

Università degli Studi di Bologna

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

Dottorato di Ricerca in Fisica: XXI ciclo

Proprietà meccaniche ed elettromagnetiche in miscele Al-fase ferromagnetica

Tesi di Dottorato presentata da: Dott. Stefano Amadori

Coordinatore Dottorato:
Prof. FABIO ORTOLANI

Relatore:
Prof. ENRICO G. CAMPARI

Parole chiave: compattazione di polveri, durezza, anelasticità,
alluminio, ferro, riscaldamento a induzione

Esame Finale anno 2009

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA

In Fisica

Ciclo XXI

Settore/i scientifico disciplinari di afferenza: Fisica della Materia

TITOLO TESI

**Proprietà meccaniche ed elettromagnetiche in miscele Al -
fase ferromagnetica**

Presentata da: Dott. Amadori Stefano

Coordinatore Dottorato

Relatore

Prof. Fabio Ortolani

Prof. Enrico G. Campari

Esame finale anno 2009

INDICE

INTRODUZIONE	I
CAPITOLO 1: <i>Miscela a base di alluminio, compattazione a freddo e riscaldamento ad induzione magnetica:</i>	1
INTRODUZIONE	1
<i>1.1) Compositi a base di alluminio e metallurgia delle polveri</i>	2
1.1.1) Compositi a base di alluminio, esempi e caratteristiche	3
1.1.2) Tecniche di metallurgia delle polveri di alluminio	8
<i>1.2) Compattazione di polveri metalliche</i>	12
1.2.1) Schema generale del procedimento di pressatura delle polveri	12
1.2.2) Compattazione a freddo delle polveri	17
1.2.3) Stadio 0 e stadio 1 della compattazione	18
1.2.4) Stadio 2 della compattazione	27
<i>1.3) Riscaldamento ad induzione magnetica</i>	29
1.3.1) Conduttività elettrica	32
1.3.2) Permeabilità magnetica	33
1.3.3) Effetto pelle (“skin effect”)	35
1.3.4) Caratteristiche termiche del riscaldamento ad induzione magnetica	37
1.3.5) Sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica	39
<i>Bibliografia</i>	40
CAPITOLO 2: <i>Tecniche sperimentali e sistema di produzione dei campioni</i>	43
INTRODUZIONE	43
<i>2.1) Il comportamento anelastico</i>	43
2.1.1) Funzioni di risposta quasi statiche	44
2.1.2) Funzioni di risposta dinamiche	45
2.1.3) Il modello del solido anelastico standard	46
2.1.4) Distribuzioni continue dei tempi di rilassamento anelastico	49
2.1.5) Il rilassamento anelastico in funzione della temperatura	50
<i>2.2) VRA 1604</i>	52
2.2.1) Principi di funzionamento	52
2.2.2) Descrizione dell’apparato	54
<i>2.3) Dynamic Mechanical Analyzer</i>	57
2.3.1) Principi di funzionamento	57
2.3.2) Descrizione dell’apparato	58

2.4) <i>Misure di microdurezza</i>	59
2.4.1) Test di durezza di Vickers	60
2.4.2) Shimadzu microhardness tester	64
2.5) <i>Sistema di riscaldamento ad induzione magnetica E.G.O.</i>	65
2.6) <i>Apparato per la preparazione dei campioni</i>	66
<i>Bibliografia</i>	67
<i>CAPITOLO 3: Miscele di alluminio con fase ferromagnetica, teoria, produzione dei campioni e risultati sperimentali</i>	69
<i>INTRODUZIONE</i>	69
3.1) <i>Proprietà delle miscele di Al e Fe</i>	69
3.1.1) La regola delle miscele (rule of mixtures=ROM)	69
3.1.2) Teoria della percolazione	71
3.1.3) Miscele Al-Fe	75
3.2) <i>Preparazione dei campioni</i>	80
3.2.1) Scelta, analisi e trattamento delle polveri	81
3.2.2) Compattazione dei campioni	82
3.2.3) Rifinitura dei campioni e condizioni di misura	86
3.3) <i>Misure di durezza: risultati e discussione</i>	88
3.4) <i>Misure di spettroscopia meccanica: risultati e discussione</i>	92
3.5) <i>Prove di riscaldamento ad induzione magnetica: risultati e discussione</i>	101
Conclusioni	105
<i>Bibliografia</i>	106

INTRODUZIONE

L'alluminio in virtù delle sue varie qualità meccaniche, di conducibilità termica ed elettrica, e per il costo contenuto, è utilizzato in modo estensivo nei più diversi tipi di industria, come metallo puro, in forma di leghe, o come parte di un composito. In leghe o compositi, l'alluminio forma spesso la base, o matrice, del materiale e la funzione delle componenti aggiuntive è in genere migliorarne le caratteristiche meccaniche, unendole alla lavorabilità e/o alla conducibilità elettrica e termica della matrice. Questo interesse ha portato all'elaborazione di diverse tecniche per la loro preparazione e nel caso dei compositi i metodi di produzione più utilizzati sono quelli della metallurgia delle polveri: compressione a freddo, compressione a caldo e sinterizzazione, o una combinazione di queste procedure. Tra di esse la più semplice, ed economica è la compattazione di polveri a freddo, che è stata poi scelta come metodo di produzione dei campioni studiati in questo elaborato.

Ho cercato di realizzare e studiare un materiale composito che unisse le caratteristiche dell'alluminio a proprietà ferromagnetiche in previsione di un suo utilizzo con sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica, avendo come obiettivo non l'ottimizzazione delle proprietà meccaniche ma piuttosto la combinazione di diverse proprietà fisiche, il tutto utilizzando metodi di produzione pratici ed economicamente vantaggiosi. I campioni prodotti, diversi per composizione, grado di compattazione, trattamenti termici subiti, sono stati sottoposti a prove di tipo meccanico ed anelastico, per individuarne le caratteristiche e monitorare l'evoluzione della loro struttura a seguito di diversi trattamenti termici. L'aggiunta all'alluminio di una fase ferromagnetica ha consentito di eseguire dei test di riscaldamento ad induzione magnetica verificando l'influenza della composizione sull'efficacia del riscaldamento, ed mi sono dovuto confrontare con le problematiche insite nello sfruttamento pratico dei materiali campione con sistemi di riscaldamento ad induzione di vasta diffusione, e non ottimizzati per l'utilizzo di uno specifico materiale.

Nel primo capitolo della tesi presenterò le caratteristiche generali dei compositi a base di alluminio, i loro più comuni utilizzi e processi di produzione unitamente alle basi teoriche del processo di compattazione delle polveri: la loro analisi mi ha guidato nella produzione dei campioni studiati in questa tesi. Introdurrò le nozioni di base del

riscaldamento ad induzione magnetica, le caratteristiche dei materiali ed i fenomeni fisici che ne caratterizzano maggiormente l'utilizzo.

Il secondo capitolo è specifico delle tecniche sperimentali utilizzate in questo progetto, esporrò i concetti di base del comportamento anelastico e della durezza dei materiali ed i principi di funzionamento degli strumenti utilizzati per le misure. Presenterò brevemente l'apparato di produzione dei campioni ed il sistema ad induzione utilizzato per i test di riscaldamento.

Nel terzo capitolo concentrerò la mia attenzione sulle miscele di polveri di Al e Fe, mostrerò il processo di realizzazione dei campioni a partire dalle polveri elementari, esporrò le caratteristiche, prima e dopo i diversi trattamenti termici, dei materiali sottoposti ad indagine con prove di durezza e spettroscopia meccanica, e ne verificherò l'efficacia nell'impiego con sistemi di riscaldamento ad induzione; i risultati ottenuti verranno presentati e discussi.

Presenterò infine le conclusioni sulle proprietà e le potenzialità di sfruttamento pratico dei composti realizzati.

CAPITOLO 1: *Miscele a base di alluminio, compattazione a freddo e riscaldamento ad induzione magnetica*

Introduzione

Lo scopo di questa tesi è produrre e studiare un materiale composito che ad una base di alluminio unisca proprietà ferromagnetiche, così da poterlo impiegare con sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica. Per realizzarlo ricercherò un metodo di produzione il più possibile pratico ed economico in vista di un suo possibile sfruttamento industriale. Questo primo capitolo è diviso in tre parti, nella prima presenterò le principali caratteristiche dell'alluminio e dei compositi da esso realizzati indicandone alcune modalità di utilizzo; motiverò così la scelta dell'alluminio come elemento base per la realizzazione dei campioni prodotti e analizzati, evidenzierò come questa tipologia di materiali è attualmente sfruttata in applicazioni molto diverse, ma il suo impiego con sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica, non inteso come metodologia di trattamento termico ma come applicazione pratica che sfrutta le diverse caratteristiche riunite nel composito, costituisce un'assoluta novità. Presenterò diversi processi produttivi tipici della tecnologia di questi materiali, il cui studio mi ha portato a scegliere la compattazione a freddo delle polveri come metodo di produzione dei compositi trattati in questa tesi, e mostrerò, anche con esempi, come e con quali finalità questa tecnica è attualmente applicata alla fabbricazione di miscele a base di alluminio. Nella seconda parte esporrò le nozioni di base pratiche e teoriche del processo di compattazione a freddo di polveri metalliche evidenziandone i passaggi, indicandone le criticità, e come le caratteristiche delle polveri e del procedimento influenzino il prodotto finale. Queste informazioni hanno guidato la mia scelta dei parametri poi concretamente utilizzati per la produzione dei campioni in laboratorio e costituiscono la base per comprenderne ed analizzarne la struttura. La terza ed ultima parte riguarderà i principi ed i meccanismi fondamentali del riscaldamento ad induzione magnetica, le caratteristiche dei materiali ed i fenomeni fisici che più lo caratterizzano, le sue diverse applicazioni pratiche ed i vantaggi che deriverebbero dal suo utilizzo con compositi ferromagnetici a base di alluminio, motiverò così la scelta del ferro come secondo costituente delle miscele prodotte. Infine esaminerò

brevemente i sistemi ad induzione magnetica per il riscaldamento e spiegando la scelta di quello usato per i test in laboratorio.

1.1) Compositi a base di alluminio e metallurgia delle polveri

In forma elementare l'alluminio è un materiale facile da lavorare e da plasmare. Le sue principali caratteristiche, che ne hanno favorito i più diversi utilizzi, sono: la leggerezza, infatti la sua densità è un terzo di quella ad esempio del ferro o del rame, è un ottimo conduttore sia di elettricità che di calore, presenta un'alta resistenza alla corrosione ed una forte affinità con l'ossigeno. In virtù della sua leggerezza è usato nell'industria aerospaziale e dei trasporti, specialmente in leghe contenenti elementi come Si, Mg o Sc, mentre con un alto grado di purezza è usato per la fabbricazione di conduttori elettrici; l'ottima conduttività termica ne ha favorito l'uso negli scambiatori di calore, negli utensili da cucina, in pistoni e simili, mentre la resistenza alla corrosione lo rende molto sfruttato negli stabilimenti chimici, nell'industria dell'impacchettamento dei cibi ed edile e per la fabbricazione di navi, infine l'affinità con l'ossigeno ne favorisce l'impiego negli esplosivi, nella de-ossidazione degli acciai e nei trattamenti termici per la lavorazione di leghe ad elevata durezza. Dall'alluminio si realizzano prodotti o come materiale con alto grado di purezza, in cui è importante il contenuto di Al (in genere 99% o superiore) e tutto il resto è considerato impurità, oppure in forma di leghe e/o materiali composti: in questo caso l'aggiunta di uno o più elementi ha lo scopo a migliorare o introdurre specifiche proprietà. Tali proprietà di leghe e compositi sono spesso ottimizzate mediante trattamenti meccanici, come ad esempio la lavorazione a freddo, o termici, come ad esempio gli invecchiamenti termico o la sinterizzazione. L'uso dell'alluminio come componente di base è molto diffuso non solo per la possibilità di migliorare le proprietà che esso già possiede, ma anche, attraverso l'aggiunta di nuovi elementi, di combinarle con nuove caratteristiche fisiche. Questo è il punto centrale di questa tesi; a partire dalle caratteristiche dell'alluminio, nello specifico leggerezza, buona conducibilità termica ed elettrica, economicità e malleabilità, intendo aggiungervi proprietà ferromagnetiche, concentrandomi non sull'ottimizzazione di una singola peculiarità ma sull'unione di caratteristiche differenti utilizzando un processo produttivo che sia il più possibile semplice, pratico ed economicamente valido.

Come primo passo ho studiato caratteristiche e metodi di produzione di varie tipologie di compositi attualmente in uso.

1.1.1) Compositi a base di alluminio, esempi e caratteristiche

Quando si parla genericamente di compositi a base di alluminio, ci si riferisce ad una vasta gamma di materiali, diversi per caratteristiche, utilizzi e metodologie di produzione. Tra tutti spiccano, per il pregio di combinare materiali dalle differenti proprietà, i compositi a matrice metallica, e quelli ottenuti dalla combinazione di polveri metalliche. In entrambi i casi, all'alluminio, puro o in forma di leghe, sono aggiunti altri componenti, non metallici nel caso dei compositi a matrice metallica, atti a migliorarne proprietà specifiche. Ad oggi il motore trainante dello sviluppo di questa tecnologia è l'esigenza di trovare compositi leggeri ma dalle elevate prestazioni meccaniche per utilizzi di tipo ingegneristico, parallelamente però queste miscele sono state studiate e sfruttate anche per altre caratteristiche come ad esempio la conduttività, o la resistenza alla corrosione. I metodi di produzione, di indagine e le proprietà di questi compositi sono tanto vari quanto i materiali stessi e ne darò una rappresentazione il più possibile esaustiva con gli esempi che seguiranno, il loro studio mi ha guidato nella scelta dei materiali da utilizzare e mi ha dato una prima indicazione su quali caratteristiche ricercare nei campioni prodotti, e con quali tecniche di indagine analizzarli.

