

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE “TOSO MONTANARI”

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

**Studio e sviluppo di tecniche
per la produzione di nanocompositi
a matrice di alluminio**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da

Matteo Negroni

Relatore

Ing. Alessandro Morri

Correlatori

Prof. Ing. Lorella Ceschini

Ing. Fabio Rotundo

Prof. Giuliano Sambogna

Dott. Stefania Toschi

III sessione

Anno Accademico 2011/2012

Indice

Riassunto	1
Abstract	3
Elenco acronimi	5
Capitolo 1 - Compositi a matrice metallica	7
1.1 I materiali compositi	7
1.2 Classificazione dei materiali compositi	8
1.2.1 Compositi rinforzati con particelle	10
1.2.2 Compositi rinforzati con fibre	11
1.3 Compositi a matrice metallica (MMC)	12
1.3.1 Le matrici	14
1.3.2 I rinforzi	16
1.4 Interfaccia matrice-rinforzo	21
1.5 Frattura nei MMC	24
1.6 Prospettive sui MMC	27
1.7 Tecnologie di produzione	29
1.7.1 Ex-situ	29
1.7.1.1 Stato solido	30
1.7.1.2 Stato liquido	32
1.7.2 In-situ	34
1.7.2.1 Solido-liquido	35
1.7.2.2 Liquido-liquido	37
1.7.2.3 Gas-liquido	37
Bibliografia	39
Capitolo 2 - Nanocompositi a matrice metallica	43

2.1	Limiti dei tradizionali MMC con rinforzo particellare	43
2.2	Nanocompositi a matrice metallica	44
2.3	Confronto micro-nano	45
2.4	Criticità nella preparazione dei nanocompositi	51
2.4.1	Agglomerazione	52
2.4.2	Aggregazione nanopolveri	53
2.4.3	Porosità	54
2.5	Dispersione uniforme del rinforzo	56
	Bibliografia	58
Capitolo 3 - Tecniche di produzione dei MMNC		61
3.1	Gas bubbling (in-situ)	61
3.1.1	Casi studio	63
3.2	Stir casting (ex-situ)	71
3.2.1	Casi studio	72
	Bibliografia	81
Capitolo 4 – Parte sperimentale		83
4.1	Introduzione e scopo	83
4.2	Leghe alluminio-silicio	84
4.3	Impianto per la produzione di MMNC con <i>gas bubbling</i>	88
4.4	Impianto per la produzione di MMNC con <i>stir casting</i>	92
4.5	Preparazione provini per analisi	93
4.6	Analisi microscopiche	96
4.6.1	Microscopia ottica	96
4.6.2	Microscopia elettronica a scansione	100
4.6.2.1	Prove in-situ	100
4.6.2.2	Prove ex-situ	103
4.7	Prove di microdurezza	104
4.8	Discussione dei risultati	105

Bibliografia	114
Capitolo 5 - Conclusioni	117
Appendice	121
A-1 Microscopia ottica	121
A-2 Microscopia elettronica a scansione	122
A-3 Durezza	125
Bibliografia	127
Ringraziamenti	129

Riassunto

Le leghe di alluminio da fonderia rivestono un ruolo fondamentale in campo industriale, trovando impiego nella produzione di componenti per numerosi settori produttivi. Tali leghe possono essere utilizzate come matrici per lo sviluppo di compositi a matrice metallica, i **Metal Matrix Composites (MMC)**, le cui fasi di rinforzo possono avere diversa composizione, forma e dimensione. Di particolare interesse, per le loro proprietà isotrope e la loro resistenza ad alta temperatura, sono i MMC a rinforzo particellare ceramico. Al diminuire della dimensione del rinforzo corrisponde generalmente un incremento delle prestazioni meccaniche dei MMC. Per tale ragione, la ricerca su tali materiali ha portato allo sviluppo dapprima di compositi con rinforzo micrometrico, caratterizzati da bassa duttilità, e più recentemente di nanocompositi (**Metal Matrix Nano Composites, MMNC**). I MMNC possono essere ottenuti attraverso diverse tecniche di produzione, che si distinguono tra tecniche in-situ, in cui il rinforzo viene generato all'interno della matrice attraverso opportune reazioni chimiche, e tecniche ex-situ, in cui i dispersoidi, già formati, vengono inseriti nella matrice. Sebbene l'incremento prestazionale ottenibile da tali materiali sia ampiamente documentato in letteratura, rimangono aperte diverse problematiche connesse a ciascuna tecnica produttiva, quali il controllo dei parametri di processo e l'ottenimento di un'efficace dispersione delle nanoparticelle, che ne limitano l'utilizzo a livello industriale.

In questo lavoro di tesi è stato affrontato lo studio sulla fattibilità e l'implementazione di base di metodologie produttive rivolte allo sviluppo di MMNC a matrice di alluminio e di lega AlSi7Mg (A356). Sono stati presi in considerazione un processo in-situ, il *gas bubbling*, per ottenere una fase di rinforzo d'ossido di alluminio, sfruttando la reazione tra matrice fusa ed un flusso di aria secca industriale insufflata nella stessa, ed un processo ex-situ, lo *stir casting*, impiegando le stesse matrici e nanoparticelle di allumina come rinforzo. I provini ottenuti sono stati sottoposti ad analisi microstrutturali, nonché a prove di microdurezza per valutare eventuali miglioramenti resistenziali.

Abstract

Foundry aluminum alloys play a fundamental role in several industrial fields, as they are employed in the production of several components in a wide range of applications. Moreover, these alloys can be employed as matrix for the development of Metal Matrix Composites (MMC), whose reinforcing phases may have different composition, shape and dimension. Ceramic particle reinforced MMCs are particular interesting due to their isotropic properties and their high temperature resistance. For this kind of composites, usually, decreasing the size of the reinforcing phase leads to the increase of mechanical properties. For this reason, in the last 30 years, the research has developed micro-reinforced composites at first, characterized by low ductility, and more recently nano-reinforced ones (the so called metal matrix nanocomposite, MMNCs). The nanocomposites can be obtained through several production routes: they can be divided in in-situ techniques, where the reinforcing phase is generated during the composite production through appropriate chemical reactions, and ex situ techniques, where ceramic dispersoids are added to the matrix once already formed. The enhancement in mechanical properties of MMNCs is proved by several studies; nevertheless, it is necessary to address some issues related to each processing route, as the control of process parameters and the effort to obtain an effective dispersion of the nanoparticles in the matrix, which sometimes actually restrict the use of these materials at industrial level.

In this work of thesis, a feasibility study and implementation of production processes for Aluminum and AlSi7Mg based-MMNCs was conducted. The attention was focused on the in-situ process of *gas bubbling*, with the aim to obtain an aluminum oxide reinforcing phase, generated by the chemical reaction between the molten matrix and industrial dry air injected in the melt. Moreover, for what concerns the ex-situ techniques, *stir casting* process was studied and applied to introduce alumina nanoparticles in the same matrix alloys. The obtained samples were characterized through optical and electronic microscopy, then by micro-hardness tests, in order to evaluate possible improvements in mechanical properties of the materials.

Elenco acronimi

- **AMC**, Aluminum Matrix Composite
- **CMC**, Ceramic Matrix Composite
- **CRT**, Cathode Ray Tube
- **DRA**, Dispersed Reinforced Aluminum
- **EDD**, Enhanced Dislocation Density
- **EDS**, Energy Dispersion Spectroscopy
- **HIP**, Hot Isostatic Pressure
- **MMC**, Metal Matrix Composite
- **MMNC**, Metal Matrix Nanocomposite
- **OM**, Optical Microscope
- **PMC**, Polymeric Matrix Composite
- **SDAS**, Secondary Dendrite Arm Spacing
- **SEM**, Scanning Electron Microscope

Capitolo 1

—

Compositi a matrice metallica

1.1 I materiali compositi

Molte tecnologie moderne richiedono l'impiego di materiali in grado di offrire un insieme di proprietà quali la rigidità, la tenacità e la resistenza meccanica a temperatura ambiente ed alle alte temperature che difficilmente sono presenti contemporaneamente nei materiali tradizionali, quali le leghe metalliche convenzionali, i ceramici e i polimeri. La possibilità di combinare proprietà diverse in unico materiale ha portato a sviluppare i **materiali compositi**.

Un composito è un materiale multifasico progettato per possedere un conveniente equilibrio delle fasi costituenti in modo da esaltare determinate proprietà che sono richieste al materiale stesso nella futura applicazione. Non esistono solo materiali compositi creati artificialmente: anche in natura ne troviamo numerosi esempi come il legno (formato da fibre di cellulosa, resistenti e flessibili, immerse in un mezzo più rigido, la lignina) e le ossa (una combinazione di fibre di collagene, una proteina resistente ma tenera, e d'idrossiapatite, un minerale a base di fosfato di calcio duro e fragile).

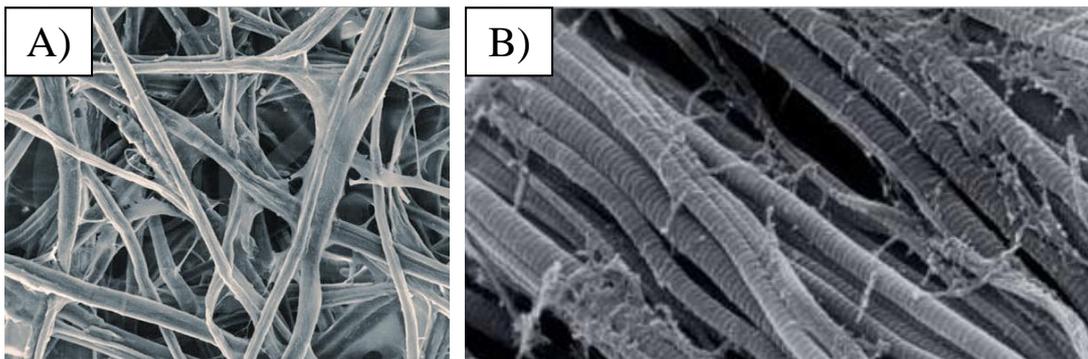


Figura 1.1 – Fibre di cellulosa (A) e di collagene (B).

In base al **principio delle azioni combinate**, l'ottimizzazione di una proprietà è ottenuta mediante l'unione di due o più materiali differenti a costo, a volte, di peggiorarne altre. Le fasi costituenti devono essere chimicamente diverse e separate da un'interfaccia ben distinta. In genere, i materiali compositi sono formati da due fasi soltanto: una detta **matrice**, che è il componente principale e continuo che contiene l'altra fase, denominata **fase dispersa**, che conferisce il rinforzo alla matrice. Le proprietà finali di un composito dipendono strettamente dalle proprietà delle fasi costituenti, dalle loro quantità relative e dalla geometria, dalla distribuzione ed orientazione della fase dispersa e dalle proprietà dell'interfaccia che si sviluppa tra di esse [1].

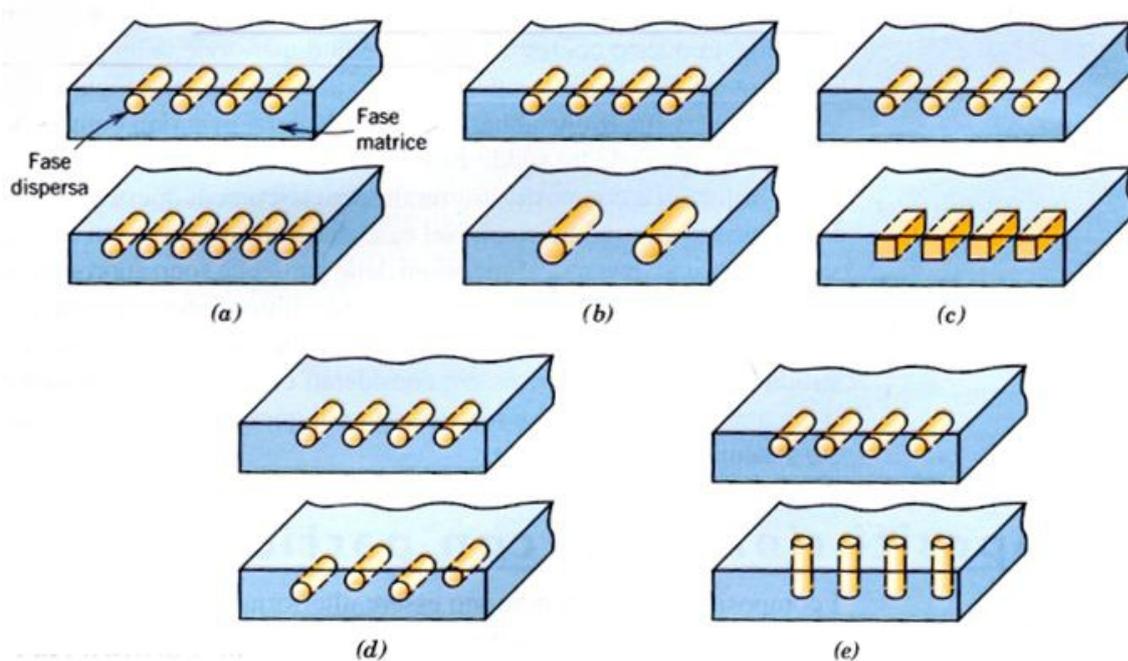


Figura 1.2 – Rappresentazione schematica di diverse caratteristiche geometriche e spaziali del rinforzo: (a) concentrazione, (b) dimensione, (c) forma, (d) distribuzione, (e) orientazione. [1]

1.2 Classificazione dei materiali compositi

I materiali compositi sono classificati in base alla natura chimica della matrice [1],[2]:

- Compositi a matrice **polimerica (PMC)**
- Compositi a matrice **metallica (MMC)**
- Compositi a matrice **ceramica (CMC)**

e in base alla tipologia di rinforzo [1]:

- **Discontinuo o Particelle**
- **Fibre**

Per ognuna di queste classi esistono ulteriori suddivisioni che dipendono dalle caratteristiche della fase dispersa. Nel caso di compositi rinforzati con particelle, la fase dispersa è equiassica, ovvero le dimensioni delle particelle sono approssimativamente le stesse lungo tutte le direzioni. Nei compositi fibro-rinforzati la fase di rinforzo è composta di fibre, caratterizzate da un elevato rapporto lunghezza/diametro (figura 1.3).

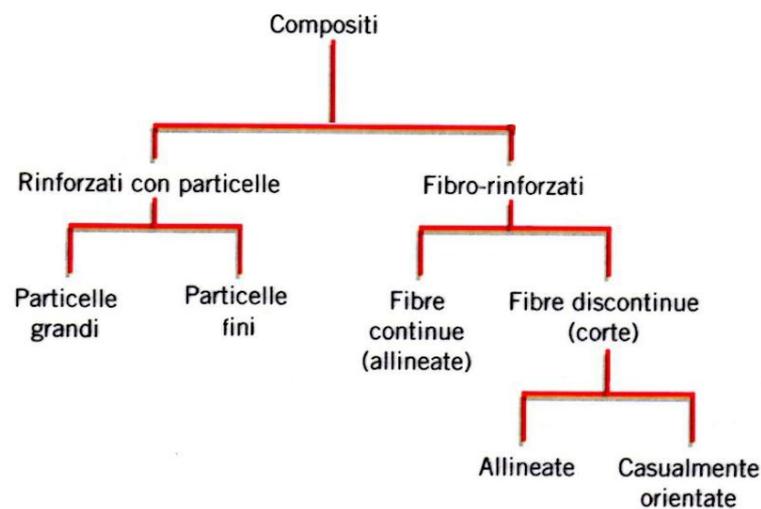


Figura 1.3 – Classificazione dei compositi [1].

In generale, le matrici metalliche e polimeriche sono impiegate per la loro duttilità; nel caso delle matrici ceramiche, il rinforzo ha lo scopo di migliorare la tenacità alla frattura. La matrice assolve svariate funzioni. Innanzitutto deve mantenere coerenza con il rinforzo, in quanto è attraverso la matrice che lo sforzo viene trasferito a quest'ultimo; inoltre deve sostenere parte del carico a cui è sottoposto il componente. Indispensabile è la protezione nei confronti del rinforzo stesso da eventuali danneggiamenti superficiali come abrasioni meccaniche o reazioni chimiche con l'ambiente; queste interazioni potrebbero produrre difetti superficiali in grado di formare cricche che porterebbero alla rottura del pezzo anche per bassi valori di carico. La matrice deve tenere distanziati tra loro le fibre o le particelle del rinforzo per evitare la propagazione tra di loro di cricche che potrebbero originare una frattura fragile, agendo quindi come una barriera alla

propagazione della frattura. La qualità dell'adesione tra matrice e rinforzo è un fattore determinante nella scelta dell'accoppiamento dei due materiali [1].

1.2.1 Compositi rinforzati con particelle

I compositi rinforzati con particelle sono a loro volta suddivisi in due sottoclassi: rinforzati con particelle *grandi* ($> 100\text{nm}$) e rinforzati con particelle *fini* ($10\div 100\text{nm}$).

Nel primo caso (figura 1.4) le interazioni matrice-rinforzo non possono essere trattate su scala atomica o molecolare ma si deve ricorrere alla meccanica del continuo; per questi compositi il particolato che costituisce la fase dispersa è formato da un materiale più duro e rigido della matrice, e ha lo scopo di limitare i movimenti di quest'ultima in prossimità di ogni particella. Parte dello sforzo cui è sottoposta la matrice viene trasferita alle particelle, che vengono così gravate di parte del carico applicato; risulta evidente che il grado di rinforzo, ovvero il miglioramento delle proprietà meccaniche, dipende dalla forza del legame presente all'interfaccia tra matrice e rinforzo.

Nel secondo caso i diametri delle particelle sono molto più piccoli e l'interazione tra rinforzo e matrice avviene a livello atomico o molecolare; a differenza dei precedenti qui è la matrice a sostenere la maggior parte del carico e le particelle della fase dispersa hanno principalmente il compito di limitare il movimento delle dislocazioni all'interno della matrice stessa.



Figura 1.4 – Micrografia di un composito a matrice di cobalto (zone chiare) rinforzato con particelle di carburo di tungsteno (zone scure). Ingrandimento 100X. [1]

Il risultato netto di questa tipologia di rinforzo è una deformabilità plastica più bassa, quindi una durezza più elevata e una maggiore resistenza allo snervamento e carico di rottura. Un esempio di questa categoria di compositi sono le leghe metalliche (sia ferrose che non) rinforzate e indurite disperdendo uniformemente in esse particelle fini di materiali ceramici (generalmente ossidi, nitruri e carburi) in diverse percentuali in massa o volume.

L'effetto di rinforzo dovuto alla dispersione è meno marcato di quello ottenuto con la classica precipitazione, ma esso si mantiene costante per un tempo molto maggiore ed anche alle elevate temperature, dal momento che le particelle di natura ceramica non reagiscono con la matrice metallica. Nel caso delle leghe indurite per precipitazione, invece, l'effetto tende a svanire alle alte temperature per via dell'evoluzione che subiscono i precipitati o, eventualmente, anche per la loro dissoluzione nella matrice [1].

Le proprietà meccaniche di questi compositi sono caratterizzate da un elevato grado di isotropicità, ovvero il loro valore è costante in tutte le direzioni del materiale in cui viene misurato; questo è dovuto alla geometria delle particelle, in cui non si ha una dimensione prevalente.

1.2.2 Compositi rinforzati con fibre

L'interesse progettuale di questi compositi risiede nel disporre di materiali con elevata resistenza e/o rigidità, e con basso peso; vengono suddivisi in base alla lunghezza delle fibre di rinforzo (**continue** o **discontinue**) e al diametro delle stesse (*whiskers*, monocristalli con elevatissimo rapporto lunghezza/diametro pressoché privi di difetti, *fibre*, materiali sia policristallini che amorfi con piccoli diametri e *fili*, di diametro ancora maggiore).

Le proprietà meccaniche di questi compositi non dipendono unicamente dalle caratteristiche proprie delle fibre, ma anche dalla quantità di carico che viene trasmesso loro dalla matrice. Per ottenere un efficace trasferimento dello sforzo alle fibre è fondamentale che vi sia un legame interfacciale molto forte tra la matrice e le fibre stesse. Anche la distribuzione, l'orientazione e la concentrazione delle fibre sono fattori che hanno una notevole influenza sulle proprietà resistenziali di questi compositi; riguardo all'orientazione vi sono due posizioni limite: fibre tutte allineate parallelamente all'asse longitudinale o con disposizione totalmente casuale. In genere le fibre continue

sono allineate, mentre quelle discontinue possono disporsi in una vasta gamma di orientazioni, da completamente allineate a totalmente disordinate.

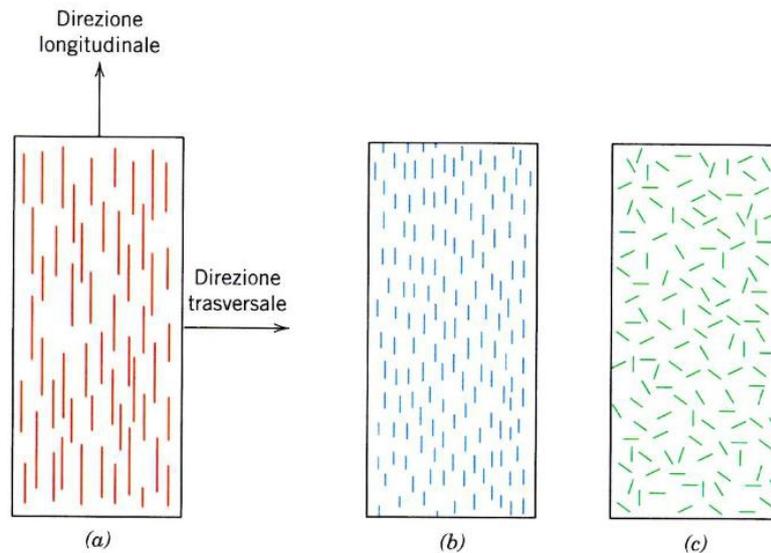


Figura 1.5 – Rappresentazione schematica di un composito a fibre continue allineate (a), corte allineate (b), corte orientate casualmente (c). [1]

Il massimo miglioramento delle proprietà dei compositi è ottenuto con una distribuzione il più uniforme possibile delle fibre. I carichi di rottura dei compositi a fibre continue sono fortemente anisotropi; infatti questi materiali vengono progettati per essere caricati nella direzione di alta resistenza, ovvero parallelamente alle fibre. La resistenza meccanica nella direzione trasversale è inferiore e giocano un ruolo importante molti fattori come la tipologia della matrice e delle fibre, la forza del legame interfacciale e la presenza di vuoti.

Questi compositi sono impiegati in una vasta gamma di applicazioni, dalla produzione delle racchette da tennis, delle piastre per circuiti stampati, delle blindature militari, degli ultimi stadi dei razzi spaziali, tanto per citarne qualcuna [1].

1.3 Compositi a matrice metallica (MMC)

Le leghe leggere sono largamente impiegate nell'industria dei trasporti per via del loro elevato rapporto resistenza/peso e nel caso dell'alluminio anche per l'ottima colabilità e formabilità, della buona conducibilità termica ed elettrica e della resistenza alla

corrosione. Un miglioramento delle proprietà meccaniche può essere ottenuto per mezzo del trattamento termico d'invecchiamento, dove la precipitazione coerente di composti intermetallici molto piccoli ostacola efficacemente il movimento delle dislocazioni e quindi aumenta la resistenza della lega. Sfortunatamente, con l'aumentare della temperatura oltre il valore ottimale d'invecchiamento, si ha un accrescimento della fase di rinforzo, che diviene incoerente, perdendo così il suo effetto di indurimento. Come conseguenza, nell'intervallo di temperature tra 200÷300°C la resistenza a trazione delle leghe di alluminio invecchiate cala molto velocemente [3].

Le leghe alluminio-silicio-magnesio-rame (Al-Si-Mg-Cu) sono utilizzate per la produzione di teste di motori o pistoni e sono messe in esercizio quando hanno raggiunto il picco d'invecchiamento. Tuttavia, nelle condizioni più severe di esercizio si possono raggiungere temperature superiori ai 290°C, e ciò porta a una notevole perdita di resistenza della lega. La necessità di avere prestazioni elevate, mantenute anche alle alte temperature di esercizio, ha portato allo sviluppo di una nuova classe di materiali, i **compositi a matrice metallica (MMC)** [4].

I compositi a matrice metallica sono ottenuti dalla combinazione di una lega metallica, che conferisce duttilità alla struttura, con un rinforzo (fase dispersa) tipicamente ceramico, che è responsabile dell'elevata rigidità e resistenza alle elevate temperature del materiale, nonché della maggiore resistenza all'abrasione [1]. Dopo più di venti anni di ricerche, questi stanno diventando materiali di grandissimo interesse industriale. Questo è merito dello sviluppo dei metodi di produzione e delle conoscenze raggiunte nello studio delle relazioni tra proprietà e struttura del materiale [5]. I MMC hanno trovato molte applicazioni in un ampio spettro di mercati come l'automotive, il packaging elettronico e gli articoli sportivi; un elenco non esaustivo dei componenti più importanti prodotti impiegando i MMC comprende i semiassi dei fuoristrada, i freni a disco e a tamburo, i pistoni dei motori diesel, le pale delle turbine degli aerei, le pinne ventrali di velivoli militari, mazze da golf e parti del telaio delle bici da corsa [6]. Nel settore dell'automotive particolare attenzione è stata dedicata ai **compositi a matrice di alluminio con rinforzo discontinuo (DRA)**, che hanno trovato mercato negli ultimi venti anni. Le proprietà di maggiore interesse di questi compositi consistono in una maggiore rigidità specifica, una migliore resistenza all'usura, un'aumentata resistenza a fatica per alti cicli rispetto alle leghe di alluminio tradizionali; in presenza di opportuna microstruttura, è inoltre possibile ottenere un comportamento superplastico [7-13]. Sebbene i MMC abbiano notevoli vantaggi rispetto alle leghe metalliche tradizionali,

presentano tuttavia dei limiti per quanto riguarda la tenacità a frattura, la saldabilità e la facilità di lavorazione. Grande importanza rivestono le proprietà tribologiche di questi materiali, specie quando vengono impiegati per la realizzazione di componenti di motori quali ad esempio i pistoni [14].

1.3.1 Le matrici

I vantaggi offerti dai compositi a matrice metallica rispetto a quelli a matrice polimerica (PMC) sono le maggiori temperature d'impiego, la non infiammabilità e la maggiore resistenza al degrado da parte dei fluidi organici. Le matrici metalliche tipicamente impiegate nella produzione di MMC sono le leghe di magnesio, titanio e alluminio, ovvero quei materiali maggiormente utilizzati nella realizzazione di componenti per il settore del trasporto aereo e terrestre [1].

La caratteristica più importante del **magnesio** è la sua densità, pari a 1700 kg/m^3 , che è la più bassa tra tutti i materiali strutturali; per tale motivo le sue leghe vengono impiegate là dove il peso deve essere ridotto il più possibile, come nei componenti aeronautici. Possiede un basso modulo elastico (45 GPa) e a temperatura ambiente le sue leghe sono difficili da deformare. La sua temperatura di fusione molto bassa (651°C) ne limita l'utilizzo a quelle applicazioni in cui non si raggiungono severe temperature di esercizio; inoltre la polvere di magnesio si incendia molto facilmente se riscaldata all'aria, per cui introduce un fattore di rischio non indifferente in fase di lavorazione. Chimicamente le leghe di magnesio sono relativamente instabili e soprattutto suscettibili alla corrosione in ambiente marino, mentre presentano una buona resistenza all'ossidazione in ambiente atmosferico. Le applicazioni più comuni delle leghe di magnesio si ritrovano nei settori dei trasporti sia terrestri sia aerei (volante e piantone dello sterzo, telai per sedili, scatole di trasmissione), nelle apparecchiature elettroniche (computer portatili, videocamere, apparecchi TV, telefoni cellulari) ed anche in numerosi macchinari da lavorazione manuale (motoseghe, tagliasiepi, utensili).

Il **titanio** e le sue leghe sono materiali che possiedono una straordinaria combinazione di proprietà. Ha una densità relativamente bassa (4500 kg/m^3), un elevato punto di fusione (1668°C) ed un modulo elastico pari a 107 GPa, più del doppio di quello del magnesio. Le sue leghe sono molto duttili e facilmente lavorabili alle macchine utensili, oltre ad essere estremamente resistenti; si possono avere resistenze a trazione a

temperatura ambiente fino a 1400 MPa, che comportano resistenze specifiche (rapporto tra resistenza a trazione e peso specifico) ragguardevoli. Presenta una notevole resistenza a corrosione a temperature normali anche in ambiente marino e in numerosi ambienti industriali, per via della formazione istantanea di uno strato di biossido di titanio (TiO_2) molto aderente al substrato metallico. Il limite principale all'utilizzo del titanio come matrice è legato alla sua notevole reattività con altri materiali alle alte temperature, per cui le interazioni chimiche con il rinforzo sono particolarmente difficili da evitare. Spesso è necessario rivestire le fibre o le particelle del rinforzo con un materiale scarsamente reattivo nei confronti del titanio oppure utilizzare direttamente tale materiale come rinforzo; solitamente si utilizzano fibre in SiC oppure B, che viene a sua volta rivestito con SiC o carburo di boro (B_4C); un altro metodo consiste nell'arricchire la parte esterna della fibra di SiC in C. Per abbassare la reattività del titanio stesso, si aggiungono elementi alliganti opportuni come il vanadio (V) o il molibdeno (Mo). Il titanio è già di suo un materiale molto costoso e le problematiche relative alla sua reattività alle alte temperature hanno reso necessario lo sviluppo di sistemi di raffinazione, fusione e stampaggio non convenzionali; tutte queste considerazioni portano alla logica conclusione che realizzare un componente in lega di titanio sia un processo notevolmente costoso, per cui questi materiali trovano applicazioni molto ristrette tali da giustificare i costi, come nel settore aerospaziale, aeronautico, in impianti chirurgici e nell'industria chimica e petrolchimica.

L'**alluminio** e le sue leghe sono caratterizzati da una densità relativamente bassa (2700 kg/m^3), da elevata conduttività termica ed elettrica, oltre che da una buona resistenza alla corrosione in ambiente atmosferico. Possiedono elevata duttilità, che ne facilitano la lavorazione; la resistenza meccanica può essere aumentata mediante lavorazione a freddo o per aggiunta di elementi di lega, a prezzo però di una diminuzione della resistenza alla corrosione. Fra le più comuni applicazioni si possono citare parti strutturali di aerei, parti di automobili (corpo motore, pistoni e collettori), recipienti per alimenti (lattine), parti di sistemi di raffreddamento e strutture di stoccaggio criogeniche [15].

I MMC maggiormente studiati sono quelli con matrice di alluminio (**AMC**) in quanto offrono elevati vantaggi rispetto alle leghe non rinforzate:

- Resistenza meccanica superiore
- Maggiore rigidità

- Migliore resistenza alle alte temperature
- Migliore gestione termica
- Proprietà elettriche potenziate e regolabili
- Maggiore resistenza all'abrasione e all'usura
- Controllo della massa
- Maggiore capacità ammortizzante

Gli AMC offrono quindi una combinazione di proprietà che non sono rinvenibili nelle comuni leghe di alluminio. La forza trainante all'utilizzo degli AMC racchiude oltre alle indiscusse prestazioni, anche notevoli benefici sia economici sia ambientali: nel settore dei trasporti si traducono in minori consumi di carburante, minore inquinamento acustico e minori emissioni nell'aria. Con l'introduzione di nuove e sempre più stringenti regolamentazioni ambientali, con particolare attenzione al risparmio di carburante, l'utilizzo degli AMC nel settore dei trasporti diventerà imprescindibile e sempre più ricercato negli anni a venire. Gli obiettivi di questi materiali sono di arrivare a sostituire in un futuro prossimo le comuni leghe di alluminio, di ferro, di titanio e i PMC in numerose applicazioni, e di apportare radicali cambiamenti alla fase di progettazione del prodotto stesso, permettendo una maggiore flessibilità nella catena produttiva [2].

1.3.2 I rinforzi

Come tutti i rinforzi di qualsiasi materiale composito, anche quelli dei MMC presentano differenti forme e distribuzioni, e le loro concentrazioni possono arrivare fino al 70% in volume [2]. Esistono due classi principali: rinforzo **continuo** e rinforzo **discontinuo**.

Il rinforzo **continuo** è formato da filamenti, singoli o multipli, inseriti all'interno della matrice metallica (figura 1.6). Sono generalmente costituiti da carburo di silicio (SiC) o allumina (Al_2O_3), ma vengono anche impiegati elementi tal quali come boro (B) e carbonio (C). Qualora il rinforzo scelto sia continuo, è necessario che la tecnologia produttiva consenta di ottenere un prodotto che sia il più prossimo possibile alla sua forma finale, poiché ulteriori cicli di lavorazione potrebbero danneggiare l'integrità della fibra.

Il rinforzo **discontinuo** consiste nella dispersione nella matrice metallica di particelle, lamelle o fibre corte (figura 1.6). I materiali più utilizzati sono il SiC, l' Al_2O_3 e la silice (SiO_2); più la dispersione è uniforme e più la distribuzione delle dimensioni delle particelle è costante in tutto il composito, maggiore è il carattere isotropico del materiale stesso. Per le ridotte dimensioni delle particelle, in fase di produzione dei MMC è necessario tenere presente la loro tendenza agglomerarsi o reagire molto facilmente con altre specie chimiche, perdendo quindi le loro caratteristiche iniziali. Inoltre, a causa della scarsa bagnabilità matrice-particella, in caso di produzione da fase liquida il metallo fuso non riesce a inglobare in maniera continua il rinforzo.

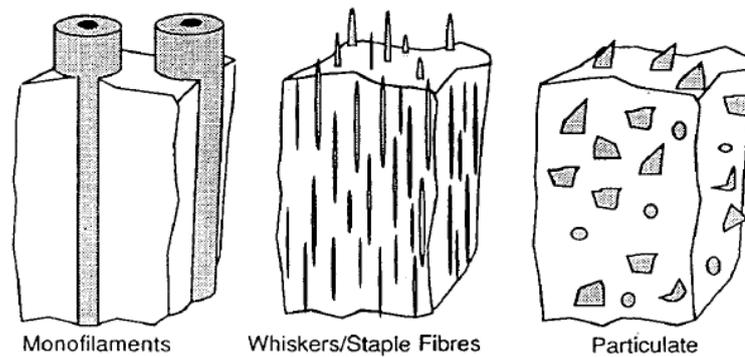


Figura 1.6 – Tipologie di rinforzo. [5]

Nel caso del rinforzo discontinuo vi sono delle problematiche da tenere in considerazione: spesso il metallo fuso non riesce a inglobare totalmente la fase di rinforzo, che risulta quindi poco bagnabile. Alcuni metalli, come il titanio e il magnesio, sono molto reattivi, specialmente alle alte temperature: è importante evitare o limitare lo sviluppo di reazioni chimiche indesiderate all'interfaccia tra matrice e rinforzo e la possibile formazione di prodotti che potrebbero diminuire le proprietà resistenziali del composito. Il problema della reattività può presentarsi sia nel caso di un rinforzo discontinuo sia continuo. Un esempio comune si riscontra nei compositi a matrice di alluminio con rinforzo a base di C, dove la formazione di precipitati di carburo di alluminio (Al_4C_3) è pressoché inevitabile; una soluzione al problema consiste nel rivestire il rinforzo con rame, per creare una barriera fisica alla diffusione del carbonio verso la matrice. Considerando sempre lo stesso sistema, anche la reattività nei confronti del SiC è risolvibile mediante l'aggiunta di silicio (Si) in eccesso nella regione di

interfaccia tra matrice e rinforzo, oppure rivestendo le fibre con boruro di titanio (TiB_2) o nichel (Ni) [5], [16], [17].

I rinforzi più utilizzati, sia in forma discontinua che di filamenti sono **l'ossido di alluminio**, il **carburo di silicio** e la **silice**.

L'ossido di alluminio (Al_2O_3), comunemente detto **allumina**, è un materiale dotato di elevata resistenza alla flessione (fino a 551 MPa) e, sebbene sia un ottimo isolante elettrico, possiede una discreta conduttività termica ($39 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$); il suo coefficiente di espansione termica è pari a $7,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [18].

La sua struttura cristallina più stabile è l' α -allumina, nota col nome di *corindone*; per la sua elevata durezza e resistenza all'usura è impiegato principalmente in utensili da taglio o carte abrasive [19], [20]. Il corindone adotta un sistema reticolare trigonale, dove gli anioni di ossigeno, O^{2-} , si dispongono a creare un assetto esagonale compatto (hcp) con i cationi di alluminio, Al^{3+} , che occupano i due terzi delle cavità ottaedriche della struttura (figura 1.7).

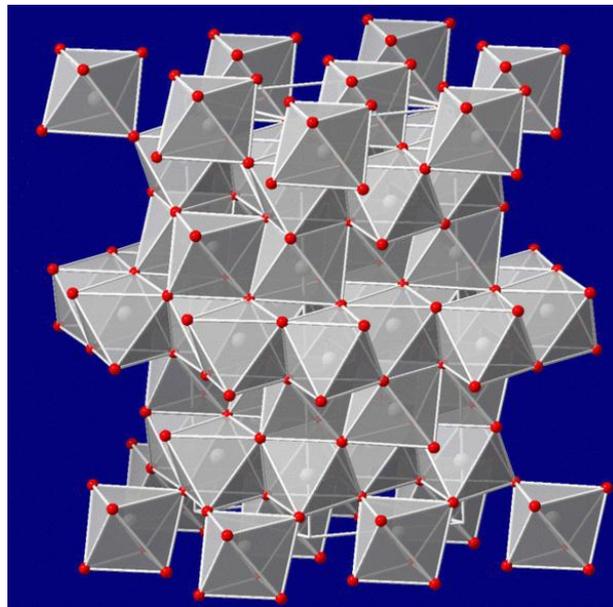


Figura 1.7 – Struttura cristallina del corindone.

La sua elevata durezza [20] e la sua densità piuttosto bassa ($3,98 \text{ g cm}^{-3}$) insieme alle sue proprietà resistenziali (modulo elastico, E, pari a 380 GPa), ne fanno un ottimo materiale di rinforzo per la produzione di compositi in cui sono richieste contemporaneamente resistenza alle alte temperature e basso peso [18].

Il **carburo di silicio** (SiC), detto anche **carborundum**, possiede una durezza intermedia tra quella del diamante e quella del corindone, quindi molto elevata; viene infatti prodotto in grandi quantità per adoperarlo come abrasivo [20].

