



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**INFLUENZA DEL FERRO
SULLA SOLIDIFICAZIONE E LA MICROSTRUTTURA DI LEGHE A BASE Al-Si**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Laureando: Fausto Angelini

Anno Accademico 2014/2015

Alla mia famiglia

Indice

Introduzione	1
Alluminio e le sue leghe	3
1.1 Caratteristiche dell'Alluminio.....	3
1.2 Effetto elementi alliganti.....	6
1.2.1 Principali alliganti.....	6
1.2.2 Aspetti microstrutturali.....	8
1.2.2.1 Inclusioni.....	8
1.2.2.2 Porosità.....	9
1.2.2.3 Fase secondaria di particelle primarie.....	9
1.2.2.4 Particelle di fasi costituenti.....	10
1.2.2.5 Dispersioni.....	11
1.2.2.6 Precipitati.....	12
1.2.3 Struttura del grano.....	13
1.3 Leghe leggere.....	13
1.4 Capacità dell'alluminio e relativo impiego.....	15
Leghe Al-Si	19
2.1 Sistema Al-Si.....	19
2.2 Lega commerciale Al-Si.....	22
2.2.1 Aspetti generali delle leghe Al-Si.....	22
2.2.2 In presenza del Fe.....	23
2.2.3 Influenza degli altri elementi.....	23
2.2.4 Caratteristiche della lega.....	25
2.2.5 Trattamenti termici.....	28
2.3 Intermetallici del Ferro.....	28
2.3.1 Intermetallici Al-Fe-Si.....	30
2.3.2 Intermetallici Al-Fe-Mg-Si.....	32
2.3.2 Intermetallici Al-Fe-Mn-Si.....	33

2.3.3 Intermetallici Al-Fe-Ni.....	34
2.3.4 Fasi del Cromo	35
Solidificazione	39
3.1 Nucleazione e accrescimento	39
3.2 Solidificazione fuori equilibrio	43
3.2.1 Digramma di fase fuori equilibrio per Al-Fe-Si	43
3.3 Formazione di intermetallici di ferro durante la solidificazione	46
3.4 Modificazione degli intermetallici ferrosi nei processi di colata	49
3.4.1 Effetto del Ferro.....	49
3.4.2 Effetto del Si.....	50
3.4.3 Effetto del Mn.....	52
3.4.4 Effetto Cr	54
Strumentazione	55
4.1 Rilevazione termica del campione	55
4.2 Caratterizzazione.....	56
4.2.1 Microscopio ottico metallografico.....	56
4.2.2 Microscopio elettronico a scansione	57
Parte sperimentale	61
5.1 Leghe utilizzate.....	61
5.2 Curva di raffreddamento	65
5.2.1 Utilità della sua interpretazione.....	65
5.2.2 Procedura sperimentale	66
Analisi dei dati	69
6.1 Lega Al-Si 7	69
6.1.1 Lega Base	69
6.1.2 Aggiunta di Fe	72
6.1.2.1 Aggiunta di 0,5 % Fe.....	74
6.1.2.2 Aggiunta di 1 % Fe.....	76
6.1.2.3 Aggiunta di 1,5 % Fe.....	77
6.1.2.4 Aggiunta di 2 % Fe.....	78
6.2 Lega Al-Si 10	79
6.2.1 Lega Base	79
6.2.2 Aggiunta di Fe	82

6.2.2.1 Aggiunta di 0,5 % Fe.....	84
6.2.2.2 Aggiunta di 1 % Fe.....	85
6.2.2.3 Aggiunta di 1,5 % Fe.....	86
6.1.2.4 Aggiunta di 2 % Fe.....	86
6.3 Lega Al-Si 12	87
6.3.1 Lega Base	87
6.3.2 Aggiunta di Ferro.....	89
6.3.2.1 Aggiunta di 0,5 % Fe.....	92
6.3.2.2 Aggiunta di 1 % Fe.....	92
6.3.2.3 Aggiunta di 1,5 % Fe.....	93
6.3.2.4 Aggiunta di 2 % Fe.....	94
6.4 Resoconto	94
6.4.1 AlSi 7.....	96
6.4.2 AlSi10	97
6.4.3 AlSi12	98
Conclusioni.....	101
Bibliografia	103

Introduzione

Lo sviluppo di questa tesi nasce dalla necessità di conoscere più accuratamente gli effetti che il ferro introduce nelle leghe d'alluminio impiegate in fonderia. In particolare nelle leghe di alluminio e silicio, il ferro dimostra di portare alla formazione di innumerevoli intermetallici, più o meno deleteri per la microstruttura. L'attenzione si è concentrata sul ferro perché è spesso il maggior inquinante che si accumula durante le fasi di riciclo ed è anche molto complicato da separare con processi metallurgici convenzionali. Il problema assume grande rilevanza considerando che circa l'80% della produzione di queste leghe proviene da rottami.

Con questo lavoro si cercherà di fare chiarezza sulle tipologie di intermetallici che si riscontrano con la progressiva aggiunta di ferro in tre leghe con differente contenuto di silicio. La loro solidificazione verrà indagata con l'ausilio dell'analisi termica, in modo da correlare ogni variazione della curva di raffreddamento con l'insorgenza di una determinata fase. L'auspicio è di evidenziare delle relazioni che possano essere di aiuto per la previsione della morfologia nelle leghe secondarie di Al Si .

Capitolo 1

Alluminio e le sue leghe

L' alluminio è l'elemento su cui si basano le composizioni delle leghe prese in esame durante questo lavoro di tesi, per questo motivo si rivelerà interessante al fine della comprensione d'insieme descrivere di seguito delle principali caratteristiche e le conoscenze inerenti.

Questo metallo deve il suo successo alla capacità di combinare proprietà importanti quali il basso peso specifico, buona tenacità e resistenza a corrosione. L'alluminio ha conquistato gradualmente il suo spazio soprattutto grazie a settori come automobilismo e trasporto merci, packaging di alimenti e bevande, trasmissione di elettricità, infrastrutture trasportabili, produzione aerospaziale, manifattura di utensili e diversi altri. Tutte queste voci e la sua estrema riciclabilità favoriscono la domanda di questo materiale che è sempre più largamente impiegato.

1.1 Caratteristiche dell'Alluminio

La struttura cristallina caratteristica dell'elemento alluminio è la cubica a facce centrate, simile quindi a quella del ferro α . Questo metallo ha una forte tendenza all'ossidazione che in questo modo si ricopre immediatamente di un leggero strato di ossido compatto, proteggendosi da un'ulteriore più profonda ossidazione (passivazione dell' alluminio).

Se da un lato l'ossidabilità dell' alluminio è un vantaggio da un altro lato crea dei problemi per la sua saldatura. L'ossido di alluminio è un sesquiossido (Al_2O_3) chiamato allumina; caratterizzato dall'essere durissimo (tant'è che viene usato come abrasivo direttamente in polvere), ha un peso specifico superiore a quello dell' alluminio ($3,6 \text{ kg/dm}^3$) e fonde solo ad altissima temperatura (2000°C). Dunque quest'ossido tende a rimanere incluso nel bagno

danneggiando la saldatura. Durante l'operazione di fusione del materiale, col cannello, si fonde rapidamente tutta la zona circostante (per via della più bassa temperatura di fusione dei metalli base). Diversamente l'operazione di fusione dell'alluminio non presenta invece difficoltà rilevanti, purché si protegga il bagno dall'ossidazione usando apposite sostanze disossidanti.

L'alluminio presenta un'elevata conduttività elettrica ed è quindi molto usato per le conduzioni qualora sia richiesta anche la riduzione del peso, ne è un esempio il largo utilizzo nelle reti elettriche (complice anche l'innalzamento costante del prezzo del rame). Quanto alle proprietà meccaniche dell'alluminio puro esse non sono certo entusiasmanti (scarsa resistenza a trazione, bassa resilienza) perciò l'impiego di alluminio puro si riduce a pochi casi particolari: fogli per la conservazione di alimenti, rivestimenti di leghe leggere, conduttori elettrici, polvere per la saldatura alluminio termica, impiego per calmare gli acciai effervescenti.

A seconda dell'ammontare delle impurità, l'alluminio è classificato in estremamente puro e commercialmente puro, che si attestano comunque sempre sopra valori del 99%. [1]

PROPRIETA' FISICHE	PUREZZA %		
	99,99	99,80	99,50
Temperatura di fusione °C	660.2		
Calore latente cal/g	94.6		
Calore specifico a 100°C cal/g	0.2226		
Densità a 20°C g/cm ³	2.7	2.71	2.71
Resistenza elettrica μΩ cm	2.68	2.74	2.8
Coefficiente di espansione termica *10 ⁶	23.86	23.5	23.5
Conducibilità termica	0.57	0.56	0.55

Tabella 1.1 Proprietà fisiche dell'alluminio puro

PROPRIETA' MECCANICHE	PUREZZA %		
	99.99	99.80	99.60
Carico di snervamento (MPa)	10	20	30
Carico di rottura a trazione (MPa)	45	60	70
Allungamento %	50	45	43
Modulo elastico (GPa)	9.9		

Tabella 1.1 Proprietà meccaniche dell'alluminio puro

Osservando la tabella è riscontrabile come piccole quantità di altri elementi influiscano consistentemente sulle proprietà del metallo, soprattutto per quanto riguarda le proprietà meccaniche la variazione è molto consistente e fortunatamente con un'interessante incremento delle caratteristiche desiderabili.

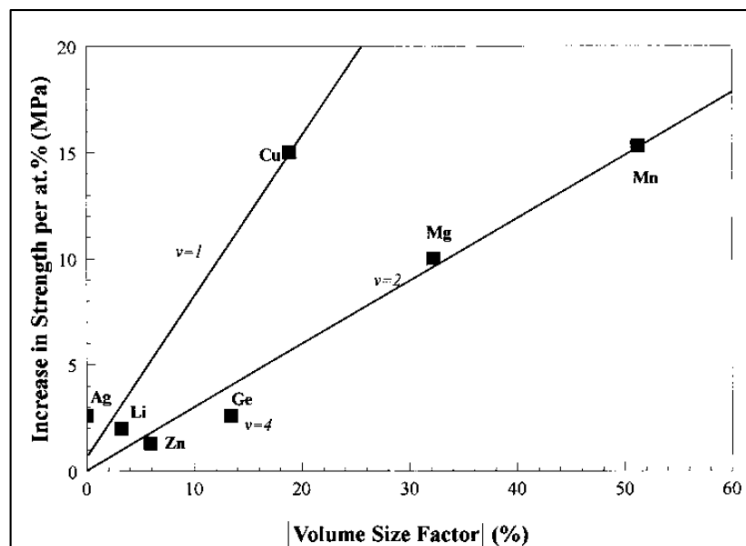


Figura 1.1 incremento della resistenza meccanica con l'aggiunta di elementi alliganti

Bastano piccole quantità di elementi leganti (ad esempio rame, silicio, magnesio) per formare con l'alluminio, delle leghe leggere con caratteristiche meccaniche eccellenti, pur

conservando sempre il vantaggio della leggerezza. Per tale motivo l'alluminio, quale costituente fondamentale delle leghe leggere, è il più importante dei metalli non ferrosi. [2]

1.2 Effetto elementi alliganti

Gli elementi inseribili in lega oltre ad essere svariati, possono influenzare in numerosissime modalità le proprietà della lega. Per l'appunto questo rimane il metodo principale per controllare e sviluppare i materiali. Emblematico è il caso delle dislocazioni che quando incontrano particelle dure o non duttili vengono deviate se non addirittura bloccate nel loro movimento. Queste particelle costituiscono dunque delle barriere al movimento, con il risultato di influenzare direttamente il fenomeno dell'incrudimento. Se posti a confronto due materiali, uno con particelle e l'altro senza, il primo andrebbe a manifestare una capacità di incrudimento notevolmente maggiore con una curva di rapporto stress-strain evidentemente più ripida.

1.2.1 Principali alliganti

Questo metallo vanta di avere un'ottima capacità di poter solubilizzare gran parte degli elementi metallici esistenti, ad ogni modo sono solo alcuni i metalli costituenti le leghe commerciali, silicio, magnesio, rame, zinco, manganese e litio sono i maggiori rappresentanti. Sono anche aggiunte, per scopi particolari, piccole percentuali di nichel, titanio, zirconio, cromo, bismuto, piombo, cadmio ed anche stagno e ferro, quest'ultimo peraltro sappiamo che è sempre presente come impurezza. Ogni elemento apporta alla lega delle variazioni che possono essere generalizzate così:

- Il **rame** forma con l'alluminio una lega con parziale solubilità allo stato solido che può dar luogo alle precipitazioni di seconde fasi coerenti o incoerenti (invecchiamento naturale o artificiale). In ogni condizione di trattamento termico il rame aumenta la tenacità anche grazie all'invecchiamento. Altre proprietà quali densità, conducibilità termica ed elettrica, resistenza a corrosione risultano diminuite.
- Il **manganese** forma un eutettico alla temperatura di 658 °C con un contenuto del 2% di manganese; la fase intermetallica che si separa è $MnAl_6$. Ha una solubilità molto ridotta nell'alluminio, e così $MnAl_6$ appare come micro costituente anche per percentuali molto basse. In generale il vantaggio conferito dal manganese è quello di aumentare la resistenza meccanica delle leghe lavorate e di ridurre la sensibilità alla

corrosione intergranulare ed alla stress-corrosione, ma l'eventuale presenza di composti intermetallici causa una diminuzione di duttilità.

- L'importanza del **silicio** è dovuta all'aumento di fluidità e alla riduzione del coefficiente di dilatazione termica conferito dall'aggiunta di piccole quantità di alligante, proprietà molto utile nei getti e nelle saldature. La durezza delle particelle di silicio conferisce infine una buona resistenza all'usura.
- Il **magnesio** mostra una buona solubilità nell'alluminio per questo sono desiderabili concentrazioni maggiori del 7% per avere precipitazione. Rimane possibile comunque ottenere un discreto effetto indurente tramite la lavorazione a freddo, visto che il magnesio permette di conservare un'ottima duttilità. Il magnesio fornisce inoltre un'eccellente resistenza alla corrosione e una buona saldabilità: queste caratteristiche vengono sfruttate nella costruzione delle carrozzerie in alluminio. La precipitazione può essere continua o discontinua, a seconda della temperatura di tempra adottata.
- Lo **zinco** è l'elemento che ha la solubilità più elevata nell'alluminio, e con esso forma un eutettico ad una concentrazione del 95% in peso di Zn alla temperatura di 382 °C: così, per quasi tutte le composizioni, si ha solidificazione di una soluzione solida primaria; al calare della temperatura il suo campo di stabilità crolla e si ha precipitazione di zinco. Generalmente le leghe binarie Al-Zn non vengono usate, ma vengono preferite leghe Al-Zn-Mg, impiegate nelle costruzioni aeronautiche. [3]

Solute Element	Max. Solid Solubility (at.%)	$(r_3-r_{Al})/r_{Al}^{\#}$ ($\times 100$)	Volume Size Factor ‡ (%)	$(r_3-r_{Al})/r_{Al}^*$ ($\times 100$)	Volumetric Change † (%)
Ag	23.8	+0.46	0 §		
Co	< 0.01	-12.64		-12.7	
Cr	0.40	-5.36		-10.1	
Cu	2.48	-5.35	-18.9	-10.8	-37
Fe	0.025	-5.92		-11.4	
Ge	2.30	+0.53	+13.4		+23
Li	13.9	+4.20	+3.2		
Mg	16.26	+5.92	+32.2		+30
Mn	0.90	-5.64	-51.2	-9.5	
Ni	0.023	-13.21		-12.7	
Si	1.59	-1.89	-12.5		
Zn	66.4	-3.15	-5.9	-3.2	-1

Tabella 1.3 La tabella riporta le solubilità massime e le differenze di dimensioni dei raggi fra Al ed alcuni dei suoi alliganti.

1.2.2 Aspetti microstrutturali

Nonostante siano pochi i prodotti metallurgici che rispecchiano la condizione di equilibrio, il diagramma di fase rimane uno strumento insostituibile per la corretta interpretazione degli effetti della composizione sulla struttura finale. In particolar modo durante questo studio si farà costantemente riferimento a questo strumento, in quanto le condizioni di solidificazione non discosteranno in maniera consistente dalla situazione di equilibrio. Per le leghe d'alluminio il diagramma serve per identificare le temperature di solidificazione e fusione, ordinare la sequenza delle trasformazioni con le relative temperature di formazione e dissoluzione. Oltre che permettere di stabilire le temperature per eventuali trattamenti termici o temperature di colata, ci permette di valutare correttamente la quantità massima di elementi leganti da inserire per scongiurare la cristallizzazione di particelle primarie indesiderate.

Ciò nonostante alcuni aspetti metallurgici non sono riconducibili direttamente alla designazione della composizione e del trattamento termico. Aspetti come inclusioni che potrebbero passare in secondo piano meritano invece di essere considerati con cura perché influenzeranno l'alluminio.

1.2.2.1 Inclusioni

Tipicamente le inclusioni presenti sono costituite da ossidi di alluminio Al_2O_3 , quando presenti anche Mg e Si hanno buona tendenza a formarne. Gli ossidi possono essere distinti secondo il loro momento di formazione; quelli che si formano già all'interno del crogiolo vengono definiti "old" mentre quelli che si formano successivamente durante la formazione del lingotto sono chiamati "young". Gli ossidi old si trovano in una situazione più stabile (solitamente in fase di riscaldamento) ed hanno la possibilità di accrescere più liberamente e raggiungere dimensioni maggiori. In molti casi il loro spessore li rende individuabili al microscopio o con l'analisi a raggi x, addirittura così grandi che è possibile ridurli attraverso una semplice filtrazione del metallo fuso. Diversamente inclusioni troppo grandi potrebbero ostruire i canali di colata oltre che costituire punti di intensificazione con effetto negativo sulla durata a fatica.

Gli ossidi young sono principalmente il risultato dell'ossidazione superficiale del metallo, che in condizioni di flusso spinto generano movimenti turbolenti in grado di spingere la superficie ossidata all'interno. Il film di ossido viene frammentato, anche se non abbastanza da essere inoffensivo, infatti la scarsa aderenza con il resto del metallo ci costringe ad assumere questo "velo" fluttuante come una cricca nel bulk, con tutti gli inconvenienti del

caso. I film di ossido influenzano pesantemente la resistenza a flessione, ed è stato registrato nei casi in cui il moto turbolento eccede il valore critico, che la resistenza veniva ridotta fino al 90%; chiaramente simili effetti inabiliterebbero il materiale da qualsiasi scopo meccanico.

1.2.2.2 Porosità

A meno che non si stia parlando di schiume, tendenzialmente la porosità è una caratteristica da evitare perché aumenta la propensione all'inizio di cricche da fatica oltre che ridurre la sezione resistente. Lo sviluppo dei pori può essere indotto sia dal ritiro del materiale durante la solidificazione ma anche dall'idrogeno che può essere diffuso nel metallo. La porosità da idrogeno è di forma sferica e meno pericolosa di quella da ritiro poiché più allungata. La quantità di idrogeno disciolto nell'alluminio durante la solidificazione è un parametro di grande importanza che deve essere mantenuto sotto certi valori, basti pensare che la sua solubilità decresce di 10 volte dopo che la lega è solidificata.

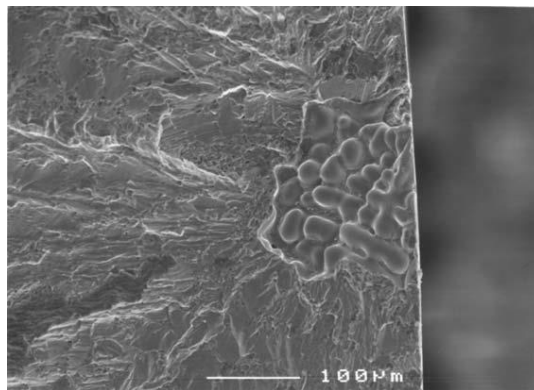


Figura 1.2 foto SEM di poro cha da inizio ad cricca

Siccome la formazione del poro vero e proprio necessita di una nucleazione, evitare la numerosità di inclusioni è un fattore di prima importanza per ridurre drasticamente la quantità di pori, un'altra precauzione utile è quella di evitare di riscaldare ad alte temperature la lega in ambiente ad alta umidità. Le lavorazioni termo-meccaniche sono utili per diminuire la porosità. L'isostatic pressure process dà i migliori risultati per quanto riguarda i prodotti di colata, mentre su pezzi già affetti da porosità estrusione e forgiatura hanno il vantaggio di chiuderne i pori ed in lieve misura ridurli.

1.2.2.3 Fase secondaria di particelle primarie

Le particelle primarie sono quelle particelle di fase diversa dalla soluzione di alluminio che si formano per prime nella lega fusa; esse sono molto presenti nelle leghe che contengono elementi diversi da quelli principali. Avremo modo di approfondire questo studio in seguito. I

casi più esemplari sono la formazione di particelle di silicio per composizioni ipereutettiche di Al-Si, il controllo di questi particelle è molto importante per gli effetti sulla duttilità. Le altre particelle oggetto di approfondimento sono quelle formate dagli innumerevoli intermetallici di Al-Si-Fe ed altri elementi, che a seconda delle condizioni di formazione variano la loro morfologia e condizionano il comportamento generale della lega.

1.2.2.4 Particelle di fasi costituenti

Sono particelle che si formano durante la reazione eutettica nel processo di solidificazione, principalmente si tratta di silicio formatosi durante la solidificazione della lega Al-Si. Una categoria è quella dei costituenti insolubili, composti da ferro o silicio più altri elementi. Il loro volume non può essere ridotto tramite riscaldamento, infatti sono caratterizzati da bassa solubilità. Ciò che varia in maniera vistosa sono invece le fasi di Al-Fe che si trasformano da una fase all'altra. Nonostante il Si abbia una solubilità discreta nell'alluminio è molto condizionabile da altri elementi, come il magnesio che abbatte rapidamente questa possibilità.

La dimensione e la distribuzione delle particelle insolubili vanno controllate attraverso la velocità di raffreddamento, la composizione, la dimensione e forma del bulk di colata. Tendenzialmente per ridurre le dimensioni di queste particelle è possibile eseguire una solidificazione più rapida o ridurre il contenuto di Fe e Si (che sono i due elementi alla base delle particelle), anche applicare delle deformazioni a freddo può frammentare le particelle. Il diametro delle particelle è variabile e si muove solitamente in un range da 1 a 30 μm , ma nel caso di leghe per colata il Si può essere raffinato con l'ausilio di elementi modificatori come lo stronzio.

Le particelle hanno un'interfaccia incoerente con la matrice ed hanno la superficie troppo rugosa per poter interferire con il movimento di dislocazioni o con i bordi grano, in questo modo purtroppo non si apportano miglioramenti di resistenza meccanica. Eccezion fatta per Al-Si-Fe che in alcuni studi hanno dimostrato di apportare qualche miglioramento, probabilmente perché fungono da punto nucleante in fase di ricottura.

Se osserviamo l'effetto complessivo su resistenza a fatica e tenacità; si ottengono risultati peggiori in ragione del fatto che sono particelle con una bassa deformabilità e possono costituire da centro di iniziazione della cricca. In conclusione la presenza di tutti questi composti è pressoché inevitabile se non per particolari casi, dove la concentrazione di Fe e Si è tenuta sotto stretto controllo. È da sottolineare come questa operazione accresca notevolmente il costo di produzione.

Alloy	Observed Constituent Phases
1350	$\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, Al_6Fe
2014	$\text{Al}_4\text{CuMgSi}_4$, $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$
2X24	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$, Al_2CuMg , Al_2Cu , $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Cu})$
2X19	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$, Al_2Cu
2090	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
2091	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_3Fe , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$
2095	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2CuLi , Al_6CuLi_3
3XXX	$\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$, $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$
5083	Mg_2Si , $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$, Al_7Cr
6013	$\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$
6061	Mg_2Si , $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$
7X75	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$, $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$, Mg_2Si , SiO_2^\dagger $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4^\dagger$
7X50	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Mg_2Si , Al_2CuMg
7055	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Mg_2Si
7079	$\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cu})$, Mg_2Si
8090	Al_3Fe
319	Si , Al_5FeSi , $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$
A357	Si , $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, Al_5FeSi

Tabella 1.4 Sono rappresentate a tabelle alcune fra le fasi insolubili osservate, relativamente alla leghe che le contiene.

1.2.2.5 Dispersioni

Grazie alla rapidità di reazione dell'alluminio con i metalli di transizione, si riescono a formare quasi istantaneamente degli intermetallici praticamente insolubili nella matrice. Per via della scarsissima diffusione queste formazioni precipitano con dimensioni anche minori di 1 μm . Le nano-particelle introducono con esse due effetti contraddittori. Sopprimono la ricristallizzazione in fase di processo e sfavoriscono il movimento dei grani, favorendo una frattura intergranulare che consuma una quantità di energia maggiore, dall'altro canto sono da considerare micro distacchi che favoriscono l'estensione delle cricche che provengono dalle cricche maggiori.

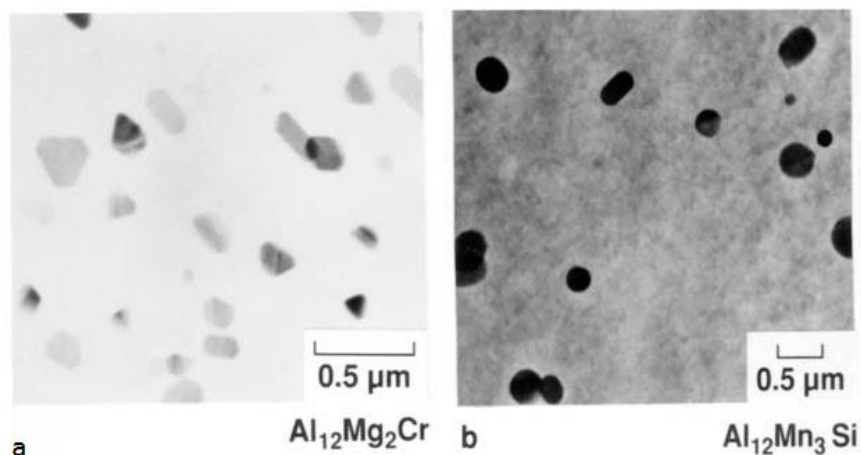


Figura 1.3 a) intermetallico formato con Mg e Cr, b) con Mn e Si

È interessante notare come l'effetto nel controllare la struttura del grano sia dipendente da caratteristiche come dimensione, spaziatura e coerenza delle particelle. Con dimensioni minori di $0.4 \mu\text{m}$ ritardano la ricristallizzazione, e se ravvicinate aumentano questo effetto. Qualora siano coerenti con la matrice, il bordo grano troverà più difficile attraversarle infatti il legame fra atomi all'interfaccia è più forte e difficilmente scindibile.

1.2.2.6 Precipitati

Queste particelle possono formarsi durante un qualsiasi trattamento termico a temperatura al di sopra del solvus. Al variare della velocità di raffreddamento ho formazione di precipitati che possono trovarsi a bordo grano o nel bulk. Queste tipologie di precipitati che sono perlopiù con morfologia irregolare conseguono un decadimento della tenacità e duttilità. Diversamente avviene quando la morfologia degli agglomerati ha un alto *aspect ratio*, è possibile che queste agiscano come fibre di rinforzo migliorando il comportamento complessivo. I vantaggi potenziali devono comunque fare i conti con la difficoltà di controllo necessario per generare effettivamente particelle con tale morfologia. Considerando che tali depositi sono ottenuti principalmente post trattamenti termici è interessante valutare l'effetto della tempra, nella fattispecie raffreddamenti più lenti permettono la perdita di elementi che si dissolvono nella matrice oltre che svuotamento di vacanze, in questo modo si ha un generale declino delle caratteristiche. La sensibilità alla tempra è una dote che si accentua nelle leghe ad alta concentrazione di alliganti, potenziato qualora le particelle abbiano caratteristiche di incoerenza superficiale. La rugosità e l'incoerenza superficiale svolgono un'ottima funzione di punti di nucleazione per altri precipitati, questo è lo stesso motivo per il quale nelle micrografie eseguite nell'elaborato ritroveremo costantemente fasi di silicio e fasi

intermetalliche ferrose sempre connesse. Conseguentemente leghe ad alto contenuto di Cr e Mn come dispersioni hanno una maggiore sensibilità alla tempra.

Vista la condizione in cui si sviluppano i precipitati è da escludere a priori la possibilità di nucleazione omogenea che per avere inizio richiede una grande quantità di energia, per abbassare questo gap energetico si favorisce la nucleazione eterogenea grazie ai precipitati con bassa energia interfacciale.

1.2.3 Struttura del grano

La dimensione di grano dell'alluminio per lingotti o quello per colata è tipicamente controllata con l'inserimento di inoculanti che formano intermetallici contenenti Ti e/o B. Durante i processi di deformazione, leghe che contengono alta presenza di Mg sono soggette a ricristallizzazione dinamica specialmente quando lavorate a caldo. Avviene che durante la deformazione la struttura cristallina a contatto con le particelle viene posta in rotazione dando il via alla ricristallizzazione vera e propria.

Un uso particolare del controllo sulla grandezza della grana è per produrre strutture con grani $<10 \mu\text{m}$, utili per attribuire un comportamento super plastico al pezzo (diffuso nel campo dei laminati).

Riguardo la struttura cristallografica, nelle colate si può concludere che l'orientamento è essenzialmente casuale. Diversamente se l'oggetto viene deformato. Lamiere laminate ed estrusi si comportano similmente ai metalli CFC, sviluppano una struttura principalmente orientata in $\{110\}$, $\{123\}$, e $\{112\}$ ciò nonostante leghe con molte particelle creano orientazioni molto più differenziate.

1.3 Leghe leggere

Le tipologie di leghe ottenibili sono davvero innumerevoli con un conseguente campo di impiego vastissimo: laminati, profilati ed estrusi usati in edilizia e nell'arredamento, serramenti per finestre, parti strutturali di aerei, elicotteri, autovetture veloci, cerchi per autovetture sportive, telai di biciclette, carter di motori e di cambi di velocità per veicoli leggeri, cilindri e pistoni di motociclette.

Delle così dette leghe leggere, con elemento base l'alluminio, vi è una grande varietà a seconda delle percentuali dei vari costituenti che determinano caratteristiche meccaniche e

tecnologiche svariatissime. I componenti principali, oltre l'alluminio, sono il rame, il magnesio, il silicio, il manganese. Si impiegano però anche zinco, nichel, e altri metalli.

L'alluminio puro trova impiego soprattutto nell'elettrotecnica e nell'industria chimica ma, a causa delle sue scadenti proprietà meccaniche, per le altre applicazioni quasi sempre vengono impiegate le leghe. Ricordando velocemente l'elemento relativo al suo particolare effetto:

il silicio: migliora la colabilità e riduce il coefficiente di dilatazione;

il magnesio: aumenta la resistenza alla corrosione in ambiente alcalino e in mare;

il manganese: aumenta la resistenza meccanica e alla corrosione;

il rame: accresce la resistenza meccanica, soprattutto a caldo;

lo zinco: soprattutto se associato al magnesio, conferisce una elevata resistenza meccanica.

1XXX	Alluminio con purezza minima 99.00%
2XXX	Leghe Al-Cu
3XXX	Leghe Al-Mn
4XXX	Leghe Al-Si
5XXX	Leghe Al-Mg
6XXX	Leghe Al-Mg-Si
7XXX	Leghe Al-Zn
8XXX	Leghe Al con altri elementi
9XXX	serie riservata per impieghi futuri

La classificazione internazionale (rif. "Aluminum, Prop. and Ph. Met.") prevede un sistema di quattro cifre di cui la prima indica il maggior elemento alligante, secondo il seguente indice: la lettera che segue la denominazione della lega indica il trattamento subito, F per fabbricata, O per ricotta, H per incrudita, T per trattata termicamente. Il numero che segue queste lettere specifica la condizione del trattamento.

Solitamente è possibile un ulteriore miglioramento nelle caratteristiche meccaniche in seguito ad un trattamento termico di bonifica. Svolto classicamente in due tempi, distinti in tempra strutturale ed invecchiamento.

La tempra strutturale si effettua con un riscaldamento a temperatura fra 490 e 540 °C , l'operazione è svolta in maniera sufficientemente celere per evitare che si abbia la solubilizzazione dei leganti nell'alluminio. Segue un rapido raffreddamento in acqua. La fase di invecchiamento invece richiede tempi molto maggiori: la lega deve trascorrere a riposo 3 - 4 giorni a temperatura ordinaria o 4 - 8 ore a temperatura intorno a 120 – 160°C. Durante questo mantenimento ha luogo la precipitazione, dalla soluzione solida, di particolari composti degli elementi leganti.