Rodriguez et al. [1] hanno studiato un composito a matrice metallica costituito da una lega Al-Li 8090 arricchita per il 15% del volume con particelle ceramiche di SiC: grazie a misure di durezza e modulo elastico eseguite sulla lega di partenza, sul materiale rinforzato e sulla matrice di Al-Li 8090 all'interno del composito, hanno mostrato non solo come quest'ultimo abbia complessivamente una maggiore durezza rispetto alla lega di partenza, ma anche come la lega Al-Li 8090 risulti più dura all'interno del composito, passando da una durezza di 1.86 GPa a 2.2 GPa. Questo è dovuto al fatto che l'aggiunta di particelle di rinforzo provoca nella matrice, che risulta deformata intorno ai rinforzi, un aumento della densità di dislocazioni e conseguentemente ad un processo di incrudimento della durezza. I lavori di R. Narayanasamy et al. [2,3] sulla compressione di miscele di alluminio puro arricchito con polveri di ferro (dal 2% al 10% del volume) e di Yamaguchi, Takamura e Imatani [4] su miscele Al-Cu, Al-Fe, e Cu-Fe, ci mostrano come anche l'aggiunta di rinforzi metallici come Fe o Cu, in genere meno duri dei corrispettivi ceramici, genera un aumento della tensione di snervamento (yield strength) del composito. Dallo studio di Yamaguchi et al. [4] si vede come unire l'Al con elementi più duri come Fe e Cu porta ad

un miglioramento della durezza mantenendo comunque una buona compressibilità anche per elevate percentuali dei rinforzi, come si vede in figura 1.1 e 1.2 .

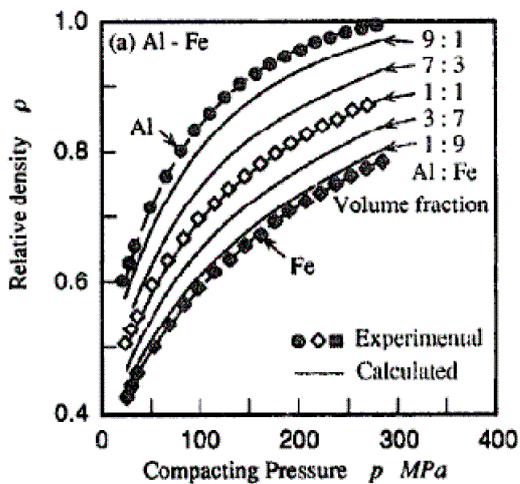


Figura 1.1 : caratteristica di compattazione (P vs ρ) di miscele di polveri Al-Fe [4]

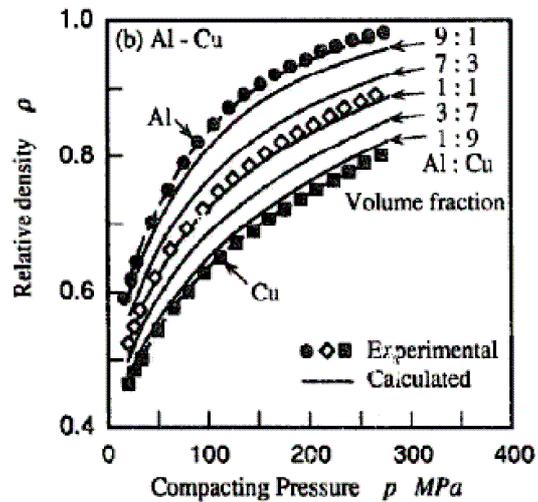


Figura 1.2 : caratteristica di compattazione (P vs ρ) di miscele di polveri Al-Cu [4]

Le due figure mostrano l'evoluzione della densità relativa ρ (rapporto tra la densità del compattato e la densità del materiale privo di porosità) in funzione della pressione di compattazione P per diverse composizioni di Al-Cu e Al-Fe, da esse si vede che aggiungere elementi diversi ma con curve di compattazione simili come Cu e Fe porta anche a curve di compattazione simili nel composito, che sono quindi una funzione diretta delle caratteristiche di compattazione dei singoli componenti.

Sempre su compositi a base di polveri metalliche si sono concentrati Baron, Jones, Wawner, e Wert [5]: nello specifico hanno analizzato una matrice di alluminio rinforzata per circa il 70% del volume con compattati metallici sinterizzati a base di Fe. Con misure di durezza, modulo elastico e tensione eseguite sulla lega Al 380 non rinforzata e su 4 composti fabbricati a partire da essa con 4 tipi diversi di acciaio hanno mostrato chiaramente come la loro aggiunta provochi un aumento del modulo elastico, che passa da 67.05 GPa per l'Al 380 a valori tra i 146.4 e i 176 GPa nei diversi compositi, mentre la tensione di rottura sale da 229 MPa a 352.4 MPa, nel caso del rinforzo più efficace, mentre cala per gli altri. Il loro studio evidenzia anche come la presenza di una fase di reazione Al-Fe, che si genera durante il processo di produzione dei compositi [6], pregiudichi in alcuni di essi la capacità di elongazione se sottoposti a tensione.

Le miscele a base alluminio sono sfruttate anche per le loro proprietà termiche. Geiger et al. [7] hanno studiato la conduttività termica ed elettrica in compositi rinforzati in modo non uniforme con particelle di SiC (dal 25% al 40% del volume complessivo), utilizzati per garantire, in sistemi ad alta precisione, stabilità termica a basse temperature (80-300 K). Tale stabilità è garantita dalla bassa distorsione del materiale se esposto a gradienti termici, dall'alta conduttività, forza, e modulo elastico, dalla bassa espansione termica e densità a basse temperature. Dallo studio emerge come la conduttività termica è funzione della frazione di volume, distribuzione e conduttività dei costituenti, comportamento che può essere esteso anche a temperature più elevate [8], mentre invece la conduttività elettrica è dominata dalla matrice di alluminio e rimane comunque elevata, nonostante il fatto che le particelle ceramiche di SiC abbiano una conduttività di diversi ordini di grandezza inferiore a quella dell'Al.

Degli studi sono stati compiuti anche sugli spettri di attrito interno (Q^{-1}) di materiali a matrice di alluminio [9,10,11,12], ed è stato notato come la presenza di particelle di rinforzo (nei casi citati SiC) provoca un incremento dell'attrito interno aumentando la densità di dislocazioni all'interno della matrice. Wang et al. [9] analizzando l'attrito interno di leghe Al 6061 rinforzate per il 13% del volume con particelle di SiC di 25 μm , invecchiate 2 ore a 748 K hanno mostrato che la distorsione presente all'interfaccia tra rinforzi e matrice e la differenza tra i coefficienti di espansione termica dei due componenti, provocano l'aumento del numero di dislocazioni, e dato che il Q^{-1} intrinseco delle particelle ceramiche risulta trascurabile nell'intervallo di temperatura da loro studiato (da 300 a 600 K), questo incremento unito alla comparsa di un picco di rilassamento associato al moto delle dislocazioni intorno a 450 K per frequenze di 1-2 Hz, è legato all'interazione tra rinforzi e matrice. Il lavoro di Zhang et al. [10] sul Q^{-1} di un a matrice di alluminio commerciale puro 1040 rinforzato con particelle ceramiche e sottoposto a cicli di riscaldamento e raffreddamento tra 293 e 573 K ha portato ad individuare un picco di attrito interno tra i 423 e 473 K (frequenze da 0.1 a 4 Hz) sovrainposto ad un fondo esponenziale crescente con la temperatura. All'aumentare del numero di cicli di riscaldamento la differenza nelle proprietà di espansione termica provoca un progressivo aumento dell'attrito interno, ed il picco individuato corrisponde a quello trovato da Wang [9], attribuibile al moto all'interno della matrice, delle dislocazioni generate all'interfaccia tra i due componenti, e dovuto a processi di tipo diffusivo.

Così come sono diversi per costituenti e proprietà, i materiali degli esempi sopracitati, che esemplificano le principali categorie di compositi a base di alluminio, come quelli a matrice metallica con particelle ceramiche [1], quelli prodotti a partire da polveri metalliche [4,2,3], quelli ottenuti miscelando altre polveri/compattati con un fuso di Al [5,6], e quelli con distribuzione non uniforme delle particelle di rinforzo [7], sono diversi anche i metodi impiegati nella loro fabbricazione. Presenterò ora degli esempi di queste diverse tecniche, la cui analisi mi ha permesso di individuarne le qualità e le problematiche e mi ha portato a scegliere la compattazione a freddo delle polveri per la produzione dei miei campioni.

Un metodo interessante, in quanto già in uso per unire ad una matrice di alluminio un rinforzo ferromagnetico, è quello utilizzato da Baron e altri [5,6] e denominato “squeeze casting”. Per produrre i loro campioni hanno prima preparato cilindri compattati di polveri d'acciaio sinterizzate con elevata porosità (30% del volume), su questi è stata versata e poi pressata una lega Al 380 fusa a 948 K: per assicurarsi che questa riempia la struttura porosa velocità e portata della colata e della successiva fase di compressione devono essere attentamente controllate, tuttavia una porosità residua minima è sempre presente. Una volta raffreddati i campioni sono stati poi trattati termicamente in aria a 477 K per 8 ore (trattamento di tempra T5). Questo procedimento, anche se consente di sfruttare al meglio l'incremento di durezza, forza e rigidità portato dal rinforzo di acciaio, presenta varie controindicazioni. Innanzitutto prevede numerose fasi di lavorazione, sia meccaniche che di trattamenti termici, che rendono il procedimento laborioso e costoso, presenta anche il problema di mettere in contatto il ferro degli acciai con l'alluminio a temperatura elevata, questo fa sì che al momento della solidificazione della lega Al 380 nelle zone di contatto dei due elementi si formi una fase di reazione Al-Fe particolarmente fragile, che inibisce le capacità tensoriali del materiale. Baron et al. [6] hanno dimostrato che velocizzare l'infiltrazione del fuso e la compattazione, ed in generale il tempo di contatto tra acciai e Al fuso, riduce la quantità di fase di reazione presente, ma non riesce ad eliminarla del tutto. Inoltre l'uso di cilindri di acciaio pre-sinterizzati limita la produzione a compositi con elevata percentuale di Fe (in genere >60% del volume), mentre l'immersione di polveri disperse di Fe in Al fuso pone problemi di uniformità nella dispersione del rinforzante e aggrava il problema della fase reattiva Al-Fe, perché aumenta il rapporto tra quantità di Fe e superficie a contatto con l'Al. Concludendo, la produzione di compositi di alluminio utilizzando uno o entrambi i materiali in forma di fuso richiede numerose fasi di

lavorazione diverse, e notevole attenzione ai processi di reazione tra i componenti della miscela, che vengono a contatto in uno stato altamente reattivo.

Un procedimento completamente diverso prevede la deposizione spray delle particelle di matrice e rinforzo su un substrato, seguita poi dall'estrusione a caldo delle stesse e infine da trattamenti termici. Con questo metodo sono stati realizzati i campioni Al-Li 8090 con particelle ceramiche di SiC studiati da Rodriguez [1] precedentemente citati, e quelli di Caceres e Poole [13]. Nel lavoro di Rodriguez la miscela è estrusa a 693 K e poi trattata a 803 K per 2 h, temprata e portata al picco di invecchiamento termico mantenendola per almeno 32 ore a 443 K. A differenza del caso precedente qui le elevate temperature non generano fasi intermedie e anzi sono finalizzate ad ottimizzare rigidità e resistenza ad usura e creep, nonché a stabilizzare la struttura ed eliminare gli stress residui prodotti dal processo di estrusione. La deposizione spray richiede però un attento controllo in fase di miscelazione delle due polveri e prevede comunque una successiva fase di compattazione, inoltre non si presta alla produzione di prodotti di elevate dimensioni o dalla forma più complessa di quella di una barra.

La tecnica di fabbricazione di compositi a base di alluminio più diffusa ed utilizzata è sicuramente quella di metallurgia delle polveri, in tutte le sue varianti. Il procedimento generale può essere schematizzato come segue: le polveri miscelate vengono o pressate in uno stampo o trattate termicamente (sinterizzate), per formare un campione parzialmente compattato che viene poi ulteriormente sinterizzato o compresso, in uno stampo o mediante pressatura uniassiale o isostatica, fino alla completa compattazione (con densità relativa il più possibile vicino a 1), i materiali così prodotti sono poi spesso trattati o invecchiati termicamente. Tutte le tecniche che si basano sulla compattazione delle polveri hanno alcuni punti fermi in comune: i componenti sono miscelati in forma di polveri (nel caso di leghe ottenute per alligazione meccanica, sono le polveri macinate ad essere immesse nello stampo), le polveri vengono compattate o parzialmente o completamente attraverso uno o più passaggi di compattazione meccanica o sinterizzazione e il compattato risultante viene sottoposto ad un ulteriore trattamento termico per stabilizzare la struttura del prodotto finito. Un esempio di questo processo è dato dai campioni studiati da Narayanasami et al. [2], che hanno testato la lavorabilità di compositi Al-Fe (con percentuali di Fe dal 2% al 10%) preparati tramite compattazione a freddo delle polveri elementari seguita poi da sinterizzazione a 773 K per 1 ora. Allo stesso modo Yamaguchi e altri [4] hanno utilizzato la pressatura a freddo su polveri metalliche e studiato alcuni degli effetti della

sinterizzazione. In alcuni casi diverse metodologie di preparazione sono usate insieme, come nel lavoro di Onoro et al. [14] su leghe Al 6061 e Al 7015 rinforzate con particelle ceramiche B₄C. Le polveri di Al e ceramiche vengono prima alligate meccanicamente, poi le polveri miscelate sono pressate in stampi a 200 MPa ed i campioni parzialmente compattati ottenuti sono estrusi a 773 K e poi ulteriormente trattati termicamente.