Può esistere in oltre 250 strutture cristalline. L' α -SiC è la più comune tra tutte le strutture polimorfe, si ottiene per una temperatura superiore ai 1700°C e adotta una disposizione cristallina simile a quello della wurtzite, dove gli anioni formano un reticolo esagonale (hcp) e i cationi occupano le cavità tetraedriche; per valori di temperatura inferiori la forma stabile è quella del β -SiC, che assume una struttura reticolare paragonabile a quella della zincoblenda, dove gli anioni formano un reticolo cubico a facce centrate e i cationi occupano le cavità tetraedriche (figura 1.8) [21-23].

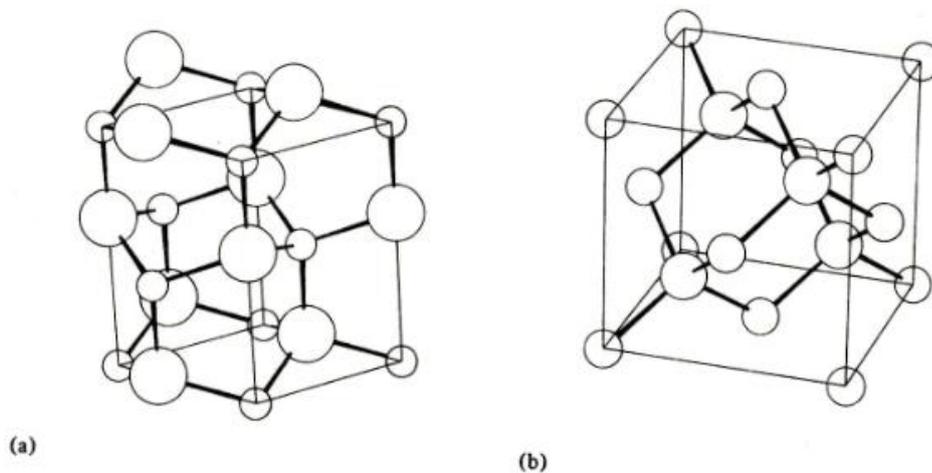


Figura 1.8 – Strutture cristalline della wurtzite (a) e della zincoblenda (b); gli atomi in ordine di grandezza decrescente sono S e Zn. [22]

Possiede una densità di poco inferiore a quella dell'ossido di alluminio ($3,2 \text{ g cm}^{-3}$) ed ha un coefficiente di espansione termica pari a $4,1 \div 4,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; la sua conduttività termica è pari a $70 \div 80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [18]. Se sintetizzato e pressato a caldo, la sua resistenza a flessione può raggiungere valori prossimi a 825 MPa e il suo modulo elastico fino a 483 GPa [18].

Il SiC è molto utilizzato con matrici di alluminio. Di fatto, esso presenta una densità leggermente superiore a quella della matrice; è facilmente reperibile, poco costoso, e conferisce un notevole incremento in rigidità e resistenza al materiale di cui è parte. Anche nel caso in cui la fibra sia discontinua, o nel caso di particelle, il problema della reattività alle alte temperature permane, ragion per cui è bene prestare attenzione

nell'impiegare temperature elevate durante la produzione, come anche durante la vita operativa del componente [17].

La **silice** (dal latino *silex*, “pietra dura”) è il biossido di silicio, SiO_2 . Fa parte della famiglia dei silicati, materiali formati essenzialmente da silicio e ossigeno, caratterizzati da un'elevata energia di legame (452 kJ/mol [24]) che si riflette nel punto di fusione relativamente alto della silice, pari a 1710°C.

La struttura base è costituita da un tetraedro avente ai vertici quattro atomi di ossigeno e al centro un atomo di silicio, per cui avrà formula chimica $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Le varie strutture polimorfe che la silice può assumere dipendono dalle diverse disposizioni spaziali che le unità tetraedriche possono assumere [25]. La silice anidra può presentarsi sotto tre forme cristalline (quarzo, tridimite e cristobalite) ed una vetrosa amorfa; a pressione e temperatura ambiente la struttura stabile è quella del quarzo, che a 573°C subisce una trasformazione allotropica dalla forma α (simmetria trigonale) a quella β (esagonale) con conseguente aumento di volume. A 870°C si ha il passaggio alla struttura della β -tridimite (esagonale), e a 1470°C diventa stabile la struttura della β -cristobalite, che ha un reticolo paragonabile a quello della zincoblenda (figura 1.9) [26].

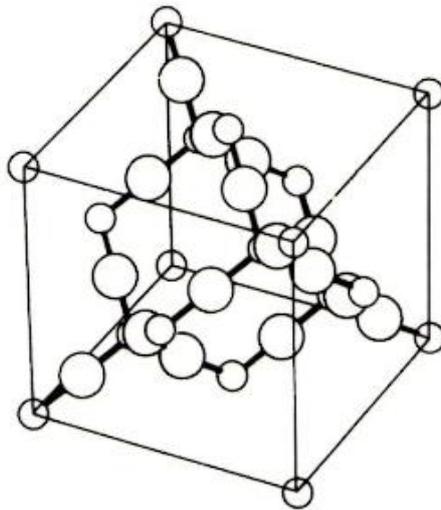


Figura 1.9 – Struttura cristallina della β -cristobalite; l'ossigeno è l'atomo più grande. [22]

La silice possiede una densità pari a $2,2 \text{ g cm}^{-3}$, quindi inferiore anche a quella del SiC, ed un coefficiente di espansione termica molto basso ($0,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); la sua conduttività termica è pari a $141 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, molto più elevata del SiC e dell' Al_2O_3 . Il suo

modulo elastico è il più basso fra i tre (73 GPa, quindi meno rigida) e la sua resistenza a flessione può arrivare fino a valori attorno ai 104 MPa [18].

1.4 Interfaccia matrice-rinforzo

L'adesione interfacciale tra la matrice e la fase dispersa è responsabile dell'effettivo trasferimento del carico dalla matrice stessa alle particelle di rinforzo. Uno dei motivi principali della perdita di adesione tra le due fasi è legato alla natura stessa dei materiali che compongono la matrice e il rinforzo, ovvero un metallo e un ceramico [6]. I valori di conducibilità e i coefficienti di dilatazione termica dei metalli sono maggiori di quelli dei materiali ceramici, che sono ottimi materiali refrattari [18]; questa diversa risposta agli stimoli termici, specie in fase di raffreddamento dopo la produzione del composito o in condizioni di esercizio critiche (alte temperature), fa sì che ogni fase si comporti in maniera diversa dall'altra, perdendo così uniformità all'interno del materiale. Il risultato è lo sviluppo di tensioni all'interfaccia e la successiva nucleazione e crescita di vuoti tra la matrice e il rinforzo, con relativo distacco che inciderà notevolmente sulla resistenza e sulla rigidità del composito [6].

La possibilità di avere elevate prestazioni meccaniche alle alte temperature per i MMC è legata sia alla stabilità della microstruttura della matrice sia dell'interfaccia dove, come precedentemente evidenziato, si possono avere reazioni fra matrice e rinforzo con la formazione di precipitati indesiderati.

La **bagnabilità** tra il metallo fuso e il rinforzo solido riveste un ruolo di primaria importanza per una buona adesione interfacciale. Considerando una goccia di metallo fuso che si deposita sulla superficie di una particella solida di rinforzo, la bagnabilità è definita dal bilancio delle tensioni superficiali all'angolo di contatto tra le due fasi secondo la formula:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

dove γ_{SG} è la tensione superficiale della fase solida in una certa atmosfera, γ_{LG} è la tensione superficiale della fase liquida nella stessa atmosfera, γ_{SL} è l'energia interfacciale tra le due fasi e θ è l'angolo di contatto tra di esse. In figura 1.10 vengono mostrati tre diversi casi di angolo di contatto corrispondenti a differenti valori di energia interfacciale: per valori di ampiezza superiori a 90° , la bagnabilità risulta nulla e non c'è

adesione tra le due fasi, mentre per valori inferiori a 90° si ha un certo grado di bagnabilità che aumenta al diminuire dell'angolo di contatto. Non appena si ha contatto tra le due fasi, si origina tra di esse un'energia di adesione, che è definita come il lavoro necessario per distaccare le due parti.

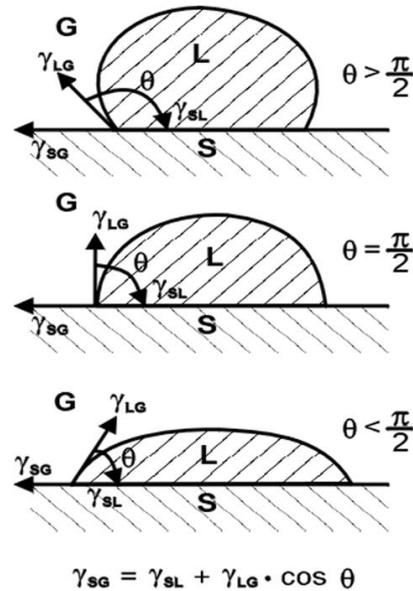


Figura 1.10 – Diversi gradi di angolo di contatto. [27]

Il fenomeno della bagnabilità possiede un proprio aspetto cinetico che dipende dal tempo di contatto tra le due fasi e dalla temperatura del sistema; dal grafico di figura 1.11 elaborato utilizzando SiC come rinforzo, si evince come la velocità di raggiungimento del massimo grado di bagnabilità sia diversa a seconda della lega impiegata.

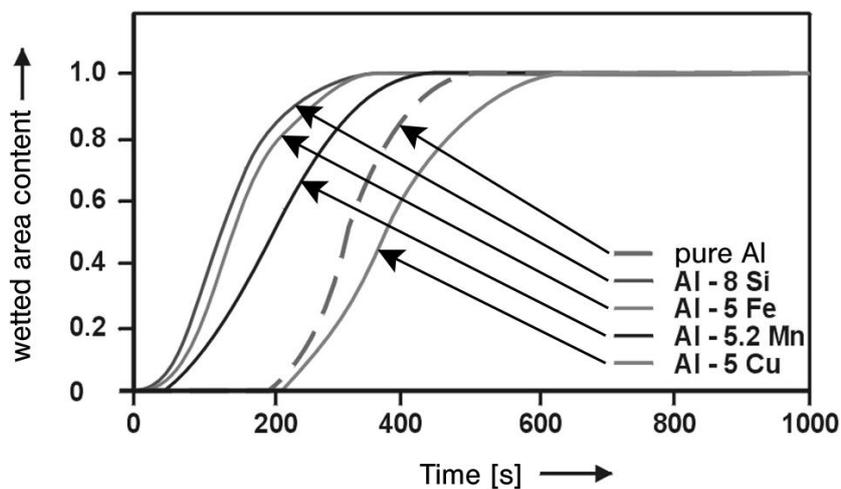


Figura 1.11 – Dipendenza della velocità di raggiungimento del massimo grado di bagnabilità in funzione del materiale impiegato. [27]

Il grafico di figura 1.12 mette in relazione l'ampiezza dell'angolo di contatto con la temperatura del sistema: pur considerando diverse matrici, il miglior angolo di contatto si raggiunge sempre per alti valori di temperatura.

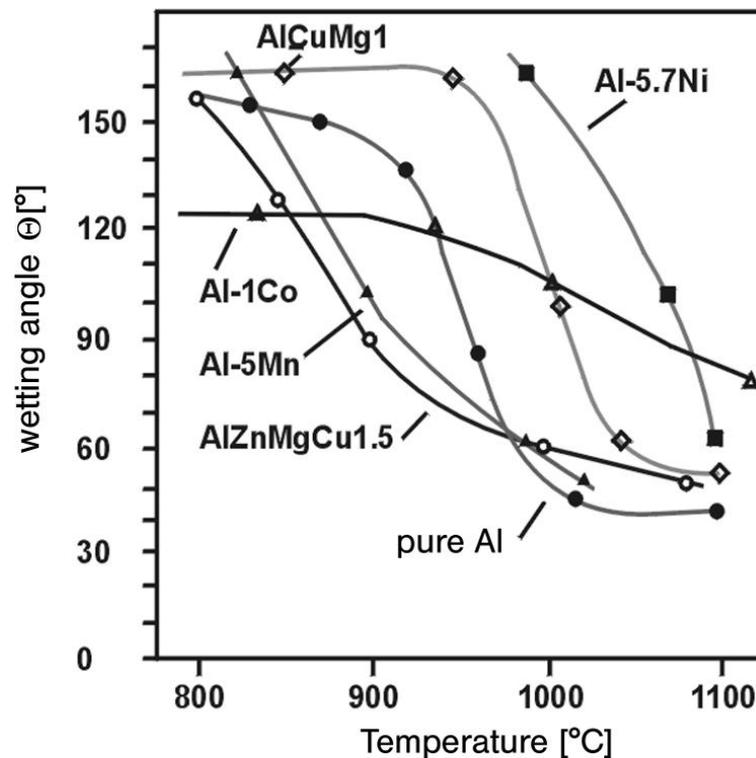


Figura 1.12 – Dipendenza dell'angolo di contatto dalla temperatura del sistema. [27]

L'analisi dei grafici suddetti suggerisce un'altra considerazione molto importante: una variazione della composizione del sistema potrebbe promuovere o meno la bagnabilità e/o la sua velocità. Infatti gli elementi di lega agiscono variando la tensione superficiale nel bagno metallico o reagendo direttamente col rinforzo; da una parte si potrebbe quindi modificare la composizione chimica della matrice o del rinforzo, dall'altra favorire la reazione tra il rinforzo con gli elementi di lega per creare un rivestimento o generare precipitati utili per favorire l'adesione tra le due fasi.

Un altro parametro che può influenzare la bagnabilità è rappresentato dai gas dell'ambiente in cui si trova il sistema: una variazione della pressione parziale può incidere significativamente sull'angolo di contatto. Come riportato nel grafico di figura 1.13, dove si riporta uno studio condotto su un MMC a matrice di alluminio rinforzato con Al_2O_3 , alle basse temperature una pressione parziale di ossigeno più alta sfavorisce

una buona bagnabilità, mentre per temperature più alte (da 1150 K in poi) non si notano sostanziali differenze.

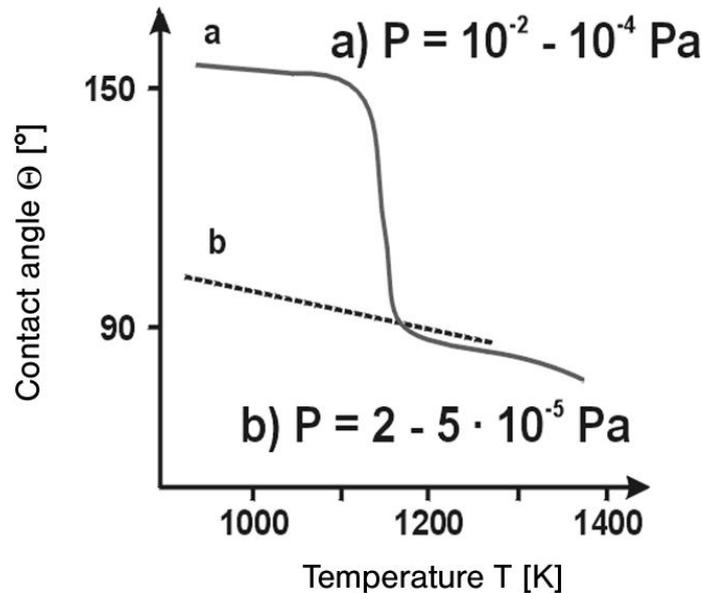


Figura 1.13 – Dipendenza dell'angolo di contatto dalla temperatura del sistema, a diverse pressioni parziali di ossigeno. [27]

In genere l'influenza della pressione parziale del gas non riveste un ruolo fondamentale in quanto in fase di processo è complesso variare l'atmosfera di lavoro, a meno di lavorazioni sottovuoto o in atmosfera controllata [27].

1.5 Frattura nei MMC

Il meccanismo di frattura e cedimento in un MMC prevede uno studio molto complesso e approfondito. L'applicazione degli approcci convenzionali non sempre è lineare; le ragioni principali sono legate alla natura anisotropica ed eterogenea di un composito a matrice metallica, dove i meccanismi di nucleazione e propagazione delle cricche che portano alla rottura del pezzo sono diversi dai materiali tradizionali. Un ruolo importante è certamente giocato dalle caratteristiche del rinforzo, come la sua distribuzione, la sua morfologia e la sua dimensione, nonché dalla sua interazione con la matrice. Tutti questi parametri possono variare notevolmente, anche in base alla matrice in cui si trovano, e questo porta a dati sperimentali apparentemente contraddittori. Risulta quindi evidente che il meccanismo di frattura in un composito con rinforzo continuo,

come nel caso di fibre lunghe, sarà diverso da quello con un rinforzo discontinuo, come una dispersione particellare [28].

Nel caso di un MMC con rinforzo continuo i meccanismi di frattura sono fortemente influenzati dalle caratteristiche dell'interfaccia. Nel caso ci sia scarsa adesione tra la matrice e il rinforzo la cricca, che può originarsi ad esempio da un difetto superficiale, si propaga attraverso la matrice e all'interfaccia con il rinforzo causa lo scollamento tra le fasi; una volta avvenuto il distacco, lo sforzo può portare alla rottura delle fibre (figura 1.14a).

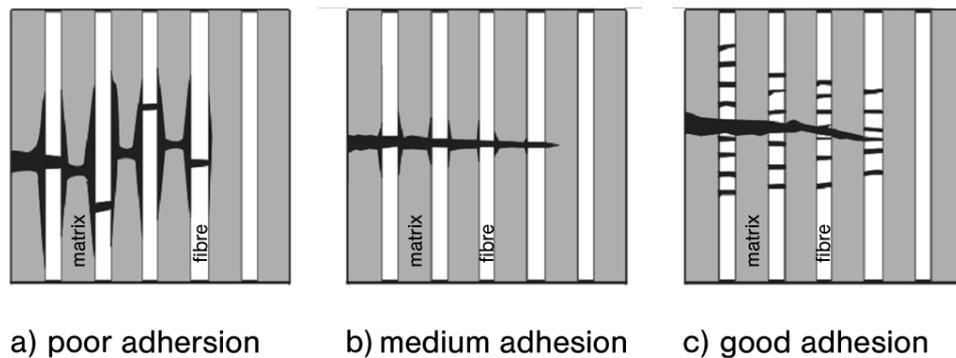


Figura 1.14 – Tipologie di frattura in base all'adesione matrice/rinforzo. [27]

Eseguendo un'analisi frattografica, si può riconoscere questo meccanismo di cedimento osservando la superficie di frattura: come si vede dalla micrografia di figura 1.15, il distacco tra le due fasi è evidenziato dalle fibre che emergono dalla matrice.

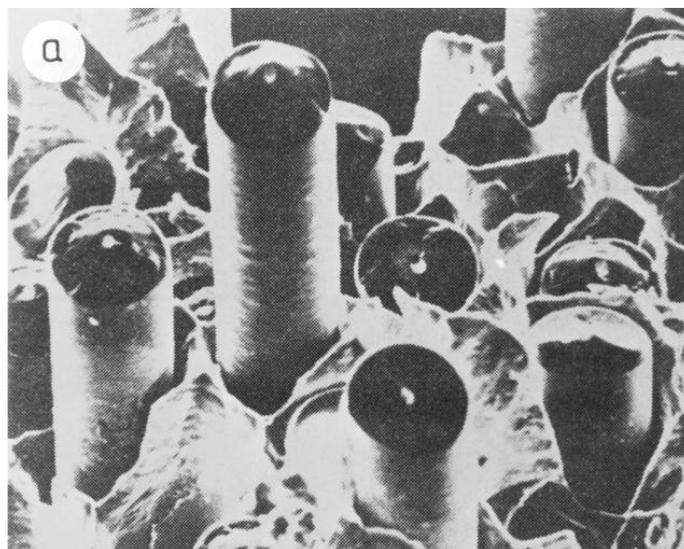


Figura 1.15 – Superficie di frattura in un composito con bassa adesione matrice/rinforzo. [27]

Nel caso si abbia una forte adesione una volta che si è originata la cricca, questa procede attraverso la matrice fino all'interfaccia con il rinforzo, lo sforzo deforma la matrice, la quale sovraccarica la fibra ad essa adesa, che finirà col cedere una volta raggiunto il suo carico di rottura. Se lo sforzo prosegue, la matrice continua a deformarsi sopra e sotto il punto di frattura della fibra e provocare un'ulteriore frammentazione della fibra (figura 1.14c). Osservando la micrografia di figura 1.16 si può notare come la rottura della matrice e delle fibre siano avvenute sullo stesso piano.

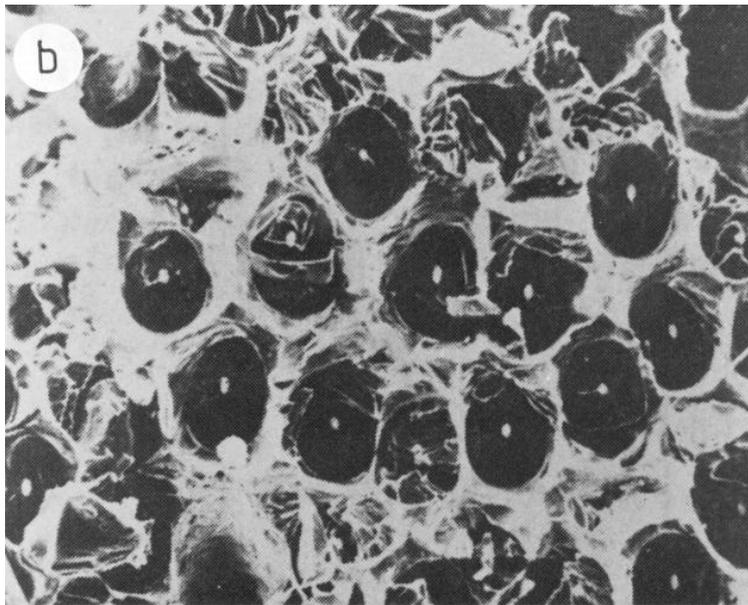


Figura 1.16 - Superficie di frattura in un composito con forte adesione matrice/rinforzo. [27]

Per valori di adesione intermedi, e a seconda del meccanismo di formazione dell'interfaccia, si hanno tipologie di frattura che portano in genere a lievi scollamenti e propagazione della cricca lungo lo stesso piano (figura 1.14b) [27].

Nel caso di un composito con rinforzo particellare, la frattura è controllata da tre meccanismi principali: decoesione interfacciale, frattura delle particelle di rinforzo, nucleazioni di vuoti e loro crescita. La decoesione interfacciale è spesso dovuta alla presenza all'interfaccia di prodotti di reazione indesiderati, come per esempio la struttura a spinello $MgAl_2O_4$ per le leghe di alluminio ricche in magnesio rinforzate con particelle di Al_2O_3 , o la struttura Al_4C_3 per i compositi a base di alluminio rinforzati con SiC. La frattura delle particelle di rinforzo dipende dallo sforzo che agisce localmente sulle particelle stesse. La grande differenza tra i moduli elastici del rinforzo e della matrice metallica genera una deformazione vincolata nella matrice e una conseguente

concentrazione di sforzi vicino alle particelle di rinforzo. Questi sforzi possono determinare la rottura delle particelle, la frattura della matrice e/o la decoesione interfacciale. La rottura delle particelle è maggiore nelle regioni dove vi sono degli agglomerati delle stesse: qui la concentrazione degli sforzi si amplifica e la breve distanza tra le particelle facilita l'unione dei vuoti e/o delle cricche e la loro crescita. Le particelle di dimensioni più grandi, che hanno una probabilità maggiore di contenere difetti, producono un elevato trasferimento di carico dalla matrice di alluminio deformabile plasticamente alle particelle stesse deformabili elasticamente, che si fratturano. D'altra parte, le piccole particelle di rinforzo non si rompono, ma a causa della notevole differenza tra queste e la matrice, quest'ultima può cedere per decoesione. Il classico meccanismo di nucleazione e crescita dei vuoti è associata alla frattura duttile della matrice tra le particelle, dove lo sforzo locale non è sufficiente a romperle o provocare una decoesione tra queste e la matrice. I meccanismi di frattura discussi sono evidenti nelle superfici di frattura riportate nelle immagini 1.17a e 1.17b, dove si notano le particelle di rinforzo fratturate circondate dalla matrice duttile con avvallamenti [29].

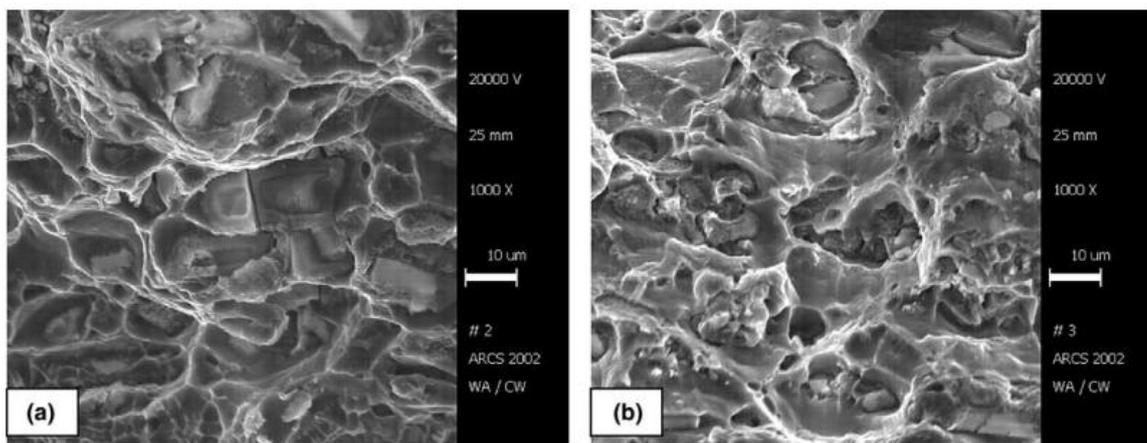


Figura 1.17 – Superficie di frattura di provini di trazione a matrice AA6061 (a) e AA7005 (b) rinforzate con ossido di alluminio [29].

1.6 Prospettive sui MMC

Fin dagli anni Ottanta del secolo scorso i programmi di sviluppo dei materiali compositi a matrice metallica sono stati al centro di molte attività di ricerca dei maggiori produttori di manufatti in alluminio. Uno dei più importanti è stato Alcan, tramite la sua

filiale Duralcan, che ha promosso un progetto di ricerca e sviluppo di AMC a rinforzo particellare per una produzione pari a 25 milioni di sterline l'anno. Come ci si aspettava, i MMC hanno trovato da allora numerose applicazioni in una grande varietà di settori a tal punto che negli anni tra il 2004 e il 2013 era stato previsto un aumento del 70% nell'impiego di AMC nel settore dei trasporti terrestri (grafico di figura 1.18).

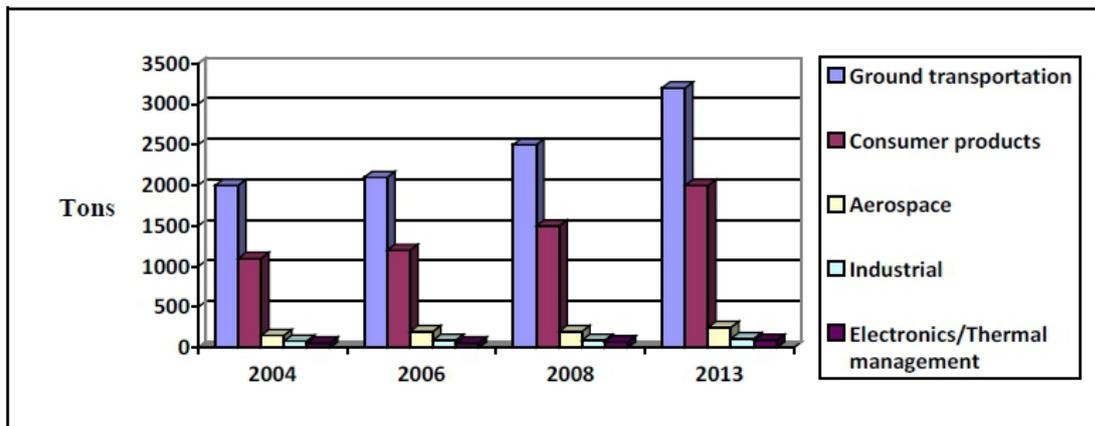


Figura 1.18 – Principali settori di impiego dei MMC (2004-2013). [6]

In alcune specifiche applicazioni, grazie all'elevato rapporto resistenza/peso, gli AMC sono un'alternativa migliore agli acciai convenzionali e alle più costose superleghe. Si prevede che l'ammontare di alluminio in un'automobile prodotta negli Stati Uniti d'America (USA) aumenterà dalle 251 lb (~114 kg) del 1999 alle 280 lb (~127 kg) nel 2014, mentre in Europa il dato è ancora più indicativo: dalle 220 lb (~100 kg) del 1999 alle 462 lb (~210 kg) nel 2014 (grafico di figura 1.19).

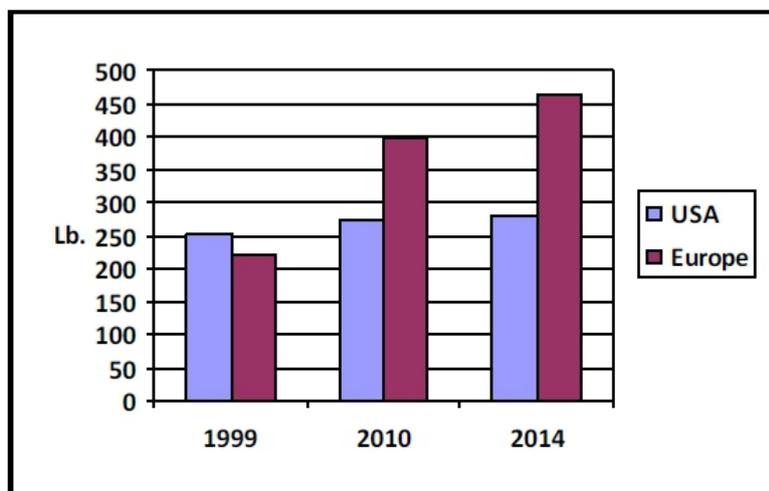


Figura 1.19 – Ammontare di alluminio per autovettura negli USA ed in Europa (1999-2014). [6]

Gli AMC hanno contribuito in larga parte a tale crescita incrementando la resistenza e la durezza della matrice di alluminio.

Comparandole con le tradizionali tecnologie di fonderia, le grandi produzioni di componenti in MMC mediante le tecniche di pressofusione e stampaggio allo stato semisolido possono competere egregiamente in termini di costi. Nell'industria degli aeromobili commerciali il risparmio nei costi di produzione è stato stimato attorno ai 450 \$/kg di materiale e nei veicoli spaziali addirittura attorno ai 40000 \$/kg. Per quanto concerne l'industria dell'automobile, la Ford Motor Co. ha valutato un risparmio tra gli 0,35÷3,50 \$/kg a seconda del modello di veicolo; per i veicoli pesanti tra i 2÷16 \$/kg [6].

1.7 Tecnologie di produzione

I processi di produzione dei MMC sono divisi in due grandi categorie: metodologie **ex-situ** ed **in-situ**; la differenza sostanziale tra le due è legata alla maniera in cui si ottiene il rinforzo nel materiale. In una tecnica ex-situ le particelle di rinforzo della fase dispersa sono prodotte a parte e successivamente aggiunte alla matrice, mentre in una sintesi in-situ il rinforzo è prodotto direttamente nella matrice.

1.7.1 Ex-situ

Le tecnologie ex-situ possono essere ulteriormente suddivise in due grandi sottoinsiemi in base allo stato fisico dei reagenti: *stato solido* e *stato liquido* [6]. Tuttavia la divisione non è mai così netta in quanto esistono tecnologie che prevedono l'impiego di materiali allo stato semisolido o in fase gas o una combinazione solido-liquido-gas [31]; ad ogni modo, per semplicità, sono presi in considerazione solo i primi due sottoinsiemi.

1.7.1.1 Stato solido

Metallurgia delle polveri (*Powder metallurgy*)

Tra le tecnologie allo stato solido la *metallurgia delle polveri* (*powder metallurgy*) è quella di rilievo maggiore; la matrice e il rinforzo sono sotto forma di polveri che vengono opportunamente miscelate, degassate sotto vuoto, pressate a freddo o a caldo ed infine sinterizzate; seguono ulteriori lavorazioni, come l'estrusione, per dare forma al pezzo finale (figura 1.20).

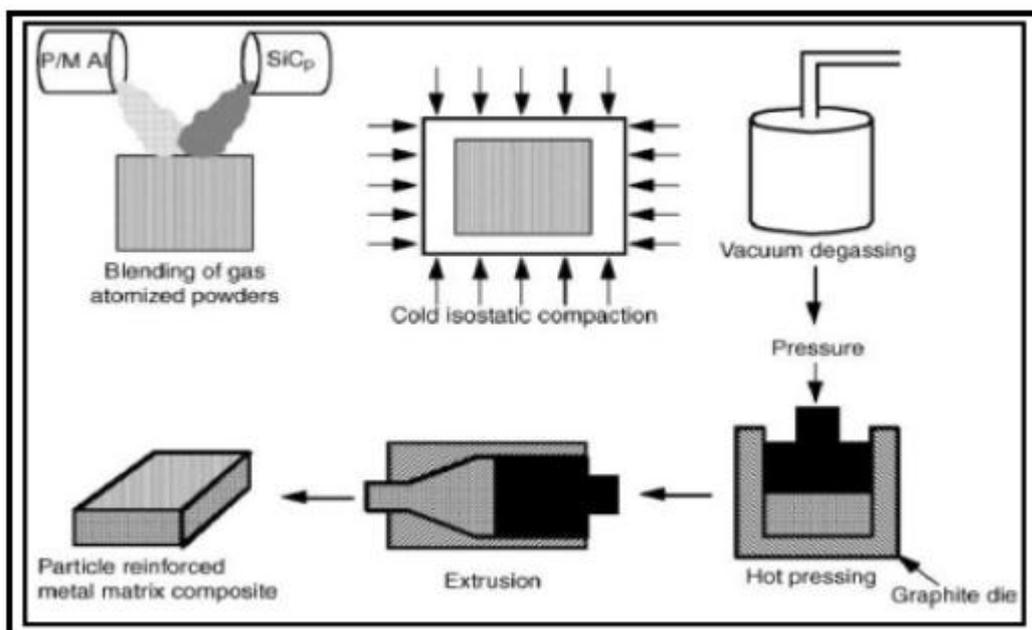


Figura 1.20 – Schema impianto per la metallurgia delle polveri. [6]

La semplicità del processo, la sua flessibilità e la possibilità di ottenere un prodotto con una forma molto prossima a quella definitiva ne fanno una delle metodologie più impiegate, anche per la vasta gamma di polveri metalliche rinvenibili sul mercato. I punti deboli sono i costi elevati delle polveri stesse e l'alta probabilità di ottenere agglomerazioni del rinforzo, che possono essere in qualche maniera limitati se si utilizzano polveri per la matrice e per la fase dispersa di dimensioni simili; da non sottovalutare inoltre che le polveri metalliche sono molto pericolose da stoccare e maneggiare in quanto possono creare facilmente atmosfere esplosive [30]. Per evitare di avere rotture nel pezzo preparato è bene evitare troppi stadi di lavorazione a valle del

processo per via di possibili disgregazioni del rinforzo che deformerebbero la matrice, alterando così le proprietà del materiale [6].

Alligazione meccanica (*Mechanical alloying*)

L'*alligazione meccanica (mechanical alloying)* fu ideata nel 1980 e fu ottimizzato negli anni successivi; la tecnica consiste nel macinare ad alta energia le polveri reagenti in un mulino a palle o di altre tipologie (figura 1.21).



Figura 1.21 – Mulini e corpi macinanti.

La continua frammentazione delle polveri della matrice e del rinforzo permette a queste di arrivare a dimensioni dell'ordine del nanometro e di mescolarsi molto accuratamente tra loro; per i ripetuti urti le particelle di fatto si legano tra loro, consentendo così di ottenere il composito che subirà altri processi di compattazione e sinterizzazione. La semplicità e la flessibilità del processo sono i punti di forza del metodo; tuttavia la contaminazione dovuta al degrado delle parti interne del mulino o dei corpi macinanti può alterare notevolmente la composizione del materiale. Inoltre si sviluppano elevate temperature per la conversione dell'energia meccanica di macinazione in calore e queste possono innescare eventuali reazioni non volute che potrebbero dare il problema suddetto; anche un'atmosfera non controllata, interagendo con le alte temperature o i reagenti stessi, può favorire l'insorgere della stessa problematica. Per questi motivi si cerca di lavorare in atmosfera inerte e con mulini che abbiano rivestimenti interni e corpi macinanti rivestiti (costi aggiuntivi da tenere in

considerazione). Quando la dimensione delle particelle raggiunge il nanometro il rischio di avere difetti interni e scanalature superficiali è notevolmente ridotto; tuttavia le nanoparticelle ottenute con questo metodo non hanno una distribuzione granulometrica uniforme e il processo è limitato solo a quei materiali dotati di bassa conducibilità termica [6].

1.7.1.2 Stato liquido

Agitazione in fusione (*Stir casting*)

Tra le tecnologie allo stato liquido, lo *stir casting* è certamente il metodo più semplice ed intuitivo in quanto si tratta di aggiungere le particelle di rinforzo in un bagno di metallo fuso e disperderle uniformemente tramite agitazione (figura 1.22).

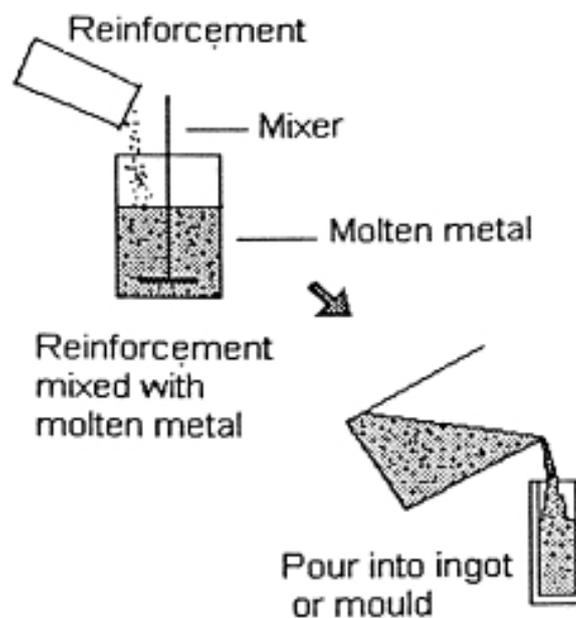


Figura 1.22 – Schema processo di stir casting [31].

