ruote in lega destinate al settore automotive.

Gli studi sono stati condotti sulla lega EN AB 42000, una lega d'alluminio di tipo secondario prodotta in laboratorio partendo dalla lega 42100, fornitaci dall'azienda Raffmetal, appartenente al Gruppo Silmar.

Non essendo stato possibile reperire la EN AB 42000 con la composizione chimica desiderata, la lega è stata ottenuta introducendo elementi in quantità calibrate in funzione della composizione target. Attraverso l'aggiunta di leghe madri quali AlFe25, AlMn25, AlCr10 si è ottenuta la composizione chimica indicata in Tabella 3.1.

Lega	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
Fornita	6,943	0,143	0,016	0,239	0,004	0,114	0,193	0,0014	Bil.	8,9	0,2
Prodotta	7,02	0,428	0,251	0,236	0,034	0,117	0,003	0,0014	Bil.	1,7	1,0

Tabella 3.1: Composizione chimica delle leghe 42100 Raffmetal e 42000 prodotta in laboratorio alligando la 42100.

Lo scopo delle aggiunte è stato dettato da più di fattori:

- Avere un tenore di ferro paragonabile ai livelli presenti nelle classiche leghe secondarie, e porsi in una situazione critica per le proprietà meccaniche.
- Mantenere un rapporto Fe/Mn circa uguale a 1,6, sapendo che in questa condizione favoriamo la precipitazione di fase  $\alpha$ -Fe piuttosto che  $\beta$ -Fe.
- Avere un tenore di silicio compreso tra 6,9 - 7,3 % in peso.

- Simulare le condizioni di processo usate in Fondmetal.
- Avere un tenore di magnesio che non superi lo 0,25 % pond. poiché favorirebbe la comparsa di fase  $\pi$ , e successiva trasformazione in fase  $\beta$  durante il trattamento termico subito dalle ruote per auto [21].

La normativa stessa, per ogni famiglia di lega, non prevede un valore preciso di composizione chimica (Tab. 3.2), ma un intervallo di valori all'interno del quale devono essere presenti gli elementi; questa flessibilità è legata all'esigenza di unificare la designazione e, allo stesso tempo lasciare ai produttori una certa libertà.

Lega	Elementi	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
Lega EN AB 42000	Min	6,5	-	-	-	0,25	-	-	-	-	0,05
AlSi7Mg	Max	7,5	0,45	0,15	0,35	0,65	0,15	0,15	0,15	0,05	0,2

Tabella 3.2: Composizione chimica di una lega EN AB 42000 da normativa EN 1706 & EN 1676.

La microstruttura di una lega è influenzata sia dalla velocità di raffreddamento, ma anche dagli elementi presenti al suo interno; per definire al meglio i parametri operativi di processo è stata quindi usata la lega EN AB 42100, attualmente impiegata da Fondmetal per produrre le ruote per auto; in Tabella 3.3 è indicata la composizione chimica.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	B	Sr	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42100	6,999	0,101	0,004	0,332	0,001	0,13	0,0007	0,0331	Bil.	25,3	0,1

Tabella 3.3: Composizione chimica reale in peso percentuale della lega 42100 Fondmetal.

Osservando una tipica ruota automobilistica possiamo identificare tre differenti zone che, durante la solidificazione, sono soggette a velocità di raffreddamento diverse. Il mozzo, essendo la zona più massiva, è la parte che solidifica per ultima, mentre il canale, avendo un'ampia superficie di scambio termico e uno spessore relativamente sottile, solidificherà rapidamente; la zona delle razze avrà una velocità di raffreddamento intermedia tra le due.



*Figura 3.1: Ruota per auto; si possono vedere il mozzo centrale, il canale esterno, e le razze.*

Lo studio si focalizza sulla zona del mozzo e del canale; sono state condotte le seguenti analisi:

- Misurazione dei rami secondari dendritici (SDAS): verificare che le velocità di raffreddamento rispecchino le condizioni di processo in Fondmetal, ovvero che SDAS di mozzo e canale sia rispettivamente di 60  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ ; condizione necessaria per la riproducibilità dei risultati in azienda.
- Composti ricchi in ferro: osservazione dei composti tramite microscopio ottico e microscopio elettronico, quantificazione e caratterizzazione in base alla tipologia, elaborazione dei dati con Excel e Minitab.
- Grana cristallina: osservazione della grana cristallina e quantificazione della sua dimensione in funzione dell'aggiunta di elementi in lega.
- Durezza: misurazione dell'influenza degli elementi alliganti sulle proprietà meccaniche della lega; i campioni sono stati sottoposti a prove di durezza Brinell.

### 3.2 Materiali e metodi

La sperimentazione è iniziata con la produzione della lega base usata per tutte le campagne di colata, ed è stata prodotta tramite un forno fusorio a resistenze, con

crogiolo in refrattario, dalla capacità di 9 kg. Sono stati ricavati dei lingotti di piccole dimensioni, circa 1 kg, più idonei all'utilizzo in laboratorio.

Durante le singole campagne è stato usato un forno fusorio a muffola, con crogiolo in refrattario di capacità pari a 2 kg.

Ogni campagna di colata prevede le seguenti fasi:

- Fusione: i lingotti vengono depositi nel crogiolo e messi in forno, in un tempo di 2,5 ore il forno fusorio raggiunge i 750°C per poi essere portato a 695°C, ovvero la temperatura di colata.
- Introduzione elementi: dopo essere state riscaldate vengono introdotte le aggiunte seguite da un forte mescolamento; il bagno è a 750°C per facilitare la solubilizzazione degli elementi, generalmente avviene 30 minuti prima della colata, ma nel caso di materiali alto fondenti l'aggiunta viene fatta anche 1 ora prima. Il mescolamento è fatto con una bacchetta di acciaio rivestita da nitruro di boro.
- Controllo della composizione chimica.
- Colata: produzione di due getti rappresentativi di mozzo e canale che solidificano a diverse velocità.

La quantità di elementi alliganti è stata calcolata usando un foglio di calcolo e le madri leghe sono state pesate con una bilancia digitale, di precisione  $\pm 1$  mg.

Tutte queste fasi sono state accompagnate da un costante monitoraggio degli elementi in lega, a intervalli regolari sono state fatte analisi chimiche con lo spettrometro di massa per verificare l'efficacia delle aggiunte.

Durante le colate in gravità sono state usate tre differenti tipologie di stampo, uno in materiale ceramico e due in acciaio. Una solidificazione lenta può essere ottenuta sia preriscaldando uno stampo, sia quando il getto è molto voluminoso; nonostante l'analisi sia focalizzata su due velocità di raffreddamento, usando 3 stampi è stato

cercato il miglior compromesso tra temperatura di preriscaldamento e consumo di materiale.

Stampo ceramico, chiamato "Stampo 1" è indicato in Figura 3.2.

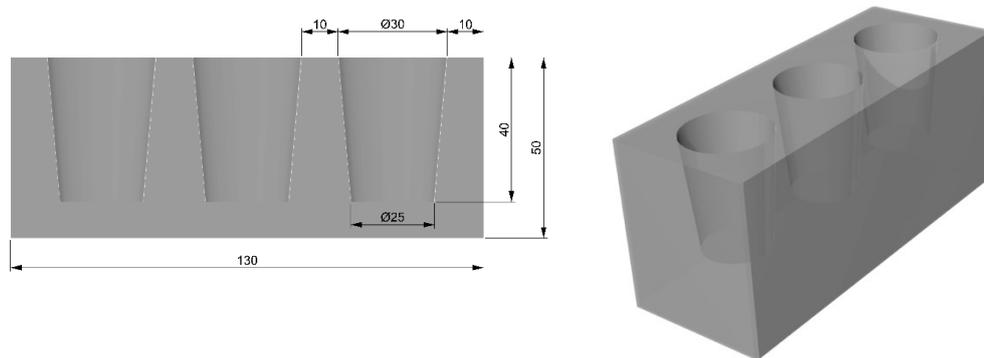


Figura 3.2: Rappresentazione dello stampo in materiale ceramico, le misure sono espresse in mm.

Stampo in acciaio, chiamato "Stampo 2", rappresentato in Figura 3.3.

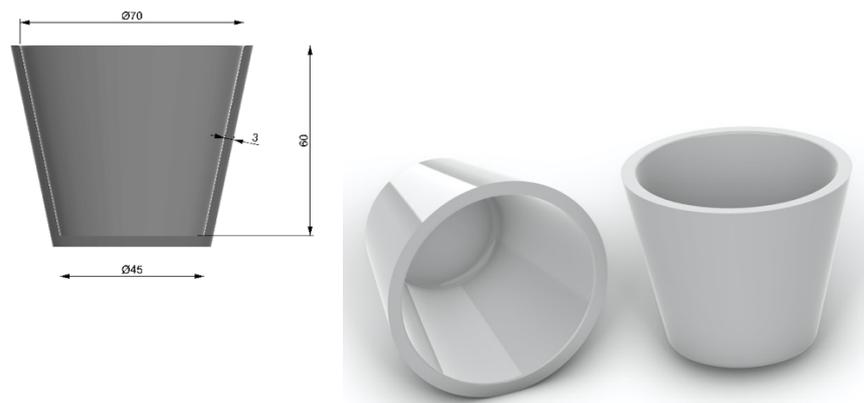


Figura 3.3: Rappresentazione dello stampo Acciaio 1, le misure sono espresse in mm.

Ha una forma molto semplice, simile ad una coppetta, e ha uno spessore di 3 mm. In Figura 3.4 è presente il secondo stampo in acciaio, chiamato "Stampo 3".

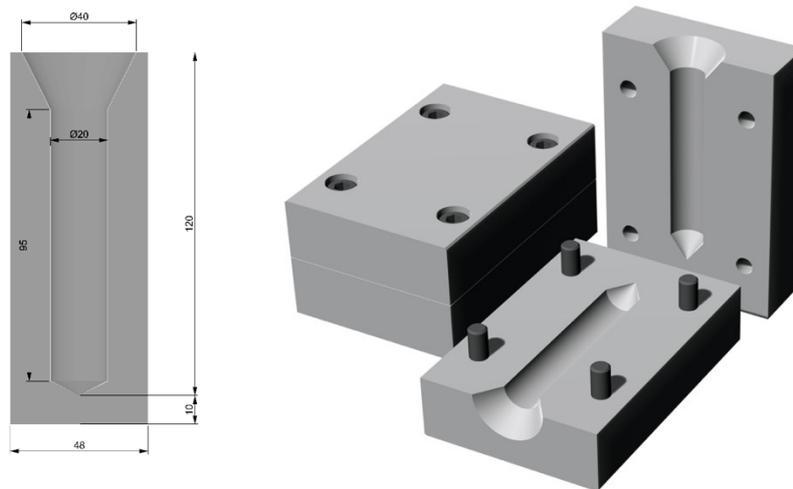


Figura 3.4: Rappresentazione dello stampa Acciaio 2, misure espresse in mm.

Lo Stampo 3 ha uno spessore di parete di 10 mm e presenta una cavità a forma di chiodo, la forma allungata del getto aumenta la superficie di scambio termico e promuove la solidificazione.

L'estrazione del getto dagli stampi 1 e 2 è facilitata dagli angoli di sformo, lo stesso non vale per il 3 poiché dev'essere smontato.

Servendosi di seghetti e troncatrice sono state ricavate le sezioni oggetto di analisi. I campioni sono ottenuti sezionando i getti in punti ben precisi e ricavandone una parte; si può vedere meglio dalle seguenti Figure 3.5, 3.6, e 3.7.

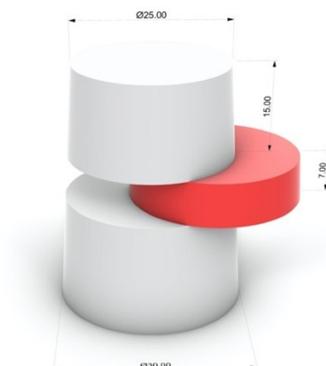


Figura 3.5: Getto 1: viene illustrata la sezione oggetto di analisi.

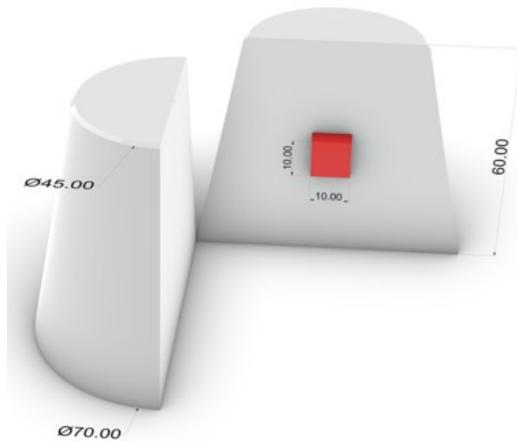


Figura 3.6: Getto 2: viene illustrata la sezione oggetto di analisi.

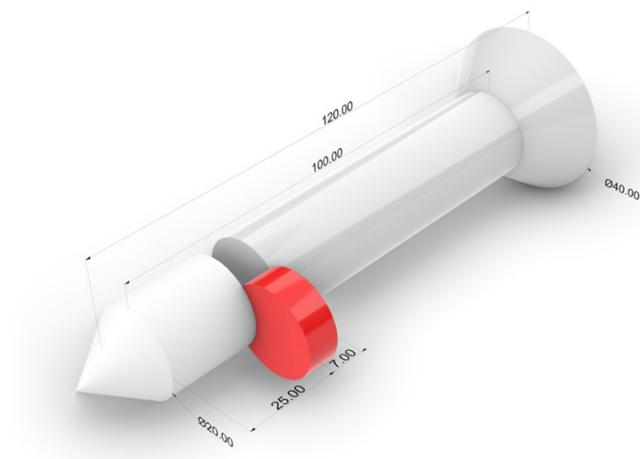


Figura 3.7: Getto 3: viene illustrata la sezione oggetto di analisi.

Seguendo l'ordine di illustrazione sono indicati i pesi dei getti:

- Getto 1: massa circa 85 grammi.
- Getto 2: massa circa 320 grammi.
- Getto 3: massa circa 120 grammi.

Le sezioni ricavate dai getti sono state inglobate a caldo in una resina fenolica per poter essere maneggiate e osservate attraverso un'analisi metallografica.



*Figura 3.8: Immagine dei tre campioni inglobati in resina fenolica, da sinistra verso destra si possono vedere il getto prodotto con lo stampo 1, 3, 2.*

I campioni inglobati vengono sgrossati e lucidati prima di essere osservati a microscopio; questa fase è tanto delicata quanto importante, poiché potrebbe compromettere l'interpretazione dei risultati.

La sgrossatura consiste nel lavorare la superficie del provino con carte via via più fini e termina quando la superficie del provino è sufficientemente piana ed omogenea, pronta per passare alla fase finale.

La lucidatura prevede che le carte vengano sostituite da panni lisci, in cui sono depositate delle sostanze abrasive; si divide in due step:

- Pasta diamantata: un panno ricoperto da particelle ceramiche della dimensione di  $6\ \mu\text{m}$  porta il campione ad un buon livello di lucidatura.
- Ossido di silice colloidale: lucidatura mediante soluzione composta da acqua e silice (1/3 acqua e 2/3 silice), particelle della dimensione di  $1\ \mu\text{m}$  che permettono una lucidatura a specchio.

Dopo aver rimosso i residui di ossido di silice tramite acqua e aria, i campioni sono stati rinominati e osservati a microscopio ottico.

Mentre per la misura di SDAS non sono necessari trattamenti superficiali preliminari, l'osservazione dei composti ricchi in ferro è preceduta da un attacco chimico che ha lo scopo di mettere in evidenza i composti.

Viene usata una soluzione di acqua e acido solforico, in cui vengono immersi i campioni per un tempo variabile tra i 30 e i 90 secondi, in base all'efficacia dell'attacco. La soluzione è composta per il 20% da acido solforico e durante la miscelazione con l'acqua si porta ad una temperatura di circa 50°. L'attacco chimico viene eseguito riscaldando la soluzione ad una temperatura maggiore, compresa tra 65° e 70°; controllando la temperatura si hanno condizioni costanti e ripetibilità del processo. Il risultato è un annerimento dei composti ricchi in ferro legato all'ossidazione controllata, in questo modo tramite un software di riconoscimento dei colori, è possibile quantificarli nel dettaglio; l'alternativa all'attacco chimico è acquisire le micrografie con il microscopio elettronico, in tal caso l'elaborazione dell'immagine permette di risaltare i composti ricchi in ferro senza il bisogno di trattare la superficie.

Le analisi di SDAS e dei composti ricchi in ferro sono state seguite da un'osservazione della grana cristallina; la superficie dei campioni dev'essere nuovamente sgrossata per rimuovere l'ossidazione precedente e proseguire con il nuovo attacco chimico che ha lo scopo di evidenziare i bordi grano.

Dopo aver preparato la superficie la procedura prevede due step:

1. Rapida immersione dei provini in una soluzione composta da acqua e solfato rameico (80% e 20% rispettivamente) per un tempo dell'ordine di pochi secondi, in questo modo vengono ossidati i bordi grano.
2. Successiva immersione in una soluzione composta da 6 parti di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 1 parte di acido fluoridrico (HF); il secondo passaggio ha lo scopo di rimuovere la pattina che viene a formarsi dopo il primo attacco.

Le prove meccaniche di durezza Brinell, successive al conteggio della grana cristallina, non hanno richiesto trattamenti preliminari.

Per la nomenclatura dei campioni è stata usata un codice alfanumerico composto da 3 cifre:

- Le altre due lettere indicano la tipologia di stampo: HC (High Cooling Rate) per lo stampo 3 e LC (Low Cooling Rate) per lo stampo 1.
- Il numero è associato alla sequenza di colata all'interno di una campagna ed è proporzionale alle aggiunte di elementi.

### 3.3 Analisi provini

L'analisi dei campioni ricavati dalle campagne di colata è iniziata con la loro osservazione a microscopio ottico. Questo tipo di analisi basata sulla microscopia ottica è una tecnica molto diffusa per caratterizzare i materiali metallici, e si basa sull'osservazione dei campioni mediante microscopio ottico a riflessione.

Una sorgente luminosa situata nella parte posteriore dello strumento produce un fascio luminoso che viene focalizzato sul campione attraverso una serie di lenti. In un primo momento il fascio di luce viene focalizzato e poi uniformato dal diaframma, successivamente, un prisma deflette i raggi verso l'obiettivo che concentra il fascio sul campione posto sulla tavola porta pezzo. La luce riflessa dalla superficie del campione farà il percorso inverso fino a giungere ad un sensore per l'elaborazione dell'immagine. Gli obiettivi sono più di uno e vengono usati in base all'ingrandimento desiderato, sono montati su un revolver portaobiettivi per facilitarne l'utilizzo.

Le analisi condotte con il microscopio ottico Leica sono le seguenti:

- SDAS: misurazione dei rami secondari dendritici di elaborazione immagini.
- Analisi metallografica dei composti ricchi in ferro: i composti, anneriti dall'attacco chimico, vengono discriminati e quantificati.

La caratterizzazione dei composti ricchi in ferro, in particolare quelli aciculari, prevede l'analisi dei seguenti parametri:

- Area: ci si riferisce alla superficie della micrografia occupata dalle particelle ricche in ferro.
- Aspect Ratio: rapporto d'aspetto ovvero il rapporto tra lunghezza e larghezza.
- Rotondità delle particelle: contribuisce alla definizione morfologica dei composti (maggiore è la rotondità e più il valore tende a 1) ed è calcolata come:

$$\text{rotondità: } \frac{(\text{perimetro})^2}{\text{area} \times 4\pi} \quad (3.1)$$

- Diametro equivalente della particella: esprime il diametro che avrebbe una circonferenza avente la stessa area della particella.

L'analisi metallografica a microscopio ottico è stata affiancata dall'osservazione dei campioni a microscopio elettronico a scansione (SEM), il modello usato è il QUANTA FEG 250, della FEI.

Il SEM è stato utile per approfondire l'analisi e riconoscere fasi tra loro molto simili; ha una maggior risoluzione ed è dotato di un dispositivo che permette di effettuare l'analisi chimica delle particelle, identificandone la stechiometria. Il SEM è stato usato anche per l'analisi metallografica dei composti ricchi in ferro nella campagna di sperimentazione del molibdeno.

La pianificazione delle campagne di colata, l'analisi dei risultati e la loro interpretazione è stata supportata dal software di simulazione termodinamica Thermo-Calc. Questo software sviluppa strumenti computazionali per prevedere e comprendere le proprietà dei materiali consentendo di estrapolare informazioni senza condurre esperimenti o stime costose in termini di tempo e denaro. Thermo-Calc è stato usato in fase di pianificazione per determinare le quantità degli elementi oggetto di studio e prevedere i possibili scenari in funzione della quantità di

elementi in lega; inoltre, è stato fondamentale per l'interpretazione dei risultati permettendo di identificare tutte le fasi e i composti presenti. Le analisi condotte con Thermo-Calc sono state simulazioni di solidificazione di non equilibrio e la costruzione di diagrammi di fase che ci hanno fornito informazioni relativamente a temperature di trasformazione delle varie fasi, natura dei composti, percorsi di solidificazione e quantità delle fasi.

La misurazione della grana cristallina è stata eseguita facendo riferimento al metodo 3 della normativa europea ASTM E 112; la procedura prevede di tracciare una serie di cerchi concentrici sulla superficie del campione, il conteggio include tutti i grani che intersecano le linee e il valore finale di dimensione del grano dipenderà dalla lunghezza totale delle circonferenze e dal numero di grani intersecati.

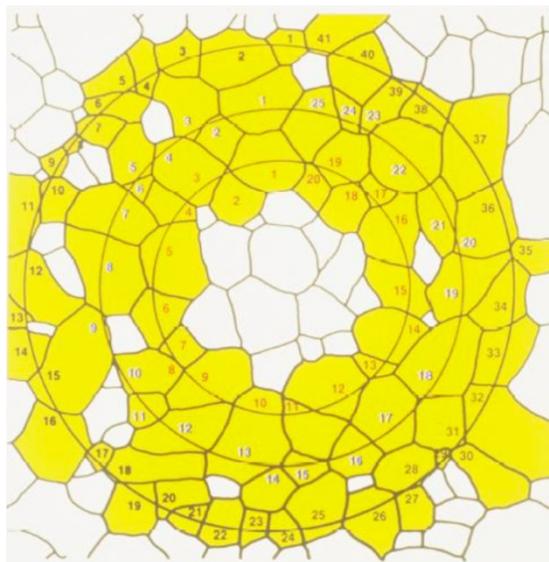


Figura 3.9: Illustrazione della procedura utilizzata per il conteggio della grana; metodo 3, ASTM E 112.

Il metodo di calcolo è il seguente:

- Calcolo  $Lt$ : somma della lunghezza delle tre circonferenze.
- Calcolo  $N$ : somma del numero di grani intercettati da ogni circonferenza.

- Ricavo  $NL$ : rapporto tra  $N$  e  $Lt$ , si misura in grani/mm.
- Ricavo  $l$ : è il reciproco di  $NL$  e si misura in mm/grano, è l'indicatore della dimensione del grano.

A questo punto la normativa propone di calcolare un ulteriore indicatore che rappresenta la densità dei grani ed è inversamente proporzionale alla loro dimensione.

- Calcolo  $G$  come:  $G = [-6,643856 \text{ Log}_{10}(l)] - 3,288$ .
- Calcolo  $n$ : Indicatore della densità dei grani e vale  $2^{(G-1)}$ .

Questo metodo è ideale nei campioni caratterizzati da una grana disomogenea, infatti, il conteggio è fatto sia a bordo che a cuore del provino; il metodo è comunque attendibile anche nel caso di grana omogenea.

Dopo aver acquisito le immagini dei provini con lo scanner sono state tracciate le linee di misura utilizzando il software Leica; questo passaggio, preceduto dalla calibrazione dimensionale, permette una quantificazione precisa della dimensione del grano cristallino.

Sono state condotte delle prove meccaniche con il durometro di precisione GNEHM OM-150, le prove di durezza hanno lo scopo di far emergere eventuali variazioni nelle proprietà meccaniche legate all'aggiunta di elementi in lega. Per questa ricerca è stata scelta la prova di durezza Brinell che è basata su un metodo ottico e consiste nel misurare il diametro dell'impronta lasciata da un penetratore sferico sulla superficie del materiale, dopo l'applicazione di un carico.

La sfera in acciaio temprato ha un di diametro  $D = 2,5$  mm e il carico applicato vale 62,5 kgf, l'impronta non è perfettamente sferica quindi vengono misurati due valori di diametro ( $d_1$  e  $d_2$ ) ortogonali tra loro e ne viene calcolata la media aritmetica; affinché la prova sia attendibile deve valere la seguente disuguaglianza:

$$0,24 < \frac{d}{D} < 0,6 \quad (3.2)$$

Secondo la normativa ISO 6506 il carico di prova (F) deve essere aumentato al valore finale entro un tempo massimo di 8 secondi, il tempo di permanenza del carico dev'essere compreso tra 10 e 15 secondi.

La formula per determinare il valore della durezza Brinell è la seguente:

$$HBW = \text{constant} * (\text{test force } F) / (\text{surface of the indentation}) \quad (3.3)$$

Il valore finale di durezza Brinell non è l'esito di un'unica prova, ma è determinato come media aritmetica dei valori ottenuti in 5 misurazioni, le quali devono essere sufficientemente distanti tra loro poiché la zona penetrata è soggetta ad incrudimento e potrebbe influenzare le successive analisi.

## CAPITOLO 4: Messa a punto delle condizioni di raffreddamento

### 4.1 Preparazione dei provini

L'obiettivo di questa campagna di colata è determinare quali sono le temperature di preriscaldamento dello stampo affinché le velocità di raffreddamento siano concordi con le condizioni di processo in Fondmetal. Come anticipato le zone oggetto di studio sono mozzo e canale della ruota e dovranno avere rispettivamente una SDAS di 60 e 30  $\mu\text{m}$ .

La lega di partenza è una EN AB 42100 fornitaci dall'azienda Fondmetal la cui chimica è indicata in Tabella 4.1, ed è la lega attualmente usata dall'azienda per la produzione di ruote per auto.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	B	Sr	Al	Sludge Factor [%]
EN AB 42100	6,999	0,101	0,004	0,332	0,001	0,13	0,0007	0,0331	Bil.	0,1

Tabella 4.1: Composizione chimica % pond. della lega EN AB 42100, fornita dall'azienda Fondmetal.

La lega così com'è non può essere utilizzata e viene sottoposta a trattamenti preliminari in cui vengono aggiunti elementi in lega per aumentarne le proprietà meccaniche.

Nello specifico le ruote per auto vengono prodotte alligando la 42100 con elementi quali stronzio, titanio e boro. Lo stronzio viene introdotto per la modifica del silicio eutettico in tenori di 180-250 ppm.

Titanio e boro hanno funzione affinante, la particella  $\text{TiB}_2$  (boruro di titanio) è un ottimo sito di nucleazione per l'alluminio.

Questi elementi, seppur presenti in piccole quantità, hanno un impatto notevole sulla scala microstrutturale della lega. Lo stronzio ha una forte propensione all'ossidazione e dopo mantenimenti prolungati del bagno liquido si presenta sotto forma di ossido sulla superficie del metallo liquido, ciò implica un costante monitoraggio della composizione chimica e frequenti introduzioni di madre lega  $\text{AlSr10}$  prima della colata.

Le quantità da aggiungere sono state calcolate sulla base delle analisi chimiche ottenute dallo spettrometro utilizzando un foglio di calcolo; essendo influenzate dalla resa metallurgica e dalla sensibilità dello strumento di misura, ci si aspetta una variazione del tenore degli elementi nell'intorno del valore target.

L'esperimento è stato condotto usando i 3 tipi di stampo indicati nel precedente capitolo e 5 temperature di preriscaldamento, in Tabella 4.2 è schematizzata una mappa indicante le temperature di preriscaldamento in funzione della tipologia di stampo. La stessa lega è stata colata su stampi preriscaldati a 5 temperature diverse.

	150°C	250°C	350°C	450°C	550°C	Massa getto [g]
Stampo 1	✓	✓	✓	✓	✓	85
Stampo 2	✓	✓	✓	✓	✓	320
Stampo 3	-	-	-	✓	✓	120

Tabella 4.2: La tabella indica una mappa delle temperature di preriscaldamento in funzione della tipologia di stampo.

Per la natura stessa degli stampi ci si aspetta una lenta solidificazione nello stampo ceramico; quindi, una maggior propensione per la riproduzione delle condizioni che si verificano nel mozzo; viceversa, negli stampi in acciaio, avendo maggior conducibilità termica, il raffreddamento sarà più veloce.

La procedura utilizzata per le colate è la seguente:

- Fusione della lega base: sono stati fusi 2,7 kg di lega 42100 Fondmetal e portati ad una temperatura di 750°C.
- Analisi chimica: frequenti prelievi di campioni per l'analisi chimica un'ora e mezz'ora prima delle colate.
- Aggiunta elementi: la procedura usata è sempre la stessa e consiste nel preriscaldare la madre lega, introdurla nel bagno fuso, e mescolare il metallo in modo da facilitare la dissoluzione degli elementi, in questo caso dello stronzio che è stato aggiunto mezz'ora prima della colata.

- Colate: quando i primi due stampi hanno raggiunto la temperatura di 150° è stata prodotta la prima serie di getti; dopo l'estrazione dei pezzi gli stampi sono stati portati alla temperatura superiore e dopo un certo tempo di permanenza è stata prodotta la seconda serie; così via fino alla temperatura di 550°, come si può vedere in Tabella 4.2.

Nella seguente Figura 4.1 sono rappresentati i 3 getti prodotti con i differenti stampi:

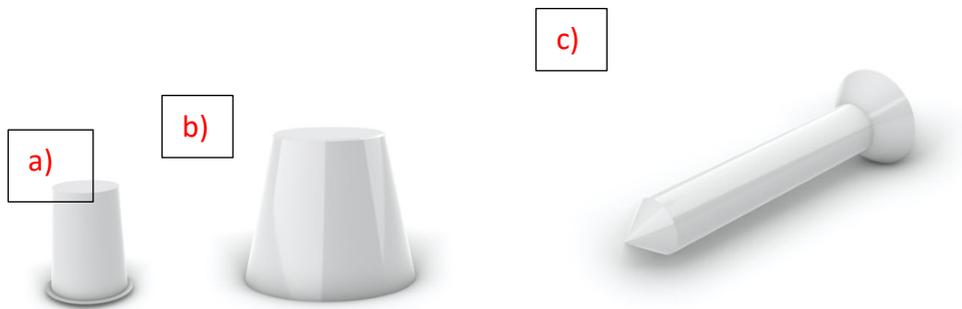


Figura 4.1: Getti prodotti con gli stampi precedentemente indicati; a) stampo 1, b) stampo 2, c) stampo 3.

## 4.2 Analisi provini

Dai getti sono state ricavate le sezioni da analizzare e dopo essere state inglobate e lucidate si è passati alla misurazione dei rami secondari dendritici, utilizzando il microscopio ottico. In seguito, vengono illustrate una serie di micrografie nelle quali si confrontano provini prodotti dallo stesso stampo, ma a diverse temperature di preriscaldamento; vengono messi in evidenza il metodo di misura e la diversa scala strutturale legata ovviamente alla velocità di raffreddamento.

Tutti i dati completi sono riportati sull'appendice A.

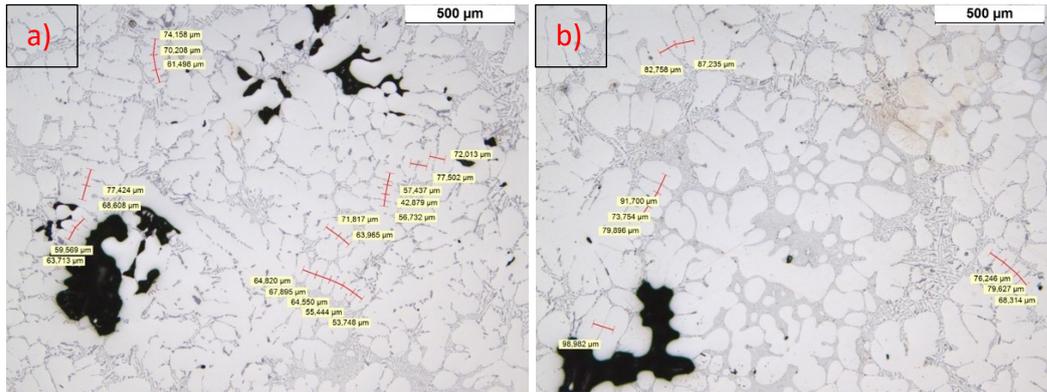


Figura 4.2: Micrografie dei provini ottenuti con lo stampo 1; a) stampo preriscaldato a 150°C, b) stampo preriscaldato a 550°C.

In Figura 4.2 sono presenti due micrografie dei campioni prodotti con lo stampo ceramico rispettivamente alla temperatura di 150°C e 550°C. Le immagini sono acquisite allo stesso ingrandimento e già a prima vista si osserva come tra le due ci sia una grossa differenza in termini di SDAS; si passa da un valore di  $63 \pm 7 \mu\text{m}$  a  $83 \pm 8 \mu\text{m}$ .

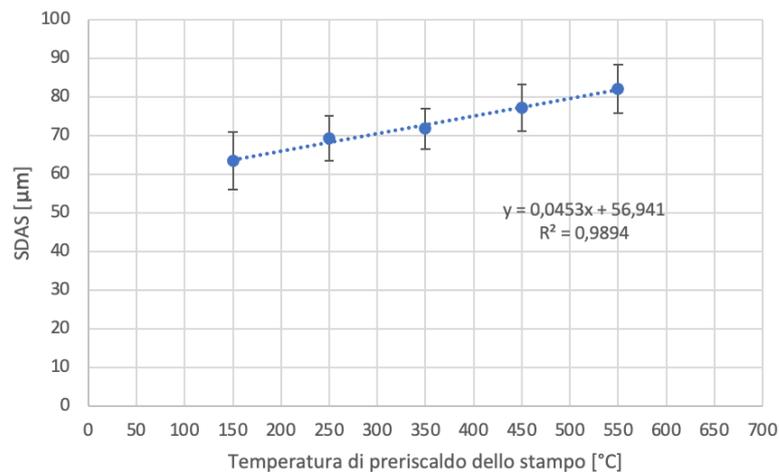


Figura 4.3: Stampo 1: andamento dello SDAS dei getti in funzione della temperatura di preriscaldamento.

L'andamento del valore di SDAS è ben descritto dalla retta di regressione indicata in Figura 4.3 e viene descritto in funzione della temperatura di preriscaldamento dello stampo ceramico.

Lo stesso confronto viene proposto per gli altri provini partendo dallo stampo 2.