Sottoposte a lavorazione plastica le leghe leggere invecchiano, e quindi è spesso necessaria la ricristallizzazione per mantenere le volute caratteristiche di plasticità, necessarie per proseguire nella lavorazione. Si deve eseguire così la ricottura, con riscaldamento che ha luogo a temperatura inferiore a quella di bonifica, fra 350 e 450°C a seconda della composizione, ed il raffreddamento ha luogo in aria.

1.4 Capacità dell'alluminio e relativo impiego

Nel settore della meccanica industriale, l'acciaio resta saldamente il materiale più usato, lasciando al secondo posto l'alluminio, quest'ultimo è sicuramente molto impiegato ma in maniera modesta se paragonato all'acciaio, e ciò per diversi motivi. Con un punto di fusione di 658°C al posto dei 1450°C dell'acciaio, il campo di utilizzo dell'alluminio è limitato alle medie temperature. Non è, per sua natura, adatto allo strisciamento perché tende ad elevare l'attrito. In particolari situazioni può arrivare a sviluppare insidiosi fenomeni di corrosione. Il suo comportamento a fatica è ben lontano dall'eguagliare quello degli acciai. E' anche meno resistente e meno rigido: in molti casi il disegno del pezzo richiede uno spessore maggiore di metallo. Sulla base del solo criterio di resistenza, la sostituzione di una lamiera di acciaio E24 con una lamiera di 5086 impone di utilizzare uno spessore superiore di 1,5 volte. Tuttavia, il meccanico può sfruttare questi punti deboli. Uno degli aspetti più vantaggiosi dell'alluminio è paradossalmente il suo basso modulo di elasticità che consente molte possibilità di profilatura. Si possono anche realizzare direttamente delle sezioni con funzioni meccaniche o assicurare la rigidità delle strutture pur alleggerendole.

Il primo vantaggio dell'alluminio che salta in evidenza anche a chi non è del settore è la sua **leggerezza**, è il meno denso tra i metalli di largo utilizzo. La sua massa volumica è all'incirca tre volte inferiore a quella degli acciai. Approssimativamente si raggiunge un alleggerimento della struttura che si attesta attorno al 50% rispetto al suo equivalente di acciaio comune o di

acciaio inossidabile. Ciò è possibile tenendo conto del modulo di elasticità (un terzo di quello dell'acciaio), dei limiti di fatica degli assemblaggi saldati o imbullonati e a condizione di non effettuare la pura e semplice trasposizione alle leghe di alluminio delle regole di progettazione e di calcolo dell'acciaio. Questa capacità viene sfruttata in numerose applicazioni. Sui veicoli stradali l'alleggerimento va dal 30 al 50%, secondo i materiali. Con l'alluminio le navi ad alta velocità guadagnano dal 40 al 50% sul peso dello scafo. Le leghe di alluminio entrano almeno per il 40% nel peso a vuoto dei moderni aerei. Come accennato per il trasporto di energia elettrica, a parità di prestazioni il conduttore in lega 1570 è due volte meno pesante di quello di rame. Per le applicazioni meccaniche, quando si sostituisce, a parità d'ingombro, un pezzo di acciaio con un pezzo in lega delle famiglie 2000, 7000, 5000 o 6000, è pari al 60%. Qualora si debbano costruire pezzi meccanici che durante l'impiego saranno sottoposti a movimenti di accelerazione e frenata ripetuti, tipo organi mobili nei robot, usare pezzi in lega di alluminio è utilissimo per ridurre le inerzie. La leggerezza dell'alluminio è anche vantaggiosa per il funzionamento delle officine e per le condizioni di lavoro. La manipolazione dei semilavorati e dei pezzi in genere è più facile e pertanto gli investimenti per le relative apparecchiature sono minori.

L'alluminio non legato presenta un'eccellente **conduttività termica**, dell'ordine, del 60% rispetto a quella del rame. La conduttività termica delle leghe di alluminio dipende dalla composizione e dallo stato metallurgico: da 117 W/m*K per le leghe 5XXX a 243 W/m*K per la lega 1199 (conduttività a 20 °C). Per la stessa ragione oggi si costruiscono scambiatori di calore per automobili nelle leghe 3003, 3005 o 6063. Addirittura risulta favorevole per produrre stampi per le materie plastiche, infatti la conduttività dell'alluminio determina un notevole risparmio di tempo, intorno al 30%, sul ciclo di fabbricazione.

La **conduttività elettrica** dell'alluminio è dell'ordine dei 2/3 di quella del rame è per questo motivo che l'alluminio non legato e alcune leghe sono largamente utilizzati nelle condutture elettriche, per la schermatura dei cavi telefonici e delle sottostazioni di trasformazione, per la protezione contro i campi elettrici o magnetici. Per non dimenticare l'impiego dei cavi aerei di alluminio, oggi quasi esclusivo nel trasporto dell'energia elettrica. Tuttavia la sua conducibilità è fortemente affetta dalla natura e dalla quantità delle impurità contenute. Considerando gli elementi che solitamente è più facile avere in lega, possiamo elencarne

alcuni in ordine di influenza negativa: Cr, V, Mn, Ti, Mg, Ag, Cu, Zn, Si, Fe, Ni.

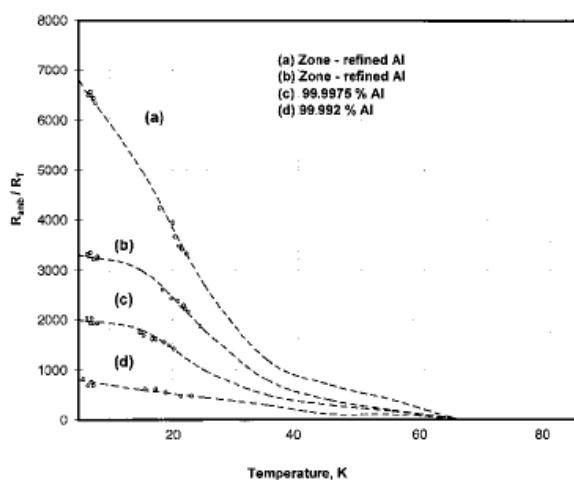


Figura 1.4 variazione della resistività per diverse purezze di alluminio in funzione della temperatura

La già citata capacità di passivazione di queste leghe permette di ottenere una buona **resistenza a corrosione** anche senza particolari trattamenti post formatura. Esse dimostrano di essere adeguate anche in ambienti come quello marino, urbano e industriale. Come nel caso della leggerezza, questa qualità spiega l'aumento delle applicazioni dell'alluminio. Ed è appunto per la buona resistenza alla corrosione che la durata utile delle apparecchiature e del materiale può risultare lunghissima. Non è raro trovare tettoie, protezioni, battelli, attrezzature di porti turistici che hanno parecchi decenni di servizio. Ciò vale anche per il trasporto e per altre applicazioni. La manutenzione è molto ridotta anche se il materiale non è verniciato né anodizzato. Quando è verniciato, il rifacimento del rivestimento è meno frequente e meno urgente, perché il metallo sottostante resiste alla corrosione. Si tratta di un buon argomento di vendita presso gli utilizzatori che desiderano conservare il materiale in buone condizioni, a costi più bassi. Buoni esempi sono i veicoli industriali, l'arredo urbano, i cartelli e i ponteggi della segnaletica stradale. Sono tuttavia da evitare le situazioni di sforzo meccanico in ambienti troppo aggressivi soprattutto per le famiglie meno resistenti come la 2000 e 7000. Il film di allumina che ricopre naturalmente l'alluminio risulta vulnerabile in ambiente acido (acido cloridrico) o alcalino. Quando questo film presenta dei difetti (assottigliamento, lacune, rigature), si può manifestare la più subdola corrosione per vaiolatura, in particolare in tutti gli ambienti naturali con pH prossimo alla neutralità (acque di acquedotto, acqua di mare) ma fortunatamente questo tipo di corrosione rimane superficiale.

Più insidiosa, perché invisibile a occhio nudo, la corrosione intergranulare può portare al cedimento della struttura. Questa forma di corrosione riguarda soprattutto le leghe a

indurimento strutturale (2000 e 7000) quando, in seguito a trattamenti termici mal effettuati, esse sono sensibilizzate da precipitazioni incontrollate sul bordo dei grani. La corrosione intergranulare colpisce anche le leghe al magnesio della famiglia 5000 quando permangono per lungo tempo in temperatura. [4]

La corrosione galvanica, propria degli assemblaggi eterogenei, è stata per lungo tempo la preoccupazione principale degli utilizzatori. Il rischio è massimo quando l'assemblaggio è immerso. Ci si premunisce interponendo tra i metalli una guarnizione isolante o verniciando la zona di contatto. E' preferibile l'uso di viteria di alluminio.

Capitolo 2

Leghe Al-Si

Nel proseguo dello studio del caso sarà fatto riferimento a leghe basate fondamentalmente su due elementi: alluminio e silicio.

Il silicio, in qualità di principale elemento di lega, ha un'importanza dovuta all'aumento di fluidità e alla riduzione del coefficiente di dilatazione termica, conferito dall'aggiunta di piccole quantità di silicio - proprietà molto utile nella tecnologia dei getti e nelle saldature. Poiché il sistema Al-Si non forma composti intermetallici, il silicio precipita direttamente dalla matrice della soluzione solida primaria. La durezza delle particelle di silicio conferisce una buona resistenza all'usura, alza le proprietà meccaniche e rende la lega favorevole a trattamenti termici.

Nell'uso commerciale a questo sistema vengono aggiunti altri elementi in lega, per aggiustare ulteriormente le qualità. Inoltre si può intervenire mediante inoculazione di piccoli tenori di stronzio o sodio metallico nel bagno, poco prima della colata, permettendo l'affinamento del grano e, di conseguenza, si ottiene una struttura più tenace.

2.1 Sistema Al-Si

Il silicio, originario dalla silice e silicati presenti nella bauxite, è la seconda più abbondante impurità nell'alluminio; è inoltre uno degli elementi alliganti più frequentemente inseriti. Il sistema è un semplice singolo eutettico nel quale le due fasi in equilibrio sono Al e Si.

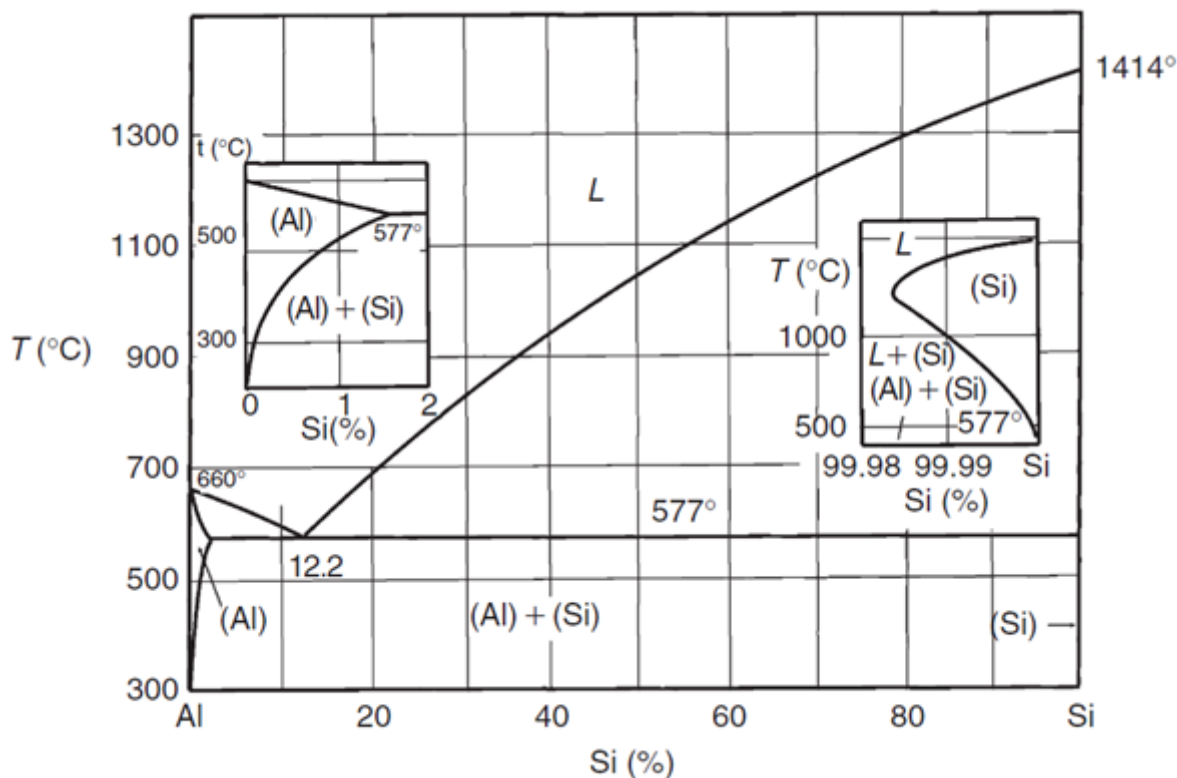


Figura 2.1 Diagramma di fase del sistema Al-Si

Il sistema Al-Si forma un eutettico di equilibrio come mostrato in figura, ma tramite rapido raffreddamento si può far aumentare la solubilità intorno al 17%. La temperatura eutettica si attesta a 577°C ma la composizione del punto eutettico è stato riportato in un intervallo fra 11.7% e 14.5% Si, con ottime probabilità di raggiungere una percentuale del 12.5%.

La struttura delle leghe con composizione vicino all'eutettico dipendono in realtà più dalla velocità di raffreddamento che dalla composizione. Il raffreddamento rapido favorisce la formazione di Si primario mentre lento incrementa il Si eutettico.

L'espansione dell'alluminio viene ridotta sensibilmente con una decrescita più che lineare, mentre la densità aumenta leggermente fino a 2'705 kg/m³ al 1.2% Si, per poi decrescere a 2'630 kg/m³ al 15%. La considerevole differenza di espansione termica fra i due elementi non deve essere sottovalutata, è infatti motivo di sviluppo di cricche se sottoposta a stress termici. La conducibilità termica ed elettrica diminuiscono in modo considerevole specialmente dopo il trattamento termico.

Le proprietà meccaniche dipendono molto di più dalla distribuzione e dalla morfologia delle particelle che non dalla composizione effettiva. Quando i corpuscoli sono piccoli, rotondeggianti e ben distribuiti si ottiene un miglioramento della duttilità con relativo

aumento della resistenza, invece i cristalli faccettati ed aciculari potrebbero portare a ripercussioni negative su duttilità, resistenza a fatica ed impatto.

La lega è molto sensibile alla temperatura, il cui incremento porta al rapido declino della resistenza, che se da un lato, in certi ambienti, ne limita l'uso, dall'altro è il motivo principale per il quale viene scelta nelle lavorazioni in colata.

Siccome la differenza di potenziale elettrico fra Si ed Al è di 0,7V si potrebbe sospettare che il loro contatto porti ad una rapida degenerazione per colpa della corrosione, in realtà, l'ottima inerzia del silicio nella maggior parte degli ambienti corrosivi permette di evitare il contatto galvanico, conferendo alla lega una resistenza a corrosione migliore di molte altre leghe di alluminio. [5]

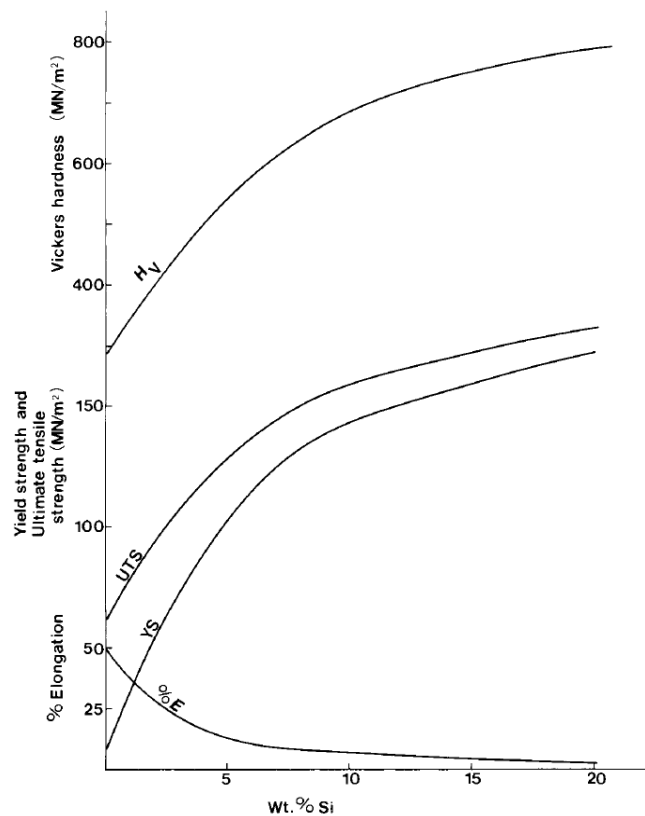


Figura 2.2 proprietà meccaniche di leghe Al-Si in funzione del contenuto di silicio

Il silicio a temperatura ambiente riduce la plasticità dell'alluminio; nel momento in cui si raggiungono e/o oltrepassano i 430°C, si produce un effetto inverso sulla lega, che esibisce così super elasticità. Cio è possibile grazie ai fenomeni di sferoidizzazione e coagulazione del Si, che prendono luogo per l'appunto ad alte temperature.

2.2 Lega commerciale Al-Si

Di seguito verranno descritte le microstrutture e le proprietà di queste leghe da colata, riconosciute e regolamentata secondo diverse normative, che seppur diverse fra paese e paese identificano sotto diverso nome questa classe composta da alluminio e silicio.

2.2.1 Aspetti generali delle leghe Al-Si

Le leghe Al-Si contengono dal 4% al 22% di Si e comprendono all'incirca il 90% della produzione in colata di alluminio. Il loro successo si può attribuire all'eccellente colabilità, alla resistenza alle cricche ed in generale all'ottima capacità tecnologica di essere lavorate con le attuali metodologie di colata. In definitiva il comportamento meccanico, a corrosione e tecnologico le rende leghe dal facile utilizzo industriale.

La natura di questi materiali è eterogenea, poiché il contenuto massimo di Si nella matrice di Al non supera l'1.5% , ne consegue che gran parte del silicio costituisce particelle primarie o eutettiche di vario tipo. Poiché la lega commerciale non è mai totalmente pura, le particelle di intermetallici con ferro, rame, magnesio o manganese sono sempre più o meno presenti.

Il range in cui il Si può variare è divisibile in tre intervalli: dal 4 al 9% in condizione ipo-eutettica; dal 10 al 13% eutettica; dal 14 al 22% iper-eutettica.

Il limite inferiore di concentrazione di Si al 4% è suggerito per avere un gap di solidificazione sottile a sufficienza per raggiungere una colabilità accettabile (un gap ampio favorirebbe lo sviluppo di *mushy zone*, capace di contrastare il passaggio di materiale nei canali di colata). Differentemente il limite superiore al 22% serve per assicurare alla lega un valore minimo accettabile di plasticità, che a causa della fase silicio più fragile rischia di essere compromesso.

Le formazioni di silicio sono distinguibili in dissolte e grafitiche, La differenza tra le due è riscontrabile una volta inserite nell'acido. Ciò che accade nelle formazioni dissolte è la trasformazione del Si in SiO_2 , mentre nelle grafitiche il Si rimane inalterato. Anche in corrispondenza dei trattamenti termici il Si subisce ulteriori modifiche: riportare ad alte temperature la lega, permette al Si di sferoidizzarsi, specialmente se sono presenti altri elementi disciolti.

Le eccellenti doti di fluidità del Al-Si vengono massimizzate per composizioni eutettiche e generalmente diminuiscono in presenza di altri elementi alliganti. La colabilità è ottima per tutte le leghe in questione e per verificare che le proprietà siano effettivamente soddisfacenti è

necessario verificare che la frazione eutettica occupi almeno il 20% del volume ma meno dell'80% del totale. Per queste composizioni che solidificano approssimativamente a temperatura costante, si denota la tendenza a formare cavità da ritiro, tuttavia sono spesso tondeggianti e non influiscono sostanzialmente sul comportamento meccanico, ciò implica che nella colata in sabbia e permanente, tali volte si preferisca ricorrere a percentuali del 7-10% Si anziché di 11-13%.

2.2.2 In presenza del Fe

Il ferro è il più delle volte un'impurità presente nelle leghe da colata, e si trova totalmente disciolto in una o più fasi di origine sia eutettica che in particelle costituenti. Come regola generale si può afferire che la sua presenza in questo contesto è da sfavorire. Ad ogni modo l'influenza del ferro sulle proprietà è molto variabile a seconda della morfologia che assumono gli intermetallici formati, ma influiscono anche la distribuzione e le dimensioni. Questa sua forte influenza ha spinto l'introduzione di valori limite che vanno a specificare le diverse leghe commerciali Al-Si. Alcuni contesti possono richiedere specifiche davvero rigorose (per colate in sabbia di forme molto complesse si può richiedere anche $<0.1\text{Fe}$) in altri è considerabile praticamente libero (nella presso-colata è accettabile fino al 2%). Il composto più deleterio è il Al_3FeSi (β) a particelle aghiformi, specialmente quelle formatosi in condizione primaria. Mentre molte particelle di origine eutettica raggiungono una morfologia decisamente più favorevole come "chinese script" o finemente dispersa. Ad esempio la fase $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ riscontrabile nel diagramma Al-Si-Fe a bassi valori di Si, è sicuramente meno dannosa. Le fasi di ferro che generalmente influenzano meno le caratteristiche della lega sono il risultato di una solidificazione non in equilibrio.

2.2.3 Influenza degli altri elementi

Le concentrazioni di magnesio cadono nell'intervallo fra 0.2 e 0.6% e solo molto raramente raggiungono l'1%. Il limite minore è definito dalla necessità di raggiungere un discreto indurimento dovuto alla precipitazione di fase β' (Mg_2Si). Il limite superiore assicura che questi intermetallici eutettici del magnesio non eccedano nella frazione volumetrica, perché inficino la plasticità della lega. Fra tutti gli alliganti il magnesio è quello che esercita la maggior influenza sulle qualità della lega invecchiata, questo motiva la restrizione a basse

concentrazioni del Mg. L'effetto prodotto fra l'altro dipenderà molto anche dalla concentrazione di altri leganti e dal tipo di percorso termico che affronterà il materiale.

Con la presenza di rame si raggiungono i più alti valori di resistenza, per il materiale in condizioni di colata. In alcuni casi la sua concentrazione potrebbe addirittura superare quella del silicio. Così alte concentrazioni si impiegano solamente quando sono necessari elevati valori di resistenza. Tuttavia il Cu raramente è inserito al di sopra del 4%, che coincide con la massima solubilità nell'alluminio. Corrispondentemente all'effetto descritto, abbiamo che fasi di intermetallici del rame inficiano la plasticità ed altre proprietà meccaniche.

Merita attenzione il fenomeno di precipitazione del rame disciolto nell'alluminio, nel quale durante l'invecchiamento precipitano fasi metastabili di tipo θ' (Al_2Cu) e Q ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_5$).

Lo zinco ha la capacità di dissolversi quasi per la totalità nell'Al, fino al 12%, al quale corrisponde la massima concentrazione commercialmente inseribile. In qualsiasi caso l'influenza sul rafforzamento delle qualità meccaniche è molto debole ed è per questo che non viene considerato un alligante utile al miglioramento del materiale da colata.

Un elemento dall'influenza significativa è il manganese, in grado di formare l'intermetallico $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ nel sistema Al-Si-Fe-Mn. Questa fase evita la formazione di inclusioni aghiformi di Al_5FeSi . Comunque l'ammontare totale di Mn è preferibile resti sotto al 1-1.5% (a seconda della percentuale di Si) poiché diversamente si alza moltissimo la probabilità di ottenere ampie colonie di cristalli $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$, con gli inconvenienti che ne seguono. Diversamente da altre leghe da fonderia (vedi Al-Cu e Al-Mg) la concentrazione di Mn è minore, infatti nelle leghe 4000 e 3000 è presente sempre come alligante o impurità; ad ogni modo non supera lo 0.5%.

Anche il nickel ha la capacità di fissare il ferro nell'intermetallico Al_9FeNi . Le inclusioni eutettiche manifestano diverse morfologie: scrittura cinese e dispersioni spesso ovali. I cristalli primari si formano con forma molto irregolare e sono quindi da evitare nella microstruttura. Solo in casi di elevata purezza della lega si riscontra Al_3Ni , come osservabile da diagramma di fase Al-Si-Ni. Questa fase solitamente prende luogo durante l'eutettico (Al + Si + Al_3Ni), e qualora sia presente anche del rame i composti attesi sono essenzialmente due, $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$ e $\text{Al}_3(\text{Ni},\text{Cu})_2$. Con concentrazioni di Ni inferiori al 4% in assenza di tracce di ferro è molto improbabile la formazione di cristalli primari. Il nickel conferisce pregevoli doti di stabilità termica e scarsa espansione termica, per questo è ampiamente utilizzato (anche in concentrazioni fino al 3%) in applicazioni che prevedono scambi termici o sollecitazioni a temperature superiori a quelle ambiente, come accade per alcuni pistoni.

L'inserimento del berillio combinato con il ferro permette di ottenere delle inclusioni dalla forma sferoidale, peculiari di questo elemento. La principale fase riscontrabile nei globuli è di $\text{Al}_4\text{Be}_5\text{Fe}_2$, che fortunatamente è anche favorevole per le caratteristiche meccaniche. Le condizioni più favorevoli alla sua formazione si ottengono con un rapporto Be:Fe dello 0,5, nella pratica si traduce nella limitazione della concentrazione del Fe poiché sarebbe irrealistico inserire più dello 0,5% di Be (molto costoso) in una lega leggera. Il composto $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{BeSi}$ è a sua volta riscontrabile e tipicamente si manifesta con morfologie che assomigliano molto ai più comuni $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ e $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$.

Teoricamente è possibile eliminare tutta la fasi aghiformi rispettando un rapporto pari o superiore a Be:Fe=0.2, eliminando quindi la fase più pericolosa anche a concentrazioni di Fe del 2%, tramite l'inserimento di 0.2-0.3% Be.

2.2.4 Caratteristiche della lega

Come lega per produzione di diversi componenti la Al-Si è molto diffusa - ottenuta per miscelazione diretta degli elementi fondamentali o più comunemente fornita secondo miscelazioni "master" che garantiscono differenti livelli di elementi impurità. L'impiego dei master rende più semplice la preparazione della lega stessa perché il silicio dissolve lentamente nel fuso. È da osservare come, anche nelle leghe master migliori sia comunque presente una percentuale di Fe di circa lo 0.2%, valore che nei casi di colata di precisione rischia di essere eccessivo. Mentre per quanto concerne ampie produzioni di massa, che non richiedono particolari proprietà è spesso possibile ripiegare su leghe provenienti da recupero, denominate secondarie.

Le proprietà più rilevanti della lega Al-Si sono : il carico di rottura (UTS), l'allungamento relativo (EI) e la durezza a temperatura ambiente. Naturalmente sono molto diffuse anche altre prove quali test a fatica, prove di stabilità termica, prove di resistenza e resilienza. Il fatto che le maggiori attenzioni siano incentrate sulle proprietà meccaniche è giustificato perché la Al-Si è principalmente usata come lega per costruzioni. Gli standard caratteristici da garantire per le classi di leghe ed il processo di lavorazione solitamente sono ampiamente rispettate senza problemi e quindi permettono una certa tranquillità in caso di impurezze non previste.

Se si analizzano le proprietà meccaniche sarà semplice osservare che ogni elemento inserito in lega genererà un certo effetto dipendente dalla sua concentrazione, così come dal trattamento termico. Il più evidente è l'effetto di infragilimento che si ottiene con l'aumento della concentrazione di alliganti, dovuto dalla formazione di numerose particelle.

L'aumento delle impurezze rappresenta una sostanziale differenza fra leghe primarie e secondarie, con il risultato che ponendo a confronto leghe nominalmente uguali i livelli di plasticità ed allungamento delle secondarie saranno significativamente peggiori.

Caratteristiche come la resistenza all'espansione delle cricche ed in particolare la resistenza a frattura fragile del Al-Si sono inferiori se comparate con altre leghe da colata con microstrutture meno ricche in frazione volumetrica di fase costituente. Infatti la solubilizzazione in alluminio delle impurità favorisce direttamente l'aumento del valore K_{IC} .

Per carichi sottoposti per lunghi periodi si osserva come la resistenza temporale e quella al creep siano correlate alla concentrazione di rame. Mentre per incrementare la stabilità termica sarebbe necessario aggiungere nickel e magnesio in concentrazioni che superano l' 1.3%. I precedenti effetti risultano frutto appunto della formazione di intermetallici o fasi secondarie che sviluppano morfologie favorevoli.

Quando ci si riferisce alla corrosione, la si affronta come un aspetto secondario rispetto alle proprietà meccaniche, è ad ogni modo una qualità che non deve essere tralasciata assolutamente. La resistenza a corrosione di queste leghe non manifesta grandi variazioni con il variare del silicio. Normalmente la lega Al-Si è impiegata senza problemi in atmosfere industriali, senza difficoltà anche quando non è rivestita esternamente. Qualora si voglia aumentare la resistenza l'applicazione di un rivestimento anche spruzzato, svolge un buon effetto.

Un lieve aumento della velocità di corrosione si osserva con l'aumentare della quantità di alliganti ed il più influente nel peggiorare la resistenza è probabilmente il rame, che come dimostrano anche diversi studi, è spesso sconsigliabile per non abbattere questa performance. Fatte queste considerazioni si conviene che la sicurezza maggiore è raggiunta con le leghe primarie Al-Si, prive di Cu ed a basso tenore di impurità (esempio Al-7Si, Al9Si). Contrariamente il risultati più bassi si osservano quando le leghe sono secondarie con presenza di rame. È consigliabile prestare attenzione anche alla presenza di Fe formatore di seconde fasi promotrici di corrosione, il suo effetto è amplificato dalla correlazione con la formazione di pori.

L'aspetto più importante dal punto di vista tecnologico è senza dubbio la colabilità. I livelli ottenuti dal Al-Si sono davvero entusiasmanti se comparati alle altre leghe, grazie a questi risultati infatti la lega mantiene da decenni la leadership di impiego nel settore dell'industria della colata in forma. Tutte le altre leghe esibiscono minore adeguatezza allo scopo, e diventano una scelta motivata solo nel caso di esigenze davvero particolari. Accade perciò

che leghe con caratteristiche sicuramente migliori siano di fatto inutilizzate perché in fase di produzione si rivelano indiscutibilmente svantaggiose. I migliori risultati sono correlati alla brevità del gap di solidificazione, situazione che si accentua in corrispondenza dell'eutettico.

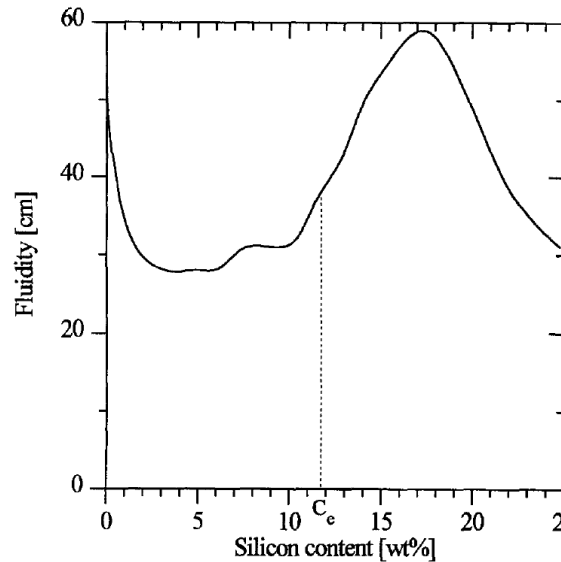


Figura 2.3 variazione della fluidità misurata in cm di percorrenza nei canali di prova[6]

Quando è presente il rame, il gap di solidificazione si allarga poiché modifica la temperatura di solidus abbassandola. Quindi se da un lato il rame è in grado di favorire le caratteristiche meccaniche dall'altra parte va posta attenzione a non degradare troppo le caratteristiche di fluidità e resistenza a corrosione.

Si è osservato che l'influenza maggiore sulle caratteristiche meccaniche deriva dalla composizione delle fasi e delle loro trasformazioni. Come spesso avviene all'interno di una stessa lega se non si controllano precisamente questi aspetti, potrebbe capitare di vedere fasi con morfologie completamente differenti, come potrebbe cambiare anche la composizione delle fasi in seguito ad un trattamento termico. La tecnica di solidificazione agisce sull'ottimizzazione delle caratteristiche, in particolare l'aspetto importantissimo del raffinamento della grana è strettamente legato alla velocità di solidificazione. Per esempio nella colata in sabbia la solidificazione avviene decisamente più lentamente che nella pressocolata. Come risultato si otterranno microstrutture maggiormente fini nel caso in cui il raffreddamento proceda in uno stampo metallico, contrariamente nella colata in sabbia la formazione grossolana causerà una ricaduta sulla resistenza del pezzo. Questo effetto è particolarmente evidenziato se si utilizza una lega ricca in silicio (caso di lega eutettica) in cui

la presenza di cristalli minori di Si favorisce la nucleazione e la ramificazione delle fasi presenti.