Questo metodo è stato largamente impiegato per particelle di dimensioni micrometriche e si cerca ora di estenderlo a particelle nanometriche; la sfida principale consiste nell'evitarne l'agglomerazione una volta introdotte nel metallo fuso e cercare di creare un buon legame interfacciale con la matrice. Il raggiungimento di questi obiettivi è ostacolato dal fatto che le nanopolveri tendono ad aggregarsi molto facilmente e a creare

cluster che non sono solidali con la matrice. L'agitazione tradizionale non è sufficiente a disperdere le particelle in maniera tale da evitare l'agglomerazione; sono state impiegate nuove tecniche come l'utilizzo di ultrasuoni [6].

Cavitazione ultrasonica (*Ultrasonic cavitation*)

Le onde ultrasoniche ad alta intensità ($> 25 \text{ W/cm}^2$) possono generare fenomeni cavitativi all'interno del bagno metallico a cui vengono aggiunte le particelle. Tale cavitazione permette una distribuzione uniforme del rinforzo, evitando che questo si agglomeri; inoltre consente di avere un degassaggio del bagno e l'affinamento del grano cristallino. L'impianto prevede una sonda ultrasonica immersa nel metallo fuso (figura 1.23); questa genera il campo acustico all'interno del bagno mentre le particelle vengono aggiunte. Le bolle originate dalla cavitazione esplodono creando minuscole zone ad elevata temperatura che localmente innalzano la temperatura del fuso; ciò aumenta la bagnabilità e la dispersione delle particelle che vengono investite dall'onda d'urto.

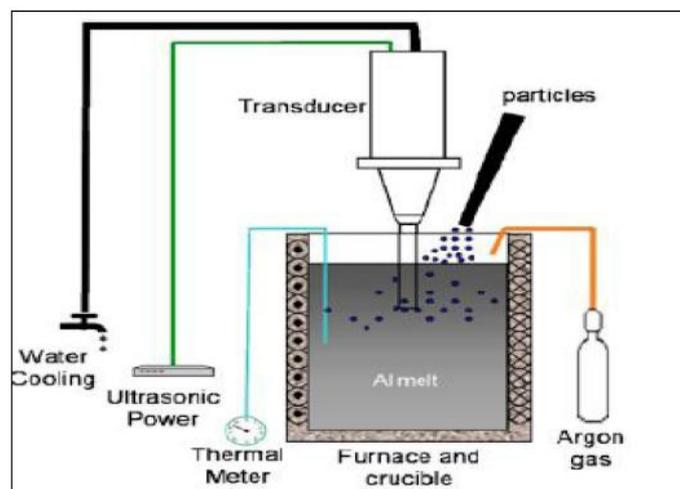


Figura 1.23 – Impianto schematico di trattamento ultrasonico. [6]

L'efficacia del trattamento è strettamente dipendente dalla quantità del materiale da trattare: man mano che ci si allontana dalla sonda, le onde generate perdono di intensità in quanto vengono smorzate dalla massa fusa, per cui parametri quali la potenza e l'ampiezza delle vibrazioni sono da impostare con grande cura [6].

Infiltrazione (*Infiltration*)

L'*infiltrazione* (*infiltration*) è un'ulteriore soluzione produttiva. Essa consiste nell'inserire una preforma porosa di materiale di rinforzo nel bagno di fusione; il metallo fuso poi riempie le cavità della preforma e col successivo raffreddamento si ottiene il materiale composito. I principali ostacoli all'avanzamento del metallo all'interno della struttura sono dovuti alla viscosità del metallo stesso e alle forze intercapillari che si originano tra la massa fusa e le pareti delle cavità. Inoltre la natura diversa delle due fasi fa sì che queste non tendano a legarsi; sono quindi necessari alcuni accorgimenti di tipo chimico per favorire il processo, come rivestire le porosità con un materiale affine al metallo fuso, per aumentare la bagnabilità, oppure fornire pressione esterna per favorire sia la bagnabilità sia la penetrazione del metallo fuso, ottenendo anche la disgregazione della preforma nel caso si voglia ottenere una dispersione particellare. Questi interventi hanno tuttavia un loro peso non indifferente sull'economia del processo che deve essere tenuto in considerazione in fase di progettazione e non sono sempre facilmente applicabili [6].

1.7.2 In-situ

Molte delle problematiche che si originano con le tecnologie ex-situ sono quasi del tutto annullate con i processi in situ. I benefici che si ottengono con queste metodologie sono molteplici:

- Stabilità termodinamica alle alte temperature
- Interfaccia pulita tra il rinforzo e la matrice
- Particelle di dimensioni prossime al nanometro
- Maggiore dispersione, quindi proprietà meccaniche migliori
- Possibilità di impiegare una grande varietà di matrici metalliche (Al, Ti, Cu, Ni, Fe)
- Grande varietà di ceramici di rinforzo che si possono sintetizzare (ossidi, nitruri, carburi, boruri e loro miscele)
- Processi scalabili industrialmente e dai costi accettabili

Le applicazioni industriali sono ancora limitate a causa della complessità delle reazioni coinvolte e della mancanza di conoscenze relativamente a queste tecnologie. Anche per questa categoria le sottodivisioni vengono effettuate in base allo stato fisico dei reagenti [6].

1.7.2.1 Solido-liquido

I componenti reagiscono in presenza di una terza fase metallica che agisce come mezzo solvente; il rinforzo si origina in seguito alla diffusione dei reagenti nella matrice metallica.

Sintesi per combustione (*Combustion synthesis*)

Nella *sintesi per combustione* (*combustion synthesis*) una miscela dei reagenti in polvere viene formata mediante pressatura in blocchetti cilindrici; questi sono poi riscaldati per mezzo di laser o bobine riscaldate elettricamente e portati alla temperatura necessaria per innescare la reazione chimica tra le polveri reagenti. Le reazioni sono fortemente esotermiche, motivo per cui il processo si autoalimenta: il calore che viene rilasciato è in grado di mantenere un fronte stabile di propagazione della reazione verso le porzioni di materiale che ancora devono reagire (figura 1.24).



Figura 1.24 – Sequenza di un processo di *combustion synthesis*. [6]

Il processo, per questa caratteristica, non è dispendioso dal punto di vista energetico ed è molto rapido (la velocità di avanzamento del fronte di reazione è circa 0,15 m/s); non richiede strumentazioni sofisticate e possono essere sintetizzate anche fasi metastabili. Inoltre, molte impurità evaporano per via delle alte temperature sviluppate. Anche se si possono ottenere una vasta gamma di forme e geometrie, si ha sempre un'elevata porosità residua nel pezzo, che necessita quindi di un successivo stadio di pressatura [6].

Dispersione esotermica (*Exothermic dispersion*)

La dispersione esotermica (*exothermic dispersion*, XD) è uno dei processi più impiegati per la produzione di parti del settore aeromobile, come le pale delle turbine dei jet, in quanto permettono un risparmio in peso del 30÷50% rispetto ai materiali tradizionali.

Si tratta di una sintesi ad alta temperatura, che si autoalimenta come la precedente, dove la forza trainante è la differenza della temperatura di fusione dei reagenti. I precursori della fase di rinforzo ceramica e il metallo vengono miscelati e riscaldati fino ad una temperatura superiore a quella di fusione del metallo; i precursori ceramici interagiscono tra loro formando le particelle di rinforzo, rilasciando calore (figura 1.25).

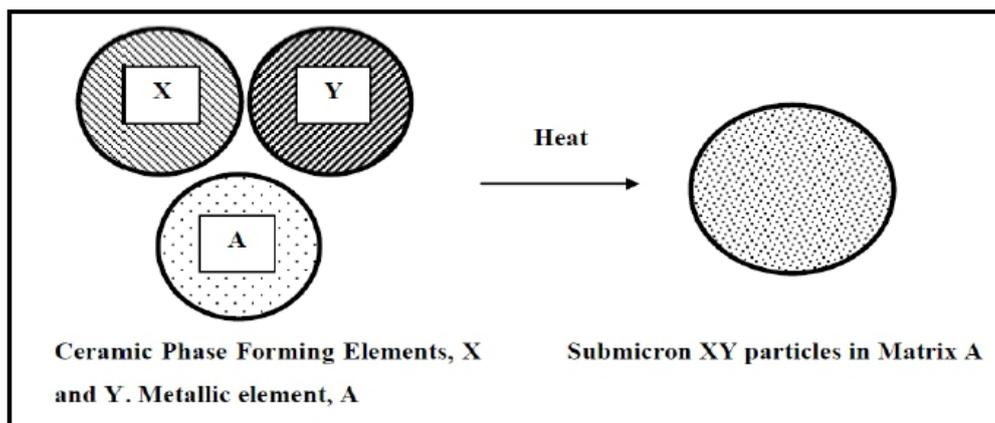


Figura 1.25 – Schema di un processo di *exothermic dispersion*. [6]

Le dimensioni delle particelle e la loro distribuzione dipendono strettamente dalle caratteristiche dell'ambiente di reazione, come la conducibilità termica delle fasi coinvolte e il calore di reazione sviluppato. Anche la composizione iniziale dei reagenti gioca un ruolo fondamentale nell'ottenimento di un'alta percentuale in volume di

rinforzo. L'esotermicità delle reazioni coinvolte permette di raggiungere temperature tali da eliminare non solo le impurità, ma anche eventuali formazioni di ossido sul metallo e di avere così delle interfacce metallo/rinforzo molto pulite. Anche in questo processo uno stadio finale di pressatura del pezzo è necessario per eliminare le porosità interne [6].

1.7.2.2 Liquido-liquido

Nei processi liquido-liquido due correnti di metallo fuso contenenti i precursori ceramici vengono condotte in una camera di reazione dove si originano le particelle di rinforzo; la miscela ancora fusa viene poi colata velocemente in uno stampo o atomizzata [2],[6].

Si tratta di una delle tecniche meno impiegate e forse meno studiate a giudicare dai pochi riferimenti rinvenuti nella ricerca bibliografica.

1.7.2.3 Gas-liquido

Insufflaggio di gas (*gas bubbling*)

Una classe di tecniche molto interessante è quella che prevede l'insufflaggio di una corrente di gas in un metallo fuso; il gas reagisce chimicamente con il metallo fuso e forma la fase di rinforzo (figura 1.26).

Si tratta di un processo molto versatile in quanto cambiando la corrente gassosa, nella stessa matrice, si possono ottenere rinforzi diversi. Impiegando, ad esempio, ammoniaca o azoto in una matrice di alluminio o una sua lega si possono ottenere rinforzi in nitruro di alluminio, di titanio (TiN) o tantalio (TaN); con una corrente di metano si possono formare dei carburi di alluminio (Al_4C_3), di titanio (TiC) o di silicio (SiC); l'ossigeno è il precursore migliore per ottenere ossidi metallici di rinforzo come allumina (Al_2O_3).

I vantaggi di questa tecnica sono innegabili:

- I gas più comunemente impiegati sono poco costosi.
- Non può esserci contaminazione superficiale nelle particelle di rinforzo.

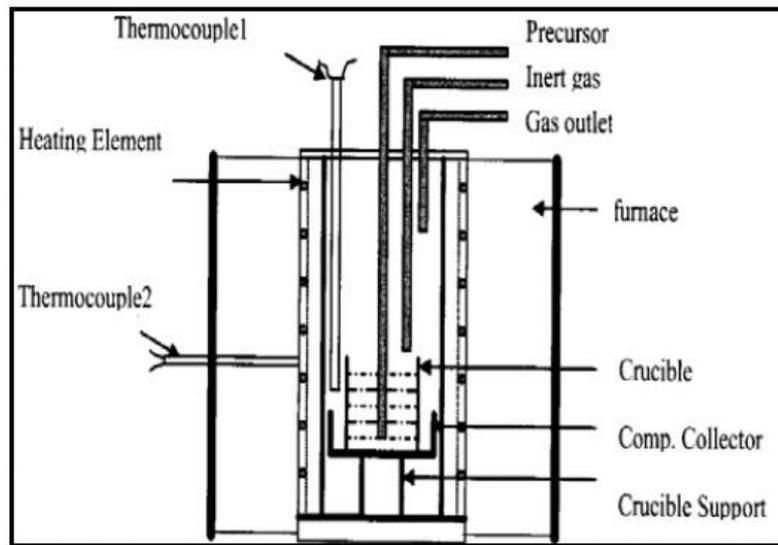


Figura 1.26 – Schematico impianto di *gas bubbling*. [6]

- Il controllo della termodinamica del processo permette di evitare la formazione di fasi indesiderate.
- Possibilità di ottenere microstrutture omogenee in tutto il pezzo.

Il punto debole che maggiormente penalizza questa applicazione è il tempo di conduzione del processo, che può richiedere tempi lunghi di insufflaggio per permettere al gas di diffondere in tutta la massa fusa e reagire. A seconda del gas e della matrice impiegati sono necessarie temperature molto elevate, anche fino a 1500°C, per far sì che la reazione avvenga. Da non sottovalutare infine la viscosità del bagno, che limita in parte la diffusione del gas all'interno della massa fusa e ostacola quindi la formazione delle particelle di rinforzo [6].

Bibliografia

- [1] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp. 578-605.
- [2] M.K. Surappa, “*Aluminum matrix composites: challenges and opportunities*”, Sadhana, Vol. 28, Parts 1 & 2, February/April 2003, pp. 319–334. © Printed in India
- [3] A.E.W. Jarfors, K.U. Kainer, M.J. Tan, J. Yong, “*Recent Developments In The Manufacturing Of Components From Aluminium, Magnesium and Titanium-Based Alloys*”, Cosmos, Vol. 5, No. 1, (2009) 23–58.
- [4] D.B. Miracle, “*Metal matrix composites – from science to technology significance*”, Compos. Sci. Technol., 65, (2005) 2526–2540.
- [5] T.W. Clyne, P.J. Withers, “*An introduction to Metal Matrix Composites*”, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1993, pp. 1-11.
- [6] C. Borgonovo, D. Apelian, “*Manufacture of Aluminium Nanocomposites A Critical Review*”, Mat. Sci.Forum, Vol. 678 (2011) 1-22.
- [7] J.W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski, “*The production and application of metal matrix composite materials*”, J. Mater. Process. Technol. 106 (2000) 58-67.
- [8] L. Ceschini, G. Minak, A. Morri, “*Tensile and fatigue properties of the AA6061/20vol% Al₂O_{3p} and AA7005/10 vol% Al₂O_{3p} composites*”, Comp. Sci. Tech., vol. 66, (2006) 333-342.
- [9] L. Ceschini, G. Minak, A. Morri, “*Forging of the AA2618/20vol.%Al₂O_{3p} composite: effects on microstructure and tensile properties*”, Comp. Sci. Tech., vol. 69, (2009) 1783-1789.
- [10] L. Ceschini, G. Minak, A. Morri, F. Tarterini, “*Forging of the AA6061/22vol.%Al₂O_{3p} composite: effects on microstructure and tensile properties*”, Mat. Sci. Eng. A, vol. 513-514, (2009) 176-184.
- [11] L. Ceschini, C. Martini, G. Sambogna, F. Tarterini, “*Dry sliding behaviour of PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) treated AA2618/20% Al₂O_{3p} composite*”, Advances in Metal Matrix Composites (Ed. L. Ceschini, R. Montanari), Materials Science Forum ,vol. 678, ISSN 0255-5476, Trans Tech Publications Ltd Switzerland, (2011), 61-74
- [12] F. Rotundo, L. Ceschini, Alessandro Morri, T-S. Jun, A.M. Korsunsky, “*Mechanical and microstructural characterization of 2124Al/25vol%SiCp joints*

obtained by linear friction welding (LFW)”, *Composites. Part A*, vol. 41, Issue 9, (2010) 1028-1037.

[13] L. Ceschini, A. Morri, “*High strain rate superplasticity of a hot-extruded and hot-rolled AA6013/20vol.%SiCp composite*”, *Mat.Sci. Tech.*, Vol.19, (2003), 943-948.

[14] R.L. Deuis, C. Subramanian, J. M. Yellup, “*Dry sliding wear of aluminium composites-a review*”, *Composites Science and Technology* 57 (1997) 415-435.

[15] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., Ed. Edises, pp. 375-378.

[16] H.P. Degischer, “*Innovative light metals: metal matrix composites and foamed aluminum*”, *Materials & Design*, Vol. 18, Nos. 4/6, pp. 221-226, 1997

[17] V.K. Lindroos, M.J. Talvitie, “*Recent advances in metal matrix composites*”, *Journal of Materials Processing Technology* 53 (1995) 273-284

[18] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, Appendice B

[19] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, “*Chimica inorganica*”, ed. Zanichelli, pag.340

[20] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp. 452, 466

[21] R. Cheung, “*Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments*”, Imperial college press, 2006, p. 3

[22] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, “*Chimica inorganica – Principi, Strutture, Reattività*”, ed. Piccin (1999), pp. 98-100, 123-124

[23] T. Muranaka, Y. Kikuchi, T. Yoshizawa, N. Shirakawa, J. Akimitsu, “*Superconductivity in carrier-doped silicon carbide*”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, Vol. 9, No. 4

[24] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, “*Chimica inorganica – Principi, Strutture, Reattività*”, ed. Piccin (1999), Appendice A-30

[25] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp. 426-427

[26] SACMI Imola s.c.a.r.l., “*Tecnologia ceramica applicata*”, Vol.1, ed. La Mandragora s.r.l. (2001), pp. 92-97

[27] K.U. Kainer, “*Metal Matrix Composites – Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*”, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH (2006), pp. 26-39

[28] T.W. Clyne, P.J. Withers, “*An introduction to Metal Matrix Composites*”, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1993, pp. 218-234.

[29] L. Ceschini, G. Minak, A. Morri, “*Tensile and fatigue properties of the AA6061/20 vol.% Al₂O₃p and AA7005/10 vol.% Al₂O₃p composites*”, Composites Science and Technology, 66 (2006) 333-342

[30] P. Cardillo, “*Guida allo studio e alla valutazione delle esplosioni di polveri*”, S.C. sviluppo chimico S.p.A., 2002, pp. 1, 21-24

[31] Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, “*Metal Matrix Composite Production by Stir Casting Method*”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.92-93, 1999, pp.1-7

Capitolo 2

—

Nanocompositi a matrice metallica

2.1 Limiti dei tradizionali MMC con rinforzo particellare

I compositi a matrice metallica con rinforzo particellare attualmente in commercio contengono una frazione volumetrica di materiale ceramico variabile tipicamente tra il 10÷25%; le dimensioni medie del rinforzo vanno da pochi micron fino al centesimo di millimetro. Come è stato riportato nel capitolo precedente, il meccanismo di frattura di questi compositi è legato sia alla frattura delle particelle, sia alla formazione e coalescenza di cavità attorno ad esse, il cui meccanismo di sviluppo dipende dalla dimensione delle particelle stesse. Un rinforzo con una dimensione superiore al micron agisce infatti come un intensificatore di sforzo e ciò può portare ad una frattura di tipo transgranulare (clivaggio), dove la cricca si propaga attraverso i grani cristallini; al contrario, con particelle di diametro sub micrometrico, si originano solitamente dei microvuoti che causano il distacco della matrice dal rinforzo a livello dell'interfaccia fra le due fasi. Un ruolo chiave è giocato anche dalla presenza di agglomerati di particelle che nel loro intorno riducono notevolmente la resistenza a frattura; tutto questo ha un'influenza notevole sul comportamento a fatica dei comuni MMC [1, 2].

Un'altra problematica legata alla dimensione del rinforzo particellare riguarda le prestazioni tribologiche del composito: sebbene sia universalmente riconosciuto che questi materiali abbiano una resistenza migliore all'usura rispetto alle leghe non rinforzate, tuttavia possono causare una maggiore usura nel materiale antagonista, per via della forte azione abrasiva del rinforzo ceramico. Per questo motivo la lavorazione dei MMC a rinforzo particellare richiede strumenti e utensili che abbiano una resistenza ad usura comparabile; solo un gruppo ristretto di materiali molto duri e spesso costosi, come ad esempio il diamante policristallino, è in grado di soddisfare questa esigenza. Nelle

operazioni di taglio l'utensile deve essere infatti in grado di sopportare alternativamente il contatto con un materiale duttile (la matrice metallica) e con un materiale duro (il rinforzo ceramico). La necessità di frequenti operazioni di taglio, unita con l'alto costo degli strumenti, aumenta sensibilmente la spesa complessiva dei processi di lavorazione di questi compositi rispetto alle tradizionali leghe non rinforzate [3].

2.2 Nanocompositi a matrice metallica

Di recente sviluppo e di notevole interesse applicativo sono i **nanocompositi a matrice metallica (MMNC)**; essi rappresentano un segmento di mercato, ancora di nicchia ma con grandi aspettative di crescita, del valore di 250 milioni di dollari, l'80% del quale è occupato da applicazioni nel settore dei trasporti. Quello dei MMNC è considerato per questo uno dei segmenti economici più promettenti e di maggiore interesse scientifico nel campo dei materiali compositi nei prossimi anni [3].

Nei MMNC il rinforzo ceramico è costituito da particelle di dimensioni inferiori ai 100 nm. Rispetto alle comuni leghe di alluminio non rinforzate e ai tradizionali MMC, in questi compositi si riscontra contemporaneamente un significativo aumento della resistenza meccanica anche alle alte temperature, una migliore resistenza all'usura e agli shock termici e un apprezzabile incremento nella resistenza a frattura. Una delle ragioni principali di questi miglioramenti delle proprietà è legata al notevole aumento del rapporto superficie-volume, a parità di massa, del rinforzo: maggiore è l'area superficiale del rinforzo, maggiore è l'interazione tra questo e la matrice; questo si traduce in una maggiore adesione tra le fasi che costituiscono il materiale [4, 5].

Nel settore dei nanocompositi a matrice di alluminio, numerose sono le tipologie di rinforzo che sono state utilizzate; oltre ai comuni ceramici utilizzati nella produzione di MMC, ovvero Al_2O_3 , SiC e SiO_2 , sono stati impiegati anche ossidi di tungsteno (WO_3) e di zirconio (ZrO_2), nonché dei boruri come quello di titanio (TiB_2). Tra questi materiali, l'ossido di alluminio rimane il meno costoso e quello più diffusamente utilizzato insieme al SiC .

Idealmente, la nanoparticella deve avere una dimensione e una forma che siano il più uniformi possibili per evitare comportamenti anisotropici nel materiale, quindi mantenere costanti le proprietà in tutto il pezzo. Inoltre, come per i MMC tradizionali, il rinforzo deve essere chimicamente inerte nei confronti della matrice, per evitare la formazione di

possibili precipitati che ridurrebbero l'adesione tra le due fasi, alterando così le proprietà resistenziali del materiale [6].

2.3 Confronto micro-nano

Le migliori prestazioni dei nanocompositi derivano dalla fine dispersione nella matrice delle particelle di rinforzo. La comprensione dei meccanismi che stanno alla base dell'azione di rinforzo permette anche di predire in una certa misura il comportamento di un nanocomposito, noto il tipo di rinforzo e la sua frazione ponderale o volumetrica. Negli anni sono state sviluppate diverse teorie che hanno cercato di dare una spiegazione del meccanismo di un rinforzo nanoparticellare.

Un primo modello teorico (*load bearing effect*) sviluppato alla fine degli anni Novanta, che faceva riferimento più in generale ai microcompositi, ipotizzava che l'effetto di rinforzo fosse dovuto principalmente alla capacità delle particelle di sostenere parte del carico cui veniva sottoposto il composito; il grado di sopportazione del carico da parte del rinforzo è strettamente correlata all'adesione tra questo e la matrice [7].

In parallelo a questa teoria, è stato sviluppato un altro modello in cui il miglioramento delle proprietà meccaniche era giustificato dall'aumento di qualche ordine di grandezza della densità delle dislocazioni all'interno della matrice per via dell'aggiunta del rinforzo (*Enhanced Dislocation Density, EDD*) [7].

Considerando solamente l'effetto di sopportazione del carico da parte delle particelle di rinforzo, era stata proposta la seguente relazione per esprimere la resistenza complessiva (σ_c , [MPa]) del composito [8]:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 + f_1) \quad (1)$$

dove σ_m è la resistenza della matrice [MPa] e f_1 un fattore adimensionale che dipende dalla frazione volumetrica delle particelle e dalla loro forma. Questa modellazione dimostrò dei limiti in quanto non teneva in considerazione un altro parametro molto importante, quale la dimensione delle particelle stesse; tale fattore ha infatti un'incidenza molto rilevante sull'effetto indotto dall'aumento delle densità delle dislocazioni. Alla luce di queste considerazioni, la formulazione precedente è stata modificata attribuendo al termine σ_m il valore della resistenza della matrice rinforzata dall'aumento delle dislocazioni.

Questa teoria è stata sviluppata tramite calcoli e modelli matematici per indagare il meccanismo di formazione delle dislocazioni in un composito. L'aumento della densità delle dislocazioni è stato attribuito interamente alla deformazione plastica indotta nella matrice dalla differenza nei coefficienti di espansione termica di questa e del rinforzo durante la solidificazione. Per mezzo di simulazioni numeriche è stato quantificato l'effetto indotto dalle tensioni residue sulla variazione della densità delle dislocazioni; alla base del modello matematico sono state fatte alcune approssimazioni sulla particella di rinforzo, considerata sferica e perfettamente bagnata dal metallo fuso prima e completamente adesa alla matrice solida dopo. Partendo da queste condizioni al contorno, è stato risolto un set di equazioni in modo iterativo simulando il raffreddamento del metallo a partire dal suo punto di fusione fino a temperatura ambiente. Questa simulazione ha permesso di stabilire che nell'intorno della particella, all'interfaccia con la matrice, la densità delle dislocazioni è direttamente collegata sia alle dimensioni delle particelle stesse sia alla loro frazione volumetrica figura 2.1 [8].

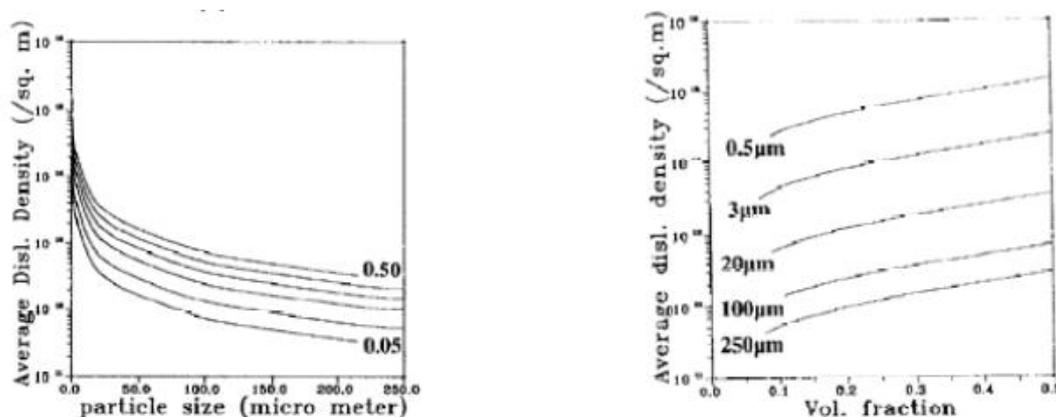


Figura 2.1 – Dipendenza della densità delle dislocazioni dalla dimensione delle particelle e dalla loro frazione volumetrica. [8]

Considerando anche l'effetto relativo all'EDD, corrispondente al parametro f_d , la resistenza totale a snervamento del materiale viene espressa come:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 + f_l) (1 + f_d) \quad (2)$$

in cui il prodotto quantifica l'effetto sinergico dei due fenomeni, che non è quindi dato dalla semplice additività dei due fattori.

Lo sviluppo dei nanocompositi ha reso necessario prendere in considerazione altri fenomeni connessi con l'incremento della resistenza meccanica indotta dalle nanoparticelle. In base alla teoria di Orowan, come illustrato nello schema di figura 2.2,

la presenza del nano rinforzo può indurre un ulteriore ostacolo al movimento delle dislocazioni nella matrice. Quest'ulteriore effetto di rinforzo si ha nel caso in cui la spaziatura fra le nanoparticelle sia sufficientemente ridotta da impedire il passaggio alle dislocazioni..

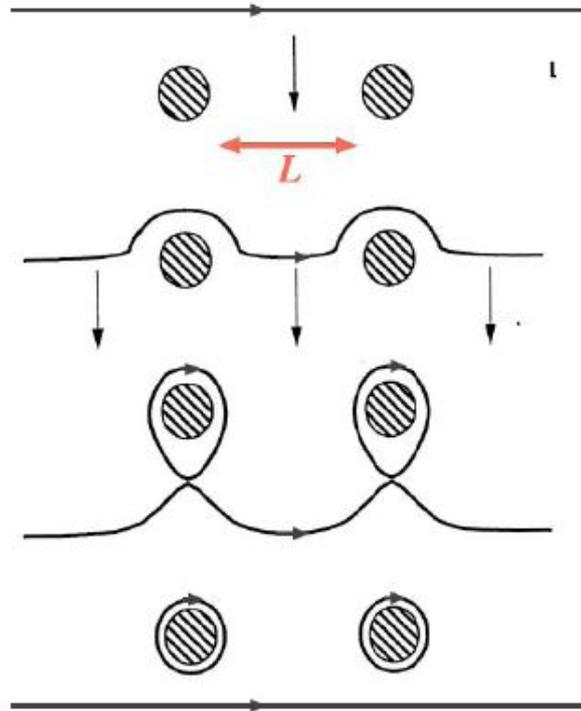


Figura 2.2 – Meccanismo di Orowan. [9]

La dislocazione è in grado di superare le due particelle solamente se viene spinta con una tensione supplementare di taglio $\Delta\tau$ pari a :

$$\Delta\tau = G \frac{b}{L} \quad (3)$$

dove G è il modulo elastico della matrice, b il vettore di Burgers relativo alla dislocazione ed L la distanza tra le particelle di rinforzo. Quando le particelle sono di dimensioni micrometriche, la spaziatura L assume valori troppo elevati perché il meccanismo di Orowan abbia rilevanza, in quanto il $\Delta\tau$ associato risulta molto basso; a livello di dimensioni nanometriche, invece, le particelle sono molto più piccole, in genere non oltre i 100 nm, e finemente disperse, ragion per cui il meccanismo di Orowan acquisisce importanza. A questo si aggiungono le deformazioni plastiche della matrice in prossimità delle particelle che si originano in fase di solidificazione per i motivi precedentemente discussi: maggiore è la deformazione, maggiore è la densità delle dislocazioni in prossimità del rinforzo, le quali si ostacoleranno ulteriormente tra di loro.

Aggiungendo il contributo di Orowan, f_o , l'espressione (2) viene estesa per descrivere la tensione di snervamento di un nanocomposito:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 + f_1) (1 + f_d) (1 + f_o) \quad (4)$$

dove f_1 dipende linearmente dalla frazione volumetrica del rinforzo, f_d ed f_o entrambi dal modulo elastico della matrice e dal vettore di Burgers, ma il primo anche dalla densità delle dislocazioni, mentre il secondo dalla dimensione media delle particelle di rinforzo [7], [9], [10].

Per avere un riscontro pratico della teoria, sono state effettuate varie prove su una lega di magnesio rinforzata con percentuali in volume variabili di nanoparticelle di Al_2O_3 di diverse dimensioni; i risultati sono stati riportati nei grafici di figura 2.3.

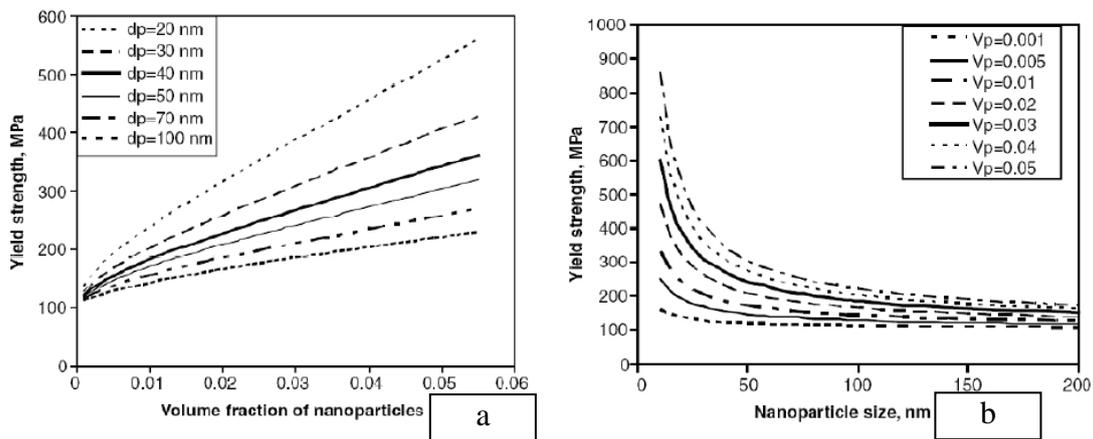


Figura 2.3 – Resistenza meccanica in funzione del volume e delle dimensioni delle particelle. [7]

Analizzando il primo grafico di figura 2.3 nota immediatamente che il carico di snervamento del composito cresce con l'aumentare della frazione volumetrica di rinforzo; dato ancora più significativo è che, a parità di frazione volumetrica, un rinforzo di dimensione inferiore ha un effetto decisamente più marcato sull'incremento di resistenza del composito. Dal secondo grafico si evince che l'effetto sullo snervamento diventa veramente efficace per frazioni volumetriche superiori all'1% e per particelle di dimensioni inferiori ai 100 nm [7]. Dai risultati ottenuti appare evidente che il meccanismo di Orowan è di primaria importanza nel valutare l'effetto del rinforzo in un nanocomposito, dal momento che contribuisce ad aumentare le proprietà resistenziali del materiale.

In letteratura sono rinvenibili numerose pubblicazioni che hanno evidenziato i notevoli vantaggi in termini di prestazione dei nanocompositi rispetto ai microcompositi.

S.A. Sajjadi et al. [11] hanno condotto uno studio confrontando micro e nanocompositi a matrice di alluminio. Alla lega di alluminio di base (Al-Si-Mg) sono state aggiunte delle particelle di allumina, rispettivamente di 20 μm e 50 nm, in diverse percentuali in peso; i campioni preparati sono stati sottoposti a prove di durezza e di resistenza alla compressione. I valori delle misure riportati in tabella 2.1 mostrano chiaramente come queste proprietà migliorino all'aumentare della percentuale in peso delle particelle di rinforzo e al diminuire delle loro dimensioni.

Campione	Durezza [HBN]	Resistenza a compressione [MPa]
A356	53,1	234,3
1% μm	62,4	250,6
3% μm	64,6	310,6
5% μm	73,5	390,6
10% μm	77,1	453,1
1%nm	67,8	550,8
2%nm	70,6	586,4
3%nm	76,3	610,3

Tabella 2.1 – Valori di durezza Brinell (HBN) e di resistenza a compressione dei provini analizzati. [11]

Un'altra ricerca di Z.Y. Ma et al. [12] ha dimostrato come, effettivamente, l'aumento di resistenza indotto dalle nanoparticelle sia superiore a quello delle microparticelle, studiando un composito di alluminio rinforzato con particelle di nitrato di silicio (Si_3N_4). Il materiale è stato preparato in maniera da possedere l'1% in volume di particelle con un diametro medio di 15 nm tramite la tecnica di metallurgia delle polveri (*powder metallurgy*). Le proprietà del composito sono state confrontate con quelle di un altro materiale sempre a matrice di alluminio ma rinforzato con un 15% in volume di particelle di SiC della dimensione media di 3,5 μm di diametro.

Campione	Tensione di rottura	Tensione di snervamento
	[MPa]	[MPa]
Al	70	30
15% vol. SiC (3,5 μm)/Al	176	94
1% vol. Si ₃ N ₄ (15 nm)/Al	180	144

Tabella 2.2 – Tensione di rottura e snervamento dei provini analizzati. [12]

Dalla tabella 2.2 si evince che la resistenza a trazione del nanocomposito (180 MPa) e il suo carico di snervamento (144 MPa) sono entrambi superiori a quelli del metallo base privo di rinforzo (70 MPa e 30 MPa). Il dato veramente interessante è che la resistenza a trazione del microcomposito (176 MPa) è leggermente inferiore a quella del nanocomposito, ma il suo carico di snervamento (94 MPa) è notevolmente più basso: questo testimonia che, seppur trattandosi di ceramici diversi, una piccola frazione di rinforzo nanoparticellare svolge un'azione molto più incisiva di quella di un rinforzo microparticellare presente in quantità maggiore. Sulla base di valutazioni riguardanti la spaziatura media tra le particelle, L , e la correlazione di quest'ultima con il carico di snervamento, gli autori sottolineano comunque che un'ottimale dispersione del rinforzo all'interno della matrice consentirebbe di ottenere proprietà meccaniche migliori: tanto più L è piccola, tanto maggiore sarà l'effetto del rinforzo. L'agglomerazione presente nel nanocomposito ha causato un aumento della spaziatura media tra le particelle, con un conseguente decremento delle proprietà meccaniche rispetto al massimo valore teorico ottenibile.

Y.C. Kang et al. [13] hanno condotto studi su di un nanocomposito a matrice di alluminio rinforzato con particelle di Al₂O₃ di 50 nm di diametro medio preparato tramite metallurgia delle polveri. Il materiale è stato estruso a 420°C e i provini ottenuti dal pezzo, lavorati parallelamente alla direzione di estrusione, sono stati mantenuti a 350°C per due ore. Dall'analisi della microstruttura su sezioni perpendicolari alla direzione di estrusione si è notato che, a causa della notevole differenza tra le dimensioni medie delle polveri (28 μm per la polvere di alluminio, 50 nm per il rinforzo di allumina), le particelle di rinforzo sono andate a colmare i vuoti tra quelle di alluminio. Dallo studio si ricava una conclusione molto interessante: gli autori, non avendo individuato porosità associate ai cluster di particelle, affermano che anche la presenza di particelle agglomerate può contribuire al rafforzamento del materiale (anche se questo è in disaccordo con il modello di Orowan). Inoltre, come per gli studi precedenti, viene

confermata la migliore azione di rinforzo delle particelle nanometriche rispetto a quelle micrometriche, confrontando le prestazioni del nanocomposito con quelle di un microcomposito preparato nella stessa maniera, ma utilizzando particelle di SiC del diametro medio di 10 μm . Il carico di snervamento e la resistenza a trazione del nanocomposito aumentano col crescere della frazione volumetrica di allumina, attestandosi su valori limite rispettivamente di 180 MPa e 250 MPa; dal grafico di figura 2.4 si può apprezzare come le proprietà del nanocomposito siano comparabili con quelle del microcomposito, il quale contiene però una frazione volumetrica di particelle di rinforzo più grande di un ordine di grandezza.