Gli studi sopraelencati danno un quadro generale della vasta gamma di tecniche e procedimenti impiegati nella produzione di compositi a base di alluminio. I principali processi produttivi utilizzati dalle industrie per fabbricare composti a matrice di alluminio con particelle rinforzanti sono riassumibili in solidificazione del fuso, deposizione a mezzo spray, e metallurgia delle polveri [13,15,6,4,16]. Oltre ai punti critici sottolineati nei precedenti esempi, la solidificazione del fuso presenta difficoltà tecniche quali la segregazione delle particelle di rinforzo, la formazione di cluster non desiderati, reazioni chimiche all'interfaccia tra i diversi metalli a causa delle elevate temperature, e la possibile presenza di porosità residua altamente localizzata. I processi di deposizione spray e di deposizione congiunta delle polveri permettono di produrre materiali con bassa segregazione e ottime proprietà, sfortunatamente però presentano delle difficoltà nell'ottenere la ripetibilità della quantità di rinforzi, il mantenimento delle atmosfere necessarie e il fenomeno di "over spray" incidono pesantemente sui costi, inoltre è difficile produrre di componenti già formati ("net-shaped") o quasi formati. Ho scartato l'estrusione perché richiede temperature elevate di lavorazione e perché non consente la produzione di componenti formate ma solo di cilindri o barre che dovrebbero essere poi ulteriormente lavorati, aumentando così i passaggi necessari alla produzione di un prodotto finito e quindi i costi. Le tecniche di metallurgia delle polveri di alluminio sono sicuramente le più largamente usate per rapporto costo/prestazioni ed è tra queste, che analizzerò nel prossimo paragrafo, che ho scelto il metodo per la produzione dei campioni studiati in questa tesi.

1.1.2) Tecniche di metallurgia delle polveri di alluminio

Come indicato nel precedente paragrafo, la metallurgia delle polveri di alluminio è un processo altamente evoluto ed estremamente economico che permette di fabbricare pezzi già formati di forma anche complessa e delle dimensioni desiderate, eliminando così processi di rifinitura o di "sizing". Generalmente è costituito da tre passaggi [15,16]:

- 1) Polveri di alluminio con l'appropriato grado di purezza e dimensioni dei grani, sono miscelate con altre polveri metalliche in quantità precise e controllate. Spesso, ma non necessariamente, viene aggiunto un lubrificante con lo scopo di prevenire l'usura di pistone e stampo durante la produzione di parti ad alta densità. Il lubrificante è scelto in modo da non interferire con la formazione di un eventuale legame tra le particelle in fase di sinterizzazione.
- 2) La miscela viene poi pressata in un stampo apposito. In particolare i compositi di alluminio mostrano eccellente compressibilità e consentono di realizzare pezzi ad alta densità anche con pressioni di compattazione ed estrazione relativamente basse. Valori tipici della forza di coesione di questi compattati vanno ad esempio da 3 a 10 MPa, e consentono di maneggiarli senza problemi di rottura.
- 3) I compattati ottenuti sono poi processati termicamente, con trattamenti che dipendono dal prodotto finale che si vuole ottenere. Spesso vengono sinterizzati in una fornace con atmosfera e temperature attentamente controllate; per la sinterizzazione dell'alluminio si parla normalmente di trattamenti da 773 K fino a oltre 903 K (per leghe di Al).

L'ottima compressibilità dell'alluminio emerge dalle curve in figura 1.1 e 1.2 [4] in cui si vede come ad una maggiore frazione di volume di Al nel materiale, a parità di pressione applicata, corrisponde una miglior compattazione, che si riflette in una densità relativa più elevata. A 300 MPa di pressione la miscela con 9 parti su 10 di Al ha densità relativa vicino a 1, mentre a parità di pressione il materiale con 9 parti su 10 di Fe mostra una densità relativa inferiore allo 0.8. Per altri materiali questo non avviene, ad esempio una miscela di Fe e Cu [4], con rapporto di volume 1 a 1 ha sostanzialmente le stesse caratteristiche di compattazione dei singoli materiali, molto inferiori a quella dell'Al. Molto esplicativi dell'influenza che le particelle di rinforzo ed i trattamenti termici hanno sulle caratteristiche di compressibilità del composito sono gli studi di Shen et al. [17] e Caceres e Poole [13] da cui è tratto il grafico deformazione (true plastic strain) sforzo (true stress) mostrato in figura 1.3. I loro lavori riguardano una lega Al 2080 rinforzata con particelle ceramiche di SiC di due diverse dimensioni, 6 e 23 μm e sottoposta dopo la compattazione a due diversi trattamenti, quello detto T8 (cold rolled 5% prima dell'invecchiamento) e T6 (portata al picco di invecchiamento). Dal grafico (Figura 1.3) si vede come il composito rinforzato con

particelle da 6 μm , ossia (6T8), abbia forza maggiore del corrispettivo non rinforzato (UT8), mentre il composto con rinforzi di 23 μm risulta più debole: per il trattamento T6 le curve del composito e della lega non rinforzata sono quasi sovrapposte, in questo caso pare che le particelle di SiC non rinforzino la lega, ma ne riducano comunque la duttilità. Questo esempio, ed altri studi [13,18,19], sottolineano come a parità di composizione, le dimensioni delle particelle incidano non poco sulle caratteristiche del composito.

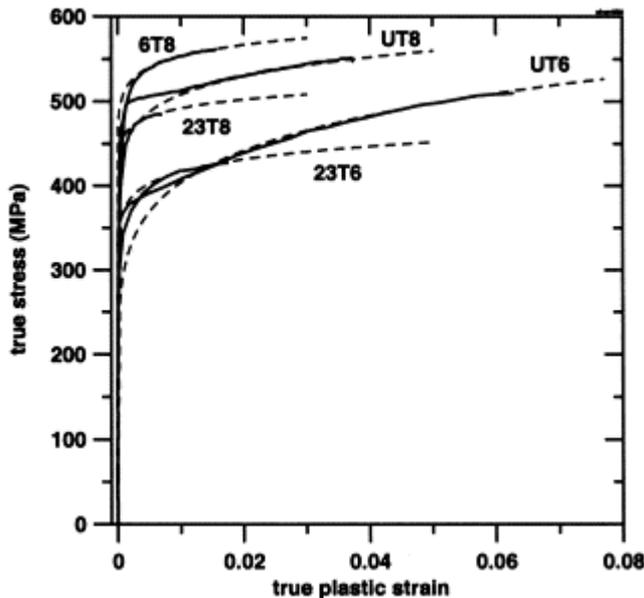


Figura 1.3 : curve sforzo-deformazione dei materiali studiati da Shen et al. [17] le linee tratteggiate sono le curve teoriche e quelle continue i dati sperimentali.

Kiser et al. [20] hanno studiato il comportamento di una lega di Al simile ma rinforzata con una dispersione di particelle equiassiali di Si del diametro di circa 10 μm per un 20% del volume e trattata in due modi, o con invecchiamento naturalmente (T4) o portandola al picco di invecchiamento (T6), e poi sottoposta a test sia in tensione che in compressione. Dalle curve sforzo-deformazione da loro ottenute [20] appare chiaro come il trattamento T6, confrontato con l'invecchiamento naturale, incrementi la durezza sia nella lega non rinforzata sia nel composito, sia in tensione che in compressione, ma porti ad un notevole peggioramento della duttilità del materiale rinforzato, in particolare in tensione. Diversi trattamenti termici conducono a proprietà diverse, in particolare per compositi contenenti non Al puro ma leghe soggette a fenomeni di precipitazione.

Un altro aspetto da considerare quando si preparano materiali compositi è la forma delle particelle di rinforzo. Un esempio è dato dalle ricerche di Poole e Dowdle [21], in cui una matrice di alluminio è rinforzata o con particelle sferiche di silicio di 2,5 μm di diametro o da placche, sempre di Si, con un rapporto larghezza spessore variabile da 5 a 15. I loro studi indicano come mentre il comportamento in compressione dei 2 compositi è

sostanzialmente confrontabile, con una maggiore rapidità di incrudimento nel caso del materiale con placche, in tensione si comportano in modo molto differente. Nella miscela contenente le sfere di Si non si notano differenze di comportamento in tensione o compressione, mentre quella con placche di Si mostra una minore rapidità di incrudimento in tensione rispetto a quella in compressione, differenza dovuta al fatto che le placche, per la loro forma, sono più soggette all'insorgere di fratture. Anche la forma delle particelle di rinforzo è un fattore da non trascurare nello studio delle proprietà di materiali compositi.

Spesso in metallurgia delle polveri si lavora con miscele sottoposte non solo a compattazione, ma processate attraverso una prima fase di pressatura fino ad una densità relativa compresa in genere tra 0.7 e 0.95, e successivamente sottoposte a sinterizzazione. Alle criticità individuate negli esempi precedenti vanno aggiunte anche quelle di questo procedimento. Il processo di sinterizzazione è la parte più problematica della tecnica di metallurgia delle polveri applicata all'alluminio. Con questo metallo sono utilizzati fondamentalmente due diversi tipi di sinterizzazione: la sinterizzazione allo stato solido, in un'atmosfera che può essere di diversi tipi di gas come azoto e idrogeno o in vuoto, o la sinterizzazione a fase liquida transiente in cui il processo è appunto favorito da una fase liquida, in genere un composto eutectico a base Al contenente anche Cu Mg o Si. Generalmente le polveri di alluminio in commercio sono ricoperte da un sottile strato di ossido superficiale dovuto alla reazione dell'Al con l'atmosfera e questo costituisce una grossa barriera per la sinterizzazione allo stato solido, tanto che per i pezzi pressati in stampo, può ritardare/inibire il processo di sinterizzazione sino a renderlo poco pratico. Per ovviare a tale inconveniente è stata sviluppata per miscele di polveri metalliche la sinterizzazione a fase liquida transiente, questa variante però richiede un attento controllo della temperatura e può causare lievi distorsioni o un aumento di fragilità nelle parti trattate, dovute ad una distribuzione non uniforme della fase liquida: tali distorsioni vengono normalmente eliminate attraverso una seconda fase di pressatura. Nel tentativo di migliorare il processo di sinterizzazione allo stato solido sono stati studiati i diversi parametri del trattamento [22,23] come la durata, il gas dell'atmosfera in cui eseguirlo, compresa la possibilità di eseguirlo in vuoto, oppure la possibilità di produrre le polveri in atmosfere o con trattamenti specifici [22,24,25] per minimizzare la formazione dell'ossido superficiale. In linea generale il processo di sinterizzazione serve a rinforzare il legame tra le particelle del composito, migliorandone le proprietà meccaniche, specialmente quelle tensoriali, e a generare un aumento della densità relativa, con conseguente eliminazione

della porosità residua. Questa eliminazione dei vuoti all'interno del campione porta in genere ad un aumento della durezza, in parte bilanciato dall'eliminazione degli sforzi interni prodotti dalla compattazione, che invece ne favorisce il calo: tali effetti sono però fortemente dipendenti dai parametri del trattamento. La delicatezza di questa procedura, la necessità di operare a temperature elevate (773-873 K) ed in atmosfere inerti e controllate, la rende in generale la parte più gravosa, dal punto di vista di tempi e costi, per la produzione di materiali compositi a base di alluminio. Questa considerazione, coerentemente con l'obiettivo dichiarato di utilizzare per la produzione dei miei campioni un metodo il più possibile economico e pratico, mi ha portato a escludere la sinterizzazione dal processo di produzione dei compositi studiati in questa tesi. Esaminando i precedenti esempi ed altri ancora, ho infine deciso di utilizzare come processo produttivo la compattazione in stampo a freddo delle polveri. Grazie all'ottima compressibilità dell'alluminio questa consente di ottenere campioni completamente compattati a pressioni relativamente basse anche per alte percentuali di particelle rinforzanti (50% e oltre del volume) e per alte velocità di deformazione, non richiede sistemi di riscaldamento o atmosfere controllate e permette di produrre pezzi già formati di forma più o meno complessa.

1.2) Compattazione di polveri metalliche

In questo paragrafo analizzerò in termini generali il processo di compattazione delle polveri metalliche, ne indicherò i passaggi principali, come questi influenzino le proprietà del compattato, e come si modifichi la sua struttura, quale influenza abbiano i diversi parametri della miscela di polveri, come composizione, densità iniziale, dimensioni e il rapporto tra le dimensioni delle particelle delle polveri.

1.2.1) Schema generale del procedimento di pressatura delle polveri

Il successo del procedimento di pressatura delle polveri è dovuto ai seguenti vantaggi:

- Consente di produrre parti finite di forme anche complesse con un minimo scarto dalle dimensioni finali, questo implica minima perdita di materiale di scarto, e conseguente diminuzione delle successive operazioni di lavorazione.

- Le proprietà fisiche e meccaniche del prodotto pressato possono essere calibrate attraverso un attento controllo dei materiali iniziali a dei parametri del procedimento di realizzazione.
- Proprietà specifiche possono essere migliorate attraverso operazioni successive come trattamenti termici/invecchiamenti, lavorazione a freddo o a caldo.

La produzione a partire dalle polveri di base di campioni dalla forma di cilindri o barre, o quella di pezzi dalla forma più complessa e già formati, avviene secondo il medesimo procedimento, che può essere suddiviso in passaggi ben distinti che poi analizzerò più dettagliatamente: riempimento dello stampo e distribuzione delle polveri, compattazione delle polveri ed estrazione del compattato, eventualmente sinterizzazione e “sizing” (il pezzo viene lavorato per ottenere le dimensioni desiderate). Durante il procedimento il parametro comunemente usato per indicare il “grado” di compattazione delle polveri e utilizzato anche per distinguere i diversi stadi che il materiale attraversa, è la densità relativa, cioè il rapporto tra la densità delle polveri, più o meno compattate, con quella del materiale completamente pressato e privo di porosità. Quando si deve compattare una miscela di polveri diverse, queste vengono prima mescolate fino ad ottenere una miscela omogenea e uniforme.

Già nel primo passaggio diversi aspetti possono influenzare l’evoluzione della microstruttura nella seguente compattazione, le polveri vengono immesse nello stampo e attentamente distribuite per riempirlo nel modo più uniforme possibile, variazioni nella distribuzione di densità iniziale delle polveri portano a compattazioni non uniformi o parziali, o addirittura a fratture al momento di estrarre il campione e vanno quindi evitate, questo è ancora più vero per stampi dalla forma più complessa. Una volta che le polveri sono uniformemente distribuite in uno stampo (di forma più o meno complessa), si procede con la loro compattazione. Mentre le polveri vengono pressate attraversano tre diversi stadi.