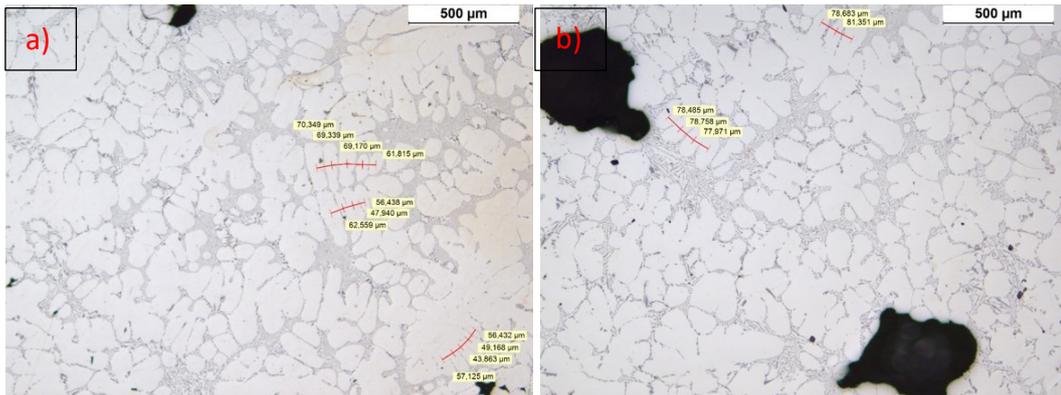


Figura 4.4: Micrografie dei provini ottenuti con lo stampo 2; a) stampo preriscaldato a 150°C, b) stampo preriscaldato a 550°C.

In questo caso la differenza microstrutturale è meno evidente dalle immagini nonostante si confermino dei valori simili ai precedenti. Il getto colato a 150°C presenta una spaziatura dei rami secondari di  $62 \pm 8 \mu\text{m}$ , mentre quello colato a 550°C ha un valore di  $83 \pm 9 \mu\text{m}$ ; la retta di regressione approssima bene l'andamento con un indice di regressione vicino ad 1.

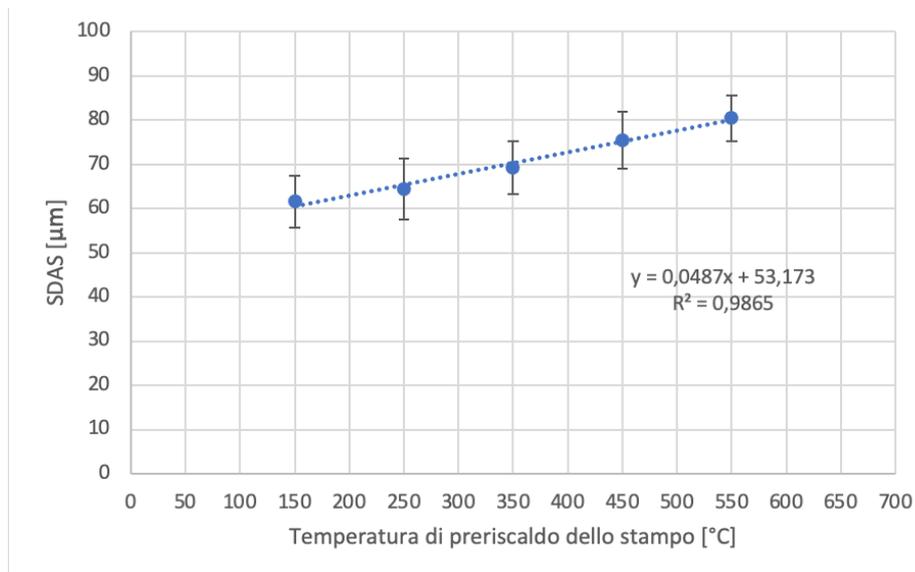


Figura 4.5: Stampo 2: andamento dello SDAS dei getti in funzione della temperatura di preriscaldamento.

Sebbene i due stampi precedenti siano molto diversi tra loro e ci si aspetta una solidificazione più lenta nello stampo ceramico, si osserva una condizione di raffreddamento pressoché uguale. Il motivo va ricercato nella massa dei getti che nel caso dello stampo Acciaio 1 è circa quattro volte maggiore; nonostante lo

stampo in refrattario abbia minor conducibilità termica, deve dissipare meno calore quindi i tempi di solidificazione risultano comparabili.

Lo stampo 3 è stato preriscaldato solamente alle due temperature più alte altrimenti il raffreddamento sarebbe stato troppo veloce, il motivo è legato principalmente alla forma allungata del getto che comporta un'efficace dissipazione del calore.

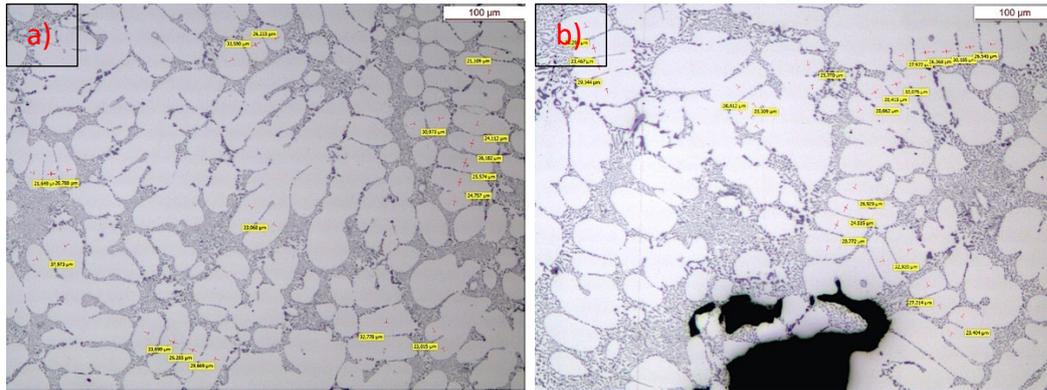


Figura 4.6: Micrografie dei provini ottenuti con lo stampo 3; a) stampo preriscaldato a 450°C, b) stampo preriscaldato a 550°C.

A prima vista non si vedono grosse differenze microstrutturali e i valori di SDAS sono simili,  $27 \pm 5 \mu\text{m}$  per lo stampo a 450°C e  $30 \pm 5 \mu\text{m}$  per lo stampo a 550°C.

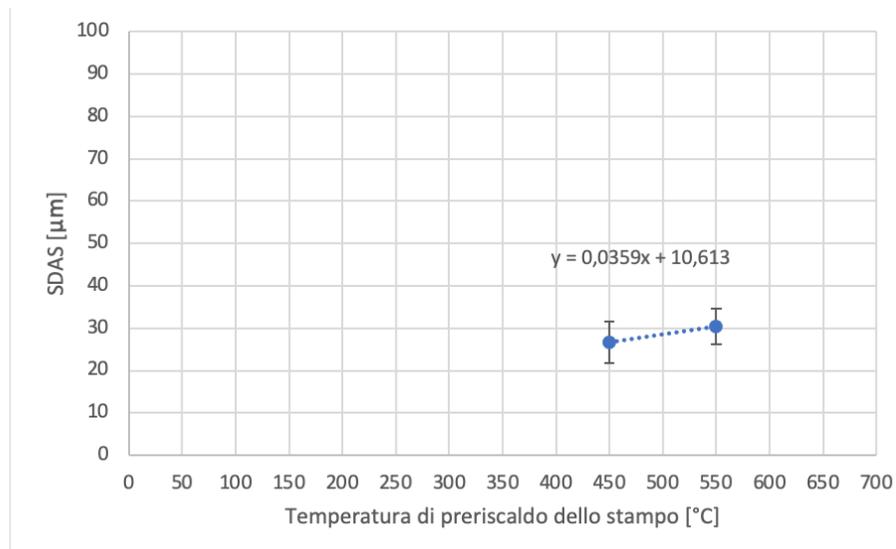


Figura 4.7: Stampo 3: andamento dello SDAS dei getti in funzione della temperatura di preriscaldamento.

Come volevasi dimostrare, a temperature di preriscaldamento più basse di 450° le velocità di raffreddamento sono troppo veloci rispetto alle condizioni da riprodurre. La retta di regressione calcolata su due punti è poco attendibile, però la temperatura di preriscaldamento a 550°C è ottima per avere una SDAS di 30 µm circa.

### 4.3 Interpretazione dei risultati

Sebbene l'obiettivo fosse capire a quale temperatura preriscaldare gli stampi non era fondamentale che si verificassero le condizioni di raffreddamento desiderate, poiché tramite le rette di regressione ricavate sperimentalmente è possibile ricondursi ai valori target per via analitica.

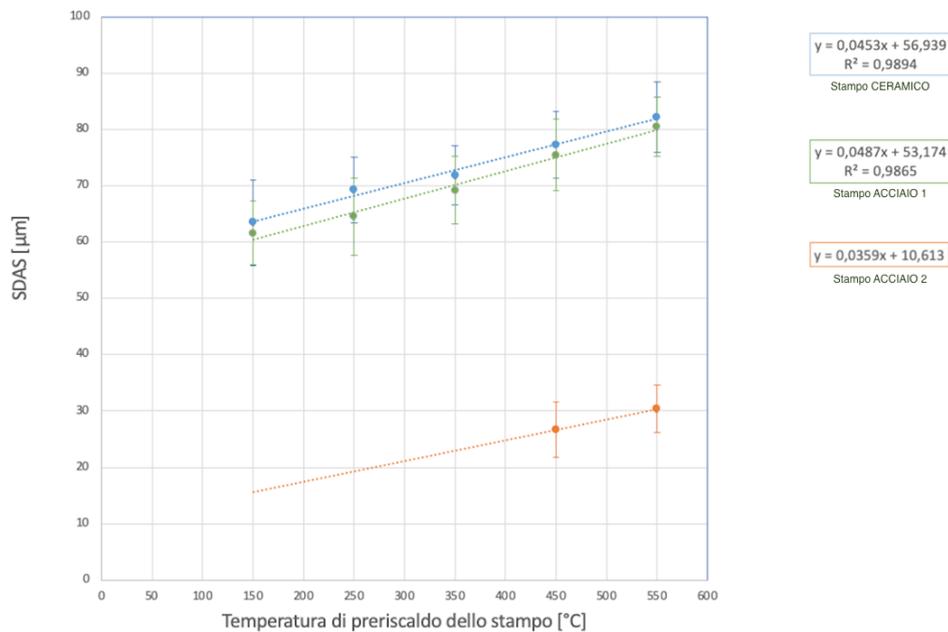


Figura 4.8: Confronto tra le 3 rette di regressione ricavate dalle analisi dei provini.

Dal grafico complessivo in Figura 4.8 si evince che gli stampi in grado di riprodurre le condizioni di raffreddamento del mozzo sono lo stampo 1 e 2; essendo due alternative equivalenti, la decisione si è basata sul consumo di materiale e la scelta è ricaduta sullo stampo 1. Per lo studio del canale invece, è stato usato lo stampo 3.

Osservando i valori di SDAS ottenuti con lo stampo ceramico alla temperatura di 150° notiamo che sono maggiori rispetto al target, in particolare valgono  $63 \pm 7$   $\mu\text{m}$ ; tramite la retta di regressione è stata calcolata la temperatura esatta che garantisca una SDAS di 60  $\mu\text{m}$  e il valore ottenuto è di 75°C.

Le analisi appena descritte si sono concluse definendo i parametri da usare per simulare le due zone della ruota per auto:

- Mozzo: le successive prove verranno condotte usando lo stampo 1 preriscaldato alla temperatura di 75°C, rispecchia bene le condizioni di raffreddamento del mozzo ed è il miglior compromesso in termini di consumo di materiale.
- Canale: lo stampo 3 è l'unico che consente di raggiungere velocità di raffreddamento tali da ottenere SDAS di 30  $\mu\text{m}$  e dovrà essere riscaldato alla temperatura di 550°C.

## CAPITOLO 5: Prove con il titanio-carbonio

Nella seguente campagna di sperimentazione sono stati indagati gli effetti indotti dall'aggiunta di titanio e carbonio nella lega AlSi7Mg0,3 oggetto di studio. Titanio e carbonio sono candidati ad essere i possibili sostituti dell'attuale affinante usato in Fondmetal, poiché nelle leghe secondarie ad alto contenuto di ferro, il boruro di titanio favorisce la precipitazione di fasi beta primarie, fortemente deleterie per le proprietà meccaniche. Le particelle TiB offrono degli ottimi siti di nucleazione per la fase beta che, formandosi già ad alte temperature, cresce indisturbata fino a raggiungere dimensioni di circa 100  $\mu\text{m}$  compromettendo, in particolar modo, l'allungamento a rottura della lega.

I composti ricchi in ferro sono stati quantificati e caratterizzati in base alla loro morfologia cercando relazioni tra l'aggiunta di titanio-carbonio e la loro dimensione.

Tutti i dati completi sono riportati sull'appendice B.

### 5.1 Campagna di colata

La composizione chimica della lega utilizzata è indicata in Tabella 5.1:

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	C	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	7,02	0,428	0,251	0,236	0,034	0,117	0,003	0,0014	-	Bil.	1,7	1,0

Tabella 5.1: Composizione chimica % pond. della lega base AlSi7Mg0,3 misurata con lo spettrometro a inizio campagna.

La campagna si è svolta nel seguente modo:

- Colata 1: è stata colata la lega di partenza nei due stampi ad alta e bassa velocità di raffreddamento, questo rappresenta il caso base.

- Colata 2: aggiunta della lega madre AlTi3C0,15 in quantità pari allo 0,85% pond. corrispondente ad un tenore di carbonio di 10 ppm e titanio 0,14 % pond; aggiunta di AlSr10.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	C (Teorico)	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	7,28	0,45	0,25	0,225	0,036	0,146	0,0228	0,0014	0,001	Bil.	1,8	1,1

Tabella 5.2: Composizione chimica % pond. della lega AlSi7Mg0,3 con aggiunta di AlTi3C0,15 (target 0,14 % Ti e 10 ppm di C), misurata con lo spettrometro prima della colata.

- Colata 3: aggiunta di AlTi3C0,15 in quantità pari allo 1,5% pond. corrispondente ad un tenore di carbonio di 20 ppm e titanio 0,16 % pond; aggiunta di AlSr10.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	C (Teorico)	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	7,24	0,456	0,246	0,218	0,036	0,167	0,0247	0,0014	0,002	Bil.	1,9	1,1

Tabella 5.3: Composizione chimica % pond. della lega AlSi7Mg0,3 con aggiunta di AlTi3C0,15 (target 0,16 % Ti e 20 ppm di C), misurata con lo spettrometro prima della colata.

- Colata 4: aggiunta di AlTi3C0,15 in quantità pari allo 2,23% pond. corrispondente ad un tenore di carbonio di 30 ppm e titanio 0,18% in peso; aggiunta di AlSr3,5.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	C (Teorico)	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	7,19	0,476	0,239	0,222	0,035	0,176	0,0249	0,0012	0,003	Bil.	2,0	1,1

Tabella 5.4: Composizione chimica % pond. della lega AlSi7Mg0,3 con aggiunta di AlTi3C0,15 (target 0,18 % Ti e 30 ppm di C), misurata con lo spettrometro prima della colata.

- Colata 5: la lega della colata 4 è stata mantenuta in forno per 3,5 ore, aggiunta di AlSr10 e poi colata.
- Colata 6: colata fatta in un secondo momento allo scopo di confermare i risultati ottenuti nella colata 5.

Lo stronzio è stato costantemente monitorato e aggiunto 30 minuti prima delle colate per mantenere il livello target di 180-250 ppm tale da garantire la modifica del silicio eutettico. Le prove sono state fatte rispettando la temperatura di colata

usata Fondmetal ovvero 695°C, mentre l'aggiunta di elementi alto fondenti come la madre lega AlTi3C0,15 è stata fatta alla temperatura di 750°C in modo da garantire la totale solubilizzazione.

## 5.2 SDAS

La differenza nella scala strutturale tra campioni a lento e veloce raffreddamento è apprezzabile anche ad occhio nudo, lo si può vedere in Figura 5.1.

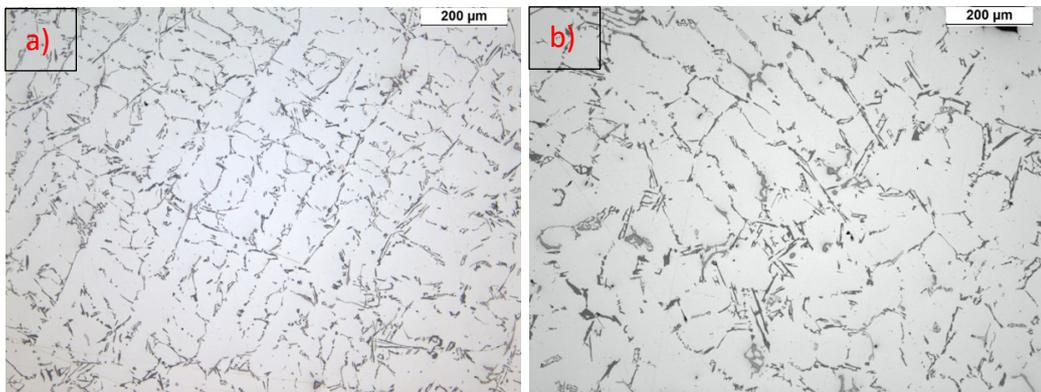


Figura 5.1: Micrografia provini HC1 e LC1. a) Lega base con SDAS di  $34 \pm 4 \mu\text{m}$ ; b) Lega base con SDAS di  $61 \pm 3$ .

A parità di ingrandimento, nel provino HC1 notiamo un numero nettamente maggiore di dendriti di alluminio, lo stesso vale per i composti intermetallici che risultano più finemente dispersi.

Le misure dei rami secondari dendritici sono visibili in Figura 5.2 e si confermano in linea con i valori di SDAS attesi.

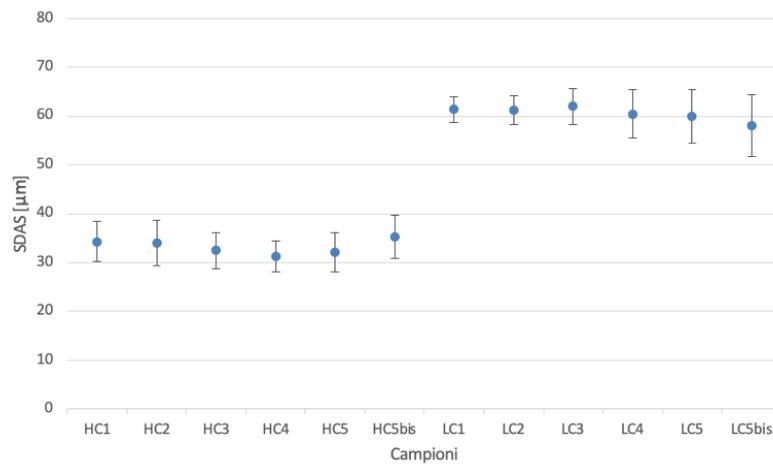


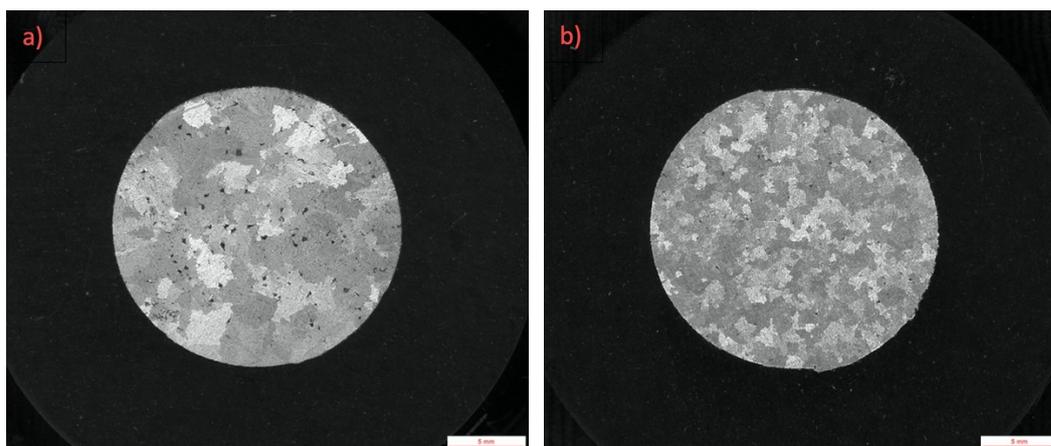
Figura 5.2: Valori di SDAS in funzione della velocità di raffreddamento e del tenore di titanio e carbonio misurati sulla lega  $\text{AlSi7Mg0,3}$ .

Si può concludere che l'aggiunta di affinanante  $\text{AlTi3C0,15}$  non influisce sulla scala microstrutturale della lega, i valori di SDAS restano costanti attorno i valori target di 30 e 60  $\mu\text{m}$ .

### 5.3 Analisi della grana cristallina

#### 5.3.1 Presentazione dei risultati

L'analisi inizia con l'osservazione dei campioni a raffreddamento veloce.



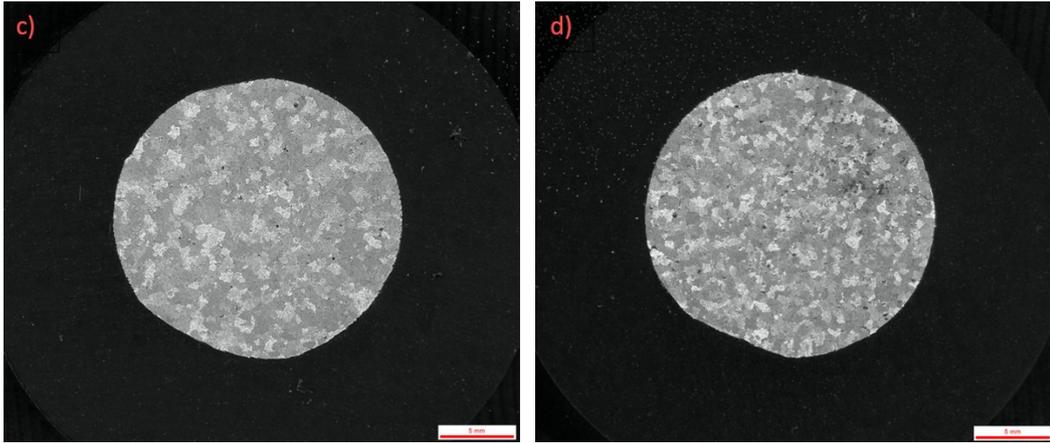


Figura 5.3: Macrografie dei provini HC1, HC2, HC3, e HC4 dopo attacco metallografico per evidenziare i bordi grano. a) Campione senza affinante TiC; b) Campione con 0,146 %pond. di Ti e 10 ppm di C; c) Campione con 0,167 %pond. di Ti e 20 ppm di C; d) Campione con 0,176 %pond. di Ti e 30 ppm di C.

La Figura 5.3 mette a confronto la lega base con quella contenente il massimo livello di titanio-carbonio; l'effetto affinante indotto dalle particelle di TiC risulta evidente già a prima vista, ed è notevole rispetto alle quantità introdotte.

In Figura 5.4 viene indicato l'andamento della dimensione media del grano.

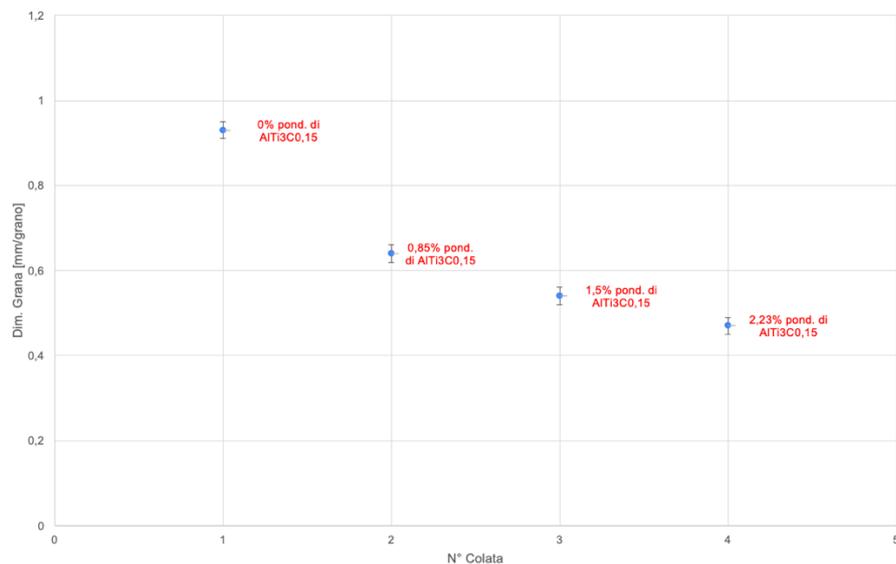


Figura 5.4: Andamento della dimensione del grano dei campioni a raffreddamento veloce in funzione della quantità di titanio in lega; le percentuali indicate nel grafico corrispondono a quelle misurate dallo spettrometro prima di ogni colata.

L'introduzione di tali elementi in lega ha portato anche ad una omogeneizzazione della dimensione della grana confrontata tra cuore e bordo provino; questa

differenza appare evidente nei campioni a lento raffreddamento ed è emersa grazie al conteggio della grana con il metodo ASTM E 112 della normativa europea.

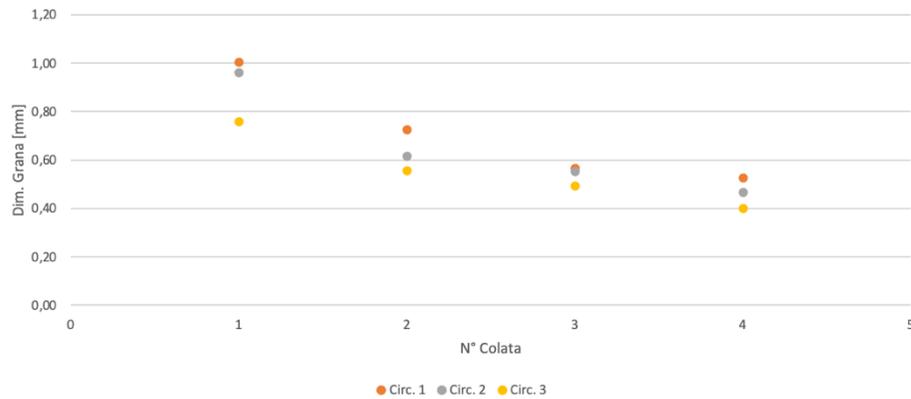


Figura 5.5: Andamento della dimensione del grano in funzione del contenuto di titanio-carbonio; vengono distinti i conteggi in base alle circonferenze di misura indicate dal metodo ASTM E 112.

Dal grafico in Figura 5.5 si evince come la dimensione del grano vari sensibilmente tra cuore e bordo provino, e che con l'aggiunta di titanio-carbonio tende a scendere e convergere in un unico valore; il conteggio dei grani è stato condotto sulle 3 circonferenze di misura indicate dalla normativa (metodo ASTM E 112).

I campioni prodotti dopo il mantenimento della lega in forno per 3,5 ore presentano una perdita di affinazione, lo si può vedere dalle seguenti immagini.

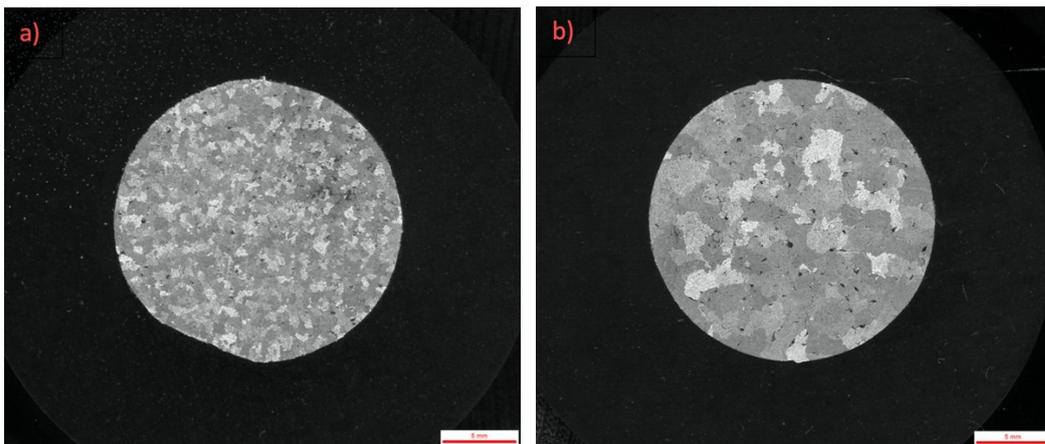


Figura 5.6: Macrografie dei provini HC4 e HC5 dopo attacco metallografico per evidenziare i bordi grano, il tenore di affinanante è lo stesso, 0,176 % pond. Ti e 30 ppm di C. a) Campione prima del mantenimento; b) Campione dopo il mantenimento.

I risultati stavolta sono in disaccordo con le aspettative e, ipotizzando che ci siano stati dei fenomeni di decantazione in seguito al mantenimento, è stata fatta una seconda colata (6) per confermare ciò che è emerso. Dopo un energico mescolamento di circa 20 secondi, contro i 10 secondi abituali, per omogeneizzare il bagno e scongiurare problemi di sedimentazione è stata ricolata la lega.

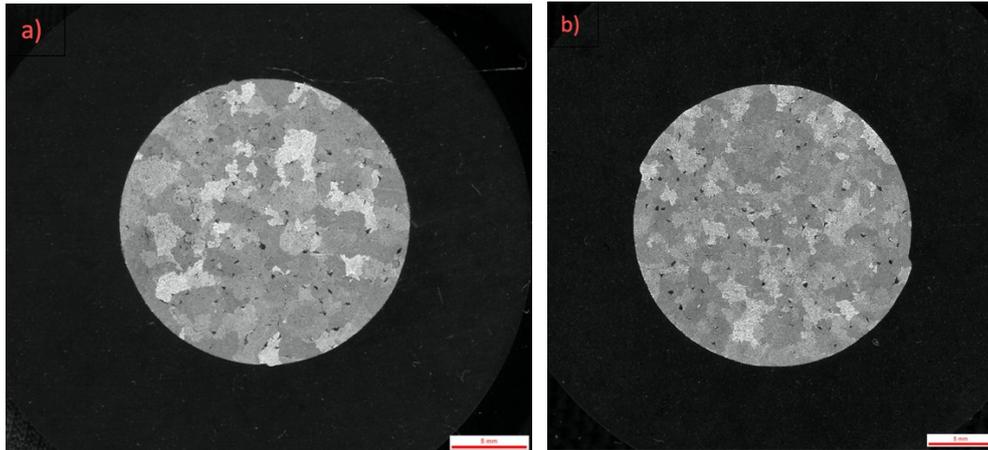


Figura 5.7: Macrografie dei provini HC5 e HC6 dopo attacco metallografico per evidenziare i bordi grano, il tenore di affinante è lo stesso, 0,176 % pond. Ti e 30 ppm di C. a) Campione dopo il mantenimento; b) Campione dopo il mantenimento ricolato con forte mescolamento del bagno fuso.

A prima vista c'è stato un miglioramento legato all'agitazione del metallo fuso, ma la dimensione della grana risulta comunque maggiore rispetto alla colata 4.

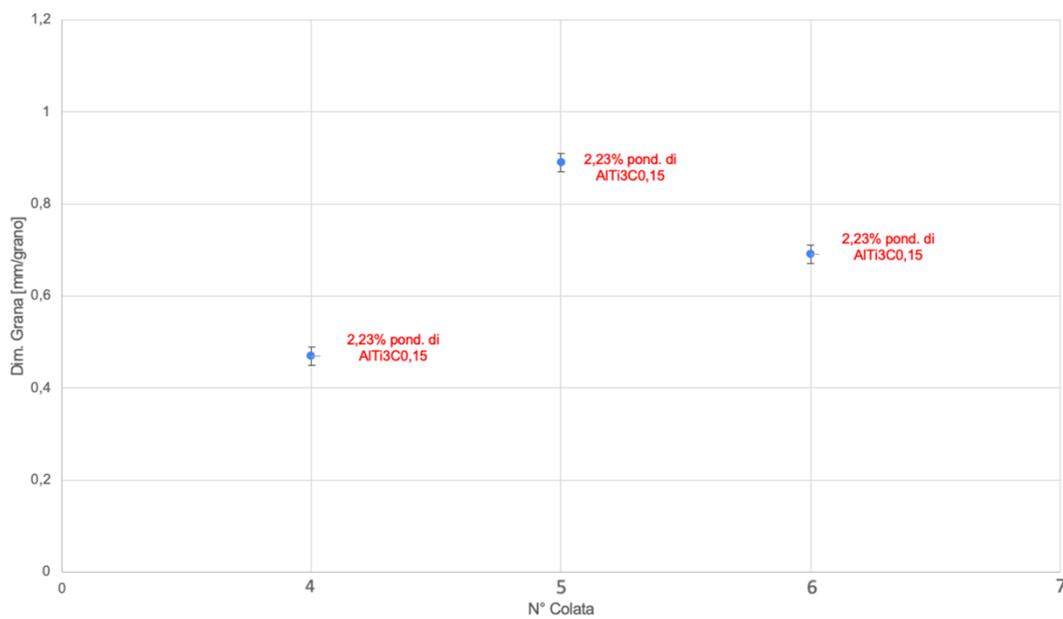


Figura 5.8: Confronto della dimensione media dei grani prima e dopo il mantenimento per i campioni ottenuti con alte velocità di raffreddamento.

C'è stato un miglioramento in termini di affinazione rispetto al provino HC5, ma si è ancora lontani dai valori misurati nel campione HC4.

Anche nei provini a raffreddamento lento in Figura 5.9 si può notare l'affinazione indotta dall'introduzione di AlTi3C0,15.

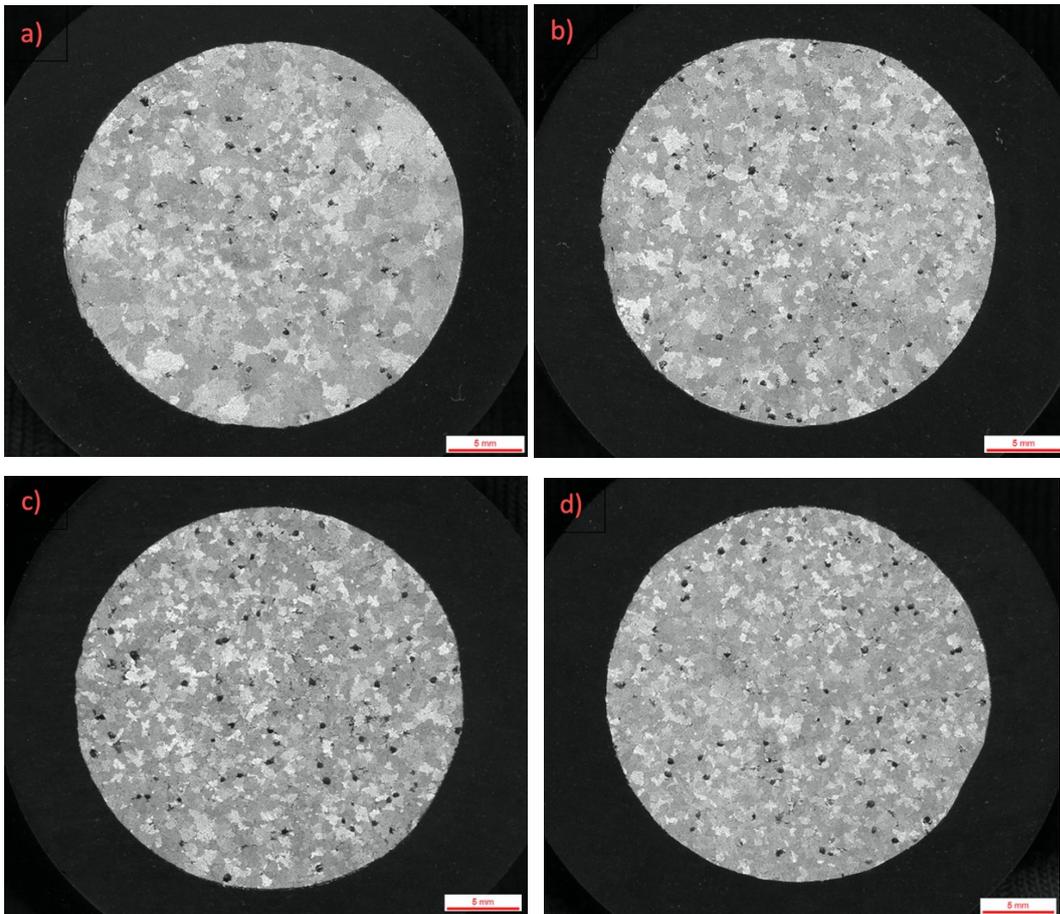


Figura 5.9: Macrografie dei provini LC1, LC2, LC3, e LC4 dopo attacco metallografico per evidenziare i bordi grano. a) Campione senza affinante TiC; b) Campione con 0,146 %pond. di Ti e 10 ppm di C; c) Campione con 0,167 %pond. di Ti e 20 ppm di C; d) Campione con 0,176 %pond. di Ti e 30 ppm di C.