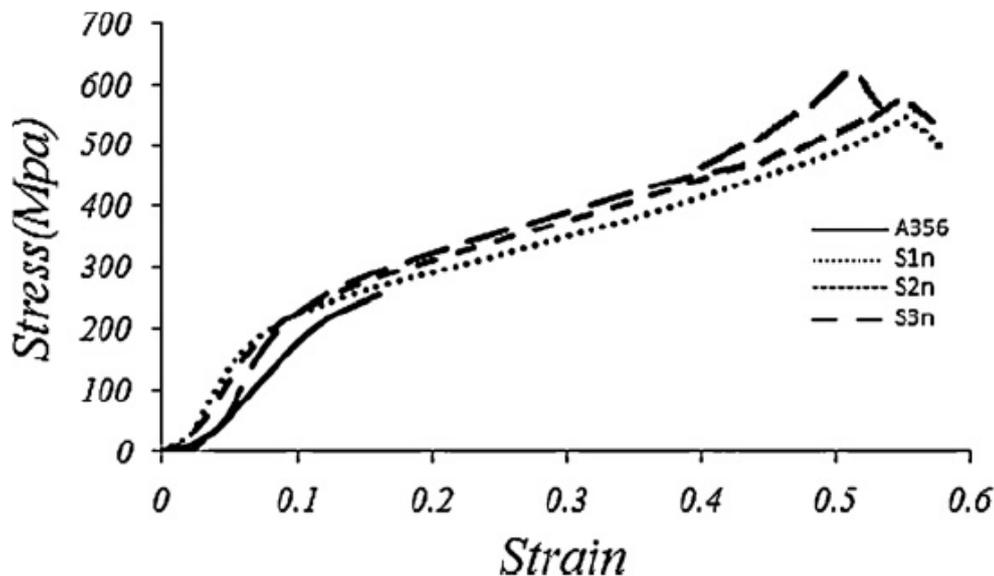


Figura 2.4 – Grafico sforzo/deformazione dei provini analizzati; S1n = 1% vol. Al_2O_3 , S2n = 2% vol. Al_2O_3 , S3n = 3% vol. Al_2O_3 [13].

2.4 Criticità nella preparazione dei nanocompositi

La dispersione uniforme di un rinforzo nanometrico in una matrice e l'ottenimento di un forte legame interfacciale tra le due fasi sono le due sfide principali nella preparazione di un MMNC. La formazione di aggregati di particelle e la debole adesione matrice-rinforzo compromettono le proprietà del materiale in condizioni estreme, come ad esempio alle alte temperature e pressioni di esercizio nei motori a scoppio e Diesel.

2.4.1 Agglomerazione

L'agglomerazione è un fenomeno comune che si verifica quando delle particelle solide entrano in contatto con un mezzo rispetto al quale hanno scarsa bagnabilità. Gli agglomerati o cluster di particelle riducono significativamente la resistenza meccanica del composito, in quanto sono sedi preferenziali per la nucleazione di cricche; la frattura finale del pezzo è infatti dovuta alla successiva propagazione delle cricche da un cluster all'altro.

La tendenza delle particelle ad agglomerarsi è termodinamicamente favorita poiché minimizza il valore di energia libera di Gibbs del sistema; inoltre, un'inclusione solida non è mai perfettamente liscia: la sua superficie presenta molte cavità che si riempiono di gas, il quale contribuisce ad aumentare il valore di energia libera. Quando la dimensione delle particelle si abbassa dal micron al nanometro, a parità di massa, l'area superficiale totale aumenta di tre ordini di grandezza così come l'energia superficiale (tabella 2.3), introducendo una grande instabilità nel sistema e rendendo difficile la bagnabilità delle particelle col metallo liquido.

Dimensione particella [m]	Area superficiale totale [cm ²]	Energia superficiale [J/g]
10^{-3}	$2,8 \times 10$	$5,6 \times 10^{-4}$
10^{-4}	$2,8 \times 10^2$	$5,6 \times 10^{-3}$
10^{-5}	$2,8 \times 10^3$	$5,6 \times 10^{-2}$
10^{-6}	$2,8 \times 10^4$	$5,6 \times 10^{-1}$
10^{-9}	$2,8 \times 10^7$	$5,6 \times 10^2$

Tabella 2.3 – Valori di area ed energia superficiale al variare delle dimensioni di un cristallo di cloruro di sodio (NaCl). [3]

La naturale tendenza verso l'equilibrio è la spinta che permette al sistema di assumere una configurazione tale per cui l'energia di Gibbs è minore; l'agglomerazione è quindi una configurazione stabile del sistema. L'area interfacciale di un insieme di nanoparticelle disperse nel metallo fuso è notevolmente più grande di quella delle stesse che si raggruppano a formare un cluster di dimensioni micrometriche, riducendo

l'energia superficiale globale del sistema e abbassando di conseguenza il valore di energia libera [3].

2.4.2 Aggregazione nanopolveri

Le dinamiche di aggregazione sono state studiate prendendo in considerazione i due meccanismi principali che determinano la dispersione delle nanopolveri: il *moto browniano* e le *forze interparticellari elettrostatiche e di Van der Waals*.

Moto Browniano

Una particella in sospensione è continuamente soggetta ad urti da parte di altre molecole eccitate termicamente provenienti dal liquido da ogni direzione. Einstein osservò che se un'inclusione solida è sufficientemente piccola da comportarsi come una molecola di gas, essa è ripetutamente colpita dalle molecole del mezzo fluido in cui è immersa e di conseguenza viene continuamente dispersa. La dispersione è maggiore con il diminuire della viscosità del mezzo e del raggio della particella, aumentando così la probabilità di collisione con un'altra molecola; per particelle con raggio inferiore ai 3,5 μm è stato appurato che è il moto browniano a dominare totalmente la dinamica di agglomerazione delle particelle stesse. Il grado di aggregazione per particelle con raggio di 20 nm è stato valutato essere maggiore di quattro ordini di grandezza rispetto a quello di particelle con raggio attorno al μm . Questo comportamento è correlato al fatto che all'aumentare delle dimensioni delle particelle l'energia potenziale di repulsione diventa sempre maggiore rendendo meno probabile la formazione di cluster [3].

Forze interparticellari

Il discostamento dall'idealità dei gas reali è dovuto secondo Van der Waals all'esistenza di interazioni atomiche o molecolari; queste interazioni, seppure siano dell'ordine di pochi kJ/mol e abbiano rilievo a brevi distanze interatomiche, sono dovute alla formazione di dipoli negli atomi o molecole, in seguito ad uno sbilancio casuale di cariche all'interno dell'atomo o della molecola. Il legame deriva dall'attrazione

coulombiana tra l'estremità positiva di un dipolo e la regione negativa di un altro adiacente, come rappresentato in figura 2.5 [14].

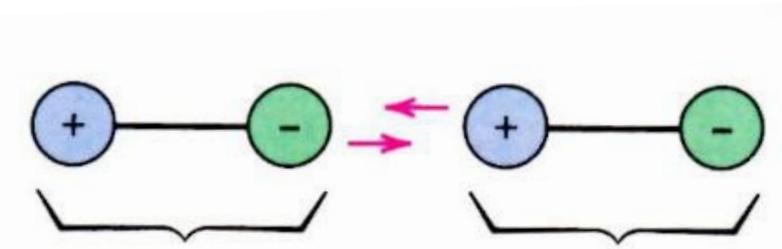


Figura 2.5 – Rappresentazione schematica dell'interazione tra due dipoli. [14]

Hamaker ha scoperto che tali interazioni esistono anche nelle particelle e ha esteso la formulazione di Van der Waals introducendo il “concetto di additività”, ovvero considerando contemporaneamente tutti i contributi energetici dei singoli atomi o molecole che compongono la particella. Quando le cavità presenti in un'inclusione solida sono piene di gas, entra in gioco la forza attrattiva di Van der Waals, causando l'agglomerazione.

Quando la dimensione della particella è inferiore al micron prevale la forza attrattiva di Van der Waals rispetto alla forza coulombiana di repulsione. Tale forza attrattiva continua a prevalere fino ad una distanza interparticellare di 1 nm; per valori inferiori la forza attrattiva diventa pressoché nulla in quanto inizia a manifestarsi l'effetto repulsivo delle nuvole elettroniche degli atomi che costituiscono le particelle stesse [3].

2.4.3 Porosità

La porosità è un difetto molto comune nelle leghe di alluminio da fonderia ed è uno dei motivi principali per cui un pezzo viene scartato. La frazione volumetrica delle porosità, la loro dimensione e distribuzione all'interno della matrice metallica giocano un ruolo molto importante sulle proprietà meccaniche del materiale. Questo difetto può risultare dannoso anche per la resistenza a corrosione, motivo per cui il grado di porosità deve essere pressoché azzerato [15, 16].

La formazione di porosità è attribuibile allo sviluppo di cavità di ritiro nel getto durante la fase di solidificazione del metallo liquido, od alla presenza di gas all'interno della massa fusa; tale gas può derivare ad esempio dall'assorbimento di gas dall'atmosfera o da reazioni fra acqua e metallo alle alte temperature, ed è favorito da moti turbolenti nella superficie fra metallo ed atmosfera. J. Hashim et al. [17] hanno condotto uno studio per valutare la formazione delle porosità in una lega di alluminio ipoeutettica rinforzato con particelle di SiC. Le analisi condotte hanno evidenziato come l'origine e la crescita dei pori siano processi che avvengono parallelamente alla solidificazione del materiale e avvengono in tre fasi distinte, come riportato in figura 2.6. All'inizio del raffreddamento si sviluppa un network di dendriti di fase α ; man mano che la solidificazione procede le particelle di SiC che ancora sono nella parte fusa vengono respinte dalle dendriti di fase α che stanno crescendo; a questo punto il gas che è presente all'interno della massa fusa, se non riesce a risalire sulla superficie del bagno, può rimanere intrappolato tra le particelle di SiC e generare così delle cavità all'interno del pezzo, che rimangono tali una volta che si raggiunge la temperatura eutettica, ovvero quando tutto il liquido finisce di solidificare.

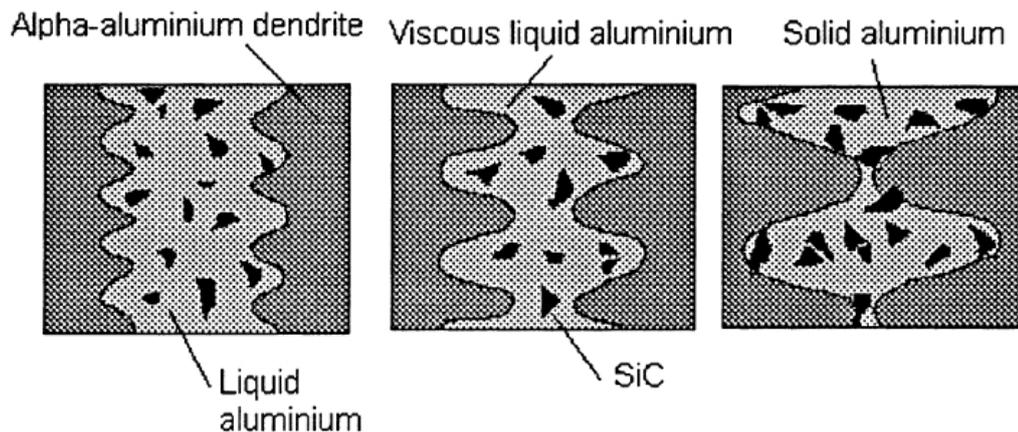


Figura 2.6 – Processo di formazione di cavità. [17]

Esistono diverse strategie per minimizzare la porosità. La più comune è il degassaggio del metallo fuso e consiste nell'insufflaggio di gas inerte non solubile (argon o azoto) tramite lancia rotante all'interno della massa fusa. Questo trattamento, solitamente effettuato prima della colata, consente di ridurre la quantità di gas disciolto all'interno del fuso, in particolar modo l'idrogeno per quanto riguarda l'alluminio. Quando si aggiunge

un rinforzo particellare è bene trattare sempre la massa fusa; sebbene esistano diverse tecniche di degassaggio, tuttavia è difficile eliminare completamente il gas residuo [18].

2.5 Dispersione uniforme del rinforzo

Uno dei problemi maggiori dei rinforzi nanoparticellari consiste nella difficoltà nel mantenerli dispersi uniformemente nella matrice durante le operazioni di fusione e colata. Questo deriva dalla differenza di densità tra la matrice metallica fusa e il rinforzo ceramico. Anche la temperatura del bagno di fusione, il tipo di agitazione meccanica e la natura, forma e dimensione delle particelle stesse sono parametri che incidono notevolmente.

Per ottenere una distribuzione omogenea sono state messe a punto diverse tecniche per l'introduzione e la miscelazione delle particelle all'interno della matrice:

- Inserimento delle particelle per mezzo di un gas inerte all'interno della massa fusa, con contemporanea agitazione per disperdere le particelle, lasciando risalire le bolle di gas
- Addizione delle particelle man mano che lo stampo viene riempito con il metallo fuso
- Dispersione delle particelle per centrifugazione del bagno metallico
- Preparazione di blocchetti di metallo contenenti le particelle e che verranno aggiunti alla massa fusa con successiva agitazione
- Agitazione per mezzo di ultrasuoni
- Agitazione creando vortici.

Quest'ultima tecnica è uno degli approcci più semplici e per questo maggiormente utilizzati; esso consiste nell'agitare vigorosamente la massa fusa per creare un vortice sulla superficie e nell'immettere le particelle di rinforzo al centro del vortice. L'agitazione prosegue per pochi minuti, giusto per disperdere le particelle, prima che il metallo venga colato [17, 19].

Durante la fusione per la sintesi dei compositi, l'agitazione svolge due azioni fondamentali: movimentata le particelle dentro la massa fusa e le mantiene in sospensione, evitando che queste possano aggregarsi; comunque, per lo stesso meccanismo, l'aria e le impurità presenti sulla superficie della massa fusa, come tracce di ossido del metallo stesso che possono trattenere a loro volta piccole quantità d'aria, vengono trascinate

all'interno del bagno, promuovendo così quei difetti già discussi, come la porosità o la scarsa adesione tra la matrice e il rinforzo.

Bibliografia

- [1] M. Besterci, M. Šlesár, G. Jangg, “*Structure and Properties of Dispersion Hardened Al-Al₄C₃ Materials*”, Powder Metallurgy International, Vol.24, 1992, pp. 27-32
- [2] Y.C. Kang, S.L.I. Chan, “*Tensile Properties of Nanometric Al₂O₃ Particulate-Matrix Composites*”, Materials Chemistry and Physics 85 (2004) 438–443
- [3] C. Borgonovo, D. Apelian, “*Manufacture of Aluminium Nanocomposites A Critical Review*”, Mat. Sci.Forum, Vol. 678 (2011) 1-22.
- [4] H. Wyatt, “*Ceramics and Polymers*”, Cambridge University (1974), pp. 28-48
- [5] C. Dometakis, A. Jha, “*Design Fundamentals of High Temperature Composites, Intermetallics and Metal Matrix Composites*”, Minerals, Metals and Materials Society (1995), p. 57
- [6] Yang B., Wang F., Cui H., Duan X.J., Hu S.C., Zhang J.S., “*TiC Particulate-reinforced Al-20Si-5Fe Composite Fabricated by Melt In Situ Reaction Spray Forming*”, Materials Processing Technology, Vol. 137, 2003, pp. 187-190
- [7] Z. Zhang, D.L. Chen, “*Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength*”, Scripta Materialia Vol.54, 2006, 1321-1326
- [8] N. Ramakrishnan, “*An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites*”, Acta Mater., Vol. 44, No. 1, pp. 69-77, 1996
- [9] L. Fisher, “*Literature Survey Report: Nano-Dispersion Strengthening of Aluminum*”, MCEN 5208 Introduction to Research, 2004, Colorado University at Boulder
- [10] Z. Zhang, D.L. Chen, “*Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites*”, Materials Science and Engineering A 483-484 (2008)148-152
- [11] S.A. Sajjadi, H.R. Ezatpour, H. Beygi, “*Microstructure and mechanical properties of Al-Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting*”, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 8765-8771
- [12] Z.Y. Ma, Y.L. Li, Y. Liang, F. Zheng, J. Bi, S.C. Tjong, “*Nanometric Si₃N₄ particulate-reinforced aluminum composite*”, Materials Science and Engineering A 219 (1996) 229-231

- [13] Y.C. Kang, S.L.I. Chan, “*Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate-reinforced aluminum matrix composites*”, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 438-443
- [14] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp. 30-32
- [15] J.G. Kaufman, E.L. Rooy, “*Aluminum Alloy Castings - Properties, Processes and Applications*”, ASM International, 2004
- [16] J.R. Davis and Associates, “*Forming and Forging*”, ASM International, Vol.4, 1998
- [17] J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, “*Metal Matrix Composite Production by Stir Casting Method*”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.92-93, 1999, pp.1-7
- [18] A.M. Samuel, F.H. Samuel, “*Foundry Aspects of Particulate Reinforced Aluminum MMCs: Factors Controlling Composite Quality*”, *Key Engineering Materials*, Vol.104, 1995, pp.65-98
- [19] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, “*Particulate reinforced metal matrix composites – a review*”, *Journal of Materials Science*, Vol.26, 1991, pp. 1137-1156

Capitolo 3

—

Tecniche di produzione dei MMNC

Attualmente le tecniche ritenute più promettenti a livello di scalabilità industriale, è in alcuni casi già utilizzate per la produzione dei tradizionali MMC, sono il *gas bubbling* per le tecniche in-situ e lo *stir casting* tra quelle ex-situ. Tali metodologie produttive sono state studiate ed implementate nel corso delle attività di tesi.

3.1 Gas bubbling (in-situ)

Il *gas bubbling* consente di ottenere nanocompositi caratterizzati da un'interfaccia matrice–rinforzo molto pulita, quindi con buona adesione tra le fasi costituenti. Inoltre è una tecnica relativamente economica per quanto riguarda sia le apparecchiature sia i materiali reagenti utilizzati.

Tramite l'insufflaggio di opportune correnti gassose all'interno della massa fusa di un metallo, si può indurre lo sviluppo di reazioni chimiche tra il gas e il metallo con l'intento di ottenere particelle di rinforzo disperse nella matrice. In generale, si tratta di una tecnica particolarmente flessibile, in quanto può essere condotta su una grande varietà di specie metalliche, tra cui le più rilevanti dal punto di vista industriale sono le leghe di alluminio, rame, magnesio e titanio, e permette di ottenere fasi di rinforzo di diversa natura, come ossidi e nitruri.

Dal momento che il gas viene introdotto direttamente nel metallo fuso, le reazioni e le relative particelle di rinforzo si sviluppano all'interno della matrice liquida. I vantaggi nell'ottenere il rinforzo già dentro la massa metallica sono: l'assenza di contaminazioni esterne, e questo si traduce in migliori proprietà resistenziali del composito ma, soprattutto, l'eliminazione di tutte le fasi estremamente complesse di manipolazione delle nanopolveri. Un altro punto di forza di questa tecnica è legato alla possibilità di utilizzarla in processi produttivi che prevedono colate in continuo o per produzione di

componenti “*near net shape*”, ovvero con una forma pressoché definitiva che non necessita di ulteriori lavorazioni.

Lo schema di un impianto di *gas bubbling* (figura 3.1) è relativamente semplice perché costituito da poche unità funzionali. La parte centrale dell’impianto consiste in un forno da fusione, a combustibile o elettrico, al cui interno viene inserito un crogiolo contenente il metallo; una volta avvenuta la fusione, l’insufflaggio del gas avviene per mezzo di una lancia, collegata alla sorgente del gas stesso, che viene calata dentro la massa fusa. Contemporaneamente, se la procedura lo richiede, viene effettuata l’agitazione del bagno per mezzo di uno *stirrer* od applicando un campo magnetico esterno, se le proprietà magnetiche delle leghe lo permettono. Terminato l’insufflaggio, la lancia viene rimossa e il metallo lasciato raffreddare, oppure colato nel caso di processi in continuo.

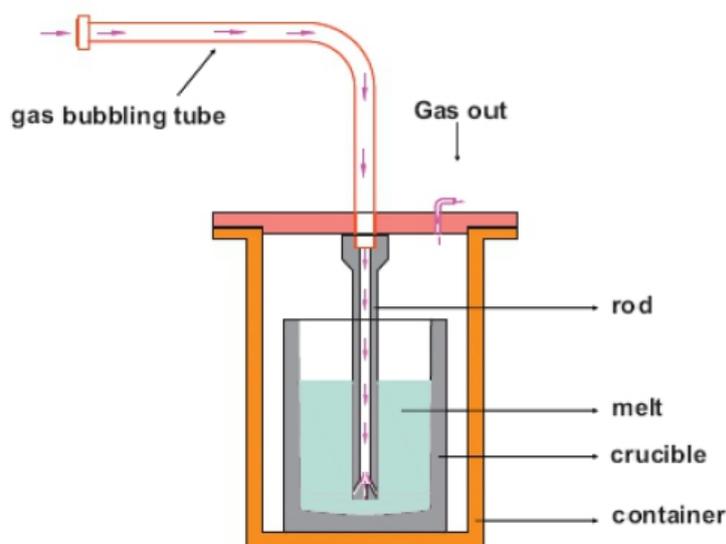


Figura 3.1 – Impianto schematico di *gas bubbling* [1].

Solitamente, la quantità di rinforzo che si riesce ad ottenere è piuttosto limitata, pertanto gli incrementi resistenziali sono ridotti e normalmente inferiori a quelli ottenibili con tecniche *ex-situ* che permettono di inserire quantità di rinforzo maggiori. Inoltre, aspetto da non sottovalutare, è la durata del processo e le temperature necessarie per garantire una cinetica di reazione compatibile con le esigenze industriali.

Le leghe di Al maggiormente studiate per questo tipo di applicazione sono quelle Al-Si e Al-Ti, che vengono fatte reagire con correnti gassose contenenti carbonio, per ottenere SiC o TiC come fase di rinforzo; le stesse leghe, se fatte reagire con correnti di ammoniacca o azoto, possono generare i rispettivi nitruri, AlN o TiN. Molte altre sono le

combinazioni possibili e la loro fattibilità dipende dalla termodinamica e dalla cinetica delle reazioni coinvolte, nonché da tutti i parametri di processo come la temperatura, la velocità di agitazione e la portata di gas.

La sua potenziale versatilità e la relativa semplicità dell'impianto fanno del *gas bubbling* una delle tecniche più indagate per la produzione su scala industriale dei MMNC.

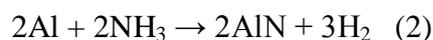
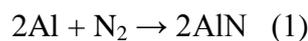
3.1.1 Casi studio

In letteratura, a partire dalla fine del secolo scorso, sono rinvenibili numerose pubblicazioni di studi condotti su questa tecnica, volti a ottenere diverse tipologie di rinforzi in altrettante matrici.

Q. Hou et al. [2] hanno svolto uno studio rivolto alla produzione di compositi a matrice di alluminio rinforzati con nitruri. Questi materiali sono di grande interesse nel campo della metallurgia siccome un rinforzo in AlN può incrementare notevolmente il modulo elastico, la resistenza meccanica e il comportamento ad usura della matrice, senza avere problemi di degrado a livello dell'interfaccia matrice-rinforzo come nel caso del SiC o dell'Al₂O₃. Nello studio i nitruri sono stati prodotti introducendo sia azoto, N₂, che ammoniacca, NH₃.

Scopo principale della ricerca è stato valutare l'influenza di alcuni elementi alliganti sul processo. Per tale motivo sono state svolte diverse prove combinando matrici diverse alluminio puro e alcune sue leghe quali Al-Si, Al-Zn, Al-Si-Mg e Al-Si-Mg-Zn sia con N₂ che NH₃.

Inizialmente gli autori hanno cercato di ottenere una nitrurazione diretta tramite prove di insufflaggio in alluminio puro:

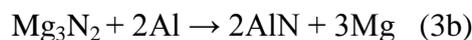
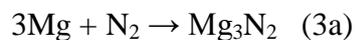


Sia con N₂ che NH₃ si è prodotta una cavità in corrispondenza dell'inserimento della lancia del gas; la fase di rinforzo si è formata come patina sulla superficie di questa cavità e questo ha probabilmente ostacolato la diffusione del gas all'interno del metallo fuso, motivo per cui all'interno della matrice non è stata trovata traccia di AlN. Con

l'aggiunta di silicio e magnesio, in grado di ridurre la tensione superficiale dell'alluminio fuso, si è cercato di risolvere questo inconveniente; tuttavia, anche in questo caso, non è stato trovato AlN se non in corrispondenza della superficie di colata.

La mancata nitrurazione all'interno della matrice è stata imputata al fatto che l'azoto ha una bassa solubilità nell'alluminio fuso, ragion per cui il gas faceva fatica a diffondere nella massa fusa. Aumentando la solubilità, si ha un incremento del tempo di contatto tra il metallo e la specie gassosa, favorendo così la cinetica del processo. Per conseguire questo risultato è stato aggiunto del manganese (Mn), che è un tipico elemento di lega dell'alluminio ed è in grado di aumentare sensibilmente la solubilità di gas come l'azoto nell'alluminio; è sufficiente un quantitativo di Mn pari all' 1,2% in peso che la solubilità del gas a 1100°C aumenta di circa sette volte. Purtroppo, anche dopo aver apportato questa modifica alla composizione della lega non è stato osservato lo sviluppo di nitruri all'interno della matrice. Alla luce dei risultati sperimentali, i ricercatori hanno ipotizzato che la cinetica della reazione fosse molto lenta e limitasse la formazione dei prodotti. Anche l'uso combinato dei due gas non ha portato a miglioramenti sostanziali.

È apparso evidente che la nitrurazione diretta non fosse una via percorribile per ottenere il rinforzo voluto e la ricerca si è quindi indirizzata verso l'individuazione di un elemento di lega da aggiungere che formasse un nitruro precursore dell'AlN, ottenendo così una nitrurazione indiretta. Tra i vari elementi di lega la scelta è caduta sul magnesio, in grado di formare il nitruro Mg_3N_2 , che è in grado a sua volta di reagire con l'alluminio fuso per ottenere AlN:



Dal diagramma di Ellingham di figura 3.2 si evince che l'energia libera associata alla reazione 3b diventa inferiore a quella della reazione 3a sopra i 1100°C, quindi termodinamicamente favorita. Una giustificazione di questo andamento può essere la natura ceramica dell'AlN, che è più stabile alle alte temperature del suo precursore a base di magnesio.

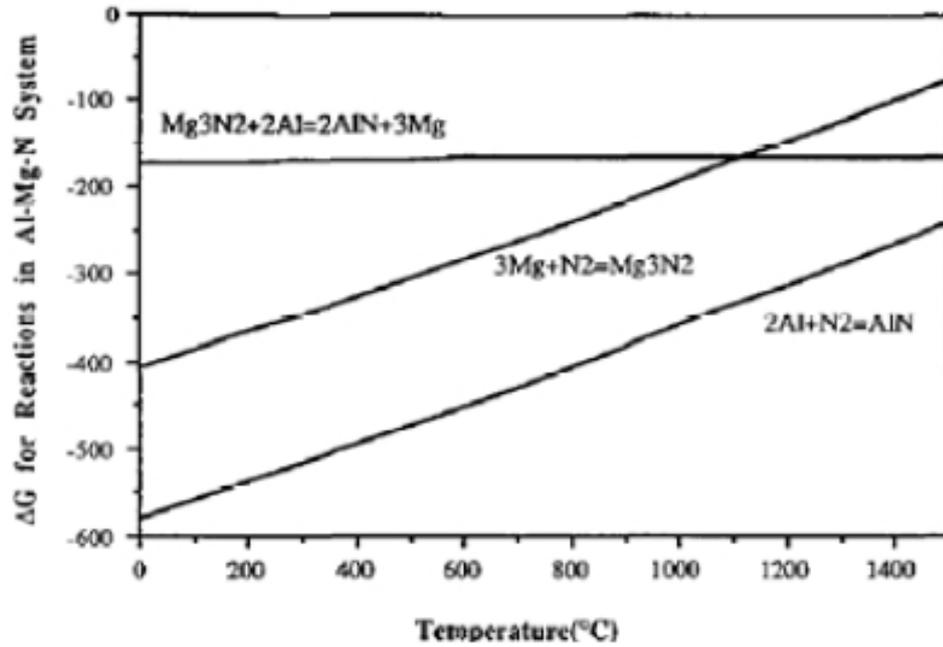


Figura 3.2 – Diagramma di Ellingham per le reazioni coinvolte. [2]

L'impianto di *gas bubbling* è stato modificato dagli autori al fine di limitare le perdite di magnesio durante la fusione e l'insufflaggio del gas, poiché questo metallo possiede una temperatura di vaporizzazione prossima ai 1100°C. Il processo e l'impianto relativo sono schematizzati in figura 3.3.

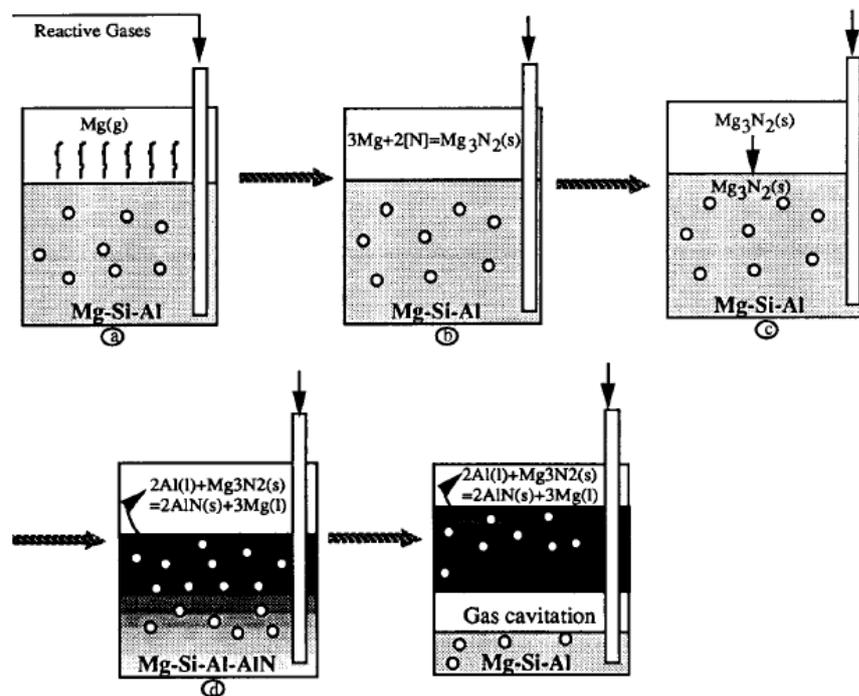


Figura 3.3 – Impianto riadattato. [2]

Come gas è stata utilizzata una corrente di azoto modificata con un 3% vol. di ammoniaca e come matrice una lega Al-Si-Mg; il tenore di magnesio è stato variato in un intervallo 3,9÷15,5% mol, mentre il tenore di silicio è stato fissato al 2,4% mol. Come detto, il magnesio, raggiunta la temperatura di circa 1100°C, passa in fase gassosa, e reagisce con l'azoto per formare il corrispondente nitruro. Le particelle che si formano sono di dimensioni ridotte, proprio perché la reazione avviene a livello gassoso. In seguito, precipitano nel bagno di fusione, dove reagiscono con l'alluminio, generando il nitruro, AlN, la cui dimensione è strettamente correlata a quella del suo precursore, e liberando il Mg, che ricomincia il processo, e agisce quindi come un catalizzatore. Di contro, è stata riscontrata la presenza di qualche agglomerato, probabilmente formatosi durante la solidificazione della lega. La nitrurazione indiretta risulta perciò essere un processo realizzabile. Gli autori dello studio fanno notare che le particelle di rinforzo non sono però uniformemente distribuite nella matrice: la parte superiore del lingotto risulta più ricca di rinforzo di quella inferiore, che ne è quasi totalmente priva. Una giustificazione a questo fatto può essere che le particelle di rinforzo non riescano a raggiungere il fondo perché trascinate in superficie dal gas che viene insufflato dalla parte bassa, o in seguito a fenomeni cavitativi che si possono generare all'uscita della lancia, quindi sempre nella parte bassa.

Lo stesso sistema Al-Mg-N è stato approfondito in uno studio più recente condotto da S. S. S. Kumari et al. [1], in cui l'impianto sperimentale è simile al precedente e come matrici sono stati utilizzati alluminio puro (99,75%) e una lega di alluminio con il 4% in peso di magnesio; come gas si è utilizzato azoto puro (>99,99%). La temperatura del processo è stata fissata sui 900°C e si sono variati il tempo d'insufflaggio e la portata del gas.

A differenza dello studio precedente, le prove condotte con Al puro hanno dato buoni risultati in quanto sono state trovate particelle di AlN di circa 4 µm di diametro medio e presenti con una frazione volumetrica pari al 2%; nel caso della lega, il risultato è stato ancora più soddisfacente, poiché si sono ottenute particelle su scala nanometrica. Le prove di microdurezza hanno evidenziato un visibile incremento del valore caratteristico dell'alluminio puro, segno dell'avvenuta formazione del nitruro all'interno della matrice. L'effetto è ancora più incisivo in presenza del magnesio e all'aumentare del tempo di reazione e, a parità di durata del trattamento, anche l'aumento di portata ha avuto un effetto benefico sulla formazione dei nitruri.

Dopo un'analisi ai raggi X, i ricercatori che hanno condotto questo studio non sono comunque concordi sui meccanismi di reazione proposti da Q. Hou et al. [2] in quanto, nel caso della lega, non sono state identificate particelle di Mg_3N_2 all'interno della matrice, ragion per cui tendono ad escludere che l'AlN si sia formato per nitrurazione indiretta. Lo testimonia anche il fatto che siano riusciti ad ottenere lo stesso rinforzo nell'Al puro. Tra le possibili spiegazioni ve n'è una che tiene conto degli altri elementi di lega presenti, che possono agire anche loro come catalizzatori e favorire la formazione dei nitruri; uno di questi è il silicio, che è in grado di formare il suo nitruro (Si_3N_4), reagendo con l'azoto.

Altre fasi di rinforzo sono ottenibili se sono presenti altre specie metalliche, come il titanio; insufflando azoto, si può ottenere il nitruro di titanio (TiN). Nel 2004 Y. Huashun et al. [3] hanno condotto uno studio volto a comprendere la formazione delle fasi di rinforzo in una lega Al-Mg-Ti, trattata con una miscela di azoto e ammoniaca, in percentuali variabili. Impostando la temperatura di processo a $1300^\circ C$, si è variato il tempo d'insufflaggio da 20 a 190 minuti. Impostando la temperatura di processo a $1300^\circ C$, si è variato il tempo d'insufflaggio da 20 a 190 minuti.

L'analisi micrografica dei provini ha evidenziato la presenza di particelle di AlN e TiN di varie dimensioni (figura 3.4).

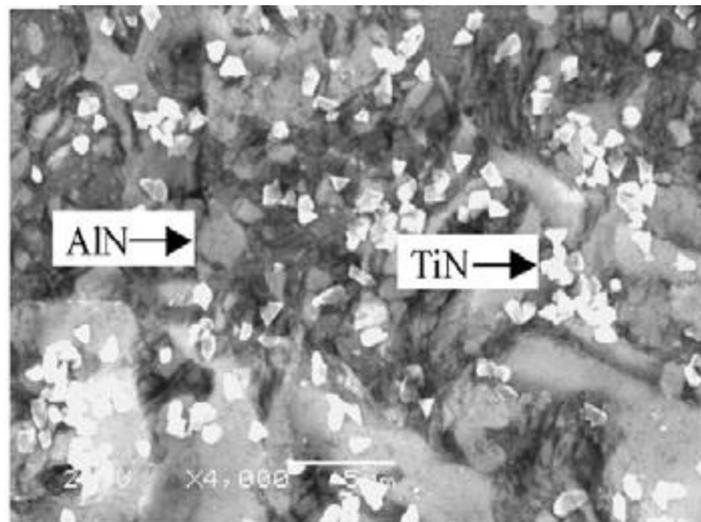


Figura 3.4 – Particelle di AlN e TiN rinvenute nella matrice (Al-Mg-Ti). [3]

La loro distribuzione non è uniforme all'interno del provino e le parti superiori dei lingotti ne risultano più ricche. Dai risultati è emerso che un maggiore contenuto di titanio nella lega aumenta la viscosità del bagno di fusione, che si traduce in un maggiore

tempo di permanenza delle bolle, con conseguente incremento del tempo disponibile allo sviluppo della reazione di nitrurazione. Anche l'ammoniaca gioca un ruolo importante: essa è più reattiva dell'azoto nei confronti dell'alluminio, quindi aumenta la probabilità di ottenere i due nitruri.

Dal diagramma di Ellingham di figura 3.5 relativo alle reazioni coinvolte, appare evidente che la nitrurazione con ammoniaca del titanio (R4) è favorita rispetto a quella dell'alluminio (R2), le quali derivano rispettivamente dalla combinazione delle reazioni R1 ed R3 con la R6, relativa alla dissociazione dell'ammoniaca, che fornisce l'azoto necessario per la nitrurazione stessa. Bisogna considerare però che il titanio nella lega non è in forma libera, ma combinato in strutture come Al_3Ti , a seconda della composizione e della temperatura. Risulta quindi necessario considerare il contributo alla variazione in energia libera dato dal titanio in forma combinata a quella libera in soluzione; per cui la nitrurazione del titanio diventa una combinazione tra questa trasformazione del titanio stesso e la reazione R6. Il risultato è la reazione R5, la cui energia libera associata è superiore a quella della nitrurazione dell'alluminio, per cui meno favorita. Tale risultato ha trovato riscontro nei dati sperimentali, siccome il quantitativo di AlN rinvenuto era superiore a quello del TiN.