Inizialmente le particelle sono ancora “libere”, cioè non legate tra loro e non deformate, e nei momenti iniziali della compressione la densità delle polveri aumenta in massima parte per un fenomeno di riordinamento più che di deformazione. Questo primo passaggio è

definito stadio 0 della compattazione, in cui la densità relativa rimane vicino ai valori iniziali (di solito tra 0.5 e 0.6).

Con il proseguimento della pressatura la densità relativa continua ad aumentare non più per una redistribuzione delle particelle, ma per la deformazione elasto-plastica delle stesse. Quando la pressione aumenta si concentra nei punti di contatto tra le particelle che cominciano a deformarsi, i vuoti all'interno del materiale compattato formano una struttura di tipo aperto, non si parla quindi di porosità isolate ma di una sottostruttura più o meno collegata di zone vuote. Questo stadio della compattazione, caratterizzato da una porosità di tipo "aperto" è detto stadio 1 della compattazione e la densità relativa si mantiene al di sotto di circa 0.85 (in alcuni studi si fa riferimento allo stadio 1 della compattazione anche per densità relative di 0.9).

Con il progressivo aumento della densità relativa le zone di contatto tra le particelle crescono per deformazione plastica e da una struttura porosa "aperta" si passa a considerare il compattato come un mezzo continuo con una distribuzione di pori isolati; è lo stadio 2 della compattazione, la densità relativa passa da 0.85 (o 0.9) e arriva fino ad 1. In realtà un minimo di porosità permane, anche se per materiali di buona compressibilità, come l'Al, si possono facilmente raggiungere densità relative superiori a 0.99.

Chiaramente passando attraverso i diversi stadi della compattazione la struttura cambia in maniera significativa e la microstruttura e l'evoluzione degli sforzi residui nel materiale vengono influenzati da numerosi parametri, come la composizione della miscela, le caratteristiche delle singole polveri, l'attrito tra le polveri e le pareti dello stampo e la modalità stessa della compattazione. I parametri di pressatura come il numero e la durata dei passaggi, la velocità di deformazione durante ogni passaggio e la massima pressione raggiunta, usati per ottenere il compattato con la densità relativa desiderata, sono scelti in genere per minimizzare variazioni di densità e di sforzi residui all'interno del pezzo. Una volta che il compattato ha raggiunto la densità relativa desiderata deve poi essere estratto dallo stampo. Le pareti di quest'ultimo agiscono sul materiale come dei vincoli, sottoponendolo ad uno sforzo, quando il campione viene estratto questi vengono meno e per effetto degli sforzi interni il compattato può risultare soggetto ad una certa deformazione (effetto "springback") che dipende in genere dalla geometria dello stampo, ed è più problematico per stampi di forma più complessa. L'attrito del campione con le pareti dello stampo durante l'estrazione può portare allo sviluppo di una componente tensoriale dello sforzo che, specialmente in campioni non completamente compattati, può

portare a rotture, occorre pertanto controllare attentamente le operazioni di rimozione per minimizzare l'insorgere di sforzi indesiderati.

Ottenuto il compattato, con densità relativa più o meno elevata, questo può essere sottoposto al processo di sinterizzazione, nella maggior parte dei casi in una fornace ad atmosfera inerte. Tale trattamento consente alle particelle di legarsi tra loro, e nel caso di polveri prodotte con alligazione meccanica, favorisce l'interdiffusione delle aggiunte alliganti. Durante la sinterizzazione non si verificano cambiamenti significativi nelle dimensioni e nella forma del campione, cambia invece la struttura interna dei pori e si ha un rilassamento degli sforzi formati nel materiale durante le pressatura.

Proprietà e microstruttura del composito sono influenzati in diverso grado da ognuno di questi passaggi e dalle caratteristiche delle polveri di partenza, ed i seguenti esempi ne danno una panoramica.

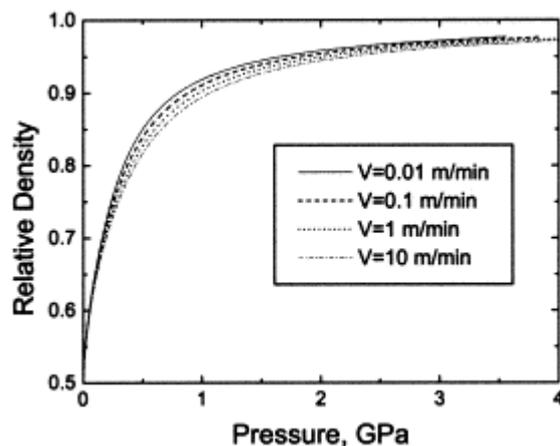


Figura 1.4 : curve di compattazione di polveri di Cu a diverse velocità di compattazione, Kim et al. [26,27]

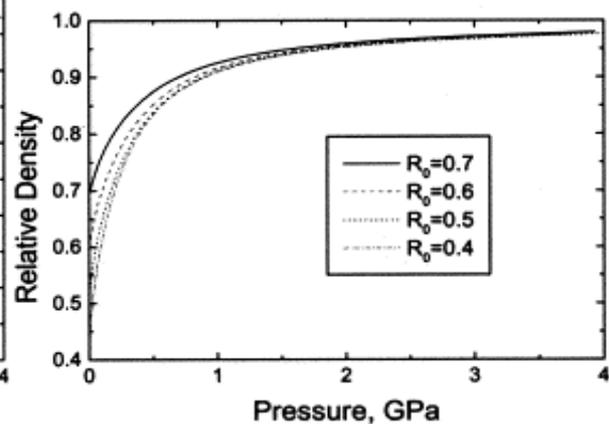


Figura 1.5 : curve di compattazione di polveri di Cu a diversi valori di densità relativa iniziale (R_0), Kim et al. [26,27]

Figura 1.4 e 1.5 (Kim et al.[26,27]) riportano entrambe diverse curve di compattazione (nel caso specifico in stampa) di polveri di rame, che mostrano l'evoluzione della densità relativa in funzione della pressione esercitata sulle polveri. In figura 1.4 si hanno curve che corrispondono a diverse velocità del processo di compattazione (da 0.01 a 10 m/min) e si vede come la rapidità di addensamento diminuisca all'aumentare della velocità: anche se questo effetto non appare molto pronunciato, si possono avere, in particolare per densità relative di 0.85-0.9 delle variazioni 0.03-0.04 che portano a variazioni di densità, durezza, e forza tutt'altro che trascurabili. Figura 1.5 mostra che l'influenza della densità iniziale della polvere di rame è piuttosto pronunciata, ma diminuisce rapidamente all'aumentare della

pressione, se ne deduce che la densità relativa iniziale non ha un grande impatto per processi di compattazione in stampo che puntano a valori elevati di densità relativa (in genere maggiori di 0.9). Un altro parametro molto importante per le caratteristiche di compattazione di polveri è la dimensione dei grani che le costituiscono, come mostrato in figura 1.6 [28]. Questa mostra le curve sforzo-deformazione per una matrice di rame non porosa con particelle di dimensioni molto diverse (100 nm e 2.5 μm) e identica velocità di compattazione (0.1 mm/s). Il campione composto dalle particelle di 2.5 μm si deforma molto più facilmente, richiede uno sforzo di 200 MPa per raggiungere una deformazione di 0.3, quando a quello con particelle nanometriche occorrono 500 MPa.

Esempi di come le caratteristiche dei singoli componenti di un composito influenzino il procedimento di compattazione sono già stati visti nei precedenti paragrafi (Figura 1.1, 1.2) [4] e si ritrovano negli studi di Baron et al. [5,6]. In essi è mostrato come al variare della durezza delle singole particelle del rinforzo, a parità di composizione e di condizioni della matrice, aumenti anche la tensione di snervamento del composito passando da circa 275 MPa per una durezza di ~ 180 HV (numero di durezza di Vickers) fino a quasi 600 MPa per rinforzi con durezza ~ 550 HV.

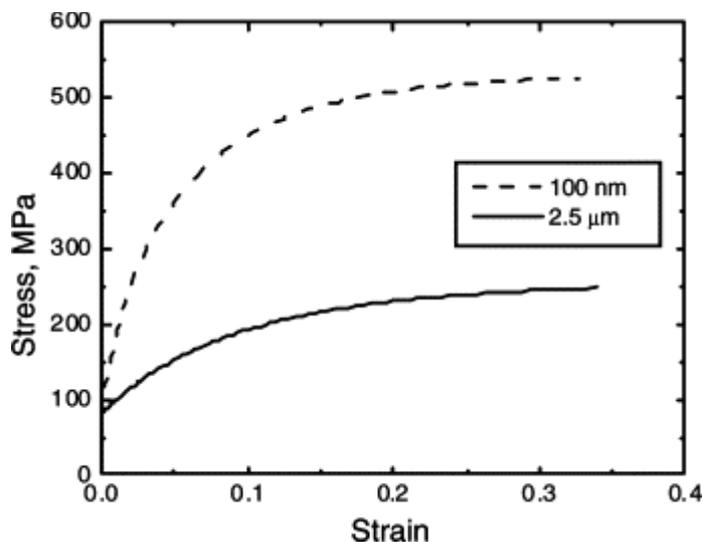


Figura 1.6 : curve sforzo deformazione di polveri di rame con diverse granulometrie, 100 nm e 2.5 μm [27]

Per avere un quadro più completo del processo di compattazione a freddo e su come questo agisca sulle particelle del materiale è necessario rivolgersi alle teorie e ai modelli sviluppati per descrivere i diversi stadi della compattazione. Una panoramica di questi modelli, con le ipotesi che ne stanno alla base è necessaria per chiarire come le polveri interagiscano tra loro durante la pressatura, come la struttura si evolva durante questo processo e quali siano fattori che influenzano maggiormente il loro comportamento.

1.2.2) Compattazione a freddo delle polveri

la compattazione a freddo è definita come il processo in cui materiali in forma di polveri vengono compressi, in una regione di temperatura in cui i meccanismi di deformazione tipici delle alte temperature, come la diffusione o il creep delle dislocazioni, possono essere trascurati. In genere si distingue tra compattazione assiale (o con stampo) e isostatica. Nella compattazione assiale le polveri vengono compattate in uno stampo rigido mediante dei pistoni con pressione di compattazione P (rapporto carico/area del pistone) che è la variabile principale del processo. In pressatura isostatica la polvere è racchiusa in una guaina elastica e sottoposta ad una pressione uniforme immersa in un mezzo liquido. Quando P aumenta superando la tensione di snervamento (yield strength) il materiale non si comporta più in modo elastico ma comincia a deformarsi plasticamente in modo irreversibile e per la compattazione a freddo questo avviene attraverso un meccanismo di incrudimento (Figura 1.7).

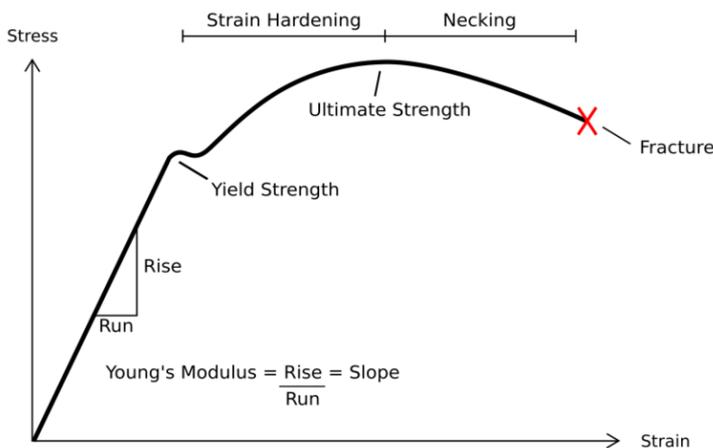


Figura 1.7 : stadi del comportamento elastico-plastico di un metallo duttile. La fascia di interesse per la compattazione a freddo è quella di incrudimento (strain hardening).

Il comportamento delle polveri durante la compattazione è generalmente espresso dalla relazione tra pressione e densità (Figure 1.4 e 1.5) e governato dai parametri visti nel paragrafo precedente, ma particolarmente dalle dimensioni delle particelle, e dalla loro capacità di deformarsi plasticamente. V'è ricordato che la curva di compattazione delle polveri metalliche differisce notevolmente da quella di un metallo duttile a piena densità, anche se il meccanismo della deformazione del materiale è lo stesso nei due casi. Nel caso delle polveri la variazione della densità relativa non è dovuta soltanto alla plasticità del materiale, ma anche al progressivo diminuire della porosità del compattato e al possibile riordinarsi delle particelle, la deformazione totale è data dalla deformazione plastica più quella geometrica. Come detto la deformazione plastica avviene mediante s'incrudimento

(“strain hardening” , o “work hardening”), un processo che produce un indurimento del compattato dovuto all’accumularsi di dislocazioni originate dalla deformazione del materiale. Questo fenomeno è generalmente descritto da un’equazione che lega sforzo σ e la deformazione plastica ε

$$\sigma = f(\varepsilon)$$

e la sua forma più comune è:

$$\sigma = K\varepsilon^n \tag{1.1}$$

dove K è detta costante di forza e n è l’esponente di incrudimento, e sono parametri dipendenti dal materiale e dalla sua “storia”; con essa si può descrivere il comportamento di un metallo duttile sottoposto a deformazione (figura 1.3). Nella compattazione di polveri la (1.1) è usata come base per descrivere il comportamento delle particelle che si deformano le une contro le altre mediante un processo di indentazione [28], ma come detto, nel caso di compattazione di polveri non è sufficiente, si deve ricorrere a quello che viene definito criterio di snervamento (yield criterion), cioè un’equazione che lega sforzo e deformazione, definendo lo sforzo minimo che delimita il passaggio dal regime di deformazione elastico a quello plastico. Diversi modelli hanno portato allo sviluppo di diversi criteri di snervamento che sono comunque legati alla densità relativa, alle caratteristiche geometriche delle polveri e dai loro valori di K e n . Una trattazione specifica dei modelli teorici di tali criteri non è negli scopi di questo elaborato, importante però è comprendere, attraverso l’esame di quelli che risultano descriverne meglio il comportamento, cosa e come avviene in un impacchettamento di polveri in deformazione, evidenziandone le differenze dai diversi stadi, in modo da poter poi interpretare la struttura dei campioni prodotti e spiegarne l’evoluzione.