È evidente l'effetto affinante di titanio-carbonio e l'andamento della grana è descritto in Figura 5.10.

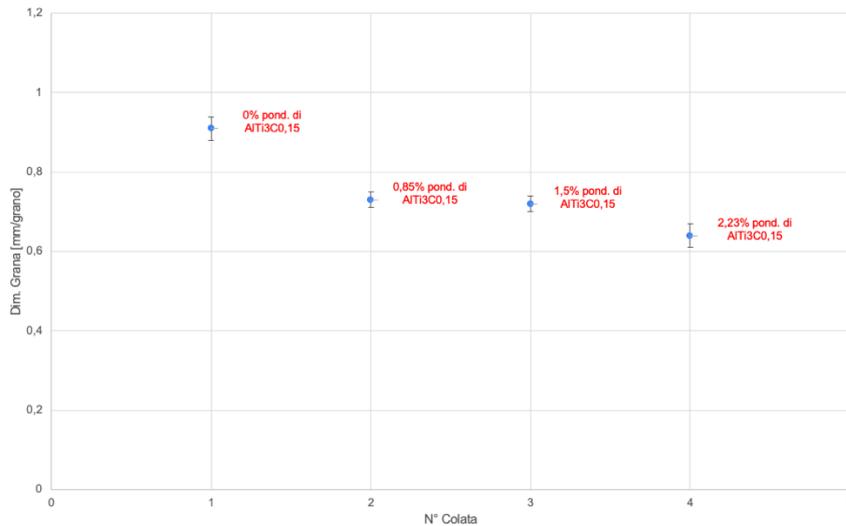


Figura 5.10: Andamento della dimensione del grano dei campioni a lento raffreddamento in funzione della quantità di titanio in lega; le percentuali indicate nel grafico corrispondono a quelle misurate dallo spettrometro, prima di ogni colata.

L'effetto affinante è evidente ed aumenta progressivamente con l'aumentare del contenuto di titanio-carbonio in lega; l'incidenza delle aggiunte è inferiore rispetto a quella misurata sui campioni HC, nei quali si raggiunge un'affinazione maggiore. Osservando il campione LC1 si nota una grana molto disomogenea tra cuore e bordo, questa differenza sparisce totalmente con l'introduzione di titanio-carbonio e, passando dal campione LC1 a LC4 la dimensione del grano converge in un unico valore. Il conteggio dei grani è stato fatto sulle 3 circonferenze di misura indicate dalla normativa nel metodo ASTM E 112.

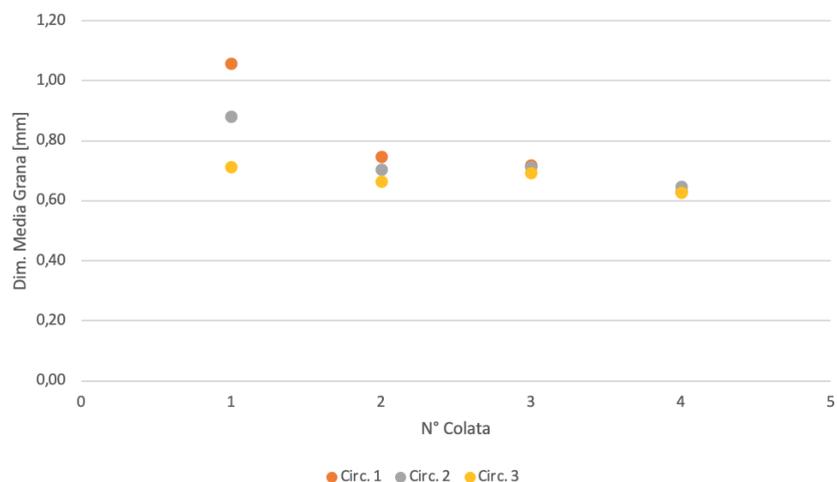


Figura 5.11: Andamento della dimensione del grano in funzione del contenuto di titanio-carbonio; vengono distinti i conteggi in base alle circonferenze di misura indicate dal metodo ASDME112.

Passando all'analisi dei provini dopo il mantenimento, anche nel caso del lento raffreddamento, si nota una perdita di affinazione.

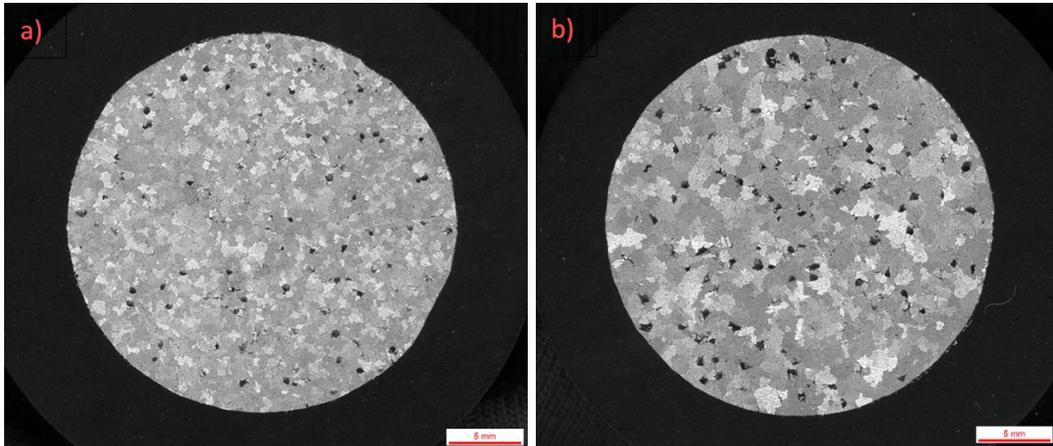


Figura 5.12: Macrografia del provino LC4 e LC5 dopo attacco metallografico per evidenziare i bordi grano, il tenore di affinante è lo stesso, 0,176 % pond. Ti e 30 ppm di C. a) Campione prima del mantenimento; b) Campione dopo il mantenimento.

La seguente Figura 5.13 confronta il campione LC5 con LC6, ricolato mescolando per 20 secondi il metallo liquido.

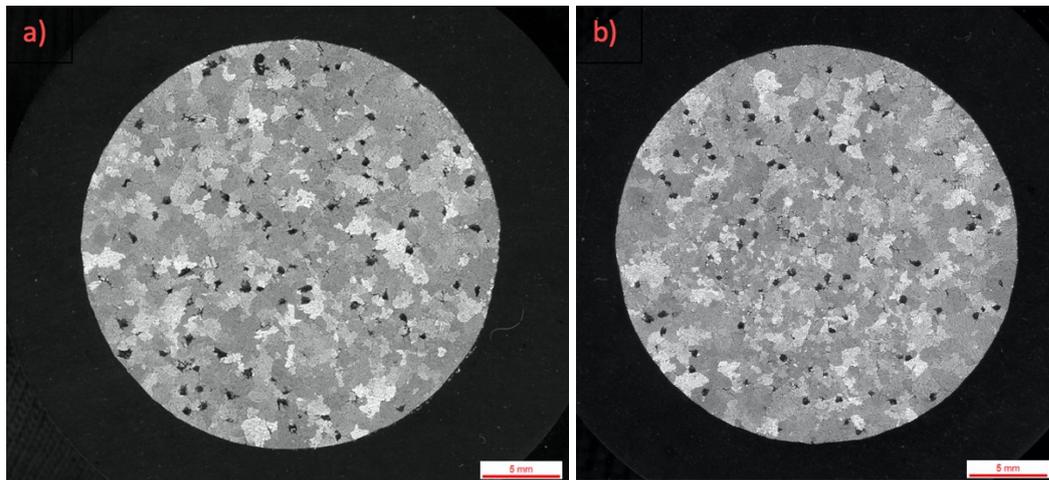


Figura 5.13: Macrografia dei provini LC5 e LC5bis dopo attacco metallografico per evidenziare i bordi grano, il tenore di affinante è lo stesso, 0,176 % pond. Ti e 30 ppm di C. a) Campione dopo il mantenimento; b) Campione dopo il mantenimento ricolato con forte mescolamento del bagno fuso.

Mentre per i campioni HC, la colata 6 ha portato qualche leggero miglioramento, in questo caso la perdita di affinazione si è mantenuta costante anche dopo lo

stirring, facendo escludere la possibilità che le particelle di carburo di titanio si siano sedimentate nel fondo del crogiolo.

La seguente Figura 5.14 confronta il valore di dimensione del grano nel caso della colata 4, 5 e 6.

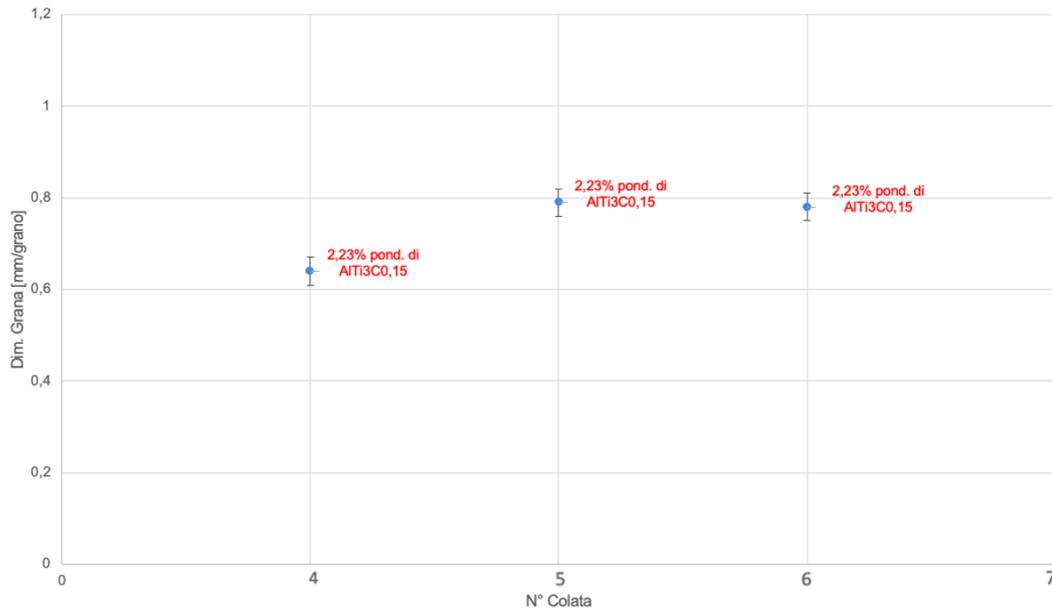


Figura 5.14: Confronto della dimensione media dei grani prima e dopo il mantenimento.

### 5.3.2 Interpretazione dei risultati

Dalle analisi condotte su livelli di affinante pari a 0,8%-1,5%-2,23% pond. si riscontra una progressiva riduzione della dimensione media del grano; in accordo con gli studi presenti in letteratura il carburo di titanio risulta essere un ottimo sito di nucleazione per l'alluminio.

Vale la pena soffermarsi sui campioni dopo il mantenimento; come anticipato i campioni 5 e 6, per entrambe le velocità di raffreddamento, hanno visto una perdita di affinazione dopo la permanenza della lega in forno.

In un primo momento è stato ipotizzato che la causa fosse la sedimentazione delle particelle TiC nel fondo del crogiolo, ipotesi smentita dalla 6 poiché prima della colata è stato fatto uno stirring molto energetico e non si è comunque raggiunta l'affinazione di HC4 e LC4.

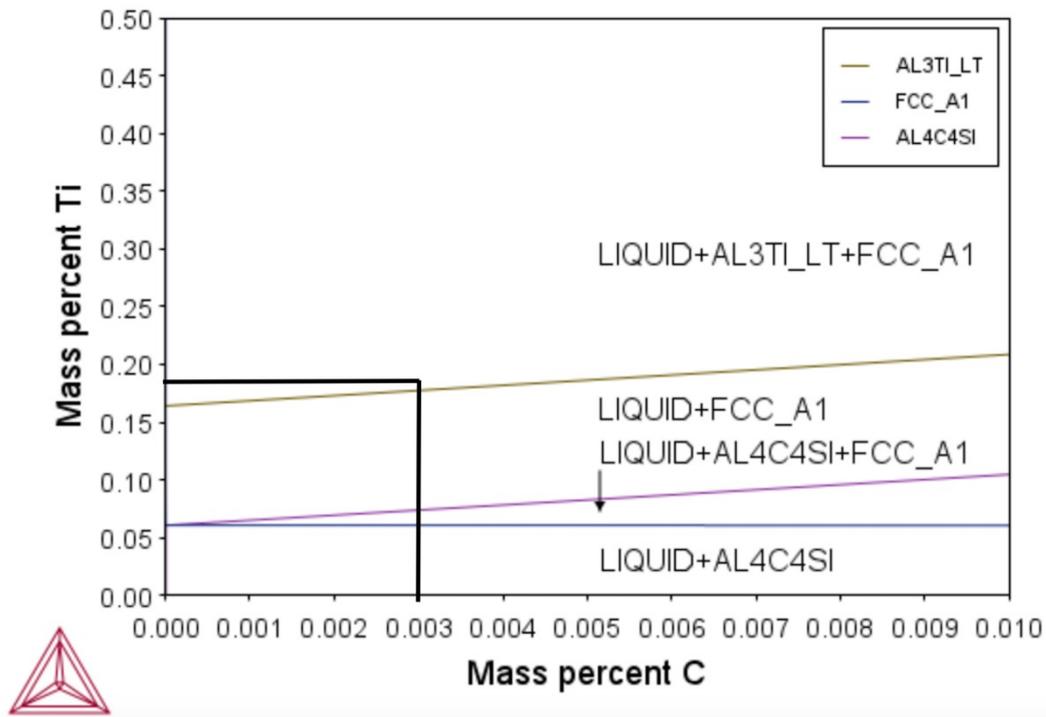


Figura 5.15: Diagramma di fase isoteramico a 695°C del sistema Al-7,19%Si-0,447%Fe-0,239Mn-0,222Mg, al variare dei tenori di Ti e C. Il diagramma è stato realizzato con Thermo-Calc e fa riferimento alla composizione della colata n°4. Le linee nere intercettano la composizione della colata n°4 contenente il 2,23% pond. di  $AlTi_3CO_{15}$ .

Sono state condotte delle analisi su Thermo-Calc per verificare se l'ingrossamento della grana potesse essere legato alla decomposizione del carburo di titanio nel bagno; tale fenomeno potrebbe essere legato all'interazione del C con altri elementi carborigeni quali Si, Fe, Mn, Cr. In Figura 5.15 viene illustrato il diagramma di fase a 695°C del sistema Al-7,19%Si-0,44%Fe- 0,239%Mn-0,222%Mg al variare del tenore di affinante. Il diagramma fa riferimento al bagno di metallo fuso all'inizio del mantenimento. Considerando i tenori di 0,176% pond. Ti e 30 ppm di C viene identificato un punto nel campo di stabilità LIQUID+FCC\_A1 (dove FCC A1 corrisponde a TiC). Il carburo di titanio risulta stabile all'interno del bagno e la simulazione termodinamica non prevede una sua decomposizione, nemmeno nel caso di mantenimento prolungato.

I risultati delle simulazioni termodinamiche su Thermocalc fanno riferimento al sistema Al-Si-Fe-Mn-Cr, non si può escludere che altri elementi possano aver alterato il diagramma di fase portando all'instabilità del carburo di titanio durante il mantenimento; atomi di altra natura presenti nel bagno potrebbero interagire con le

particelle di TiC, come ad esempio il silicio, formando altri composti (SiC). Questa seconda ipotesi è però in disaccordo con Spolaore [X] il quale testimonia l'efficacia del carburo di titanio come affinante anche dopo un mantenimento di 4 ore e 30 minuti a 700°C, senza mescolamento, e usando una lega AlSi10 secondaria quindi molto più ricca di silicio e altre impurità rispetto al caso in esame.

L'articolo di DING HAI-MIN [23] studia l'influenza del silicio sulle particelle TiC di una madre lega  $AlTi_3C_{0,75}$ ; le particelle di titanio e carbonio possono effettivamente reagire con alluminio e silicio formando le fasi  $TiAl_xSi_y$  e  $Al_4C_3$ , ma questo avviene a temperature ben più alte, circa 900°C. La stabilità del carburo di titanio non può essere compromessa alla temperatura di mantenimento di 695°C.

Un secondo articolo è quello Tronche [24] in cui viene indagato il comportamento del TiC inoculato in una lega d'alluminio iper puro tramite l'aggiunta della lega madre Al-Ti-C.

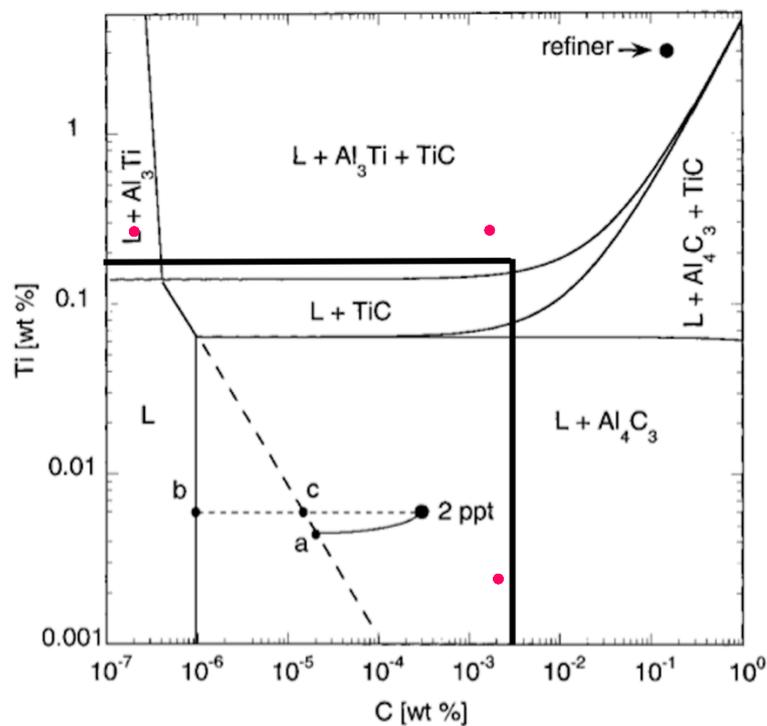


Figura 5.16: Diagramma di fase Al-Ti-C a 700°C, possiamo vedere la stabilità del carburo di titanio in funzione del tenore di tali elementi. La composizione chimica usata nella colata 4 ricade nella regione  $L+Al_3Ti+TiC$  ed è indicata con due linee nere.

In Figura 5.16 è presente il diagramma di fase Al-Ti-C a 700°C, notiamo come il tenore di Ti e C della lega usata nella colata n°4 ricade nella regione  $L+Al_3Ti+TiC$ ,

ciò indica la stabilità del carburo di titanio e non vediamo la decomposizione in  $Al_4C_3$ . Lo studio sostiene che le particelle TiC potrebbero non essere stabili durante il mantenimento del bagno a  $700^\circ C$ , ma che la dissoluzione è troppo lenta per impedire l'affinazione del grano in normali condizioni di processo e che la stabilità è maggiormente influenzata dalla temperatura del fuso piuttosto che dal tempo di mantenimento.

A questo punto è stato ipotizzato che la perdita di affinazione, dopo il mantenimento, fosse legata a impurezze presenti in lega che andavano in qualche modo a inibire gli effetti del carburo di titanio poiché l'articolo appena citato ha utilizzato una lega d'alluminio puro e non esclude il possibile effetto deleterio di elementi presenti in traccia. Questa tesi andrebbe in contrasto con lo studio sopracitato [25] il quale dimostra l'efficacia di titanio-carbonio come affinanante in una lega AlSi10 secondaria e non presenta problemi di affinazione dopo il mantenimento. Va notato che questo tipo di leghe secondarie sono ricche di elementi presenti in traccia sotto forma di impurezze, quindi, la ricerca è stata svolta in condizioni più gravose rispetto al presente studio.

## 5.4 Analisi dei composti ricchi in ferro

### 5.4.1 Campioni a raffreddamento veloce

L'analisi dei composti ricchi in ferro parte dall'osservazione dei campioni prodotti con lo stampo in acciaio.

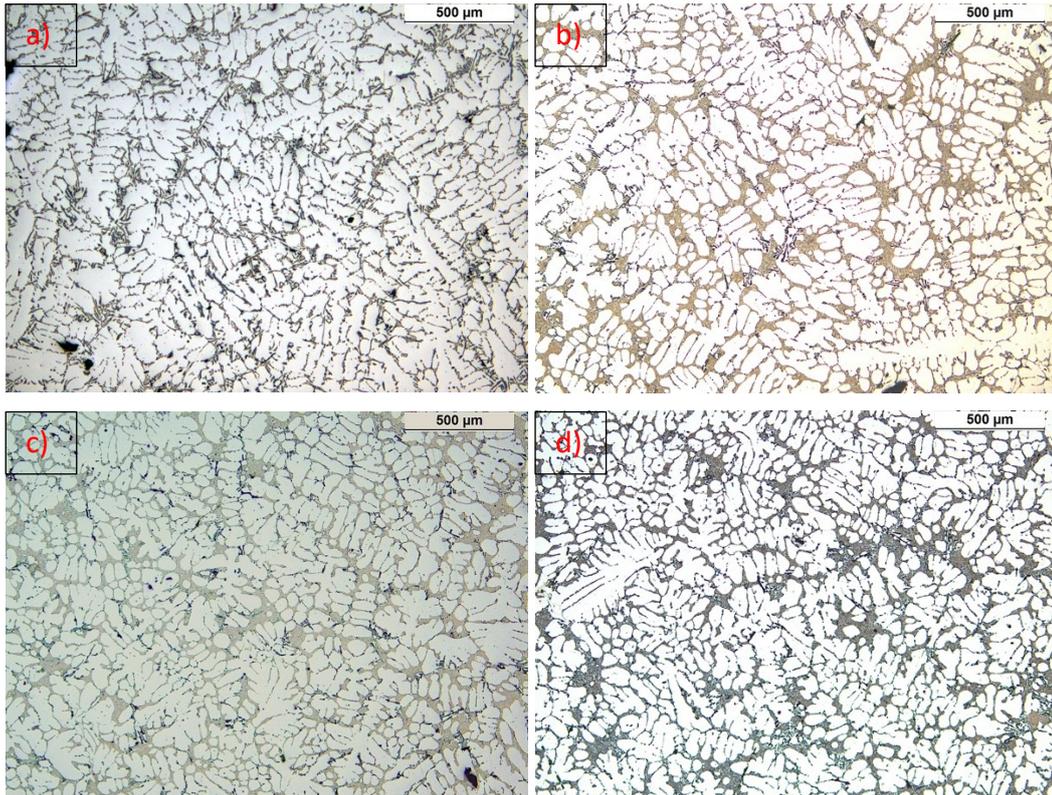


Figura 5.17: Micrografia dei provini a raffreddamento veloce; a): Lega AlSi7Mg0,3 senza aggiunte. b): Lega AlSi7Mg0,3 con 0,14 % pond di Ti e 10 ppm di C. c): Lega AlSi7Mg0,3 con 0,16 % pond di Ti e 20 ppm di C. d): Lega AlSi7Mg0,3 con 0,18 % pond di Ti e 30 ppm di C.

A prima vista dalle micrografie al microscopio ottico non emergono differenze significative in termini di particelle ricche in ferro.

In seguito, vengono confrontati gli andamenti di ferro totale e ferro beta, quantificati in area % occupata in funzione del contenuto di affinante TiC.

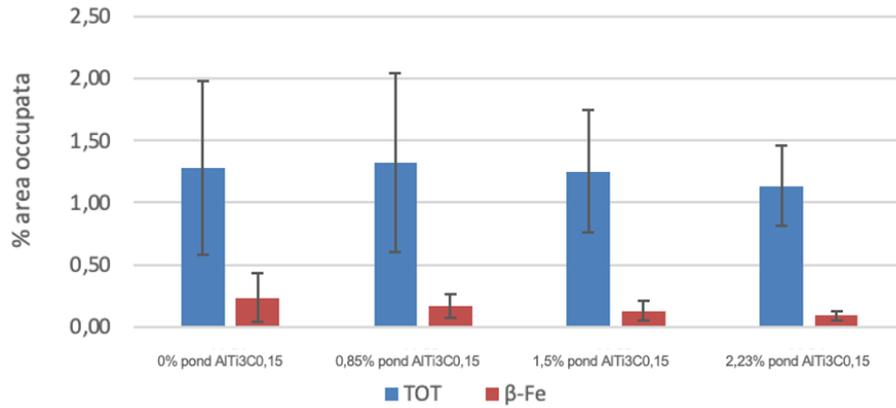


Figura 5.18: Andamento dei composti ricchi in ferro nella lega AlSi7Mg0,3 in funzione della quantità di titanio e carbonio.

Si osserva una riduzione della superficie percentuale occupata dalla fase beta proporzionale alle aggiunte di titanio e carbonio, il ferro totale resta costante come ci si aspetta. Osservando il ferro totale in Figura 5.18 si nota che la deviazione standard è alta a causa alla varietà di particelle incluse nel conteggio; la dispersione attorno alla media diminuisce con l'aggiunta di TiC ed è probabile che l'affinazione della grana porti anche un'omogeneizzazione dei composti dispersi in lega. Nella seguente Figura 5.19 viene quantificato il numero dei composti, diversi da beta, presenti sulla superficie analizzata.

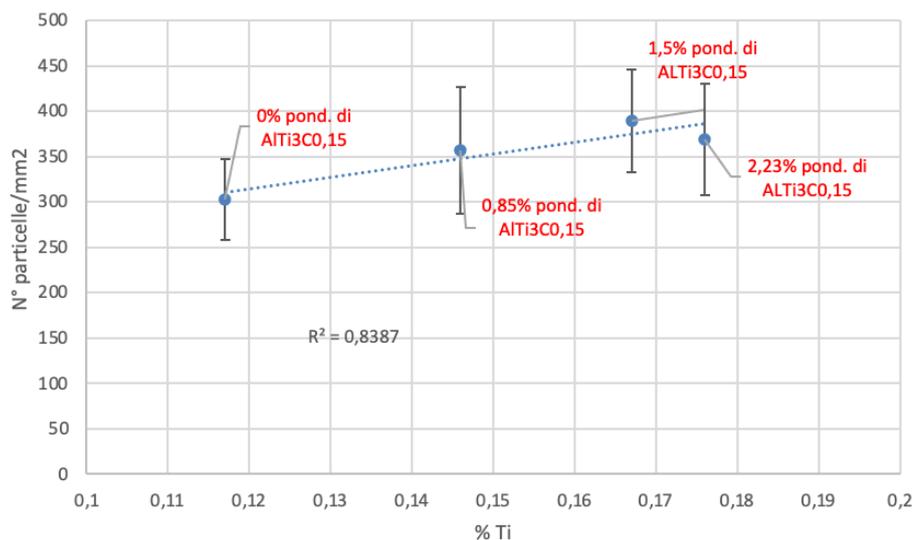


Figura 5.19: Andamento della densità di particelle ricche in ferro sulla superficie analizzata (fase beta esclusa); lega AlSi7Mg0,3 studiata al variare del tenore di titanio e carbonio, campioni HC.

Il contenuto di ferro totale in termini di area % occupata non varia in funzione dell'affinante, ma la densità di particelle aumenta; queste due grandezze sono strettamente legate e visto che l'aggiunta di affinante ne ha promosso la precipitazione e ci si aspetta una leggera diminuzione della dimensione media del ferro totale.

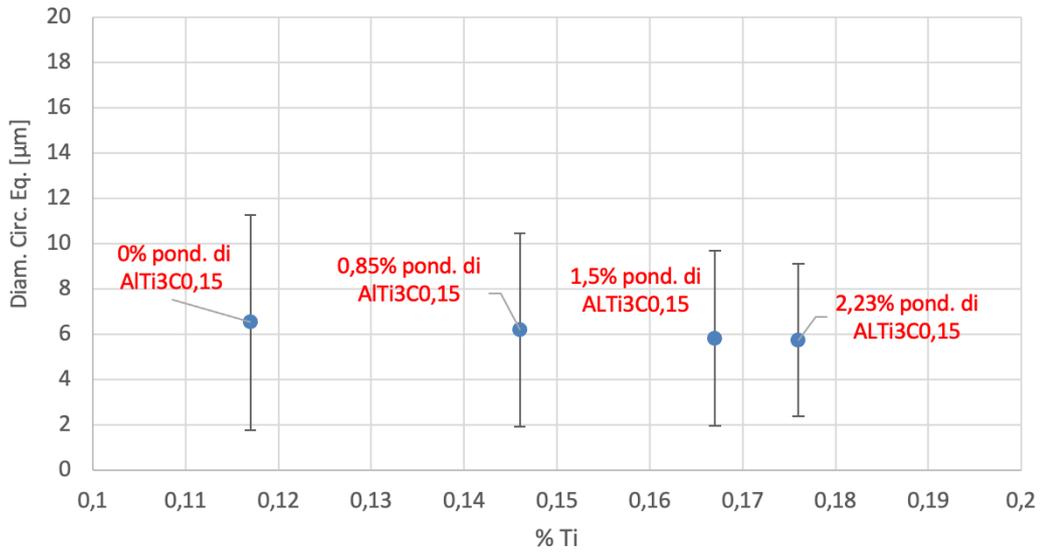


Figura 5.20: Diametro della circonferenza equivalente delle particelle ricche in ferro (fase beta esclusa) in funzione del tenore di titanio e carbonio, campioni HC.

La tesi precedente trova conferma in Figura 5.20, la quale mostra come il diametro della circonferenza equivalente del ferro totale sia sensibilmente diminuito passando da 6,5 a 5,7  $\mu\text{m}$ .

Per migliorare il confronto tra i campioni sono state calcolate le distribuzioni dei principali parametri morfologici; in seguito sono rappresentati il diametro della circonferenza equivalente, la rotondità e il rapporto d'aspetto.

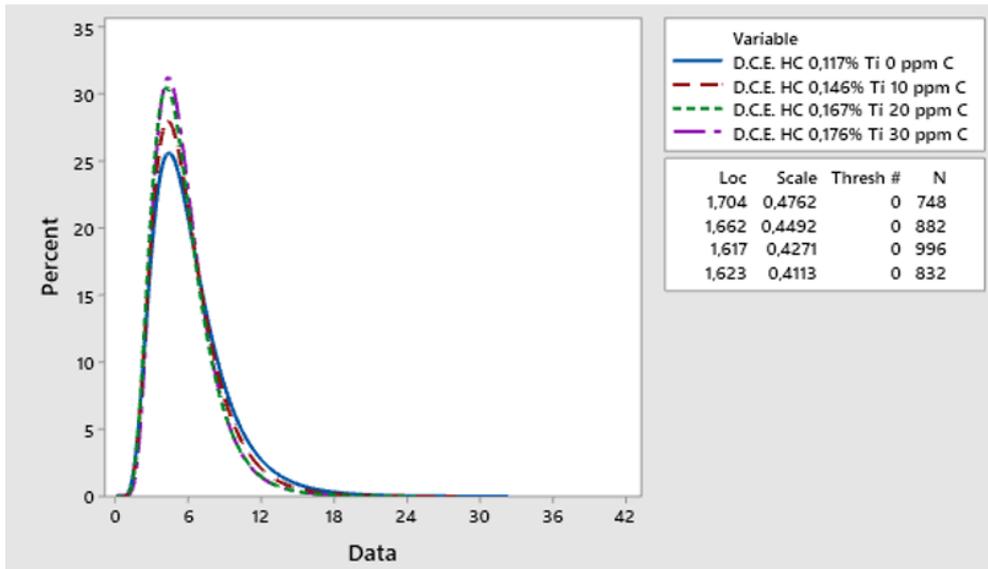


Figura 5.21: Distribuzione Log Normale del diametro della circonferenza equivalente delle fasi totali in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio.

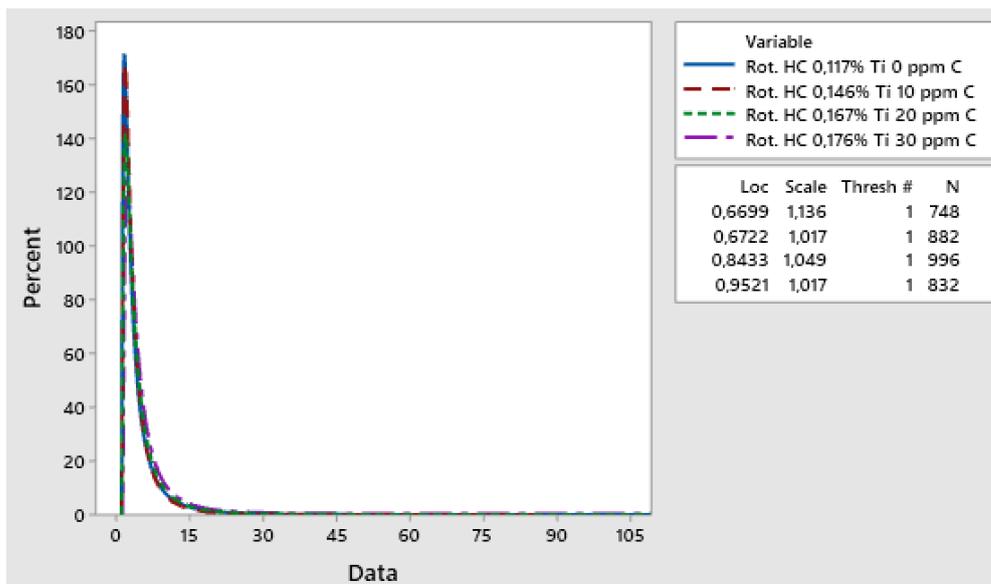


Figura 5.22: Distribuzione Log Normale della rotondità delle fasi totali in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio.