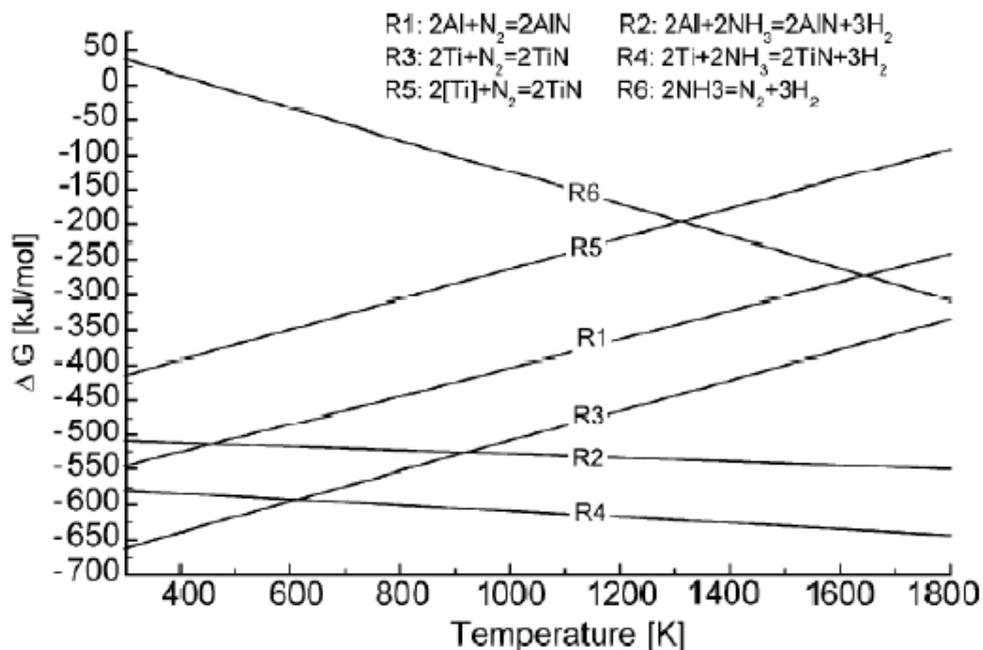


Figura 3.5 – Diagramma di Ellingham relativo alle reazioni coinvolte. [3]

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione, gli autori ritengono poco probabile l'avvenire della nitrurazione indiretta, in quanto un sottile film di AlN superficiale renderebbe improbabile la precipitazione dei nitruri di magnesio nel bagno metallico, anche per via dell'elevata tensione superficiale dell'alluminio fuso e le dimensioni molto ridotte delle particelle stesse di Mg_3N_2 in fase gassosa. E' stato quindi proposto un diverso meccanismo di reazione per la formazione dell'AlN, come riportato in figura 3.6.

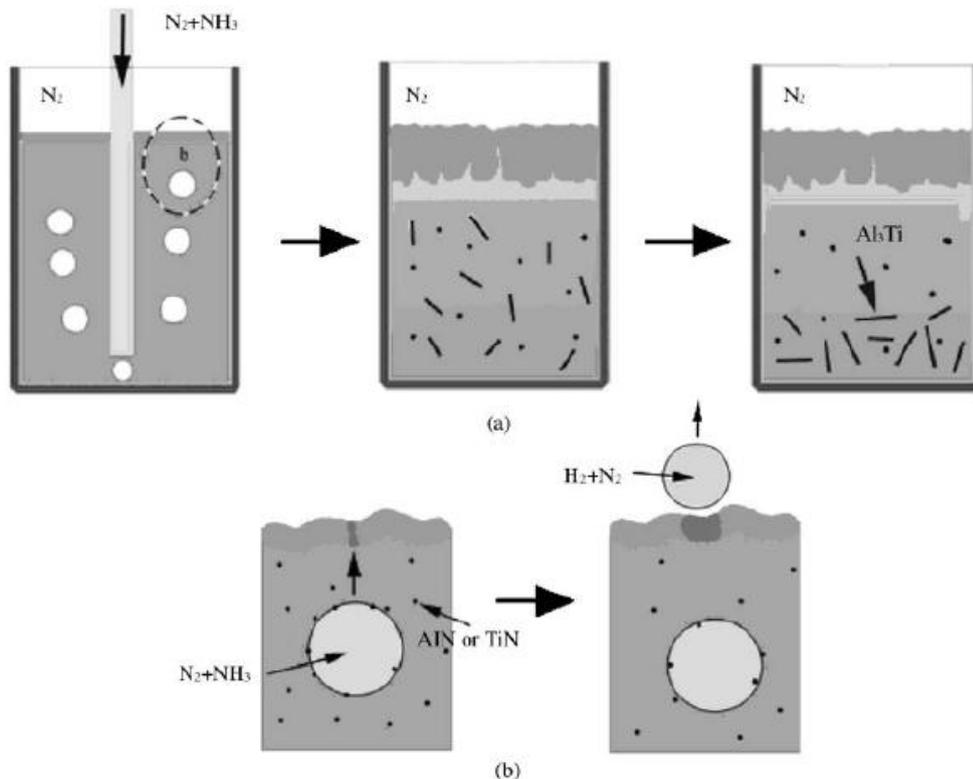


Figura 3.6 – Meccanismo di formazione dell'AlN. [3]

Il sottile strato di AlN che si forma in superficie presenta una certa porosità per via dei vapori di magnesio che provengono dalla massa fusa sottostante; con l'introduzione dei gas reattivi (N_2 e NH_3), avvengono le reazioni di nitrurazione diretta dell'alluminio e del titanio all'interfaccia tra le bolle di gas stessi e del metallo fuso. Alcune delle particelle di rinforzo formatesi vengono trasportate verso l'alto dalle altre bolle, mentre altre rimangono dentro il metallo fuso; mentre salgono, le bolle possono coalescere, aumentare di dimensioni, quindi creare altra superficie per la formazioni di altre particelle. Una volta raggiunta la superficie, le bolle si rompono rilasciando il gas e le particelle di rinforzo: ecco spiegata l'alta concentrazione di rinforzo nella parte alta dei lingotti. Durante il raffreddamento della lega si ha la formazione di Al_3Ti che per la sua

elevata densità tende a depositarsi sul fondo della massa fusa. Il magnesio avrebbe secondo gli autori un effetto benefico in quanto catturerebbe eventuali tracce d'ossigeno, in maniera tale da far avvenire solo la reazione di nitrurazione, che è meno favorita energeticamente dell'ossidazione. Siccome risulta che le quantità di TiN e AlN prodotte dipendano soprattutto dall'interfaccia gas-massa fusa e dal tempo di contatto, è conveniente avere bolle di dimensioni più piccole possibili e rallentarne il più possibile il moto ascensionale verso la superficie; un simile risultato può essere ottenuto impiegando opportuni elementi di lega che aumentano la viscosità del metallo fuso.

Y. Ji et al. [4] hanno effettuato studi per valutare la possibilità di rinforzare le leghe di alluminio con ossidi, prodotti insufflando direttamente una corrente di ossigeno. Le prove di laboratorio hanno permesso di far sviluppare particelle di ossido di alluminio e di magnesio all'interno di alluminio puro e di una sua lega contenente magnesio all'1% in peso. Le prove sono state condotte mantenendo una temperatura di trattamento compresa nell'intervallo 750÷820°C, con un tempo variabile tra 20 e 120 minuti; la portata della corrente di ossigeno è stata variata tra 0,08 e 0,16 m³/h, in base alla viscosità del metallo fuso. A differenza degli altri impianti è stato inserito un sistema di agitazione del bagno.

Il meccanismo di reazione ipotizzato è che le bolle di ossigeno, una volta formatesi, si ricoprono di un sottilissimo strato di allumina; in seguito alla rottura della bolla da parte dell'agitazione, il velo di allumina si disintegra e i frammenti vengono dispersi in tutta la massa fusa. Le particelle di ossido che si sono ottenute sono variabili tra 0,1 e 0,4 µm. Si è notato che maggiore è il tempo di insufflaggio, maggiore è la quantità in volume di particelle prodotte, come riportato nel grafico di figura 3.7.

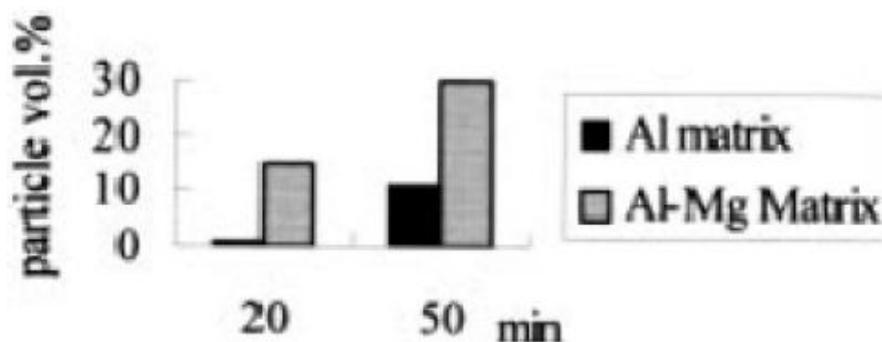


Figura 3.7 – Dipendenza della frazione volumetrica delle particelle dal tempo di insufflaggio. [4]

La variabile tempo influenza però anche le dimensioni delle particelle stesse, che risultano di dimensioni maggiori all'aumentare del tempo di permanenza all'interno della matrice fusa della corrente di ossigeno. Da osservazioni micrografiche si è anche visto che le particelle di dimensioni più fini tendono a rimanere dentro i grani cristallini, mentre le più grossolane sono state rinvenute in corrispondenza dei bordi di grano. Non sono state individuate fasi secondarie o cavità in prossimità dell'interfaccia matrice-rinforzo e gli autori affermano di avere ottenuto una buona adesione tra le due fasi.

3.2 Stir casting (ex-situ)

Nella tecnica di *stir casting* le particelle di rinforzo vengono aggiunte direttamente nel bagno fuso e si cerca di disperderle uniformemente per mezzo di un agitatore. Si tratta di un processo facilmente scalabile a livello industriale in quanto richiede poche apparecchiature e poche operazioni o interventi. Un tipico impianto di *stir casting* è costituito da un crogiolo in cui viene messo il metallo da fondere, un forno contenente il crogiolo che ne permette la fusione e un agitatore necessario per la movimentazione del bagno fuso e per la dispersione delle particelle, le quali vengono aggiunte esternamente. Generalmente, l'aggiunta delle particelle avviene a fusione compiuta (figura 3.8), ma nulla esclude di avere un sistema che permetta di avere le particelle già dentro il crogiolo prima di avviare la fusione.

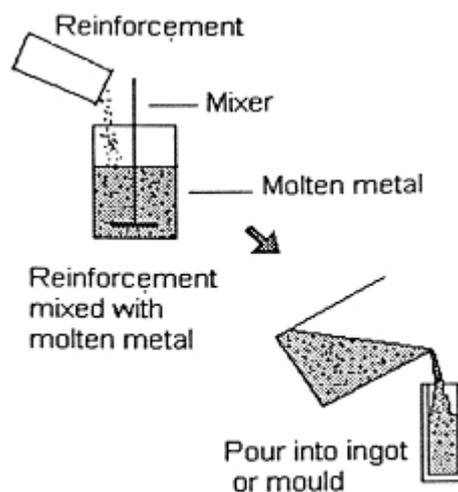


Figura 3.8 – Schema processo di *stir casting* [5].

La difficoltà principale consiste nel disperdere uniformemente le particelle all'interno della matrice, e ciò è ancora più complicato quando il rinforzo è di dimensioni nanometriche. L'intento è quello di trovare un sistema che faciliti la movimentazione e manipolazione delle nanoparticelle di rinforzo all'interno dell'impianto e che garantisca una buona dispersione delle particelle all'interno della matrice fusa. Oltre al trasferimento classico della polvere direttamente all'interno del crogiolo, è stata messa a punto una tecnica diversa, che prevede l'utilizzo di un mezzo in cui vengono disperse le particelle, che viene poi trasferito all'interno del crogiolo prima di inserire i pezzi di lega da fondere. In questa maniera si risolverebbero i problemi legati alla presenza di aria fra le nanopolveri [6], si ridurrebbe la tendenza all'aggregazione delle particelle, ma soprattutto risulterebbero facilitati la manipolazione e il trasferimento delle polveri nel crogiolo.

Un'ulteriore problematica è quella legata alla coesione tra matrice e rinforzo, che alle volte può risultare non soddisfacente, a causa di eventuali impurezze presenti sulla superficie delle particelle stesse. Come è stato detto, una cattiva adesione del rinforzo con la matrice è responsabile di inadeguate proprietà meccaniche del pezzo.

3.2.1 Casi studio

A. Mazahery et al. [7] hanno valutato l'effetto dell'aggiunta di nanoparticelle di rinforzo con tecnica *stir casting* sulle proprietà meccaniche di una lega di alluminio – silicio da fonderia, rinforzata con delle dispersioni di ossido di alluminio di dimensione nanometrica (50 nm). Le nanoparticelle di allumina, in percentuali diverse in volume per ogni prova (0,75-1,5-2,5-3,5-5%), sono state preparate mescolandole con altre di alluminio, di dimensione attorno ai 16 μm , tramite un mulino a palle con corpi macinanti in carburo di tungsteno/cobalto (WC/Co); la macinazione è avvenuta aggiungendo dell'alcol isopropilico. La "pasta" creata è stata asciugata in un essiccatore, quindi è stata passata al setaccio con maglie di 60 Mesh; la polvere setacciata è stata compressa a 200 MPa, quindi sono stati ricavati dei blocchetti di materiale di uguali dimensioni. I blocchetti sono stati nuovamente frantumati e passati al setaccio (60 Mesh); si è ottenuta così una polvere di grani di alluminio con al loro interno le particelle di allumina. Questa è stata aggiunta alla lega fusa e sottoposta ad agitazione. I provini sono stati sottoposti a prove di resistenza meccanica.

È interessante notare nel grafico di figura 3.9 che la percentuale di porosità all'interno del provino aumenta al crescere della percentuale volumetrica di allumina inserita; questo sembra essere collegato alla formazione di cluster di particelle di rinforzo, al cui interno rimane dell'aria che determinerà la formazione di queste porosità.

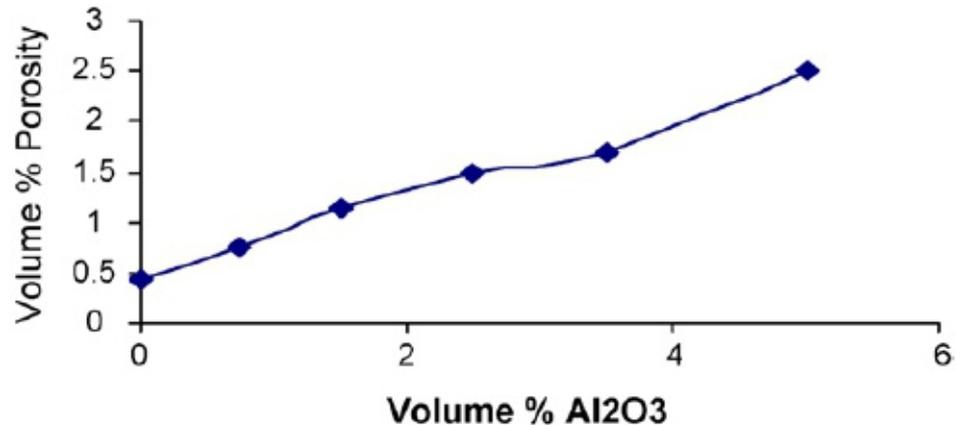


Figura 3.9 – Dipendenza della percentuale volumetrica di porosità dalla frazione volumetrica delle particelle. [7]

Nel grafico di figura 3.10 si riporta l'andamento dei valori di carico a rottura dei provini in funzione della percentuale volumetrica di nanoparticelle di rinforzo; si può notare che l'aumento del carico a rottura non è proporzionale alla percentuale di nanoallumina presente come sarebbe logico aspettarsi, ma raggiunge un massimo per un quantitativo pari all'1,5% vol., per poi decrescere ad ogni successivo aumento.

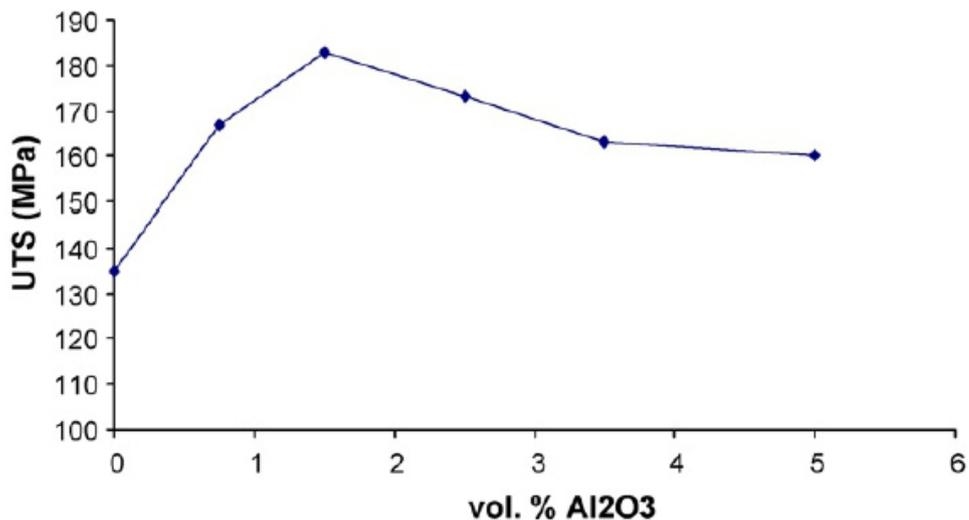


Figura 3.10 – Dipendenza del carico di rottura dalla frazione volumetrica di particelle. [7]

Questo sembra confermare quanto detto in precedenza, ovvero che una percentuale sempre maggiore di nanoparticelle facilita la formazione di cluster che determinano la presenza di difetti nel getto e riducono significativamente le proprietà resistenziali del materiale.

Interessante è anche notare l'andamento dei valori di durezza Brinell, sempre in funzione della percentuale volumetrica di allumina, come riportato nel grafico di figura 3.11.

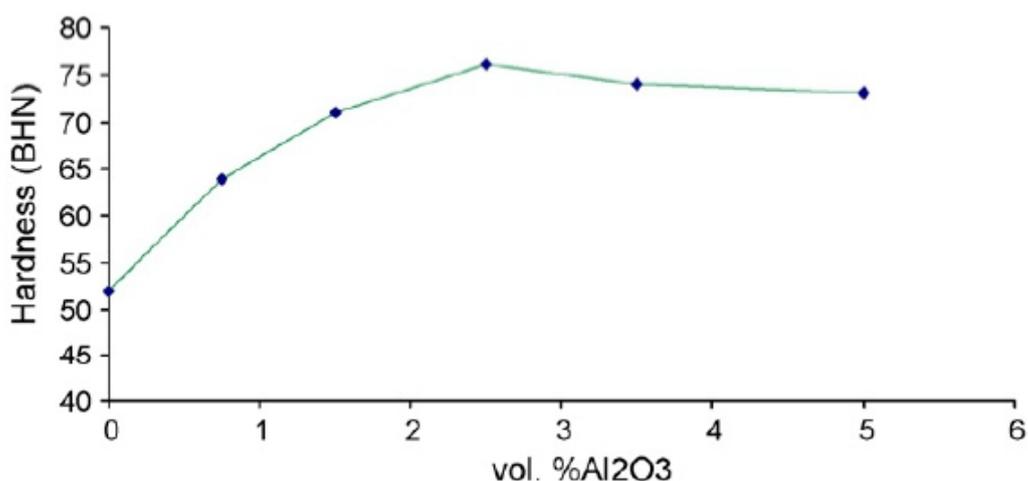


Figura 3.11 – Dipendenza della durezza dalla frazione volumetrica di particelle. [7]

Come si evince dal grafico, a differenza delle prove condotte per valutare il carico a rottura, il valore di durezza raggiunge un massimo per una percentuale superiore all'1,5%, per poi effettivamente decrescere. Gli autori non sanno dare una spiegazione certa a questi dati apparentemente discordanti, probabilmente correlabili a disuniformità nella distribuzione delle particelle e alle porosità presenti.

H. Su et al. [8] hanno prodotto MMNC avvalendosi di un sistema di agitazione per mezzo di un sonotrodo, ovvero un generatore di ultrasuoni. In questo lavoro è stata utilizzata come matrice la lega AA2024, mentre come rinforzo sono state scelte particelle nanometriche di allumina, con diametro medio di circa 65nm. Matrice e ceramico sono stati macinati per 24 ore in acido stearico (rimosso poi tramite sinterizzazione), intervallando fasi di lavorazione con periodi di riposo per evitare surriscaldamenti. Le polveri così ottenute sono state aggiunte alla matrice fusa, in quantità opportuna per raggiungere la frazione volumetrica di rinforzo desiderata. Matrice e polveri sono state

miscelate per 10 minuti con uno *stirrer* meccanico multistadio (figura 3.12) per facilitare l'incorporazione delle particelle all'interno del fuso. L'aggiunta di allumina e il suo miscelamento è avvenuto in atmosfera inerte di argon.

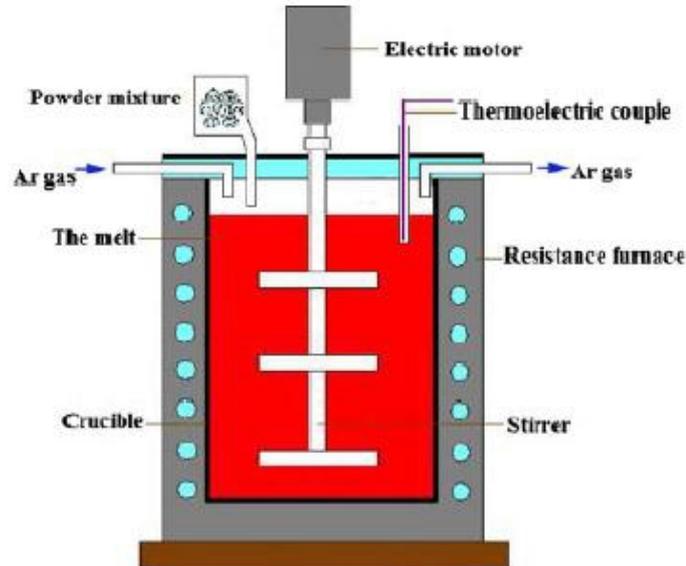


Figura 3.12 – Miscelazione tramite stirrer multistadio. [8]

Una volta terminata questa fase, la matrice è stata riscaldata circa a 730°C e mantenuta a questa temperatura per 5 minuti. Il trattamento ultrasonico è stato effettuato con 1 kW di potenza e 20 kHz di frequenza. Una volta inserito il sonotrodo (figura 3.13), il fuso viene trattato per 5 minuti in atmosfera protettiva di argon.

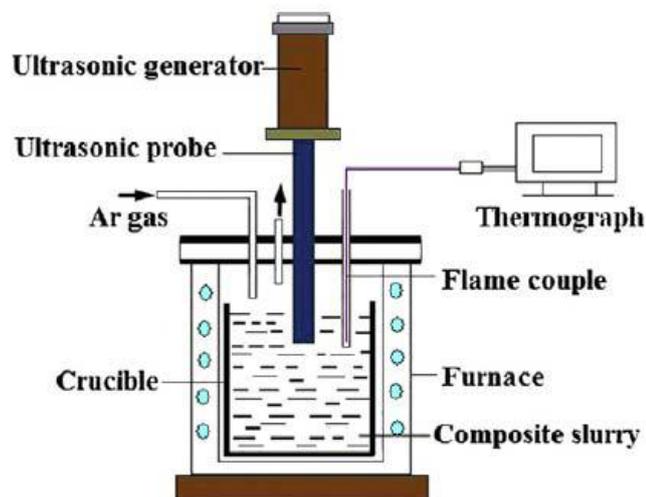


Figura 3.13 – Trattamento ultrasonico. [8]

Dall'osservazione delle immagini al microscopio elettronico relative alle polveri di nanoallumina, è già intuitivamente chiaro come sia impossibile miscelarla all'interno della matrice senza opportuni accorgimenti (figura 3.14).

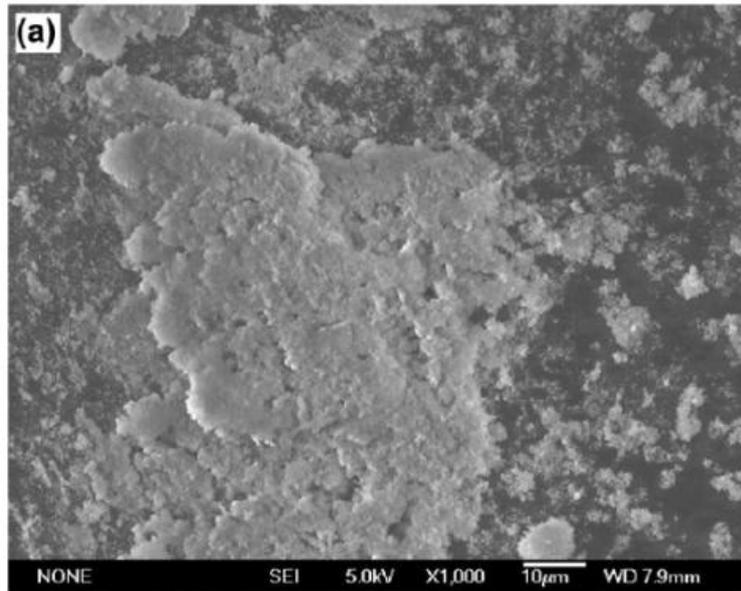


Figura 3.14 – Immagine SEM dell'allumina prima della macinazione. [8]

Dopo 12 ore di lavorazione, la polvere composta di 2024/Al₂O₃ appare invece dispersa uniformemente all'interno del granulo di alluminio (figura 3.15).

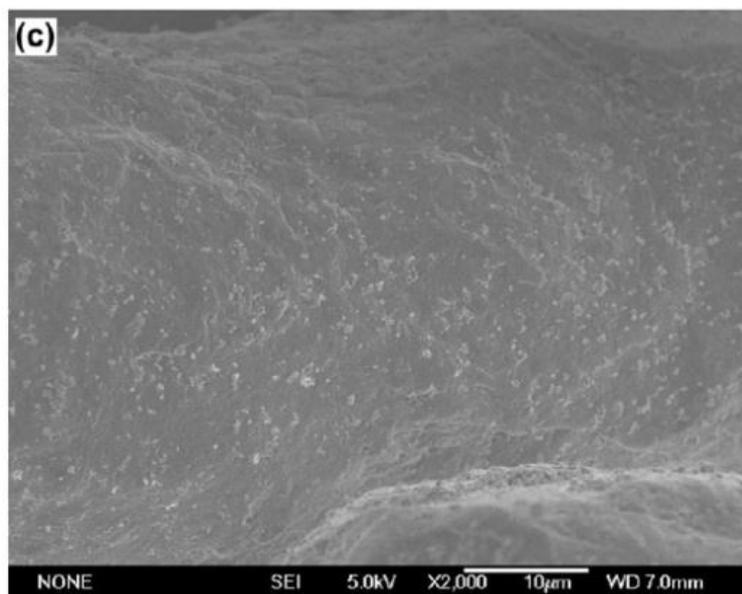


Figura 3.15 – Dispersione della nanoallumina. [8]

L'effetto benefico di questa dispersione è evidente: una volta che la polvere di 2024/Al₂O₃ viene aggiunta alla matrice, le nano-polveri vengono gradualmente rilasciate dai micro-grani, durante la loro fusione. Dall'analisi delle micrografie ottiche è stato possibile confermare il fatto che, l'aggiunta di allumina, produce oltre ad un affinamento del grano anche un incremento della porosità, dovuta in parte allo *stirring* meccanico, che causa l'intrappolamento di aria all'interno del fuso, in parte alla presenza delle nano-particelle. Le prove di trattamento ultrasonico sono state realizzate a differenti temperature: dall'analisi delle microstrutture si può dedurre molto chiaramente come diminuendo la temperatura di trattamento è possibile ottenere microstrutture via via più fini.

Nell'immagine di figura 3.16 si può vedere come il massimo dell'affinamento del grano, secondo i ricercatori, sia stato realizzato in corrispondenza di una temperatura di 670°C, quando la dimensione media del grano è pari a 25 micron.

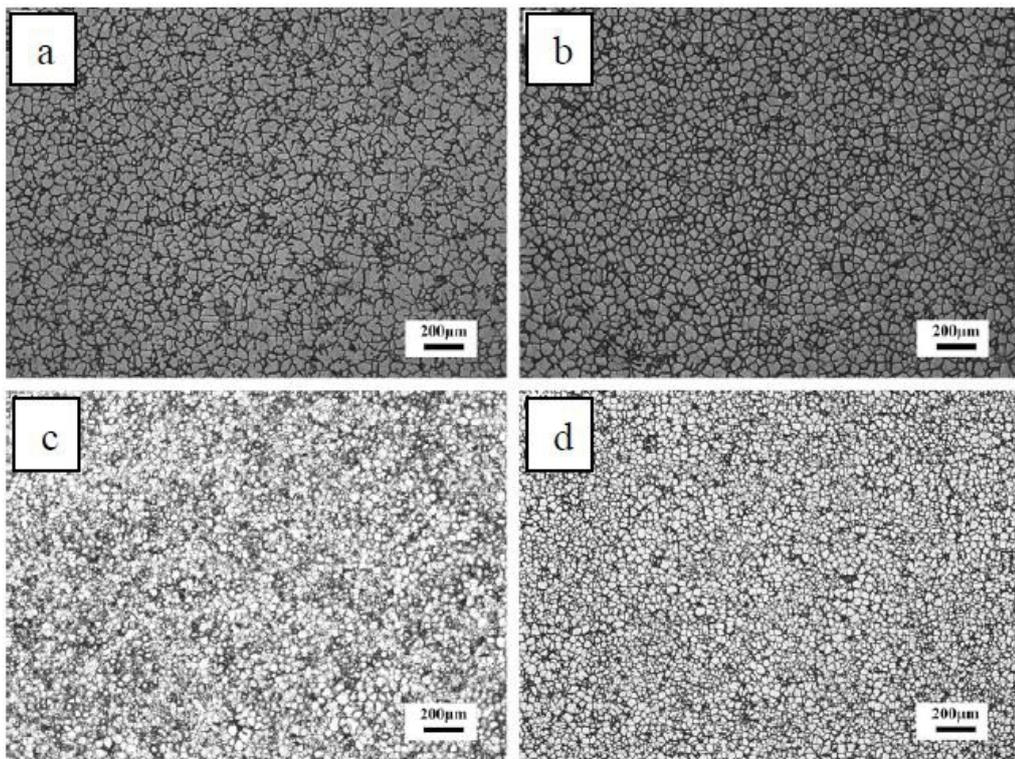


Figura 3.16 – Micrografie del nanocomposito trattato con ultrasuoni a temperature diverse: a) 700°C, b) 680°C, c) 670°C, d) 650°C. [8]

Ci si potrebbe chiedere perché la microstruttura più fine non sia stata ottenuta a 650°C: la chiave della risposta sta nel fatto che bisogna considerare anche la viscosità del

materiale, dove al diminuire della temperatura la viscosità aumenta, così come cresce parallelamente la frazione di dendriti che solidificano senza essere rotte dagli ultrasuoni. Il grano, nel caso del trattamento a 650°C, risulta quindi più grossolano. Dall'analisi delle immagini al microscopio elettronico della lega non trattata con ultrasuoni (figura 3.17) è stato possibile notare che le nanoparticelle si dispongono soprattutto a bordo grano.

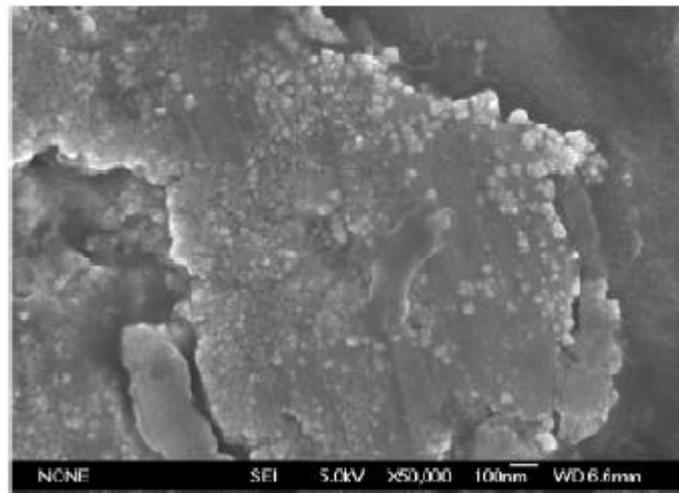


Figura 3.17 – Bordo grano ricco di nanoparticelle (zone chiare). [8]

Quando una particella inerte è a contatto con un'interfaccia solido-liquido in evoluzione, possono avvenire sostanzialmente due fenomeni: il liquido può intrappolare la particella ceramica, o la può spingere lontano dal fronte di solidificazione, facendola depositare a bordo grano, e spesso coalescere con altre nanoparticelle. Poiché l'allumina, nel caso specifico, presenta una scarsissima bagnabilità, avviene principalmente il secondo meccanismo e questa viene solitamente respinta dal fronte di solidificazione, finendo a bordo grano. Dai campioni trattati, è evidente che gli ultrasuoni, oltre ad affinare la microstruttura, sono in grado di ridurre la quantità di porosità, grazie all'azione di degassaggio svolta dalle onde. Per quanto riguarda invece la distribuzione delle particelle, esse risultano posizionate sia all'interno dei grani, che singolarmente a bordo grano. Per spiegare i risultati ottenuti, gli autori hanno proposto un possibile modello di evoluzione della microstruttura a seguito del trattamento ultrasonico (figura 3.18).

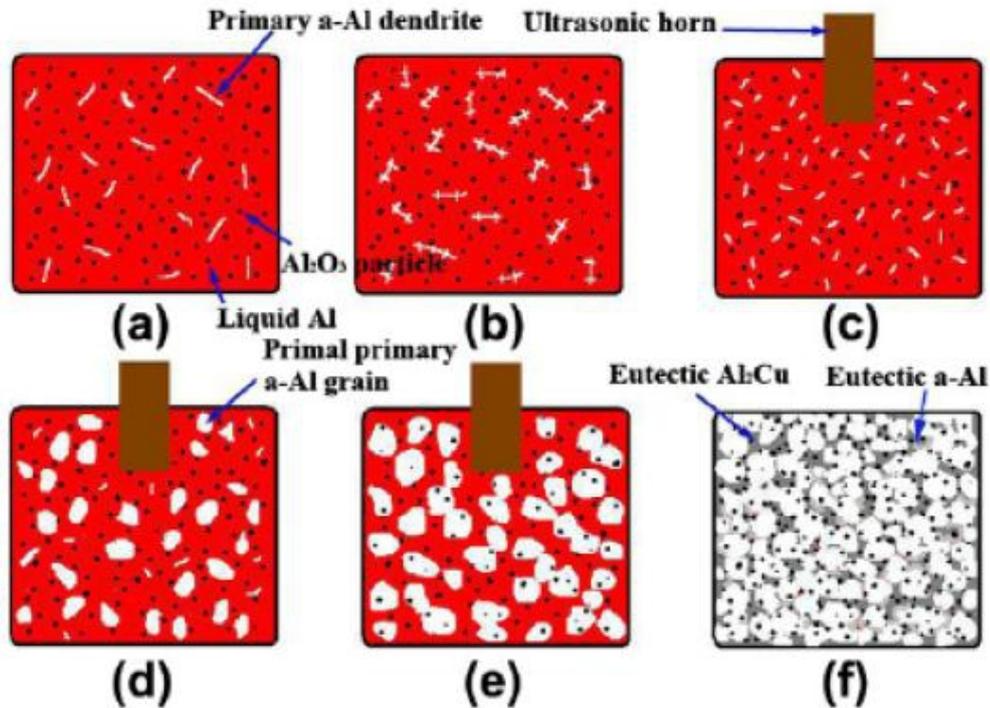


Figura 3.18 - Evoluzione microstrutturale del composito: a) formazione dendriti e b) loro accrescimento, c) rottura dendriti, d) ed e) accrescimento grani, f) solidificazione completa. [8]

Secondo questo modello nel momento in cui la matrice raggiunge la sua temperatura di liquidus iniziano a formarsi le dendriti di fase α e le particelle ceramiche vengono pian piano allontanate dal fronte di solidificazione; col procedere della solidificazione si formano anche le dendriti secondarie e terziarie, e sempre più particelle vengono espulse dalle dendriti stesse. A questo punto viene introdotto il sonotrodo: grazie all'energia che si sviluppa nel bagno, le dendriti vengono spezzate ed eventuali film gassosi sulle particelle vengono rimossi dalla loro superficie, incrementandone la bagnabilità. Il risultato di ciò è che alcune particelle vengono intrappolate dai grani; nel momento in cui viene oltrepassata la temperatura di solidus, avviene la solidificazione dell'eutettico che intrappola le eventuali particelle non inglobate dalla fase α . Pertanto, il composito presenta una microstruttura uniforme, in cui la maggior parte delle particelle di Al₂O₃ sono distribuite tra un grano e l'altro, mentre alcune di esse risultano posizionate al loro interno. Il MMNC ottenuto è stato caratterizzato meccanicamente; i risultati sono stati inseriti nel grafico di figura 3.19, che riporta il limite di elasticità percentuale (Yield Stress, YS), il carico a rottura (Ultimate Tensile Stress, UTS) e l'allungamento percentuale del provino in funzione della quantità di nanoparticelle introdotte in lega. Il miglioramento nelle proprietà resistenziali è evidente fino ad una certa frazione

volumetrica di rinforzo, oltre la quale si ha una leggera diminuzione sia nello YS che nello UTS. L'effetto benefico è stato correlato dagli autori in parte all'affinamento del grano indotto dalle nano-particelle e dal trattamento ultrasonico, in parte alla differenza tra i coefficienti di espansione termica della matrice e del rinforzo ceramico, ed infine alla redistribuzione del carico tra matrice e rinforzo. In definitiva, il risultato ottimale raggiunto è stato un miglioramento del 37% dell' UTS e dell'81% dello YS rispetto ai valori della matrice AA2024. Oltre il valore ottimale di rinforzo, l'agglomerazione e la relativa presenza di porosità fa sì che da una parte diminuisca la resistenza del materiale, dall'altra che diminuisca l'allungamento a rottura.