1.2.3) Stadio 0 e stadio 1 della compattazione

Il comportamento delle polveri sottoposte a compattazione, e lo stesso approccio viene utilizzato anche per pressatura a caldo e sinterizzazione, può essere rappresentato come l’addensarsi di particelle sferiche in un impacchettamento regolare (Figura 1.8). Mentre la distanza media tra loro diminuisce progressivamente le particelle vengono schiacciate le une contro le altre e si deformano formando delle zone di contatto (Figura 1.9). Durante questo processo il numero medio di contatti di una particella con quelle vicine (il numero di coordinazione) continua ad aumentare e come conseguenza le forze che agiscono sul

singolo punto di contatto diminuiscono perché la pressione esterna viene ridistribuita su un numero sempre crescente di contatti (nel processo di sinterizzazione avviene esattamente l'opposto, i singoli contatti si espandono mentre il loro numero rimane pressoché costante, e la velocità di compattazione è proporzionale alla loro densità).

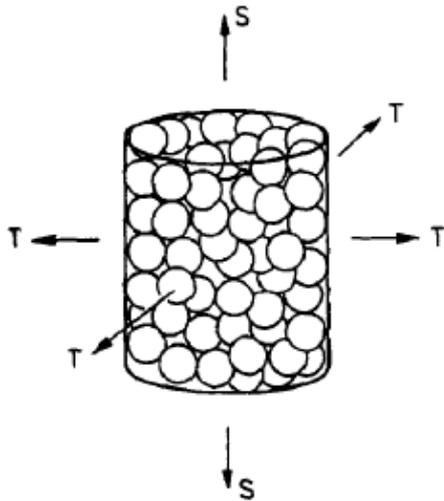


Figura 1.8 : impacchettamento di polveri pronto per compattazione di tipo uni assiale, con S direzione di applicazione del carico e T direzione degli sforzi trasversali

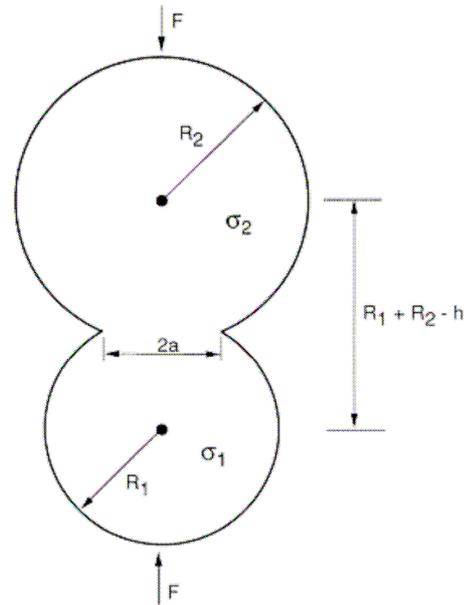


Figura 1.9 : schema della deformazione al contatto tra due particelle, nel caso generico di dimensioni (R_1 e R_2) e materiali (σ_1 e σ_2) diversi, con h misura dell'indentazione tra le particelle

La prima approssimazione fatta è stata considerare le particelle come sfere, un approccio utile e realistico, anche se in un primo tempo si erano presi in considerazione impacchettamenti regolari di particelle nei quali l'addensamento era governato solo dal processo di avvicinamento tra due particelle (trattato in due dimensioni), non erano considerati né processi di riordinamento e né di apertura dei pori e soprattutto veniva mantenuto costante il numero di coordinazione. Questa lacuna è stata colmata considerando una struttura tridimensionale e prevedendo la possibile formazione di nuovi contatti tra grani all'aumentare della densità relativa. In questo senso il contributo decisivo viene dato da Arzt [29] nel 1982: considerando le polveri come sfere in un impacchettamento con distribuzione casuale, caratterizzato da una semplice funzione di distribuzione radiale, elaborò un'espressione analitica per il numero dei contatti e l'area di contatto tra le particelle in funzione unicamente della densità relativa. I suoi risultati sono stati poi ripresi

[30,31] e largamente utilizzati [30,31,32] a dimostrazione del fatto che si tratta di una descrizione efficace e realistica dei processi che avvengono in questa fase della pressatura. L'iniziale aumento di densità delle polveri può essere dovuto anche al moto relativo delle particelle che slittano le une sulle altre riordinandosi, ma per polveri sferiche questo fenomeno è limitato alle primissime fasi della compattazione [33], mentre acquista più importanza per polveri di forma più irregolare. Per impacchettamenti tridimensionali e per le densità relative iniziali più comunemente utilizzate (>0.5) le particelle vicine tendono a inibire questo tipo di movimento che pertanto non viene trattato in questa prima approssimazione. La densità aumenta progressivamente solo per l'avvicinarsi tra loro dei centri delle particelle, ed è stato dimostrato che questo avviene in maniera continua [33], e allo stesso modo in maniera continua nuove coppie di particelle si avvicinano tanto da entrare in contatto. Al procedere della compattazione il numero di coordinazione, che per l'impacchettamento a distribuzione casuale iniziale è circa 7.3, cresce in modo continuo e più rapidamente della densità, introducendo una netta diversificazione rispetto ai modelli con impacchettamenti di tipo "reticolare". Questo incremento è modellato come una struttura casuale di particelle con una distribuzione continua della distanza centro-centro. Utilizzando la funzione di densità radiale (RDF) introdotta da Mason [34], e integrandola, Arzt introduce una funzione di distribuzione radiale cumulativa $G(r)$ che determina il numero di centri di particelle all'interno di una sfera fittizia di raggio r intorno alla sfera di riferimento. Dai risultati di Scott [35] e Mason [34] e per il ristretto intervallo dato dal trattare un impacchettamento di sfere vicine tra loro ($r < 2.8R$, con R raggio iniziale della singola particella) Arzt ottiene la seguente approssimazione di $G(r)$

$$\begin{aligned}
 G(r) &= 0 & r < 2R \\
 G(r) &= Z_0 + C \left(\frac{r}{2R} - 1 \right) & r > 2R
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

in cui $Z_0=7.3$, $C=15.5$ è la pendenza della RDF ed R il raggio della particella. Arzt [29] ha dimostrato come effettivamente la (1.2) sia una buona approssimazione per la RDF. Durante la compattazione dell'impacchettamento le particelle formano aree di contatto con quelle vicine e si deformano fino a raggiungere la piena densità. Con le approssimazioni introdotte e considerando il processo di addensamento omogeneo, quest'ultimo può essere rappresentato come il restringersi dei poliedri di Voronoi che idealmente suddividono lo spazio dell'impacchettamento di polveri (Figura 1.10). La deformazione delle particelle è allora imposta dal restringimento delle pareti delle celle e in ogni momento il numero di

coordinazione è equivalente al numero di facce del poliedro in contatto con la superficie della particella. L'area di contatto può quindi essere calcolata dalla quantità di "appiattimento" a cui è sottoposta la particella di riferimento.

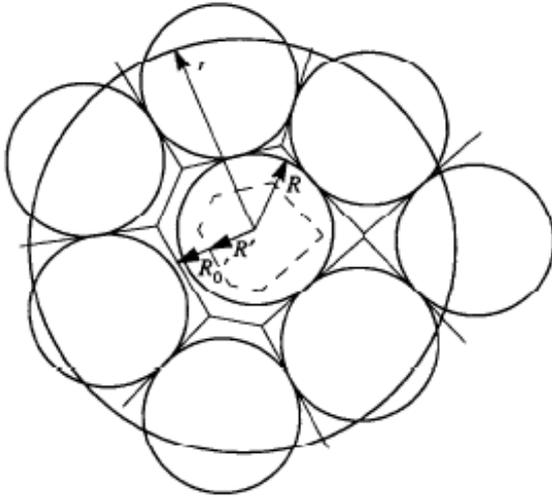


Figura 1.10 : rappresentazione (bidimensionale) di un impacchettamento di polveri sferiche omogenee schematizzato con celle di Voronoi che racchiudono le particelle.

Combinando il concetto di RDF e l'approssimazione dei poliedri di Voronoi, l'aumento della densità viene rappresentato come la crescita concentrica di particelle sferiche, che passano dal loro raggio iniziale R ad un nuovo raggio (fittizio) R' . R' si ottiene dalla considerazione che in questo modello il volume apparente di N particelle è indipendente dalla densità, perciò

$$N \frac{4\pi R^3}{3D_0} = N \frac{4\pi R'^3}{3D} \quad (1.3)$$

Con $D_0=0.64$ è la densità relativa iniziale di un impacchettamento a distribuzione casuale, D è la densità relativa corrente. Per semplicità R verrà preso uguale a 1, per cui:

$$R'(D) = \left(\frac{D}{D_0} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

Al crescere delle particelle sino al raggio R' alcune finiscono per sovrapporsi, passano cioè nei poliedri vicini con facce a distanza $r < R'$ (Figura 1.10) e dalla (1.2) il numero di queste sovrapposizioni risulta

$$Z(D) = G[2R'(D)] = Z_0 + C(R' - 1) \quad (1.5)$$

che descrive l'aumento di coordinazione all'avvicinarsi dei centri delle particelle. Va detto che nuovi contatti possono anche formarsi a seguito di un cambiamento della geometria degli stessi e che la (1.4) è in realtà il limite inferiore del numero medio di coordinazione. Il volume complessivo delle sfere che fuoriesce dai limiti fissati dalle facce dei poliedri di Voronoi (detto volume in eccesso V_{ex}), è dato da

$$V_{ex} = \frac{\pi}{3} Z_0 (R' - 1)^2 (2R' + 1) + \frac{C\pi}{12} (R' - 1)^3 (3R' + 1) \quad (1.6)$$

In realtà il materiale in eccesso viene trasportato via dalle zone di contatto con meccanismi di scorrimento plastico (plastic flow), diffusione o “creep” a seconda del tipo di procedimento utilizzato per la compattazione. Il materiale in eccesso si ridistribuisce all'interno della propria cella di Voronoi e il modo in cui questo avviene, cioè se questa redistribuzione avvenga più o meno vicino alle zone di contatto, dipende dal meccanismo che governa la compattazione. Nel caso la densità aumenti mediante pressatura, si parla di “ridistribuzione a lungo raggio” e il materiale in eccesso si distribuisce equamente lungo tutta la superficie della sfera che rimane all'interno della cella. Se il materiale in eccesso V_{ex} viene così redistribuito su una superficie sferica di raggio S , nella cella si creerà una sfera tronca di raggio R'' e per la conservazione del volume

$$\frac{4\pi}{3} (R''^3 - R'^3) \frac{S}{4\pi R'^2} \cong (R'' - R') S = V_{ex} \quad (1.7)$$

S è la superficie della sfera di raggio R' , ridotta dalle aree di contatto. All'inizio del restringimento Arzt [29] ha ottenuto per S la seguente espressione;

$$S = 4\pi R'^2 - 2Z_0\pi R'(R' - 1) - C\pi R'(R' - 1)^2 \quad (1.8)$$

che combinata con la (1.7) e la (1.6) permette di determinare R''

$$R'' = R' + \frac{4Z_0(R' - 1)^2(2R' + 1) + C(R' - 1)^3(3R' + 1)}{12R'[4R' - 2Z_0(R' - 1) - C(R' - 1)^2]} \quad (1.9)$$

Da questa espressione, attraverso diversi passaggi di calcolo [29], mediando su tutti i contatti esistenti, Z_0 contatti iniziali più quelli che si formano progressivamente, si può ottenere l'area media di contatto della sfera con le particelle vicine, data dall'espressione (1.9) in unità di R^2 .

$$a = \frac{\pi}{3ZR'^2} [3(R''^2 - 1)Z_0 + R''^2(2R'' - 3)C + C] \quad (1.10)$$

Le espressioni presentate fino a questo punto non considerano il fatto che crescita delle sfere e redistribuzione del materiale in eccesso sono processi simultanei, che nuovo materiale in eccesso si crea alla formazione di nuovi contatti, e che la superficie libera S su cui deve ridistribuirsi il materiale va diminuendo. Questi sono effetti al secondo ordine che influenzano il numero di contatti solo a densità elevate. Mediante iterazione del procedimento visto finora si può ottenere una ragionevole approssimazione del valore di R'' :

$$R''_{cor} = R' + \frac{4Z_0(R'-1)^2(2R'+1) + C(R''-1)^3(3R''+1)}{12[4R'^2 - 2Z_0R'(R'-1) - CR''(R''-1)^2]} \quad (1.11)$$

dove R' è ottenuto dalla (1.4) e R'' dalla (1.9). Si ottiene così il numero di coordinazione della particella nel caso della compattazione mediante pressione che corrisponde al valore di $G(r)$ con $r=2R''_{cor}$

$$Z(D) = G(2R''_{cor}) = Z_0 + C(R''_{cor} - 1) \quad (1.12)$$

La (1.12) tiene conto sia dell'avvicinarsi dei centri delle particelle, sia che della deformazione delle zone di contatto.