2.2.5 Trattamenti termici

I trattamenti termici permettono di arrivare a miglioramenti ancora maggiori, le classificazioni delle leghe per l'appunto fanno stretto riferimento alla storia termica. È appurato che i trattamenti più utilizzati nelle Al-Si sono l'invecchiamento post colata (T5 e O); invecchiamento dopo tempra (T6 e T7) e anche la tempra senza invecchiamento (T4).

Durante l'invecchiamento dopo la colata (T5) la frazione volumetrica e la morfologia delle particelle costituenti rimane pressoché invariata. L'applicazione di questo trattamento agisce nel rilassare stress di ritiro e solubilizza quelle zone che sono rimaste in condizione di sovrasaturazione a causa del raffreddamento fuori equilibrio. Si ottiene infine un cospicuo aumento di resistenza rispetto alla lega solidificata velocemente. Il trattamento O è un invecchiamento ad alta temperatura, a tal punto che particelle secondarie inizino a coagulare con il risultato che la plasticità aumenta a sfavore della resistenza.

Diversamente la tempra (T4) causa un effettivo cambio di microstruttura. Ad alta temperatura, parte della struttura eutettica ottenuta fuori equilibrio (esempio Al_2Cu , Mg_2Si) si discioglie a favore dell'alluminio. L'aspetto più importante avviene con il cambio delle fasi eutettiche. Il mantenimento isoterma frammenta e sferoidizza il Si negli agglomerati, con il risultato di tanti cristalli compatti. Purtroppo le particelle ferrose sono escluse da questo effetto benefico, infatti le temperature non sono sufficientemente elevate.

Quando il contenuto di alliganti è elevato, giocare con temperatura e tempo di invecchiamento post tempra può far risultare un'ampia varietà di proprietà meccaniche. Ad esempio il trattamento T6 è usato per avere alte resistenze, al contrario del T7 che ottimizza elasticità e stabilità termica. Si osserva che l'effetto del trattamento su leghe anche primarie (in assenza di rame), attua comunque grandi trasformazioni.

2.3 Intermetallici del Ferro

Come si è osservato, nel solido finale sono presenti un enorme quantità di fasi ottenute dalla successione delle diverse trasformazioni di fase e come detto i prodotti che verranno riscontrati sono il risultato di situazioni di equilibrio o di metastabilità.

In questa sezione si esamineranno tutti quei composti che la presenza del ferro apporta o modifica per sostituzione quando presente nel sistema Al-Si. Sarà osservabile che il Fe ha una fortissima tendenza a combinarsi con questi elementi e con il quale riuscirà a far legare anche molti altri elementi formando sistemi quaternari o più.

Fasi	ELEMENTI IN LEGA							
	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Zn	Ni	Be
fasi secondarie:								
(Al)	+	-	-	+	+	+	-	-
Al ₂ Cu	-	-	-	+	-	-	-	-
Mg ₂ Si	+	-	-	-	+	-	-	-
Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆	+	-	-	+	+	-	-	-
(Si)	+	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ CuMg	-	-	-	+	+	-	-	-
fasi costituenti e primarie*:								
(Si)*	+	-	-	-	-	-	-	-
Al ₅ FeSi*	+	+	-	-	-	-	-	-
Al ₈ Fe ₂ Si	+	+	-	-	-	-	-	-
Al ₁₅ (Fe,Mn) ₂ Si*	+	+	+	-	-	-	-	-
Al ₉ FeNi*	-	+	-	-	-	-	+	-
Al ₈ FeMg ₃ Si ₆ *	+	+	-	-	+	-	-	-
Al ₃ Ni	-	-	-	-	-	-	+	-
Al ₆ Cu ₃ Ni	-	-	-	+	-	-	+	-
Al ₃ (Ni,Cu) ₂	-	-	-	+	-	-	+	-
Al ₄ Be ₅ Fe ₂	-	+	-	-	-	-	-	+
Al ₈ Fe ₂ BeSi	+	+	-	-	-	-	-	+
Al ₂ Cu	-	-	-	+	-	-	-	-
Mg ₂ Si	+	-	-	-	+	-	-	-
Al ₆ Cu ₂ Mg ₈ Si ₅	+	-	-	+	+	-	-	-

Tabella 2.1 relazione fra elementi in lega e compostipresenti

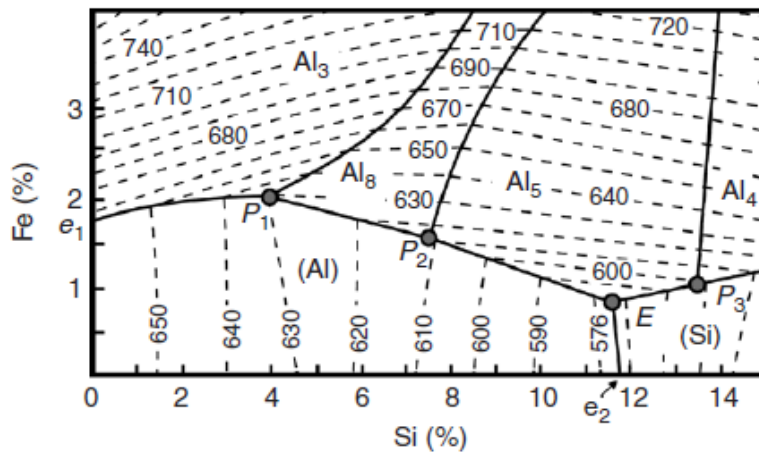
2.3.1 Intermetallici Al-Fe-Si

Il sistema Al-Fe-Si è uno strumento chiave per l'interpretazione della microstruttura che si forma nelle leghe per colata (e non solo) commerciali, soggette certamente alla presenza di quantità più o meno volontarie di Fe. Numerosi studi sono stati svolti sull'angolo del sistema ricco in Al, giungendo alla conclusione che le fasi di equilibrio nel sistema puro sono Si, Al₃Fe, Al₈Fe₂Si, Al₅FeSi che possono precipitare da differenti reazioni.

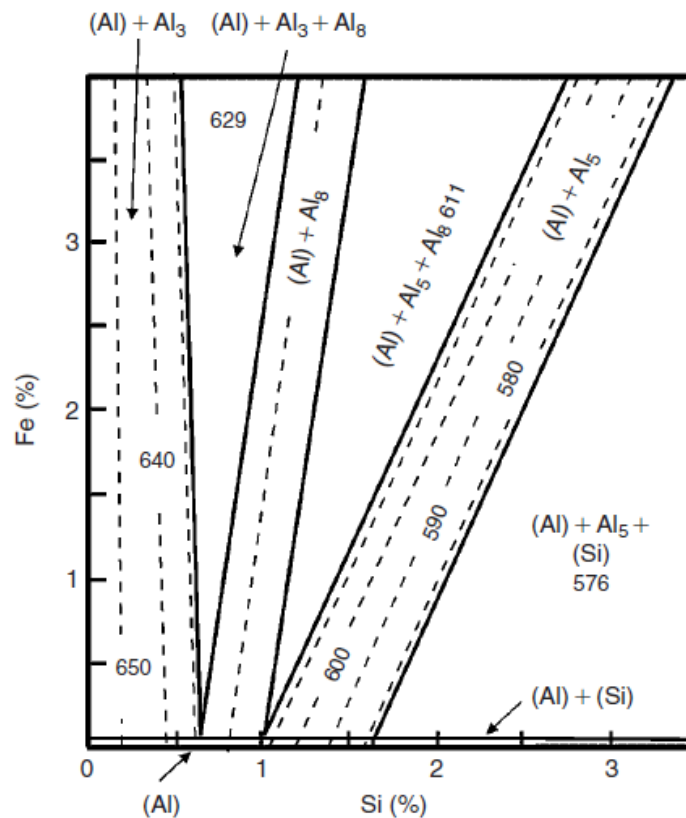
TRASFORMAZIONE	concentrazioni degli elementi in fase %								T (°C)
	I		II		III		IV		
	Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si	Fe	Si	
$L \Rightarrow (Al) + Al_5FeSi + (Si)$	0.7	12	0.01	1.6	25	15	0	99.8	576
$L + Al_8Fe_2Si \Rightarrow (Al) + Al_5FeSi$	1.7	6.5	33	7	0.04	1.1	25	13	629
$L + Al_3Fe \Rightarrow (Al) + \alpha Al_8Fe_2Si$	2	4	36	0.01	0.05	0.6	33	7	611

Tabella 2.2 trasformazioni di fase nell'angolo ricco in Al del sistema Al-Fe-Si

Le solubilità di ferro e silicio sono variabili a seconda della temperatura e delle fasi presenti, nel Al₃Fe si può disciogliere fra lo 0.2e il 6% di Si. Nel composto denotato α (AlSiFe) di composizione Al₈Fe₂Si (31.6%Fe, 7.8%Si) oppure anche Al₁₂Fe₃Si₂ (30.7%Fe, 10.2%Si), contiene percentuali nel range 30-33% di Fe e 6-12% di Si e la struttura ottenuta è esagonale. Con l'aumentare del tenore di silicio troviamo la fase β (AlFeSi) a struttura monoclina; formata principalmente da Al₅FeSi (25.6%Fe, 12.8%Si) o anche Al₉Fe₂Si₂ che contiene percentuali in ferro fra 25-30% mentre il Si ora passa al 12-15%. A valori oltre l'eutettico di Si, inizia la formazione di fase δ (AlFeSi), composto Al₄FeSi₂ (25.4%Fe, 25.5%Si), la sua struttura cristallina è tetragonale. Infine è possibile la formazione dell'intermetallico γ (AlFeSi) (33.9%Fe, 16.9%Si) che richiede alte presenze di entrambi gli alliganti e che infatti non sarà riscontrabile nel prosieguo.



(a) Al_3-Al_3Fe , Al_5-Al_5FeSi , $Al_8-Al_8Fe_2Si$, $Al_4-Al_4FeSi_2$



(b) Al_3-Al_3Fe , Al_5-Al_5FeSi , $Al_8-Al_8Fe_2Si$

Figura 2.4 diagrammi di fase del sistema Al-Fe-Si: a) proiezione della superficie di liquidus e b) solidus

Il sistema Al-Fe-Si è evidentemente complesso ed è tuttora oggetto di dibattito a riguardo dell'esistenza o meno di certe fasi, temperature e composizioni nelle reazioni. L'esistenza di queste fasi ternarie è osservabile anche al di fuori del loro campo di esistenza, infatti è molto difficile che il sistema sia perfettamente in equilibrio a causa del continuo susseguirsi di trasformazioni. Come risultato della complessità accade che nelle leghe industriali si osservi

la coesistenza di Al_3Fe , Al_6Fe , $\alpha(\text{AlFeSi})$, $\beta(\text{AlFeSi})$ e $\delta(\text{AlFeSi})$ [7]. L'identificazione di tali fasi è un aspetto molto difficoltoso, poiché possono avere a seconda delle condizioni di formazione, morfologie davvero disparate che vanno a confondersi anche con composti di altri metalli. La formazione di cristalli primari, le reazioni eutettiche e peritettiche in condizioni di equilibrio e di meta-stabilità rendono davvero disparate le fasi riscontrabili nella lega. Con la consapevolezza di muoversi in un campo insidioso con aspetti spesso intrecciati e sfaccettati, verranno affrontati i problemi di riconoscimento dei diversi intermetallici.

2.3.2 Intermetallici Al-Fe-Mg-Si

Questo sistema viene a formarsi usualmente nelle leghe di base sia Al-Si che Al-Mg, ed è uno dei principali diagrammi quaternari da usare per interpretare le formazioni. La fase principale che si forma dall'unione di questi elementi è la π con un formula stechiometrica leggermente variabile attorno alla $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ (10.9%Fe, 14.1%Mg, 32.9%Si). Naturalmente la lega ha possibilità di essere contemporaneamente in equilibrio anche con le altre fasi quali Al_3Fe , Al_8Mg_5 , Mg_2Si , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, Al_5FeSi e silicio. La fase π è caratterizzata dalla struttura esagonale, che conferisce una discreta durezza ed una buona stabilità termica.

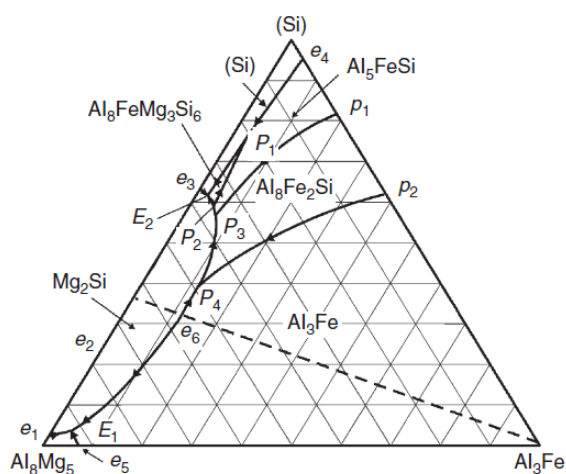


Figura 2.5 diagramma di fase Al-Fe-Si-Mg, distribuzione dei campi di fase allo stato solido

Si riscontra che Al ed Mg_2Si formano una sezione quasi binaria e ciò motiva la divisione del diagramma in due parti. Il campo di solidificazione di una lega quaternaria è relativamente piccolo ed in fase di solidificazione sarà difficile rispettare delle condizioni di equilibrio per questo composto, ad ogni modo la sua presenza è riscontrabile anche per leghe con

composizioni ben distanti dalle concentrazioni richieste dal diagramma. Anche Mg_2Si può essere in equilibrio con tutte le altre fasi e quindi non sarà raro riscontrarlo nel solido. In condizione di solidificazione non in equilibrio molte delle reazioni peritettiche non verranno portate a completamento, implicando che il numero delle fasi sarà ben oltre le aspettative.

2.3.2 Intermetallici Al-Fe-Mn-Si

Il diagramma che si illustrerà sarà importante per porre le basi di interpretazione sulla forte modificazione che gli intermetallici Al-Si-Fe subiscono con l'introduzione di manganese e principalmente subito dalla fase βAl_5FeSi . L'esistenza reale di questo sistema è ancora oggetto di discussione, ma considerarlo possibile risulterà utile per una migliore inquadratura della situazione. I problemi nacquero dal fatto che i composti Al_8Fe_2Si e $Al_{15}Mn_3Si_2$ sembravano costituire un'unica fase, più tardi però le indagini approfondite appurarono che i reticoli erano diversi, rispettivamente esagonale e cubico. Più recentemente si è accertato che l'intervallo di esistenza si estende per una regione molto allargata, arrivando fino a concentrazioni bassissime di Mn, dove crea con le fasi Al_8Fe_2Si e Al_5FeSi un prolungamento del campo.

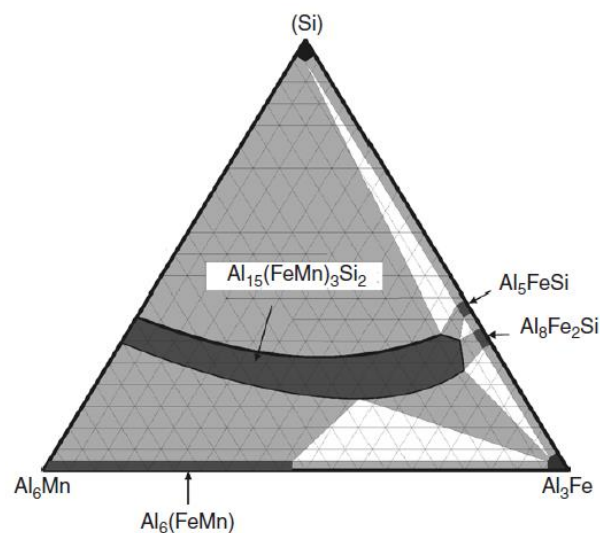


Figura 2.6 diagramma di fase Al-Fe-Mn-Si distribuzione dei campi fase allo stato solido

La percentuale di manganese in questo composto può essere sostituita dal ferro fino al 31%Fe lungo tutta l'estensione della zona omogenea, perciò la fase che si genera più di tutte è la combinazione variabile di $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. Altri studi hanno riportato la possibilità di ottenere la variante $Al_{16}(FeMn)_4Si_3$.

In condizioni di elevata purezza ed in zona tipicamente eutettica (Al 12%Si) se il rapporto Mn su Fe è uguale a 1.1 la solidificazione si completerà a 576°C e le fasi ottenute saranno Al, Al₁₆(FeMn)₄Si₃, Si. Se invece Mn/Fe<1.1 la solidificazione terminerà a 575°C ed i prodotti saranno i precedenti con l'aggiunta di Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂. Da notare è l'insignificante solubilità del Mn nel sistema Al-Fe-Si e viceversa. Le varianti Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ e Al₁₆(FeMn)₄Si₃ hanno rispettivamente cristallo cubico e CFC con parametro di distanza 1.25 nm, le somiglianze fra le due sono così numerose che durante lo studio le due saranno assimilate sotto un'unica fase.

FASI	COMPOSIZIONE		
	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)
Al ₅ FeSi	12.8–13.3	25.5–26.5	≤ 0.8
Al ₄ FeSi ₂	25.3–26.4	25.9–27.8	≤0.8
Al ₁₅ Mn ₃ Si ₂	10.2–10.7	≤1.8	27.7–29.5
Al ₁₆ (FeMn) ₄ Si ₃	10.4–12.0	10.4–15.3	14.6–19.7

Tabella 2.3 composizione chimica degli intermetallici nel sistema Al-Fe-Mn-Si

Tutto ciò è stato ottenuto secondo interpretazione di Zharov ed anche [8] gli studi più recenti hanno confermato la convivenza delle fasi quaternarie.

2.3.3 Intermetallici Al-Fe-Ni

Durante la ricerca compariranno anche prodotti provenienti dalla combinazione di questi elementi, che seppur presente in quantità molto modeste il Ni troverà modo di precipitare sotto forma di particelle isolate. Per arrivare al composto finale deve attendere prima la combinazione degli altri elementi maggiormente presenti, il risultato ottenuto è l'intermetallico Al₉FeNi. Questo composto ha la capacità di assumere morfologie ottimali ai fini della proprietà del metallo ed è dunque molto impiegato in leghe di alluminio, per questo motivo la sua presenza non sarà da considerare un problema.

Per le composizioni trattate è più probabile che si ottenga localmente un peritettico con la seguente reazione.

Trasformazione	concentrazione nella fase liquida %			T (°C)
	Fe	Ni	Si	
$L + Al_3Fe \Rightarrow (Al) + Al_9FeNi + Al_8Fe_2Si$	3–5	1–1.5	4–6	620–628

Tabella 2.4 trasformazione introdotta dal Ni

Quando la concentrazione del silicio decresce fra 8 e 5% con Fe e Ni al di sotto del 1.7%, prende luogo un sostanziale aumento della solidificazione di alluminio primario; mentre quando alziamo la concentrazione di Si oltre l'8% accade che la presenza di fase β risulti sempre più probabile anche con basse %Fe. Potrebbe significare che aggiungendo Ni in circostanze come l'ultima descritta, la morfologia degli intermetalli del ferro finisca per essere modificata in favore di morfologie deleterie, indi per cui la presenza di Ni deve essere controllata. Inoltre il Si (che non si combina con la molecola) ha però una buona capacità di solubilizzarsi nel Al_9FeNi , fino al 4%. [9]

2.3.4 Fasi del Cromo

L'aggiunta di cromo merita di essere considerata poichè la sua forte reattività può formare numerose fasi a causa delle reazioni con gli alliganti e con le impurità. Infatti il cromo non reagisce direttamente con il Fe ma tende perlopiù a legarsi ad altri elementi.

Il più semplice intermetallico che prende forma è il $Cr_4Si_4Al_{13}$ con un reticolo cubico. Le reazioni possono essere :

Trasformazione	T (°C)	concentrazione nella fase liquida %	
		Cr	Si
$L \rightarrow Al + Si + Cr_4Si_4Al_{13}$	577	0.5	11
$L + Cr_5Si_8Al_2 \rightarrow Si + Cr_4Si_4Al_{13}$	587	0.5	13

Tabella 2.5 trasformazioni introdotte dal Cr

Con il magnesio si manifesta una delle più alte reattività, con la possibile formazione di Al_7Cr e Al_8Mg_5 , in aggiunta a questi esiste anche il composto ternario $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ (15.7%Cr, 11.1%Mg).

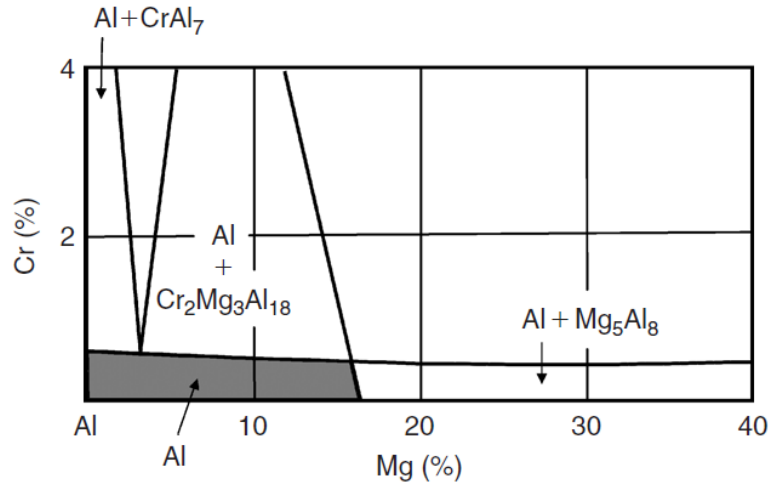


Figura 2.7 diagramma di fase Al-Cr-Mg campi di fase allo stato solido

L'interazione con il manganese genera solamente un composto ternario che si genera in fase di solidificazione attraverso una reazione peritetica.

La reazione di equilibrio porterebbe al composto MnAl_{12} ma la presenza di due composti binari simili fra loro del Cr e del Mn fa sì che effettivamente il risultato sarà una composizione metastabile dei due.

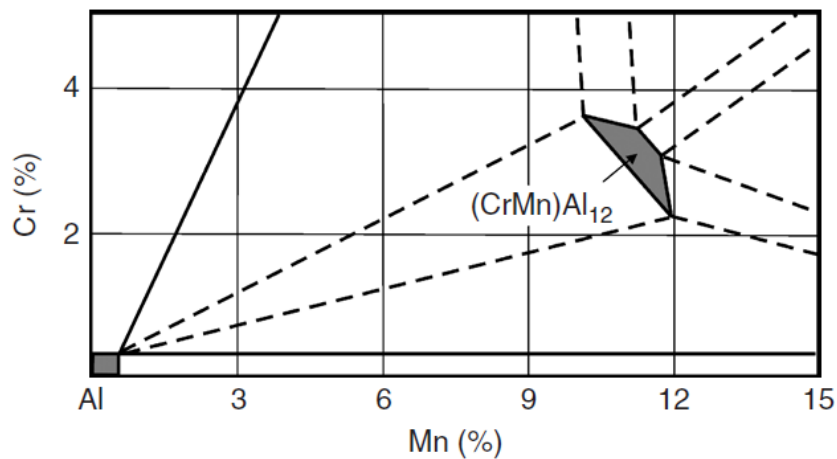


Figura 2.8 diagramma di fase Al-Cr-Mn campi di fase allo stato solido

Non è il primo caso che il Mn manifesta l'ottima abilità di sostituirsi ad altri elementi già legati all'alluminio, rappresentando la via principale con il quale forma composti nelle leghe Al-Si.

L'interazione con il ferro avviene in modo simile perché per i tre elementi Cr, Mn e Fe si stabilisce una situazione di facile interscambio avvicendevole. Il risultato ci porta ad avere strutture di sostituzione α $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4\text{Si}_4$ o addirittura $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn,Cr})_3\text{Si}_2$, provenienti dalla formula originaria $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$.

Capitolo 3

Solidificazione

La solidificazione è quel fenomeno fisico durante il quale avvengono tutti quegli eventi che determineranno il tipo di solido ottenuto. Gli aspetti da prendere in esame sono molteplici a cominciare dalla composizione del solido, dalla velocità di raffreddamento, alle condizioni del fluido, tutto concorre a modificare l'aspetto microscopico della materia finale.

La solidificazione tipica dell'alluminio inizia ad una temperatura di 660.37°C ed ha inizio in punti separati del liquido. Fatto presente che nonostante vengano rappresentate le regole base di solidificazione, lo stato reale del processo devia abbastanza dal comportamento teorico. Per rispettare veramente queste condizioni bisognerebbe porsi in uno stato di raffreddamento infinitamente lento, da permettere all'intero materiale di trovarsi nelle stesse condizioni. Ciò non è assolutamente possibile, dunque la situazione reale di solidificazione sarà una condizione intermedia [10] fra due situazioni opposte:

- solidificazione senza diffusione nel solido ma perfetto miscelamento nel liquido
- solidificazione senza diffusione nel solido e sola diffusione nel liquido

Siccome la colata di alluminio puro (commercialmente) non è molto comune ed esula dal caso trattato, d'ora in poi si focalizzerà il lavoro sulla solidificazione delle leghe di alluminio.

3.1 Nucleazione e accrescimento

La transizione da liquido a solido avviene attraverso la nucleazione e l'accrescimento. In alcune zone del fuso ad un certo momento si avrà che gli atomi hanno una disposizione ravvicinata come sarebbe nel solido, a questo punto si genera un nucleo che avrà possibilità di crescere se le sue dimensioni saranno maggiori del raggio critico r^* . Se invece l'agglomerato di atomi sarà con raggio inferiore allora verrà disgregato sotto spinta termodinamica.

Nella teoria di nucleazione classica il raggio di un embrione stabile è dato da

$$r^* = \frac{2\gamma_{sl}T_m}{L\Delta T}$$

Dove γ_{sl} è l'energia di interfaccia, L è il calore latente di trasformazione per unità di volume, ΔT è il sottoraffreddamento e T_m è la temperatura di fusione. L'energia critica di attivazione ΔG per un embrione di raggio r^* è data da

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma_{sl}^3 T_m^2}{L^2 \Delta T^2}$$

L'andamento dell'energia libera esplica chiaramente a quali valori di r l'accrescimento diventa un processo favorito. La nucleazione omogenea è un processo molto raro poiché richiede valori davvero alti di sottoraffreddamento. Avviene sicuramente più spesso che le superfici ai bordi, le cavità e le particelle facciano da catalizzatore per la trasformazione, così da necessitare un sottoraffreddamento decisamente minore; questo fenomeno è noto come nucleazione eterogenea.

Una volta che i nuclei sono formati e stabili, iniziano ad accrescere con una velocità che è controllata dalla massa, dal trasferimento di calore e dalla mobilità atomica attraverso l'interfaccia liquido solido. La solidificazione procede in maniera che in un dato tempo il numero di atomi che passa dallo stato liquido a quello solido è maggiore rispetto a quelli nella direzione inversa. La crescita procede con l'avanzamento dell'interfaccia in direzione del liquido più freddo, spinta dalla necessità di una temperatura inferiore per eliminare il calore latente rilasciato. Nel metallo però il calore può essere estratto dal liquido o dal solido; in questi casi l'avanzamento seguirà due andamenti differenti. Nel caso di un puro si avranno due diversi andamenti: dove il liquido ha un gradiente di temperatura crescente, ogni protuberanza che si formerà al di fuori della superficie di solido sarà bloccata dalla temperatura maggiore. Se invece il liquido è sottoraffreddato allora le protuberanze incontreranno liquido più freddo e si favorirà la formazione di dendriti.

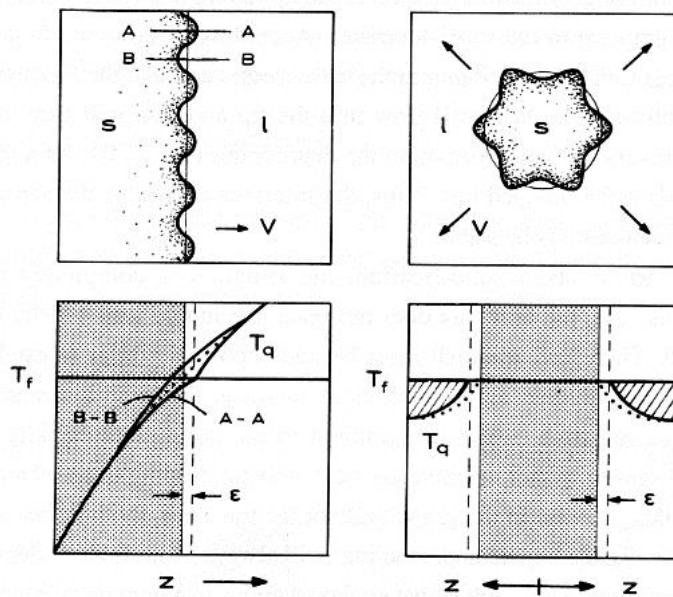


Figura 3.1 accrescimento planare e dendritico a seconda del gradiente termico [11]

Nel primo caso la superficie resterà sempre piatta e il prodotto sarà caratterizzato dall'essere colonnare. L'altro caso suggerisce che le dendriti saranno favorite a crescere sempre più rapidamente con formazione di braccia primarie e secondarie in grado di raggiungere il liquido a minore temperatura. Lo sviluppo delle braccia è comunque favorito nel rispetto della crescita nelle direzioni cristallografiche favorite. La situazione è praticamente analoga nel caso di leghe.

Se aggiungiamo il silicio all'alluminio la solidificazione presenterà sicuramente un aggregato eutettico. Le strutture eutettiche sono caratterizzate dalla simultanea crescita di due o più fasi dal liquido e dalla possibilità di ottenere diverse morfologie. Il silicio si svilupperà come lamellare quando le frazioni di fase saranno circa uguali e quando la superficie è di tipo faccettata. La struttura tenderà invece ad un aspetto fibroso se una delle due avrà frazione minore. Sono aspetti che accadono costantemente con l'aggiunta di Si, la natura faccettata del silicio è fortemente manifesta quando abbiamo formazioni di silicio primario che assumono delle morfologie con angoli netti, tipici della natura cristallina dell'elemento.

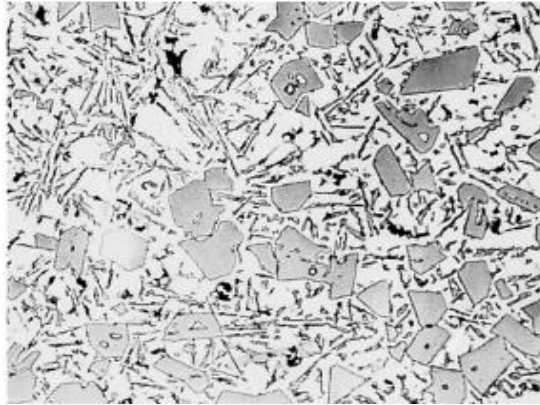


Figura 3.2 metallografia con evidenza della natura faccettata delle particelle di Si [12]

La solidificazione delle leghe commerciali procede per formazione di dendriti nel liquido. Questo soprattutto nelle leghe di Al-Si ipoeutettiche, nelle quali si ha la generazione primaria di dendriti di alluminio. La distanza fra le varie braccia dendritiche secondarie (DAS) è normalmente misurata con più attenzione rispetto alle distanze primarie, perché questa misurazione è strettamente correlata alla velocità di solidificazione. Ingegneristicamente si osserva che con la riduzione del DAS si incrementano le proprietà fisiche e meccaniche del materiale.

È preferibile una grana fine ed equiassica dopo una colata, perché migliora la resistenza a caldo, la qualità superficiale e il riempimento dello stampo. Oltretutto rispetto ad una grana grossa e colonnare, si ottengono minori segregazioni in fase di trattamento termico. Gli aspetti deleteri ed inevitabili apportati da porosità e intermetallici non vengono eliminati ma comunque risultano meno influenti poiché distribuiti più omogeneamente. Leghe Al-Si con almeno il 5% di Si manifestano questi miglioramenti grazie all'alta colabilità che migliora la capacità di riempire lo stampo. Naturalmente valore DAS e tipologia di grana solo strettamente legati e controllati tramite la velocità di raffreddamento, gestita con agitazione meccanica del fuso o come molto spesso dall'aggiunta di inoculanti.

In fase di colata il fuso a contatto con lo stampo tenderà a solidificare rapidamente con la formazione di una zona sottile equiassica, dopo il primo shock termico però, l'asportazione di calore diminuisce, si stabilizza ora lo sviluppo colonnare di quei grani che risultano orientati favorevolmente. Purtroppo questa zona si sviluppa fino a che non saranno ristabilite le condizioni per una crescita equiassiale; indubbiamente tale zona colonnare finisce per deteriorare le qualità sopraelencate. Se sono presenti particelle in grado di nucleare anche con

basso sottoraffreddamento, allora può darsi che queste favoriscano la generazione di nuovi nuclei per il grano, un tipico esempio è l'intermetallico proveniente dal ferro $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$.