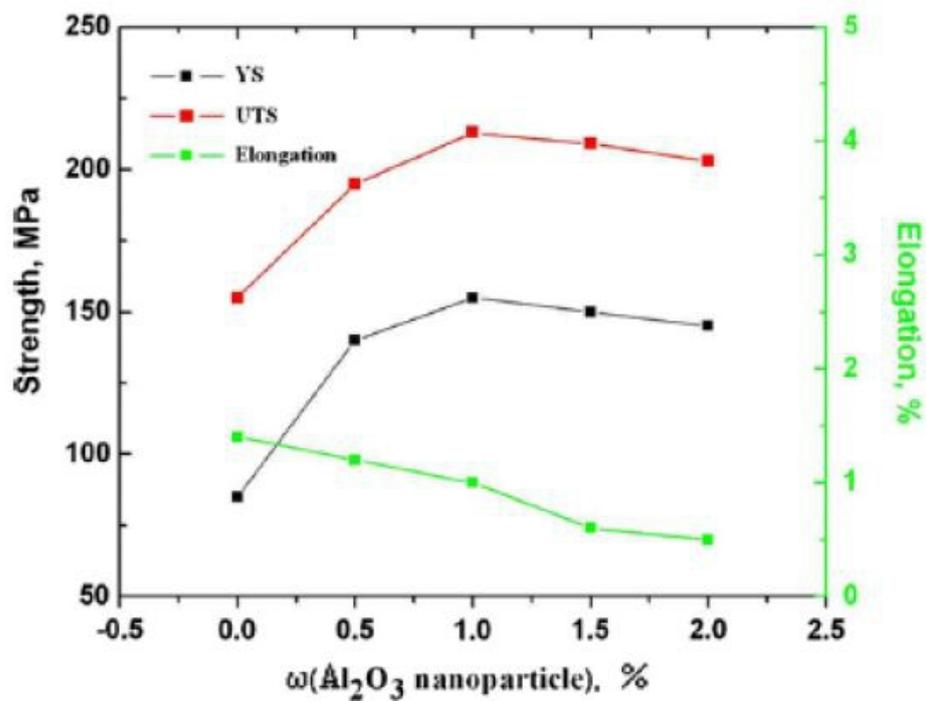


Figura 3.19 – Relazione tra proprietà meccaniche e frazione volumetrica di nanoallumina, ω. [8]

Bibliografia

- [1] S.S.S. Kumari, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, “*Synthesis and characterization of in situ Al-AlN composite by nitrogen gas bubbling method*”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2503-2509
- [2] Q. Hou, R. Mutharasan, M. Koczak, “*Feasibility of aluminium nitride formation in aluminum alloys*”, Materials Science and Engineering, A195, (1995) 121-129
- [3] Y. Huashun, J.D. Kim, S.B. Kang, “*The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al-Mg-Ti melt*”, Materials Science and Engineering A 386 (2004) 318-325
- [4] Y. Ji, X. Gao, T. Zhong, “*Formation and Microstructure of an In Situ Aluminum Composite by Oxygen Spray Technique*”, Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, Vol.8, pp. 168-170
- [5] J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, “*Metal Matrix Composite Production by Stir Casting Method*”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.92-93, 1999, pp.1-7
- [6] C. Borgonovo, D. Apelian, “*Manufacture of Aluminium Nanocomposites A Critical Review*”, Mat. Sci.Forum, Vol. 678 (2011) 1-22
- [7] A. Mazahery, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi, “*Development of high-performance A356/nano-Al₂O₃ composites*”, Materials Science and Engineering, A 518, (2009), 61-64
- [8] H. Su, W. Gao, Z. Feng, Z. Lu, “*Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites*”, Materials and Design, 36, (2012), 590-596

Capitolo 4

—

Parte Sperimentale

4.1 Introduzione e scopo

L'attività sperimentale è stata incentrata su:

- Individuazione dei parametri che maggiormente incidono sulla possibilità di ottenere rinforzo nanometrico disperso nella matrice con tecnica "*gas bubbling*"
- Valutazione dell'efficacia della tecnica "*stir casting*" per disperdere in maniera omogenea il rinforzo.

Quali matrici sono state scelte: alluminio puro al 99,9% e la lega da fonderia AlSi7Mg (A356).

Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Ti	Zn	Ni
6,50÷7,50 %	0,25÷0,45 %	0÷0,05 %	0÷0,05 %	0÷0,03 %	0,10÷0,12 %	0÷0,05 %	0÷0,05 %

Tabella 4.1 – Composizione lega di alluminio.

Mentre l'alluminio è stato reperito sotto forma di granuli, la lega è stata reperita sotto forma di piccoli lingotti. Per permettere l'inserimento della lega nel crogiolo del forno utilizzato, è stato necessario sezionare il lingotto e per rimuovere le tracce del refrigerante usato durante il taglio, il materiale è stato sottoposto a pulizia in ultrasuoni.

Le prove di produzione dei MMNC in-situ sono state effettuate utilizzando come gas d'insufflaggio aria secca in bombola, allo scopo di ottenere delle particelle nanometriche di allumina finemente disperse, secondo la reazione $2 \text{ Al} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{ Al}_2\text{O}_3$, mentre le prove ex-situ sono state effettuate impiegando polvere nanometrica di allumina (dimensione 50÷200 nm).

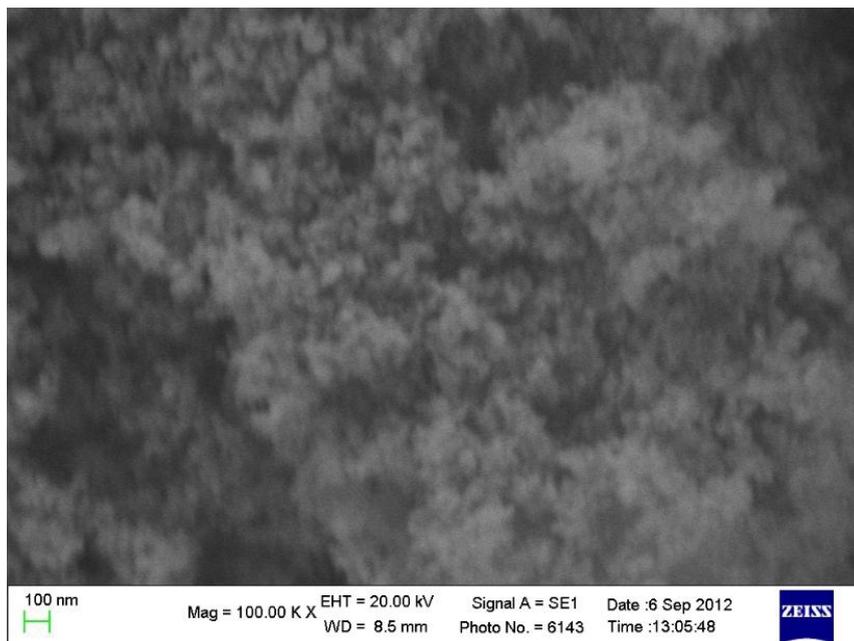


Figura 4.1 – Polvere nanometrica di allumina impiegata nelle prove ex-situ.

I parametri di processo monitorati e modificati sono stati rispettivamente, la temperatura del bagno fuso, il tempo d'insufflaggio e l'agitazione per il processo in situ, e la percentuale in peso di nanoallumina aggiunta per il processo ex situ.

Per tener conto delle esigenze industriali, anche in termini di risparmio energetico e riduzione delle difettosità all'interno del materiale, e facendo riferimento a precedenti studi, le temperature a cui effettuare *gas bubbling* sono state limitate ai valori di 700°C e 800°C ed il tempo di insufflaggio a 2, 3 e 4 h. Parimenti nel caso dello *stir casting* sono state impiegate percentuali in peso di nanoallumina comprese fra 1÷2%.

I campioni, dopo preparativa metallografica, sono stati sottoposti ad analisi micrografica, prima con microscopio ottico per valutare la microstruttura della matrice, poi ad analisi con microscopia a scansione elettronica, per valutare la presenza di particelle nanometriche di allumina e la loro distribuzione.

I campioni sono stati quindi sottoposti a prove di durezza, per avere conferma dell'effetto di rinforzo dato dalla presenza di nanoparticelle di allumina.

4.2 Leghe alluminio-silicio

Le leghe alluminio-silicio (Al-Si) sono tra quelle più diffuse nell'industria fusoria e trovano molti settori d'impiego, specialmente in quello dei trasporti, per le loro ottime

proprietà: buona resistenza allo sforzo e durezza, eccezionale resistenza alla corrosione e all'usura, basso coefficiente di espansione termica e alta conducibilità termica ed elettrica. I componenti principali che vengono prodotti con questi materiali sono, ad esempio, il blocco motore delle auto, parti di motori d'aereo, pistoni, camice e teste dei cilindri, pulegge, sistemi frenanti, collettori raffreddati ad acqua e parti di pompe [1].

La classificazione avviene sulla base del contenuto percentuale in peso di silicio (figura 4.2):

- Leghe ipoeutettiche (5÷10%)
- Leghe eutettiche (11÷13%)
- Leghe ipereutettiche (14÷20%)

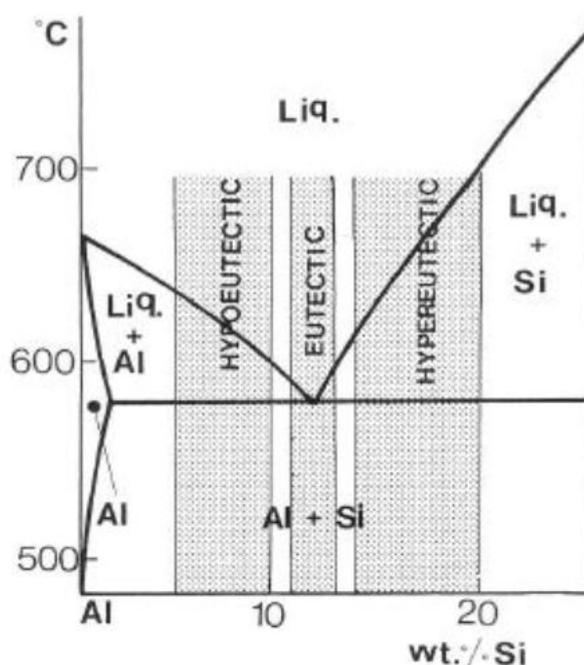


Figura 4.2 – Classificazione leghe di alluminio. [2]

Le leghe Al-Si vengono utilizzate in diversi processi di fonderia, come la colata in sabbia, la pressofusione, la fusione a cera persa e la fusione centrifuga [1]. L'alluminio puro fonde a 660°C mentre il silicio puro a 1414°C; il diagramma di fase è un sistema binario che presenta un punto eutettico alla temperatura di 577°C e per un contenuto in silicio pari al 12,2% in peso. Come si evince dal diagramma in figura 4.3, la solubilità del silicio nell'alluminio è limitata, data la scarsa estensione dell'area corrispondente alla fase α , ovvero l'alluminio puro; la solubilità dell'alluminio nel silicio è, invece, nulla, in quanto si ottiene del silicio primario già per piccole percentuali in peso di silicio.

Le leghe ipoeutettiche Al-Si sono molto impiegate per la loro buona colabilità e resistenza alla corrosione. L'aggiunta di rame (Cu), magnesio (Mg) e Nichel (Ni), singolarmente o assieme, migliora le proprietà resistenziali delle leghe e aumenta la loro lavorabilità, ma riduce la loro duttilità e resistenza alla corrosione.

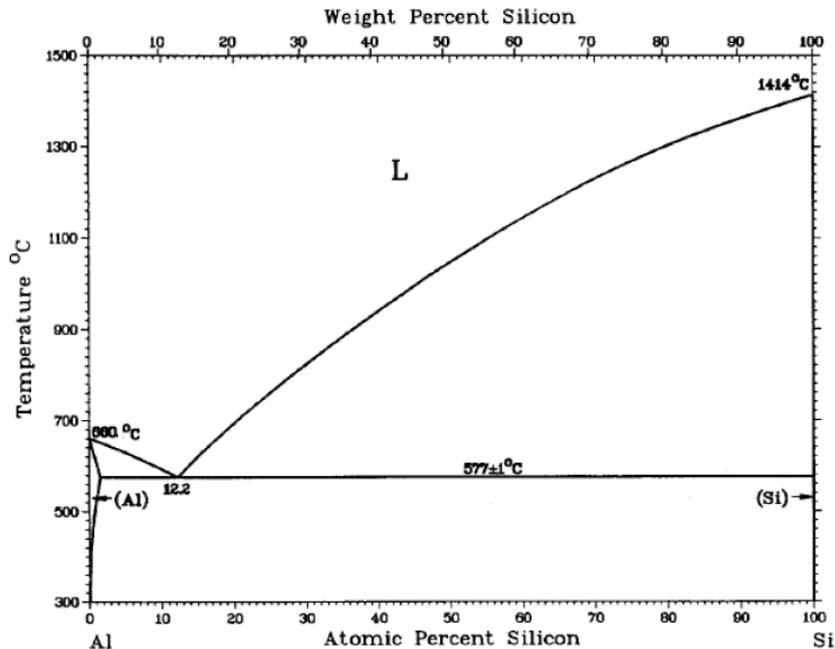


Figura 4.3 – Diagramma di fase alluminio – silicio.

Come mostrato in figura 4.4, la microstruttura di una lega ipoeutettica consiste di dendriti di α -Al (fase α del diagramma di fase), corrispondente alle regioni bianche della micrografia, e dalla struttura eutettica Al-Si, identificata dalle zone scure. La microstruttura è strettamente dipendente dall'aggiunta di modificatori chimici, come lo stronzio (Sr), e dalla velocità di solidificazione. Raffreddamenti molto rapidi con portano alla formazione di dendriti con bassi valori di **SDAS** (**S**econdary **D**endrite **A**rm **S**pacing, distanza tra i rami secondari della dendrite), bassi valori di lunghezza dei rami e una struttura eutettica (silicio eutettico) in forma di fibre.

Una lega ipereutettica è caratterizzata da una buona fluidità, da un'eccellente resistenza alla corrosione e da una discreta conducibilità termica. Le proprietà sopracitate possono essere ulteriormente migliorate mediante l'aggiunta di altre specie chimiche, come il rame (Cu) o il magnesio (Mg); in particolare questi due metalli rendono la lega trattabile termicamente per incrementare ulteriormente le proprietà resistenziali della lega.

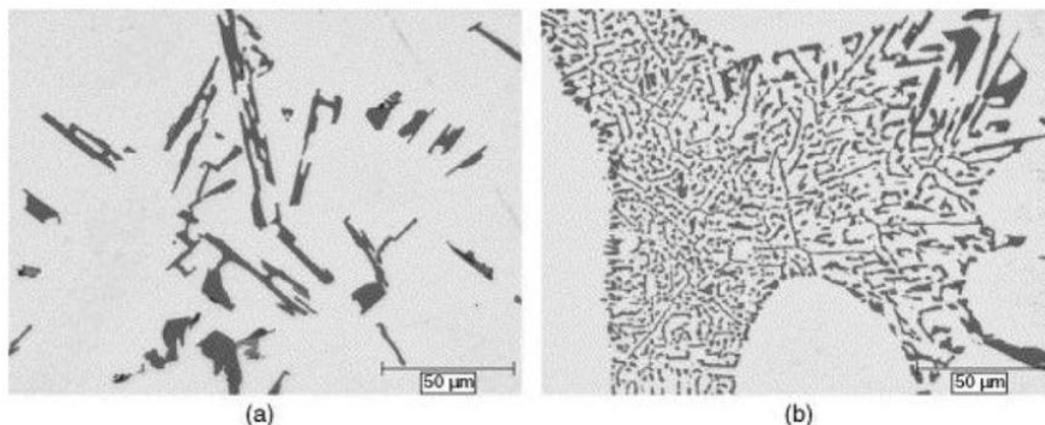


Figura 4.4 – Microstruttura di una lega ipoeutettica normale (a) e modificata con Sr (b). [2]

La microstruttura di una lega ipereutettica (figura 4.5) è composta principalmente da particelle di silicio primario, identificate dalle regioni scure, e da una matrice eutettica Al-Si, la parte circostante il silicio primario. La morfologia delle particelle di silicio primario dipende dalla presenza di modificatori chimici e dalla velocità di solidificazione, mentre quella del silicio eutettico si comporta allo stesso modo di quella vista nelle leghe ipoeutettiche [1].

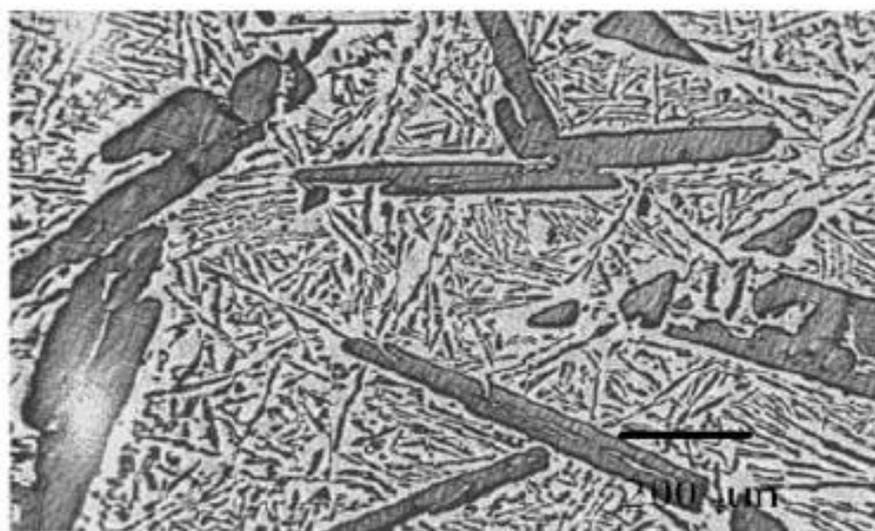


Figura 4.5 – Microstruttura di una lega ipereutettica. [2]

La scelta di utilizzare la lega A356 è dovuta sia alle generali proprietà della stessa, sia ai risultati pubblicati da Q. Hou et al. [3] che avevano evidenziato come elementi di lega come il silicio e il magnesio siano in grado di ridurre la tensione superficiale dell'alluminio, quindi aumentarne la bagnabilità con le nanoparticelle di allumina.

4.3 Impianto per la produzione di MMNC con *gas bubbling*

Nella progettazione dell'impianto di laboratorio per la produzione in situ dei MMNC si è tenuto conto sia delle precedenti esperienze di Q. Hou et al. [3] e di S. S. S. Kumarai et al. [4] sia della possibilità di sviluppare successivamente, sulla base di questo, anche impianti di maggiori dimensioni (fig. 4.6). L'unità principale dell'impianto è costituita da un fornello elettrico Remet Mac Quaid, di potenza massima pari a 1,3 kW, all'interno del quale viene collocato, calandolo dalla parte superiore, il crogiolo contenente il metallo da fondere (fig. 4.7); la temperatura massima raggiungibile dal forno è di 1000°C, quindi adatto per la fusione dell'alluminio e delle sue leghe. I valori ed eventuali rampe di temperatura vengono impostati tramite una pulsantiera e visualizzati su un display elettronico posti nella parte anteriore del forno. In fase di impostazione dell'impianto, è stato effettuato un controllo della temperatura all'interno del forno, volto anche a valutare la sua inerzia termica: è stato riscontrato infatti che settando direttamente un valore di 800°C, con una rampa di 1°C/s, l'inerzia termica è tale da portare la temperatura intera del forno fino a 900°C, quindi ben 100°C superiore a quella impostata. Per risolvere questa problematica sono state effettuate delle prove di riscaldamento mantenendo la stessa rampa ed impostando dei valori di temperatura intermedi per permettere all'inerzia termica di esaurirsi ed arrivare alla temperatura desiderata: è stato riscontrato che impostando una prima temperatura a 500°C e una seconda a 700°C l'inerzia termica esaurisce la sua spinta proprio intorno agli 800°C, mantenendo la temperatura interna su tale valore. Per le prove condotte a 700°C si è mantenuta la stessa rampa e si è impostata una temperatura intermedia a 500°C. Una volta raggiunta la temperatura finale, si ha un range di oscillazione intorno ad essa di $\pm 5^\circ\text{C}$.

Per l'insufflaggio del gas all'interno del bagno di fusione si è utilizzato un tubo a gomito di quarzo in grado di resistere a temperature superiori ai 1000°C (temperatura di fusione intorno ai 1710°C [5]). Il flusso d'aria viene regolato tramite un flussimetro a bolla, posto a monte del tubo di quarzo che permette di variare la portata da 0 a 10 l/min; Tutte le prove sono state eseguite impostando una portata di 1 l/min.

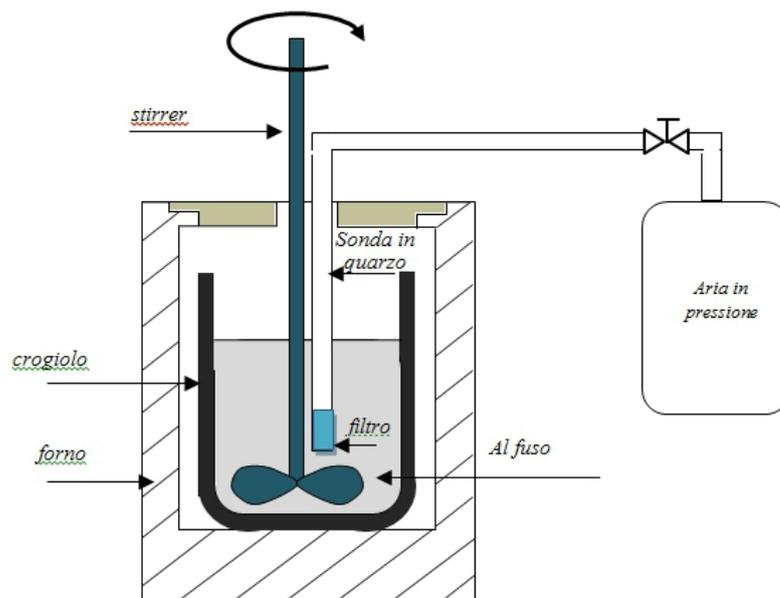


Figura 4.6 – Schema impianto di gas bubbling.



Figura 4.7 – Impianto di gas bubbling in laboratorio.

Questo valore è stato definito attraverso prove d'insufflaggio in acqua distillata a 20°C in un contenitore trasparente al fine di valutare la dimensione delle bolle di gas che si formavano. Lo sviluppo di bolle di gas di piccole dimensioni è ritenuta, infatti, fondamentale per permettere la formazione di allumina di dimensione nanometrica [6].

Mantenere delle bolle di piccole dimensioni significa aumentare la superficie reattiva di queste col metallo, quindi favorire la reazione chimica tra i due.

Le prove eseguite in acqua hanno, inoltre, evidenziato che all'aumentare del flusso di gas le bolle tendono a risalire il metallo liquido con maggiore velocità, per cui riducendo la portata di gas si incrementa anche il tempo di contatto fra metallo liquido e gas e quindi la possibilità di avere la formazione di ossido.

La scelta dell'acqua, come mezzo di prova, è legata al fatto che l'alluminio fuso ha una viscosità simile a quella dell'acqua (Tab. 4.2), per cui ci si può attendere un comportamento simile delle bolle di gas anche se la diversa densità e le diverse temperature di prova incidono sulla loro mobilità e dimensioni.

	Viscosità [cP]	Densità [g/cm ³]
Alluminio (660°C) [6]	1,2	2,70
Acqua distillata (20°C)	1,0	1,00

Tabella 4.2 – Confronto viscosità e densità alluminio-acqua.

Le prove eseguite in acqua hanno, inoltre, evidenziato che all'aumentare del flusso di gas, le bolle tendono a risalire il metallo liquido con maggiore velocità (figura 4.8).

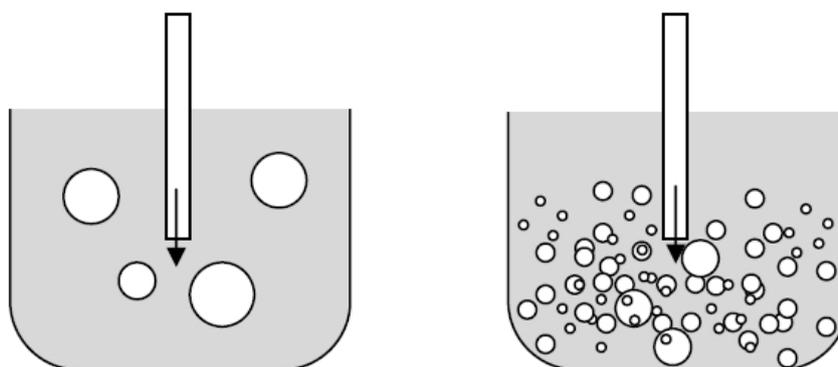


Figura 4.8 – Condizione operativa sfavorevole (sinistra) e ottimale (destra).

Al fine di ottenere un'ulteriore riduzione delle dimensioni delle bolle di gas, è stata inoltre inserita della lana di vetro nell'estremità del tubo di quarzo a contatto col metallo fuso per frammentare la corrente gassosa in uscita.

I collegamenti tra la bombola d'aria, il flussimetro e il tubo di quarzo sono stati realizzati con del comune tubo di gomma siliconica; la regolazione della pressione

all'interno dei collegamenti è stata effettuata tramite un set di valvole di regolazione poste all'uscita della bombola stessa.

Alcune prove sono state eseguite rimescolando il metallo liquido durante l'insufflaggio, utilizzando un agitatore (*stirrer*) in grafite con un'estremità a forma di elica. La scelta dello *stirrer* in grafite è stata presa dopo aver condotto delle altre fusioni di prova con uno in acciaio inox austenitico. Sebbene l'acciaio possa resistere a temperature superiori ai 1000°C, si è riscontrato che esso veniva attaccato e solubilizzato dall'alluminio fuso. La grafite fonde a temperatura superiore ai 3500 K [8] e si è visto che resisteva perfettamente una volta immersa nel bagno fuso per tutta la durata dell'agitazione, senza essere solubilizzata dall'alluminio.

Per le fusioni sono stati impiegati dei crogioli in porcellana; al termine di ogni prova il crogiolo doveva essere spaccato per estrarre il blocco di metallo solidificato (foto 4.9).



Figura 4.9 – Provino metallico dopo fusione.

In tabella 4.3 sono riportate le prove effettuate con la tecnica in-situ; come si nota le prove con l'alluminio sono solo tre, a 800°C: questo è dovuto al fatto che l'alluminio impiegato ha dato problemi in fase di fusione. Dovendo ottimizzare i crogioli a disposizione, si è deciso di abbandonare questo materiale e di procedere solo con la lega, che non ha presentato alcun problema.

Prova	Materiale	T [°C]	t [h]	Q [l/min]	Agitazione 400rpm
1	Al	800	2	1	No
2	Al	800	3	1	No
3	Al	800	4	1	No
4	AlSi7Mg	700	2	1	No
5	AlSi7Mg	700	3	1	No
6	AlSi7Mg	700	4	1	No
7	AlSi7Mg	800	2	1	No
8	AlSi7Mg	800	3	1	No
9	AlSi7Mg	800	4	1	No
10	AlSi7Mg	700	2	1	Sì
11	AlSi7Mg	700	3	1	Sì
12	AlSi7Mg	700	4	1	Sì
13	AlSi7Mg	800	2	1	Sì
14	AlSi7Mg	800	3	1	Sì
15	AlSi7Mg	800	4	1	Sì

Tabella 4.3 – Elenco prove in-situ. T indica la temperatura di conduzione della prova, t il tempo di durata dell'insufflaggio e Q la portata d'aria.

4.4 Impianto per la produzione di MMNC con *stir casting*

La progettazione dell'impianto è stata effettuata tenendo conto delle esperienze di A. Mazahery et al. [9] e di H. Su et al. [10] e avvalendosi del forno e del sistema di agitazione già utilizzati per le prove di *gas bubbling*.

Le matrici utilizzate nel processo sono state anche in questo caso Al e la lega AlSi7Mg. Come mezzi per veicolare e trattenere la polvere nanometrica di allumina senza che fra le particelle rimanesse aria, che ridurrebbe la bagnabilità della polvere stessa, sono stati provati glicerolo e silicone, in quanto questi composti organici posseggono le caratteristiche fisiche giuste per poter preparare uno "slurry" in cui

disperdere la polvere. Il glicerolo o il silicone vengono versati dentro il crogiolo, utilizzando una bilancia analitica; successivamente si aggiungono progressivamente le nanopolveri, si mescola creando lo slurry al quale sarà aggiunta la carica di metallo da fondere. Durante il riscaldamento del forno prima della fusione dell'alluminio si ha una progressiva combustione dei prodotti organici. Una volta raggiunta la temperatura di fusione si prosegue con la fusione e si effettua l'agitazione del bagno, quindi si lascia raffreddare.

Nella tabella 4.4 viene riportato l'elenco delle prove ex-situ effettuate e le relative condizioni. La temperatura è stata impostata a 800°C e l'agitazione a 400 rpm per 10 minuti per tutte e quattro le prove. Dovendo ottimizzare i crogioli disponibili, è stato deciso di effettuare le ultime prove con l'alluminio usando solo glicerolo come mezzo disperdente, in quanto questo aveva dato i risultati più soddisfacenti con la lega. È stata variata quindi la percentuale in peso di allumina inserita.

Prova	Materiale	Mezzo	% wt. Al₂O₃
16	AlSi7Mg	Glicerolo	1%
17	AlSi7Mg	Silicone	1%
18	Al	Glicerolo	1%
19	Al	Glicerolo	2%

Tabella 4.4 – Elenco prove ex-situ.

4.5 Preparazione provini per analisi

Per sottoporre i vari campioni di MMNC prodotti ad analisi micrografica, da ognuno dei getti solidificati è stato prelevato un campione dalla zona centrale uno dalla zona superficiale, uno dalla zona inferiore e due dalle zone laterali. Ogni porzione prelevata è stata inglobata in una formella per poterla meglio maneggiare nelle successive fasi di lucidatura e prove di microdurezza. La macchina impiegata per questa operazione è un'inglobatrice a caldo (figura 4.10): ogni campione viene collocato all'interno di una camera cilindrica sulla superficie di un pistoncino scorrevole, che viene abbassato per poter inserire una resina fenolica termoindurente che va a coprire il pezzo di metallo; si chiude la camera con un tappo a vite e si avvia il processo di polimerizzazione. Il

pistoncino risale contro il tappo, applicando una forza di 30 kN per compattare le polveri e comincia il ciclo termico: il sistema viene riscaldato fino a 180°C per 8 minuti, per dare tempo alla polimerizzazione di avvenire completamente; terminato il processo, il provino che si è venuto a formare viene portato a temperatura ambiente in 9 minuti con un sistema di raffreddamento ad acqua interno all'inglobatrice. Un segnale acustico avvisa che il processo è terminato e si può estrarre il provino.



Figura 4.10 – Inglobatrice a caldo.

Prima di sottoporre i provini all'analisi metallografica, è necessario preparare la superficie, ovvero spianarla e lucidarla a specchio. A tal scopo si è utilizzata una lappatrice automatica (figura 4.11), in cui i provini, bloccati all'estremità del braccio meccanico per mezzo di pistoni a molla, vengono fatti ruotare con la superficie da lucidare rivolta verso i dischi di carta abrasiva sottostanti. Si utilizzano, in sequenza, diverse carte abrasive in SiC con granulometria decrescente, per cui dalla più grossolana alla più fine; nell'ordine: 180 – 320 – 400 – 600 – 800 – 1000 - 1200. I provini vengono fatti ruotare a una frequenza di 300 rpm e per un tempo variabile nell'ordine dei 2÷5 minuti per ogni carta, a seconda delle irregolarità della superficie. Terminati i passaggi con le carte abrasive, si conclude la lucidatura con due panni in cotone su cui viene dispersa della polvere di diamante, rispettivamente di 9 e 3 µm; la frequenza di rotazione viene impostata su 150 rpm per non rovinare il panno, con un tempo di conduzione

medio di 5 minuti. È importante sottolineare che, nel passaggio dalle varie carte fino ai panni, il provino viene sempre lavato sotto acqua corrente per rimuovere eventuali detriti che altrimenti contaminerebbero le carte successive.



Figura 4.11 – Lappatrice automatica.

Una volta terminata la lucidatura, ogni provino viene lavato prima in acqua, poi in acetone per rimuovere non solo gli ultimi detriti metallici, ma anche possibili tracce di SiC provenienti dalle carte o di diamante dai panni, frammenti della resina del provino o fibre di cotone estirpate dai panni stessi. Segue una rapida asciugatura con aria calda per non lasciare aloni che disturberebbero l'analisi microscopica.

4.6 Analisi microscopiche

4.6.1 Microscopia ottica

Le osservazioni al microscopio ottico (appendice A-1) dei campioni estratti dai vari getti realizzati sia con tecniche in-situ che ex-situ hanno permesso di evidenziarne la microstruttura. In figura 4.12 si riportano le immagini relative ad un getto a matrice di alluminio puro (fig. 4.12a) e di lega AlSi7Mg (fig. 4.12b). Nel caso dell'alluminio puro è evidente la presenza preponderante di fase α (alluminio primario, la prima specie a solidificare), unitamente ad alcune regioni scure, tra le dendriti α , dovute molto probabilmente a tracce di inquinanti che dal crogiolo, dal sistema di agitazione o dal tubo d'insufflaggio si sono disciolti nell'alluminio. Nel caso della lega, invece, le dendriti di fase α sono circondate dall'eutettico, struttura lamellare costituita da alluminio e silicio.

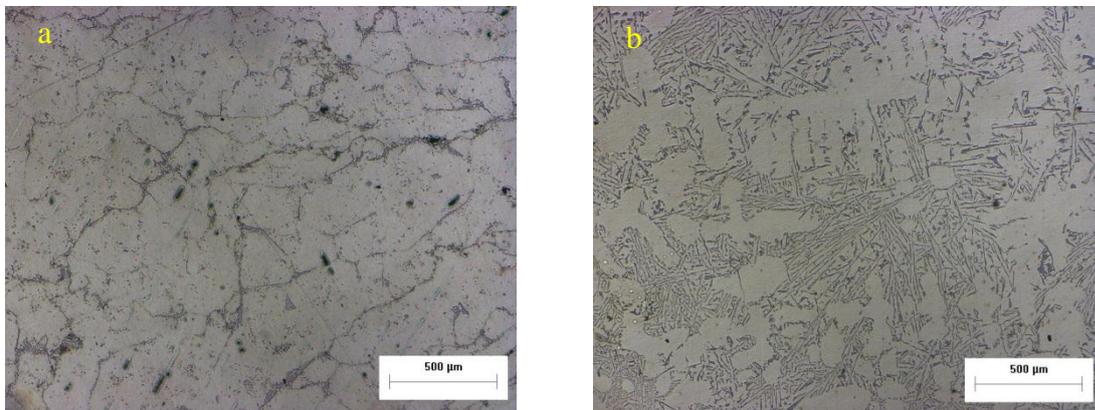


Figura 4.12 – Micrografia di alluminio (a) e lega AlSi7Mg (b). [Riferimento 500 μm]

Nella lega la morfologia della fase eutettica è influenzata dalle condizioni di solidificazione, in maniera particolare dal gradiente termico e dalla velocità di avanzamento dell'interfaccia solido-liquido durante il raffreddamento; per questi motivi all'interno dello stesso campione si possono individuare zone in cui la morfologia è caratterizzata da una struttura aciculare, mentre in altre da una struttura nodulare. Lo scambio termico gioca un ruolo fondamentale nel determinare la struttura nelle varie zone del provino. La figura 4.13a è relativa ad una zona vicina alla parete del crogiolo dove le dendriti si sviluppano parallelamente al flusso termico ed hanno un ramo principale molto sviluppato e SDAS ridotto. La 4.13b, invece, riguarda la zona interna del provino, dove il flusso termico non è chiaramente individuabile e conseguentemente i rami principali delle dendriti sono meno sviluppati e lo SDAS maggiore.

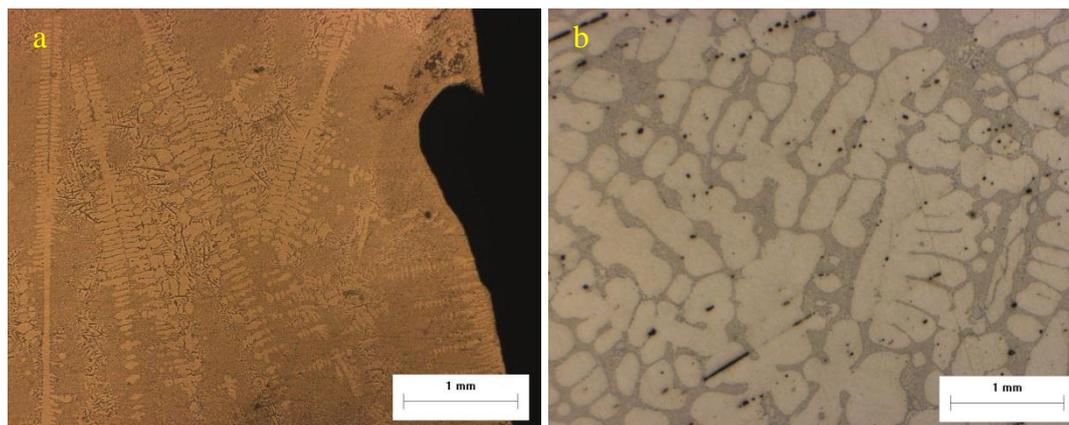


Figura 4.13 – Differenti morfologie dendritiche riscontrate nei getti vicino alla parete del crogiolo (a) e internamente (b). [Riferimenti 1 mm]

Le analisi effettuate sui primi getti prodotti hanno evidenziato, in prossimità delle pareti del crogiolo, alcuni cristalli di silicio primario che non dovrebbero essere presenti, in quanto è stata impiegata una lega ipoeutettica (figura 4.14). L'unica giustificazione possibile della loro presenza deriva dal degrado delle pareti del crogiolo, le quali, essendo in ceramica, possono rilasciare nel bagno di fusione del silicio. Di questo fatto si è tenuto in considerazione durante le prove di microdurezza, cercando di evitare le zone con queste contaminazioni per non avere dei valori di durezza falsati.