Tutte le considerazioni precedenti sono puramente geometriche, e quindi applicabili indipendentemente dal meccanismo con cui si ottiene l'avvicinarsi dei centri delle particelle, ma combinandole con le appropriate equazioni costitutive (come ad esempio la (1.1)) possono essere usate come modello per una reale compattazione. Prendo il caso della compattazione a freddo ad esempio, in cui la densità aumenta per mezzo di scorrimento plastico (a bassa temperatura) nei punti di contatto tra le particelle. Localmente dovrà essere valido il seguente criterio di snervamento (ricavato dalla soluzione dell'indentazione tra 2 sfere [31])

$$\frac{f}{a} = 3\sigma_f \quad (1.13)$$

In cui f/a è la "pressione effettiva" che agisce sul contatto medio tra due particelle, a è l'area di questo contatto medio, e σ_f è il sforzo di scorrimento del materiale. Per la compressione isostatica di un impacchettamento casuale di sfere la relazione tra la forza locale al punto di contatto e la pressione esterna p è:

$$f = \frac{4\pi}{ZD} p \quad (1.14)$$

(Per la compattazione in stampo in cui la pressione è dissipata per mezzo dell'attrito con le pareti, p dovrà essere sostituita dalla pressione locale). La pressione effettiva risulterà quindi

$$P_{eff} = \frac{f}{a} = \frac{4\pi p}{a(D)Z(D)D} \quad (1.15)$$

Combinando le equazioni (1.13) e (1.15) e prevedendo una densità dipendente dallo sforzo di scorrimento (a causa del processo di incrudimento), si ha una teoria completa della compattazione a freddo isostatica che è in buon accordo con i dati sperimentali [36]. Da notare che in questo modello di compattazione solo il prodotto aZ (cioè l'area totale di

contatto) entra nelle equazioni. Il successo del modello Arzt ha mostrato come l'utilizzo di un impacchettamento a distribuzione casuale per rappresentare la struttura iniziale delle particelle permetta previsioni più precise sulla geometria delle particelle durante la compressione, anche se il riordinamento delle particelle e la possibilità di compattazioni disomogenee (che comunque nella produzione di compositi vanno in genere evitate) non sono incluse in questo modello. Un altro limite è che a densità relative più elevate (>0.9) l'ipotesi di una libera crescita delle zone di contatto non è più strettamente valida, anche se la correzione introdotta nell'equazione (1.12) porta ad un numero di coordinazione finale ragionevole e l'area di contatto a piena compattazione corrisponde da vicino all'area di contatto media in un impacchettamento di poliedri.

Partendo da queste premesse [30,36,37,38] nel 1985 Helle [30] ha dimostrato che le equazioni di Arzt possono essere approssimate da due più semplici espressioni.

Il numero di contatti tra particelle vicine Z cresce in modo all'incirca lineare con la densità relativa D :

$$Z = 12D \quad (1.16)$$

l'area media a di un contatto, può essere approssimata con

$$a = \frac{\pi (D - D_0)}{3 (1 - D_0)} R^2 \quad (1.17)$$

dove R è il raggio iniziale della particella. Da questa possono essere ricavate due quantità molto utili nella metallurgia delle polveri come il raggio medio dei "neck" tra le particelle

$$x = \sqrt{\frac{a}{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \frac{D - D_0}{1 - D_0} \right\}^{1/2} R \quad (1.18)$$

e l'area di contatto totale per particella (normalizzata all'area superficiale $4\pi R^2$) è

$$\frac{aZ}{4\pi R^2} = \frac{D(D - D_0)}{(1 - D_0)} \quad (1.19)$$

(giustamente l'area di contatto normalizzato si avvicina all'unità man mano che D si avvicina a 1).

Riprendendo l'esempio della compattazione a freddo e applicando i risultati di Helle vale la pena notare che quando la pressione è applicata e la polvere si compatta per scorrimento plastico, l'area di contatto a cresce, facendo così diminuire la pressione efficace fino a che non scende sotto lo sforzo di snervamento σ_y e la compattazione si ferma. Perciò si avrà deformazione plastica fintano che

$$P_{eff} \geq 3\sigma_y \quad (1.20)$$

Quindi la pressione esterna minima per ottenere la deformazione delle polveri è

$$P_{\min} = 3D^2 \frac{(D - D_0)}{(1 - D_0)} \sigma_y \approx 1.3 \frac{(D^3 - D_0^3)}{(1 - D_0)} \sigma_y \quad (1.21)$$

A partire da questi risultati sono poi stati sviluppati vari modelli matematici per predire il comportamento sforzo deformazione (criterio di snervamento) delle polveri metalliche compresse [31,36,37,38] comprendendo gli aspetti non trattati dal modello di Arzt. Ad esempio Tszeng et al. [38] hanno introdotto l'effetto della morfologia delle polveri mostrando come per particelle di forma altamente irregolare si modifica il rapporto tra sforzo e deformazione rispetto al caso sferico, ed in particolar acquista più importanza il processo di riordinamento. Compiendo il passo successivo Storakes et al. [39] hanno incluso la possibilità di avere particelle di dimensioni diverse ricavandone la seguente espressione del criterio di snervamento lungo l'asse di compressione durante la compattazione a freddo di una polvere con esponente di incrudimento M e indice di creep N e raggio delle particelle più piccole R

$$\Sigma = \frac{-1}{5 + M + N} \frac{3\eta D_0 Z_0}{\pi} (2R)^{\frac{M+N-2}{2}} \left(\frac{D - D_0}{D_0} \right)^{\frac{2+M-N}{2}} \left(\frac{\dot{D}}{D_0} \right)^N \quad (1.22)$$

l'effetto dell'avvicinarsi dei centri delle particelle è incluso in η , funzione del raggio medio, di M e N e del parametro di forza medio, e che tiene conto dell'indentazione tra particelle che si schiacciano le une contro le altre. La (1.22) mostra come sia possibile ricostruire il comportamento durante la compattazione di miscele polveri con diverse dimensioni, ma anche come le espressioni possano diventare alquanto complesse e fortemente dipendenti dalla esatta conoscenza delle caratteristiche delle polveri stesse. Considerando miscele composte da due polveri diverse con raggi diversi, è comunque possibile però ottenere risultati di tipo puramente geometrico, ma comunque utili nello studio della struttura dell'eventuale composito compattato, esaminando ad esempio i contatti tra le particelle che si divideranno in 3 diversi tipi di contatto: per una miscela omogenea e isotropica di due elementi si ha:

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{f_1}{(f_1 + f_2 \rho)^2} Z_C \\ Z_{12} &= \frac{f_2 \rho}{(f_1 + f_2 \rho)^2} Z_C \\ Z_{21} &= \frac{f_1 \rho}{(f_1 + f_2 \rho)^2} Z_C \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$Z_{22} = \frac{f_2 \rho^2}{(f_1 + f_2 \rho)^2} Z_C$$

in cui Z_{11} , Z_{12} , Z_{21} e Z_{22} sono il numero di coordinazione tra le particelle di tipo 1 e 2 (con $Z_{12}=Z_{21}$) e $Z_C=12D_C$ è il numero di coordinazione complessivo con D_C densità relativa dell'aggregato e ρ è il rapporto tra i raggi R_1/R_2 : tali informazioni possono essere utili per valutare le aree di contatto dei due elementi e le loro eventuali interazioni.

Senza addentrarsi nei complessi calcoli con cui è possibile costruire un criterio di snervamento per aggregati di polveri diverse sia per dimensioni che per qualità meccaniche (rapporto sforzo-deformazione, esponente di incrudimento e indice di creep) è comunque interessante notare, ed è stato dimostrato che [39], che lo stress macroscopico Σ_{ij}^C di un tale composto è collegato allo stress macroscopico di una polvere monolitica Σ_{ij} (come ad esempio nella (1.22) da una legge di proporzionalità della forma

$$\Sigma_{ij}^C = K_C \Sigma_{ij}$$

con

$$K_C = \frac{D_C Z_C}{D_0 Z_0} K$$

dove K_C è sostanzialmente un fattore puramente scalare che racchiude l'effetto del rapporto di forza σ_1/σ_2 tra le particelle e del rapporto tra i raggi delle stesse R_2/R_1 . Questo risulta utile non solo per modelli matematici più o meno complessi, ma in parte conferma la validità di criteri empirici di compattazione ottenuti da semplici combinazioni lineari dei criteri delle singole polveri monolitiche [4,27]. Dall'analisi di queste diverse teorizzazioni risulta che fattori caratterizzanti del comportamento di miscele di polveri in uno stato di parziale compattazione sono il numero di coordinazione e l'area di contatto tra le particelle, e va ricordato che molte proprietà come conducibilità termica, elettrica, resistenza a tensione e compressione, di aggregati ad elevata porosità sono appunto fortemente dipendenti dalla dimensioni delle aree di contatto. Inoltre le polveri compattate a freddo si deformano mediante processi elastico-plastici governati dall'incrudimento del materiale (che è il meccanismo alla base di tutti i modelli citati) con origine nei punti di contatto e che porta ad un aumento della densità di dislocazioni e degli sforzi interni particolarmente in queste zone; la deformazione inoltre non è distribuita uniformemente tra i diversi componenti del composito e l'introduzione di fattori dipendenti dal rapporto di forza tra particelle ed il considerare il processo con cui i centri delle particelle si avvicinano tra loro come un processo di indentazione, implicano che la componente più morbida tende a farsi

carico di una maggiore deformazione, mentre la componente più dura viene sempre meno influenzata al crescere del divario tra la durezza delle due polveri.

1.2.4) *Stadio 2 della compattazione*

Lo stadio 2 della compattazione riguarda polveri con densità relativa superiore a 0.85-0.9 (non vi è completo accordo su quale sia effettivamente questo limite), oltre questi valori si assume che la porosità sia chiusa e distribuita uniformemente in modo tale che i pori (sferici e di uguali dimensioni) sono situati agli angoli dei poliedri [35,40] formati dalle particelle deformate. Il raggio di tali pori (r_p) è riportato da Helle [30] come

$$r_p = R \left(\frac{1-D}{6} \right)^{1/3} \quad (1.24)$$

con R raggio delle polveri e D densità relativa. Inoltre con l'avvicinarsi ad 1 della densità relativa si riduce progressivamente la differenza tra la pressione effettiva sentita dal compattato e la pressione esterna esercitata. Il processo di crescita della densità del materiale ha comunque un limite superiore e non si raggiunge mai un valore della densità relativa esattamente uguale ad 1, questo è dovuto al fatto che nel materiale vi sono effetti legati alla tensione superficiale e soprattutto alla pressione del gas che rimane intrappolato nei pori quando questi passano da una struttura aperta a vuoti isolati; tale pressione interna (P_i) è in prima approssimazione data da [36]:

$$P_i = P_0 \frac{(1-D_C)D}{(1-D)D_C} \quad (1.25)$$

P_0 è la pressione di degassamento, e D_C la densità critica a cui i pori si chiudono. La (1.25) in caso di significativa porosità residua può essere usata per correggere il valore della pressione effettiva applicata sul materiale. E' interessante notare che la (1.25) dipende dalla densità relativa, e a parità di quest'ultima la (1.24) dipende solo dal diametro delle polveri: usare polveri più fini porta in genere a pori di dimensioni ridotte e in genere ad una minore porosità residua [27].

Appurato che una perfetta compattazione ($\rho=1$) è impossibile, ma solo avvicinabile, l'approccio a questo stadio della compattazione è diverso da quello del paragrafo precedente: mentre per basse ρ i modelli micro-meccanici, basati sul fatto di considerare la compattazione di polveri a partire dalle singole particelle, hanno portato a migliori risultati

e danno una migliore rappresentazione dell'effettiva struttura del compattato, per il secondo stadio della compattazione si è ricorsi ad un approccio macro-meccanico considerando un continuo, soggetto a deformazione. Nel campo dei macro-modelli per la compattazione di polveri metalliche i tipi di modello principalmente usati sono due, quello dell'elasto-plasticità "classica" e quelli mutuati dalla meccanica del suolo (soil mechanics), mentre il secondo è più indicato per la compattazione di rocce, polveri ceramiche ed in genere materiali ad elevata durezza e limitata plasticità, il primo tipo è il più utilizzato per descrivere la compattazione di polveri metalliche con una buona plasticità, come appunto quelle utilizzate in questa tesi. Questo tipo di modelli detto anche di tipo "Khun-Shima" sono fondati sull'ipotesi che l'unico fenomeno in azione sia la deformazione elasto-plastica delle polveri e che i contributi dello scorrimento del riordinamento e del riscaldamento delle particelle durante la pressatura siano trascurabili. Fu proposto per la prima volta da Khun e Downey nel 1971 [41] per polveri compattate sinterizzate e poi diversamente formulato ed esteso da Shima e Oyane [42], ed altri [43,44,45]: dallo studio delle superfici di snervamento derivate da questi modelli è stato dimostrato [45] che sono un'ottima approssimazioni per lo stadio finale della compattazione mentre sono risultati inappropriati per gli stadi a bassa densità relativa, pertanto si prestano ad essere l'ideale estensione dei modelli derivati da quello di Arzt per $\rho > 0.85$.

La base di questi modelli è la definizione di un criterio di snervamento la cui forma generica è data dalla (1.26):

$$f(\sigma, \rho, k) = A(\rho)I_1^2 + B(\rho)J_2 - C(\rho)k^2 \quad (1.26)$$

A , B e C sono parametri che dipendono dalla densità relativa del mezzo, I_1 è il primo invariante del tensore degli sforzi, e J_2 è il secondo invariante dello "deviatoric stress" e k è una variabile di stato che rappresenta l'effetto di incrudimento del materiale. I parametri A , B e C sono stati definiti in maniera diversa dai diversi modelli [42,44,46,47,48] più o meno efficaci in diverse condizioni e dipendenti anche dal tipo di compattazione considerata (isostatica, uni assiale, uni assiale con stampo). Uno degli ultimi sviluppi di questi modelli è quello di Park [47]

$$(2 + D^2)J_2' + \frac{1 - D^2}{3}I_1^2 = \eta\sigma_0^2 = \sigma_R^2 \quad (1.27)$$

$$\eta = \frac{\sigma_R^2}{\sigma_0^2} = \left(\frac{D - D_C}{1 - D_C} \right)^m \quad (1.28)$$

dove D_C è un parametro sperimentale interpretato come la densità relativa critica a cui lo sforzo di snervamento del materiale poroso è 0 ($Y_R=0$ a $D=D_C$), m è l'esponente di incrudimento geometrico: η rappresenta il parametro di incrudimento geometrico e lega lo sforzo di snervamento del materiale σ_0 a quello apparente di polveri più porosità σ_R . Come si vede dalla (1.27) e (1.28), e questo è un tratto comune anche agli altri modelli di questo tipo [42,43,44,45,46,47,48], nell'espressione del criterio di snervamento compaiono l'effetto dell'incrudimento del materiale sotto forma di $\sigma_0=K\varepsilon^n$ e la densità relativa del composito D , oltre a parametri puramente sperimentali, ma rispetto ai criteri visti in precedenza, come la (1.22), non compare più alcuna dipendenza dal raggio delle particelle o da un eventuale rapporto delle loro dimensioni. Questo è coerente con l'idea di un mezzo continuo in compressione, e supporta anche la possibilità, soprattutto per $\rho \sim 1$ di utilizzare nella loro analisi modelli come ad esempio la legge delle miscele (ROM) pensate originariamente per compositi continui e non per polveri compresse.