3.2 Solidificazione fuori equilibrio

Come è stato chiarito la situazione in cui si ottiene il solido non corrisponde certo alla condizione di equilibrio sperabile. Dato ciò, sarà necessario fornirsi di alcune conoscenze che riguardano le ben più complicate trasformazioni fuori equilibrio. Numerosi studi sono stati svolti negli anni anche se hanno sempre focalizzato principalmente le condizioni a due componenti, leggermente differenti dal presente caso (a tre o più elementi).

A seconda delle condizioni di solidificazione si possono riscontrare diversi sviluppi che si discostano dall'equilibrio. Assumendo che le relazioni e le regole per i sistemi bicomponenti rimangano valide anche per sistemi multicomponenti si determineranno delle conclusioni che, a margine di un possibile errore non si allontanano troppo dalla realtà. Questi risultati sono molto specifici per leghe che contengono alluminio e si formano direttamente dopo la solidificazione.

3.2.1 Diagramma di fase fuori equilibrio per Al-Fe-Si

Dal momento che questo sistema è la chiave per la comprensione del comportamento e delle proprietà delle leghe da colata, sono stati eseguiti diversi studi esplorativi sul non-equilibrio, in particolar modo nella simulazione di condizioni di colata. La condizione di non equilibrio è provata dal fatto che in buona parte delle situazioni reali sono presenti molte fasi di lega diverse. I campi di concentrazione per la solidificazione primaria di Al_3Fe , Al_3Fe_2Si e Al_5FeSi slittano verso minori concentrazioni di silicio in funzione della velocità di solidificazione V_c . con questo andamento la conseguenza è che la formazione di Al_3Fe diventa molto esigua anche per alte concentrazioni di Fe, 2-3%.

A valori relativamente bassi di raffreddamento (10^{-2} - 10^{-1} K/s) si osserva l'inizio della solidificazione in corrispondenza di quanto ci si aspetta dai diagrammi di stato di equilibrio. Ad ogni modo la formazione di cristalli di alluminio primario deve essere seguita dalla reazione eutettica binaria. In alcune leghe a causa della soppressione della reazione peritettica può accadere che si formino addirittura tutte e tre le fasi intermetalliche eutettiche del ferro. La temperatura *solidus* fuori equilibrio per la maggior parte delle leghe è uguale a circa $576^\circ C$ e corrisponde alla solidificazione in accordo con l'eutettico ternario della trasformazione: $L \rightarrow$

(Al)+(Si)+Al₅FeSi. Di conseguenza solo quelle leghe con composizione tale da risiedere nello stretto intervallo binario daranno luogo appunto all'eutettico binario.

Nelle leghe a lenta solidificazione che contengono almeno lo 0.5% di Fe, la soppressione delle trasformazioni peritettiche $L + Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al) + Al_5FeSi$ e $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$ fa risultare la seguente sequenza di campi di fase con l'aumento della concentrazione silicio : Al₃Fe; Al₃Fe + Al₈Fe₂Si; Al₃Fe + Al₈Fe₂Si + Al₅FeSi; Al₃Fe + Al₈Fe₂Si + Al₅FeSi + (Si); Al₈Fe₂Si + Al₅FeSi + (Si); Al₅FeSi + (Si).

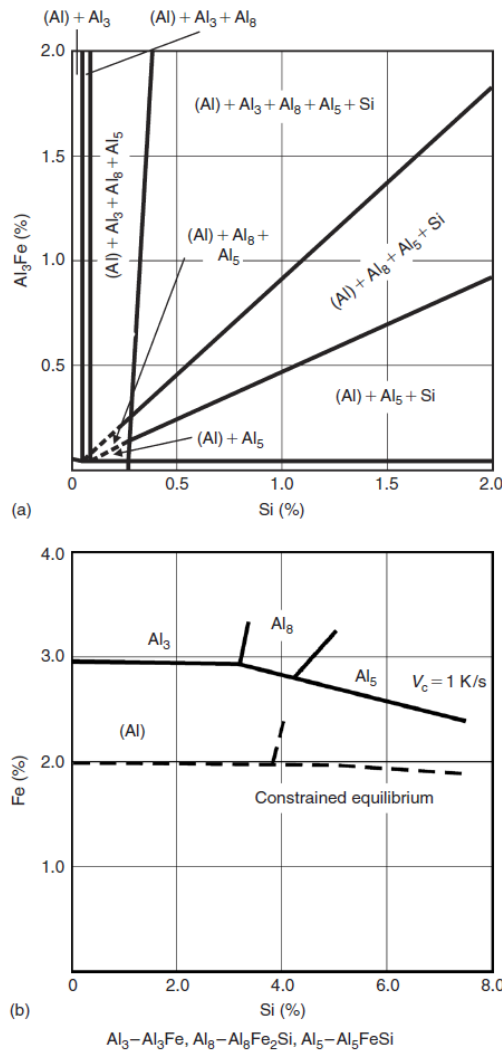


Figura 3.3 a) distribuzione di non equilibrio delle fasi nel sistema Al-Fe-Si. b) schema dell'effetto della velocità sulle fasi primarie

Se la velocità di solidificazione diviene maggiore $V = 10^0-10^2 \text{ K/s}$ si osserva un certo slittamento della superficie di liquidus; di conseguenza il confine per la formazione degli intermetallici subisce anch'esso uno slittamento verso destra, e ciò provoca la differenza nell'ordine di solidificazione a minori velocità. Un altro cambiamento importante comporta

che a certe concentrazioni di Si e Fe, le reazioni eutettiche $L \rightarrow (Al) + Al_5FeSi$ e $L \rightarrow (Al) + (Si) + Al_5FeSi$ vengono molto ridotte, con il risultato di rendere teoricamente possibile la quasi scomparsa della fase Al_5FeSi in favore di una maggior presenza di Al_8Fe_2Si e Si. Per rendere più comprensibile questo fenomeno bisogna considerare di trovarsi in condizioni di grande sottoraffreddamento in grado di modificare il procedimento della trasformazione eutettica. Nel caso in questione si osserva che Al_5FeSi Al_3Fe mancano per condizioni del 2-3% Fe e 2-3% Si. Il fenomeno si spiega osservando che la reazione $L \rightarrow (Al) + Al_3Fe$ richiede un maggior sottoraffreddamento rispetto alla reazione $L \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$, e dunque quest'ultima è favorita. Inoltre la formazione di Al_5FeSi potrebbe essere impedita dalla grande presenza di Al_8Fe_2Si formatasi prima, che causerebbe un aumento del ΔT necessario a generare la β . Con il risultato che l'eutettico viene surclassato dal nuovo schema di reazione : $L \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$. Oltretutto è lecito ammettere che la reazione eutettica ternaria ora è ipoteticamente $L \rightarrow (Al) + (Si) + Al_8Fe_2Si$. In questa condizione con bassa concentrazione di ferro, la struttura eutettica ternaria diventa un sistema di alluminio più silicio con presenze disparate di intermetallico o in caso di poco silicio, le dendriti di Al divengono costellate da presenze di Si.

Con l'esperienza dell'analisi dei risultati è possibile tentare di prevedere i campi di esistenza delle varie fasi in condizioni simili a quelle di colata, ovvero ad una velocità di circa 10 K/s. Si osserva una marcata differenza anche dal diagramma di non equilibrio per velocità inferiore. Questa modifica della sequenza dei campi di fase, crea delle conseguenze molto importanti per le leghe a basso silicio che contengono ferro. La differenza è che incrementando la rapidità di solidificazione l'intermetallico più semplice da ottenere diventa l' α - Al_8Fe_2Si , ed è noto che la sua morfologia è certamente fra le meno deleterie per le qualità finali della lega. È necessario menzionare che se la lega di questo tipo subisce un trattamento termico di omogenizzazione a temperatura sufficientemente alta, la fase α metastabile precedentemente formata si dissolverà per formare fase di equilibrio.

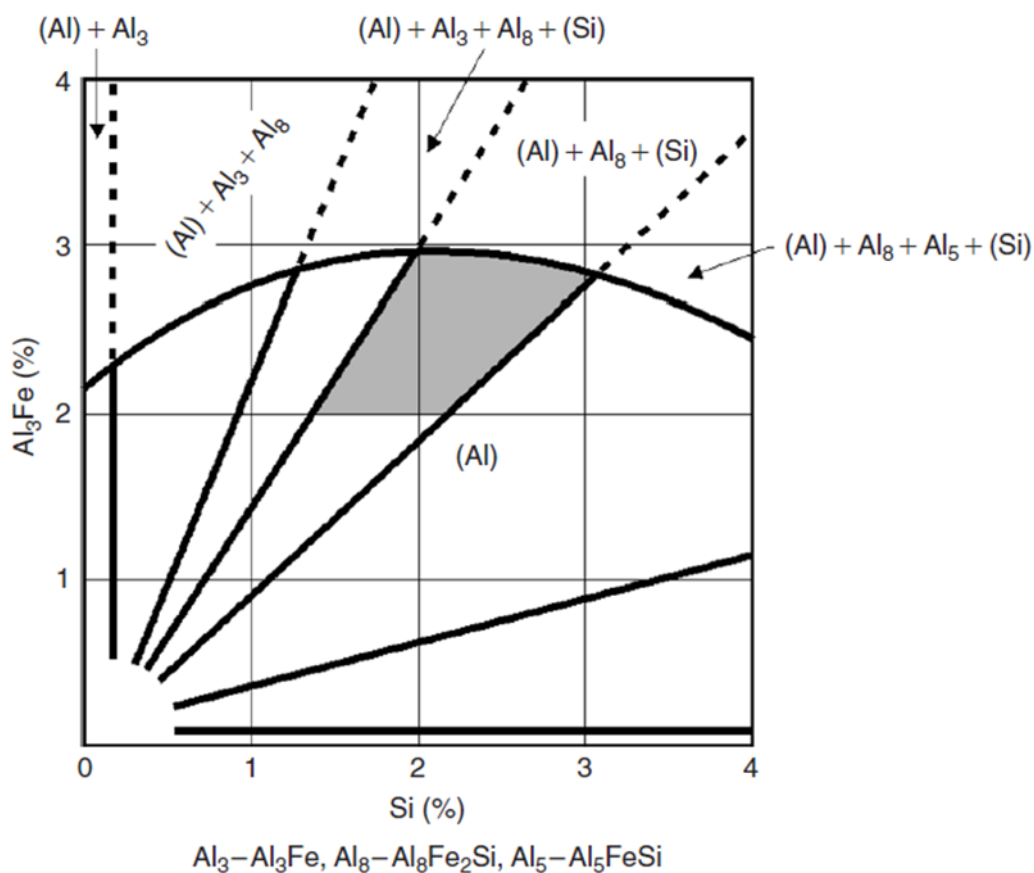


Figura 3.4 distribuzione delle fasi in condizioni simili a quelle di colata ($V_c=10K/s$)

Questo studio è utile per rendere un'idea di ciò che può accadere anche negli esperimenti effettuati nel presente lavoro. Naturalmente i campioni presentano una quantità di silicio maggiore e la velocità di raffreddamento è leggermente inferiore, tuttavia i fenomeni sono i medesimi. La situazione finale risulta più simile all'equilibrio e la trasformazione di Al_3FeSi non subirà un'inibizione così notevole.

3.3 Formazione di intermetallici di ferro durante la solidificazione

Nonostante la solubilità del ferro sia alta nel liquido, è stato evidenziato invece che quando si passa allo stato solido questo valore passa ad un irrisorio 0.05 wt% e perciò tende a combinarsi con altri elementi per formare intermetallici di varie tipologie. Se ci si trovasse in assenza di Si i composti che si formerebbero sono Al_3Fe e Al_6Fe , ma nelle condizioni di fonderia il Si è presente e le fasi dominanti del ferro sono l'esagonale $\alpha-Al_3Fe_2Si$ e la monoclinica/ortorombica $\beta-Al_5FeSi$. Si ricorda che la presenza di Mg, può formare la fase π -

$\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, mentre con il Mn si genera la fase $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ dalla struttura sia cubica che esagonale.

Gli intermetallici del ferro sono giustamente dispersi nella microstruttura della lega Al-Si, ma risaltano al microscopio per la loro morfologia e colore grigio differenti dal resto. Entrambe le fasi α possono assumere morfologia a scrittura cinese, quella contenente più Mn però sembrerebbe avere tendenza maggiore ad assumere morfologia a blocchi compatti o meglio a cristalli poliedrici. La fase π del magnesio manifesta spesso ma non sempre struttura cinese, connessa aderente alla fase β che ne favorisce la nucleazione.

Le formazioni $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ osservate con micrografie hanno un aspetto aghiforme molto allungato, è da notare però che la vera morfologia di questa fase è data dallo sviluppo di piani in tutte e tre le dimensioni. Morfologia che appunto è delle peggiori come impatto sulla colabilità e proprietà meccaniche.

Un aspetto critico di questi intermetallici è il momento in cui si formano, poiché il loro carattere finale è determinato dalla temperatura e dal tempo a cui si formano. Questi aspetti vengono regolati dalla concentrazione degli elementi e dalla velocità di raffreddamento. Gli intermetallici che si formano prima dello sviluppo della rete di dendriti di alluminio, possono accrescere relativamente liberi con la possibilità di sviluppare strutture lunghe e dannose. Diversamente particelle che si generano successivamente o assieme alla solidificazione eutettica del Al-Si, sono relativamente piccole poiché lo spazio disponibile, composto da liquido non è sufficiente a permettere la libera crescita. Dal momento che le particelle più grandi sono le più dannose per la qualità del solido è ragionevole porre più attenzione alla formazione di queste.

L'aumento di concentrazione di Fe o Mn nella lega favorisce la formazione anticipata delle fasi intermetalliche con una conseguente crescita più libera. Applicare un lento raffreddamento aumenta anch'esso il rischio di formare larghe particelle, poiché il tempo disponibile per alla crescita libera incrementa. Gli intermetallici ferrosi ed in maggior misura le fasi aghiforme $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ seguite dalla scrittura cinese $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ se posti in condizioni di lento raffreddamento con alte concentrazioni di Fe e Mn, hanno la capacità di crescere fino a diversi millimetri attraverso la matrice di Al-Si. In condizioni di colata normale e senza eccesso di ferro, gli intermetallici arrivano tipicamente fra i 50 e i 500 μm . Al contrario se coliamo con un raffreddamento molto rapido con una scarsa concentrazione di Fe le particelle rimangono sotto 10-50 μm . La combinazione delle due determina più di ogni altro fattore lo sviluppo delle fasi, come può essere visualizzato secondo la seguente esperienza.

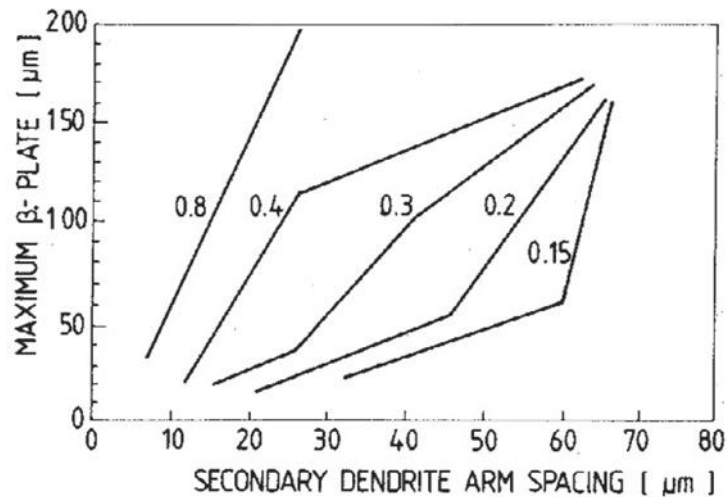


Figura 3.5 lunghezza della fase β in funzione dello sdas. Lega AlSi7Mg0.3 con diversi contenuti di Fe

Alcuni studi molto accurati sulla morfologia degli intermetallici hanno potuto svelare più chiaramente quale sia la vera morfologia di queste particelle. Da queste rappresentazioni si può evincere che non stiamo parlando di singole entità ma che invece spesso sono fra loro interconnesse.

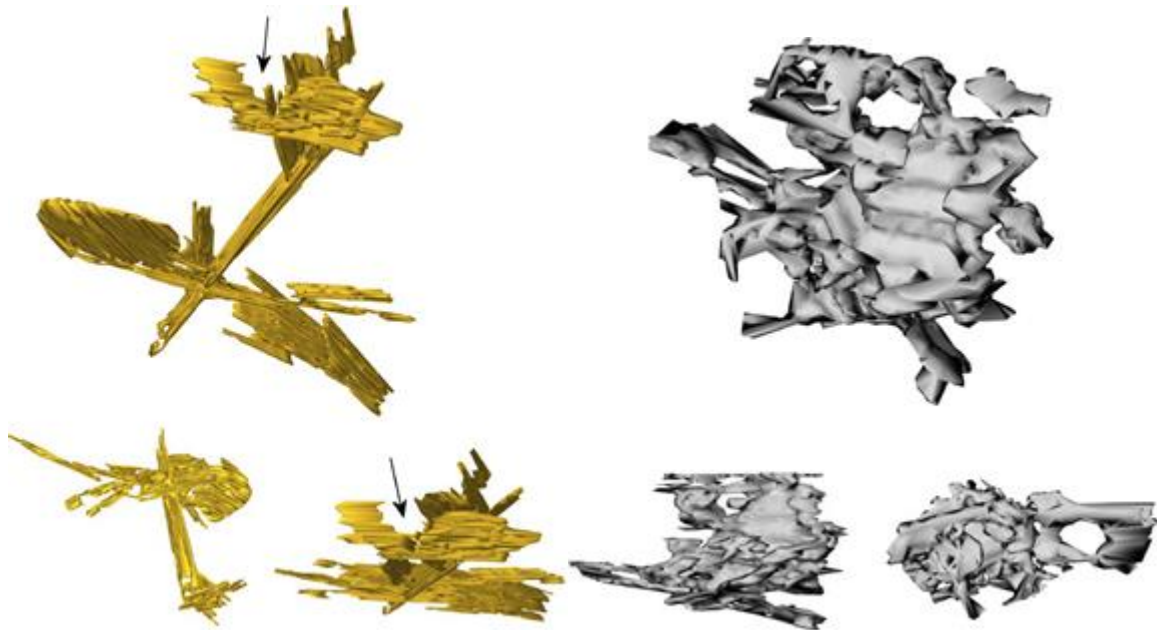


Figura 3.6 Sinistra) ricostruzione 3-D di un gruppo di lamelle β -Al₁₅FeSi, mostrato nelle tre orientazioni. Le corrugazioni sono da attribuire al metodo di misurazione sezione a sezione. Le frecce indicano lo spazio occupato da dendriti Al. Destra) ricostruzione di una particella α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ la formazione di braccia molto articolate prendono via da una particella poliedrica al centro dell'agglomerato. [13]

Nella fase β i piani più sviluppati sono ottenuti verosimilmente in fase pre-eutettica, ed è possibile giustificare le interruzioni dei piani con la probabile presenza di fase primaria di alluminio che ne preclude la crescita. La nucleazione di questi sembra essere favorita dalla presenza di ossidi che agiscono da origine e che sono sempre presenti sulla parte superficiale del solido.

Ragionando sulla fase α osserviamo che sono più probabili due tipologie di morfologia: blocchi poliedrici e scrittura cinese. La struttura a poliedri è sicuramente quella che si forma primariamente, probabilmente anche prima delle dendriti di alluminio. Infatti le particelle crescono con interfaccia faccettata sufficientemente libere da costituire delle sezioni approssimativamente esagonali. Se invece questo intermetallico solidifica contemporaneamente con l'Al allora sarà più probabile l'accrescimento di braccia contorte (scrittura cinese). Accade anche che le particelle inizino la solidificazione come primarie (poliedri) ma non si formino abbastanza rapidamente e finiscano la loro solidificazione successivamente durante l'eutettico (formazione di braccia) e si ottengano in questo caso morfologie miste.

La maggior presenza di cristalli primari o di scrittura cinese nella microstruttura è funzione delle condizioni di solidificazione. Precisamente con l'aumento della velocità di raffreddamento e l'abbassamento del tenore di manganese l'origine di $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ avviene a temperature inferiori, sempre più prossime all'eutettico, e verosimilmente sarà maggiormente probabile la scrittura cinese. In senso contrario a lento raffreddamento ed alta percentuale di Mn la fase α genera precedentemente ed ha il tempo di sviluppare la morfologia favorita del cristallo e quindi dei simil-esagoni. [14]

3.4 Modificazione degli intermetallici ferrosi nei processi di colata

Le leghe alluminio silicio costituiscono la grande prevalenza delle leghe per colata, ne conviene dunque che tutta la ricerca svolta sulla lega è diretta all'obiettivo finale di migliorare questo tipo di processo.

3.4.1 Effetto del Ferro

Il ferro come visto, costituisce molti intermetallici ed è un sorvegliato speciale; le particelle formate infatti devono essere controllate affinché non assumano morfologie dannose sia per il processo che per le proprietà meccaniche finali. In particolar modo la fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ mostra

la morfologia lamellare, che appare come un “aghetto” nelle sezioni metallografiche; le lamelle che poi possono crescere una sull’altra, originando una rete complessa e interconnessa. Proprio a causa di questa struttura, che induce un effetto di concentrazione delle tensioni, la fase β è sicuramente la più deleteria tra le possibili fasi intermetalliche ricche in Fe. In generale, maggiori sono le dimensioni delle lamelle β -Al₅FeSi e maggiori saranno gli effetti negativi sulle proprietà della lega.

L’ulteriore aumento del tenore di Fe, oltre a incrementare la dimensione delle particelle può sfociare anche nella precipitazione di fasi primarie (sludge), formatesi cioè direttamente nel bagno liquido, le quali, avendo un peso specifico superiore all’alluminio liquido, sedimentano lentamente sul fondo del forno. La formazione dello “sludge” non solo altera la composizione chimica della lega, favorendo il fenomeno della metallizzazione in seguito al collocamento del Fe del bagno liquido, ma nel tempo diminuisce anche la capacità del forno fusorio.

All’aumentare del tenore di Fe in lega, l’incremento indotto sulla precipitazione di fase primaria β -Al₅FeSi compromette la fluidità della lega stessa. Questo aspetto è tanto più deleterio quanto più bassa è la temperatura di colata e maggiore il tempo di mantenimento del metallo liquido in forno o in siviera.

Il Fe racchiude un potenziale deleterio per le leghe da fonderia, anche perché aumenta la tendenza a formare porosità. A tal proposito, sono state proposte delle supposizioni che prevedono che le particelle β - Al₅FeSi fungano da siti di nucleazione per le porosità, anche se è più probabile che non sia un effetto diretto della fase β . Piuttosto, la presenza di porosità è da ricondursi alle lamelle β -Al₅FeSi perché ostacolano il flusso di metallo liquido attraverso i canali interdendritici, riducendone la permeabilità e favorendo così la formazione di porosità da ritiro.

Il deterioramento della colabilità sembra essere legato anche all’interazione esistente tra il Fe e lo sviluppo della struttura eutettica che provocherebbe una riduzione dei siti di nucleazione dell’eutettico, cosicché si formino poche celle eutettiche e di dimensione elevata. La struttura eutettica insieme alle lamelle β proeutettiche riducono anch’esse la permeabilità e incrementano la porosità.

3.4.2 Effetto del Si

Quando si modifica il contenuto di silicio in lega non si sta modificando solo il carattere della viscosità, bensì si modificano in modo rilevante anche come si originano gli intermetallici del ferro. Tanto più che diventa interessante costituire un limite immaginario

all'interno del diagramma Al-Si-Fe. Il limite si chiama ferro critico e divide il campo dell'alluminio nel diagramma di fase in due settori: la parte superiore dove si creano ampie formazioni di β -Fe lamellare e quella inferiore in cui invece tende a prevalere la fase eutettica.

Il livello critico di Fe in leghe Al-Si è strettamente correlato al tenore di silicio in lega. All'aumentare del contenuto di Si, la quantità di Fe che può essere tollerata prima dell'inizio della formazione della fase β -Al₅FeSi proeutettica aumenta. Con il 5% di Si, il tenore critico di Fe è ~0.35%, con 7% di Si sale a ~0.5%, con 9% Si è ~0.6 e con l'11% di Si raggiunge lo ~0.75%.

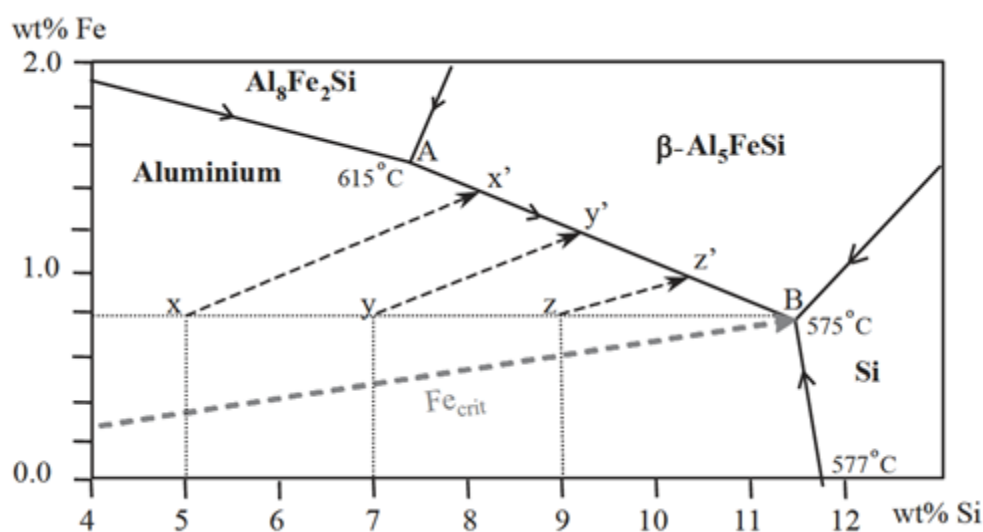


Figura 3.7 proiezione della superficie di liquidus, sistema Al-Fe-Si. Mostra la solidificazione dell'Al primario (usando le assunzioni di Scheil) per leghe con 0,8% Fe a diversi contenuti di Si. I punti di incrocio nel segmento AB indicano l'inizio delle formazioni delle lamelle β , prima dell'eutettico B.

Per ogni livello di Fe, la temperatura, e quindi il tempo, in cui le lamelle β (largamente sviluppate) si possono formare prima della reazione eutettica, diminuiscono con l'aumentare del Si. Poiché lungo il segmento AB si ha la formazione simultanea delle fasi Al e β ; più a lungo la trasformazione scorrerà lungo questo segmento e più si svilupperanno lamelle grossolane e dannose. Perciò, un incremento della percentuale di Si in lega sposta l'inizio della precipitazione delle lamelle β proeutettiche vicino al punto di formazione dell'eutettico, limitando l'accrescimento di quest'ultime.

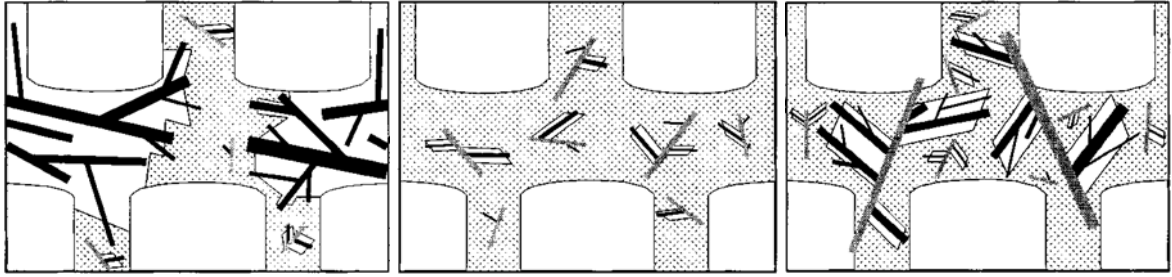


Figura 3.8 schema dello solido nel momento di eutettico Al-Si- β -Al₅FeSi. Fase ad aghi grandi grigi è il β -Al₅FeSi. La fase nera il Si e la binca Al, e formano insieme la fase eutettica Al-Si.

Se si ragiona su una lega ipo-eutettica contenente ferro, dallo schema si apprende come funziona la solidificazione, una volta che termina la cristallizzazione dell'alluminio primario. Nel primo caso ci si trova con il contenuto di ferro $< Fe_{CR}$, grandi celle di eutettico Al-Si nucleano prima che si giunga alla formazione di β nella trasformazione ternaria. Si otterrà β -Fe molto fine. Nel secondo ci troviamo in corrispondenza del Fe_C ; la solidificazione procede con la trasformazione ternaria Al-Si- β , si osserveranno lamelle tutto sommato piccole. Nell'ultimo caso invece, le celle di eutettico inizieranno a nucleare su lamelle di β già largamente formate.

Questi cambiamenti microstrutturali vanno attentamente controllati, perché si traducono in un peggioramento complessivo delle proprietà meccaniche. Per ridurre il rischio si ricorre all'aumento del tenore di Si che accresce il valore di Fe_{CR} . È stato studiato grazie al solo incremento del tenore di Si, leghe a pari contenuto di elementi inquinanti (Fe in primis) dimostrano un miglioramento del carico e dell'allungamento a rottura. Ciò però è valido solo fino al tenore di circa 9%.

3.4.3 Effetto del Mn

Di seguito è descritto il metodo di neutralizzazione dell'effetto del Fe mediante alligazione con Manganese. Nelle leghe d'alluminio, il Fe e il Mn formano una fase α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ che presenta differenti strutture cristalline e morfologie: forma poliedrica, a stella oppure una struttura ramificata secondo una conformazione a scrittura cinese. La cristallizzazione e la percentuale in volume di queste differenti morfologie dipendono dal rapporto Mn:Fe, dalla velocità di solidificazione e dalla temperatura del bagno liquido iniziale. Nel caso di elevati rapporti Mn:Fe e basse velocità di raffreddamento, la fase α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ si forma prima della solidificazione del network dendritico α -Al, direttamente nel bagno liquido, determinando la formazione di *sludge* con forma poligonale. Si verifica l'effetto deleterio che

troppo Mn in lega causa un'eccessiva precipitazione di fase α primaria, riducendo notevolmente la fluidità della lega stessa.

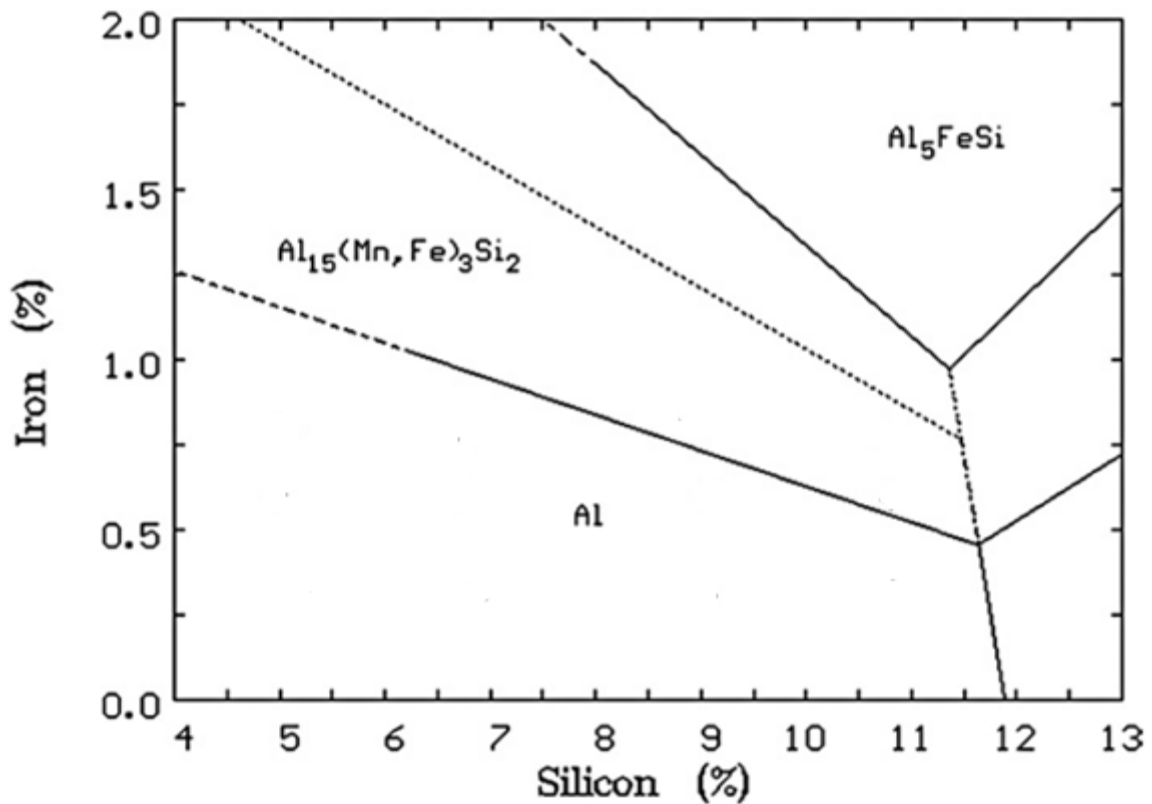


Figura 3.9 superficie di liquidus nel sistema Al-Fe-Si con 0,4% Mn. Si sovrappone al diagramma una nuova regione, favorevole alla formazione di $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ [15]

L'aggiunta di Mn, pur incrementando la frazione degli intermetallici ricchi in Fe, è comunque una tecnica efficace di neutralizzazione dell'effetto del Fe, in quanto favorisce la precipitazione della fase $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ proeutetica e con morfologia non lamellare. A conferma dell'effetto benefico sulla riduzione della fase β , si stima che con una concentrazione di Mn superiore l'1%wt, la fase lamellare $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ sparisce in favore della α . Le guide linea sulla colata di leghe leggere suggerisce che con tenori di Fe superiori al livello critico è opportuno che il contenuto di Manganese sia in rapporto Mn:Fe ~ 0.5 .