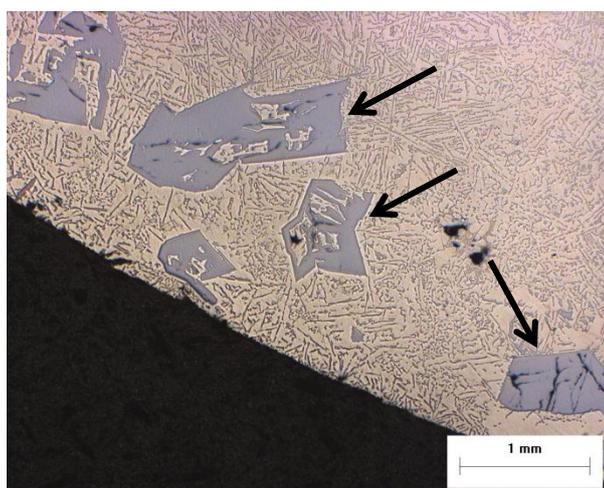


Figura 4.14 – Cristalli di silicio primario presenti in corrispondenza della parete del crogiolo. [Riferimento 1 mm]

La stessa considerazione è stata fatta sulle zone del provino in prossimità della lancia d'insufflaggio che, essendo in quarzo, può rilasciare piccoli quantitativi di silicio.

Dalle osservazioni dei campioni al microscopio è stato possibile rilevare anche la presenza di composti intermetallici a base Fe (figura 4.15) come le strutture beta Al_5FeSi aventi morfologia aghiforme. Questi per la loro morfologia riducono la tenacità del materiale, in quanto gli apici agiscono da intensificatori dei sforzi. Il Fe del resto è spesso presente nelle leghe Al-Si, anche se ritenuto un'impurezza.

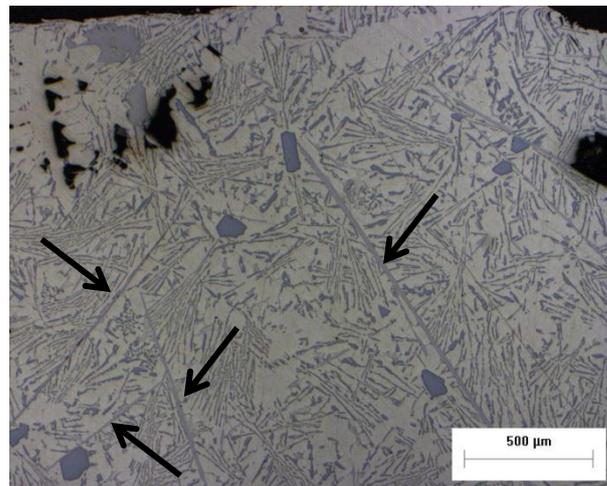


Figura 4.15 – Composti intermetallici β indicati dalle frecce. [Riferimento 500 μm]

Queste strutture sono state riscontrate soprattutto nelle prime prove in cui si utilizzava l'agitatore di acciaio, che veniva disciolto dall'alluminio.

Sono stati osservati anche altri composti intermetallici a base di ferro, che hanno morfologie completamente differenti e influenzano in misura minore le proprietà resistenziali della lega; alcuni di essi possono portare addirittura a miglioramenti dei valori delle proprietà meccaniche. È questo il caso delle strutture α , caratterizzate da una morfologia denominata "*chinese script*", per via della loro somiglianza con gli ideogrammi cinesi. Sono una combinazione di alluminio, silicio e ferro, secondo la struttura chimica Al_8Fe_2Si . Se nella lega è presente un quantitativo di manganese (Mn) sufficiente, si possono formare altre strutture α , di composizione $Al_{15}Fe_3Mn_3Si$; la formazione di queste strutture è importante poiché inibiscono la formazione della struttura β sottraendole il Fe per creare la morfologia *chinese script*. Nella micrografie di figura 4.16 sono riportate alcune di queste strutture α rinvenute nei provini.

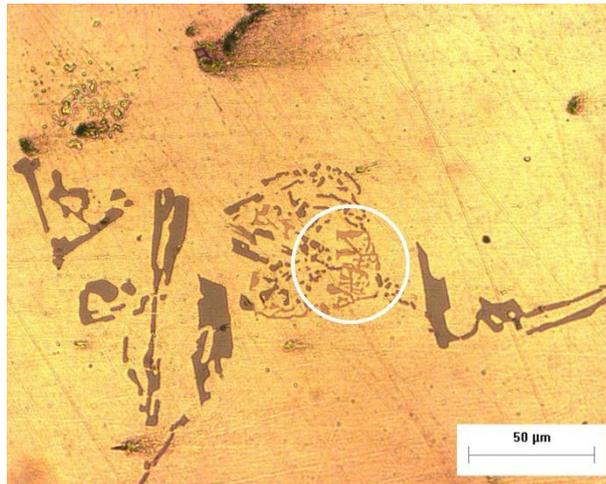


Figura 4.16 – Struttura α evidenziata nel cerchio. [Riferimento 50 μm]

Dal momento che nella lega è presente anche il magnesio, sono stati individuati anche degli intermetallici π , di composizione chimica $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$. La loro morfologia è simile a quella cinese script, ma è più compatta e regolare (figura 4.17).

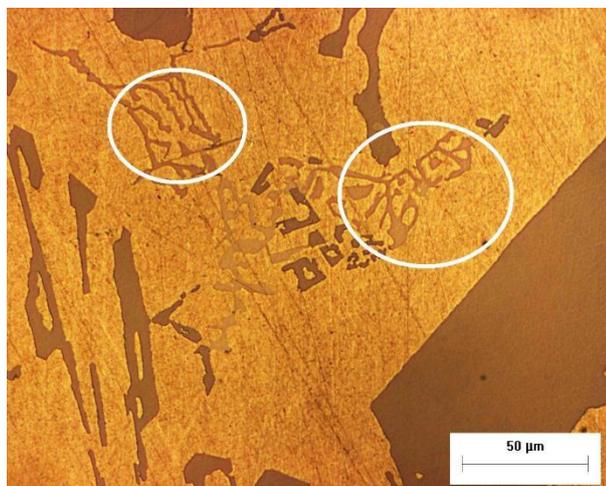


Figura 4.17 – Struttura π evidenziata nel cerchio. [Riferimento 50 μm]

Un'ultima struttura riscontrata è quella dell'intermetallico derivante dalla combinazione di silicio e magnesio, Mg_2Si ; la relativa morfologia è abbastanza distinguibile dalle altre, con una caratteristica conformazione a doppia lisca di pesce (figura 4.18).

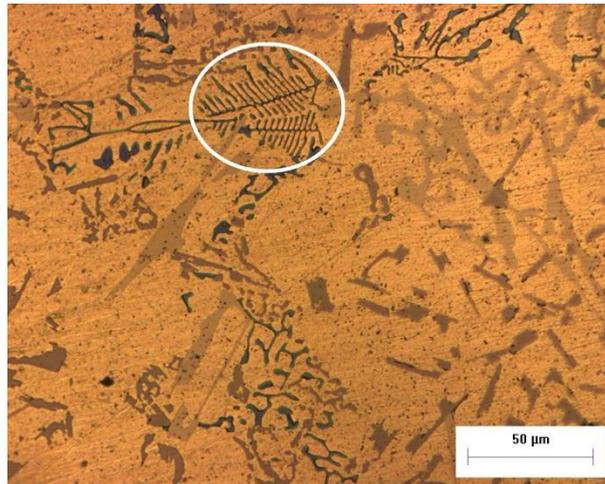


Figura 4.18 – Struttura Mg_2Si evidenziata nel cerchio. [Riferimento 50 μm]

4.6.2 Microscopia elettronica a scansione

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad analisi microscopica a scansione elettronica (SEM, appendice A-2). La probabilità di rinvenire le particelle di nanoallumina dipende strettamente dalla loro quantità: maggiore è la percentuale di rinforzo presente, maggiore sarà la probabilità di osservarlo. Al momento delle analisi non sono note né la quantità di allumina prodotta nel caso dei provini in-situ, né come essa sia dispersa all'interno della matrice. Per tali motivi l'indagine richiede lunghi tempi, dovendo trovare delle nanodispersioni su un'area di $1\div 2\text{ cm}^2$, qual è quella della superficie di un provino.

Le possibili particelle di rinforzo, una volta individuate, sono state sottoposte ad analisi spettroscopica a dispersione di energia (EDS), per poterne confermare la composizione chimica. L'analisi EDS (appendice A-2), restituisce i valori percentuali (atomici e in peso) degli elementi di cui è stata riscontrata la presenza; dai rapporti tra queste percentuali si può risalire alla formula chimica dei componenti analizzati. Nell'allumina il rapporto tra Al e O è 2:3.

4.6.2.1 Prove in-situ

Nella figure successive vengono riportate le immagini relative ai provini in cui è stata riscontrata la presenza di particelle nanometriche di allumina, con la relativa analisi EDS.

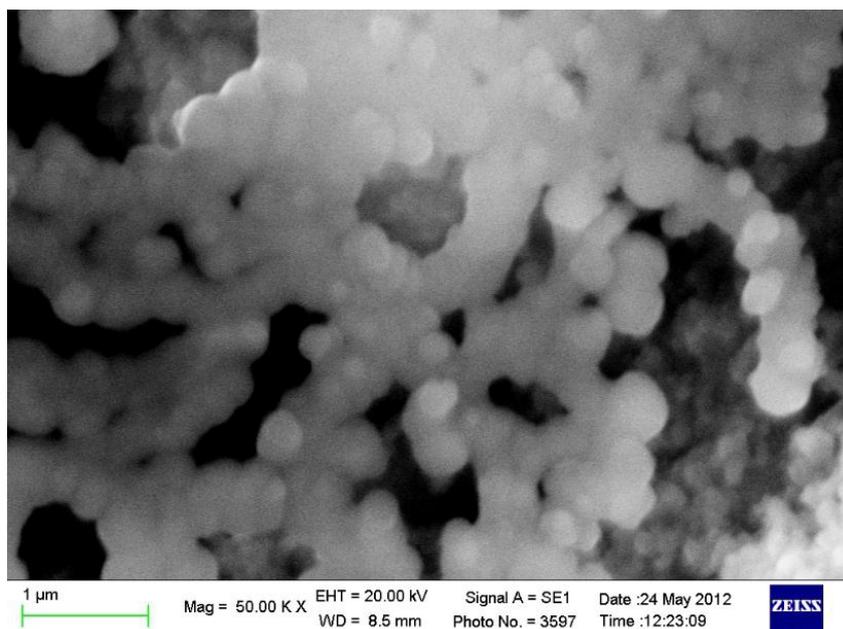


Figura 4.19 – Agglomerato di allumina nel provino 1. Matrice Al, T=800°C, t=2h, Q= 1 l/min, senza agitazione.

L'indagine sul provino 1 (matrice di alluminio, T=800°C, t=2h, Q=1 l/min, senza agitazione), (figura 4.19) ha evidenziato la presenza di particelle nanometriche di allumina all'interno di cavità presenti nella zona più superficiale del campione. La forma delle particelle è prevalentemente sferica e la loro dimensione inferiore al micron.

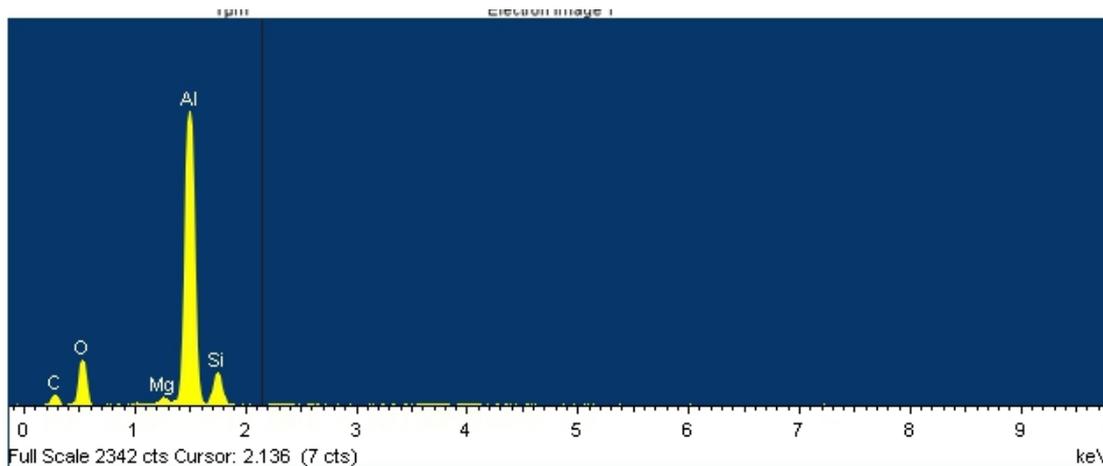


Figura 4.20 – Spettro EDS della prova 1; l'altezza del picco relativo ad ogni radiazione è proporzionale alla quantità di segnali rilevati della radiazione stessa.

L'analisi EDS di figura 4.20 conferma la composizione chimica dell'allumina; dal grafico si possono notare i picchi relativi all'ossigeno e all'alluminio. Anche le percentuali atomiche calcolate dallo strumento (rispettivamente 24,7% per l'alluminio e 33,6% per l'ossigeno) rispecchiano il rapporto 2:3.

L'analisi sul provino 8 (matrice AlSi7Mg, T=800°C, t=3h, Q=1 l/min, senza agitazione) ha mostrato un addensamento di particelle di allumina sulle pareti di alcune cavità. A differenza del caso precedente, la forma delle particelle non è molto regolare, anzi risultano essere più squadrate. La loro dimensione è attorno ai 200 nm (figura 4.21).

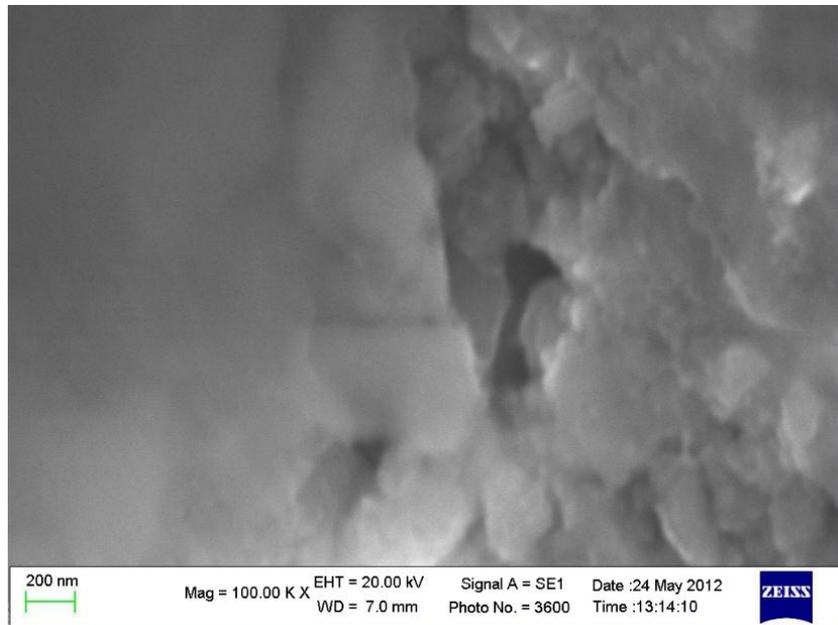


Figura 4.21 – Aggregato di allumina nella prova 8. Matrice AlSi7Mg, T=800°C, t=3h, Q=1 l/min, senza agitazione.

L'analisi EDS conferma in parte la struttura dell'allumina, siccome la percentuale atomica dell'alluminio è 26,7%, mentre quella dell'ossigeno è 33,3%.

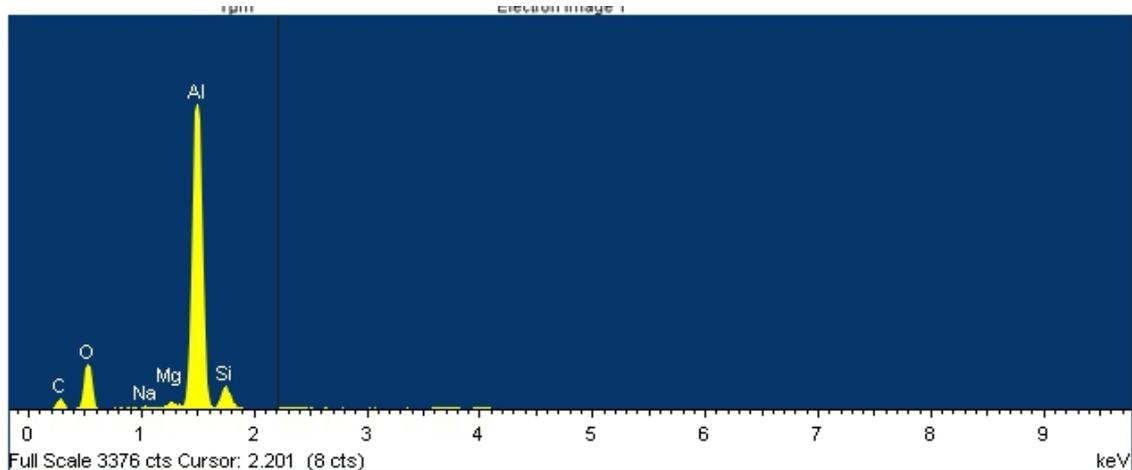


Figura 4.22 – Spettro EDS della prova 8; l'altezza del picco relativo ad ogni radiazione è proporzionale alla quantità di segnali rilevati della radiazione stessa.

4.6.2.2 Prove ex-situ

Nel provino 16 (matrice AlSi7Mg, glicerolo, 1wt% Allumina, agitazione 400 rpm per 10') è stata riscontrata la presenza di nanoparticelle anche se non sempre ben disperse (figura 4.23). Le dimensioni delle particelle sono inferiori al micron.

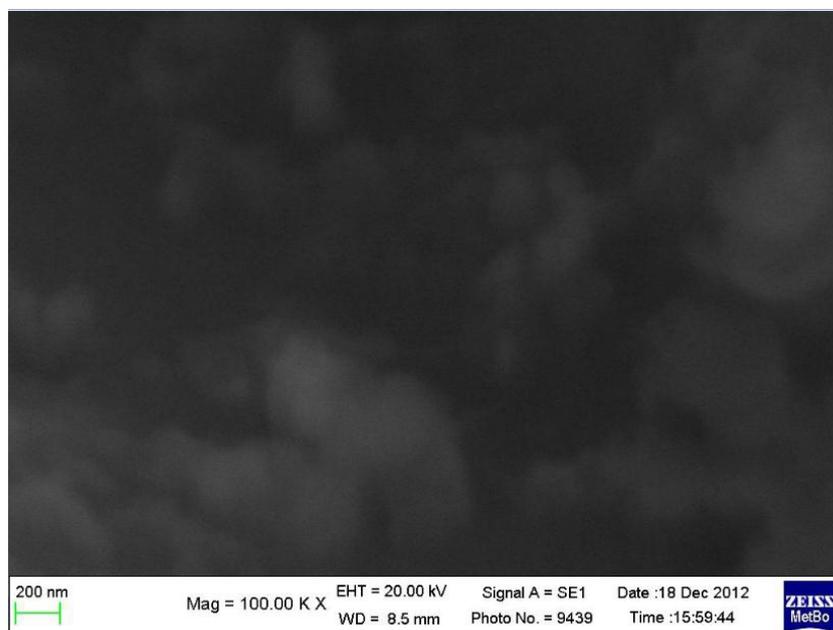


Figura 4.23 – Dispersione di nanoparticelle di allumina nel provino 16. matrice AlSi7Mg, glicerolo, 1wt% Allumina, agitazione 400 rpm per 10'.

L'analisi EDS (figura 4.24) riporta una percentuale atomica pari al 27,2% per l'alluminio e al 36,1% per l'ossigeno, quindi il rapporto Al/O non è propriamente 2:3.

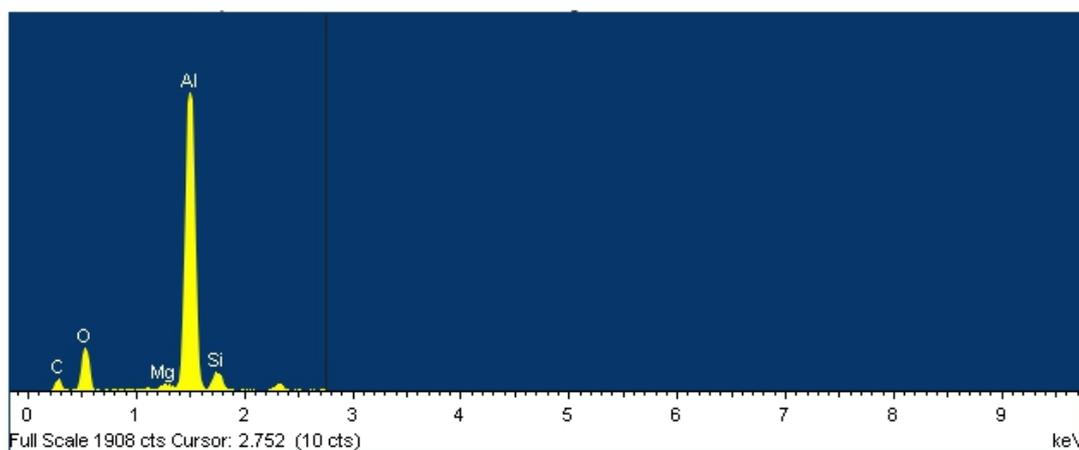


Figura 4.24 – Spettro EDS della prova 16; l'altezza del picco relativo ad ogni radiazione è proporzionale alla quantità di segnali rilevati della radiazione stessa.

4.7 Prove di microdurezza

Su ogni provino sono state effettuate 15 impronte, cercando di coprire tutte le zone del getto, in maniera da avere un dato rappresentativo di tutto il campione. Nella tabella 4.5 sono riportati i dati di microdurezza Vickers sia dei campioni realizzati con tecnica “*gas bubbling*” sia di due bianchi, uno relativo alla matrice in alluminio, l’altra a quella in lega di alluminio, per poter effettuare un confronto. Il provino numero 15 è stata successivamente sottoposta ad un trattamento di pressatura isostatica a caldo (**Hot Isostatic Pressure, HIP**). Il trattamento di HIP permette di eliminare tutte le porosità all’interno di un provino.

Prova	Microdurezza [HV]	Dev. standard
1	48,7	1,2
2	50,3	1,3
3	46,6	1,1
4	54,7	1,3
5	55,8	1,4
6	55,9	1,2
7	54,7	1,1
8	57,2	1,5
9	56,8	1,2
10	55,9	1,3
11	54,7	1,5
12	54,8	1,3
13	56,1	1,4
14	54,8	1,3
15	54,9	1,6
15 HIP	57,6	1,5
Bianco Al	46,1	1,2
Bianco AlSi7Mg	55,2	1,3

Tabella 4.5 – Valori di microdurezza Vickers e relativa deviazione standard delle prove in-situ, con relativi bianchi.

Nel caso delle prove con la lega, le impronte sono state fatte principalmente nelle zone di confine tra le dendriti di fase α e le strutture eutettiche; questa decisione è stata presa considerando che le dendriti sono le prime a formarsi durante la solidificazione, per cui potrebbero espellere le nanoparticelle, le quali potrebbero venire a trovarsi nel fronte di solidificazione, che termina la sua propagazione una volta che iniziano a nucleare le strutture eutettiche.

Nella tabella 4.6 sono invece riportati i dati di micro durezza relativi ai campioni realizzati con tecnica “*stir casting*”.

Prova	Microdurezza [HV]	Dev. standard
16	60,2	1,4
17	56,1	1,2
18	47,1	1,5
19	48,2	1,7
16 HIP	60,4	1,3
17 HIP	56,4	1,4
Bianco Al	46,1	1,2
Bianco AlSi7Mg	55,2	1,3

Tabella 4.6 - Valori di microdurezza Vickers e relativa deviazione standard delle prove ex-situ, con relativi bianchi.

4.8 Discussione dei risultati

Le analisi effettuate sui MMNC prodotti, ed in particolare le microstrutturali, hanno evidenziato due problematiche non considerate da altri ricercatori:

- La difficoltà a valutare la percentuale di nano-rinforzo realmente formatosi nel caso di processi in-situ o realmente inglobato nel caso di processi ex situ come lo *stir casting*
- La difficoltà a valutare correttamente il livello di dispersione delle nanoparticelle nel materiale.

A queste, nel caso specifico dell'attività svolta, è da aggiungersi che il microscopio elettronico in scansione utilizzato (appendice A-2) non avendo tecnologia a Field Emission Gun ha un potere risolutivo al limite per l'esigenza di riconoscere e individuare la presenza di nanoparticelle di allumina nel materiale e che agli altissimi ingrandimenti utilizzati l'analisi anche di pochi mm^2 di materiale richiede ore di lavoro. Per tale ragione, spesso, la ricerca delle nanoparticelle è stata focalizzata in zone specifiche dei provini che, anche in relazione ai dati forniti da altri ricercatori quali A. Mazahery et al. [9] e S.A. Sajjadi et al. [13] avrebbero dovuto essere più ricche in particelle di rinforzo.

Anche la possibile soluzione di utilizzare la sonda EDS per ottenere una mappatura chimica superficiale del provino non è stata una strada che ha fornito una soluzione a queste problematiche. L'alluminio, infatti, è un metallo che si passiva molto velocemente, ricoprendosi di uno strato di allumina analoga a quella delle nanoparticelle ricercate, il quale avrebbe alterato l'analisi stessa. Da qui la necessità di osservare il provino ad ingrandimenti elevati per valutare anche la morfologia e la dimensione di eventuali particelle di allumina. Inoltre, come riportato anche nell'appendice A-2, i raggi X su cui si basa l'analisi EDS provengono dagli strati più profondi del provino (oltre il μm), per cui effettuare l'analisi su una superficie molto estesa avrebbe significato raccogliere una moltitudine di segnali, anche dalla matrice sottostante, senza la possibilità di discriminarli.

Alla luce di quanto riportato, non è quindi da escludere che potessero essere presenti nano-particelle di rinforzo anche in campioni in cui le analisi SEM non le hanno evidenziate.

In base alle osservazioni svolte è comunque possibile fare alcune considerazioni sulle criticità evidenziate dai processi produttivi dei MMNC.

Nel provino 1, matrice in alluminio, aria insufflata per 2 h a una temperatura di 800°C , assenza di agitazione, le nanoparticelle sono state individuate in corrispondenza della zona d'insufflaggio del gas. L'assenza di agitazione potrebbe giustificare la presenza delle particelle in forma di agglomerato e solo in una regione del provino. Se ne dovrebbe comunque concludere che la tecnica utilizzata per l'insufflaggio del gas richieda miglioramenti a finché questo possa diffondersi in tutto il volume del bagno di metallo liquido.

Nel provino 8, la cui matrice è in lega AlSi7Mg , l'insufflaggio è durato 3 h a 800°C e anche in questo caso non è stata effettuata l'agitazione. La disposizione delle particelle, seppure abbiano una morfologia diversa, è simile a quella del caso precedente. Anche per

questo provino valgono le considerazioni fatte per il precedente. In particolare bisogna però considerare che, a parità di condizioni sperimentali, il gas è stato insufflato per un'ora in più rispetto al caso precedente, quindi, a livello teorico, è stata fornita una quantità di reagente superiore, per cui la quantità di rinforzo dovrebbe essere superiore. Bisogna sottolineare, comunque, che in questo caso nel bagno fuso ci sono anche degli elementi di lega, come il magnesio e il silicio, che possono ossidarsi e sottrarre ossigeno all'alluminio.

Gli elementi di lega potrebbero essere anche responsabili della diversa forma delle particelle di allumina, agendo da modificatori di forma in maniera analoga a quanto avviene per il silicio eutettico in seguito all'aggiunta di Na o Sr. Essendo gli ossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi dei modificatori e stabilizzatori di reticolo comunemente impiegati nell'industria ceramica [11], non è azzardato ipotizzare che questi possano aver agito nei confronti dell'allumina all'interno del bagno metallico.

Nel provino 16 la matrice è in lega di alluminio, il mezzo disperdente è glicerolo e la percentuale di allumina aggiunta è, nominalmente, pari all'1% in peso. A differenza dei casi precedenti, le particelle di allumina risultano finemente disperse e le dimensioni sono paragonabili a quelle della nanopolvere di partenza: questo significa che le particelle hanno mantenuto le loro caratteristiche iniziali. Un'altra differenza rispetto ai provini precedenti è l'agitazione, che qui è stata condotta per 10 minuti a 400 rpm prima di spegnere il riscaldamento; è lecito ipotizzare che l'agitazione abbia avuto un'influenza positiva nella dispersione delle particelle.

Una valutazione più oggettiva, relativamente alla presenza o meno di nano-rinforzo, può essere ottenuta indirettamente attraverso misure di durezza. Come evidenziato da vari autori quali A. Mazahery et al. [9] e M. H. A. Abdelaziz [12], a parità di matrice un incremento della durezza è dovuto alla presenza di nanoparticelle di rinforzo. Di conseguenza, un incremento di durezza rispetto al valore della matrice non rinforzata (bianco) potrebbe testimoniare l'effettiva presenza del rinforzo nel composito. Dalla tabella dei valori di microdurezza, si può notare come ad essi sia associata una deviazione standard sufficientemente piccola da poter affermare che il metodo impiegato sia preciso.

Nel grafico di figura 4.25 sono confrontati i valori dei provini in-situ in matrice di alluminio, rispetto al bianco di riferimento, in funzione della durata di insufflaggio del gas.

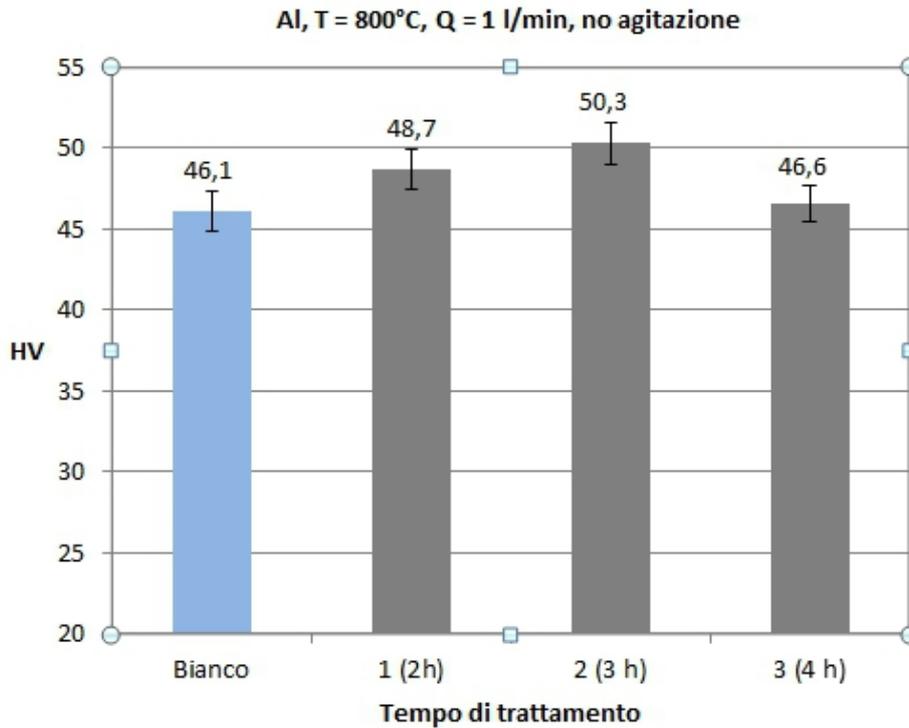


Figura 4.25 – Confronto valori di microdurezza (HV) prove 1, 2, 3 con relativo bianco. T=800°C, Q=1l/min, senza agitazione.

Il provino 2 (3 h d'insufflaggio) presenta il valore di microdurezza più elevato, segue il provino 1 (2 h), infine il provino 3 (4 h). Tutti e tre risultano maggiori del valore del bianco, ma lo scarto non è elevato. Si può ritenere che il lieve incremento di durezza riscontrato in tutti e tre i provini sia dovuto ad una modesta formazione di allumina; tuttavia, sono necessarie ulteriori indagini anche perché la variazione di durezza potrebbe essere legata alla contaminazione della matrice da parte di elementi presenti nel crogiolo o nella lancia di insufflaggio come il Si.

Questo spiegherebbe anche perché, a differenza di quanto atteso, l'incremento di durezza non dipenda linearmente dal tempo di trattamento.

Nel grafico di figura 4.26 sono riportate le microdurezze relative ai provini di lega AlSi7Mg sottoposti a *gas bubbling* alla temperatura di 700°C. Si nota chiaramente che i valori di tutte e tre le prove sono simili a quelle del bianco. Verosimilmente all'interno di questi provini si è formata una trascurabile quantità di rinforzo, come del resto indirettamente confermato dal fatto che in nessuno di questi provini è stata rinvenuta alcuna dispersione o aggregato particellare durante le analisi SEM.

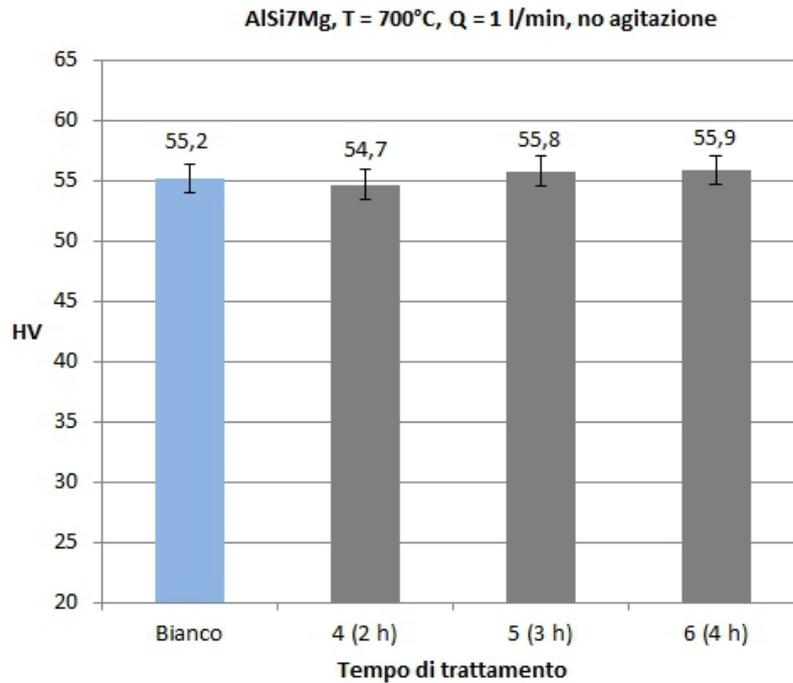


Figura 4.26 - Confronto valori di microdurezza prove 4, 5, 6 con relativo bianco. T=700°C, Q=1l/min, senza agitazione.

I dati di microdurezza dei campioni 7, 8 e 9, prodotti sempre per *gas bubbling* ad 800°C sono riportati nel grafico di figura 4.27.

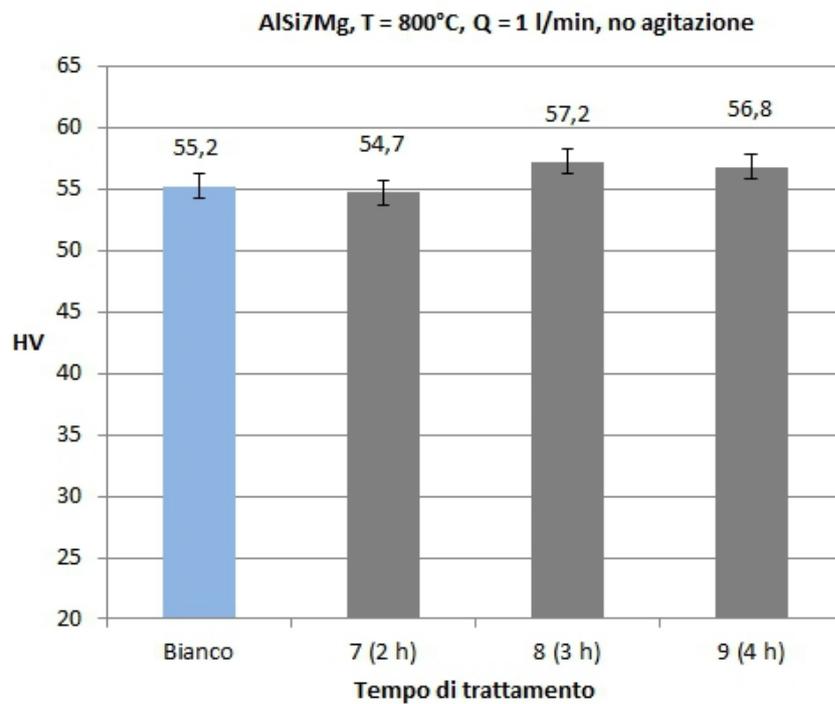


Figura 4.27 - Confronto valori di microdurezza prove 7, 8, 9 con relativo bianco. T=800°C, Q=1l/min, senza agitazione.

Il valore del provino 7 (2 h) è inferiore a quello del bianco, per cui si può ipotizzare che non sia avvenuta alcuna formazione di allumina. I provini 8 (3 h) e 9 (4 h) possiedono valori di microdurezza leggermente più elevati rispetto al bianco. Questo dato può confermare la formazione di allumina all'interno del metallo, come riscontrato nell'analisi SEM-EDS. Come per i provini in alluminio, e probabilmente per ragioni analoghe, non è stato possibile determinare una relazione fra tempo d'insufflaggio e durezza.

Nel grafico di figura 4.28 si riportano i valori di microdurezza dei provini 10, 11 e 12, col corrispondente bianco, in relazione al tempo di insufflaggio. A differenza dei casi precedenti, il bagno è stato mantenuto in agitazione e la temperatura di 700°C.