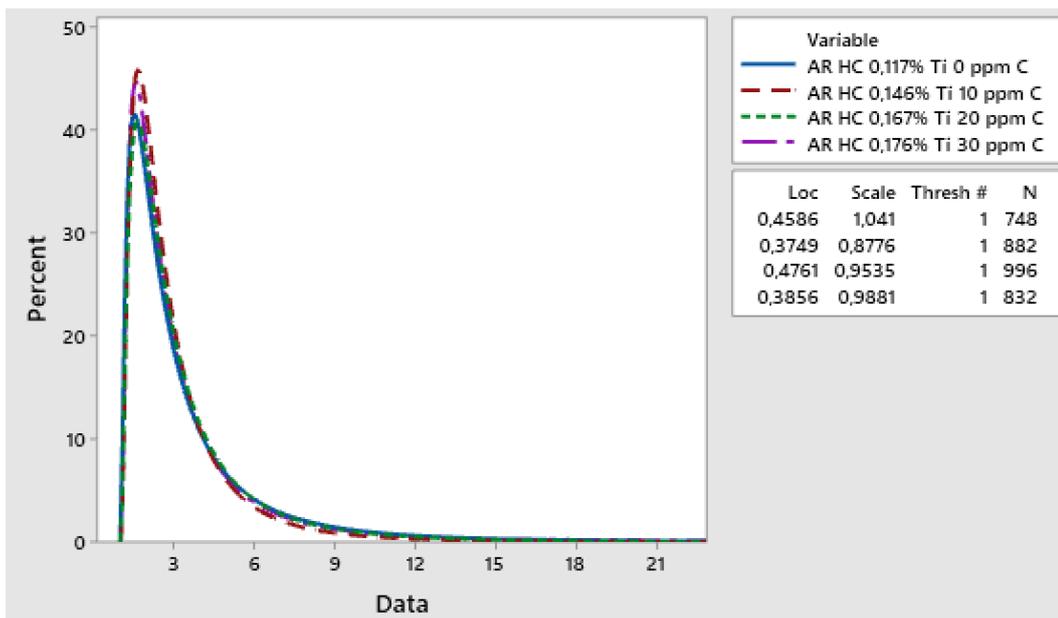


Figura 5.23: Distribuzione Log Normale del rapporto di forma delle fasi totali in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio.

Osservando le distribuzioni non emergono variazioni significative nei parametri morfologici, al variare del contenuto di affinante; la Tabella 5.5 riassume i valori precedentemente descritti.

		Diam. Circ. Eq. [micron]	Rotondità	Rapporto d'Aspetto
Raffreddamento veloce	0% pond. AlTi3C0,15	4.5 ± 4.2	3.7 ± 3.1	6.5 ± 4.8
	0,8% pond. AlTi3C0,15	4.3 ± 3.8	3.2 ± 2.1	6.2 ± 4.3
	1,5% pond. AlTi3C0,15	4.9 ± 4.3	3.6 ± 2.8	5.8 ± 3.9
	2,23% pond. AlTi3C0,15	5.3 ± 4.8	3.4 ± 2.8	5.7 ± 3.4

Tabella 5.5: Parametri morfologici dei composti ricchi in ferro (fase beta esclusa) nella lega AlSi7Mg in funzione del contenuto di affinante, campioni a raffreddamento veloce.

Si può concludere che l'introduzione di affinante TiC ha promosso la precipitazione di particelle alfa e altri tipi di precipitati diversi da beta e, sebbene la quantità totale sia pressoché invariata, si trovano più finemente dispersi nella matrice di alluminio. Segue l'analisi morfologica della fase beta.

- Conteggio del numero di particelle beta sul frame analizzato, rappresentato in Figura 5.24.

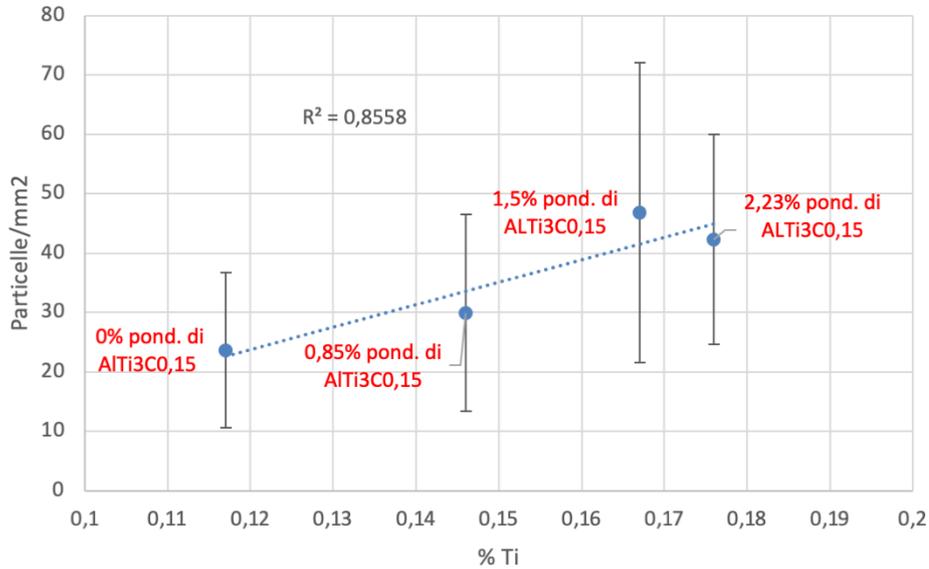


Figura 5.24: Andamento della densità di particelle beta, lega AlSi7Mg0,3 studiata al variare del tenore di titanio-carbonio, campioni a raffreddamento veloce.

Il numero di particelle beta sulla superficie analizzata aumenta con l'aggiunta di affinante, nonostante il conteggio dell'area occupata dalle fasi aciculare riporti un trend in diminuzione.

Il diametro della circonferenza equivalente [micron] è rappresentato in Figura 5.25.

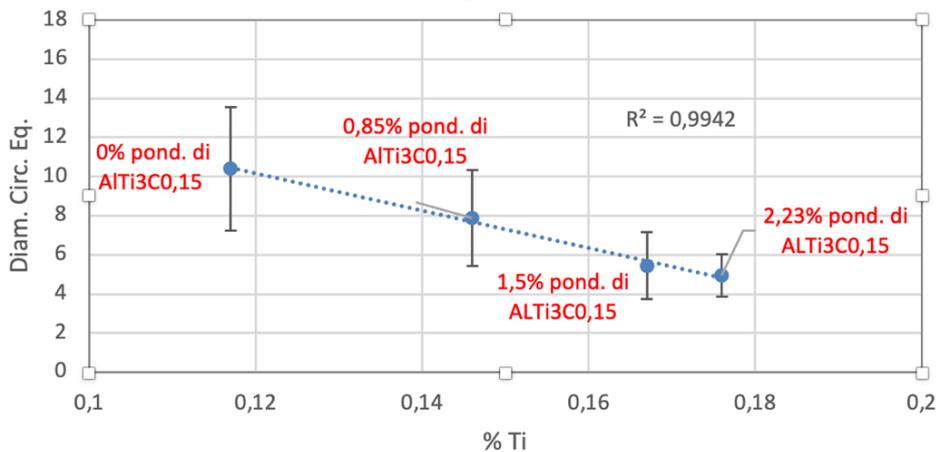


Figura 5.25: Andamento del diametro della circonferenza equivalente della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di titanio-carbonio, campioni a raffreddamento veloce.

Il diametro della circonferenza equivalente (DCE) cala drasticamente con l'aggiunta di titanio e carbonio, tale parametro è strettamente legato alla dimensione delle particelle. Emerge un duplice effetto sulla fase beta legato al carburo di titanio, il primo è la riduzione della quantità totale e il secondo è l'affinazione.

Nelle seguenti figure sono riportate le distribuzioni dei valori di DCE, rotondità, e aspect ratio dei campioni HC al variare del contenuto di affinante.

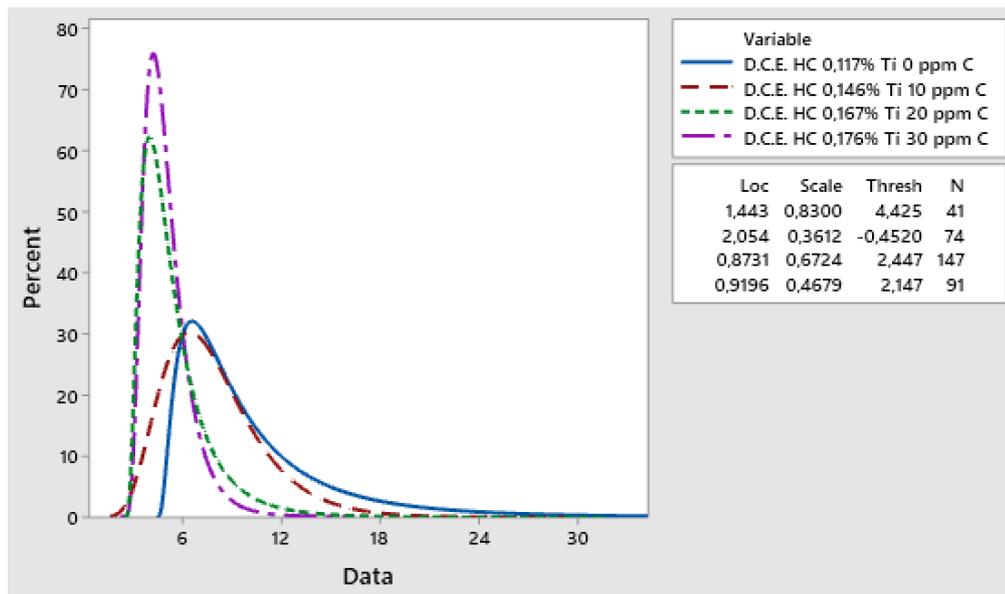


Figura 5.26: Distribuzione Log Normale del diametro della circonferenza equivalente della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento veloce.

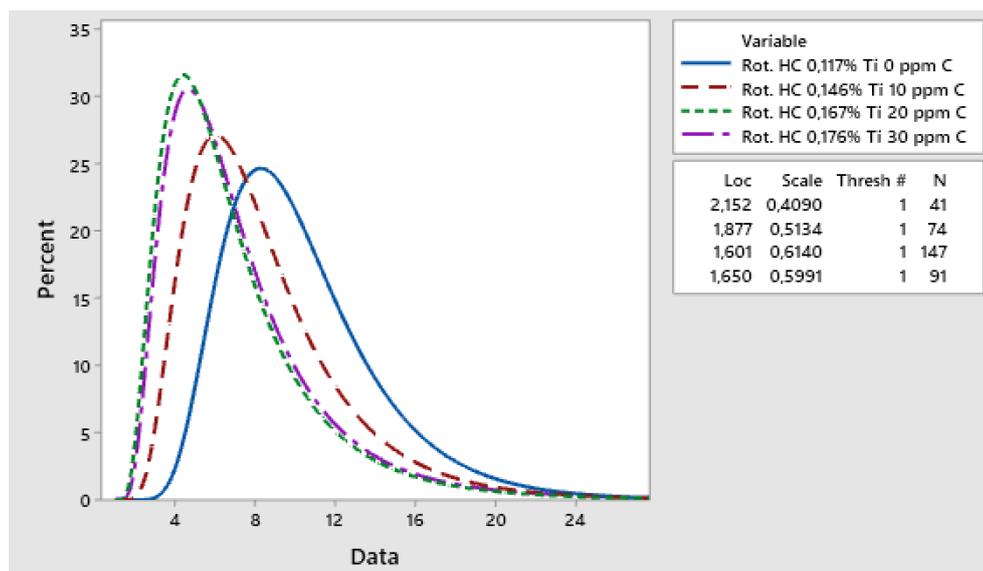


Figura 5.27: Distribuzione Log Normale della rotondità della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento veloce.

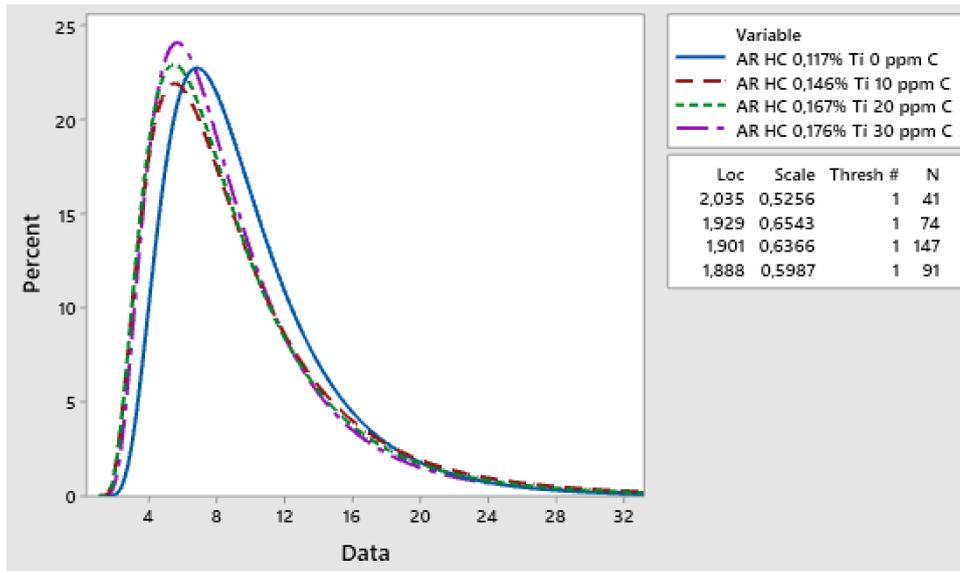


Figura 5.28: Distribuzione Log Normale del rapporto di forma della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento veloce.

In Figura 5.26 emerge come il diametro della circonferenza equivalente si concentri verso valori più bassi all'aumentare del contenuto di titanio e carbonio. La rotondità e il rapporto di forma presentano lo stesso andamento, anche se meno marcato rispetto al DCE; dopo l'introduzione dell'affinante AlTi3C0,15 la fase beta si presenta più corta e sottile, mantenendo la caratteristica forma aciculare.

Nella seguente Tabella 5.6 vengono indicati i valori dei principali parametri morfologici della fase beta, in funzione del contenuto di affinante.

		Diam. Circ. Eq. [micron]	Rotondità	Rapporto d'Aspetto
Raffreddamento veloce	0% pond. AlTi3C0,15	10,4 ± 2,9	9,6 ± 3	10,4 ± 3,1
	0,8% pond. AlTi3C0,15	8,4 ± 3,8	9,2 ± 3,6	7,9 ± 2,4
	1,5% pond. AlTi3C0,15	7 ± 3,2	8,9 ± 3,7	5,5 ± 1,7
	2,23% pond. AlTi3C0,15	7,3 ± 3,2	8,7 ± 3,4	4,9 ± 1,1

Tabella 5.6: Parametri morfologici della fase beta nella lega AlSi7Mg in funzione del contenuto di affinante, campioni a raffreddamento veloce.

Osservando la Tabella 5.6 si nota come il DCE e il rapporto d'aspetto siano notevolmente diminuiti con l'aumentare del tenore di affinante.

#### 5.4.2 Campioni a raffreddamento lento

L'analisi prosegue con l'osservazione dei campioni ottenuti con lo stampo ceramico.

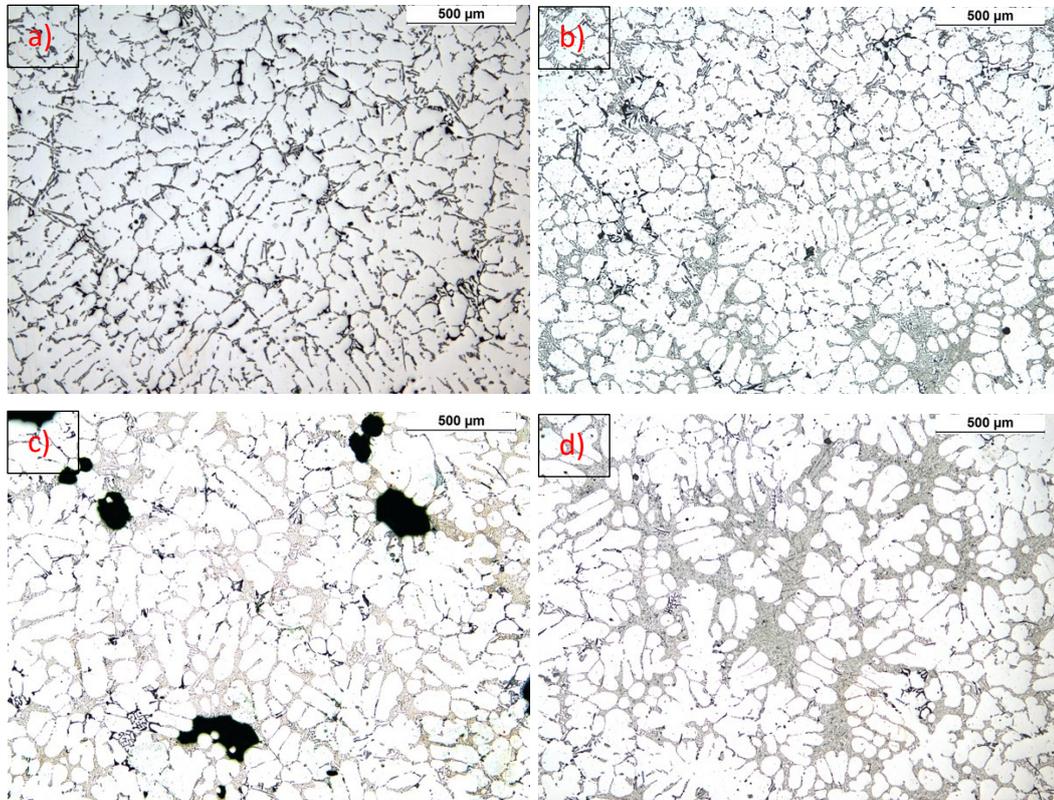


Figura 5.29: Micrografia dei provini a raffreddamento lento; a) Lega AlSi7Mg0,3 senza aggiunte. b) Lega AlSi7Mg0,3 con 0,14 % pond di Ti e 10 ppm di C. c) Lega AlSi7Mg0,3 con 0,16 % pond di Ti e 20 ppm di C. d) Lega AlSi7Mg0,3 con 0,18 % pond di Ti e 30 ppm di C.

Le precedenti micrografie sono state acquisite dopo l'attacco chimico ai composti ricchi in ferro, osservando le immagini le particelle annerite sembrano via via più finemente disperse sostandosi dal campione lega base a quello con il massimo contenuto di TiC.

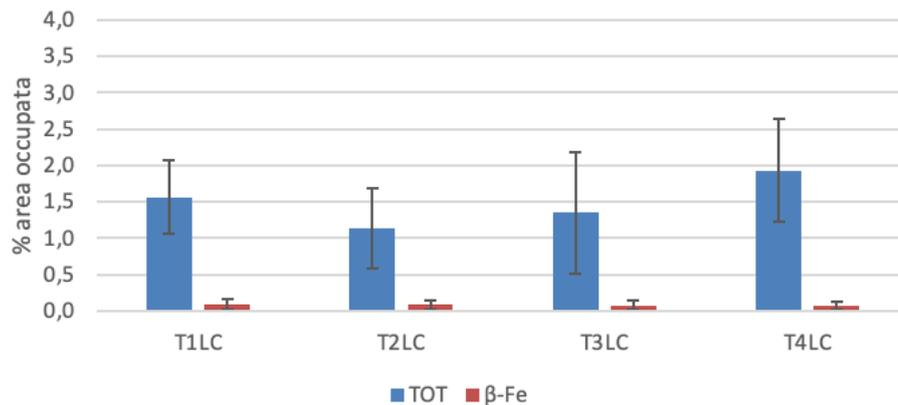


Figura 5.30: Andamento dell'area occupata dalle fasi ricche in ferro in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del contenuto di titanio e carbonio.

Nonostante il quantitativo di ferro in lega sia costante e si aggiri attorno allo 0,43 % pond. l'area percentuale occupata dai composti è altalenante, considerando però le deviazioni standard si può affermare che il valore medio si colloca sull'1,5 %; gli scostamenti attorno alla media, nel caso del ferro totale, sono alti poiché includono un'alta varietà di particelle. Non emergono variazioni nella superficie occupata dalla fase beta.

In seguito, viene illustrata la distribuzione morfologica del ferro totale (beta escluso) al variare del contenuto di affinante AlTi3C0,15.

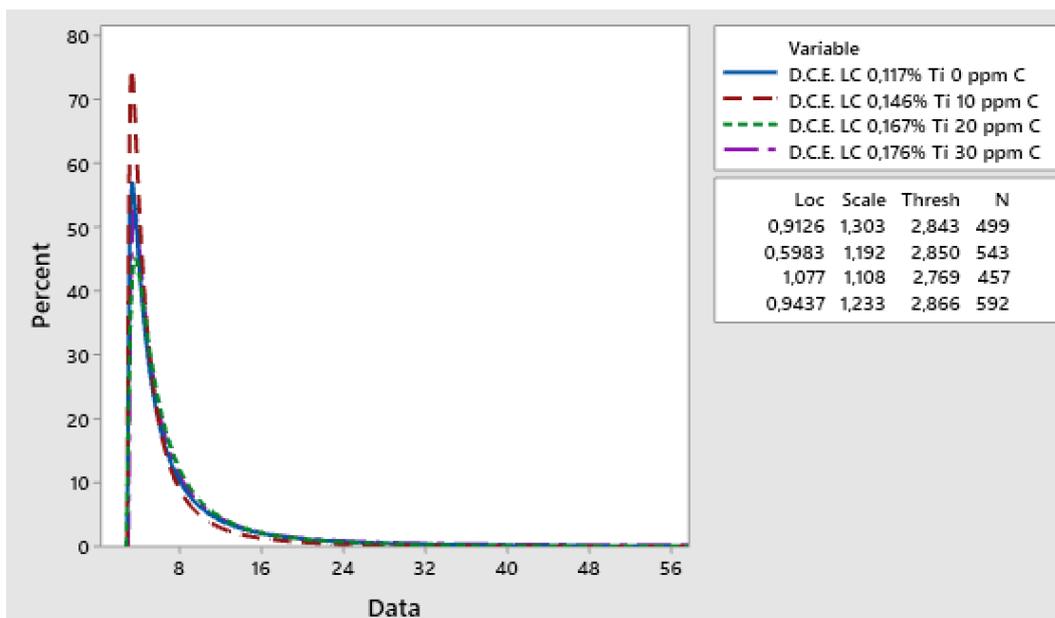


Figura 5.31: Distribuzione Log Normale del diametro della circonferenza equivalente delle fasi totali in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento lento.

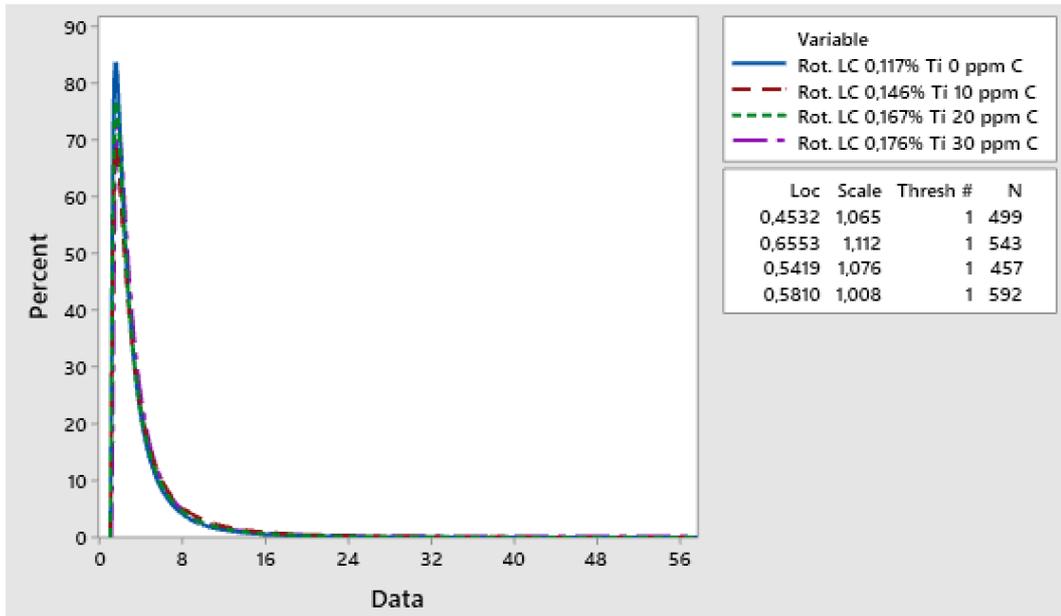


Figura 5.32: Distribuzione Log Normale della rotondità delle fasi totali in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento veloce.

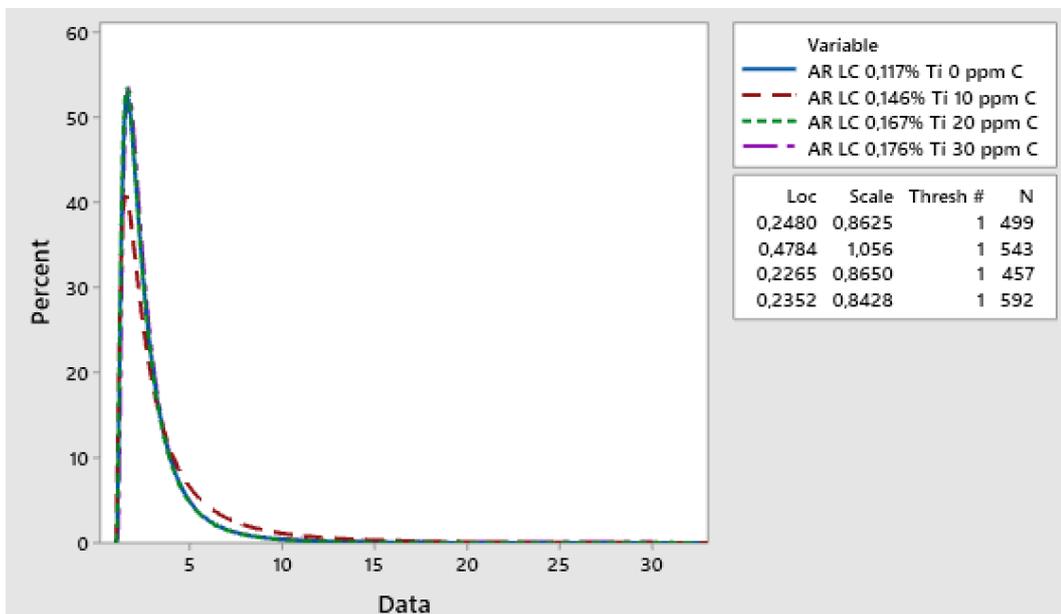


Figura 5.33: Distribuzione Log Normale del rapporto di forma delle fasi totali in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento lento.

Nella seguente Tabella 5.7 sono indicati i valori di DCE, rotondità e rapporto d'aspetto dei composti ricchi in ferro (fase beta esclusa), nei campioni a lento raffreddamento.

		Diam. Circ. Eq. [micron]	Rotondità	Rapporto d'Aspetto
Raffreddamento lento	0% pond. AlTi3C0,15	3,8 ± 3,2	2,8 ± 1,6	8,7 ± 7,6
	0,8% pond. AlTi3C0,15	4.5 ± 4,1	3.9 ± 3,6	6.6 ± 5
	1,5% pond. AlTi3C0,15	4.1 ± 3,6	2,8 ± 1,6	8,2 ± 6,5
	2,23% pond. AlTi3C0,15	3,9 ± 3,1	2,8 ± 1,6	8,4 ± 7,9

Tabella 5.7: Parametri morfologici dei composti ricchi in ferro (fase beta esclusa) nella lega AlSi7Mg in funzione del contenuto di affinante, campioni a raffreddamento lento.

I principali parametri morfologici sono costanti al variare del contenuto di titanio e carbonio, e non emergono cambiamenti dimensionali nei composti diversi dalle fasi aciculari.

In seguito, viene indagata la morfologia della fase beta; in Figura 5.27 è indicata la densità di particelle.

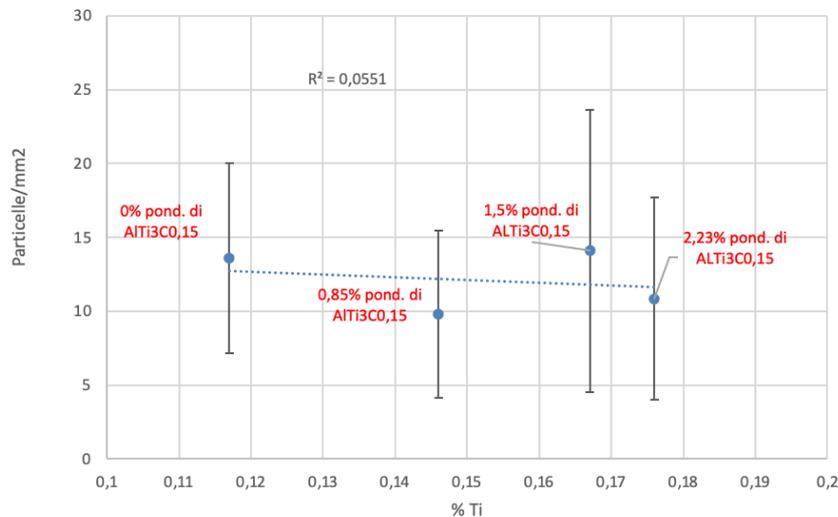


Figura 5.34: Andamento della densità di fasi beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore titanio-carbonio presenti in lega.

Il conteggio di fase beta sulla superficie analizzata non fa emergere cambiamenti legati all'aggiunta di affinante.

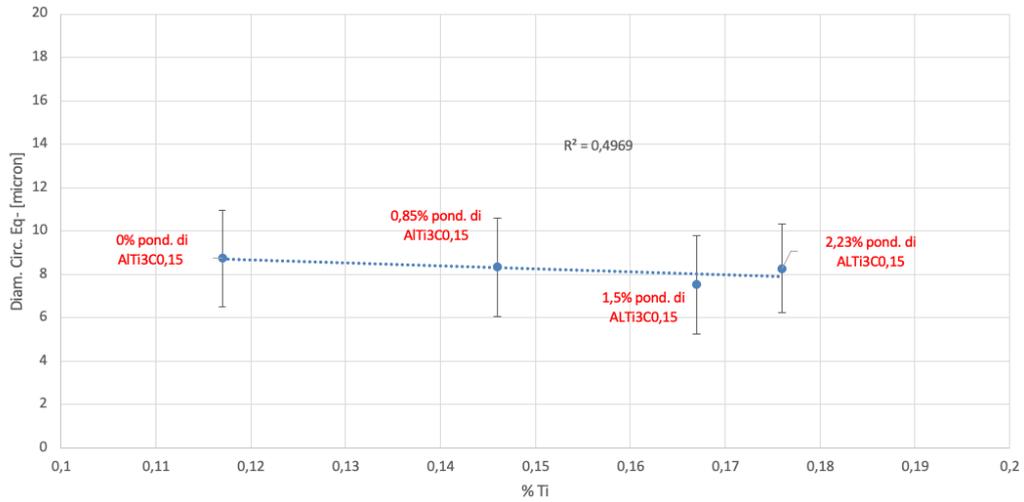


Figura 5.35: Andamento del diametro della circonferenza equivalente della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di titanio-carbonio, campioni a raffreddamento lento.

Il diametro della circonferenza equivalente, nei campioni a raffreddamento lento, cala sensibilmente con l'aggiunta di AlTi3C0,15, passando da 9 micron a 8 micron. Nelle seguenti figure vengono indicate le distribuzioni di DCE, rotondità, e rapporto di forma della fase beta.

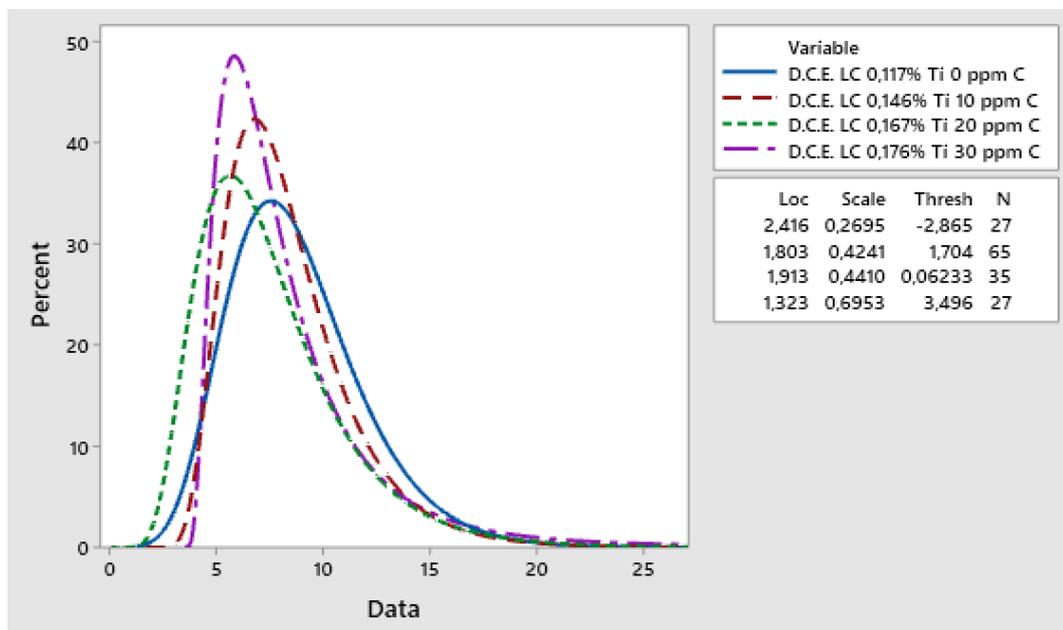


Figura 5.36: Distribuzione Log Normale del diametro della circonferenza equivalente della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento lento.

Dalla distribuzione si nota come i valori di DCE si riducano sensibilmente con l'aumentare di titanio e carbonio, inoltre tendono a concentrarsi attorno al valore media, lo si può notare dalla larghezza della campana in Figura 5.29.

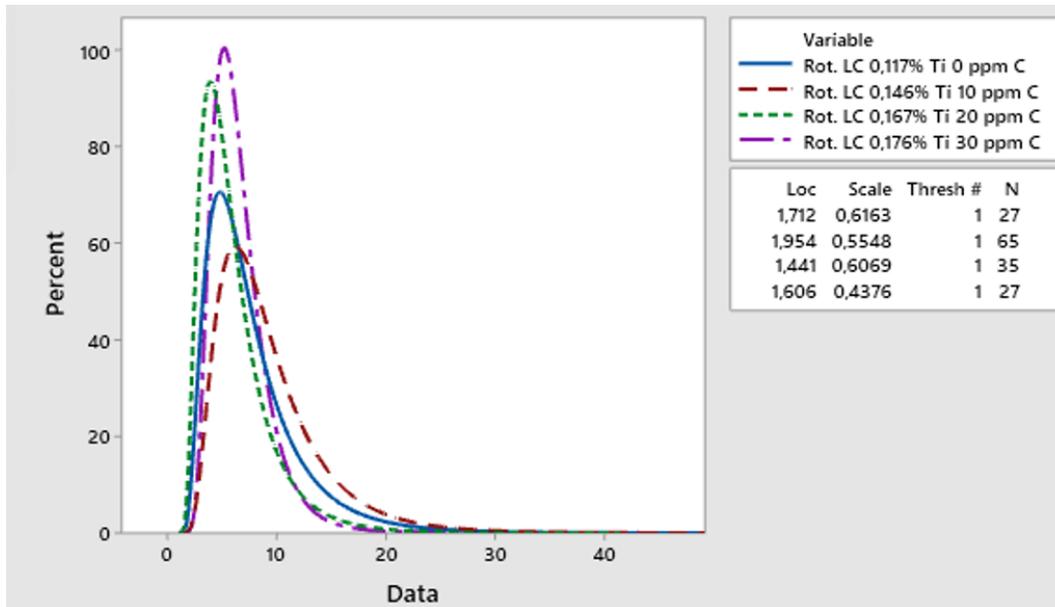


Figura 5.37: Distribuzione Log Normale della rotondità della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento lento.