La rimozione della fase β svolge anche l'ottima azione di soppressione della porosità, tanto più efficace con la maggior presenza di Mn. L'effetto è però meno evidente nel centro della colata dove si concentra la maggioranza della porosità rimanente.

Questo miglioramento della colabilità è legato anche all'interazione tra il Fe, il Mn e lo sviluppo della struttura eutettica Al-Si. L'aggiunta di Mn in leghe contenenti Fe provoca un incremento dei siti di nucleazione dell'eutettico. In questo modo, possono formarsi molte

celle eutettiche Al-Si tutte con dimensioni minori. La modalità di nucleazione e accrescimento delle celle eutettiche, insieme alla forma della fase α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (a scrittura cinese), permette al metallo liquido di fluire più facilmente fra le ramificazioni di solido, per cui la porosità finale sarà ridotta. Il risultato ultimo è una lega che grazie alla riduzione dei punti di intensificazione di carico e alla migliore lavorabilità permette di ottenere risultati di prestazioni meccaniche migliorate.

3.4.4 Effetto Cr

Il cromo manifesta un effetto che nel complesso è molto simile al manganese, ha infatti l'ottima capacità di variare la morfologia lamellare con quella a croce o a scrittura cinese. L'intermetallico che si forma è il $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ che però in presenza del ferro si trasforma in α - $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4\text{Si}_4$. Tuttavia è molto facile che quando siano contemporaneamente presenti Mn, Cr e Fe si generino come fase primaria dei poliedri di $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_3\text{Si}_2$.

Il tipo di morfologia è sicuramente migliore, però la riduzione delle particelle non è consistente e non si ottiene nessun tipo di affinamento. Come faceva il manganese anche il cromo collabora alla formazione di fase primaria (sludge) che riduce la fluidità del liquido. Per via empirica è stato definito un fattore (Sludge Factor) che, considerando la sola composizione chimica della lega, consente di valutare indicativamente l'attitudine della stessa alla formazione di fasi primarie ricche in Fe:

$$\text{Sludge Factor} = (1x\% \text{ Fe}) + (2x\% \text{ Mn}) + (3x\% \text{ Cr}) \quad [16]$$

Generalmente, un fattore inferiore a 1.8 preverrebbe la formazione di sludge in leghe mantenute a una temperatura di 650°C , mentre per temperature del bagno inferiori sarebbe richiesto uno sludge factor al limite di 1.4. Tra gli elementi considerati, si osserva come il Cr abbia il fattore più importante nella precipitazione di fasi primarie, ad ogni modo è probabile che il Mn sarà più determinante poiché è normalmente più presente.

Capitolo 4

Strumentazione

4.1 Rilevazione termica del campione

L'analisi termica è un test di processo per monitorare la qualità del fuso. La curva di raffreddamento fornisce innumerevoli informazioni sulla rifinitura del grano e la formazione di strutture.

La misurazione è stata svolta colando il metallo fuso in coppette di acciaio rivestite con materiale distaccante, che si interpone fra la coppetta e il suo contenuto per scongiurare qualsiasi interazione. La coppetta è sorretta in aria da un macchinario di supporto che oltre a consentire condizioni di raffreddamento costanti, ha lo scopo di inserire la termocoppia all'interno del campione fuso. La termocoppia naturalmente non può essere inserita direttamente, altrimenti non sarebbe più possibile estrarla, per questo viene infilata in un cappuccio del diametro di 4mm in acciaio inossidabile 316 che rimarrà incastonato nel provino. Poco sotto la metà della coppetta risiede la punta della termocoppia, mentre dall'altra estremità del cappuccio fuoriescono i cavi collegati al convertitore analogico-digitale (A/D) che produce il segnale digitale da trasmettere al computer tramite la porta USB. Il software registra tempo e temperatura ricostruendo la curva caratteristica. Questa procedura permette di riutilizzare moltissime volte in serie gli stessi strumenti (crogiolo e termocoppia) e condizioni, ottenendo così delle prove perfettamente comparabili l'una con l'altra.

La termocoppia utilizzata è di tipo K poiché molto versatile per registrare curve di diverse leghe e ampi intervalli di temperatura (da $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$), tuttavia manifesta alcune variazioni dalla linearità in prossimità dei $\approx 600^{\circ}\text{C}$. Purtroppo in quest'ordine di temperature avvengono buona parte delle trasformazioni studiate, si corre perciò il rischio di registrare temperature leggermente sfalsate. Tuttavia non costituisce un grande problema, dal momento

che lo studio si focalizza principalmente sul confronto dei campioni e solo secondariamente sulla rilevazione assoluta delle temperature.

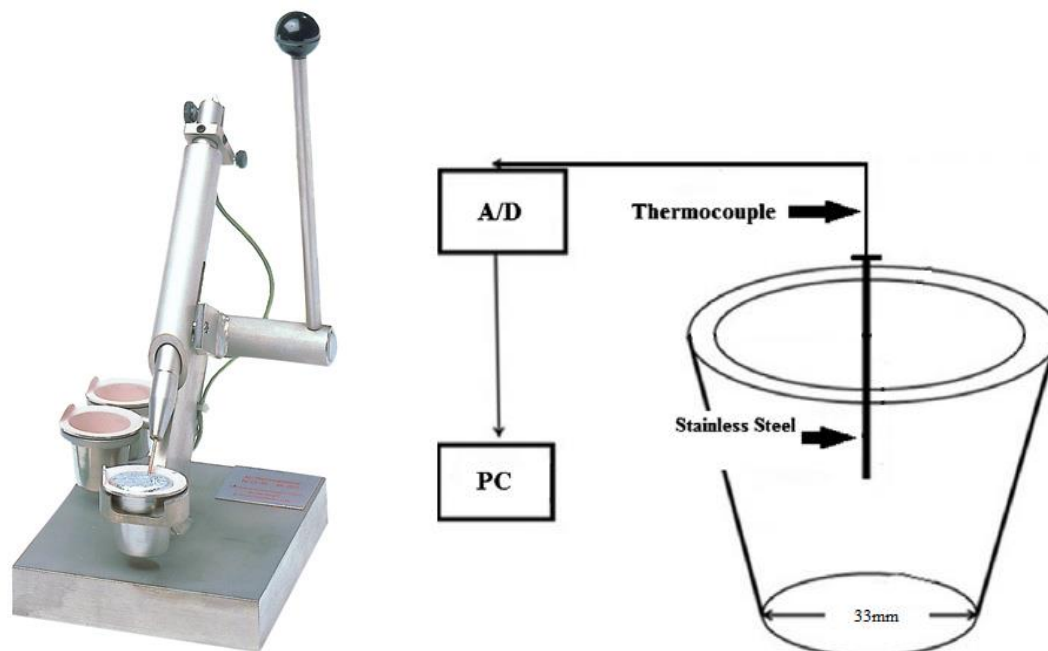


Figura 4.1 Sinistra) macchinario tipico per la misurazione. Destra) schema del sistema di termo analisi

4.2 Caratterizzazione

Una fase importante del lavoro è costituita proprio dall'interpretazione dei risultati ottenuti dai campioni. L'indagine della microstruttura e la composizione è un aspetto di primaria importanza che si consegue con la conoscenza degli strumenti utilizzati.

4.2.1 Microscopio ottico metallografico

Lo studio dei campioni di alluminio ricavati dai fusi in coppetta è cominciato dalla loro osservazione al microscopio ottico. La microscopia ottica è una delle tecniche più diffuse e versatili per caratterizzare i materiali metallici che si basa sull'osservazione di campioni di metallo lucidati con il microscopio ottico a riflessione. Questo strumento utilizza la luce nello spettro del visibile e un sistema di lenti per ingrandire l'immagine di una porzione del campione. Per questa ricerca sarà un valido strumento per distinguere la fasi e gli intermetallici, nonostante anche in seguito ad attacco chimico i colori non risulteranno molto distinti.

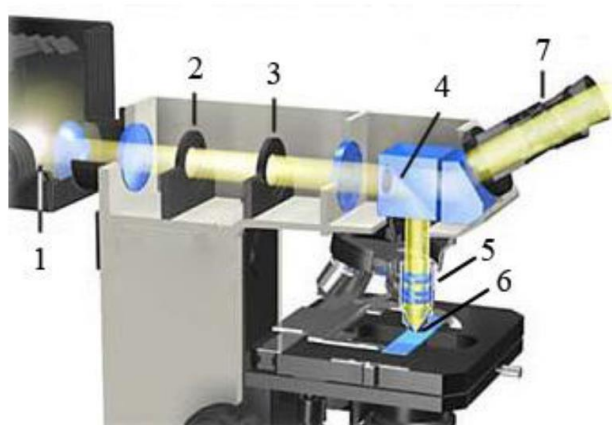


Figura 4.2 schema del microscopio ottico

Come funziona è reso chiaro dalla figura precedente. La luce emessa dalla sorgente luminosa (1) viene focalizzata e collimata da una serie di lenti (2) e la sua intensità è uniformata da un diaframma. Un prisma con una superficie semitrasparente (4) deflette i raggi luminosi verso l'obiettivo (5) che concentra il fascio di luce sul campione (6). La sua superficie riflette una parte del fascio incidente verso l'obiettivo; questa porzione è deflessa dal prisma nella direzione dell'oculare (7) o di un sensore CCD per l'elaborazione dell'immagine. Le sorgenti tipicamente utilizzate sono lampade a filamento, a vapori di mercurio, allo xeno o ad arco. Gli obiettivi sono in genere montati su un revolver portaobiettivi per un utilizzo più pratico dello strumento.

La capacità risolutiva, cioè la distanza minima distinguibile fra 2 punti è data da

$$d \cong 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Se si definiscono l'apertura angolare 2α come l'angolo formato dal cono dei raggi luminosi che entrano nella lente, con n indice di rifrazione del mezzo tra campione e lente, con λ lunghezza d'onda della radiazione utilizzata. [17]

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

4.2.2 Microscopio elettronico a scansione

Dal momento che il limite del microscopio ottico è 1800 \AA , per avere un potere di risoluzione maggiore, la radiazione incidente diviene composta da elettroni. Essi, infatti,

grazie alla duplice natura corpuscolare e ondulatoria, sono caratterizzati da una certa lunghezza d'onda, definibile secondo la formula di De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m \left(\frac{2Ve}{m} \right)^{1/2}}$$

con h costante di Planck ($6,63 \cdot 10^{-4}$ Js), m e v rispettivamente massa e velocità dell'elettrone.

Normalmente nel SEM si applicano tensioni da 1 a 50 kV, per ottenere correnti di elettroni di circa 10^{-8} - 10^{-7} A. Il vantaggio risiede tutto nella minore lunghezza d'onda dell'elettrone rispetto quella della luce. Con gli elettroni dunque si migliora il potere risolutivo, poiché il prodotto $n \cdot \sin \alpha$ può arrivare al massimo a 1,4.

Il fascio è costituito da elettroni con un'energia modulabile, indirizzati verso la superficie del campione dove potranno interagire con gli atomi producendo diversi tipi di emissione captate dai rilevatori posti di lato. Il raggio ha capacità di muoversi molto rapidamente per analizzare le diverse zone che forniranno l'immagine.

Nei microscopi elettronici le emissioni energetiche sono costituite principalmente da:

- emissione elettronica: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni Auger;
- emissione fotonica: infrarossa o visibile;
- emissione di raggi X.

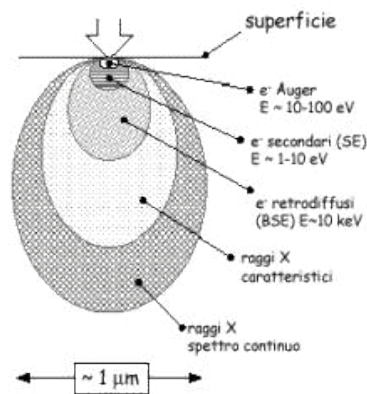


Figura 4.3 volumi di interazione del fascio

Quando la superficie del campione viene colpita, gli elettroni del fascio primario subiscono degli urti di tipo coulombiano con le specie presenti e vengono deviati a vari angoli. Se l'urto è di tipo elastico, essi non perdono energia, o ne perdono poca producendo gli elettroni retrodiffusi (backscattered) provenienti dalla profondità di qualche micron. La maggior parte degli elettroni sono però secondari, essi subiscono urti di tipo anelastico, provengono da

profondità di qualche nanometro e hanno energie molto basse (inferiori ai 50 eV). Gli elettroni retrodiffusi o quelli secondari vengono attratti da una gabbia di Faraday caricata positivamente rispetto al campione. Un cristallo scintillatore, ricoperto da uno strato di alluminio e mantenuto a 10 kV, li accelera facendo acquistare loro energia che poi liberano sotto forma di fotoni ottici, successivamente entrano nel fotomoltiplicatore che fornisce il segnale elettrico.

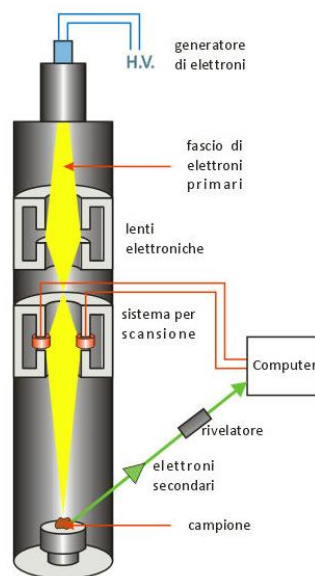


Figura 4.4 schema strutturale del SEM

In generale con gli elettroni secondari sono evidenti spigoli e creste che risultano più luminose rispetto alla matrice: la risoluzione in questo caso è massima e si ricavano informazioni sulla morfologia.

Nel caso degli elettroni retrodiffusi la risoluzione è minore perché, come detto, solo una parte di essi entra nel rivelatore: essi evidenziano principalmente le rugosità e il rendimento dipende dal numero atomico dell'elemento colpito. Lo studio di questi elettroni sarà il più interessante perché permette di distinguere agevolmente fasi a composizioni differenti. [18]

Con un fascio primario abbastanza energetico si riesce a penetrare più in profondità, ionizzando i livelli più interni degli atomi, l'eccitazione porta a emissioni di elettroni Auger o a emissioni di fotoni X (cioè raggi X di fluorescenza); la caratteristica di queste emissioni è che possiedono energie tipiche dell'atomo da cui provengono, quindi sono utilizzate per caratterizzare le specie chimiche presenti. Tipicamente collegato al SEM c'è un dispositivo che consente di analizzare i raggi X di fluorescenza; esso è l' Energy Dispersive System (EDS).

Per avere emissione di raggi X di fluorescenza è necessario aumentare l'energia del fascio incidente: idealmente la tensione acceleratrice dovrebbe essere di $2-2,5 \cdot E_c$ (E_c tensione critica di ionizzazione).

Lo spettrometro è composto da un diodo rivelatore di silicio drogato litio: quando un raggio X entra, c'è la possibilità che esso ionizzi un atomo di silicio per effetto fotoelettrico ottenendo un altro fotone X o un elettrone Auger che liberano energia producendo una coppia elettrone-lacuna nel silicio. Ad ogni coppia corrisponde a una certa energia ceduta che il sistema di analisi converte in dei picchi la cui intensità è proporzionale alla quantità dell'elemento che rilasciato gli elettroni.

Lo strumento usato per le analisi è un Cambridge Stereoscan 440 SEM, mentre per quanto riguarda la microanalisi della composizione, essa è stata fatta con un rivelatore EDAX CDU, accoppiato con un sistema di analisi dei dati PV 9800 Philips.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Leghe utilizzate

Per lo sviluppo della tesi si sono utilizzate delle leghe da colata normalmente impiegate e commercializzate, che fanno riferimento sia alla norma europea EN 1676 sia alla UNI. Si tratta di leghe a base alluminio e silicio con rapporti che variano con l'aumento della percentuale di Si, dalla zona centrale delle concentrazioni ipo-eutettiche fino all'eutettico. Le leghe impiegate sono di origine primaria, questo permette di evitare che le composizioni siano troppo imprevedibili. L'altro motivo per usare leghe primarie è il fatto che in questo modo è possibile ottenere un miglior riscontro del deterioramento che subisce la lega una volta che viene inserita nel circuito produttivo delle leghe leggere. Infatti le leghe secondarie hanno una perdita di valore essenzialmente dovuta alla maggior presenza di inquinanti, fra i quali primeggia l'accumulo di ferro.

LEGA		ELEMENTI											
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
EN AB 42000	Al Si7Mg	Min	6.5				0.25						0.05
		Max	7.5	0.45	0.15	0.35	0.65	-	0.15	0.15	0.15	0.05	0.20
EN AB 43100	Al Si10Mg	Min	9.0				0.25						
		Max	11.0	0.45	0.08	0.45	0.45	-	0.05	0.10	0.05	0.05	0.15
EN AB 44300	AlSi12	Min	10.5	0.45									
		Max	13.5	0.90	0.08	0.55	-	-	-	0.15	-	-	0.15

Tabella 5.1 Intervalli di ammissibilità degli elementi in lega

Le leghe elencate possono essere definite “base” poiché proprio da queste inizierà il lavoro di modificazione e rilevazione. Le prime analisi si svolgeranno su queste leghe così come prodotte ed è importante definire molto bene quali caratteristiche si ottengono in queste condizioni di “non modificazione”, renderanno più evidente in seguito le possibili modificazioni causate dal ferro. Si osservi che le prime due sono leggermente modificate con Mg cosa che per l’ultima non avviene.

La modificazione della lega sarà fatta inserendo nelle suddette, diverse quantità di ferro in modo da delineare un profilo di trasformazione.

Per verificare che le composizioni delle leghe fossero davvero rispettate e per chiarire come siano distribuite all’interno dell’intervallo di accettabilità, si sono effettuate tre prove per

campione con il quantometro. I risultati ottenuti e riportati in tabella confermano le percentuali attese. Ciò che forse non era atteso in così alte concentrazioni era il cromo, nel capitolo seguente si potrà apprezzare come interverrà all'interno degli intermetallici.

LEGA		ELEMENTI									
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Ti
EN AB 42000	AlSi7Mg	6,97	0,369	0,115	0,261	0,466	0,018	0,007	0,043	0,003	0,08
EN AB 43100	AlSi10Mg	9,88	0,411	0,053	0,253	0,325	0,015	0,014	0,053	0,005	0,06
EN AB 44300	AlSi12	12,64	0,317	0,001	0,304	0,015	<0,001	0,004	0,005	<0,001	0,008

Tabella 5.2 rilevazioni effettuate con il quantometro OES

LEGA	Proprietà Meccaniche EN 17061				Carattere generale	Trattamenti termici suggeriti
	Carico rottura MPa	Carico snervamento MPa	Allungamento % min	Durezza Brinell HBS/min		
EN AB 42000	130	80	2	50	Buone proprietà di colabilità. Buona lavorabilità, buona saldatura ed alta resistenza chimica	Tempra in acqua da 530-550 °C dopo preriscaldamento di almeno 8-12 ore. Invecchiamento artificiale a 155-170 °C per 4-12 ore a regime. Stabilizzazione a 350-390 °C per 4-8 ore a regime.
EN AB 43100	150	80	2	50	Lega quasi eutettica con eccellenti proprietà di colabilità e resistenza frattura a caldo. Buona lavorabilità eccellente saldabilità e alta resistenza a corrosione	Lega con buona colabilità adatta alla realizzazione di getti in sabbia e conchiglia di disegno complesso che richiedono buone caratteristiche meccaniche e tenuta a pressione. Impiegata in tutti i settori industriali.
EN AB 44300	240	130	1	60	Lega eutettica con eccellenti doti di colabilità, alta fluidità e resistenza frattura a caldo. Buona lavorabilità e resistenza a corrosione	Non è particolarmente adatta a trattamenti termici. Impiegata soprattutto per realizzare sezioni sottili difficilmente riempibili

Tabella 5.3 proprietà meccaniche e carattere generale delle leghe base

5.2 Curva di raffreddamento

La curva di raffreddamento è una rappresentazione grafica che riproduce l'andamento della temperatura, di un materiale in fase di raffreddamento. Ogni materiale e soprattutto i metalli allo stato liquido, se posti in un contenitore a temperatura ambiente innescheranno per raffreddarsi dinamiche di conduzione, convezione e irraggiamento, solidificandosi secondo le regole viste. Si può comprendere allora che questa curva è una manifestazione di come procede la solidificazione ed è per questo fondamentale saperla comprendere.

5.2.1 Utilità della sua interpretazione

Questa tecnica di studio largamente utilizzata dai campi della fisica a quelli della chimica, perché consente di ottenere informazioni sul processo di solidificazione. L'utilità sta nel rendere rilevabile la temperatura ed il tempo alla quale iniziano le trasformazioni fisiche nel materiale. In un metallo puro la curva seguirebbe un andamento molto semplice, caratterizzato da una fase centrale di solidificazione a temperatura costante. Nelle leghe eutettiche la reazione che accade è differente ma la curva manifestata è comunque simile, con una ben definita temperatura di solidificazione. Nelle condizioni a composizioni intermedie, le fasi presenti non iniziano a solidificare contemporaneamente, il risultato è una curva con una sensibile riduzione della pendenza delimitata da coordinate di inizio trasformazione e fine trasformazione.

È chiaro che il raffreddamento è condizionato da un'infinità di elementi per questo in ogni situazione sarà difficile eseguire uno studio che possa interpretare ogni condizionamento della curva. Tuttavia la forza di questa analisi è una efficiente comparazione di diverse curve, ottenute da una lega base comune, poi modificata con l'aggiunta controllata di precise concentrazioni di ferro. A parità di parametri ambientali e di procedura, si ottiene il grande vantaggio di poter escludere ogni altro effetto influente sul raffreddamento, per focalizzare esattamente l'effettiva modificazione causata dall'aggiunta di ferro.

L'introduzione di sistemi computerizzati con l'ausilio dei software necessari, hanno reso possibile la conversione e la registrazione delle informazioni provenienti dalla termocoppia. Le informazioni dopo essere processate possono dunque creare le curve da sovrapporsi per lo studio. L'assistenza del computer nella termo analisi permette di raccogliere diverse informazioni interessanti riguardanti la solidificazione, il suo calore latente, la frazione di solido e l'ammontare di altre fasi. Naturalmente le reazioni rilevabili per creare una

perturbazione sensibile devono avere un calore latente sufficientemente alto ed essere presenti in frazione non trascurabile. Nei casi in cui la trasformazione non dia riscontri evidenti sull'andamento del raffreddamento l'utilizzo della derivata prima aiuta nell'amplificare le variazioni di andamento.

5.2.2 Procedura sperimentale

Il proposito di questo lavoro è rappresentare i risultati dell'analisi termica delle relative curve e derivate prime, di leghe preparate con diversi contenuti di ferro e di silicio. La procedura dell'esperienza si è svolta con la seguente metodologia.

Innanzitutto si è pianificata la campionatura su cui svolgere lo studio. Le leghe base da cui si è partiti sono le tre viste precedentemente, distinguibili per il loro diverso contenuto di silicio; Si 7, Si 10, Si 12. Per ognuna si è creata una serie di campioni incrementando di 0.5 % di ferro volta per volta, fino a raggiungere quota 2% di ferro aggiuntivo.

LEGA		%Fe aggiuntivo				
		0	0.5	1	1.5	2
EN AB 42000	Al Si7Mg	6111				
		6112				
		6113	6146	6150	6154	6158
		6114	6148	6151	6155	6159
		6115	6149	6152	6156	6160
		6116		6153	6157	
		6117				
EN AB 43100	Al Si10Mg	6096				
		6097	6130	6134	6138	6142
		6099	6132	6135	6139	6143
		6100	6133	6136	6140	6144
		6101		6137	6141	6145
		6102				
EN AB 44300	AlSi12	6104				
		6105				
		6106	6118	6124	6121	6127
		6107	6119	6125	6122	6128
		6108	6120	6126	6123	6129
		6109				
		6110				

Tabella 5.4 suddivisione dei campioni

Per il riscaldamento si è utilizzato un forno elettrico a resistenza, raggiungendo una temperatura nominale di circa 750°C. L'alluminio primario è stato fuso all'interno di un crogiuolo di argilla per non inquinare il metallo, nessun inoculante è stato aggiunto al fuso per non alterare la composizione. La lega così fusa è stata modificata con l'aggiunta di spezzoni di ferro secondo le frazioni ponderali prestabilite. Una volta amalgamato il fuso ed omogeneizzato le fasi, il crogiuolo può essere estratto dal forno ed il fuso colato nell'apposita coppetta, dove avverrà la solidificazione e la misurazione. La misurazione avviene tramite un macchinario che sorregge la coppetta ed inserisce la termocoppia nel fuso all'altezza desiderata (centro del fuso). Da notare che la coppetta è realizzata in acciaio ed è posta in aria, in queste condizioni si è osservato che le velocità di raffreddamento iniziali variano da 1.5 a 2 °C/s. Sulle pareti della coppetta si posiziona un film di distaccante che preserva l'alluminio dall'interazione con l'acciaio e semplifica le operazioni di estrazione del solido a fine esperimento.

La termocoppia di tipo K ricoperta da un guscio protettivo di acciaio inox, inizia la misurazione della temperatura in modalità analogica, poi tradotta dal macchinario di registrazione e quindi inviata al computer.

La colata al termine della rilevazione viene estratta e sezionata longitudinalmente in corrispondenza della metà, vicino alla testa della termocoppia. La sezione inferiore viene dunque utilizzata per ricavare i campioni che andranno indagati con le tecniche metallografiche. I campioni di sezione circolare dopo la verifica di integrità e di dimensione sono stati lucidati a specchio, fino al panno con granulometria 1 µm di diamante. L'attacco chimico selezionato per evidenziare soprattutto le fasi intermetalliche è la soluzione Keller (2.5 mL HNO₃, 1.5 mL HCl, 1.0 HF, 95mL acqua). Terminata la preparazione dei campioni si è potuto procedere con le micrografie ottiche e con quelle elettroniche.



Figura 5.1passaggi per la produzione dei campioni

Le curve raccolte prima di essere utilizzate subiscono un'elaborazione per eliminare le possibili rivelazioni incorrette, successivamente la serie di dati è stata raccolta e rappresentata con i software di analisi grafica (microsoft Excel ed Origin). Con l'impiego dei programmi si è effettuato lo smoothing e la sovrapposizione delle curve, in modo da facilitare le considerazioni sugli andamenti e risaltare le discrepanze.

Capitolo 6

Analisi dei dati

Per svolgere il più ordinatamente possibile una chiara analisi delle evoluzioni introdotte con l'aumentare della percentuale di ferro, si è deciso di suddividere lo studio secondo le tre tipologie di lega utilizzate.

Lo studio si sviluppa con una prima analisi della curva di raffreddamento per la lega non modificata, con il tentativo di correlare il più correttamente possibile la curva con le fasi che si vengono a formare. In seguito si osserveranno le modifiche e gli andamenti introdotti dal ferro aggiuntivo.

6.1 Lega Al-Si 7

La lega in questione è caratterizzata principalmente da un contenuto di silicio 7%, non dimenticando che sono altresì presenti piccoli contenuti di Mg, Fe e Mn. Tale composizione posiziona questa lega nel segmento ipo eutettico delle leghe Al-Si e come si osserverà condiziona altamente l'ordine delle formazioni di fase.

6.1.1 Lega Base

Da questa lega otteniamo che il principale elemento microstrutturale sono le dendriti di alluminio solido insieme con la fase eutettica Al + Si. Il contenuto di ferro non è alto ma è comunque sufficiente per essere riscontrato in diversi intermetallici, come α -Fe ($\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$) e β -Fe (Al_5FeSi). La presenza del ferro causa la ridefinizione dell'eutettico trasformandolo in ternario Al + Si + β -Fe. Tuttavia la presenza di ferro non è sufficiente a dare inizio ad una sensibile formazione di lamelle β , anche perché la presenza di Mn ne rallenta il processo. A questo punto è necessario anche non tralasciare il magnesio, presente a sufficienza per far cadere la composizione nel dominio di fasi Al + Si + β + $\pi(\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6)$. Tuttavia la

formazione dell'intermetallico π subisce una frenata per fronteggiare le basse diffusioni degli elementi nell'alluminio, specialmente del ferro.

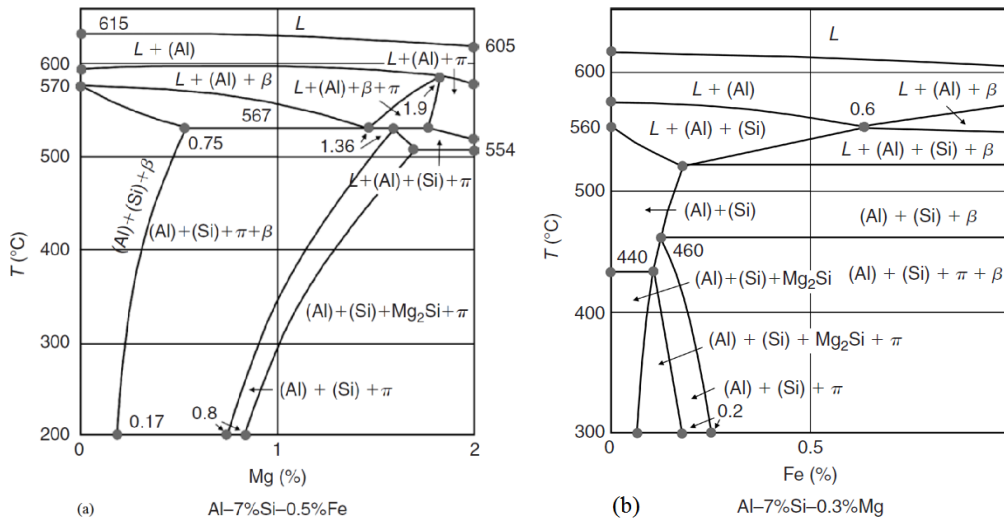


Figura 6.1 Diagrammi di fase a) con variazione di Mg, b) con variazione di Fe

Da notare nel diagramma a) l'esistenza di un punto che divide i domini di fase $L + Al + Si$ da $L + Al + \beta$. Nella situazione di lega inalterata la formazione del β -Fe avviene solo in un secondo momento, per una frazione di equilibrio così esigua da non raggiungere quantità considerevoli.