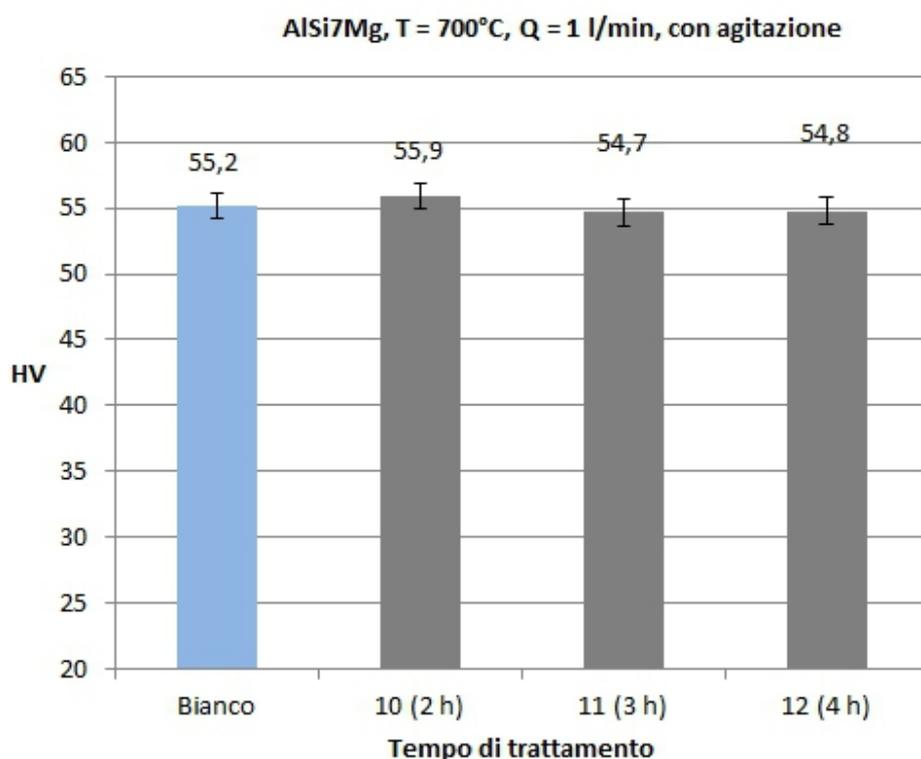


Figura 4.28 - Confronto valori di microdurezza prove 10, 11, 12 con relativo bianco. T=700°C, Q=1l/min, agitazione 400 rpm.

Tutti e tre i provini hanno dei valori di durezza prossimi a quelli del bianco; addirittura il provino 11 (3 h) e il provino 12 (4 h) presentano dei valori inferiori. Si può ipotizzare che non sia avvenuta alcuna formazione di allumina, anche nel caso del provino 10 (2 h), in quanto il suo valore (55,9 HV) è di poco superiore a quello del

bianco. Un'ulteriore conferma può derivare dal fatto che all'analisi SEM-EDS non sia stata trovata alcuna dispersione di particelle.

Nel grafico di figura 4.29 si mettono a confronto i provini 13, 14, 15 e 15 HIP, col corrispondente bianco, in relazione al tempo di insufflaggio. La temperatura di processo è stata impostata a 800°C e il bagno è stato sottoposto ad agitazione. Anche in questo caso i valori dei tre provini sono prossimi a quello del bianco, per cui non si può ipotizzare la formazione di allumina all'interno della matrice; i provini 14 (3 h) e 15 (4 h) hanno valori inferiori a quello del bianco, mentre per quanto riguarda il provino 13 (2 h), la durezza è simile a quella del bianco. Il valore del provino 15 HIP risulta maggiore rispetto a quello del bianco, ma questo incremento potrebbe essere dovuto dal trattamento di pressatura, che potrebbe avere indotto, oltre alla eliminazione delle porosità, la formazione di precipitati di rinforzo.

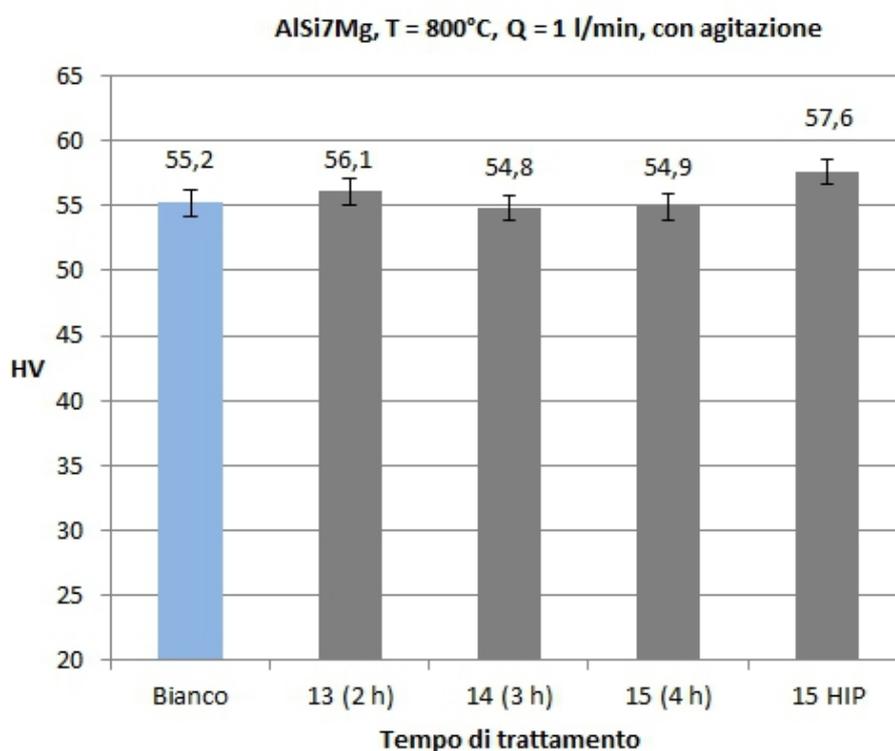


Figura 4.29 - Confronto valori di microdurezza prove 13, 14, 15, 15 HIP con relativo bianco. T=800°C, Q=1l/min, agitazione 400 rpm.

Nel grafico di figura 4.30 si mettono a confronto i valori delle prove ex-situ con matrice in lega di alluminio: 16, 17, 16 HIP e 17 HIP, col relativo bianco. Per ognuno la percentuale volumetrica nominale di allumina è pari all'1%; per il 16 e 16 HIP è stato

impiegato glicerolo, mentre per il 17 e il 17HIP silicone. Per tutte e quattro le prove la temperatura è stata impostata a 800°C e l'agitazione a 400 rpm per 10 minuti. Si nota chiaramente che i valori di microdurezza delle prove condotte impiegando glicerolo come mezzo disperdente sono decisamente i più elevati con valori superiori rispetto al bianco. Questo fa presumere che effettivamente le particelle inserite si siano disperse nella matrice, come testimoniato anche dalle immagini e dall'analisi chimica al SEM-EDS. Da notare che non c'è uno scarto sostanziale tra i valori del provino non sottoposti e sottoposti ad HIP. Si può quindi ritenere che la presenza di porosità sia ridotta o quanto meno non abbia sostanziale effetto sulla durezza. Il ridotto incremento di durezza del provino 17 potrebbe essere dovuto al fatto che, durante la fase di riscaldamento della carica, la combustione del silicone abbia determinato la fuoriuscita delle nanoparticelle dal crogiolo per effetto dei fumi che si sono generati o che le particelle siano sostanzialmente rimaste adese al crogiolo stesso e non si siano miscelate con il metallo fuso.

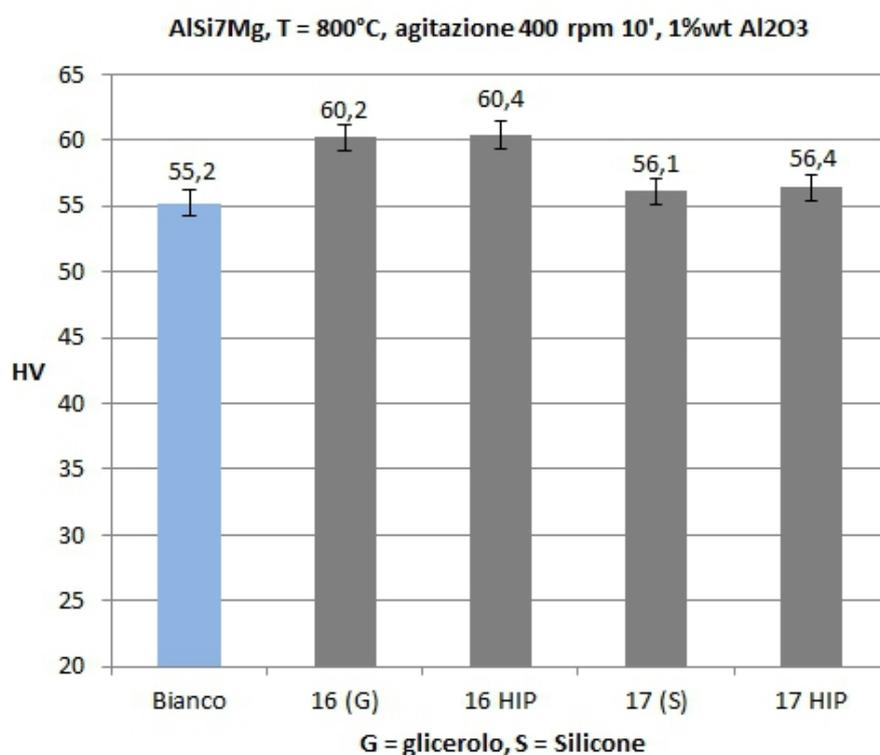


Figura 4.30 - Confronto valori di microdurezza prove 16, 16HIP, 17 e 17 HIP con relativo bianco. G=glicerolo, S=silicone, T=800°C, agitazione 400 rpm per 10'.

Nel grafico di figura 4.31 si riportano i valori delle prove ex-situ 18 e 19, col relativo bianco.

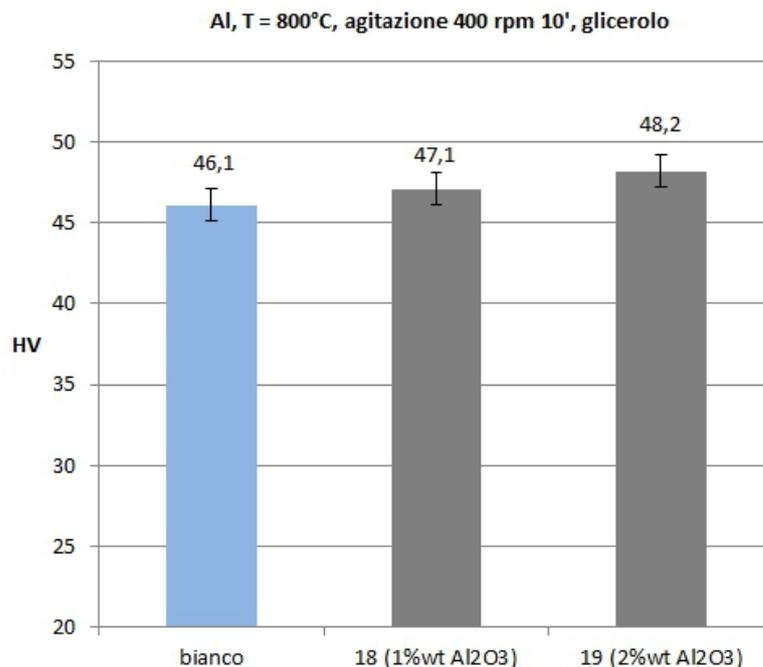


Figura 4.31 - Confronto valori di microdurezza prove 18 e 19 con relativo bianco. Glicerolo, T=800°C, agitazione 400 rpm per 10'.

Nel secondo provino la percentuale volumetrica nominale di allumina inserita è doppia (2%) rispetto al primo (1%) e la matrice in entrambi è in alluminio. Per entrambe le prove è stato impiegato glicerolo, la temperatura è stata impostata sul valore di 800°C e il bagno è stato movimentato a 400 rpm per 10 minuti. In entrambi i casi si riscontra un effettivo aumento dei valori di microdurezza rispetto al bianco, seppur modesto.

Bibliografia

- [1] W. Wang, “*Aluminum alloys for aircraft applications*”, Journal of Metallurgy, Vol. 45, No.3, 1993, pp.16-18
- [2] J. Deshpande, “*The Effect of Mechanical Mold Vibration on The Characteristics of Aluminum Alloys*”, MSc. Thesis, Worcester Polytechnic Institute, USA, 2006.
- [3] Q. Hou, R. Mutharasan, M. Koczak, “*Feasibility of aluminium nitride formation in aluminum alloys*”, Materials Science and Engineering, A195, (1995) 121-129
- [4] S.S.S. Kumari, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, “*Synthesis and characterization of in situ Al-AlN composite by nitrogen gas bubbling method*”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2503-2509
- [5] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp. 427
- [6] Y. Ji, X. Gao, T. Zhong, “*Formation and Microstructure of an In Situ Aluminum Composite by Oxygen Spray Technique*”, Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, Vol.8, pp. 168-170
- [7] J.E. Hatch, “*Aluminum: properties and physical metallurgy*”, ASM, pag.19
- [8] P. W. Atkins, “*Chimica fisica*”, Ed. Zanichelli, 1997, pag. 179
- [9] A. Mazahery, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi, “*Development of high-performance A356/nano-Al₂O₃ composites*”, Materials Science and Engineering, A 518, (2009), 61-64
- [10] H. Su, W. Gao, Z. Feng, Z. Lu, “*Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites*”, Materials and Design, 36, (2012), 590-596
- [11] SACMI Imola s.c.a.r.l., “*Tecnologia ceramica applicata*”, Vol.1, ed. La Mandragora s.r.l. (2001), pp. 141-150
- [12] M. H. A. Abdelaziz, “*Effect of nano-particles on wear and corrosion properties of aluminum silicon hypereutectic cast alloy (A390)*”, Thesis for the degree of Master of Science in Mechanical Design and Production, Faculty of Engineering, Cairo University, Giza, Egypt, 2012
- [13] S.A. Sajjadi, H.R. Ezatpour, H. Beygi, “*Microstructure and mechanical properties of Al-Al₂O₃ micro and nano composites fabricated by stir casting*”, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 8765-8771

Capitolo 5

—

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata valutata la possibilità di produrre nanocompositi a matrice di alluminio con due diverse tecniche. Il primo processo studiato è stato il “*gas bubbling*”, una tecnica in-situ, mentre il secondo è stato lo “*stir casting*”, tecnica ex-situ.

Le prove, condotte impiegando due matrici differenti, alluminio puro e una lega da fonderia tradizionale avente come alliganti silicio e magnesio, sono state volte all’individuazione dei parametri di processo ottimali al fine di permettere:

- Lo sviluppo di nanoparticelle di allumina, attraverso la reazione fra metallo fuso e una corrente di aria secca, in quantità sufficienti ed in tempi industrialmente accettabili nel caso del processo in situ
- L’omogenea dispersione del rinforzo, costituito da nanoparticelle di allumina aggiunte al metallo fuso, nel caso del processo ex-situ.

Alla luce dei risultati ottenuti nelle prove in-situ, si può affermare che il processo condotto a 700°C, indipendentemente dall’agitazione meccanica, non abbia portato alla formazione di nanoparticelle di allumina in quantità significative e conseguentemente ad alcun miglioramento delle proprietà resistenziali del materiale di partenza. L’analisi microstrutturale effettuata con microscopia elettronica sui campioni prodotti a 800°C ha evidenziato, invece, la presenza di aggregati di nanoparticelle di allumina, e le prove di microdurezza hanno registrato un lieve incremento nei valori di durezza. Come atteso la temperatura è risultata essere il parametro fondamentale del processo. I risultati fanno ritenere che la temperatura di 800°C, sia per l’Al puro sia per lega A356, rappresenti il limite inferiore di temperatura, al di sotto del quale la velocità di formazione delle nanoparticelle non appare interessante da un punto di vista industriale.

L’agitazione non sembra aver avuto alcun effetto sulla quantità di nano-allumina formatasi. Tuttavia nei campioni non sottoposti ad agitazione, in cui è stata riscontrata la formazione di allumina, questa si presentava aggregata o poco dispersa. Inoltre, questi aggregati sono stati rinvenuti in particolari zone, come all’interno di cavità, quindi in

punti difettosi del provino. L'agitazione, o un sistema di movimentazione del bagno, è quindi necessario per favorire la dispersione del rinforzo all'interno della matrice. Le analisi effettuate sui campioni prodotti con "stir casting" hanno evidenziato come fra le sostanze organiche, impiegate per veicolare le nano polveri ed eliminare l'aria contenuta al loro interno, il glicerolo abbia fornito i migliori risultati. Saranno necessarie, comunque, ulteriori conferme sperimentali, anche tenendo conto del fatto che le prove sono state effettuate variando un solo parametro di processo, ovvero la percentuale in peso di allumina aggiunta. Il non perfetto effetto disperdente riscontrato nelle prove può essere imputato al fatto che non sia stata utilizzata un'elica con forma ottimale o la velocità di rotazione non fosse sufficientemente elevata. Infatti, la velocità di agitazione è stata mantenuta fissa sul valore di 400 rpm per tutte le prove, comprese quelle ex-situ, e la geometria dell'elica non è stata modificata.

Sul piano teorico, il tentativo di introdurre il rinforzo nanometrico all'interno della matrice impiegando un mezzo disperdente potrebbe avere un grande riscontro su un futuro impianto industriale, in quanto permetterebbe di evitare di impiegare nanopolveri libere che richiedono una estrema attenzione durante la loro manipolazione. Da un punto di vista industriale, però, l'impiego di mezzi organici, dovrà essere valutato accuratamente tenendo presente problemi quali: l'inflammabilità dei composti e la possibilità di ottenere prodotti tossici di combustione o il rischio di formazione di hot spot in assenza di agitazione all'interno del crogiolo.

Per i campioni prodotti con tecnica stir casting l'agitazione meccanica appare essere stata efficace. Le analisi microstrutturali non hanno evidenziato, infatti, la presenza di agglomerati di nanoparticelle, ma una loro distribuzione uniforme nelle aree indagate.

Questo risultato conferma come l'agitazione meccanica sia effettivamente importante per la dispersione delle particelle, ma non abbia un effetto benefico sulla loro formazione. A tal proposito sarebbe utile uno studio cinetico approfondito sul meccanismo di formazione delle nanoparticelle di allumina a partire dalle bolle di ossigeno; dall'analisi incrociata dei risultati, in prima approssimazione, si può ipotizzare che un'agitazione troppo vigorosa favorisca l'allontanamento delle bolle dal bagno di reazione, senza lasciare tempo a queste di reagire.

Una possibile soluzione, che sarà oggetto di studio e approfondimenti in un futuro lavoro, riguarda il *trattamento ultrasonico* del metallo liquido, che potrebbe indurre alcuni effetti positivi quali: l'incremento della bagnabilità delle particelle di rinforzo in seguito agli effetti di micro cavitazione indotti dagli ultrasuoni o la dispersione dei

cluster di particelle. Per procedere con questa tecnica, sarà necessario apportare delle modifiche all'impianto studiato e impiegare un sonotrodo opportunamente dimensionato e costruito con materiali in grado di resistere alle elevate temperature, per tempi lunghi, in un ambiente molto aggressivo qual è un bagno di alluminio fuso. Tutto ciò potrebbe portare però a un significativo incremento dei costi di impianto e di gestione, quindi sarà opportuno valutare attentamente questi aspetti per quanto riguarda la scalabilità industriale del processo.

Appendice

A-1 Microscopia ottica

Per indagare la microstruttura di un provino metallico viene impiegato un microscopio ottico (**Optical Microscope, OM**), i cui elementi basilari sono una sorgente di illuminazione, un gruppo di lenti che permettono di variare l'ingrandimento e un oculare da dove si osserva il provino; su quest'ultimo può essere installata una telecamera collegata ad un computer con relativo software per poter analizzare le immagini sul video, elaborarle e salvarle in un apposito archivio (figura A.1).

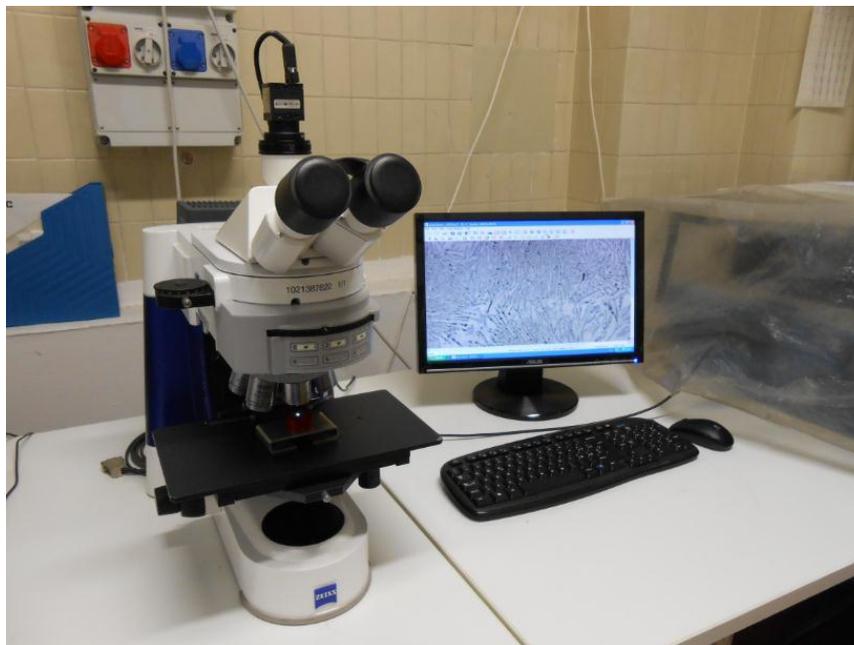


Figura A.1 – Microscopio ottico Zeiss con relativo software.

I materiali che risultano opachi alla luce visibile, come i metalli, possono essere osservati solo sulla superficie, pertanto il microscopio ottico lavora solo in riflessione. Il fascio luminoso prodotto dalla sorgente viene inviata sulla superficie del provino, che lo riflette; i contrasti nell'immagine vengono ottenuti dalla differente riflessione delle varie regioni della microstruttura.

In genere la microstruttura viene rivelata da un trattamento superficiale usando un appropriato reagente chimico secondo una procedura denominata *attacco metallografico*, che varia a seconda del metallo da analizzare. In seguito all'attacco si formano lungo i bordi dei grani cristallini dei piccoli solchi, in quanto gli atomi lungo i bordi sono più reattivi e si corrodono più velocemente di quelli all'interno del grano. Siccome i grani hanno diverse orientazioni cristallografiche rispetto al fascio incidente, riflettono la luce in maniera diversa, per cui diventano distinguibili tra loro; la luminosità o la struttura di ogni grano dipende dalle sue proprietà di riflessione. Anche i bordi grano diventano visibili, dal momento che i solchi formati dopo l'attacco hanno una loro orientazione, che è diversa da quella del grano stesso.

Il limite di ingrandimento possibile con un microscopio ottico è di circa 2000 volte (2000X) e il suo limite di risoluzione è pari a $0,1\ \mu\text{m}$; la sua profondità di campo è stimata in $0,1\ \text{mm}$ per un ingrandimento 10X e in $1\ \mu\text{m}$ per uno 100X [1,2].

A-2 Microscopia elettronica a scansione

Il limite di risoluzione in un microscopio ottico non è sufficiente per osservare elementi strutturali di dimensioni inferiori al decimo di micron. Il microscopio elettronico a scansione (**Scanning Electron Microscope, SEM**), possedendo un limite di risoluzione inferiore, permette l'osservazione di componenti molto piccoli; esso, infatti, è in grado di arrivare ad ingrandimenti fino a 100000X e la sua profondità di campo è stimata in $10\ \text{mm}$ per un ingrandimento 10X e fino a $1\ \text{mm}$ per uno a 100X.

In figura A.2 sono rappresentati schematicamente i componenti fondamentali di un SEM. L'immagine della struttura in esame viene formata, invece che da una radiazione luminosa come nel caso di un OM, da un fascio di elettroni. La sorgente di elettroni è costituita da un cannone elettronico al cui interno è situato un filamento ricurvo (raggio di curvatura: $100\ \mu\text{m}$) in tungsteno (W) o in esaboruro di lantanio (LaB_6), che sfrutta l'effetto termoionico: ai capi del filamento viene applicata una differenza di potenziale elettrico (generalmente 3 kV) tale da raggiungere in prossimità della curvatura una temperatura alla quale gli elettroni hanno energia sufficiente per abbandonare il filamento metallico. Una serie di lenti elettromagnetiche successive permette di regolare la dimensione dell'immagine della sorgente e fornire nel piano del campione un'immagine rimpicciolita del cross-over (ordine del nanometro), mentre un diaframma

finale definisce l'apertura angolare del fascio sul campione. Lungo il suo cammino, il fascio è deflesso da campi magnetici generati da bobine di scansione controllate da generatori appositi, per permettere al fascio di investire tutta la superficie del campione, seguendo una successione di linee parallele ed equidistanti.

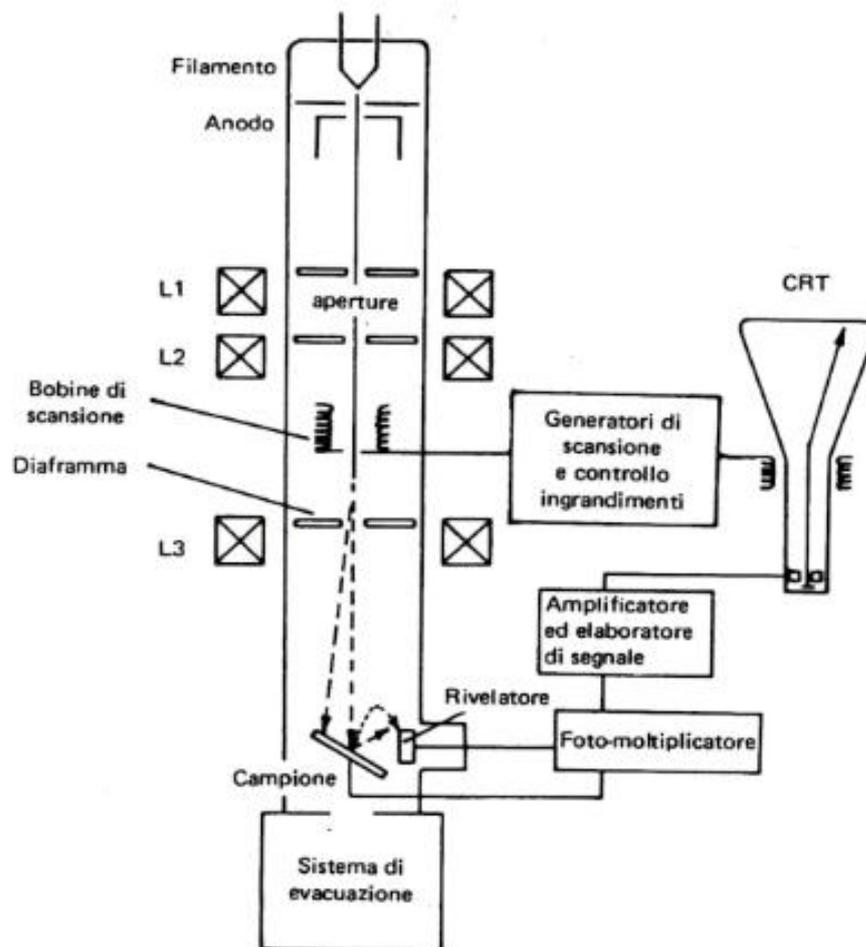


Figura A.2 – Struttura SEM. [2]

L'interazione tra il fascio (elettroni primari) e il campione generano l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi, i più importanti per l'indagine, elettroni Auger, fotoni, oltre a raggi X caratteristici derivanti da fenomeni di cessione di energia dal fascio primario agli elettroni degli atomi costituenti il campione (figura A.3). La raccolta delle radiazioni emesse dal campione viene effettuata da opportuni rivelatori e trasformate in impulsi di corrente da un fotomoltiplicatore, quindi vengono proiettate con la stessa velocità di scansione sullo schermo di un tubo a raggi catodici (Cathode Ray Tube, **CRT**). I generatori di scansione, oltre alle bobine, sono collegati agli schermi del CRT e del sistema per la registrazione fotografica, in maniera tale da avere un sincronismo

perfetto fra la scansione visualizzata sullo schermo CRT e quella che sta avvenendo sul campione.

Un amplificatore posto a monte del CRT incrementa il livello del segnale raccolto ed effettua una elaborazione in termini di aumento del contrasto per evidenziare maggiormente le componenti ad alta frequenza e bassa intensità che sono normalmente portatrici di informazione.

Come detto, i segnali più interessanti sono quelli derivanti dagli elettroni secondari e retrodiffusi. I primi sono quelli più frequentemente utilizzati per lo studio della morfologia superficiale; sono sensibili all'orientazione cristallografica ed hanno un'energia compresa tra 0÷50 eV. Proprio per la bassa energia associata, solo gli elettroni prossimi alla superficie possono emergere dal materiale; infatti derivano dagli spessori superficiali del campione stesso (fino a 100 Å di profondità). I secondi, invece, posseggono un'energia simile a quella degli elettroni incidenti (> 50 eV), ragion per cui emergono dagli strati più interni del materiale (fino a 1 µm di profondità); sono portatori di segnali principalmente compositivi e morfologici.

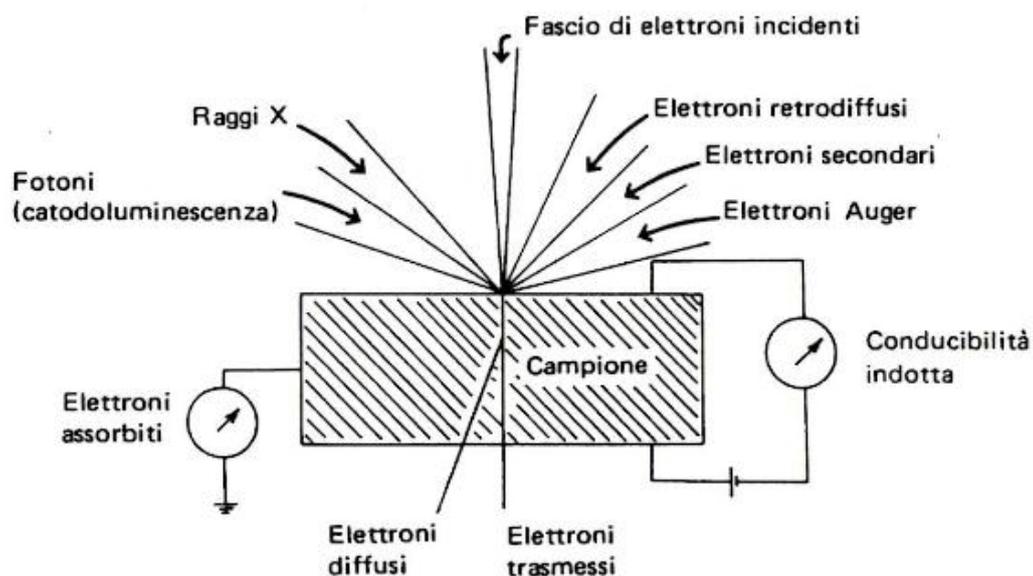


Figura A.3 – Tipi di segnali nel SEM. [2]

Un ultimo segnale molto utile deriva dalle radiazioni X caratteristiche di ogni elemento che costituisce il provino; infatti l'energia associata al fotone emesso dalla radiazione X è direttamente proporzionale al numero atomico del nucleo da cui proviene. Queste radiazioni vengono sfruttate nella spettroscopia a dispersione di energia (Energy

Dispersion Spectroscopy, EDS): grazie ad un opportuno rivelatore per i raggi X, già presente nell'apparecchiatura del SEM, è possibile capire quali sono gli elementi presenti e la loro percentuale nella zona del campione analizzata, così da potere anche avere una mappa della distribuzione di questo specifico elemento esaminato. Per via della loro elevata energia, queste radiazioni possono provenire dagli strati più profondi del provino, ad oltre il micron di distanza dalla superficie [2].

Il SEM permette un'indagine più approfondita dell'OM, e non necessita di particolari preparazioni per quanto riguarda la superficie del provino. Tuttavia, i tempi di conduzione di un'analisi al SEM sono molto più lunghi, in quanto è necessario creare il vuoto ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Pa) all'interno della camera del provino. Eventuali tracce d'aria possono interferire col raggio incidente, alterando la qualità dell'immagine prodotta, quindi dell'analisi. Inoltre, siccome il provino viene investito da un fascio di elettroni, tende a caricarsi elettricamente, per cui deve essere collegato ad una messa a terra per scaricarsi. Nel caso non sia un materiale conduttore o sia inglobato in una matrice isolante (come una resina polimerica), si crea un collegamento tra la superficie del provino e il supporto metallico (messa a terra) con un sottile strato di smalto a base di grafite.

A-3 Durezza

La durezza è una proprietà meccanica che misura la resistenza offerta da un materiale alla deformazione plastica.

I metodi impiegati per le misure di durezza si basano sulla produzione di un'impronta sulla superficie del provino e sulla misurazione della dimensione della stessa, da cui si risale, attraverso opportune formule, al valore di durezza. L'impronta viene generata applicando un carico noto, esercitato sulla superficie da caratterizzare da un penetratore indeformabile di geometria e dimensioni note, generalmente in carburo di tungsteno o diamante. Più larga e profonda è l'impronta lasciata dal penetratore, minore è la durezza del materiale. Le misure di durezza non sono valori assoluti ma relativi, in quanto dipendono dal tipo di tecnica impiegata; bisogna quindi prestare attenzione quando si confrontano dei dati di durezza ottenuti con tecniche diverse.

Le prove si dividono in *macro* e *micro* durezza; nelle prime l'impronta generata dal penetratore interessa un cospicuo volume di materiale, e la resistenza del medesimo è data dai cristalli appartenenti ai vari costituenti della lega metallica. I carichi applicati possono variare da 10 N fino 50 kN, dove l'impronta è visibile anche ad occhio nudo. Le

seconde vengono impiegate quando si vuole conoscere la resistenza offerta da piccole porzioni di materiali, come nel caso dei rivestimenti molto sottili. L'impronta è visibile soltanto per mezzo di un microscopio e il carico applicato non supera i 10 N [3].

Microdurezza Vickers

Nelle prove di microdurezza Vickers il penetratore impiegato ha una forma piramidale a base quadrata, con angolo al vertice di 136°, ed è in diamante (figura A.4).



Figura A.4 – Geometria del penetratore Vickers [4].

L'impronta generata è un quadrato avente diagonali d_1 e d_2 nominalmente uguali; il valore della microdurezza (HV) viene calcolato dalla formula (1):

$$HV = 1,854 \times \frac{g}{d^2} \quad (1)$$

dove g corrisponde al carico applicato (kg), e d alla media delle diagonali del quadrato (mm). La misura delle diagonali viene effettuato sul software del computer collegato al microdurometro, lo strumento utilizzato per effettuare le prove (figura A.5) [3].

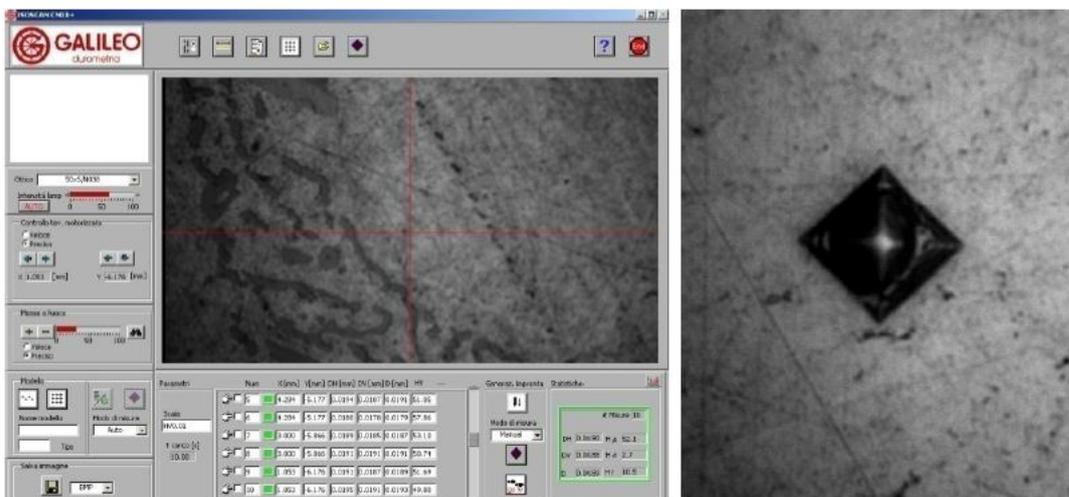


Figura A.5 – Software del microdurometro ed impronta con indentatore Vickers.

Bibliografia

- [1] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp.98-102
- [2] A. Armigliato, U. Valdrè, “*Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*”, parte I, ed. Centro Stampa Lo Scarabeo – Bologna, pp. 14-22
- [3] W.D. Callister Jr., “*Scienza e ingegneria dei materiali una introduzione*”, 2^a ed., ed. Edises, pp. 155-160
- [4] W. D. Callister Jr., “*Foundamentals of materials science and engineering*”, John Wiley and sons Inc, 2001.

Ringraziamenti

Se sono riuscito ad arrivare fino in fondo a questo corso di studi è merito delle persone che mi sono state vicine e mi hanno accompagnato, giorno per giorno.

Per questo voglio innanzitutto ringraziare l'Ing. Alessandro Morri, che è stato il mio relatore e ha seguito con grande professionalità il mio lavoro, non facendomi mai mancare il suo appoggio. Più di un semplice grazie, e lo dico di tutto cuore, va all'Ing. Fabio Rotundo (per me semplicemente Fabio), che mi ha seguito e guidato dal primo giorno di tirocinio con grande attenzione, e in particolar modo alla Dott. Stefania Toschi (Ste), per tutto il tempo e l'aiuto (incommensurabili) dedicatimi, ma soprattutto per la gentilezza più unica che rara che mi ha dimostrato, sopportandomi per tutto questo tempo. Ci tengo anche a ringraziare il Prof. Giuliano Sambogna e la Prof. Ing. Lorella Ceschini, che hanno partecipato a questo lavoro come correlatori, e i tecnici di laboratorio, Iuri, Fabrizio e Antonio, per la loro disponibilità nello svolgimento della parte pratica del tirocinio.

In questi anni di università ho conosciuto molti colleghi, ma in particolare voglio ricordare Ylea, Pietro e Giacomo: in loro ho conosciuto tre persone splendide, che mi sono state sempre vicine, e la loro amicizia è certamente una delle soddisfazioni più belle che ho avuto in questi anni.

Se ho avuto la possibilità di arrivare fino a qui, certamente lo devo alla mia famiglia, che non mi ha mai fatto mancare nulla e mi ha sempre sostenuto per tutto il mio percorso accademico.

Grazie a tutti i miei amici (non vi elenco, siete troppi) per tutte le avventure (è proprio il caso di dirlo) e i momenti (tutti) vissuti insieme: senza di voi questo lavoro di tesi probabilmente non ci sarebbe mai stato.