Il valore di rotondità scende con l'aggiunta di titanio e carbonio, si può ipotizzare una compattazione delle particelle o più semplicemente una minor lunghezza delle fasi aciculari.

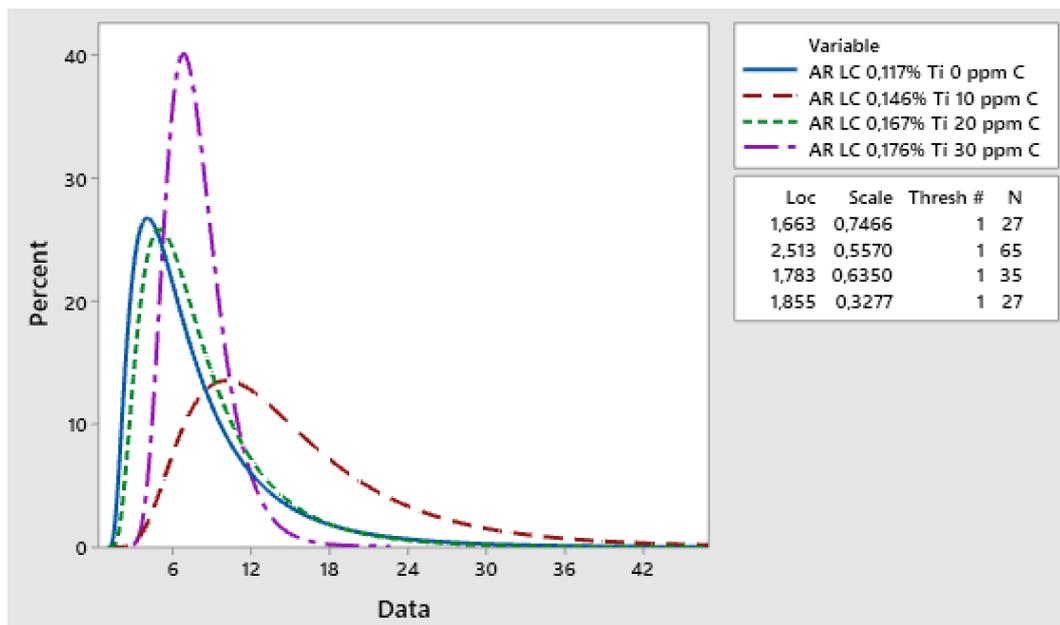


Figura 5.38: Distribuzione Log Normale del rapporto di forma della fase beta in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di affinante titanio-carbonio, campioni a raffreddamento lento.

Nella seguente Tabella 5.8 sono indicati i valori di DCE, rotondità e rapporto d'aspetto della fase beta nei campioni a lento raffreddamento.

		Diam. Circ. Eq. [micron]	Rotondità	Rapporto d'Aspetto
Raffreddamento lento	0% pond. AlTi3C0,15	7,7 ± 2,5	7,7 ± 2,7	8,8 ± 2,2
	0,8% pond. AlTi3C0,15	9,3 ± 3,7	15,1 ± 5,5	8,3 ± 2,3
	1,5% pond. AlTi3C0,15	6,1 ± 1,9	8,3 ± 3,1	7,5 ± 2,3
	2,23% pond. AlTi3C0,15	6,5 ± 1,6	7,8 ± 1,3	8,3 ± 2,1

Tabella 5.8: Parametri morfologici della fase beta nella lega AlSi7Mg in funzione del contenuto di affinante, campioni a raffreddamento lento.

In accordo con i parametri morfologici precedenti, anche il rapporto d'aspetto diminuisce lievemente; questo risultato si traduce in una riduzione dimensionale delle fasi beta, lungo la direzione principale di crescita.

### 5.4.3 Interpretazione dei risultati

Dalle simulazioni termodinamiche non sono previste variazioni delle caratteristiche morfologiche poiché l'introduzione di titanio e carbonio non cambia la temperatura di formazione delle varie fasi, da un punto di vista termodinamico. In Tabella 5.6 sono indicate le temperature di precipitazione delle fasi principali determinate con Thermocalc.

	Temperatura di inizio formazione della fase [°C]			
	alfa-Al	alfa-Fe	Si	beta-Fe
0,117% Ti 0 ppm C	615,8	583,9	573,9	573,0
0,146% Ti 10 ppm C	615,1	584,5	573,4	572,7
0,167% Ti 20 ppm C	615,1	584,8	572,9	572,9
0,176% Ti 30 ppm C	615,1	584,5	573,5	572,9

Tabella 5.9: Temperature di precipitazione delle fasi alfa-Al, alfa-Fe, Si, e beta-Fe in una lega AlSi7Mg0,3 al variare del tenore di titanio e carbonio; sono state calcolate con il software termodinamico Thermocalc.

La temperatura di formazione delle fasi resta pressoché invariata, è possibile che l'affinazione del grano abbia influito sulla cinetica di formazione delle fasi e quindi sulla dimensione dei composti.

	Frazione ponderale della fase al termine della solidificazione	
	α-Ferro	β-Ferro
0 % pond. di AlTi3C0,15	0,00904	0,01135
0,85 % pond. di AlTi3C0,15	0,00972	0,01097
1,5 % pond. di AlTi3C0,15	0,00972	0,01097
2,23 % pond. di AlTi3C0,15	0,00972	0,01097

Tabella 5.10: Frazioni ponderali delle fasi alfa e beta ferro al termine della solidificazione, al variare dei tenori di Ti e C in una lega Al-7,2% Si-0,43% Fe-0,245% Mn-0,23% Mg. Le temperature sono state calcolate tramite simulazione di solidificazione secondo il modello di Scheil, utilizzando Thermo-Calc.

In Tabella 5.9 sono indicate le quantità in cui alfa-Fe e beta-Fe sono presenti al termine della solidificazione, in funzione del contenuto di affinante. I valori sono stati calcolati con Thermo-Calc e, confrontando la lega base con quelle contenenti AlTi3C0,15, si nota una leggera diminuzione nella quantità di beta e

contemporaneo aumento della fase alfa. Tali variazioni si hanno già dopo la prima aggiunta di affinante (0,85% pond. di  $AlTi_3C_{0,15}$ ) e restano costanti indipendentemente dalle successive introduzioni di inoculante. Ciò è in linea con i risultati dei campioni a raffreddamento veloce, dove si nota una maggiore presenza di alfa-Fe a scapito del beta-Fe.

Vengono indicate le variazioni osservate nei campioni a raffreddamento veloce in funzione dell'aggiunta di titanio e carbonio:

- Omogeneizzazione delle particelle totali, nel campione HC4 il ferro totale risulta più finemente disperso nella matrice di alluminio.
- Leggera diminuzione nel quantitativo totale di ferro beta in termini di area %.
- Aumento della densità di fasi beta accompagnata da una riduzione delle dimensioni; la rotondità diminuisce e le particelle appaiono meno frastagliate. In Figura 5.31 è confrontata la distribuzione del diametro della circonferenza equivalente nei campioni HC1 e HC4:

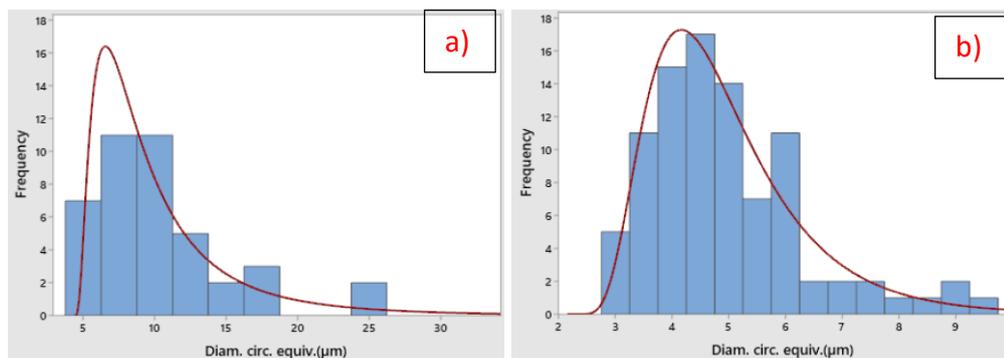


Figura 5.39: Distribuzione Log-normale del diametro della circonferenza equivalente. a) Campione HC1, lega  $AlSi_7Mg_{0,3}$  senza aggiunta di affinante; b) Campione HC4, lega  $AlSi_7Mg_{0,3}$  contenente il massimo tenore di affinante, 0,176% pond. Ti e 30 ppm di C.

La distribuzione è ben rappresentata dalla Log-normale a 3 parametri, passando da HC1 a HC4 si nota una riduzione del valore medio, la curva sembra meglio descritta nel campione con il massimo tenore di affinante, la fase aciculare

appare più omogeneizzata e concentrata in valori dimensionali più bassi (3-6  $\mu\text{m}$ ).

Dal momento che sono presenti maggiori nuclei di alluminio, si può pensare che l'affinazione della grana costringa la fase beta a precipitare in spazi più contenuti, limitandone le dimensioni. Il risultato potrebbe essere legato ad un effetto sinergico di limitazione di spazi e frammentazione delle lamelle da parte delle dendriti di alluminio.

Passando ai campioni a raffreddamento lento non si vedono particolari differenze in funzione del tenore di TiC:

- Non ci sono variazioni di fasi totali e fasi beta in termini di area percentuale.
- Il conteggio della fase beta e la dimensione diminuiscono sensibilmente, ma le differenze è molto piccola. Nella seguente figura viene rappresentata la distribuzione del diametro della circonferenza equivalente della fase beta nei campioni LC1 e LC4.

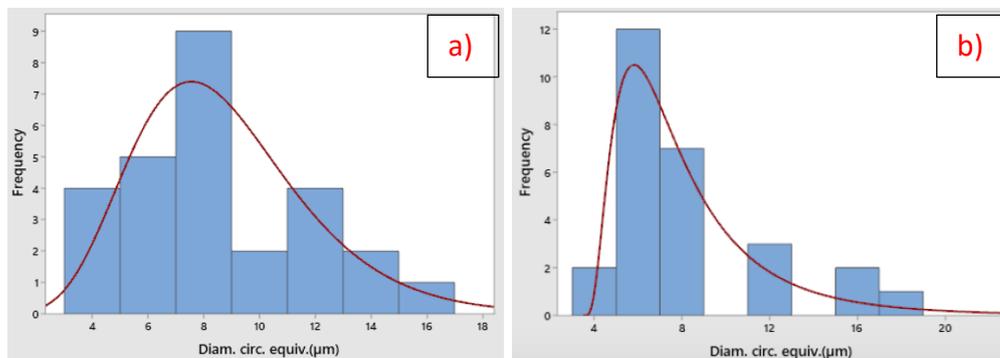


Figura 5.40: Distribuzione Log-normale del diametro della circonferenza equivalente. a) Campione LC1, lega AlSi7Mg0,3 senza aggiunta di affinante; b) Campione LC4, lega AlSi7Mg0,3 contenente il massimo tenore di affinante, 0,176% pond. Ti e 30 ppm di C.

Si osserva come i valori siano leggermente più compatti attorno alla media, la quale passa da 7,5 a 6  $\mu\text{m}$  accompagnato.

Nei campioni a raffreddamento lento le differenze sono piccole, le ipotesi precedentemente fatte potrebbero essere corrette, ma in questo caso la scala

microstrutturale non è così fine da ostacolare la fase beta; la densità di particelle beta del campione HC4 è doppia rispetto a quella riscontrata su LC4.

Si può concludere che la particella TiC, a differenza del TiB, non promuove la precipitazione di fasi aciculari, per raffreddamenti veloci l'affinazione della grana induce anche una riduzione nelle dimensioni della fase beta; può essere usato in leghe secondarie senza comprometterne le proprietà meccaniche.

### 5.5 Prove di durezza

Le prove Brinell per entrambe le velocità di solidificazione non riportano variazioni di durezza in seguito all'aggiunta in lega di titanio e carbonio, e i valori si mantengono costanti intorno i 60 HB; si osservano gli andamenti medi in Figura 5.33 e 5.34.

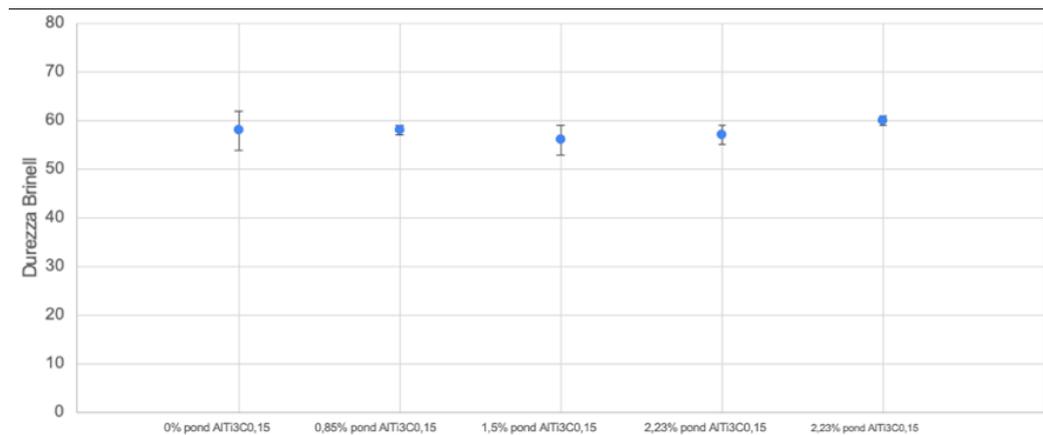


Figura 5.41: Lega AlSi7Mg0,3, campioni a raffreddamento veloce; andamento della durezza Brinell in funzione del tenore di affinante titanio e carbonio.

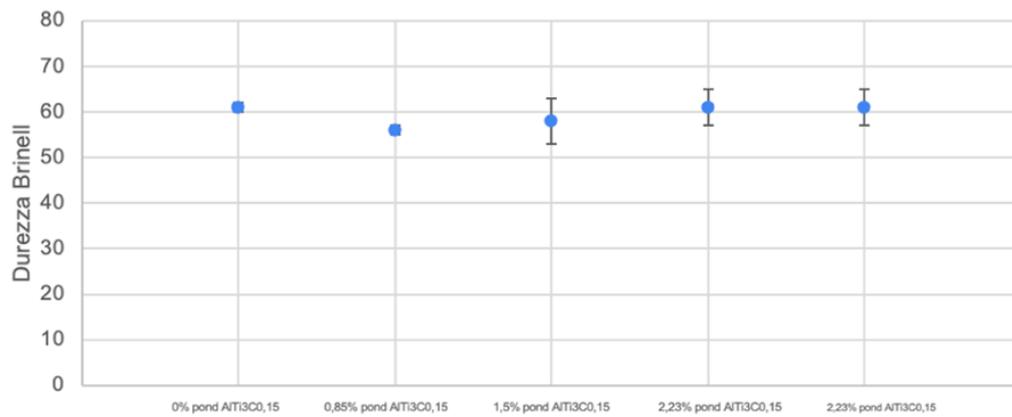


Figura 5.42: Lega AlSi7Mg0,3, campioni a raffreddamento lento; andamento della durezza Brinell in funzione del tenore di affinante titanio e carbonio.

## CAPITOLO 6: Prove con il molibdeno

Nella seguente campagna sperimentale sono stati indagati gli effetti dell'aggiunta di molibdeno nella lega EN AB 42000, con particolare attenzione ai composti ricchi in ferro. La solubilità del molibdeno nell'alluminio a temperatura ambiente è molto bassa quindi, seppur sia stato aggiunto in piccole quantità, ci si aspetta che durante la solidificazione precipiti formando qualche tipo di composto.

Tutti i dati completi sono riportati sull'appendice C.

### 6.1 Campagna di colata

La lega di partenza è sempre la stessa, EN AB 42000 la cui composizione è indicata in Tabella 6.1.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	Mo	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	7,02	0,428	0,251	0,236	0,034	0,117	0,003	0,0014	-	Bil.	1,7	1,0

Tabella 6.1: Composizione chimica % pond. della lega 42000, misurata con lo spettrometro.

Sulla base della ricerca svolta da Spolaore [22] si è visto il molibdeno ha una lenta dissoluzione nell'alluminio fuso a 750°C, e dopo l'introduzione della madre lega AlMo10 le quantità nominali non corrispondono ai valori misurati dal quantometro. Durante la seguente sperimentazione le quantità introdotte sono state calibrate tenendo conto di una resa metallurgica inferiore al 100%.

La campagna di colata è stata svolta nel seguente modo:

- Colata 1: lega base con aggiunta di AlSr10 per avere un tenore tra i 180-250 ppm.
- Colata 2: monitoraggio del tenore di stronzio (AlSr10) e aggiunta di AlMo10 per avere una concentrazione dello 0,05% pond. di Mo; a

differenza dello stronzio, il molibdeno viene introdotto 1 ora prima della colata per permetterne la dissoluzione.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	Mo	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	6,817	0,458	0,269	0,228	0,021	0,102	0,023	0,0012	0,0245	Bil.	1,7	1,1

Tabella 6.2: Composizione chimica % pond. della colata 2, misurata con lo spettrometro; si può notare il tenore effettivo di molibdeno rispetto al valore nominale di 0,05% pond.

- Colata 3: introduzione di AlMo10 per avere un tenore di molibdeno dello 0,1% pond., calibrazione del livello di stronzio mediante AlSr3,5 per avere una maggior precisione nelle aggiunte.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	Mo	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	6,789	0,461	0,267	0,215	0,022	0,101	0,023	0,0012	0,041	Bil.	1,7	1,1

Tabella 6.3: Composizione chimica % pond. della colata 3, misurata con lo spettrometro; si può notare il tenore effettivo di molibdeno rispetto al valore target dello 0,1% pond.

- Colata 4: introduzione di AlMo10 per avere un tenore di molibdeno dello 0,15% pond., calibrazione del livello di stronzio mediante la madre lega AlSr3,5.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	Mo	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	6,783	0,469	0,265	0,206	0,022	0,098	0,022	0,0012	0,058	Bil.	1,8	1,1

Tabella 6.4: Composizione chimica % pond. della colata 4, misurata con lo spettrometro; si può notare il tenore effettivo di molibdeno rispetto al valore target dello 0,15% pond.

- Colata 5: introduzione di AlMo10 per avere un tenore di molibdeno dello 0,2% pond., calibrazione del livello di stronzio mediante AlSr3,5.

Designazione	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti	Sr	B	Mo	Al	Fe/Mn	Sludge Factor [%]
EN AB 42000	6,678	0,467	0,263	0,192	0,022	0,099	0,027	0,0013	0,076	Bil.	1,8	1,1

Tabella 6.5: Composizione chimica reale % pond. della colata 5, misurata con lo spettrometro; si può notare il tenore effettivo di molibdeno rispetto al valore target dello 0,2% pond.

Confrontando la composizione chimica target con quella effettivamente misurata dal quantometro notiamo una resa metallurgica media inferiore al 50%, in linea con

le attese; osserviamo anche una progressiva ossidazione del magnesio legata al mantenimento del bagno liquido, in particolare tra la prima l'ultima colata sono trascorse circa 8 ore.

## 6.2 SDAS

La misurazione della spaziatura dei rami secondari dendritici conferma le aspettative e non è stata influenzata dagli elementi aggiunti.

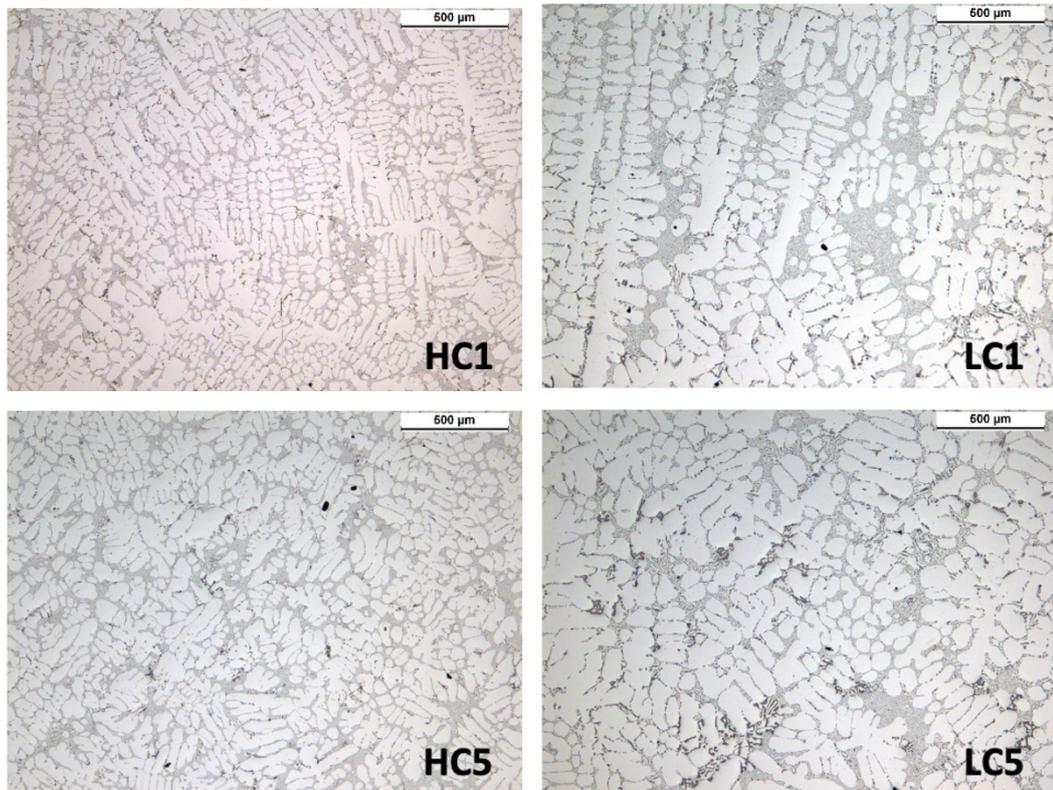


Figura 6.1: Micrografia della lega AlSi7Mg0,3; HC1 e LC1: lega base a veloce e lento raffreddamento, HC5 e LC5: lega base + 0,076 % pond. di Mo a veloce e lento raffreddamento.

La Figura 6.2 indica le misure di SDAS rilevate a microscopio ottico.

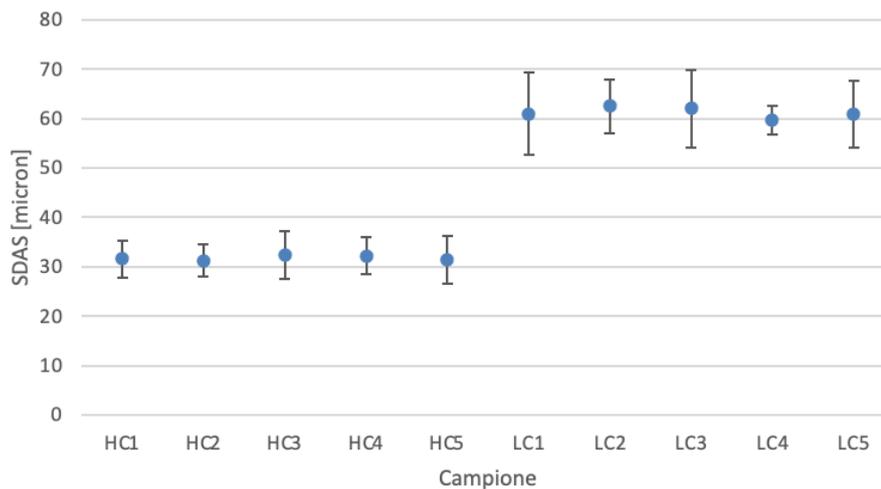


Figura 6.2: Andamento dei valori di SADS in funzione dell'aggiunta di molibdeno e della velocità di raffreddamento.

La scala microstrutturale rispecchia le condizioni di solidificazione usate in Fondmetal, sia per lo stampo 3 che per lo stampo 1; è quindi possibile proseguire con l'analisi e ritenere i prossimi risultati attendibili e riproducibili in azienda.

### 6.3 Analisi della grana cristallina

L'analisi della grana cristallina ha riscontrato un sensibile cambiamento in termini di dimensione del grano, in Figura 6.3 sono rappresentati i campioni a raffreddamento veloce.

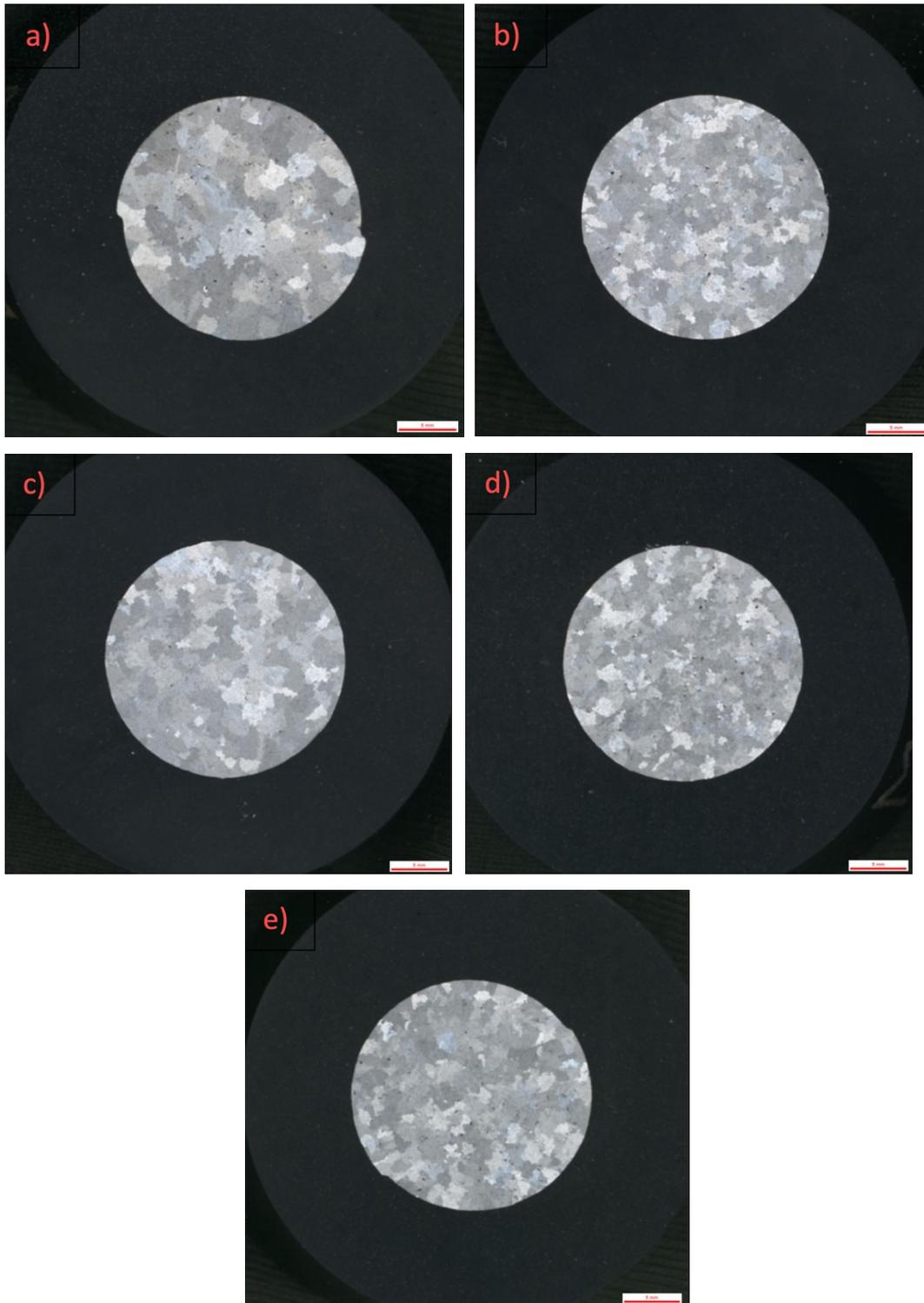


Figura 6.3: Immagine dei campioni a raffreddamento veloce dopo l'attacco metallografico per risaltare i bordi grano; a): lega base; b): lega base + 0,025 % pond. di M; c): lega base + 0,041 % pond. di Mo; d): lega base + 0,058 % pond. di Mo; e): lega base + 0,076 % pond. di Mo.

A prima vista sembrerebbe ci fosse una leggera affinazione legata all'introduzione di molibdeno, i numeri lo confermano anche se la riduzione di dimensione non raggiunge i valori ottenuti con titanio e carbonio; la grana risulta comunque più affinata rispetto al caso base.

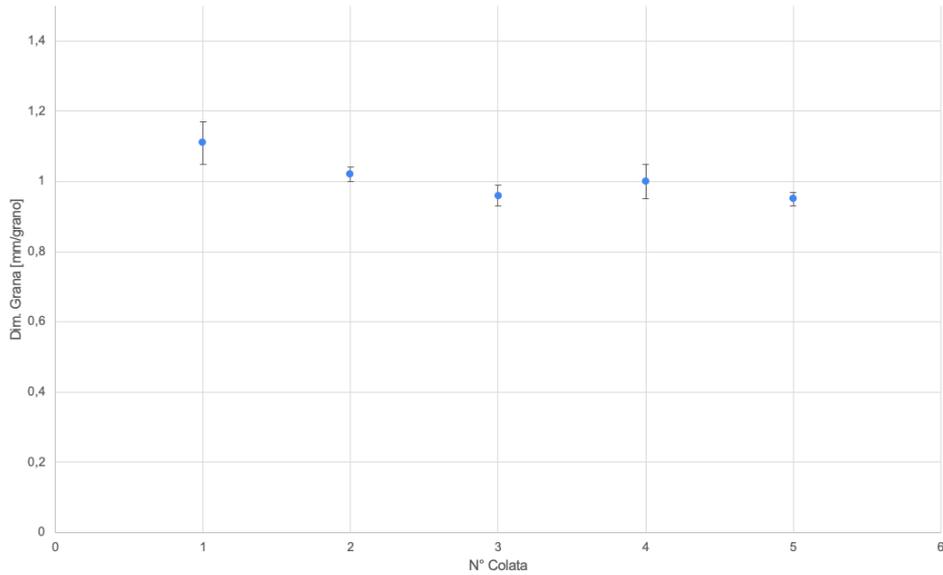


Figura 6.4: Andamento della dimensione del grano in funzione dell'aggiunta di molibdeno; dimensione del grano misurata e calcolata secondo normativa ASTM E 112.

Passando ai campioni ottenuti con lo stampo ceramico si nota che la dimensione della grana resta costante e non varia con il contenuto di molibdeno.

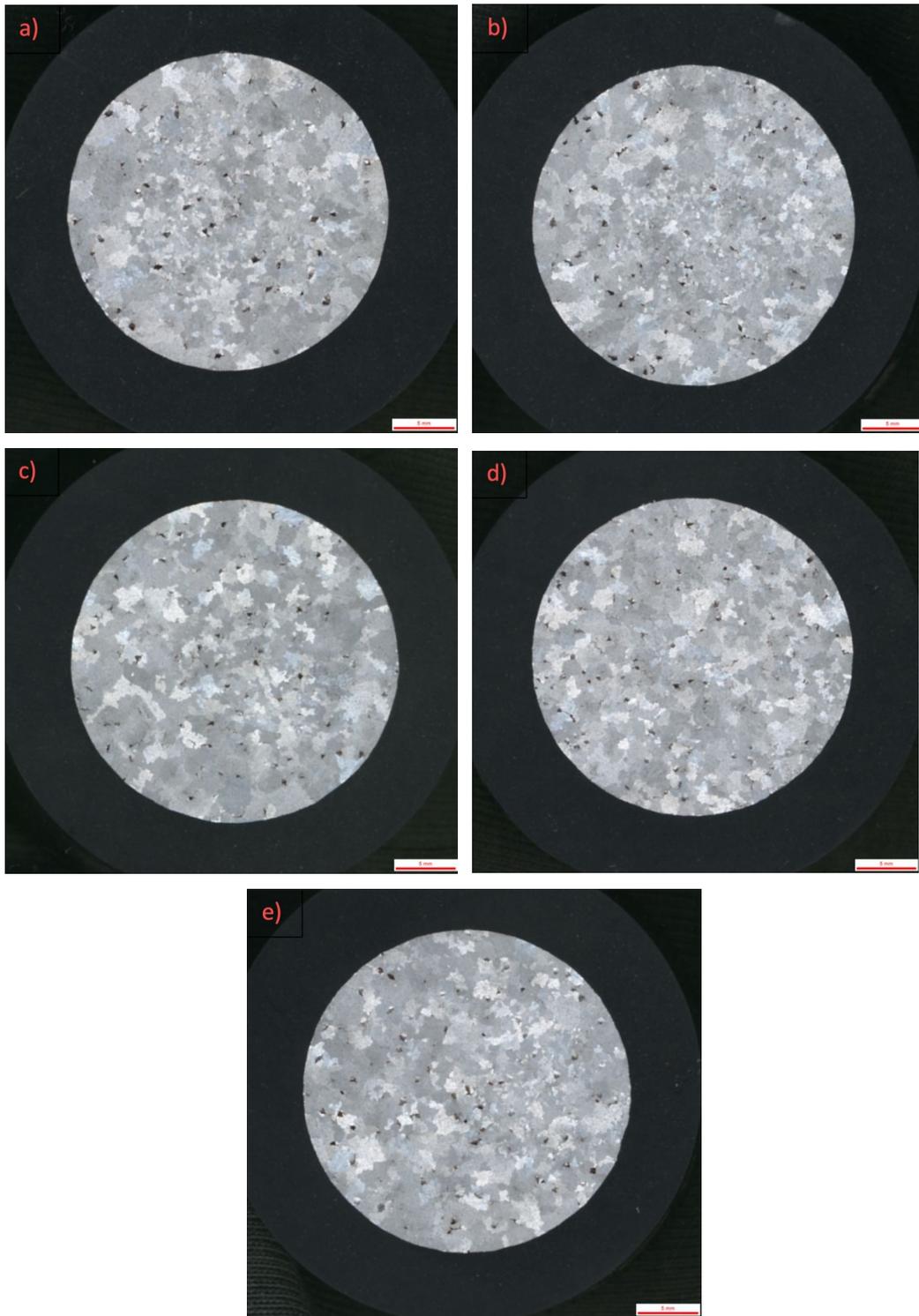


Figura 6.5: Immagini dei campioni a raffreddamento lento dopo l'attacco metallografico per risaltare i bordi grano; a): lega base; b): lega base + 0,025 % pond. di Mo; c): lega base + 0,041 % pond. di Mo; d): lega base + 0,058 % pond. di Mo; e): lega base + 0,076 % pond. di Mo.