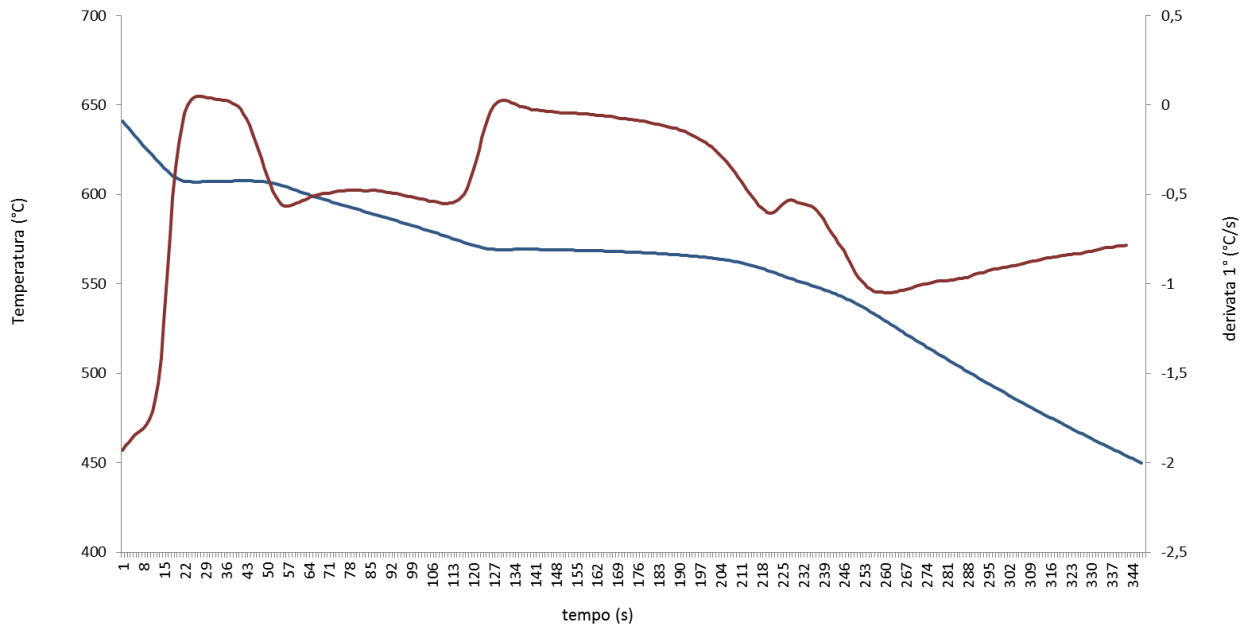


Figura 6.2 campione 6111. Curva di raffreddamento T-t (blu) e derivata (rossa)

Si esegue dunque la prima analisi termica sul campione di lega base 6111. Si osservi che le analisi di raffreddamento iniziano la registrazione approssimativamente della temperatura di 650 °C, questa è stata una restrizione dovuta alle apparecchiature impiegate e ai moti turbolenti che si manifestano nel liquido durante i primi istanti di raffreddamento.

Il raffreddamento prende il via con la colata del fuso nella cassetta e procede inizialmente ad una velocità di circa 1,6 °C/s. La prima fase solida che inizia a cristallizzare è l'alluminio ed è stato indentificato in corrispondenza del primo picco della derivata, il che ci dice che la cristallizzazione ha inizio a $\approx 608^\circ\text{C}$. Si osserva che il picco è molto esteso, ciò rivela che la formazione di Al primario è molto importante e quindi in perfetto accordo con la composizione molto spostata verso l'alluminio. L'alluminio si continua a formare ed il liquido se ne impoverisce sempre di più. Poiché il ferro disciolto nel liquido è in bassa concentrazione, la solidificazione ad un certo punto inizia con la cristallizzazione di fase Al-Si come se si trovasse in corrispondenza dell'eutettico dei due elementi, questo fenomeno potrebbe essere espresso dal secondo picco della derivata (basso ed abbastanza esteso). Questa situazione non dura molto prima che la presenza del ferro inizi ad influenzare la morfologia e si arrivi al vero picco eutettico del sistema Al-Fe-Si a $\approx 571^\circ\text{C}$ dove avviene la reazione $L \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \beta\text{-Fe}$. Il picco eutettico denota alla prima osservazione di essere il più sviluppato ed ampio, a significare che tale fase è la predominante, benché ci si trovi a quasi 5 punti percentuale dalla composizione di eutettico Al-Si.

La velocità di raffreddamento riprende a crescere ed è a questo punto che si avverte la presenza del magnesio, attorno ai 550°C lo sviluppo di un picco post eutettico ci segnala che sta avendo corso un'ultima trasformazione. In questa fase si ha il rallentamento della reazione eutettica precedente, mentre dal poco liquido ancora presente iniziano a formarsi fasi di Mg con la reazione $L \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$. Con la fase π favorita termodinamicamente mentre il Mg_2Si si forma nel caso la mobilità del Fe non sia sufficiente rapida per raggiungere la zona di formazione dell'intermetallico π .

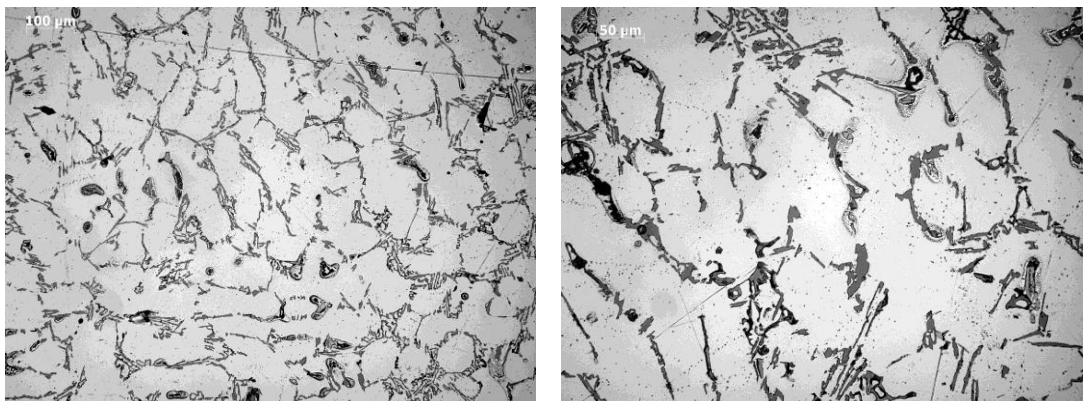


Figura 6.3 A sinistra micrografia a 100X . A destra 200X. Matrice di Al, fase grigia scura Si, grigia chiara β e π

6.1.2 Aggiunta di Fe

Ora si prendono in considerazione gli andamenti ottenuti con l'aggiunta di ferro partendo dalla lega base fino a quella con 2% di Fe aggiunto. Nei grafici sono riportate le curve che manifestavano più chiaramente gli aspetti più significativi della famiglia appartenente.

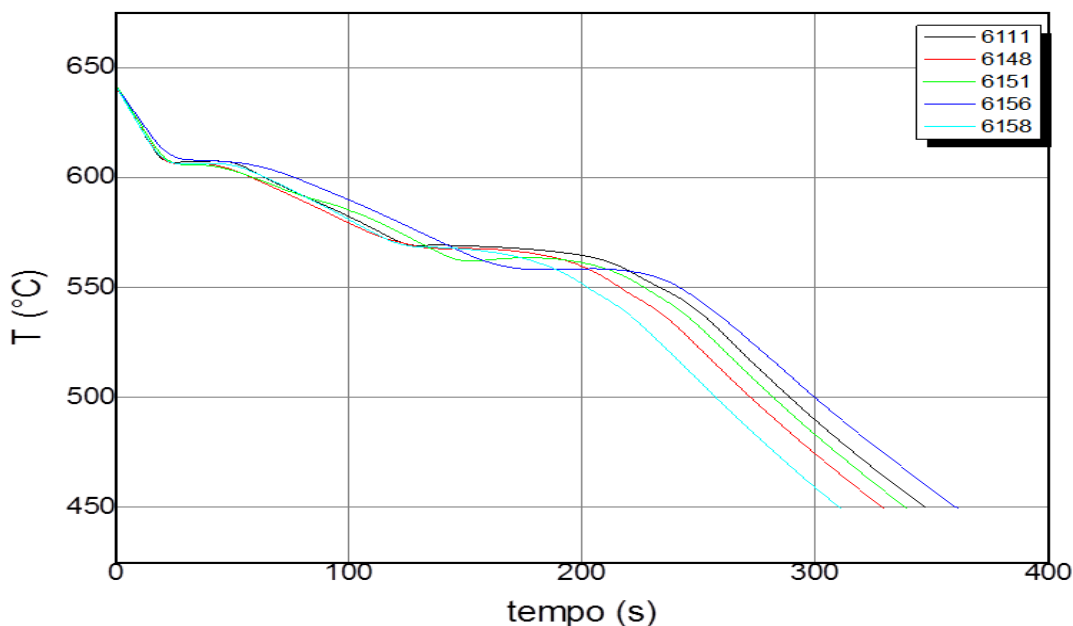


Figura 6.4 curve di raffreddamento a +0; +0,5; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si7

Dalla sovrapposizione delle temperature si conclude che non sono presenti enormi variazioni nel trend, ma è comunque evidente che fra le leghe esiste uno shift delle temperature di trasformazione, soprattutto nella zona interposta fra i due tratti isoterma si

creano delle gobbe che esprimono un rallentamento del raffreddamento. Anche nella fase eutettica si osserva che la zona isoterma (tratto orizzontale) centrale è diversa fra tutte le famiglie.

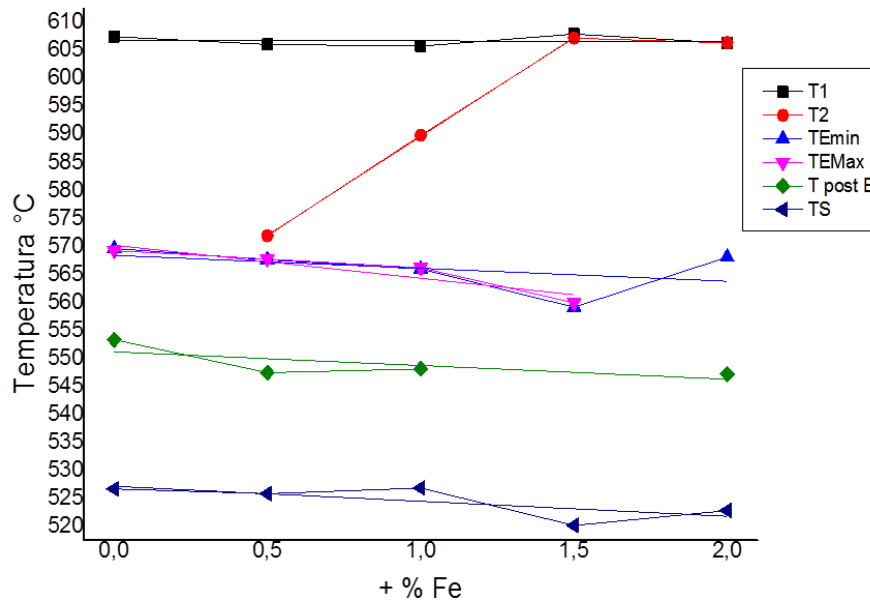


Figura 6.5 andamento delle temperature medie all'aumentare della percentuale di Fe

	Intercetta	Pendenza
T1	606,77159	-0,07865
T2	554,35233	35,289
TE min	568,39161	-2,30884
TE max	570,20038	-5,89844
T post E	551,16686	-2,44779
TS	527,15721	-2,68035

Tabella 6.1 intercetta e pendenza ottenute con il fitting lineare delle temperature

La maggioranza delle temperature di trasformazione subiscono almeno un leggero abbassamento con l'aumentare del ferro, ad eccezione della formazione dei primi cristalli di alluminio (T1) che non subiscono essenzialmente nessuna modifica. Totalmente diversa dalle

altre è la temperatura denominata T2, posizionata fra i due picchi principali, così variabile che all'aumentare del ferro si sposta a partire dall'eutettico fino quasi a confondersi con il T1.

In secondo piano isoterma è l'eutettica che probabilmente subisce un rallentamento temporale per la grande formazione di intermetallici ferrosi.

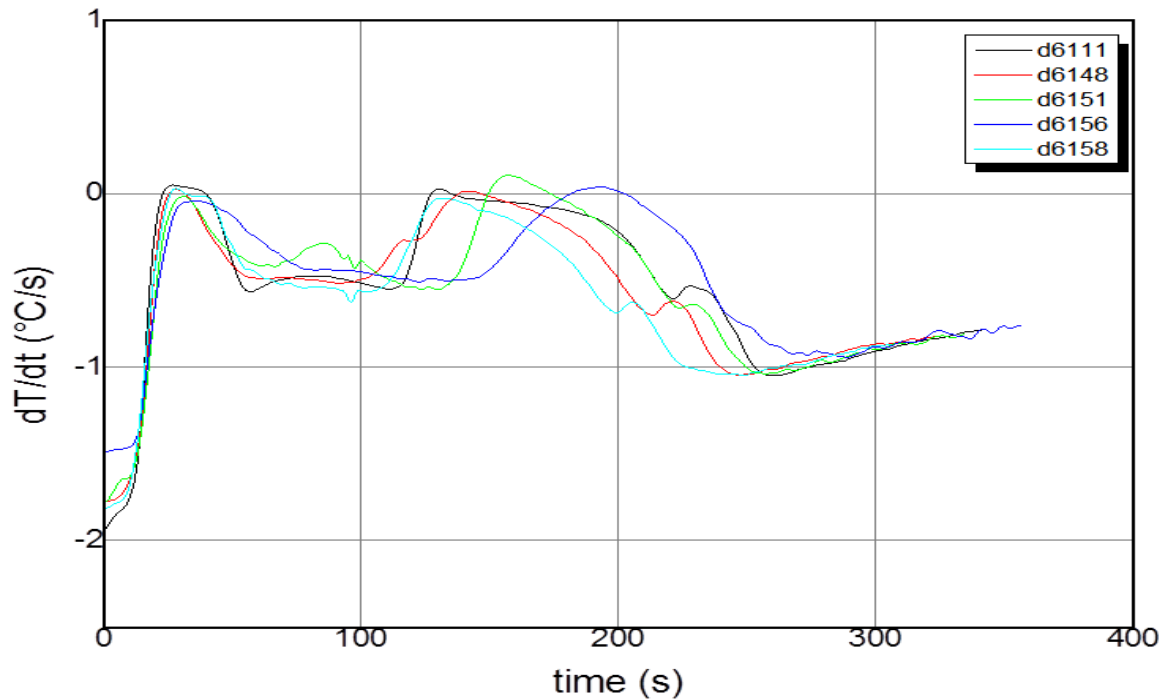


Figura 6.6 derivate di raffreddamento a +0; +0,5; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si7

Dal grafico delle derivate si evidenziano molto chiaramente dove avvengono le trasformazioni. Si ottiene inoltre conferma su ciò che è stato detto riguardo lo shift temporale delle temperature, il picco eutettico, infatti si vede che risulta posticipato col crescere del Fe. Il picco 2 invece è di minore entità ma evidenzia una grandissima variabilità.

Si analizzino ora più in dettaglio i campioni modificati, per aiutarsi a capire meglio le trasformazioni di fase e il loro decorrere si farà largo utilizzo dei grafici con il digramma di fase relativo alla composizione del liquido. Data la complessità delle fasi e poiché la variazione del ferro implica lo spostamento fra diverse fasi primarie in equilibrio, risulta più utile alla trattazione suddividere per ogni famiglia di aggiunta.

6.1.2.1 Aggiunta di 0,5 % Fe

Quando si parlava della lega base si è riscontrato che gli intermetallici erano molto diradati e quando erano presenti erano molto piccoli poiché formati durante la solidificazione eutettica. Ora diversamente, la quantità di ferro ha superato la soglia del ferro critico, pari allo

0,45% Fe per Al Si7. Oltrepassare questo limite ha effetti deleteri per la microstruttura perché implica che in tale condizione la fase β inizierà a cristallizzare prima dell'eutettico Al-Si- β . La fase che si forma precedentemente avrà a disposizione più tempo per potersi accrescere liberamente.

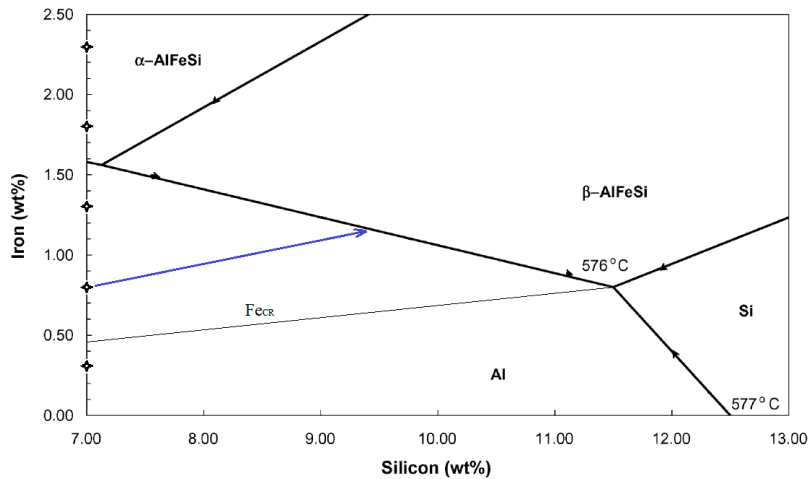
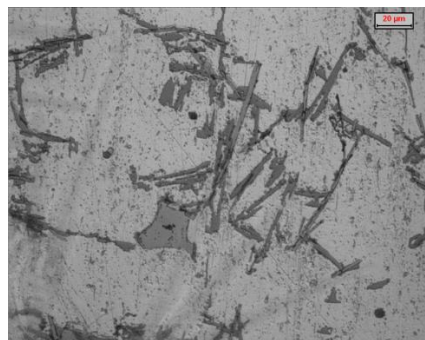


Figura 6.7 diagramma di equilibrio Al-Fe-Si. La linea blu rappresenta la composizione del liquido durante la solidificazione della famiglia +0,5% Fe

Come si osserva dal diagramma, l'alluminio inizia a cristallizzare come fase primaria, in questo modo il liquido si impoverisce di Al (muovendosi lungo la linea blu), fino al punto in cui comincia a svilupparsi la fase β . La trasformazione diviene la binaria $L \rightarrow Al + \beta$, e si generano due fasi distinte con il β -Fe che riesce a crescere molto rapidamente, evitando i cristalli di Al. L'accrescimento continua fino alla zona eutettica con il risultato che l'intermetallico sarà tanto più grande quanto più durerà questa fase.

Dalle micrografie poi si è visto che in questa configurazione la fase β manifesta i sintomi di quanto detto ed assume la tipica morfologia lamellare seppur con lunghezze medie non eccessive, $<50 \mu\text{m}$.



6.8 microstruttura della lega AlSi7Mg

Oltre che le lamelle si inizia a rilevare la presenza di qualche raro poliedro di fase α , esclusivamente del tipo $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$.

6.1.2.2 Aggiunta di 1 % Fe

Con riferimento al diagramma Al-Si-Fe, considerando la sequenza di solidificazione come prima, in questo caso, il segmento di trasformazione Al- β sarà raggiunto più precocemente e a temperatura maggiore. Contemporaneamente con l'aumentare del ferro, si vede uno spostamento a temperature più alte del picco 2, manifestatosi nei campioni da +0,5% a +1,5% Fe. Tramite questo parallelismo e con l'aiuto di alcuni articoli si è giunti alla conclusione che il picco 2 possa essere dovuto appunto alla formazione della fase β , come conferma il lavoro di P. Suwanpinij. [19]

Arrivati a questo punto si inizia ad osservare l'effetto apportato dal Mn, con l'incremento del ferro si procede alla stabilizzazione di un nuovo intermetallico, l' α $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$. Per capire la situazione raggiunta, sono necessari più diagrammi contemporaneamente, poiché a queste percentuali si inizia ad avere un sovrapposizione di effetti. Si osserva la presenza di entrambe le fasi β e α , che ora entrano in competizione per la formazione degli intermetallici ferrosi. La fase α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ è caratterizzata da un ampio range di formazione, poiché può iniziare la sua cristallizzazione ad alte temperature come fase primaria (prima ancora dell'alluminio) oppure successivamente alla formazione delle dendriti di Al primario. La prima è caratterizzata da una morfologia poliedrica, approssimativamente esagonale; la seconda si sviluppa in parallelo con la cristallizzazione dell'alluminio e con questo si articola fino a raggiungere l'aspetto di scrittura cinese. L'una o l'altra sono determinate principalmente dal rapporto Mn/Fe, dunque se si assume il Manganese costante nella base il rapporto varierà solo in funzione del ferro. Quindi dall'aumento del ferro si attende una maggiore presenza di tutti gli intermetallici ferrosi ma in particolar modo del α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$. [20]

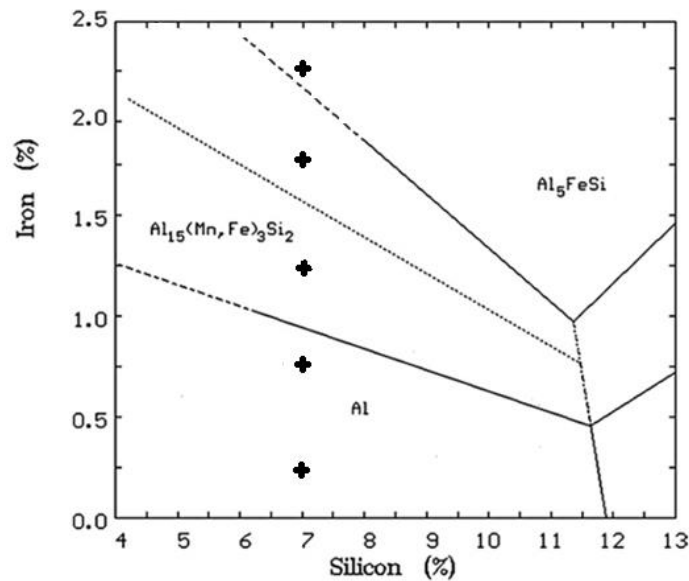
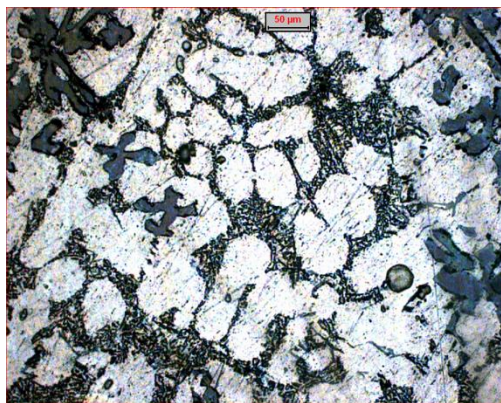


Figura 6.9 diagramma Al-Si-Fe con 0,4% Mn

Rispetto il campione precedente si osserva una fase β leggermente più allungata ($\approx 50\mu\text{m}$), maggior presenza di poliedri α e presenza di qualche α scrittura cinese.

6.1.2.3 Aggiunta di 1,5 % Fe

Malgrado la situazione non sia molto discostata dal campione + 1%, ora appare una nuova morfologia dell'intermetallico ferroso. Questa nuova fase è caratterizzata da una morfologia a stella con dimensioni molto variabili. Se si osservano queste nuove particelle si potrebbe dire che racchiudano caratteristiche intermedie fra entrambe le fasi α e β . Della α possiede la caratteristica di sviluppare forme tozze con angoli poco acuminati, con la β invece potrebbe essere simile per la propensione a sviluppare in lunghezza le braccia della stella.



6.10 microstruttura con evidenza delle stelle di intermetallico

Tale risultato si raggiunge probabilmente perché l'innalzamento del tenore di ferro causa l'aumento della temperatura di formazione di fase β , ma allo stesso tempo provoca anche la diminuzione del rapporto Mn/Fe con conseguente abbassamento della T cristallizzazione di α . Il risultato che si ottiene è una fase intermedia sicuramente meno deleteria di β . Indirizza a questa conclusione anche la quasi assenza delle α poliedrica e β lamellare.

Con l'analisi al SEM e EDS si è indagata la composizione delle croci, per cercare di evidenziare se vi fossero delle incongruenze. In effetti si è scoperto trattarsi sempre di α -Fe, che differisce da quello poliedrico per la maggiore tendenza a contenere tracce di cromo. Considerando che il cromo presente nella lega è a livelli davvero bassi, diventa interessante notare come finisce per concentrarsi in gran parte nella fase a croci.

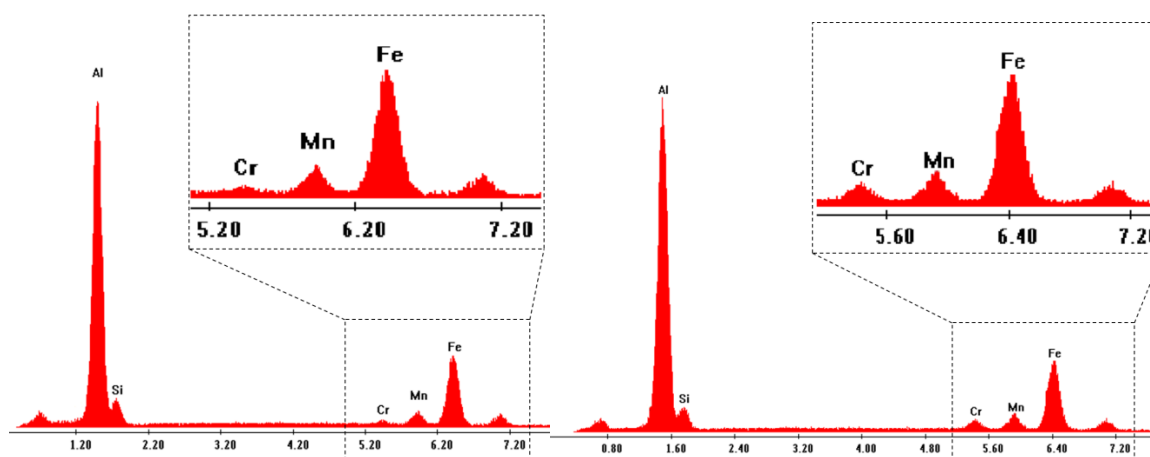


Figura 6.11 confronto delle concentrazioni fra una particella poliedrica ed una a stella, svolto con microanalisi EDS.

Dalla microanalisi è possibile evidenziare rapidamente la differente concentrazione di elementi, in particolare il cromo è presente quasi unicamente nella particella stella. Con questi riscontri si suppone che l'arricchimento locale di cromo all'interno delle stelle porti al raggiungimento della variante di α , α -Al₁₂(Fe,Mn,Cr)₃Si₂. Nell'articolo di G. Timelli [21] si trova il riscontro sulle possibili variazioni degli elementi presenti nel composto α , poiché i rapporti fra Cr-Mn-Fe sono variabili anche localmente all'interno dello stesso intermetallico.

6.1.2.4 Aggiunta di 2 % Fe

A questo punto si può dire che la presenza di ferro ha raggiunto un livello ragguardevole, tanto da invadere buona parte della matrice con la formazione delle diverse fasi. Secondo gli equilibri termodinamici la formazione primaria è composta da α -Fe, la sua presenza si

manifesta abbondantemente sovrastando qualsiasi altra fase che non sia alluminio. Le aspettative dedotte dal diagramma sono rispettate, seppur le attese iniziali lasciassero attendere una maggior presenza di α poliedrico. Una giustificazione plausibile la si trova con la considerazione dell'elevata velocità di raffreddamento riscontrata nella fase iniziale. La rapida solidificazione combinata con l'alto contenuto di manganese giustificano un leggero scostamento di inizio trasformazione e quindi lo sviluppo della struttura cinese.

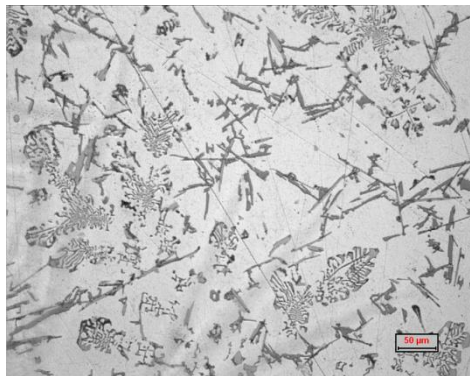


Figura 6.12 microstruttura con evidenza di α cinese

La poca fase β rilevata non si sviluppa in lunghe lamelle ma piuttosto trovano diverse direzioni di crescita e con una forma quasi irregolare, tant'è che rimangono con dimensioni medie di solo $\approx 50\mu\text{m}$. Tutto il potenziale sviluppo di β si deve pensare come se fosse stato consumato dalla fase α cinese, che grazie all'aiuto del Mn è riuscita a consumare quasi la totalità del ferro presente.

6.2 Lega Al-Si 10

La seconda lega è caratterizzata da una composizione che rimane ipoeutettica con un contenuto del 10 % di Si, che si posiziona ad un valore intermedio fra l'eutettico e la lega Al-Si 7. Come la precedente contiene delle concentrazioni non trascurabili di Mg, Fe e Mn.

6.2.1 Lega Base

La microstruttura principale che si forma in questa lega da colata sono le dendriti di alluminio e le formazioni eutettiche di Al + Si. Delle formazioni ferrose, le più probabili da incontrare sono le particelle a scrittura cinese di α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ riscontrabili anche a bassa presenza di ferro. Le formazioni β lamellare sono molto rare, qualora siano presenti

mantengono dimensioni ridotte. Il magnesio forma ancora i due composti Mg_2Si e π ($Al_8FeMg_3Si_6$) che si collocano come piccole particelle molto disperse.

Con l'analisi termica della base si nota che la solidificazione prosegue in modo simile alla lega con minore silicio, il numero di picchi e la successione appaiono uguali.

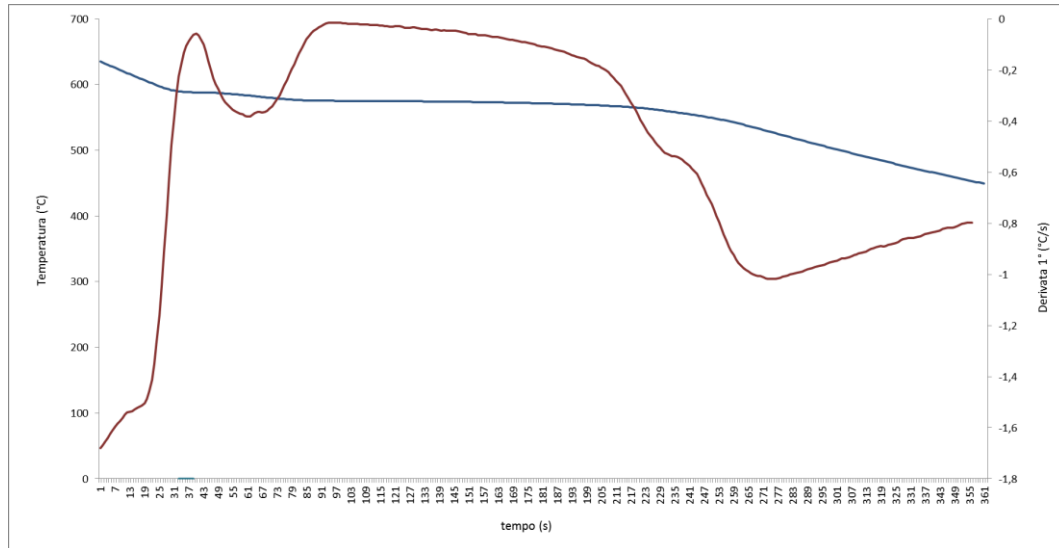
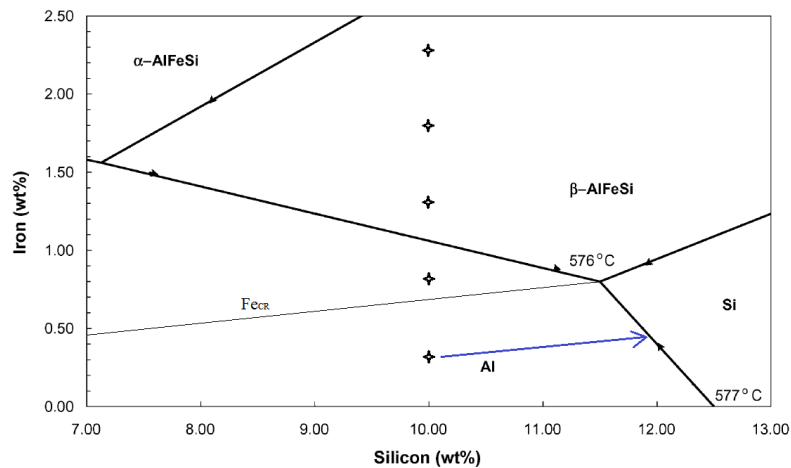


Figura 6.13 campione 6096. Curva di raffreddamento T-t (blu) e derivata (rossa)



6.14 diagramma di equilibrio Al-Fe-Si. La linea blu rappresenta la composizione del liquido durante la solidificazione della base

In effetti la temperatura di inizio raffreddamento e la velocità iniziale vengono mantenute costanti questa volta però l'inizio della cristallizzazione dell'alluminio inizia leggermente più tardi a $\approx 590^\circ C$. Lo stesso picco è ben delineato ma ora ha dimensioni minori, in accordo con il fatto che sarà necessario meno Al primario per portare il liquido a composizione eutettica.

La maggior vicinanza alla zona eutettica è comprovata anche dalla vicinanza temporale fra il picco 1 e quello eutettico ($\approx 572^\circ\text{C}$). Prima che inizi la vera fase eutettica, dato che ci troviamo a valori ancora inferiori al Fe_{CR} , è probabile che si formino per un brevissimo periodo delle particelle di Si. Terminato il breve evolvere del silicio, ha inizio la trasformazione eutettica $\text{L} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \beta\text{-Fe}$, più importante e preponderante di prima che prosegue per un periodo piuttosto prolungato. Di nuovo, giusto prima del termine della solidificazione, si propone il picco post eutettico attribuito allo sviluppo dei composti con magnesio, $\text{L} \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si} + \pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ ($\approx 550^\circ\text{C}$). Per facilitare l'individuazione della fase di magnesio è stata fatta una ricerca specifica nella lega base, sfruttando l'assenza degli innumerevoli intermetallici di ferro. Le differenze sono emerse solo grazie alla microscopia SEM e la conferma della composizione grazie allo spettro da EDS.