Accanto a questi approcci teorici alla compattazione a freddo di polveri metalliche (sia per lo stadio 1 che per lo stadio 2) vi sono anche metodi empirici [4,2,26] più o meno efficaci per ottenere le curve/caratteristiche di compattazione sia di polveri elementari che di compositi, tuttavia anche quando risultano efficaci, tali metodi sono innanzitutto circoscritti ai materiali e modalità di pressione testati sperimentalmente, cosa che comunque non costituisce un limite ai fini di questa tesi, ma soprattutto non forniscono una reale comprensione dei processi in atto nel compattato e delle caratteristiche strutturali che ne derivano: questi ultimi sono fattori indispensabili per l'analisi e la comprensione di qualsiasi indagine strutturale successivamente eseguita sul materiale

1.3) Riscaldamento ad induzione magnetica [49]

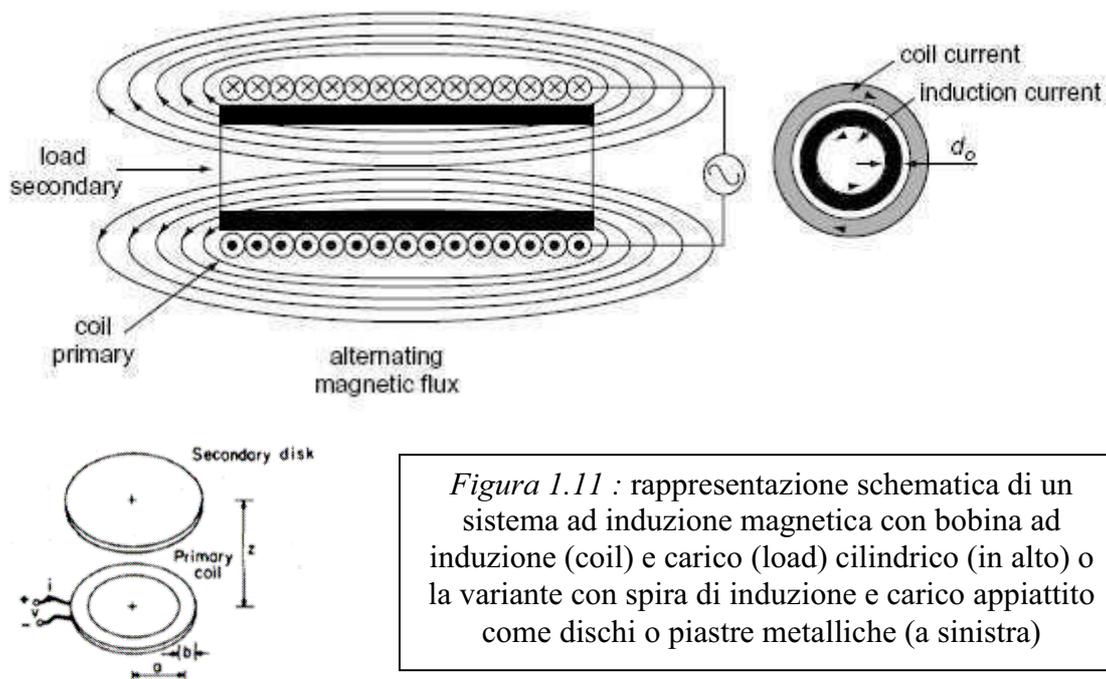
Negli ultimi decenni il riscaldamento ad induzione magnetica ha attirato una sempre maggiore attenzione per la sua capacità di fornire rapidamente elevate quantità di calore ed in modo altamente localizzato, questo in tutte le applicazioni, da quelle industriali a quelle domestiche, comporta cicli di riscaldamento molto rapidi (con conseguente alta produttività) e ad un eccellente grado di ripetibilità degli stessi. Il riscaldamento per induzione è anche un processo molto efficiente dal punto di vista energetico e più ecologico se confrontato con altri metodi di generazione di calore come apparati a gas o elettrici. I sistemi ad induzione richiedono tempi di attivazione e spegnimento più brevi,

riducendo i tempi di lavoro e riducendo l'esposizione al calore di eventuali operatori: altri fattori che favoriscono l'uso di questo metodo di riscaldamento sono la loro capacità di automatizzazione, alta affidabilità e facilità di manutenzione. Per tutte queste caratteristiche i sistemi ad induzione sono stati largamente usati in metallurgia sia per la produzione che per il trattamento termico dei materiali in processi di tempra, indurimento, invecchiamento, sinterizzazione ed altri ancora, in cui si deve riscaldare un materiale per sottoporlo a trattamento. Con il progredire delle tecnologie si sono sviluppate altre applicazioni in cui l'induzione magnetica è usata assieme a dei materiali non per trattarli ma per realizzare con essi sistemi di riscaldamento per i più diversi utilizzi; ad esempio nell'industria alimentare per il riscaldamento dei cibi in piani di cottura e forni, sia per uso domestico che industriale, nel trattamento delle granaglie, la produzione di prodotti confezionati e per riscaldare i rulli nella produzione di impasti biscotti e simili. Nell'industria cartiera il controllo del riscaldamento dei macchinari e quindi della qualità della carta è principalmente affidato all'induzione magnetica, per la sua facilità di automazione e regolazione; è usata anche per trattamenti di asciugatura in cui i materiali da asciugare sono posti su una piastra metallica riscaldata ad induzione, come nel trattamento di lana e legno. Anche nell'industria chimica il riscaldamento ad induzione è molto apprezzato per reattori e distillatori dove rispetto a sistemi a fiamma libera risulta più sicuro, più efficiente e più facilmente controllabile. L'unica "controindicazione" di questi sistemi è che, per la natura stessa del procedimento di induzione, necessitano di materiali con buone proprietà magnetiche (in genere ferromagnetici o ferrimagnetici) per ottenere un'effettiva efficienza del riscaldamento. Attualmente i materiali di gran lunga più usati per queste applicazioni sono gli acciai ferritici, o materiali stratificati che combinano strati di acciaio ferritico a strati diamagnetici come alluminio o acciai inossidabili, tuttavia l'elevata localizzazione del riscaldamento può portare a gradienti termici indesiderati che aumentano la probabilità di distorsioni/deformazioni.

In questa tesi ho cercato di realizzare un materiale composito che potesse essere usato con sistemi ad induzione magnetica e potesse sostituirsi, almeno per alcune applicazioni a quelli attualmente in uso. Partendo da una base di alluminio a cui aggiungere proprietà ferromagnetiche ed utilizzando un processo produttivo rapido, pratico ed economico, il materiale prodotto sarebbe più leggero ed economicamente più vantaggioso rispetto agli acciai attualmente in uso. Per poter fabbricare un materiale adatto all'utilizzo con sistemi ad induzione magnetica occorre comprendere il funzionamento di questi ultimi, pertanto

esporrò le basi teoriche del processo di induzione e quali caratteristiche del materiale lo influenzano per poi dare una descrizione generale dei sistemi ad induzione magnetica praticamente utilizzati riservando particolare attenzione alla tipologia utilizzata in questa tesi per testare i campioni prodotti. Queste considerazioni motiveranno anche la mia scelta del ferro come fase ferromagnetica da aggiungere alle polveri di alluminio.

Il riscaldamento ad induzione magnetica è una complessa combinazione di elettromagnetismo, trasferimento di calore e fenomeni metallurgici. Le caratteristiche basilari del riscaldamento ad induzione sono piuttosto semplici, una tensione alternata è applicata ad una bobina di induzione (nella maggior parte dei casi un avvolgimento di filo conduttore, solitamente rame) nella quale si genera una corrente alternata. La corrente alternata nella bobina produrrà nelle sue vicinanze un campo magnetico che varia nel tempo con la stessa frequenza della corrente che scorre nell'avvolgimento, tale campo magnetico indurrà sul carico ("workpiece" o "pezzo"), posto all'interno della bobina o nelle sue vicinanze, delle correnti parassite, che avranno a loro volta la stessa frequenza della corrente della bobina, ma direzione opposta (Figura 1.11). All'interno del carico queste correnti produrranno calore per effetto Joule (I^2R). Un sistema di riscaldamento ad induzione convenzionale, che consiste in un carico di forma cilindrica circondato da un solenoide costituito da numerosi avvolgimenti è mostrato in figura 1.11 .



In virtù dei diversi fenomeni elettromagnetici che si sviluppano all'interno del pezzo, tra i quali il più importante è sicuramente l'effetto pelle, l'efficacia del riscaldamento e la

distribuzione della corrente nel carico all'interno dell'induttore, che non è uniforme, dipendono dalle caratteristiche dell'apparato induttivo e dalle caratteristiche elettromagnetiche del materiale esposto al campo alternato. Parlando di proprietà elettromagnetiche di un materiale si fa riferimento a varie caratteristiche, e per quanto riguarda quelle di maggior interesse per questa tesi, rivolgerò la mia attenzione a conduttività elettrica e permeabilità magnetica.

1.3.1) Conduttività elettrica

La conduttività σ indica la capacità di un materiale di condurre corrente elettrica, il suo inverso è la resistività ρ ; i metalli e le leghe metalliche sono considerati buoni conduttori ed hanno resistività elettrica molto inferiore a quella degli altri materiali. La resistività elettrica di un particolare metallo varia con la temperatura, la composizione chimica, la sua microstruttura e la sua granulometria. Per la maggior parte dei metalli ρ cresce al crescere della temperatura e la resistività dei metalli puri può essere rappresentata in prima approssimazione come una funzione lineare della temperatura (a meno di trasformazioni nel reticolo del metallo)

$$\rho(T) = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1.29)$$

Per alcuni materiali conduttori α è una funzione non lineare della temperatura, a seguito del fatto che ρ è una funzione non lineare di T . Impurità osservate nei metalli come ad esempio strati di ossido o difetti che ne distorcono il reticolo atomico, possono influenzare in modo anche considerevole il comportamento della resistività elettrica. Questo è ancora più vero per le leghe metalliche, e nella maggior parte delle leghe binarie il comportamento di ρ è funzione della concentrazione degli elementi presenti nella lega. Nei materiali compositi, se le resistività/conduttività dei componenti non sono troppo dissimili, come ad esempio se entrambi sono buoni conduttori, o entrambi isolanti, allora la resistività efficace (ρ_{eff}) per un composito formato dai materiali conduttori A e B può essere stimata [39] in prima approssimazione con l'uso della regola delle miscele (ROM)

$$\rho_{eff} = \rho_A f_A + \rho_B f_B \quad (1.30)$$

con ρ_A e ρ_B le singole resistività e f_A e f_B le frazioni volumetriche dei componenti. La resistività degli acciai normalmente usati con il riscaldamento ad induzione varia notevolmente a seconda delle loro diverse tipologie (da $\sim 0.16 \mu\Omega\text{m}$ per acciai al carbonio a

~0.7 $\mu\Omega\text{m}$ per acciai inossidabili ad esempi) ma sono in genere considerati materiali altamente resistivi (per dei materiali conduttori), d'altra parte le resistività di Al (0.027 $\mu\Omega\text{m}$) e Fe (0.096 $\mu\Omega\text{m}$) sono molto più basse e vista la (1.30) consentono di ottenere materiali compositi dalla buona conducibilità.

Il valore della resistività elettrica è anche influenzato dalla dimensione dei grani, (in genere a grani più fini corrisponde una ρ maggiore), dalle deformazioni plastiche, dai trattamenti termici e diversi altri fattori, anche se in genere questi effetti sono meno rilevanti delle variazioni dovute alla temperatura e alla composizione chimica. E' importante ricordare che in materiale parzialmente compattati il contatto elettrico tra i diversi componenti è diverso rispetto a quello in un materiale perfettamente compattato, in particolare è strettamente legato ad eventuali strati di ossido che possono ricoprire le particelle, e che finiscono per frantumarsi per deformazioni più elevate, ed è fortemente dipendente dall'area delle zone di contatto tra i grani delle polveri.

1.3.2) Permeabilità magnetica

La permeabilità magnetica relativa μ_r indica la capacità di un materiale (in particolare un metallo), di condurre il flusso magnetico meglio del vuoto o dell'aria, il valore della permeabilità magnetica del vuoto è $\mu_0=4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ [o $\text{Wb}/(\text{Am})$]. La permittività relativa ϵ_r (o costante dielettrica) indica l'abilità di un materiale di condurre il campo elettrico meglio del vuoto o dell'aria, il valore della permittività del vuoto è $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$. Sia μ_r che ϵ_r sono parametri adimensionali. La permeabilità magnetica relativa ha un effetto marcato su tutti i fenomeni di base dell'induzione come ad esempio l'effetto pelle, gli effetti elettromagnetici di bordo ("electromagnetic edge"), ed influenza anche i calcoli sull'avvolgimento e della distribuzione del campo elettrico delle bobine ad induzione.

Il prodotto della permeabilità magnetica relativa e quella dello spazio vuoto è chiamato permeabilità μ e corrisponde al rapporto tra la densità di flusso magnetico B e l'intensità del campo magnetico H .

$$\frac{B}{H} = \mu_r \mu_0 \Rightarrow B = \mu_r \mu_0 H \quad (1.30)$$

La permeabilità magnetica relativa è strettamente legata alla suscettività magnetica (χ) dall'espressione:

$$\mu_r = \chi + 1 \Rightarrow \chi = \mu_r - 1 \quad (1.31)$$

La suscettività magnetica mostra di quanto μ_r differisce dall'unità.