Il conteggio mostra una sensibile diminuzione della dimensione media del grano.

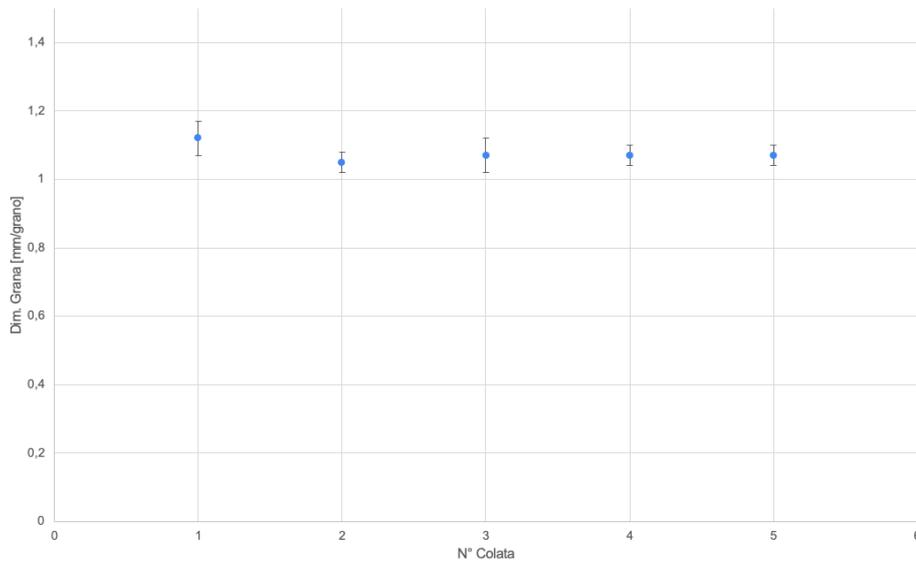


Figura 6.6: Andamento della dimensione del grano in funzione del contenuto di molibdeno nella lega AISi7Mg0,3; dimensione del grano misurata e calcolata secondo normativa ASTM E 112.

La dimensione del grano nei vari campioni oscilla attorno ad un millimetro per grano e si mantiene costante in tutti i campioni, si può concludere che l'aggiunta di molibdeno non ha portato variazioni nella dimensione media del grano.

### 6.3.1 Interpretazione dei risultati

Analizzando la grana cristallina dei campioni LC non emergono grosse differenze, lo stesso non vale per i campioni a raffreddamento veloce dove l'aggiunta di molibdeno è accompagnata da una leggera affinazione.

Confrontando i risultati con gli articoli presenti in letteratura è emerso che uno studio condotto dall'Università della Amman, in Giordania, ha indagato l'effetto del molibdeno in qualità di affinante sulla microstruttura di leghe d'alluminio. È stato studiato l'effetto dell'aggiunta di Mo, Ti e Mo-Ti sulla microstruttura di una lega d'alluminio commercialmente puro; l'osservazione della grana cristallina è avvenuta in due condizioni diverse: appena colato e dopo il processo ECAP (Equal Angular Channel Pressing).

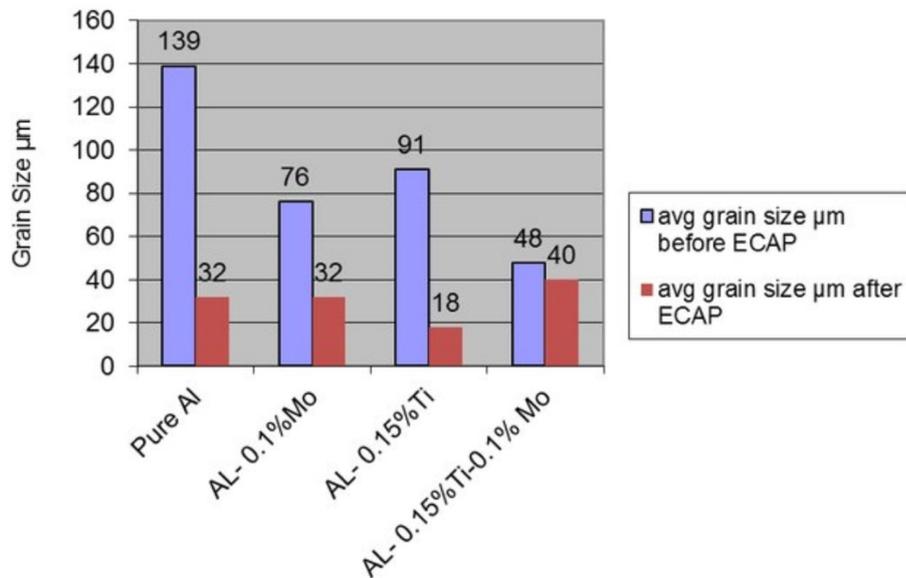


Figura 6.7: Effetto dell'aggiunta di Mo e Ti sulla dimensione della grana di una lega d'alluminio commercialmente puro appena colata e dopo la pressatura tramite il processo ECAP.

Focalizzando l'attenzione sul caso della lega appena colata, quindi prima del processo ECAP, si osserva che l'introduzione dello 0,1 % pond. di Mo ha indotto una notevole affinazione, lo stesso vale per lo 0,15 % pond. di Ti, anche se non risulta efficace quanto il molibdeno; l'effetto sinergico di Mo e Ti è produce un effetto ancora maggiore [26].

L'articolo non si sofferma sulle ragioni che hanno portato l'affinazione della grana con il molibdeno quindi non si possono trovare correlazioni con la presente ricerca. In letteratura è indicato che il molibdeno, in concentrazioni pari allo 0,3% pond, è usato come affinante [27], non viene indicato cosa accade per tenori più bassi; è comunque un risultato interessante perché il molibdeno presente sotto forma di impurezza nelle leghe secondarie potrebbe avere un effetto positivo.

## 6.4 Analisi dei composti ricchi in ferro

### 6.4.1 Campioni a raffreddamento veloce

Sono stati indagati gli effetti dell'aggiunta di molibdeno sui composti ricchi in ferro, con particolare attenzione alle fasi di morfologia aciculare.

Le micrografie sono state acquisite al microscopio elettronico per avere una maggior precisione nell'identificazione delle varie fasi.

L'analisi inizia con l'osservazione dei campioni a raffreddamento veloce.

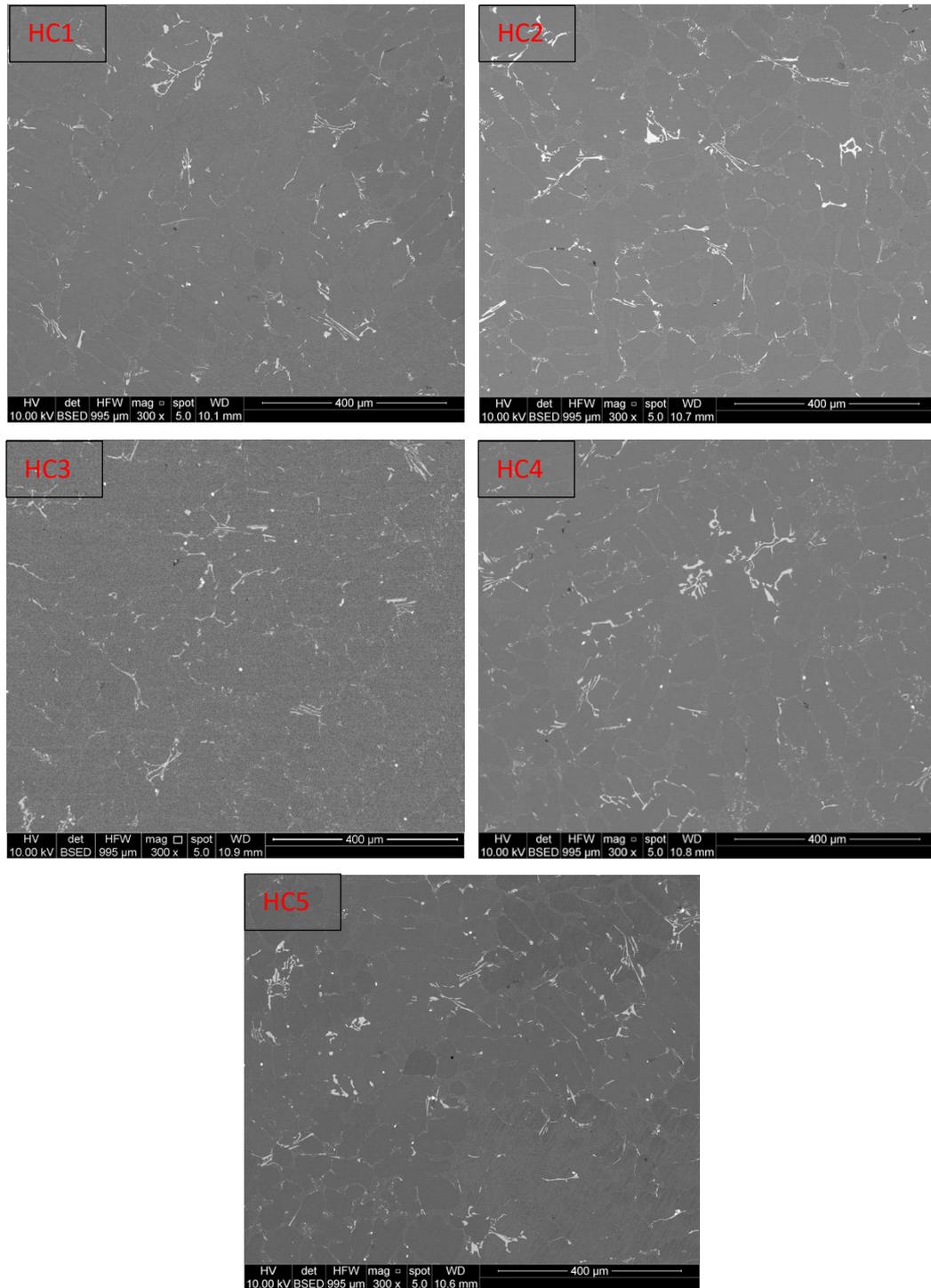


Figura 6.8: Serie di micrografie al sem dei campioni a raffreddamento veloce, dalla lega base al massimo tenore di molibdeno.

Dalle micrografie si possono notare vari composti ricchi in ferro, le fasi studiate sono  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi distinguibile per la sua forma aciculare e la fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> caratterizzata da una morfologia a stella. La fase  $\beta$ , essendo la fase stabile, tenderà a precipitare in condizioni vicine all'equilibrio; quindi, con elevate velocità di raffreddamento, dovrebbe essere favorita la formazione della fase metastabile  $\alpha$ .

Dal conteggio delle fasi contenenti ferro si può notare che aumentando il tenore di molibdeno c'è un calo della fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi accompagnato da un incremento della fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

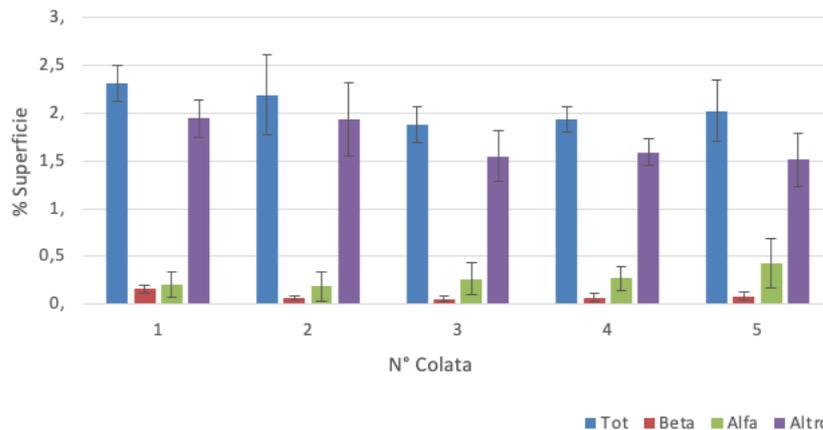


Figura 6.9: Quantità delle fasi ricche in ferro in funzione del contenuto di molibdeno nei campioni a raffreddamento lento; vengono messe in evidenza le fasi  $\beta$  e  $\alpha$ .

Con "altro" si includono tutti i composti in ferro che non sono chiaramente identificati come  $\alpha$  o  $\beta$ , questo insieme racchiude la fase  $\alpha$  block like e fasi ramificate che non si identificavano in nessuna delle precedenti.

L'evidente ascesa della fase  $\alpha$  ha focalizzato lo studio sul tentativo di comprendere i meccanismi che innescano questa trasformazione.

Le fasi  $\beta$  e  $\alpha$  sono state quantificate in valore percentuale rispetto al totale, Figura 6.10.

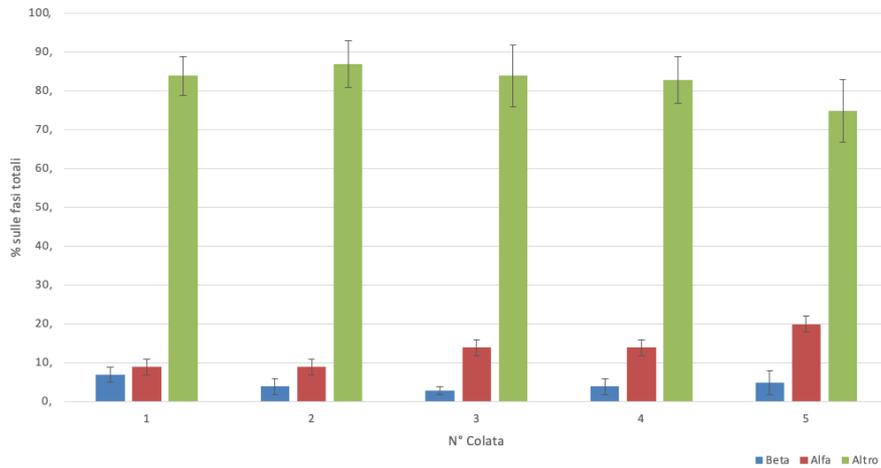


Figura 6.10: Lega AlSi7Mg0,3, campioni a raffreddamento veloce; andamento delle fasi  $\beta$  e  $\alpha$  normalizzate sul totale, in funzione del contenuto di molibdeno.

Con l'aumentare del tenore di molibdeno la fase alfa cresce in quantità raddoppiando la propria quota, il ferro beta sembra diminuire già dopo la prima aggiunta per poi restare costante.

Nei campioni HC1 e HC5 sono state identificate le fasi in Figura 6.11.



Figura 6.11: Le immagini illustrano i vari composti ricchi in ferro individuati; a) provino HC5, fase alfa con morfologia a stella, b) provino HC1, fase ramificata, c) provino HC5, aghetto di fase beta, d) provino HC5, aghetto beta in cui è nucleata la fase  $\pi$ .

L'analisi chimica condotta sulla particella illustrata nell'immagine 1 appartenente al campione HC5 individua tracce di molibdeno oltre ai classici elementi che compongono la fase  $\alpha$ .

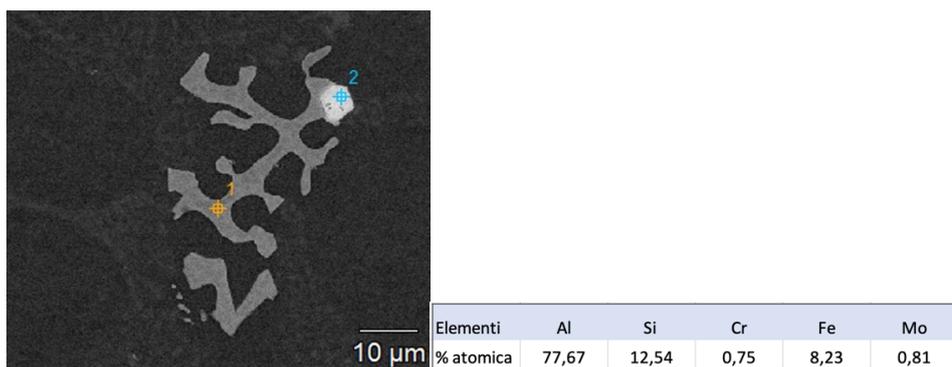


Figura 6.12: Campione HC5, immagine della particella sottoposta ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati indicati in percentuale atomica; il punto analizzato è indicato con il numero 1.

Spesso la stechiometria identificata non rispecchia perfettamente i valori indicati in letteratura poiché l'analisi chimica è fortemente influenzata dalla regione di materiale che circonda la particella. L'obiettivo dell'analisi al microscopio elettronico non è tanto definire la stechiometria delle fasi, quanto piuttosto capire quali elementi compongono tali particelle.

La fase luminosa nucleata in prossimità della fase alfa è stata identificata come la particella  $AlSrSi_2$  che a sua volta precipita sulla particella AlP presente come impurezza nelle leghe d'alluminio secondarie.

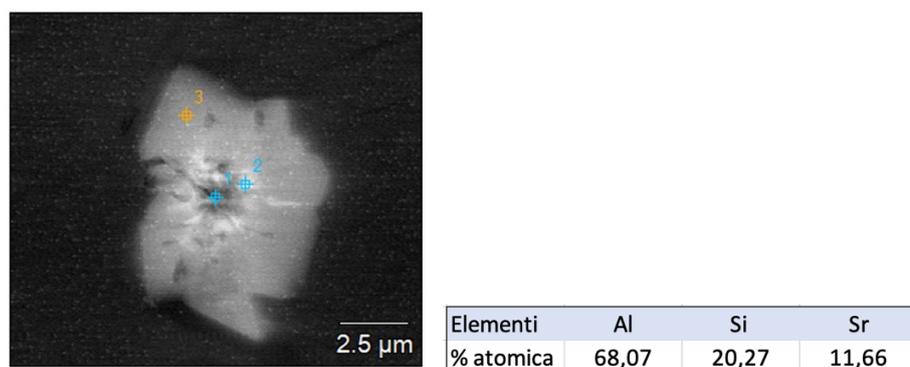


Figura 6.13: Campione HC5, immagine della particella sottoposta ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati, indicati in percentuale atomica; il punto analizzato è indicato con il numero 3.

Le altre particelle illustrate in Figura 6.11 sono state sottoposte ad analisi chimica, ma nessuna di esse ha riscontrato tracce di molibdeno.

Il risultato ottenuto è molto interessante poiché rafforza l'ipotesi che il molibdeno possa modificare la geometria dei composti ricchi in ferro e conferma ciò che è

emerso dai conteggi ovvero che la fase alfa a stella o a scrittura cinese è in qualche modo favorita dall'introduzione di tale elemento.

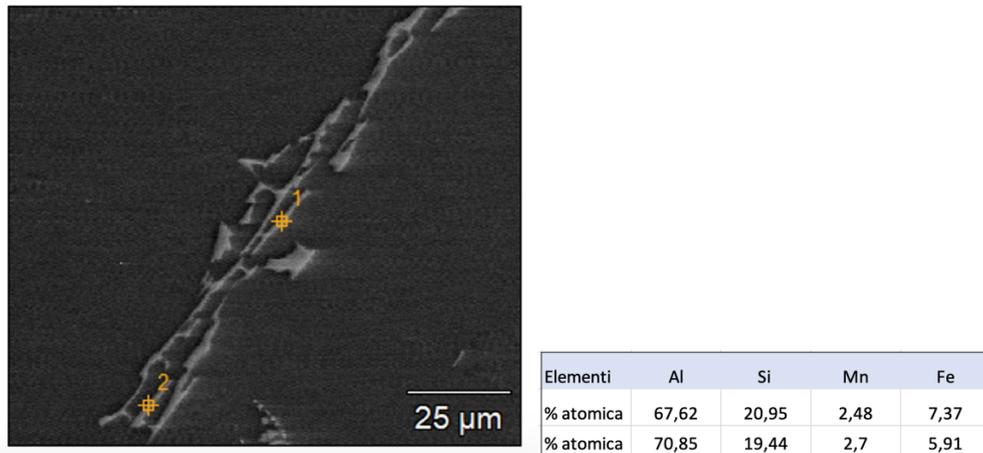


Figura 6.14: Campione HC5, immagine della particella sottoposta ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati, indicati in percentuale atomica; i punti analizzati sono indicati con il numero 1 e 2.

Gli elementi che compongono la fase ramificata sono indicati in Figura 6.14, non si riscontrano tracce di molibdeno.

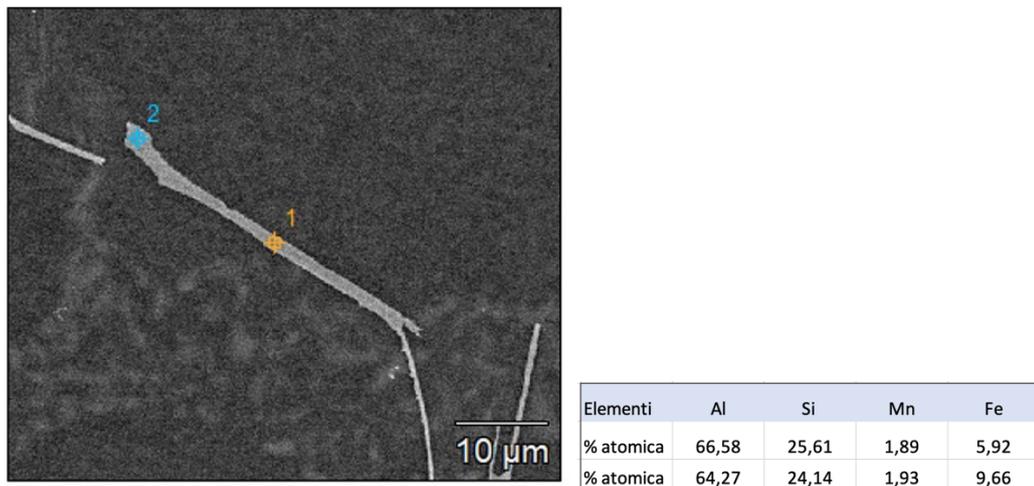
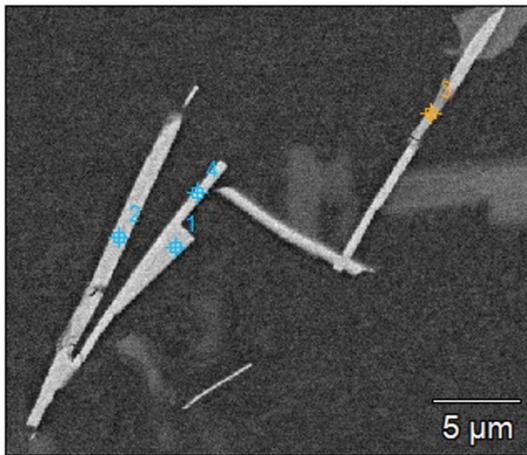
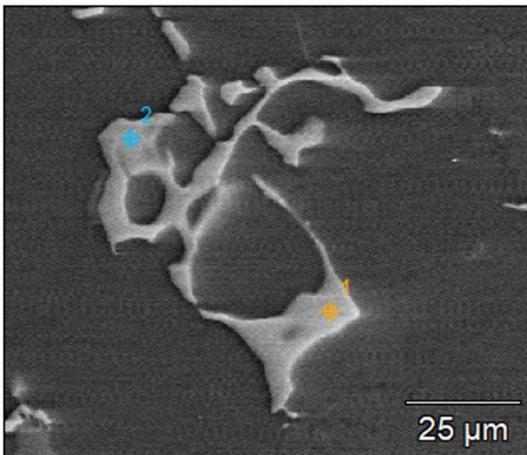


Figura 6.15: Campione HC5, immagine della particella sottoposta ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati, indicati in percentuale atomica; i punti analizzati sono indicati con il numero 1 e 2.



Elementi	Mg	Al	Si	Mn	Fe
% at. Pt.1	0,2	67,44	20,67	3,04	8,65
% at. Pt.2	0,19	67,62	20,22	2,66	9,32
% at. Pt.3	0,25	73,16	16,13	2,15	8,31
% at. Pt.4	0,25	71,42	18,4	2,67	7,26

Figura 6.16: Campione HC1, immagine della particella sottoposta ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati, indicati in percentuale atomica; i punti analizzati sono indicati con il numero 1, 2 e 3.



Elementi	Al	Si	Mn	Fe
% at. Pt.1	74,77	14	3,4	6,5
% at. Pt.2	75,69	12,22	3,6	7,09

Figura 6.17: Campione HC1, immagine della particella sottoposta ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati, indicati in percentuale atomica; i punti analizzati sono indicati con il numero 1, e 2.

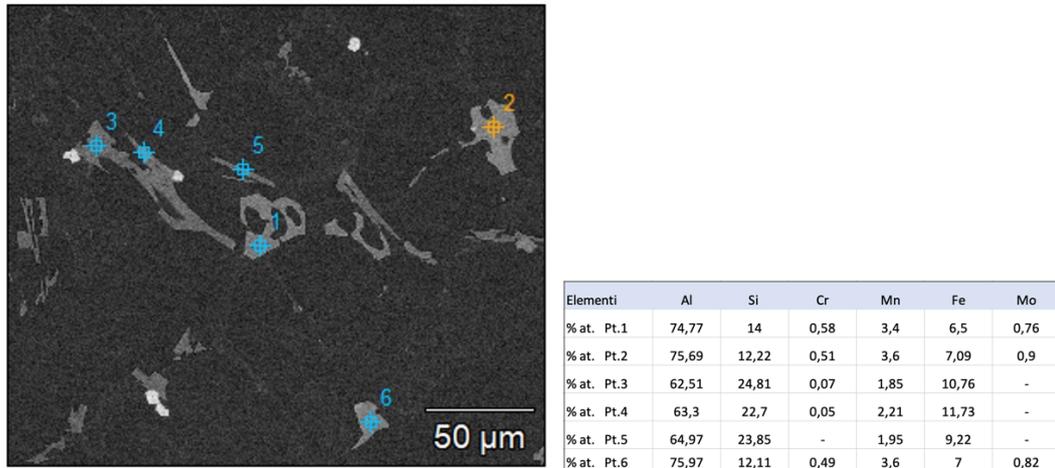


Figura 6.18: Campione HC1, immagine delle particelle sottoposte ad analisi chimica, sulla destra si possono vedere gli elementi individuati, indicati in percentuale atomica; i punti analizzati sono indicati con il numero 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Le analisi chimiche sono state condotte sui campioni HC1 e HC5, l'aggiunta di molibdeno sembra favorire la fase alfa a discapito delle fasi più allungate e lamellari, infatti, tracce di questo elemento si trovano solo ed esclusivamente nella fase alfa, ne abbiamo conferma dalla figura 6.18.

Il seguente grafico illustra l'andamento delle fasi alfa a stella in funzione del contenuto di molibdeno; i valori si riferiscono alla superficie occupata dalla fase alfa sul totale; è stata ricavata una retta di regressione che può essere utile per quantificare la modifica apportata dal molibdeno in funzione della quantità.

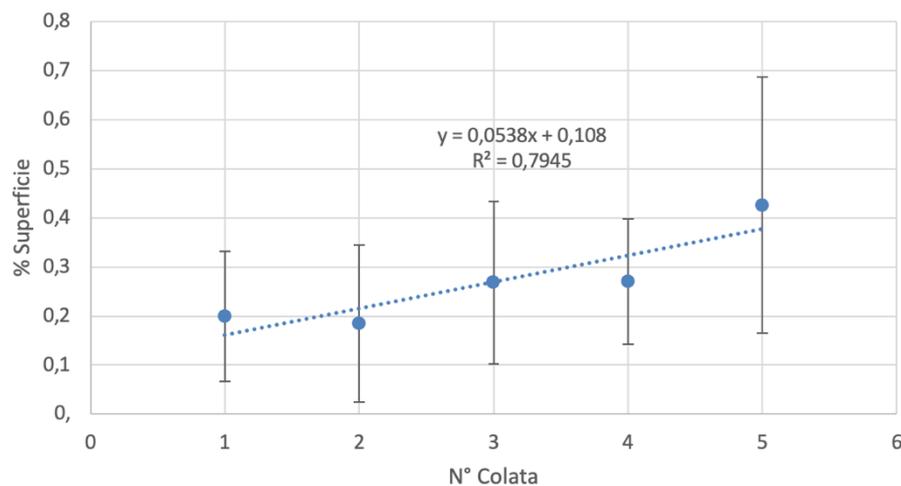


Figura 6.19: Quantità percentuale di area occupata dalla fase alfa in funzione del contenuto di molibdeno.

La quantità di fase alfa nel campione HC5 è doppia rispetto al campione colato con la lega base, il molibdeno risulta essere molto efficace, visto il basso contenuto in lega (0,076% in peso).

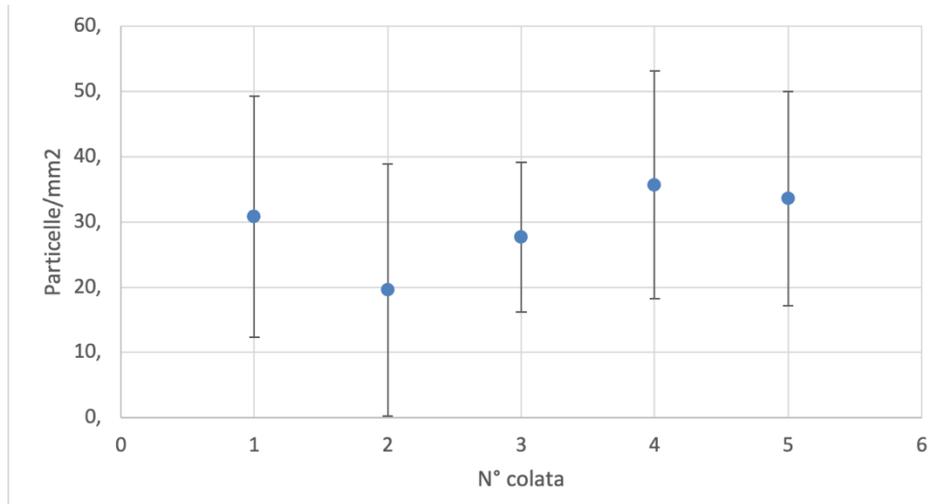


Figura 6.20: Andamento della densità di particelle di fase alfa, in funzione del contenuto di molibdeno.

Il conteggio delle fasi alfa oscilla attorno le 30 particelle/mm<sup>2</sup>, la deviazione standard è alta poiché la dimensione è variegata, passiamo da fasi da 25 micron a 150 micron.

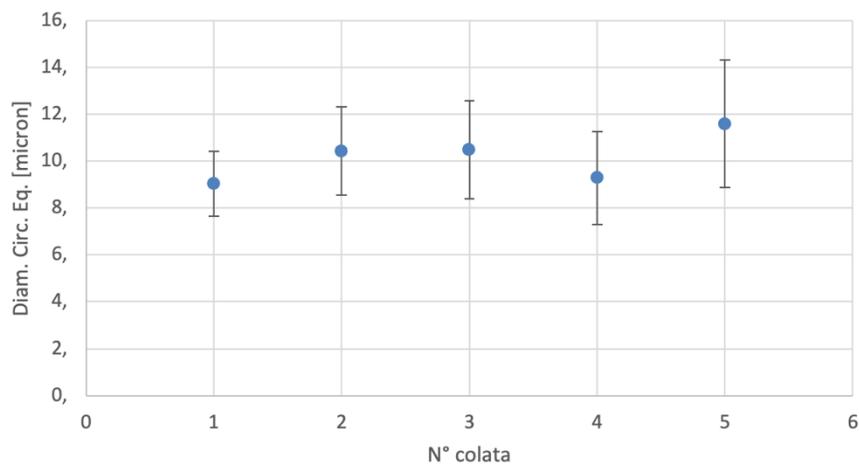


Figura 6.21: Andamento del diametro della circonferenza equivalente in funzione del contenuto di molibdeno.

Il diametro della circonferenza equivalente cresce sensibilmente con l'aumentare del tenore di molibdeno; l'aumento di dimensione potrebbe essere correlato al maggior numero di fase alfa misurata su HC5 rispetto a HC1, sebbene il conteggio resti pressoché costante.

La rotondità cala sensibilmente, i valori sono rappresentati in Figura 6.22.

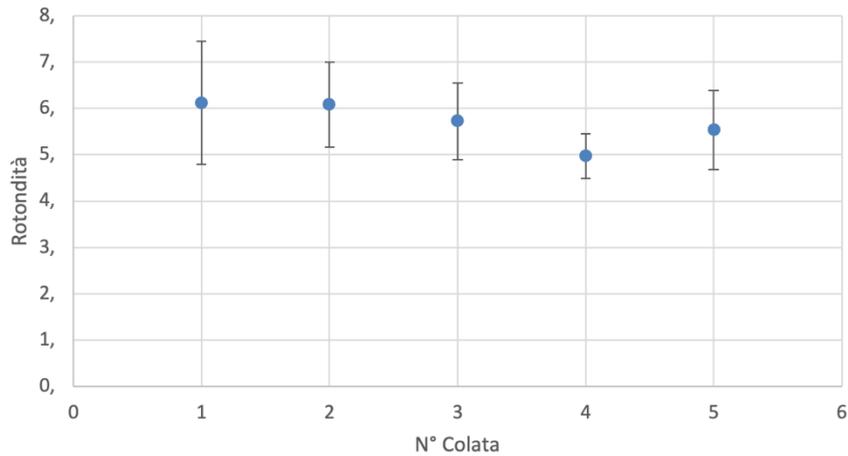


Figura 6.22: Andamento della rotondità in funzione del contenuto di molibdeno.

Il rapporto di forma resta costante con valori contenuti all'interno delle deviazioni standard, Figura 6.23.

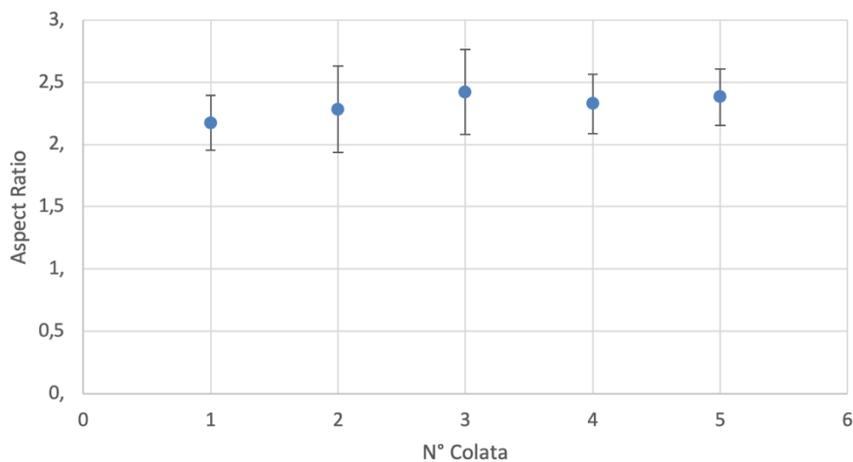


Figura 6.23: Andamento del rapporto di forma in funzione del contenuto di molibdeno.

Si può concludere che l'aumento di fase alfa in termini di percentuale sull'area è ben visibile non è dovuto alla precipitazione di nuove fasi ma all'ingrossamento di

quelle presenti. Il diametro della circonferenza equivalente passa da 9 micron in HC1 a 11,6 micron in HC5; tale variazione dimensionale, spalmata su tutte le particelle, porta i valori di are occupata da alfa dallo 0,2% allo 0,43%, e la crescita di alfa va a discapito della fase ramificata.