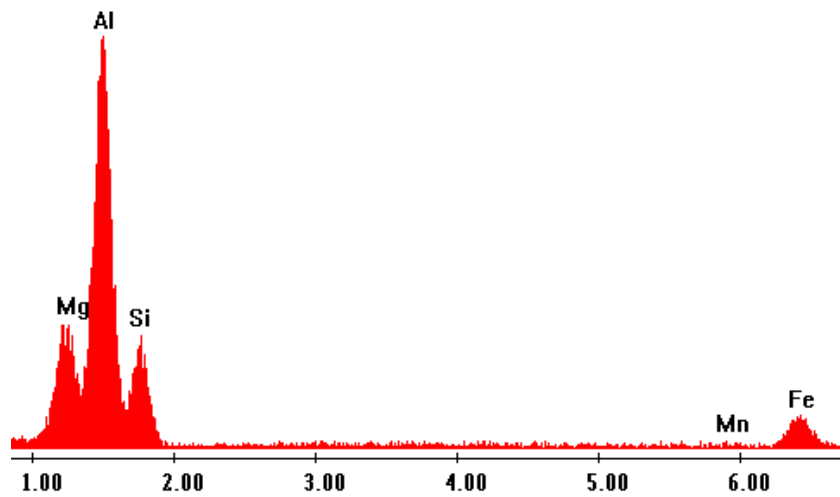


Figura 6.15 spettro EDS ottenuto dagli intermetallici introdotti dal Mg

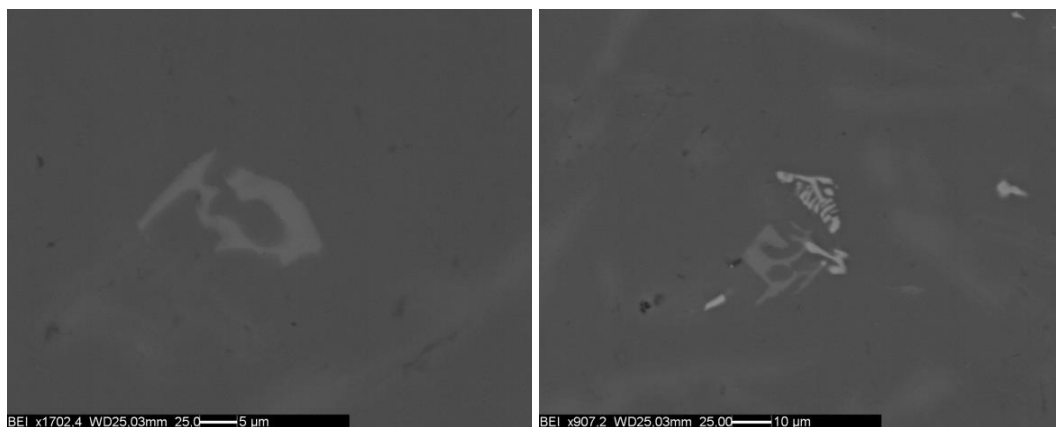


Figura 6.16 intermetallici $\pi\text{-Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$. A sinistra particella isolata. A destra nucleata da una particella α

Dalla figura si può capire perché non risulti semplice la distinzione fra le fasi α e π , nell'aspetto differiscono solamente per essere leggermente più grossolane. Dalle immagini acquisite al microscopio ottico non è apprezzabile nessuna differenza di colore. Le particelle con Mg mostrano tendenzialmente piccole dimensioni e sfruttano spesso altri intermetallici come base di nucleazione.

6.2.2 Aggiunta di Fe

Si osservino gli andamenti ottenuti con l'aggiunta di ferro dalla lega base fino a quella con 2% Fe aggiunto. Nei grafici sono riportate le curve che manifestavano più chiaramente gli aspetti più significativi della famiglia appartenente.

Le curve relative alla temperatura come ci si aspetta sono costituite da un grande plateau a temperatura pressoché uguale, in cui verosimilmente avviene l'eutettico mentre poco prima si trova un dosso. Quest'ultimo è presente per tutti i campioni, ma dà luogo a rallentamenti di raffreddamento di intensità diverse, meritandosi particolare attenzione per essere interpretato.

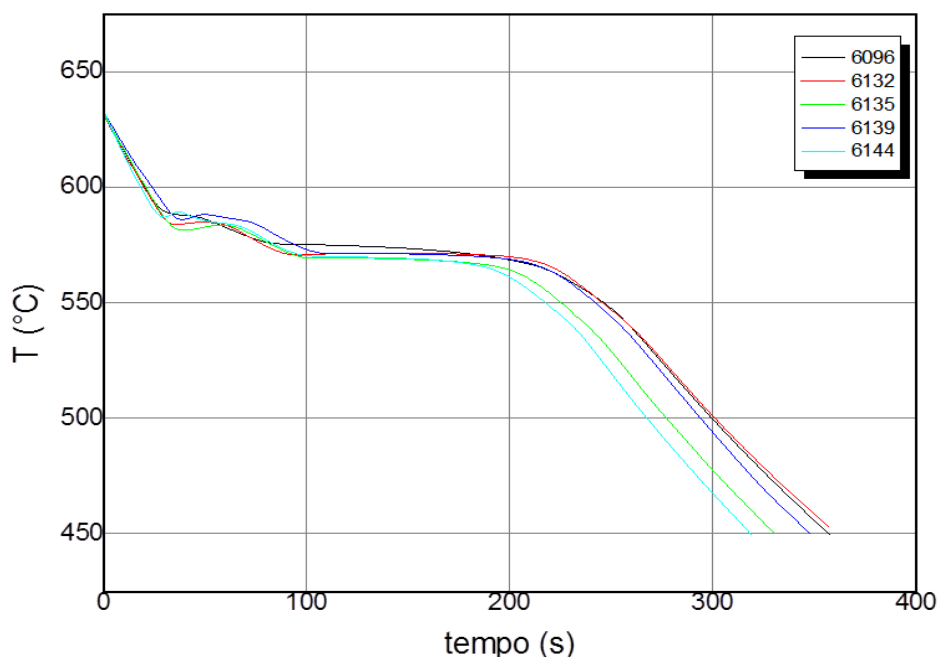


Figura 6.17 curve di raffreddamento a +0; +0,5; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si10

Di seguito si riportano le temperature più significative osservate nella solidificazione, numerate in ordine cronologico di formazione. Accade che le temperature relative alle trasformazioni si manifestino abbastanza insensibili ad eccezione della T1.

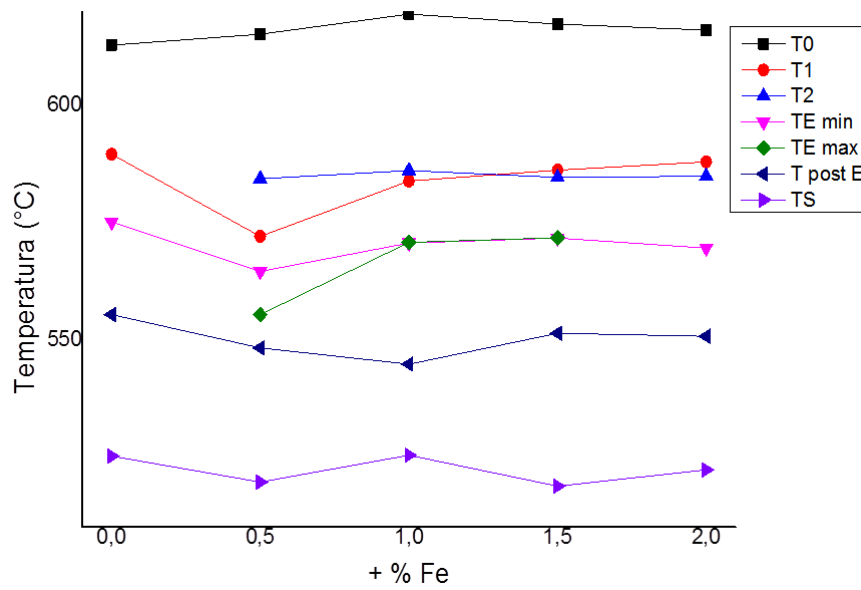
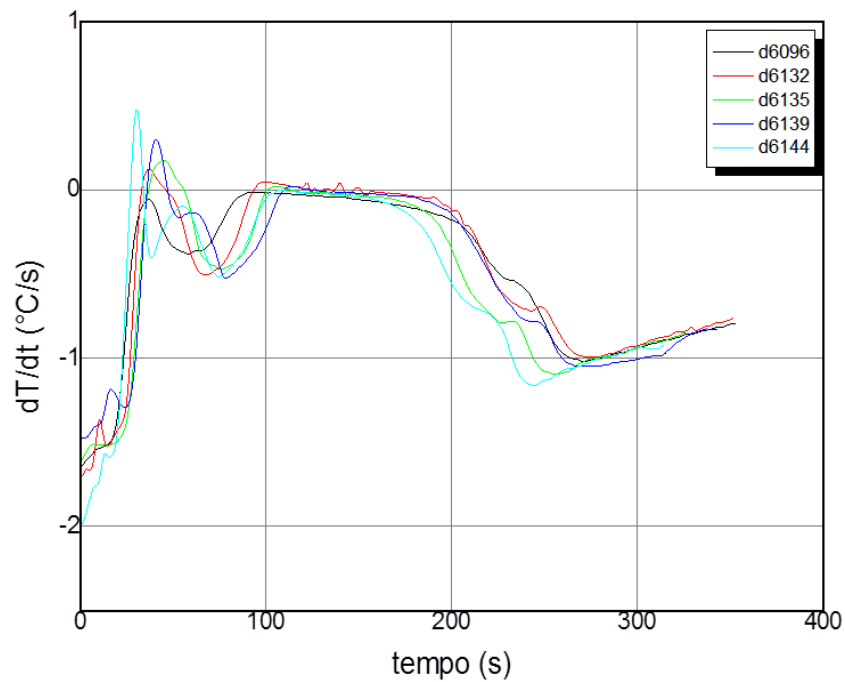


Figura 6.18 andamento delle temperature medie all'aumentare della percentuale di Fe

Proprio sulla T1 e la T2, posizionate nel dosso pre-eutettico, è doveroso approfondire lo studio, soprattutto perché mostrano un progressivo accavallamento.



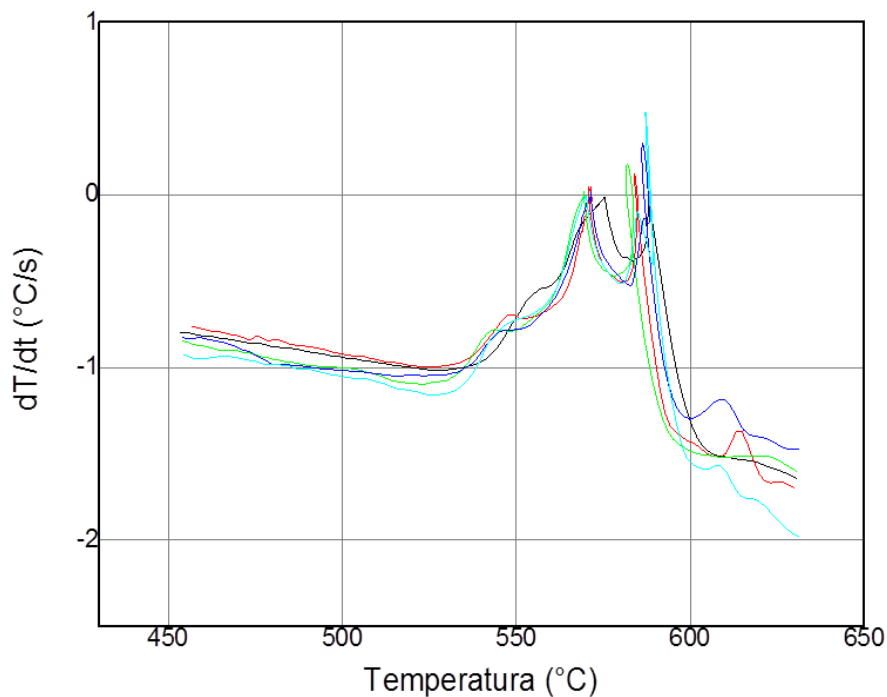


Figura 6.19 derivate di raffreddamento a +0; +0,5; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si7. Sopra, graficata in funzione del tempo. Sotto, in funzione della temperatura

Il grafico delle derivate permette di capire perché T1 e T2 si intreccino. Le trasformazioni in questione sono evidentemente molto esotermiche, al punto da riuscire a scaldare l'intero campione per alcuni secondi, tuttavia il liquido sta cambiando composizione, l'equilibrio termodinamico sta evolvendo e ciò che accade è la trasformazione 2 che decorrerà ad una temperatura anche superiore alla prima. Inoltre, non è sicuro che l'ordine delle trasformazioni rimanga lo stesso, bisogna tenere a mente che variare la concentrazione di ferro sposta l'equilibrio e con esso l'ordine in cui le fasi vengono a formarsi. È quello che si riscontra nei picchi 1 e 2, la trasformazione che aveva luogo in secondo tempo finisce per essere anticipata, viceversa per l'altra.

6.2.2.1 Aggiunta di 0,5 % Fe

Il primo campione con aggiunta di ferro, pur restando nella zona di equilibrio dell'alluminio finisce per influenzare profondamente la morfologia. La differenza sostanziale è causata dal superamento del limite di ferro critico, se in precedenza era il silicio a cristallizzare appena prima dell'eutettico, ora questo ruolo è affidato alla fase β . L'intermetallico in quel momento è sufficientemente libero di accrescersi durante la trasformazione monovariante $L \rightarrow Al + \beta$,

fino a raggiungere circa 40 μ m di lunghezza media. Solamente le dendriti di Al ne bloccano la crescita in questo breve tratto, che precede il raggiungimento dell'eutettico.

Per quanto concerne la lettura dei picchi, si osserva una lieve variazione denominata picco 0, presente sia in questo campione che in tutti gli altri della famiglia. Il picco viene assegnato allo sviluppo di fase α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ appena pre-dendritica, che rimane il modo prioritario per l'utilizzo del manganese contenuto in lega. La supposizione è supportata dal fatto che sia i picchi che la presenza di questa fase sono solamente poco incrementati dalla crescente percentuale di ferro, inoltre sono diversi gli studi che provano la natura primaria di tale intermetallico. Precisamente, la composizione si posiziona sopra il livello di ferro critico e poco più sotto della zona di equilibrio β localizzandosi in una posizione perfettamente compatibile con lo sdoppiamento del picco 1. Rispettivamente il primo risulta correlato con l'insorgere del network dendritico di alluminio e il secondo a β . Si ottiene una trasformazione esotermica che rilascia calore nel fuso e simultaneamente avvicina la composizione alla reazione monovariante, conseguentemente lo sviluppo di β del picco 2 avrà luogo ad una temperatura apprezzabilmente maggiore della precedente (11°C più elevata).

6.2.2.2 Aggiunta di 1 % Fe

Dall'osservazione del raffreddamento e della derivata di questo gruppo, con una prima osservazione le curve si presentano molto simili alla precedente ad eccezione delle temperature T1 e T2 più ravvicinate, ma sarebbe un errore fermarsi a questa osservazione. Tramite l'analisi incrociata del digramma di fase con la derivata prima, si deduce che proprio a questo punto avviene l'inversione delle formazioni primarie, ferro β per l'alluminio. Dalla rilevazione delle temperature si comprende che la composizione è molto prossima alla trasformazione monovariante, infatti le temperature di picco sono molto vicine formando un picco composto praticamente da un unico corpo.

Le lamelle β , in seguito all'anticipazione della formazione, divengono primarie e assumono un aspetto con confini meglio delineati, come pure la lunghezza che appare incrementata. Sebbene rispetto ai campioni con 0,5 Fe aggiuntivo sia invertito l'ordine di formazione, la microstruttura sarà comunque simile poiché trattasi in entrambi i casi di composizioni di confine.

6.2.2.3 Aggiunta di 1,5 % Fe

In questo momento la quantità di ferro inizia a modificare consistentemente le caratteristiche della lega. Le formazioni lamellari del ferro β a questo livello riescono a formarsi notevolmente tempo prima delle altre fasi, come si evince dalla palese distanza che invece ora si instaura fra le reazioni 1 e 2. Per rendersi conto della maggior quantità di tempo a disposizione della crescita β , si osservi che la distanza fra i due picchi interessati passa da $\approx 10s$ nelle serie precedenti a ben $25s$, tempo sufficiente a costituire particelle di lunghezze varie attorno ai $300\mu m$. La morfologia palese delle lamelle decisamente sviluppate, con zone casuali a più alta concentrazione, con l'effetto di deteriorare rapidamente tutte le proprietà tecnologiche e meccaniche.

Curiosamente durante l'esplorazione della microstruttura sono state riscontrate delle formazioni α croce, tuttavia la quantità è rimasta praticamente ininfluenza.

6.1.2.4 Aggiunta di 2 % Fe

Le circostanze sono controllate dai medesimi fenomeni appena visti, con l'effetto negativo del ferro che prende progressivamente il sopravvento sia della microstruttura che delle proprietà. La presenza di ferro è tale da distanziare ulteriormente le trasformazioni 1 e 2 e incrementare ancora di più il carattere esotermico, espresso da una rapida risalita di temperatura. Questa famiglia manifesta lamelle ferrose decisamente estese, mediamente superiori ai $500\mu m$ ma che raggiungono anche l'ordine dei millimetri. La loro estensione si sviluppa con un parallelismo molto preciso fra ogni formazione, poiché la loro crescita simultanea finisce per determinare delle direzioni preferenziali di crescita.

Un aspetto curioso è la formazione di settori disomogenei: lamellari estesi ed altri a lamelle minori e disorientate. La causa di questa tipologia di formazione, si suppone sia dovuta alla nucleazione anticipata che avviene per via del raffreddamento istantaneo alle pareti del campione, zona ricca di ossido che agisce da nucleante. Presumibilmente la lamelle di β nucleano primariamente in un punto della superficie dal quale si sviluppano diverse lamelle in diverse direzioni, tuttavia potranno proseguire rapidamente solamente quelle che non incontreranno altre lamelle nel tragitto, per questo appaiono tutte parallele. Una volta che il gruppo di lamelle ha percorso anche qualche millimetro, verosimilmente la presenza di ferro in capo al gruppo inizierà a diminuire fino a terminarne lo sviluppo in favore di altre particelle più piccole.

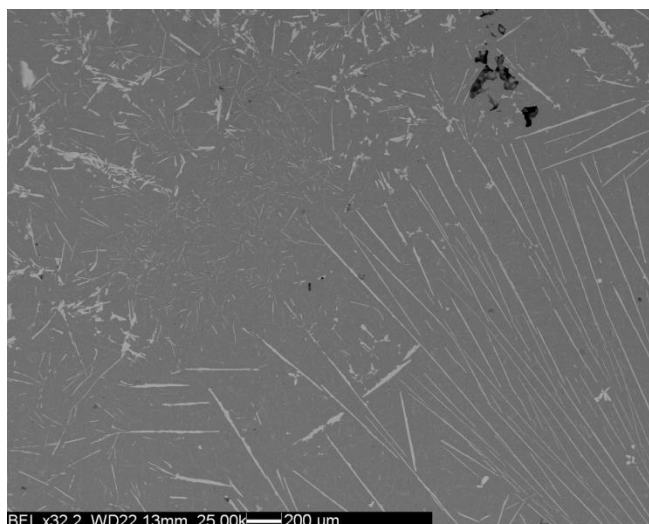


Figura 6.20 cambio di morfologia ne, campione 6144, 2% Fe

6.3 Lega Al-Si 12

L'ultima serie di campioni contiene una percentuale superiore al 12% di silicio, che colloca questa lega nella zona eutettica del diagramma. Sono ancora presenti piccole concentrazioni di Fe e Mn, mentre è ora priva di traccia di Mg.

6.3.1 Lega Base

Le leghe AlSi 12 contengono come solo alligante principale il Si, la sua microstruttura risulta appunto formata prevalentemente da alluminio e silicio eutettici. Per via dell'alta concentrazione di silicio si iniziano a riscontrare consistenti formazioni di silicio primario, distinguibili per strutture faccettate tipiche del cristallo. Le particelle primarie di Si creano poliedri abbastanza irregolari ma con angoli ben tracciati, diversamente le formazioni eutettiche creano delle lamelle rette di lunghezza variabile attorno a 50 μ m. È molto interessante notare che le formazioni lamellari di silicio siano decisamente simili a quelle viste finora di β lamellare eutettico. Queste lamelle però risultano leggermente frastagliate rispetto le altre, inoltre non sarà possibile ottenere lamelle di silicio più lunghe di queste misure (dimensioni poco deleterie per le proprietà) poiché risultano da una trasformazione eutettica.

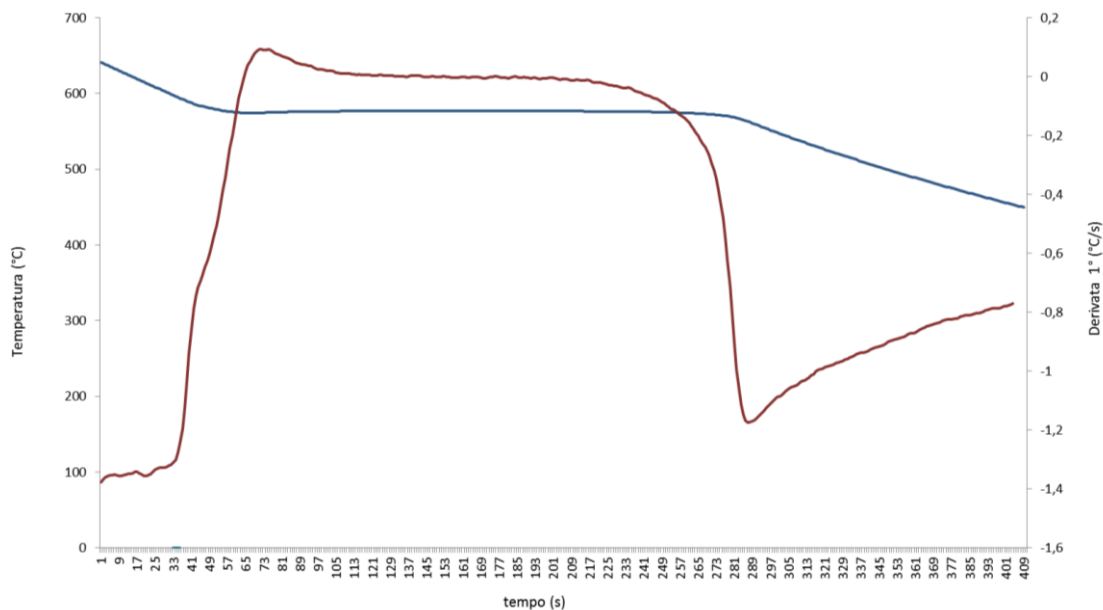
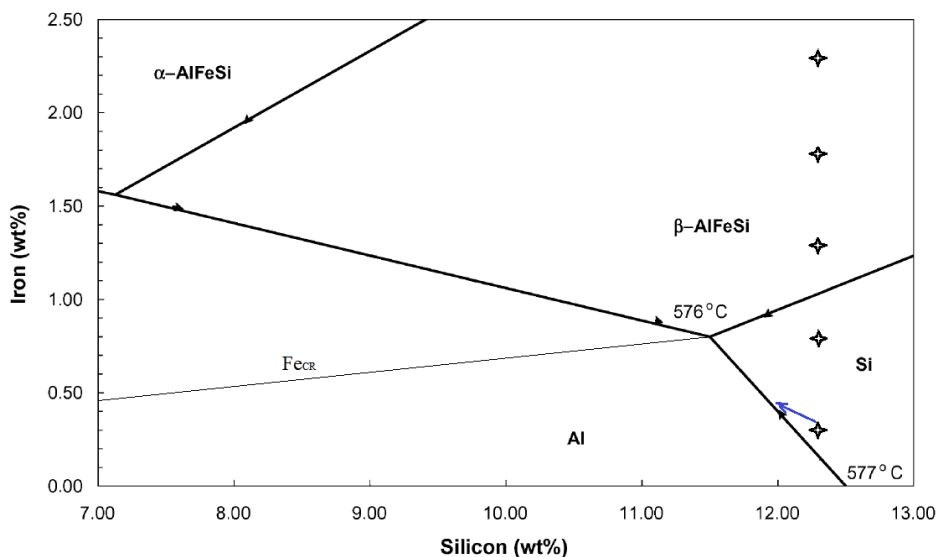


Figura 6.21 campione 6108. Curva di raffreddamento T-t (blu) e derivata (rossa)

L'analisi termica rivela un andamento molto lineare se confrontato alle altre leghe, ed anche la discesa della temperatura è esattamente quella attesa per una composizione eutettica. La derivata del raffreddamento lo conferma, tutte le trasformazioni sono concentrate nel tratto isoterma della curva. Si inquadri ora la situazione attraverso il diagramma di stato.



6.22 diagramma di equilibrio Al-Fe-Si. La linea blu rappresenta la composizione del liquido durante la solidificazione della base

Il picco predominante è evidentemente quello eutettico che caratterizza l'andamento della derivata. Per correttezza di studio però si deve cercare corrispondenza nel diagramma, in cui

si riscontra che la prima fase in equilibrio è il silicio. La formazione primaria di Si viene confermata con l'osservazione al microscopio di corpi poliedrici. Ad analizzare più approfonditamente la derivata, si osserva una leggera “spalla” che indica una possibile trasformazione precedente a quella eutettica, pienamente correlabile alla cristallizzazione del Si, alla temperatura di $\approx 580^{\circ}\text{C}$. In seguito la solidificazione raggiunge rapidamente l'eutettico che decorre per un esteso periodo (575°C) formando la matrice di alluminio contenente le lamelle di silicio e alcune rare composizioni di ferro. Il manganese presente costituisce dei precipitati davvero piccoli e dispersi di $\alpha\text{-Fe}$ a struttura cinese, così finemente diffusi da non essere misurabili al microscopio ottico.

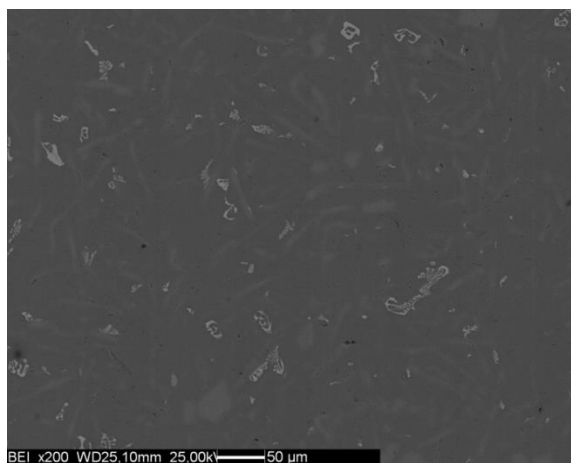


Figura 6.23 particelle piccole e diffuse $\alpha\text{-Fe}$

L'assenza del magnesio si conferma poiché non è presente alcuna variazione di velocità nella parte finale della solidificazione.

6.3.2 Aggiunta di Ferro

Come in precedenza si selezionano le curve più rappresentative per ogni contenuto aggiuntivo di ferro.

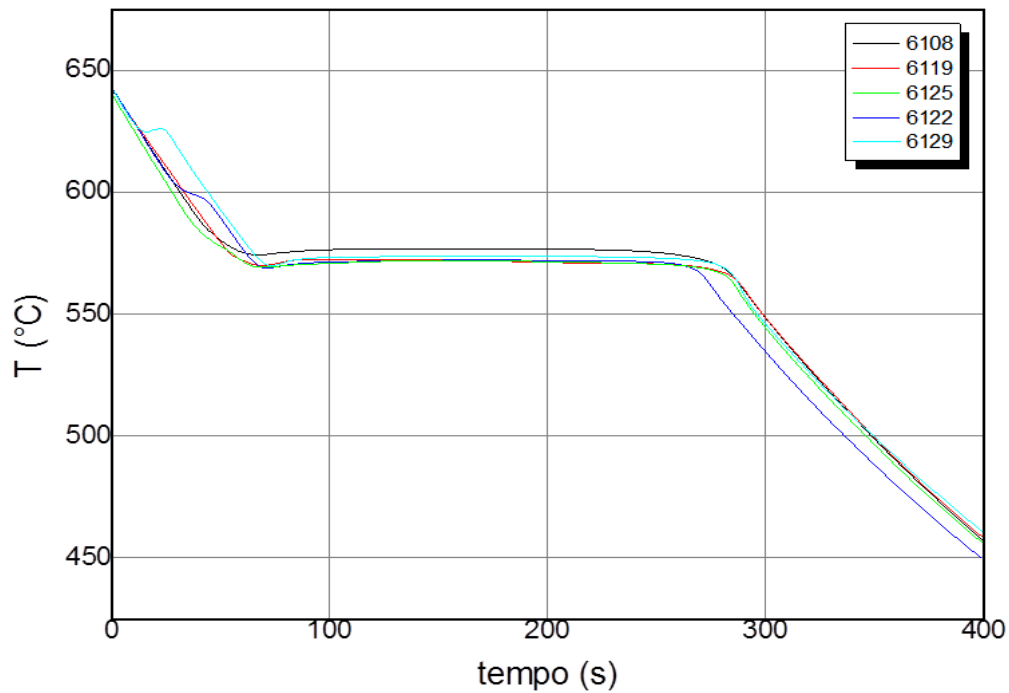


Figura 6.24 curve di raffreddamento a +0; +0,5; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si12

L'aspetto di queste curve è probabilmente il più chiaro e pulito di tutta la campagna sperimentale. La temperatura di plateau è ben lineare e costante fra le diverse composizioni, la successiva solidificazione è netta e priva di interferenze. Se in questi stadi appena nominati le curve sono praticamente sovrapponibili, non si può dire valga lo stesso anche per la discesa iniziale.

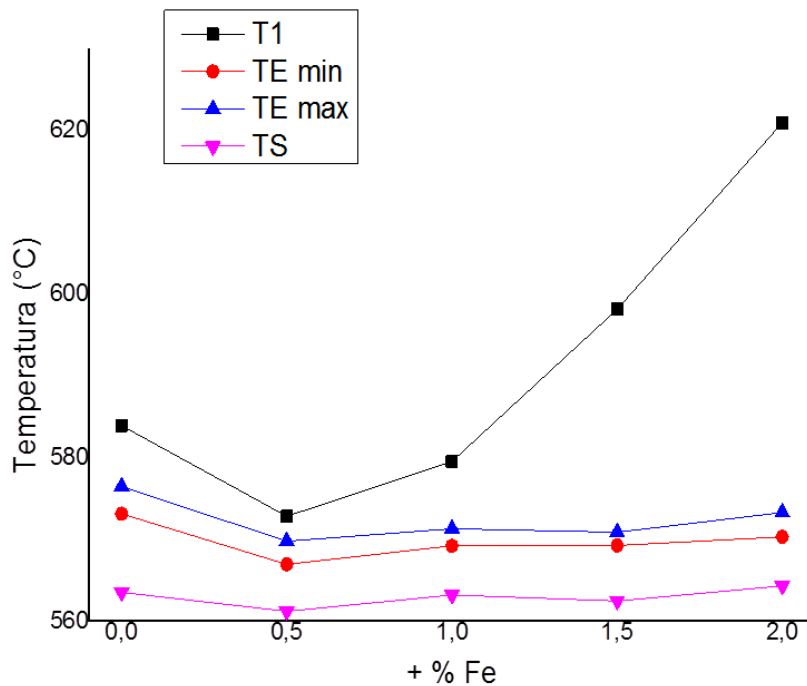


Figura 6.25 andamento delle temperature medie all'aumentare della percentuale di Fe

Il passaggio dalla lega base a quelle con aggiunta di ferro provoca un abbassamento di temperatura T1 e T eutettica, imposto dallo spostamento di equilibrio. Tuttavia una simile discesa rimane in parte non giustificabile. Si faccia attenzione a ciò che rappresenta la T1, che durante il drogaggio attraversa un confine di stato ed assume una corrispondenza differente. L'inversione che si verifica per la T1 è verosimilmente compatibile con l'attraversamento di un confine di cambio fase che in seguito sarà analizzato.

L'osservazione della derivata offre un'evidenza della modificazione della trasformazione 1. Per le prime due curve assume carattere di spalla congiunta al picco eutettico, nelle successive prende un netto distacco dall'eutettico aumentandone la distanza e l'intensità. La dimensione del picco nella curva 6129 raffrontato con l'analogo della 6125 esplica chiaramente quanto detto.