L'obiettivo principale dell'analisi dei composti ricchi in ferro è caratterizzare le fasi con morfologia più dannosa per le proprietà meccaniche, ovvero le fasi aciculari. In seguito, vengono indagati gli effetti dell'aggiunta di molibdeno sulle caratteristiche dimensionali della fase  $\beta$ .

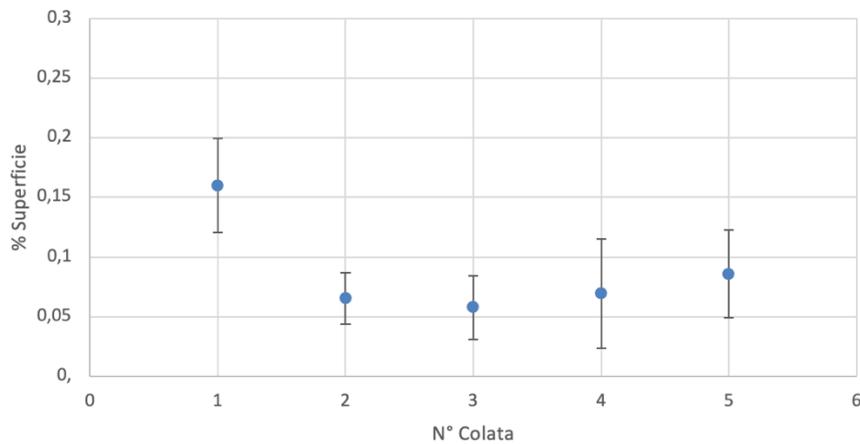


Figura 6.24: Superficie percentuale occupata dalla fase beta in funzione del contenuto di molibdeno.

La prima colata, l'unica senza molibdeno, presenta una quantità maggiore di fase beta rispetto a tutte le altre dove il valore si assesta a circa un terzo rispetto al campione HC1. La Figura 6.25 mostra il conteggio di particelle beta sul frame analizzato.

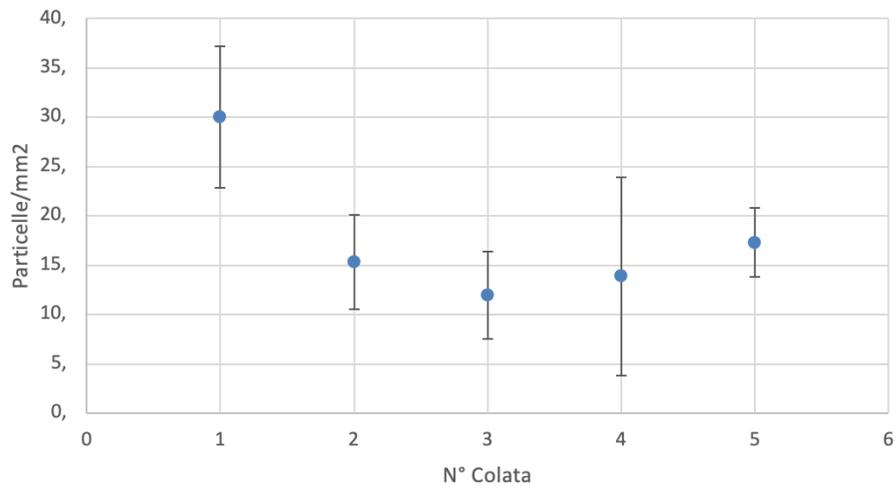


Figura 6.25: Numero di particelle su mm<sup>2</sup> in funzione del contenuto di molibdeno.

Anche in questo caso dopo la prima aggiunta di molibdeno si riscontra una riduzione nella densità di particelle beta che poi resta pressoché costante.

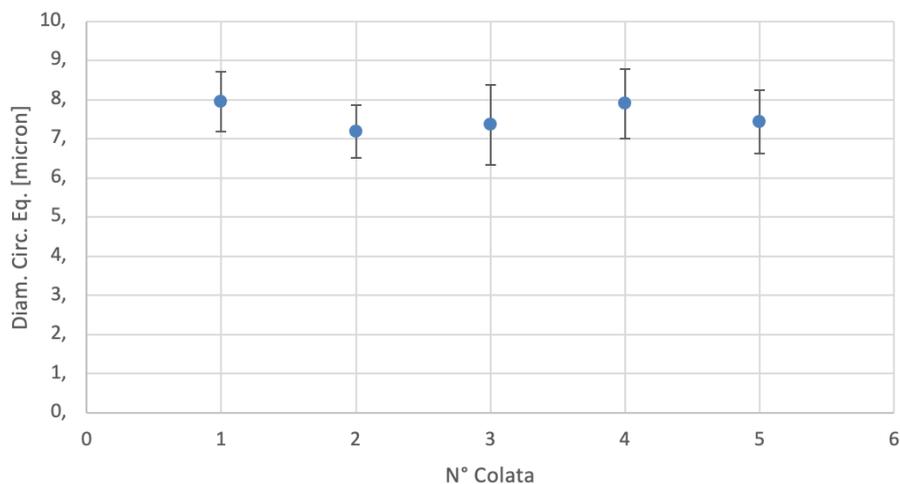


Figura 6.26: Andamento del diametro della circonferenza equivalente in funzione del contenuto di molibdeno.

Il diametro della circonferenza equivalente è un indicatore direttamente proporzionale alla dimensione delle particelle; tutti i valori restano all'interno del range 7-8 micron e non emerge un trend significativo, mediamente i campioni contenenti molibdeno si collocano su valori più vicini ai 7 micron, ma le variazioni sono troppo piccole per trarre conclusioni, spesso all'interno delle deviazioni standard.

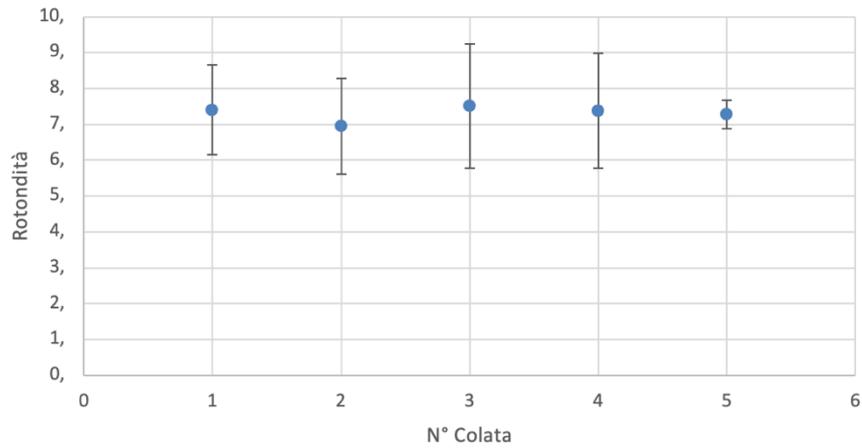


Figura 6.27: Andamento della rotondità delle particelle beta in funzione del contenuto di molibdeno.

L'andamento della rotondità è costante in tutti i campioni HC.

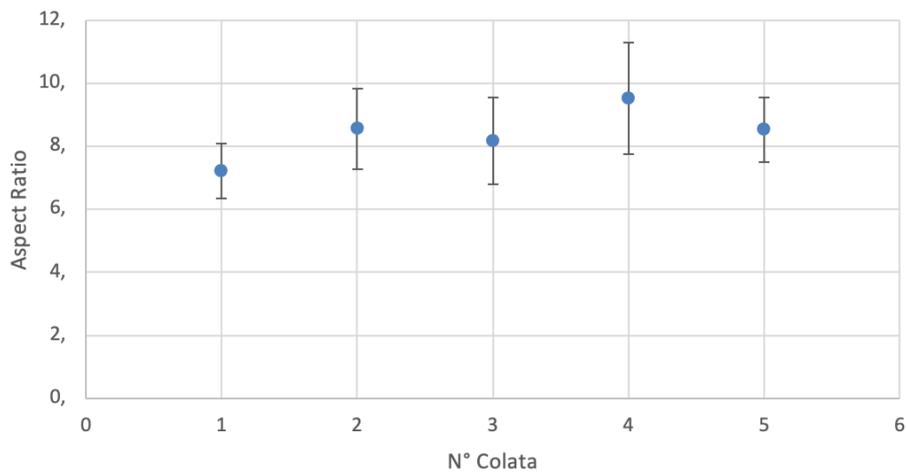


Figura 6.28: Andamento dell'aspect ratio in funzione del contenuto di molibdeno.

L'aspect ratio non vede un trend vero e proprio, ma si può affermare che i valori dei campioni contenenti molibdeno sono mediamente di 1-2 punti più alti; la variazione potrebbe essere legata ad un leggero assottigliamento delle fasi beta.

## 6.4.2 Campioni a raffreddamento lento

Osserviamo una serie di micrografie dei provini prodotti con lo stampo ceramico.

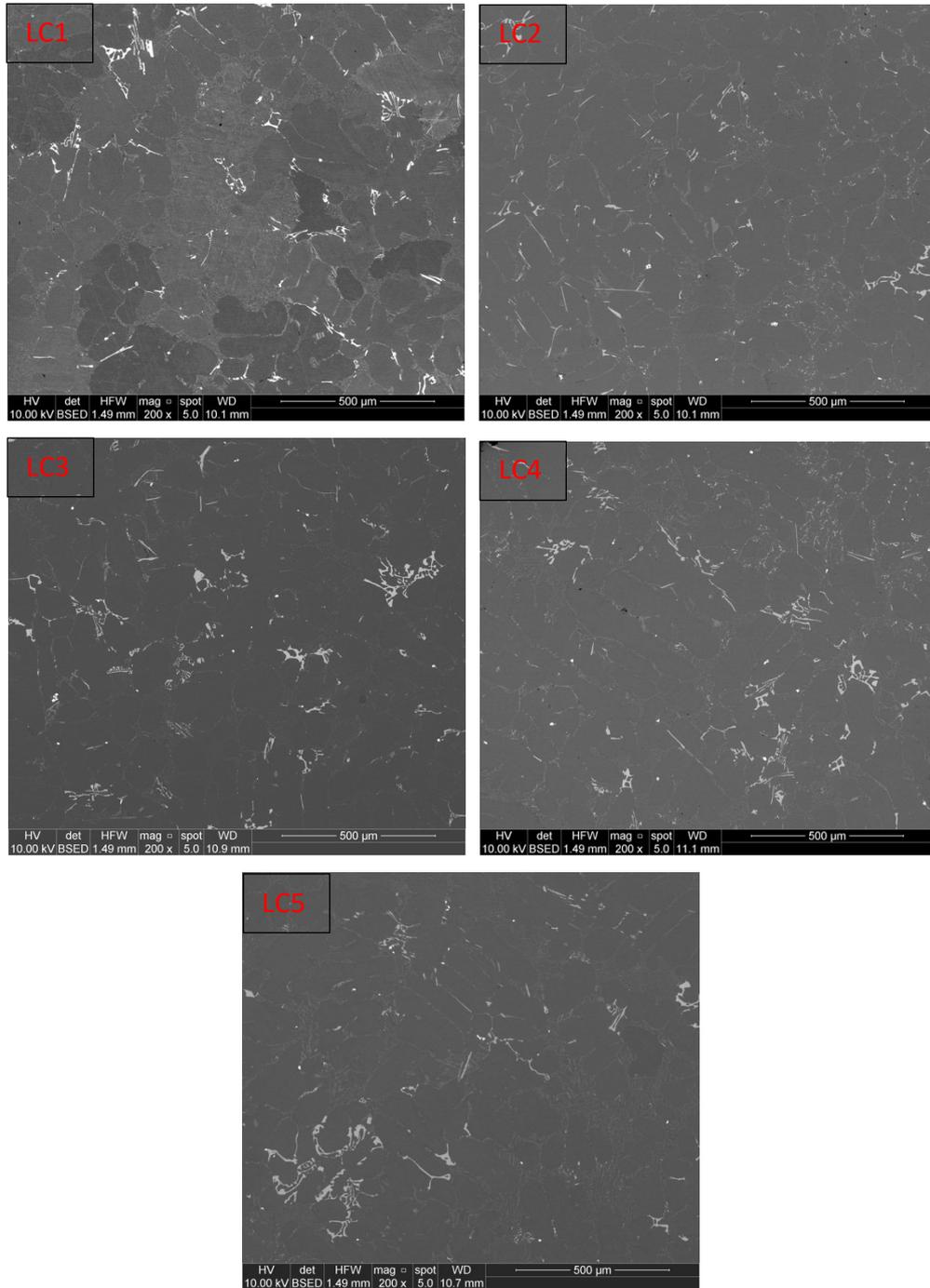


Figura 6.29: Micrografie acquisite al sem dei 5 campioni a raffreddamento lento; si possono vedere le stesse fasi riscontrate in precedenza.

Dalle micrografie si possono riconoscere le stesse fasi viste per i campioni HC, in questo caso ci aspettiamo un maggior numero di fasi beta poiché il lento raffreddamento predilige la sua formazione, inoltre, le varie particelle potranno presentarsi mediamente più grandi dal momento che gli atomi hanno più tempo per diffondere all'interno del materiale.

In seguito, viene indicato l'andamento delle fasi  $\alpha$  e  $\beta$  quantificate come percentuale sul totale.

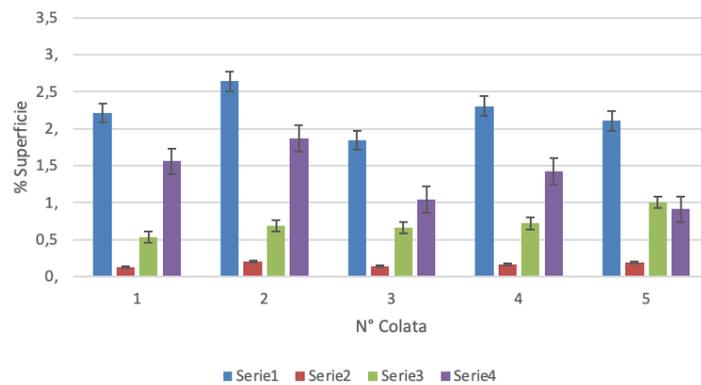


Figura 6.30: Andamento della quantità delle fasi ricche in ferro in funzione del contenuto di molibdeno nei campioni a raffreddamento lento; vengono messe in evidenza le fasi  $\beta$  e  $\alpha$ .

Non emergono rilevanti variazioni nella quantità di fasi beta, mentre si vede un aumento della fase alfa a stella passando dal campione LC1 a LC5, come si è visto per i campioni a raffreddamento veloce.

Normalizzando i valori, il seguente grafico mette meglio in evidenza l'andamento delle fasi:

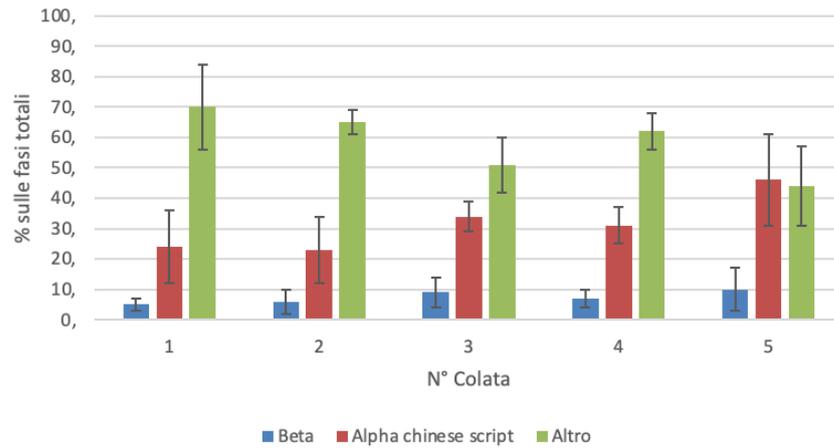


Figura 6.31: Lega AlSi7Mg0,3, campioni a raffreddamento lento; andamento delle fasi  $\beta$  e  $\alpha$  normalizzate sul totale, in funzione del contenuto di molibdeno.

I campioni a raffreddamento lento presentano mediamente una quantità di fase alfa doppia rispetto ai provini HC; confrontando i casi estremi passiamo da uno 0,43% di fase  $\alpha$  in HC5 ad un 1% in LC5, la quantità di  $\beta$  cresce sensibilmente passando da LC1 a LC5; essendo il ferro totale in quantità costante tra i vari provini, si può dedurre che la fase alfa si formi ai danni della fase ramificata racchiusa in "altro".

L'analisi chimica delle particelle sui campioni LC1 e LC5 ha riscontrato una situazione molto simile a quella emersa per i campioni HC.

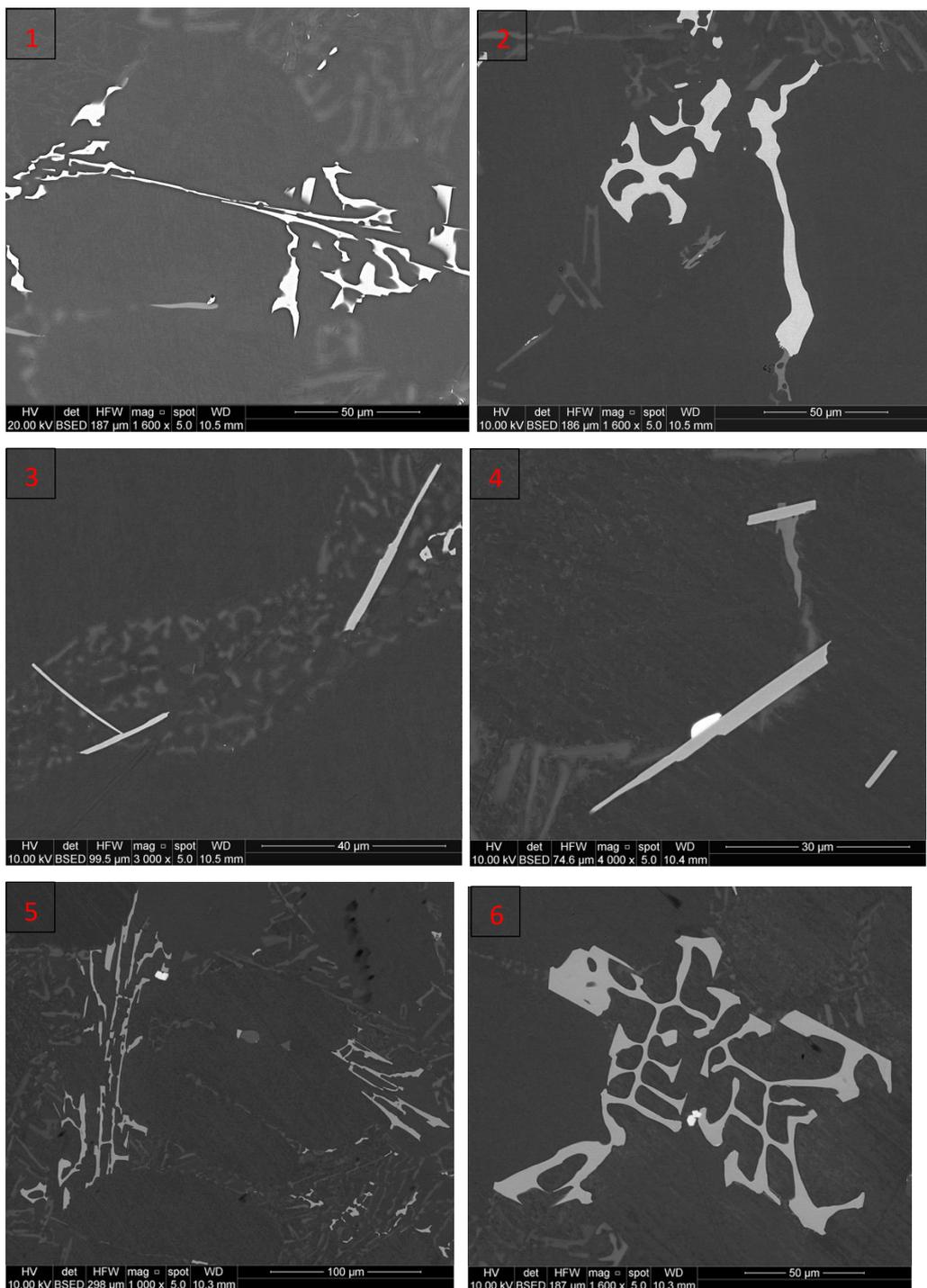


Figura 6.32: Campione LC1: immagini 1,2,3 si vede rispettivamente la fase ramificata, la fase alfa a scrittura cinese, e la fase beta. Campione LC5: immagini 4,5,6 si vede la fase beta, ramificata, e la fase alfa a scrittura cinese.

Nell'immagine 1 e 5 in Figura 6.32 si vedono chiaramente le fasi ramificate che si ipotizza possano trasformarsi in fase alfa a scrittura cinese (immagine 6); la

dimensione raggiunta dalla fase alfa nel campione LC5 è visibilmente maggiore rispetto a quelle raggiunte nel campione HC5.

L'immagine 4 fotografa una fase beta potenzialmente nucleata sulla particella luminosa  $Al_2Si_2Sr$ , quest'ipotesi trova conferma sugli studi fatti nell'articolo [18] citato in precedenza.

In seguito, sono illustrati i risultati delle analisi chimiche sulle particelle:

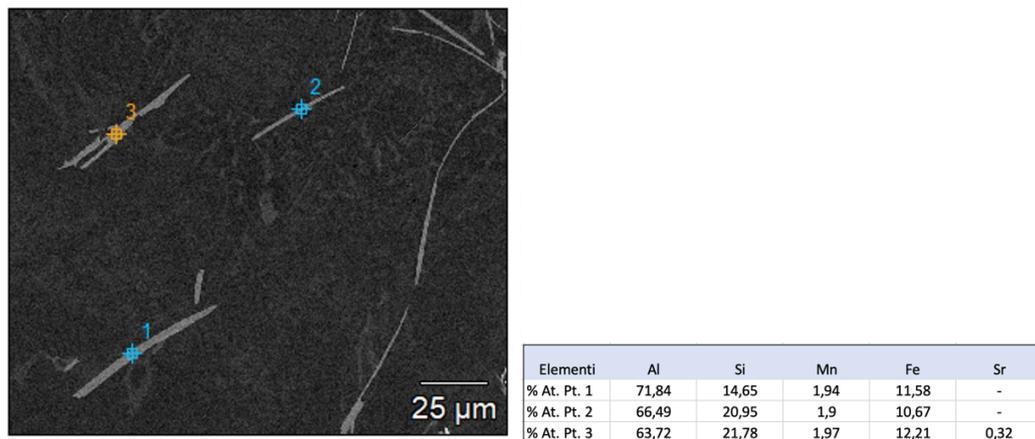


Figura 6.33: Provino LC1, analisi chimica su una serie di particelle beta.

La stechiometria della fase indicata con il punto 1 rispecchia quella della fase beta da letteratura ( $Al_5FeSi$ ), anche se contiene qualche traccia di manganese; anche le altre due sono fasi beta, un po' più cariche di silicio, ma potrebbe essere legato all'influenza del materiale circostante. La fase indicata con il numero 3 presenta tracce di stronzio e sapendo dalla letteratura che questo elemento può influenzare l'accrescimento della fase beta, si può pensare che la frattura presente in uno degli estremi dell'aghetto sia dovuta proprio alla contaminazione dello stronzio.

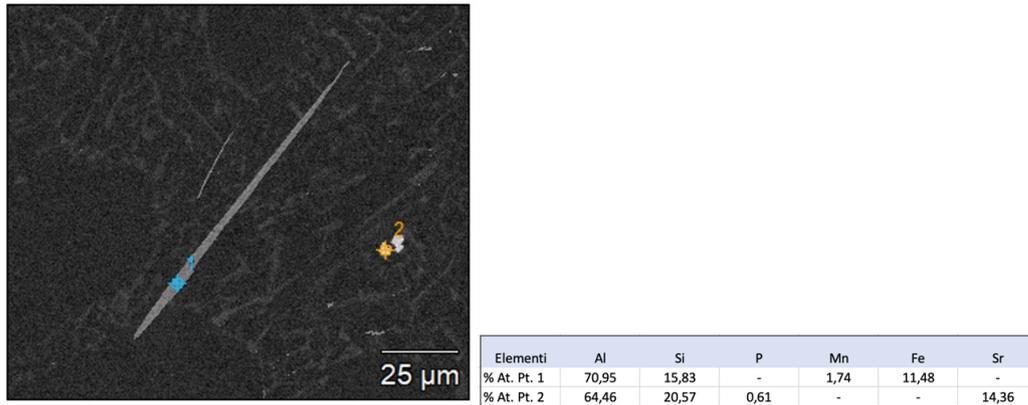


Figura 6.34: Provino LC5, analisi chimica su una fase beta e  $Al_2Si_2Sr$  nucleata su una particella AIP.

Dall'analisi chimica emergono tracce di fosforo, questo fa pensare, come indicato in letteratura, che la fase  $Al_2Si_2Sr$  può nucleare sulla particella AIP presente in lega sotto forma di impurezza, in particolare nelle leghe secondarie.

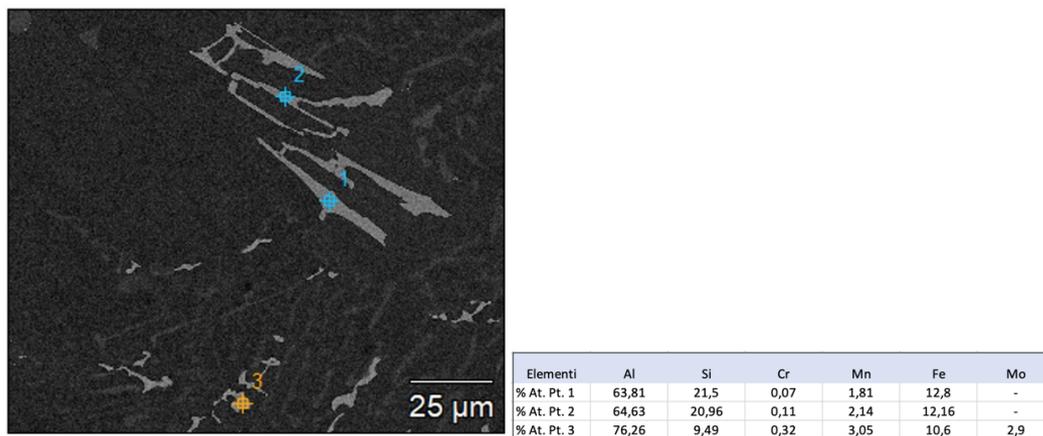


Figura 6.35: Provino LC5, analisi chimica su una fase ramificata e fase alfa.

L'analisi conferma la presenza del molibdeno esclusivamente sulla fase alfa, gli altri elementi sono presenti in quantità simili tranne che per il silicio che è doppio sulla fase ramificata; è opportuno tenere a mente che l'analisi è soggetta a un certo, la presenza degli elementi indicati è garantita, ma non vale lo stesso per le loro quantità.

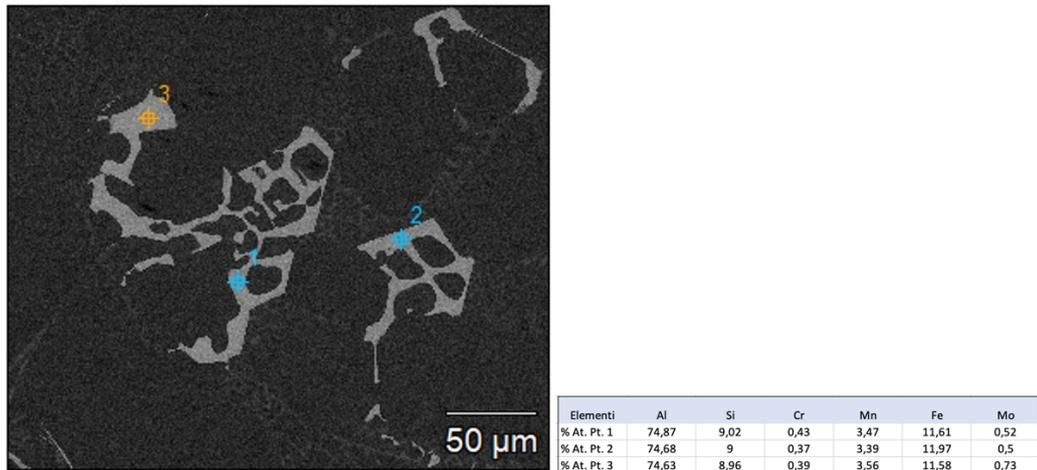


Figura 6.36: Provino LC5, analisi chimica su una fase alfa.

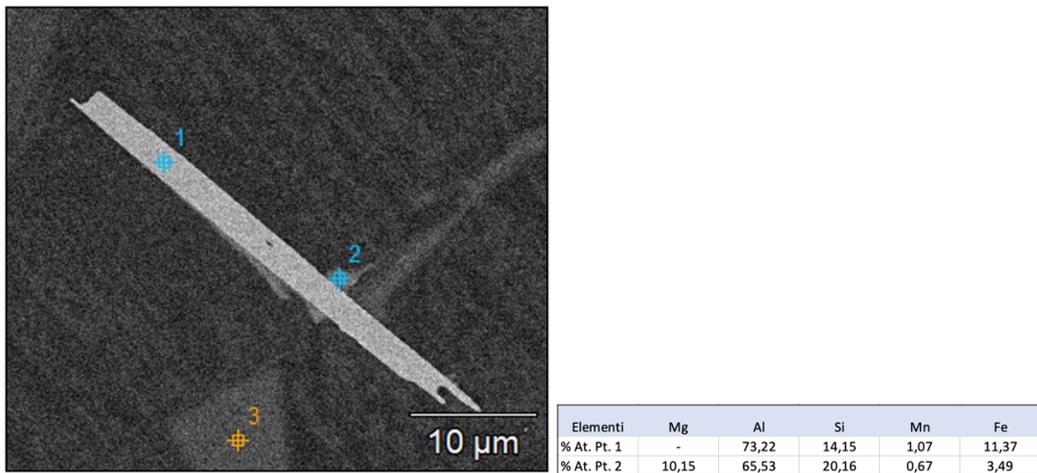


Figura 6.37: Provino LC5, analisi chimica su una fase  $\beta$  e  $\pi$ .

Il ferro beta (punto 1) può fungere da sito di nucleazione per la fase pi-greco (punto 2), ne troviamo conferma dalla presenza di magnesio, la fase  $\pi$  risulta più luminosa poiché costituita da elementi più leggeri, in particolare il magnesio.

Visti gli esiti interessanti riguardanti l'influenza del molibdeno sulla fase  $\alpha$ , seguirà uno studio morfologico più approfondito, come viene fatto per i composti aciculari.

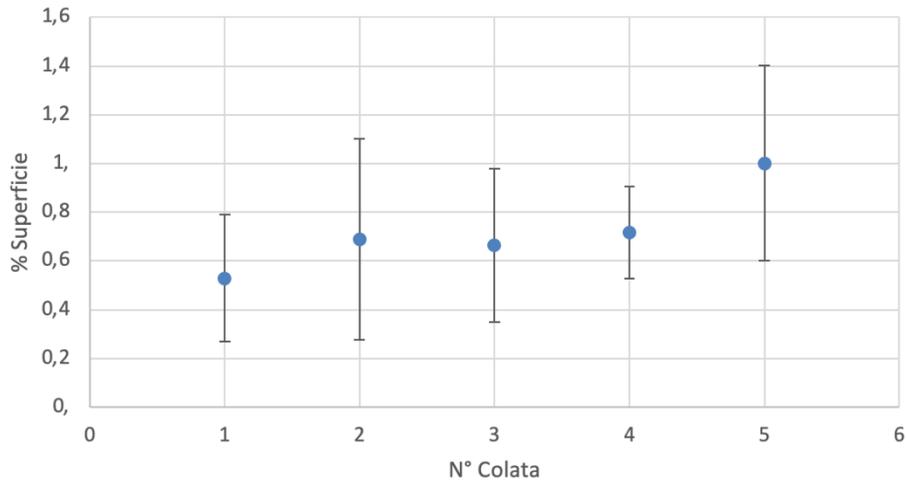


Figura 6.38: Lega AlSi7Mg0,3, andamento della superficie occupata dalla fase alfa, in funzione del contenuto di molibdeno.

Osservando il grafico in Figura 6.38, si nota un trend in aumento nella superficie occupata dalla fase alfa, non è ancora chiaro se sia legato ad un ingrossamento delle particelle o alla comparsa di nuove.

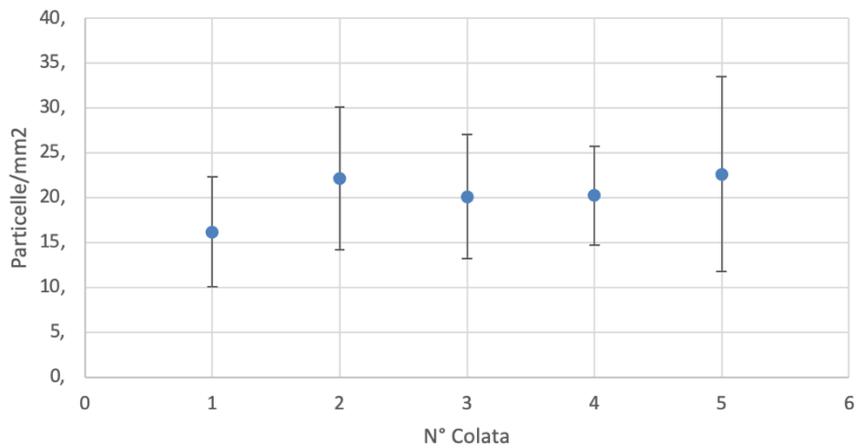


Figura 6.39: Lega AlSi7Mg0,3, andamento della densità di particelle di fase alfa, in funzione del contenuto di molibdeno.

C'è un aumento nella densità di particelle e si passa da un valore di 16,2 particelle/mm<sup>2</sup> di LC1 a 22,6 particelle/mm<sup>2</sup> di LC5.

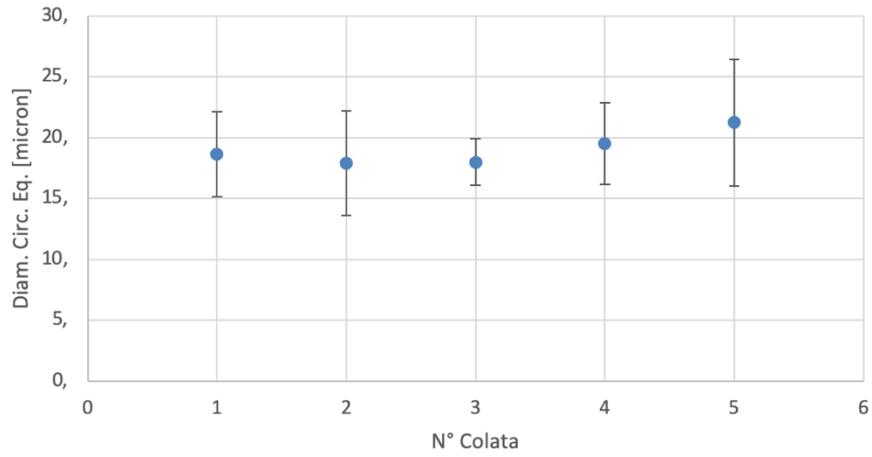


Figura 6.40: Lega AlSi7Mg0,3, andamento del diametro della circonferenza equivalente in funzione del contenuto di molibdeno.

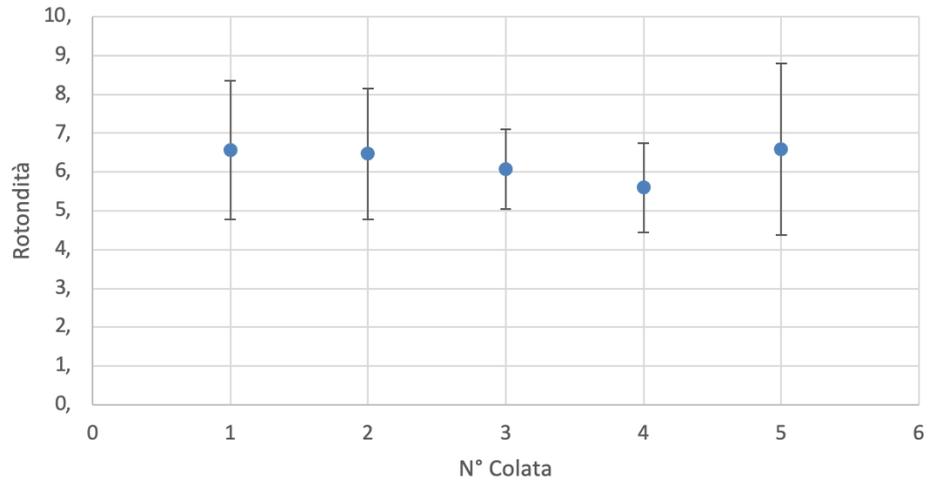


Figura 6.41: Lega AlSi7Mg0,3, andamento della rotondità in funzione del contenuto di molibdeno.

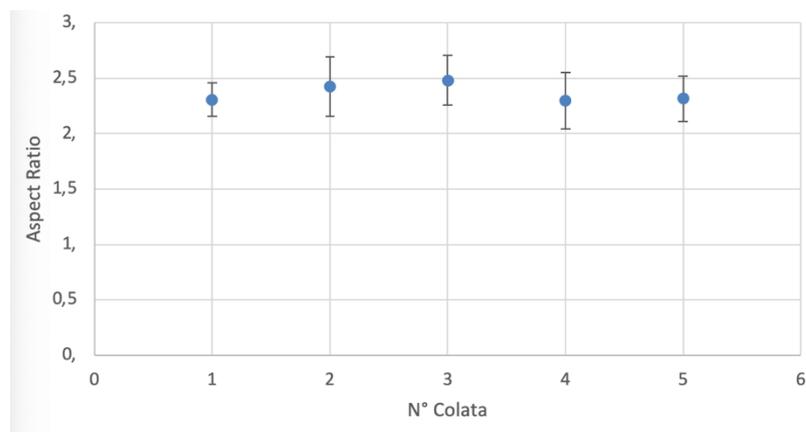


Figura 6.42: Lega AlSi7Mg0,3, andamento del rapporto di forma in funzione del contenuto di molibdeno.

I parametri dimensionali di diametro della circonferenza equivalente, rotondità e aspect ratio piuttosto costanti; c'è una lieve tendenza in salita del diametro della circonferenza equivalente nei campioni LC4 e LC5.

Possiamo dire che l'aumento nella quantità di fase alfa è legato ad un maggior numero di fasi che però non variano in dimensione; il molibdeno favorisce quindi la precipitazione di fase alfa ai danni della fase ramificata.

Nella seguente parte verrà presentata l'analisi morfologica della fase  $\beta$ .

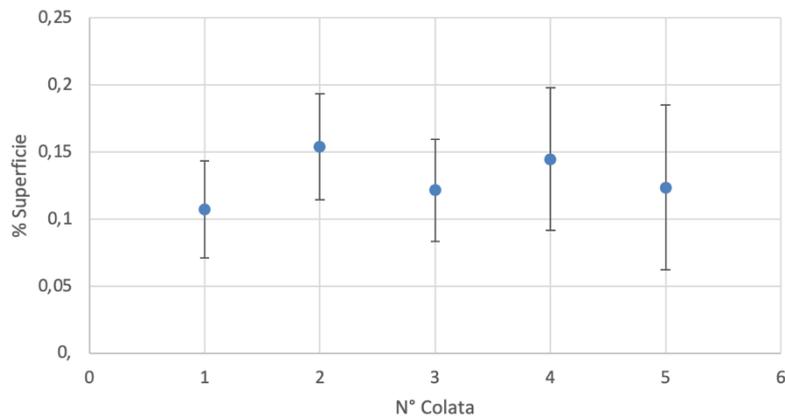


Figura 6.43: Lega AlSi7Mg0,3, andamento della superficie occupata dalla fase beta, in funzione del contenuto di molibdeno.

L'andamento della fase beta è molto altalenante attorno a valori dello 0,12%, si può dire che c'è un sensibile aumento dopo l'aggiunta di molibdeno, la variazione è molto piccola e i valori sono all'interno delle deviazioni standard.

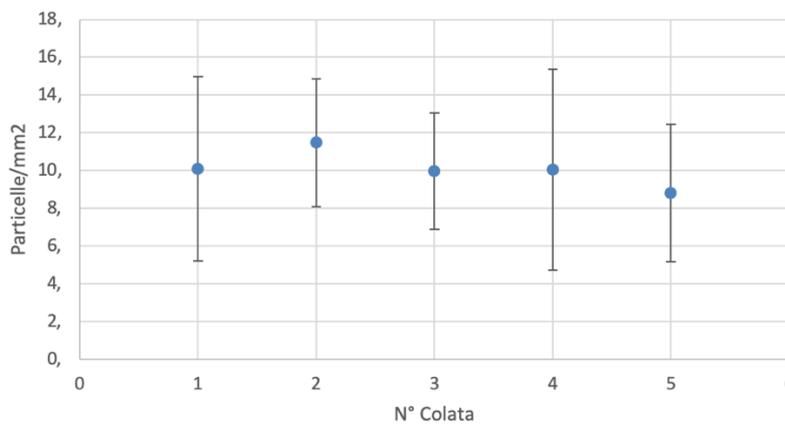


Figura 6.44: Lega AlSi7Mg0,3, andamento della densità di particelle beta sul frame analizzato, in funzione del contenuto di molibdeno.

Il conteggio delle particelle beta è altalenante attorno alle 10 particelle/mm<sup>2</sup>, si passa da un valore minimo di 8,8 particelle/mm<sup>2</sup> ad un massimo di 11,5 particelle/mm<sup>2</sup>; non emerge una tendenza precisa.

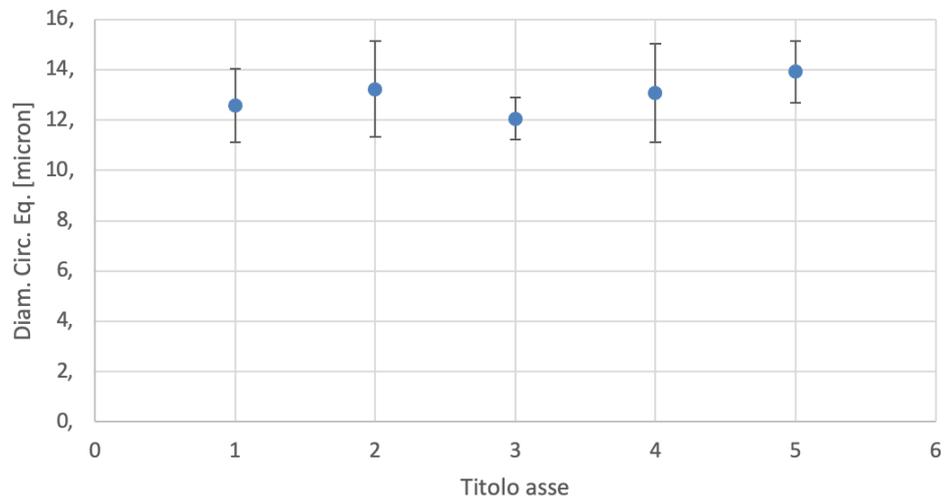


Figura 6.45: Lega AlSi7Mg0,3, andamento del diametro della circonferenza equivalente in funzione del contenuto di molibdeno.

Si nota un sensibile aumento del diametro della circonferenza equivalente che sembra rispecchiare quello visto per la percentuale di beta sull'area; questo risultato potrebbe giustificare la presenza di un numero leggermente superiore di fase bene nei campioni contenenti molibdeno.

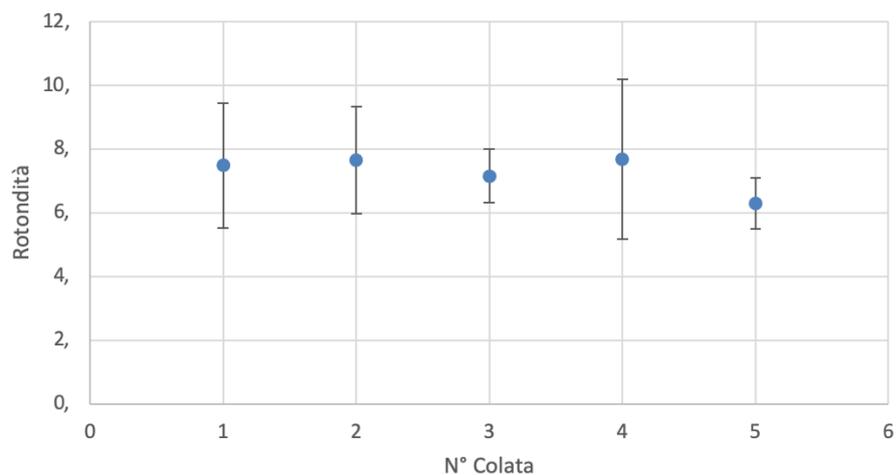


Figura 6.46: Lega AlSi7Mg0,3, andamento della rotondità in funzione del contenuto di molibdeno.

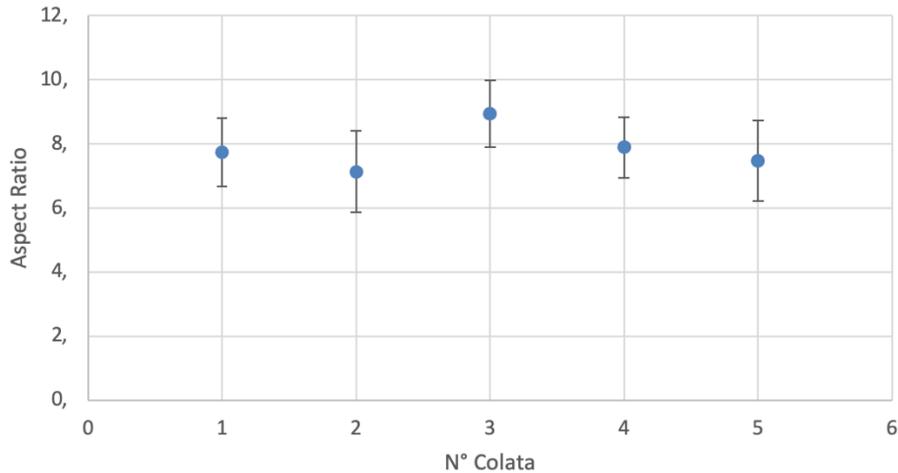


Figura 6.47: Lega AlSi7Mg0,3, andamento dell'aspect ratio in funzione del contenuto di molibdeno.

I valori di rotondità e aspect ratio non hanno una particolare tendenza e restano costanti attorno ai valori medi.

#### 6.4.3 Interpretazione dei risultati

Sia i campioni HC che LC vedono un incremento significativo della fase alfa a stella/scrittura cinese pari al 100%; i provini con il massimo tenore di molibdeno presentano il doppio della fase alfa rispetto a quelli colati con la lega base. La fase beta occupa mediamente lo 0,13 % dell'area analizzata, nei campioni a raffreddamento veloce è diminuita sensibilmente, nei campioni LC è rimasta costante attorno ai valori sopracitati. Dalla ricerca emerge che l'aggiunta di molibdeno promuove la formazione della fase alfa a discapito delle fasi ramificate viste in precedenza, per elevate velocità di raffreddamento sembrerebbe ridurre la precipitazione di beta; la fase alfa si presenta più numerosa, grossolana, e meno frastagliata, si caratterizza per avere delle geometrie morbide che, dal punto di vista meccanico, sono preferibili forme spigolose delle fasi aciculari o ramificate.

Dai risultati si può anche pensare che il molibdeno funga da modificante e che nel momento in cui contamina la fase ramificata, introducendosi nel reticolo atomico, ne induca una trasformazione facendole cambiare morfologia; si

ricorda che tutte le fasi contenenti molibdeno presentano delle geometrie arrotondate, ben distinguibili.

L'articolo di Morri e Ceschini presenta uno studio condotto su una lega  $\text{AlSi9Cu1,5Mg0,4}$  contenente lo 0,1-0,3-0,5-0,8 % pond. di molibdeno; si riscontrano fasi contenenti Al-Si-Fe-Mo simili alla fase alfa riscontrata nella ricerca. Lo studio testimonia che la presenza di Mo produce la formazione di particelle contenenti Al, Si, Fe, Mo con morfologia compatta e fasi contenenti Al, Si, Mo a stella; tali fasi sono promosse dall'aggiunta di molibdeno e prevengono la formazione della fase aciculare beta [28].

Un secondo articolo dell'Università del Québec ha studiato gli effetti dell'aggiunta di molibdeno su una lega Al-Si-Mg, anche qui viene riscontrata la presenza di molibdeno nella fase alfa -  $\text{Al(Fe,Mn)Si}$ , mentre la fase aciculare beta -  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  non viene osservata. La fase alfa è stata favorita dalla presenza di manganese e molibdeno, inoltre quest'ultimo ha avuto un effetto modificante trasformando la fase  $\beta$  in  $\alpha$  [29].

## 6.5 Prove di durezza

Come nella campagna titanio-carbonio, le prove Brinell per entrambe le velocità di solidificazione non riportano variazioni di durezza in seguito all'aggiunta in lega di molibdeno, e i valori si mantengono costanti intorno i 60 HB; si osservano gli andamenti medi nelle seguenti figure:

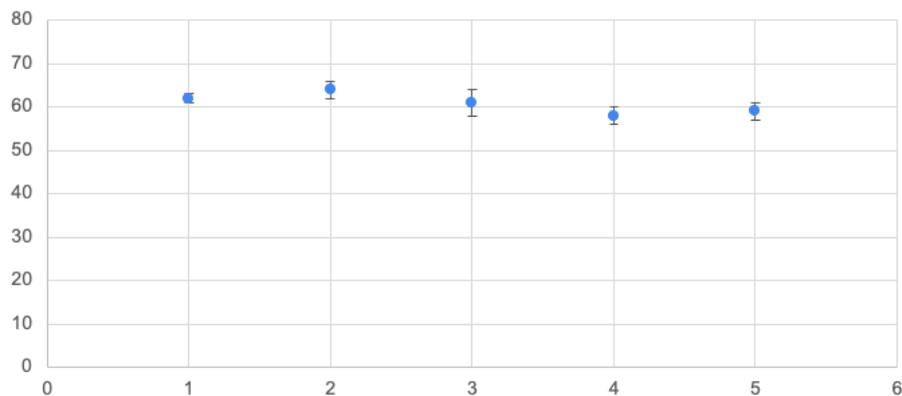
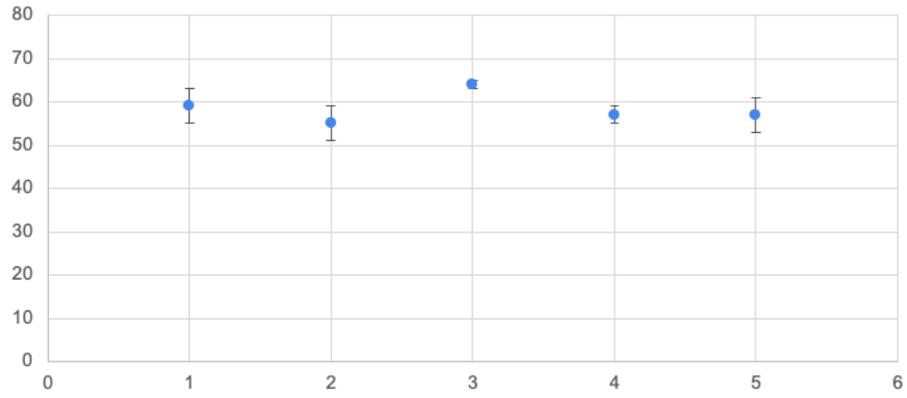


Figura 6.48: Lega  $\text{AlSi7Mg0,3}$ , campioni a raffreddamento veloce; andamento della durezza Brinell in funzione del tenore di molibdeno. Punto 1: lega base; punto 2: 0,0245% Mo; punto 3: 0,041% Mo; punto 4: 0,058% Mo; punto 5: 0,076% Mo.



*Figura 6.49: Lega AlSi7Mg0,3, campioni a raffreddamento lento; andamento della durezza Brinell in funzione del tenore di molibdeno. Punto 1: lega base; punto 2: 0,0245% Mo; punto 3: 0,041% Mo; punto 4: 0,058% Mo; punto 5: 0,076% Mo.*

## Conclusioni

L'alligazione della lega secondaria AlSi7Mg0,3 con titanio e carbonio ha mostrato un'affinazione crescente in funzione delle aggiunte. Per entrambe le velocità di raffreddamento dei getti, il carburo di titanio ha favorito la nucleazione dell'alluminio inducendo un'affinazione della grana. I composti ricchi in ferro risultano in media più finemente dispersi nella microstruttura, in particolare nei campioni a raffreddamento veloce e non c'è traccia di composti primari nucleati precocemente a causa dell'affinante. Il titanio-carbonio sembra poter essere una valida alternativa all'uso di titanio e boro, il quale funge da sito di nucleazione per la fase  $\beta$  e nel caso di leghe secondarie il problema sarebbe ulteriormente amplificato.

Il molibdeno, aggiunto in lega fino ad un tenore dello 0,076 % pond., ha visibilmente favorito la comparsa di fase  $\alpha$  con morfologia a stella a discapito di fasi ramificate, tra cui le lamelle  $\beta$ . Nei campioni con la massima concentrazione di Mo, la superficie percentuale occupata dalla fase alfa è doppia rispetto ai provini non alligati.

Basandosi sulla microstruttura della lega affinata e considerando l'effetto sinergico di titanio-carbonio e molibdeno, ci si aspetta un netto aumento delle prestazioni meccaniche della lega indotte dall'alligazione.

Si può concludere che l'uso di questi tre elementi può essere un valido metodo per contenere i problemi legati alla presenza del ferro nelle leghe di alluminio secondario.



## Bibliografia

[1] A%L, Rivista, Dicembre 2021

[2] "The EU aluminium industry, trade policies and the competitiveness of the downstream sector", Gruppo di Ricerche Industriali e Finanziarie GRIF - Fabio Gobbo, Università Luiss Guido Carli, Roma, Novembre 2018.

[3] Blomberg, J., Soderholm, P., 2009. The economics of secondary aluminium supply: An econometric analysis based on European data. *Resour. Conserv. Recycl.* 53, 455-463.

[4] Manuale degli Impieghi, Libro di Mario Conserva, Franco Bonollo, Giancarlo Donzelli.

[5] Appunti di Applicazioni Industriali Metallurgiche, Franco Bonollo, Università degli Studi di Padova.

[6] Frank Czerwinski. Current Trends in Automotive Lightweighting Strategies and Materials, 2021, 14, 6631.] [Swensen, A. Aluminum Continues Unprecedented Growth in Automotive Applications. *Light Metal Age*. October 2020.

[7] Appunti di Applicazioni Industriali Metallurgiche, F. Bonollo, Università degli studi di Padova, Italia.

[8] Tecnologie e materiali aerospaziali; L'alluminio e le sue leghe (cap. 5); F. Morelli.

[9] Appunti di Applicazioni Industriali Metallurgiche, F. Bonollo, Università degli studi di Padova, Italia.

- [10] Solidification characteristics aluminum alloys; SkanAluminium; Volume 2, pag: 26-29.
- [11] Mo Addition to the A354 (Al-Si-Cu-Mg) Casting alloy: Effects on Microstructure and Mechanical Properties at Room and High Temperature; A. Morri, L. Ceschini, S. Messieri, E. Cerri, S. Toschi; Department of Industrial Engineering, University of Bologna, Italy.
- [12] Appunti del corso di Applicazioni Industriali Metallurgiche, F. Bonollo, Università degli studi di Padova.
- [13] L. Ceschini, A. Morri, S. Pazzagli, L. Tomesani, R. Squatrito; Correlazione tra velocità di raffreddamento locali e caratteristiche microstrutturali e meccaniche della lega C355 in processi di colata in sabbia; 33° National Meeting AIM, Brescia, Italy, 201.
- [14] TALAT 3204, The freezing of casting, Pag 15.
- [15] Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based alloys John A. Taylor.
- [16] La presenza del Fe in leghe Al-Si da fonderia; Parte 1-Effetti su microstruttura e proprietà meccaniche; G. Timelli, E. Fiorese.
- [17] As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys; C. M. Dinnis, J. A. Taylor, A. K. Dahle; University of Queensland, St. Lucia, Australia.
- [18] La presenza del Fe in leghe Al-Si da fonderia, G. Timelli-E. Fiorese].
- [19] Thermal analysis during solidification of cast Al-Si alloys con 0.4% Mn A.A. Canales.

[20] Metodi di neutralizzazione del Fe in leghe Al-Si da fonderia – G. Timelli, E. Fiorese.

[21] La presenza del Fe in leghe Al-Si da fonderia; Metodi alternativi di neutralizzazione; Timelli e Fiorese; Università degli Studi di Padova; Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali DTG - Vicenza.

[22] Spolaore

[23] Influence of Si on stability of TiC in Al melts; DING Hai-min, LIU Xiang-fa; Department of Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China. Key laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials of Ministry of Education.

[24] Instability of TiC particles in aluminium melts inoculated with an Al-Ti-C grain refiner; A. Tronche, M. Vandyoussefi, and A. L. Greer.

[25] Solidificazione controllata do leghe Al-Si da fonderia ad alto tenore di Fe; F. Spolaore; Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali; Università degli Studi di Padova; Italia.

[26] Effect of molybdenum addition on aluminium grain refined by titanium on its metallurgical and mechanical characteristics in the as cast condition and after pressing by the equal angular channel process. A. Zaid, A. Atieh; Department of Industrial Engineering, University of Jordan, Amman, Jordan.

[27] Aluminum and Aluminum Alloys; J. R. Davis; pag. 384.

[28] Mo Addition to the A354 (Al-Si-Cu-Mg) Casting Alloy: Effects on Microstructure and Mechanical Properties at Room and High Temperature; A. Morri, L. Ceschini, S. Messieri, E. Cerri, S. Toschi. Department of Industrial Engineering, University of Bologna, Italy.

[29] Precipitation behavior of dispersoids and elevated-temperature properties in Al–Si–Mg foundry alloy with Mo addition; S. Chen, K. Liu, X-G Chen; Department of Applied Science, University of Québec at Chicoutimi, Canada.

## Appendici

### Appendice A

Valori di SDAS ottenuti con gli stampi 1, 2, e 3, in funzione della temperatura di preriscaldamento:

Stampo 1	SDAS [micron]	Dev. Std.	Stampo 2	SDAS [micron]	Dev. Std.	Stampo 3	SDAS [micron]	Dev. Std.
T150	63	7	T150	62	6	T450	27	5
T250	69	6	T250	65	7	T550	30	4
T350	72	5	T350	69	6			
T450	77	6	T450	75	6			
T550	82	6	T550	80	5			

Tabella: Valori di SDAS nei getti 1, 2, e 3 in funzione della temperatura di preriscaldamento degli stampi.

### Appendice B

Valori di SDAS nei campioni a veloce e lento raffreddamento in funzione del contenuto di affinate titanio-carbonio:

Campione	SDAS [ $\mu\text{m}$ ]	St. Dev. [ $\mu\text{m}$ ]	Campione	% Ti	ppm C (Nominale)
HC1	34,3	4	1	0,117	0
HC2	34,0	5	2	0,146	10
HC3	32,5	4	3	0,167	20
HC4	31,4	3	4	0,176	30
HC5	32,2	4	5	0,176	30
HC5bis	35,9	3	5bis	0,176	30
LC1	61,3	3			
LC2	61,2	3			
LC3	62,0	4			
LC4	60,4	5			
LC5	59,9	5			
LC5bis	58,1	2			

Tabella: Valori di SDAS nei campioni a veloce e lento raffreddamento, in funzione del contenuto di affinate.

Conteggio grana cristallina; campioni a raffreddamento veloce:

Numero grani individuato per ogni circonferenza di misura	Dimensione media tot[mm]			Dev. STD	
	Grani est	Grani centro	Grani int		
HC1	49	36	26	0,91	0,13
HC2	68	60	41	0,63	0,09
HC3	90	67	50	0,54	0,04
HC4	96	83	63	0,46	0,06
HC5	51	42	29	0,88	0,12
HC5bis	72	48	31	0,69	0,03

Tabella: Conteggio del numero di grani sui 3 cerchi di misura indicati dalla normativa ASTM E 112 in funzione della quantità di affinate.

Campione	Dim. media tot	Dim. media est	Dim. media centr.	Dim. media int
HC1	0,91	1,00	0,96	0,76
HC2	0,63	0,73	0,61	0,56
HC3	0,54	0,57	0,55	0,49
HC4	0,46	0,53	0,47	0,40
HC5	0,88	0,98	0,90	0,75
HC5bis	0,69	0,70	0,72	0,65

Tabella: Dimensione media del grano nei 3 cerchi di misura, in funzione del contenuto di affinante.

### Calcolo secondo normativa ASTM e 112:

Campione	Grani/mm [N1+N2+N3]	$l = \text{Dim grano [1/grani/mm]}$	$G = [6,643856 \cdot \log(l)] - 3,288$	$n = 2^{(G-1)}$
HC1	1,07	0,93	-3,09	0,06
HC2	1,55	0,65	-2,02	0,12
HC3	1,84	0,54	-1,53	0,17
HC4	2,12	0,47	-1,13	0,23
HC5	1,11	0,90	-2,98	0,06
HC5bis	1,43	0,70	-2,25	0,11

Tabella: Calcolo della dimensione della grana secondo la normativa ASTM E 112; dimensioni al variare del tenore di affinante.

### Campioni a raffreddamento lento:

	Numero grani individuato per ogni circonferenza di misura			Dimensione media tot [mm]	Dev STD
	N° grani est	N° grani centro	N° grani int		
LC1	67	61	40	0,88	0,17
LC2	90	68	40	0,71	0,04
LC3	97	72	46	0,71	0,01
LC4	105	76	50	0,64	0,01
LC5	84	66	45	0,76	0,06
LC5bis	78	62	43	0,78	0,07

Tabella: Conteggio del numero di grani sui 3 cerchi di misura indicati dalla normativa ASTM E 112 in funzione della quantità di affinante.

Campione	Dim. media tot	Dim. media est	Dim. media centr.	Dim. media int
LC1	0,88	1,06	0,88	0,71
LC2	0,71	0,75	0,71	0,66
LC3	0,71	0,72	0,71	0,69
LC4	0,64	0,63	0,65	0,63
LC5	0,76	0,81	0,78	0,70
LC5bis	0,78	0,85	0,77	0,71

Tabella: Dimensione media del grano nei 3 cerchi di misura, in funzione del contenuto di affinante.

### Calcolo secondo normativa ASTM e 112:

Campione	Grani/mm [N1+N2+N3]	$l = \text{Dim grano [1/grani/mm]}$	$G = [6,643856 \cdot \log(l)] - 3,288$	$n = 2^{(G-1)}$
LC1	1,10	0,91	-3,0	0,06
LC2	1,39	0,72	-2,3	0,10
LC3	1,40	0,71	-2,3	0,10
LC4	1,57	0,64	-2,0	0,13
LC5	1,29	0,78	-2,6	0,09
LC5bis	1,27	0,79	-2,6	0,08

Tabella: Calcolo della dimensione della grana secondo la normativa ASTM E 112; dimensioni al variare del tenore di affinante.

Parametri morfologici della fase beta in funzione del contenuto di affinante;  
campioni a raffreddamento veloce:

Campioni	HC1	HC2	HC3	HC4
Conteggio	23,7	30,0	46,8	42,3
Rotondità	10,4	8,4	7,0	7,3
Aspect Ratio	9,6	9,2	8,9	8,7
Diam. Circ. Eq.[micron]	10,4	7,9	5,5	5,0

Tabella: Valori dei parametri morfologici della fase beta in funzione del tenore di affinante nei campioni a raffreddamento veloce.

Parametri morfologici della fase beta nei campioni a raffreddamento lento:

Campioni	LC1	LC2	LC3	LC4
Conteggio	13,6	9,8	14,1	10,9
Rotondità	7,7	6,0	6,1	6,5
Aspect Ratio	7,7	7,9	8,3	7,8
Diam. Circ. Eq.[micron]	8,8	8,3	7,5	8,3

Tabella: Valori dei parametri morfologici della fase beta in funzione del tenore di affinante nei campioni a raffreddamento lento.

## Appendice C

Valori di SDAS nei campioni a veloce e lento raffreddamento in funzione del  
contenuto di molibdeno:

Campione	SDAS	Dev. St.
HC1	32	4
HC2	31	3
HC3	32	5
HC4	32	4
HC5	31	5
LC1	61	8
LC2	62	5
LC3	62	8
LC4	60	3
LC5	61	7

Campione	% pond. Mo
1	0
2	0,025
3	0,041
4	0,058
5	0,076

Tabella: Valori di SDAS nei campioni a veloce e lento raffreddamento, in funzione del contenuto di molibdeno.

### Conteggio grana cristallina; campioni a raffreddamento veloce:

Numero grani individuato per ogni lato	Dimensione media tot[mm]			Dev. STD	
	Grani est	Grani centro	Grani int		
HC1	49	30	23	1,1	0,1
HC2	51	37	25	1,0	0,1
HC3	60	37	22	1,0	0,1
HC4	55	35	24	1,0	0,1
HC5	56	38	26	0,9	0,1

Tabella: Conteggio del numero di grani sui 3 cerchi di misura indicati dalla normativa ASTM E 112 in funzione della quantità di molibdeno.

Campione	Dim. media tot	Dim. media est.	Dim. media centr.	Dim. media int.
HC1	1,11	1,09	1,26	0,97
HC2	0,99	1,05	1,03	0,88
HC3	0,97	0,89	1,02	1,00
HC4	0,99	0,97	1,08	0,92
HC5	0,93	0,95	1,00	0,85

Tabella: Dimensione media del grano nei 3 cerchi di misura in funzione del contenuto di molibdeno.

### Calcolo secondo normativa ASTM e 112:

Campione	Grani/mm [N1+N2+N3]	$l = \text{Dim grano [1/grani/mm]}$	$G = [6,643856 \cdot \log(l)] - 3,288$	$n = 2^{(G-1)}$
HC1	0,9	1,1	-3,6	0,0
HC2	1,0	1,0	-3,3	0,1
HC3	1,1	1,0	-3,1	0,1
HC4	1,0	1,0	-3,3	0,1
HC5	1,1	0,9	-3,1	0,1

Tabella: Calcolo della dimensione della grana secondo la normativa ASTM E 112; dimensioni al variare del tenore di molibdeno

### Campioni a raffreddamento lento:

Numero grani individuato per ogni lato	Dimensione media tot [mm]			Dev STD	
	Grani est	Grani centro	Grani int		
LC1	55	46	31	1,09	0,17
LC2	61	47	34	1,01	0,16
LC3	61	45	33	1,04	0,15
LC4	58	48	31	1,05	0,14
LC5	62	46	28	1,07	0,05

Tabella: Conteggio del numero di grani sui 3 cerchi di misura indicati dalla normativa ASTM E 112 in funzione della quantità di molibdeno.

Campione	Dim. media tot	Dim. media est	Dim. media centr.	Dim. media int
LC1	1,09	1,26	1,09	0,91
LC2	1,01	1,13	1,07	0,83
LC3	1,04	1,13	1,12	0,86
LC4	1,05	1,19	1,05	0,92
LC5	1,07	1,11	1,09	1,01

Tabella: Dimensione media del grano nei 3 cerchi di misura in funzione del contenuto di molibdeno.

Calcolo secondo normativa ASTM e 112:

Campione	Grani/mm [N1+N2+N3]	$I = \text{Dim grano [1/grani/mm]}$	$G = [6,643856 \cdot \log(I)] - 3,288$	$n = 2^{(G-1)}$
LC1	0,89	1,1	-3,0	0,06
LC2	0,96	1,0	-3,4	0,05
LC3	0,94	1,1	-3,5	0,05
LC4	0,93	1,1	-3,5	0,04
LC5	0,92	1,1	-3,5	0,04

Tabella: Calcolo della dimensione della grana secondo la normativa ASTM E 112; dimensioni al variare del tenore di molibdeno

Parametri morfologici della fase alfa e beta in funzione del contenuto di affinante; campioni a raffreddamento veloce:

Fase alfa - Campioni	LC1	LC2	LC3	LC4	LC5
% sull'area	0,20	0,18	0,27	0,27	0,43
Conteggio	30,80	19,55	27,60	35,60	33,56
Rotondità	6,12	6,08	5,72	4,97	5,54
Aspect Ratio	2,17	2,28	2,42	2,33	2,38
Diam. Circ. Eq. [micron]	9,03	10,43	10,48	9,29	11,59

Tabella: Valori dei parametri morfologici della fase alfa in funzione del tenore di molibdeno nei campioni a raffreddamento veloce.

Fase beta - Campioni	LC1	LC2	LC3	LC4	LC5
% sull'area	0,16	0,07	0,06	0,07	0,09
Conteggio	30,02	15,34	11,93	13,90	17,31
Rotondità	7,54	6,95	7,51	7,38	7,28
Aspect Ratio	7,22	8,56	8,17	9,53	8,53
Diam. Circ. Eq. [micron]	7,94	7,17	7,35	7,90	7,43

Tabella: Valori dei parametri morfologici della fase beta in funzione del tenore di molibdeno nei campioni a raffreddamento veloce.

Campioni a raffreddamento lento:

Fase alfa - Campioni	LC1	LC2	LC3	LC4	LC5
% sull'area	0,53	0,69	0,66	0,72	1,00
Conteggio	16,19	22,14	20,12	20,24	22,64
Rotondità	6,57	6,47	6,08	5,60	6,60
Aspect Ratio	2,31	2,54	2,48	2,30	2,32
Diam. Circ. Eq. [micron]	18,64	17,92	18,01	19,50	21,24

Tabella: Valori dei parametri morfologici della fase alfa in funzione del tenore di molibdeno nei campioni a raffreddamento lento.

Fase beta - Campioni	LC1	LC2	LC3	LC4	LC5
% sull'area	0,11	0,15	0,12	0,14	0,12
Conteggio	10,10	11,48	9,97	10,05	8,82
Rotondità	7,49	7,66	7,16	7,68	6,30
Aspect Ratio	7,74	7,14	8,95	7,89	7,48
Diam. Circ. Eq. [micron]	12,59	13,23	12,05	13,08	13,92

Tabella: Valori dei parametri morfologici della fase beta in funzione del tenore molibdeno nei campioni a raffreddamento lento.