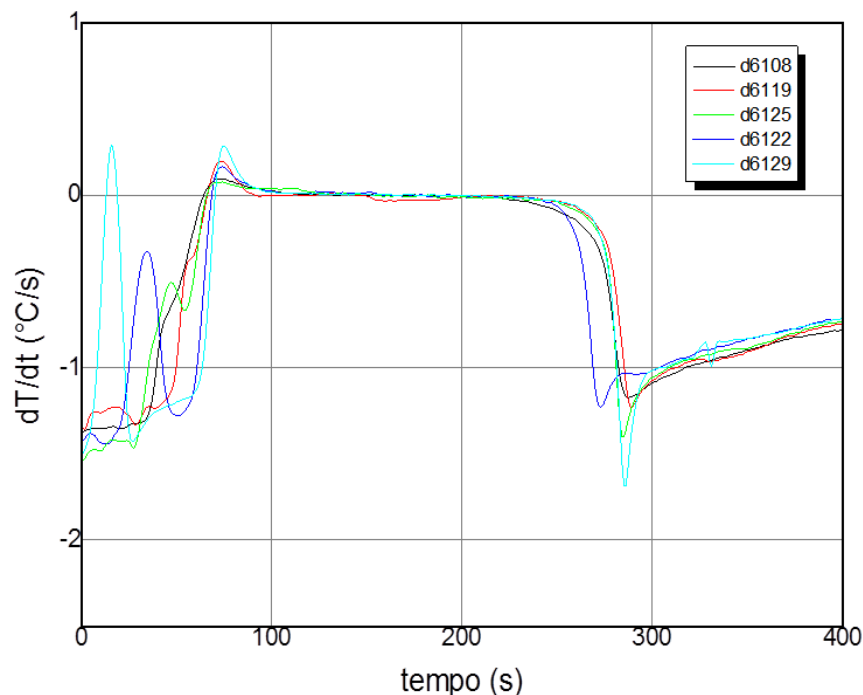


Figura 6.26 derivate di raffreddamento a +0; +0,5; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si12

6.3.2.1 Aggiunta di 0,5 % Fe

Contestualmente a un leggero aumento di ferro si verifica invece un aumento della stabilità della fase primaria di silicio, ottenendo un leggero incremento del numero di poliedri silicei dispersi nella matrice. Questo andamento è motivato dallo spostamento della reazione monovariante, che si muove nel diagramma in direzione dell'alluminio. A questo punto si può definire che per i campioni base e +0,5% la trasformazione 1, individuata come primaria, manifesta lo sviluppo dei poliedri di silicio. La stessa derivata conferma in questo caso la maggior formazione di silicio, incrementando la spalla laterale. Da notare anche che la temperatura di trasformazione subisce un significativo abbassamento, frutto anch'esso dello spostamento dell'eutettico ma in parte probabilmente causato da un difetto di misurazione.

Le fasi ferrose iniziano giustamente seppur in lieve misura, ad incrementare. Si ottiene lo sviluppo di lamelle β eutettiche dalla misura media di $50\mu\text{m}$, le formazioni di α rimangono invece ancora quasi impercipienti.

6.3.2.2 Aggiunta di 1 % Fe

La situazione ora è abbastanza mutata dal momento in cui abbiamo superato il confine che determina la stabilità primaria degli intermetallici ferrosi. Il passaggio è subito segnalato dalla maggiore formazione di ferro β , le lamelle incrementano le loro dimensioni e diffondono

quasi capillarmente. Ciò significa che se è presente una trasformazione primaria visibile nella curva di raffreddamento, questa è da attribuire all'intermetallico. In effetti si riscontra una trasformazione, ed è doveroso constatare che il carattere di picco della curva 6125 diviene decisamente marcato e indipendente rispetto a prima, che è un aspetto caratteristico della fase β . Anche la temperatura si discosta maggiormente da quella di eutettico a conferma di quanto detto. Comunque le formazioni primarie di Si data la vicinanza con il confine rimangono ancora presenti, seppur quantitativamente abbattute. Le fasi di α -Fe divengono abbastanza rilevabili grazie la sporadica presenza di formazioni poliedriche.

6.3.2.3 Aggiunta di 1,5 % Fe

La crescita del ferro ora, ha inoltrato l'equilibrio profondamente all'interno del campo intermetallico, lo prova la fiorente quantità in lega. Addentrarsi nel campo β implica una rapida crescita della temperatura di formazione primaria, effetto verificato dalla forma del picco, ancora più sviluppata e distanziata dall'eutettico. La fase β quantitativamente rimane circa costante mentre la lunghezza delle lamelle cresce parecchio approfittando del maggior tempo a disposizione per cristallizzare. Colpisce molto la generazione copiosa di fase α ricca di manganese, che analogamente per quanto accaduto nel Al-Si 7 trova la massima proliferazione proprio in corrispondenza di questo contenuto di ferro. Il manganese difatti ha dimostrato di dare il suo massimo effetto proprio nella regione di confine inferiore nella fase β . Si ripresenta anche qui qualche fase della morfologia simile a croci in cui appare evidente qualche traccia di Cr. Queste fasi si sviluppano tutte primariamente in prossimità del picco 1, anche se si ritiene plausibile che i poliedri per ordine di formazione inizino prima.

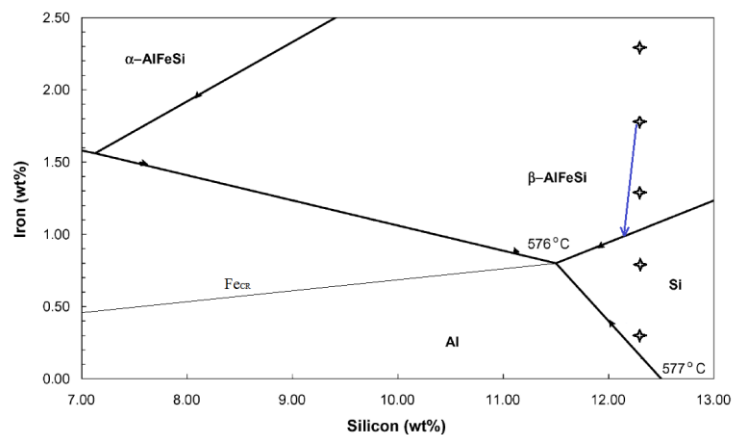
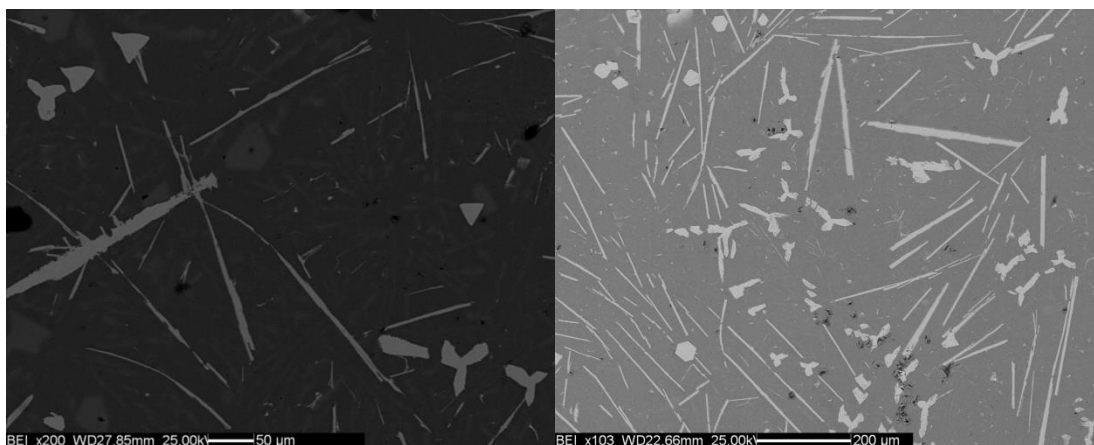


Figura 6.27 diagramma di equilibrio Al-Fe-Si. La linea blu rappresenta la composizione del liquido durante la solidificazione della lega AlSi 12 +1,5% Fe



6.28 micrografia a SEM. Evidenza di croci e lamelle molto irregolari

6.3.2.4 Aggiunta di 2 % Fe

Le condizioni appena viste si amplificano ancora di più, picco 1 più ampio e staccato, temperatura più alta. Tuttavia ora la fase predominante diviene la β lamellare. La loro lunghezza inizia a spingersi ben oltre i $200\mu\text{m}$ ed aumentano larghezza e numerosità.

I blocchi poliedrici si può dire rimangono presenti quasi come prima, ciò che segna la vera differenza è la diminuzione delle morfologie a croce e simili. Il ferro presente in questi campioni sovrasta nettamente qualsiasi altro alligante secondario (che non sia silicio), perciò l'effetto compattante del Mn viene in larga misura vanificato, per lasciare spazio al prepotente sviluppo di lunghe lamelle β . Anche i poliedri di silicio a questo punto sono quasi spariti.

6.4 Resoconto

Per fare delle considerazioni di carattere generale è necessario quantificare le fasi di cui si sta parlando. Per fare un'analisi quantitativa dal punto di vista morfologico, si è dovuto ricorrere allo procedura dell'analisi di immagine per ogni campione. Lo studio risulta particolarmente complicato dalla molteplicità di fasi formatesi e per la leggerissima se non nulla differenza cromatica degli intermetallici. Per questo motivo l'analisi si è svolta con la cattura di molteplici immagini per ogni campione, successivamente mediante l'impiego di software grafici si è proceduto con la discriminazione e la selezione delle diverse fasi ferrose. I dati medi raccolti hanno permesso di fornire degli interessanti trend di dipendenza.

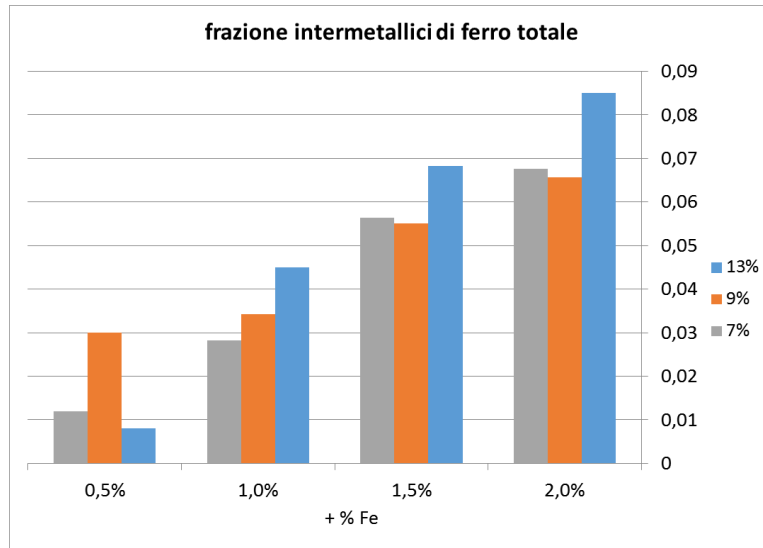


Figura 6.29 Andamento della quantità totale di intermetallici di ferro

In prima istanza si raggruppano tutte le tipologie di intermetallici, senza distinguere per la morfologia. Come immaginabile, si riscontra che l'aumento degli intermetallici presenti cresce progressivamente con l'aggiunta di ferro. L'andamento della crescita è abbastanza lineare in tutti e tre i casi poiché i valori stechiometrici delle fasi ferrose principali sono simili. La crescita in tutte e tre le leghe appare molto simile e per tutti i casi i valori ottenuti sono paragonabili.

Lo studio però, si è focalizzato molto sulla distinzione delle due tipologie di intermetallici del ferro: lamellari e poliedrici. Quantificare distintamente le due tipologie è molto interessante, per fornire delle informazioni utili a chi in seguito dovrà effettuare delle scelte morfologiche.

Sono state indagate fino a questo punto tutte le trasformazioni di fase, con i relativi andamenti di solidificazione ed ora si cercherà di costruire un nesso logico che descriva l'evoluzione di quanto visto con la quantità di fase effettivamente riscontrata.

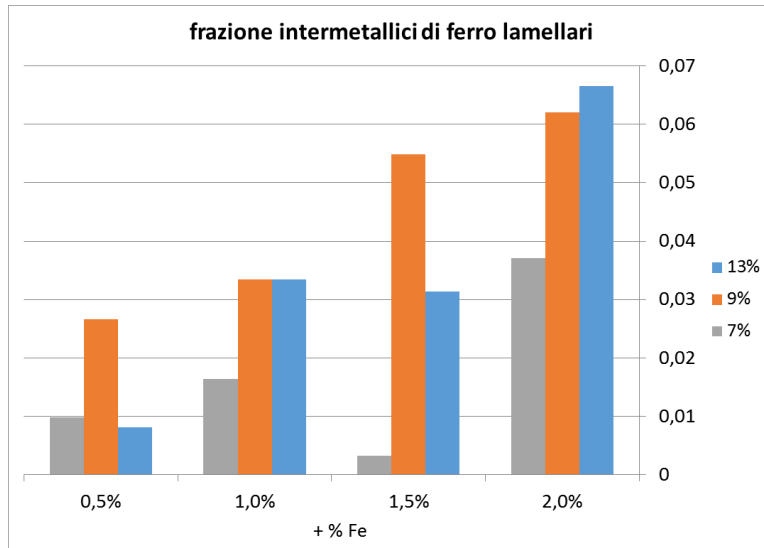


Figura 6.30 Andamento della quantità di intermetallici di ferro lamellari

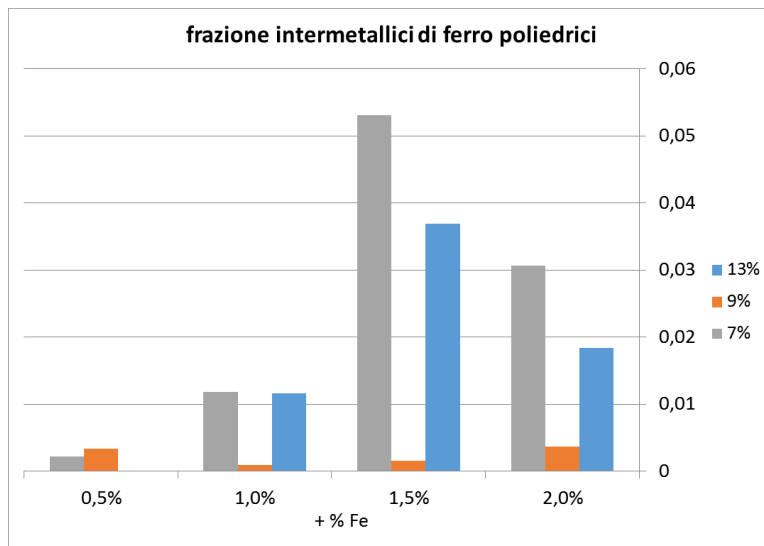


Figura 6.31 Andamento della quantità di intermetallici di ferro poliedrici

6.4.1 AISi 7

La frazione lamellare nella lega al 7% di silicio stupisce subito per il suo andamento altalenante, infatti mostra un aumento che sembrerebbe crescere costantemente, se non fosse per la repentina caduta che si avverte nella famiglia + 1,5%. Come a contrastare questa caduta, la frazione poliedrica manifesta un'enorme sviluppo proprio nella stessa famiglia, per poi tornare a scendere. Succede che le lamelle β tendono ad aumentare con il ferro fino a quando in corrispondenza del $\approx 1,8\%$ Fe si arriva nella zona di maggior formazione della fase

α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$. Proprio qui si manifesta copiosamente l'intermetallico α croce, responsabile della grande riduzione di β , grazie alla sua forma smussata classificabile come poliedrico. A valori ancora più alti di ferro le croci vanno sparendo, torna la formazione di β ed una nuova predominanza di α cinese.

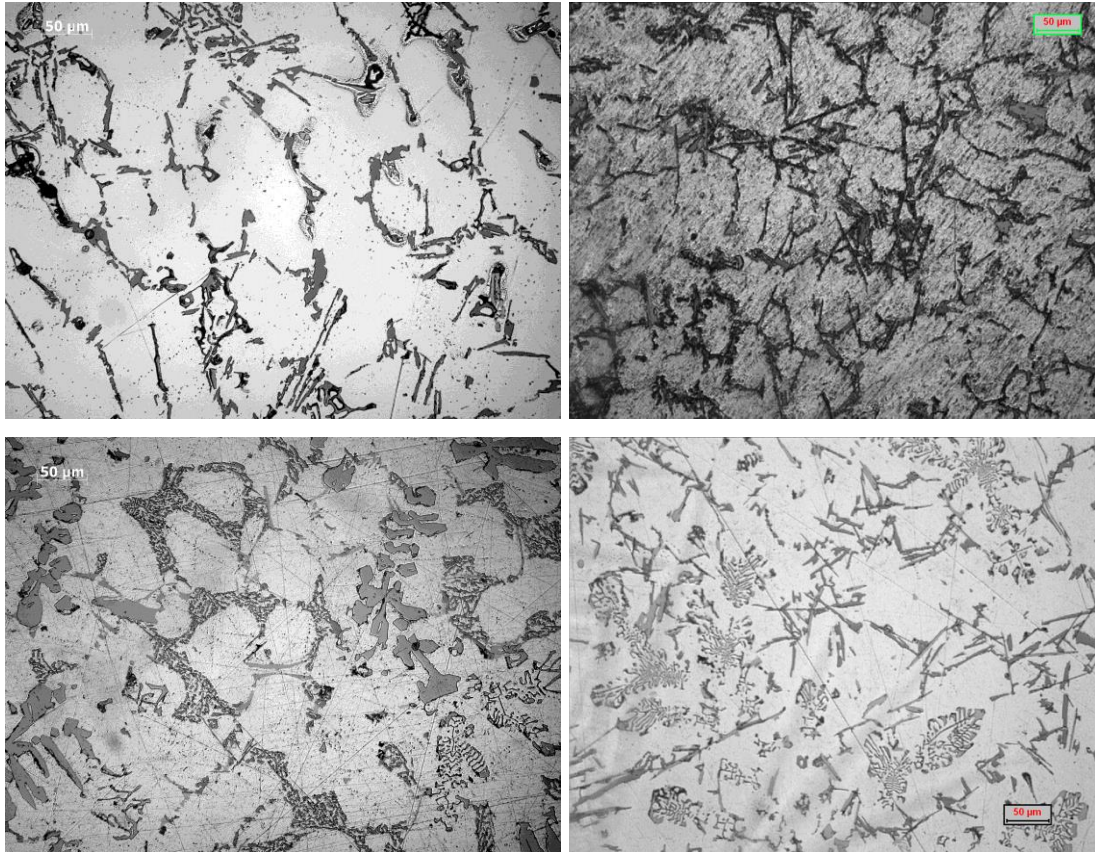


Figura 6.32 microstrutture in ordine: +0; +1; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si7

6.4.2 AlSi10

Pur rimanendo nella zona ipoeutettica del diagramma si riscontra una notevole differenza in quanto a morfologia delle fasi. La presenza di intermetallici poliedrici rimane sempre bassissima e quasi costante, infatti durante tutti gli esperimenti di modificazione non si è mai rilevato un vero sviluppo. Si ritiene che per questo contenuto di silicio così prossimo all'eutettico, gli effetti della lontananza dal campo di esistenza della fase α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ e il restringimento della zona di stabilità di $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ non permettano una crescita rilevante di particelle poliedriche. A mantenere il valore di frazione poliedrica costante, aiutano anche le formazioni di intermetallico π - $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, che rimangono presenti ed invariate. L'effetto

tipico del Mn appare poco presente e parte del manganese si discioglie anche nelle lamelle, ad eccezione delle rare formazioni a croce viste per il campione a + 1,5%Fe.

Per le lamelle invece si osserva uno sviluppo progressivo, guidato dalla formazione sempre più importante ed anticipata di β . Le lamelle raggiungono l'ordine dei millimetri distinguendosi abbondantemente da quelle delle altre leghe.

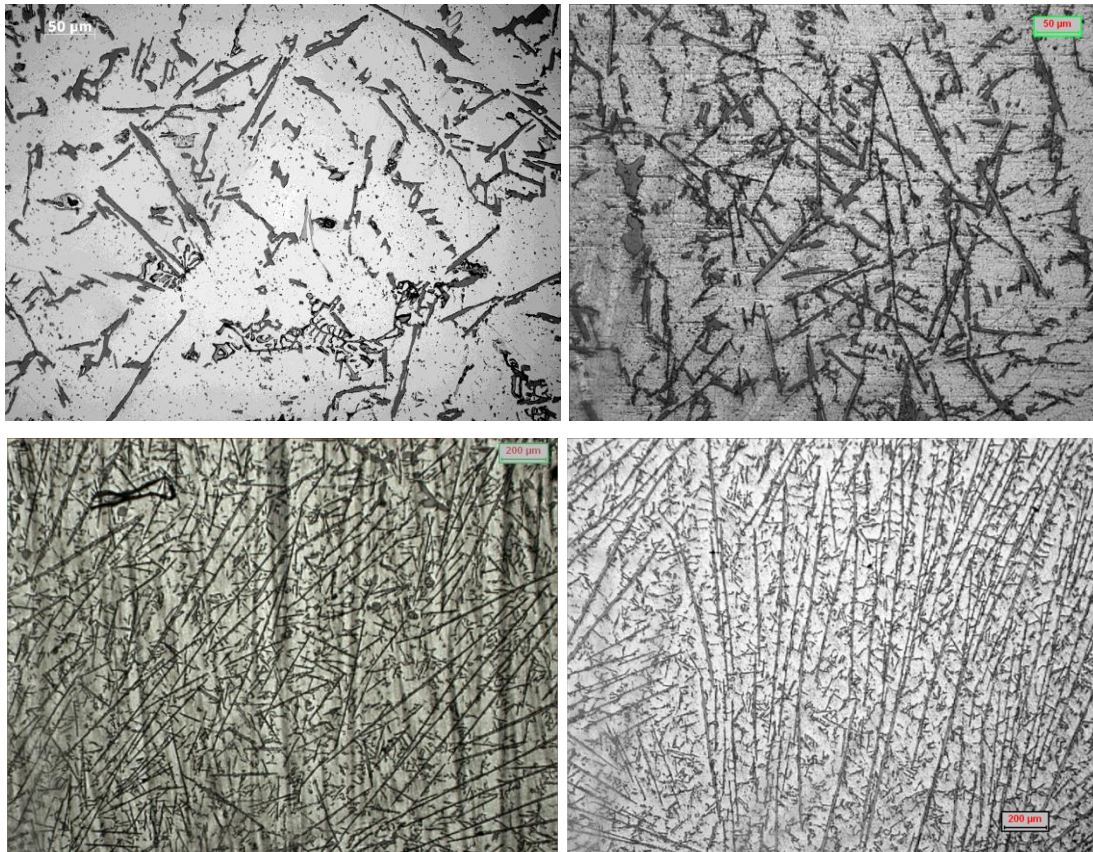


Figura 6.33 microstrutture in ordine: +0; +0,5; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si10

6.4.3 AlSi12

Questa lega rispetto alle altre produce una formazione totale di intermetallici leggermente maggiore. La frazione lamellare segue seppur in maniera meno accentuata l'andamento altalenante visto nella prima lega, così anche la frazione poliedrica raggiunge il suo massimo sviluppo proprio in corrispondenza del campione + 1,5%. Sebbene gli andamenti siano in buona parte simili, in questo caso le formazioni lamellari sono sicuramente più sviluppate.

Curiosamente questa lega che è di composizione eutettica presenta una gran varietà di particelle primarie. A bassi contenuti di ferro le formazioni primarie di silicio predominano, lasciando poi progressivamente spazio ai poliedri di α -Fe e le lamelle di β -Fe.

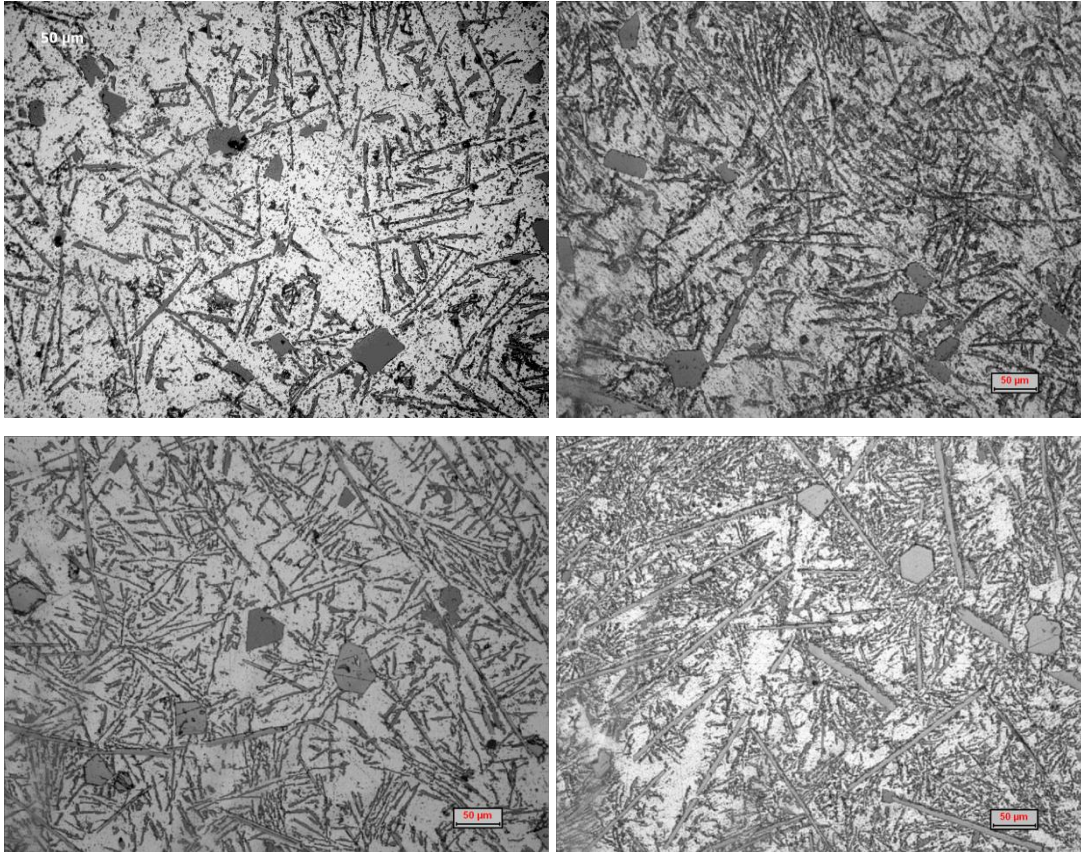


Figura 6.34 microstrutture in ordine: +0; +0,5; +1,5; +2 % di Fe nella lega Al-Si12

Conclusioni

Durante il lavoro di tesi sono state studiate una grande quantità di curve di solidificazione di tre diverse leghe di alluminio da fonderia, dalle quali è apparso lampante che la variazione di ferro provoca delle modificazioni delle stesse. L'attività di analisi termica ha permesso di raccogliere preziose informazioni sulle temperature di reazione e le quantità di calore rilasciato. Incrociando questi dati con molteplici digrammi di stato ed i riscontri delle micrografie, si è riuscito a risalire a diverse interessanti relazioni.

Le fasi che sono risultate più abbondanti sono state la β -Fe e la α -Fe, che oltre all'elevata presenza, hanno presentato variazioni microstrutturali davvero ampie. La prima fase ha sempre dimostrato di avere un aspetto lamellare, tuttavia le dimensioni hanno potuto variare dalla decina di micron a qualche millimetro. La fase α invece si è formata sotto forma di diverse tipologie morfologiche, passando dalle particelle poliedriche fino a formare braccia irregolari simili a scritte cinesi.

È parso evidente che variando la quantità di silicio all'interno della lega la sensibilità di quest'ultima al ferro è a sua volta cambiata. La quantità di intermetallici totale aumenta poco significativamente con l'aggiunta di Si mentre varia molto sensibilmente la tipologia e la morfologia. La differenza più importante si riscontra nella lega AlSi10, nella quale la formazione di α -Fe rimane molto bassa per qualsiasi contenuto di ferro, le lamelle β invece ricevono un forte impulso dalla presenza di ferro e raggiungono lunghezze ragguardevoli. Rispetto alle altre leghe sembra essere ridotto fino quasi a svanire, il campo di fase che grazie al manganese promuove la crescita di α . Per questo motivo si può suggerire che la regione ipoeutettica più prossima al punto eutettico, è da considerarsi la maggiormente soggetta a grandi formazioni lamellari e quindi potenzialmente con le proprietà meccaniche più scarse.

Le cause che più ha modificato le formazioni intermetalliche a bassi contenuti di ferro è da ascrivere al superamento o meno del valore di concentrazione di ferro critico. Superato tale valore le lamelle iniziano a generarsi prima del punto eutettico e quindi con maggiore libertà

di crescita. Nella maggioranza dei casi, ad alti valori di ferro le lamelle divengono primarie con effetti sulla crescita ancora più esasperati.

Il contenuto di manganese ha instaurato con il ferro un'importante relazione, favorendo in modo significativo la formazione di intermetallico α in sostituzione parziale del β . Dove presenti, le formazioni α sono state massime in relazione dei contenuti $\sim 1,8\%$ Fe, poiché proprio in queste circostanze si manifesta la moltiplicazione della fase α a croce. Quest'ultima morfologia ha un aspetto molto particolare, curiosamente dimostra caratteristiche che la accomunano sia con α che con β .

In definitiva la lega AlSi 7 è probabilmente quella che esibisce meno inclusioni o comunque ottiene intermetallici con morfologie meno dannose. In questo caso le lamelle non sono numerose e rimangono con lunghezze parecchio contenute, inoltre l'intermetallico α si genera fondamentalmente in struttura cinese. Questa conclusione potrà essere un'interessante discriminante durante la scelta delle leghe da colata.

Bibliografia

- [1] Aluminum Alloys:Structure and Properties L. F. Mondolfo
- [2] Totten 1 - Handbook_of_Aluminum_Physical_Metallurgy and Processes volume 1
- [3] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/ziodino/HTML/3.htm> 15/09/15
- [4] [http://www.ing.unitn.it/~colombo/GENERALITA'_SULLE_MACCHINE_UTENSILI E LAVORAZIONI/CONSIDERAZIONI_SULL.htm#inizio-](http://www.ing.unitn.it/~colombo/GENERALITA'_SULLE_MACCHINE_UTENSILI_E_LAVORAZIONI/CONSIDERAZIONI_SULL.htm#inizio-) 20/08/2015
- [5] http://www.dmfc.unict.it/siracusa/web1/materiale_didattico/13.pdf 20/09/15
- [6] Dahle, A. K., et al. "Effect of grain refinement on the fluidity of two commercial Al-Si foundry alloys." *Metallurgical and Materials Transactions A* 27.8 (1996): 2305-2313
- [7] Philips - annotated equilibrium diagram of some alluminum alloy
- [8] Zaharov, A.M., Gul'din, I.T., Arnol'd, A.A. and Matsenko, Yu.A. *Izv. AN SSSR, Metally*, 1989, No. 4, pp. 214–218
- [9] Zolotarevskii, V.S., Belov, N.A. and Kurdyumova, T.A. Optimizatsiya struktury vtorichnyh siluminov s tsel'yu povysheniya ih plastichnosti i vyazkosti razrusheniya. *Izv. VUZOV., Tsvetnaya metallurgiya*, 1989, No. 1, pp. 76–88
- [10] W. Kurz and DJ Fischer, *Fundamentals of Solidification*, 3rd Edition, TransTech Publishers, 1989
- [11] *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third Edition - David A. Porter
- [12] *Handbook of Aluminum Volume 1 Physical Metallurgy and Processes* edited by George E. Totten G. E. Totten & Associates, Inc. Seattle, Washington, U.S.A
- [13] As-cast morphology of iron-intermetallics in Al–Si foundry alloys Cameron M. Dinnis
- [14] Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys John A. Taylor
- [15] Thermal analysis during solidification of cast Al–Si alloys con 0.4% Mn A.A. Canales
- [16] Metodi di neutralizzazione del Fe in leghe Al-Si da fonderia – G. Timelli, E. Fiorese
- [17] G. Principi, *Caratterizzazione dei Materiali*, dispense del corso
- [18] F. Borile e C. Donolato, “Il microscopio elettronico a scansione e le sue applicazioni in metallurgia”, *La metallurgia italiana*, n.7, pp.425-434, 1973

[19] Influence of Copper and Iron on Solidification Characteristics of 356 and 380-Type Aluminum Alloys

[20] As-cast morphology of iron-itermetallics in Al-Si foundry alloys . Cameron M. Dinnis, John Taylor

[21] The influence of Cr content on the microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3(Fe) die-casting alloys. Gilio Timelli