Tutti i materiali possono essere divisi, in base alla loro magnetizzazione in paramagnetici, diamagnetici, e ferromagnetici. La permeabilità magnetica relativa dei materiali paramagnetici è leggermente superiore ad 1 ($\mu_r > 1$), per i materiali diamagnetici μ_r è leggermente inferiore ad 1 ($\mu_r < 1$). Per quanto riguarda il riscaldamento ad induzione magnetica, viste le poco significative differenze tra i materiali paramagnetici e diamagnetici, questi due tipi di materiali sono detti non magnetici (es: Al, Ti, Cu, Tn, e così via), al contrario i materiali ferromagnetici mostrano una permeabilità magnetica relativa μ_r molto maggiore di 1 ($\mu_r \gg 1$) e solo pochi elementi rivelano le loro proprietà ferromagnetiche a temperatura ambiente, e questi includono il ferro, il nickel e il cobalto. Le proprietà ferromagnetiche di un materiale sono una complessa funzione della sua struttura, della composizione chimica, dei trattamenti subiti, della dimensione dei grani, della temperatura e della frequenza ed intensità del campo magnetico. La dipendenza delle proprietà ferromagnetiche dalla temperatura si evidenzia in particolar modo con la temperatura di Curie, oltre la quale il materiale diviene non magnetico (1043 K per il Fe). Per quanto riguarda la dipendenza del ferromagnetismo dall'intensità del campo magnetico H , la curva di magnetizzazione (Figura 1.12) descrive la relazione non lineare tra B e H .

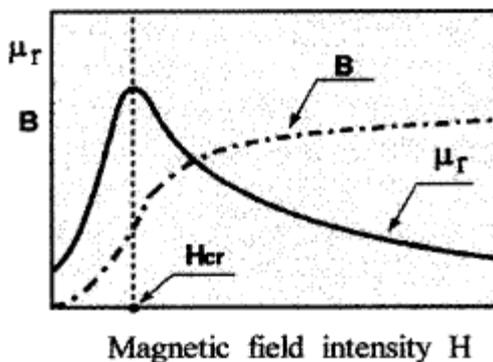


Figura 1.12 : densità di campo magnetico (B) e permeabilità magnetica relativa (μ_r)

Il valore di intensità del campo magnetico che corrisponde alla permeabilità massima è detto H_{cr} , quando $H > H_{cr}$ la permeabilità magnetica diminuirà all'aumentare di H e se $H \rightarrow \infty$ allora $\mu_r \rightarrow 1$. Nelle applicazioni convenzionali di riscaldamento ad induzione magnetica l'intensità del campo magnetico sulla superficie del carico (H_{sup}) è molto maggiore di H_{cr} . Così come avviene per la distribuzione delle correnti, il campo di induzione magnetica su un carico ferromagnetico omogeneo ha il suo valore massimo sulla superficie dello stesso e decade esponenzialmente man mano che si prosegue verso l'interno, così μ varia anche all'interno del corpo magnetico. Sulla superficie la

permeabilità magnetica relativa è quella corrispondente a H_{sup} e in prima approssimazione il valore del campo di induzione magnetica sulla superficie può essere considerato uguale al campo che si trova nella regione di aria o vuoto tra la bobina di induzione e il carico.

1.3.3) Effetto Pelle (“skin effect”)

Come è noto quando una corrente diretta fluisce attraverso un conduttore isolato, la distribuzione di corrente lungo la sezione trasversale del conduttore è uniforme. Quando a fluire attraverso lo stesso conduttore è invece una corrente alternata, allora la distribuzione della corrente non è più uniforme. Il massimo valore della corrente sarà sempre localizzato sulla superficie del conduttore e diminuirà spostandosi verso il suo centro; questo fenomeno di non uniformità della distribuzione di corrente lungo la sezione trasversale di un conduttore è detto effetto pelle, ed è sempre presente in presenza di correnti alternate. A causa di questo effetto, la maggior parte della potenza assorbita si concentrerà su uno strato superficiale del carico conduttivo, chiamato spessore della pelle/profondità di penetrazione δ (skin-depth). L'intensità dell'effetto pelle è funzione dalla frequenza delle correnti alternate e delle proprietà elettromagnetiche del carico conduttivo (ρ e μ_r); la distribuzione della densità delle correnti parassite lungo lo spessore del campione può essere mediante le seguenti espressioni:

$$I = I_0 e^{-y/\delta} \quad (1.32)$$

$$\delta = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r F}} = 503 \sqrt{\frac{1}{\sigma \mu_r F}} \quad (1.33)$$

I (A/m²) è la densità di corrente a distanza y (m) dalla superficie, I_0 (A/m²) la densità di corrente sulla superficie, δ è in metri e F è la frequenza della corrente in s⁻¹, ρ e σ sono la resistività e conducibilità elettrica. Matematicamente parlando la profondità di penetrazione δ è la distanza dalla superficie del conduttore verso il suo centro alla quale la corrente decade esponenzialmente a 1/e del suo valore superficiale. Il 63% della corrente e l'86% della potenza sono concentrate nel sottile strato di spessore δ del carico conduttivo (Figura 1.13). La resistività ρ dei metalli è una funzione della temperatura e durante il processo di riscaldamento può, per molti di loro, aumentare fino a 4 o 5 volte, perciò, anche per i materiali magnetici, la profondità di penetrazione può aumentare in modo significativo con l'aumentare della temperatura. Minore è la profondità della penetrazione, cioè più marcato è l'effetto pelle, più efficiente sarà il riscaldamento del materiale, in quanto la corrente sarà

concentrata in uno strato di materiale più sottile e a parità di resistività incontrerà una maggiore resistenza.

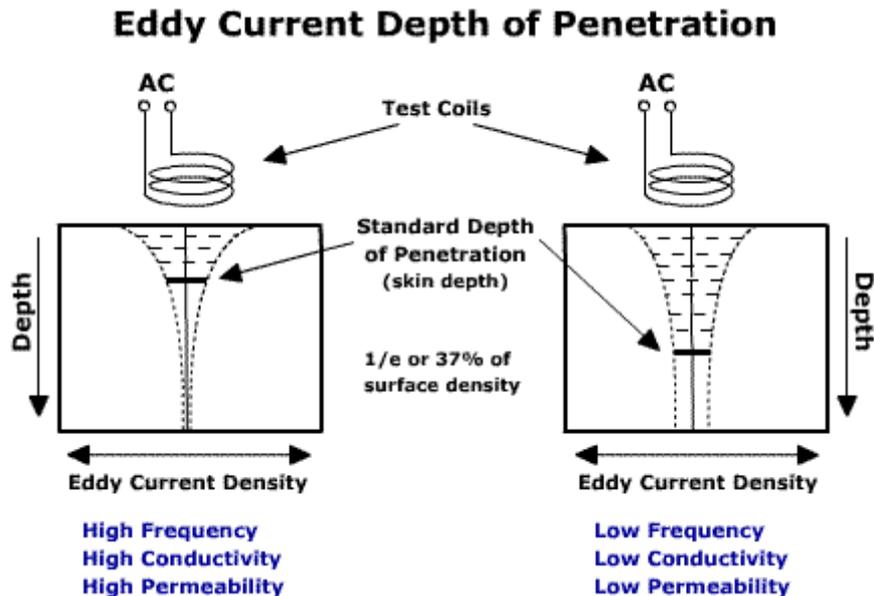
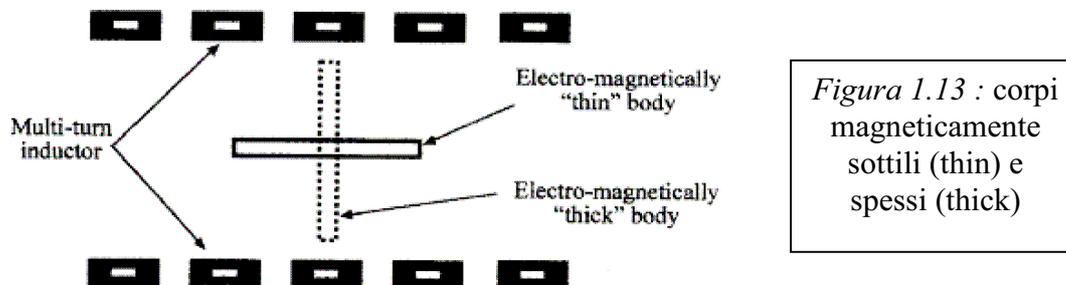


Figura 1.13 : distribuzione della densità delle correnti parassite generate da una spira e variazione della profondità di penetrazione in funzione di σ (conductivity), μ (permeability) e della frequenza (frequency) del campo applicato

Nella maggior parte delle pubblicazioni dedicate al riscaldamento ed ai trattamenti termici ad induzione magnetica, le distribuzioni di densità di corrente e potenza (distribuzione della fonte di calore) all'interno del carico sono semplificate e sono sempre considerate esponenzialmente decrescenti a partire dalla superficie anche se questo è strettamente esatto per corpi solidi omogenei e non magnetici mentre in casi reali in cui gradienti termici o disomogeneità possono influenzare la distribuzione della resistività elettrica, e inoltre, come visto nel paragrafo precedente, la permeabilità magnetica non è uniformemente distribuita all'interno del corpo magnetico. Nella maggior parte dei casi l'approssimazione del decadimento esponenziale è valida ai fini pratici, mentre una più accurata conoscenza della distribuzione di corrente è richiesta nel caso di trattamenti dei materiali come ad esempio l'indurimento superficiale. Insieme all'effetto pelle è opportuno introdurre anche il termine di corpi magneticamente sottili e magneticamente spessi [51]. Qualunque corpo può essere considerato sottile o spesso da un punto di vista elettromagnetico a seconda della frequenza e dell'orientazione del campo magnetico. Se la profondità di penetrazione è più grande del diametro o dello spessore del corpo solido allora questo viene considerato elettromagneticamente sottile e si verifica una netta cancellazione delle correnti parassite,

perciò solo una minima parte della dell'energia verrà assorbita dal pezzo, che risulterà quasi “trasparente” al campo magnetico esterno e manifesterà un effetto Joule molto limitato. Se invece lo spessore o il diametro del corpo solido elettricamente conduttivo è almeno sei volte il valore di δ , allora può essere considerato elettromagneticamente spesso.



Dato che δ varia durante un ciclo di riscaldamento (in alcuni casi può aumentare anche di un fattore 15 o più) può anche accadere che un corpo inizialmente elettromagneticamente sottile diventi poi spesso. L'orientazione e la frequenza del campo unitamente alle caratteristiche geometriche del corpo hanno un effetto marcato su come possa essere considerato (Figura 1.13). Altri effetti elettromagnetici come l'effetto di prossimità, l'effetto “slot”, o l'effetto anello [51,52,53], assieme all'effetto di bordo [34] sono più pertinenti alla designazione dei parametri dei sistemi di generazione del campo alternato o all'uso degli apparati ad induzione per trattamenti termici sui materiali e pertanto non li tratterò in questa esposizione.

1.3.4) Caratteristiche termiche del riscaldamento ad induzione magnetica:

Un processo che prevede il riscaldamento dei materiali viene ovviamente influenzato anche dalle proprietà termiche degli stessi come conduttività termica e calore specifico. La conduttività termica k (W/mK) indica la velocità alla quale il calore viaggia attraverso il carico termicamente conduttivo e un materiale con k elevata condurrà il calore meglio di uno a bassa k . La conducibilità termica desiderata per l'uso con sistemi ad induzione dipende dall'utilizzo stesso, trattamenti di indurimento superficiale o che richiedono un riscaldamento altamente localizzato favoriranno materiali a bassa conduttività termica, mentre applicazioni che richiedono un riscaldamento diffuso e il più possibile omogeneo, come quelli che interessano questa tesi, favoriscono valori di k elevati. Va inoltre notato che k è una funzione non lineare della temperatura e variando può dare vita a gradienti termici che causano un riscaldamento non uniforme del pezzo e conseguentemente una

distribuzione di corrente non uniforme che a sua volta accentua la non uniformità del riscaldamento: perciò una conduttività termica elevata e uniforme rende un materiale adatto ad applicazioni di riscaldamento “generalizzato”. L’importanza della conduttività termica è data anche dal fatto che tra i tre modi di diffusione del calore, conduzione, convezione e irraggiamento, per la tipologia di sistemi ad induzione da me trattati il meccanismo di gran lunga più importante è la conduzione del calore, la cui legge di base è data dalla legge di Fourier

$$q_{cond} = -kgrad(T)$$

in cui q_{cond} è il flusso di calore per conduzione, k è la conduttività termica e T è la temperatura. La conduttività termica dei materiali compositi, proprio come quella elettrica è strettamente legata alle conduttività dei singoli elementi e, particolarmente per compositi parzialmente compattati, sulle caratteristiche delle loro zone di contatto. L’alluminio come detto presenta un’ottima conduttività termica (~237 W/mK) e anche il ferro è discretamente conduttivo (~80W/mK), mentre acciai al carbonio e inossidabili hanno conduttività termica a temperatura ambiente di circa 50 e 20 W/mK rispettivamente, pertanto un composito di Fe e Al presenterà buone proprietà conduttive a meno di effetti al contatto tra le due fasi.

Altra caratteristica che influenza il processo di riscaldamento è la capacità termica C (J/mol.K) che indica la quantità di energia che il pezzo deve assorbire per ottenere un cambio di temperatura di 1 grado, ed è matematicamente resa da

$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{1.34}$$

dove dQ è l’energia richiesta e dT la variazione di temperatura. La capacità termica è legata al calore specifico c (J/kgK) che è la capacità termica per unità di massa, e un alto valore di calore specifico corrisponde ad una elevata potenza necessaria per riscaldare il materiale. Spesso il valore medio del calore specifico è usato per ottenere una stima della potenza del carico (P_w =”workpiece power”) per riscaldarlo fino ad una data temperatura ad una certa velocità di riscaldamento con la formula

$$P_w = mc \frac{T_f - T_{in}}{t} \tag{1.35}$$

con m massa (kg) del carico, c è il valor medio del calore specifico, T_f e T_{in} sono il valore delle temperature finale ed iniziale in gradi Kelvin e t è la durata del riscaldamento in secondi. Formule come la (1.35), per quanto semplificate, sono di grande utilità pratica per applicazioni di riscaldamento ad induzione di pezzi dalla forma semplice (come barre,

dischi o piastre ad esempio) in cui è richiesto un riscaldamento omogeneo, in quanto consentono una rapida stima della potenza richiesta, ricordando che P_w è la potenza necessaria a scaldare il materiale e non quella erogata dal campo alternato generato dalla bobina di induzione. Il calore specifico dell'Al è di ~ 0.88 J/kgK mentre quello del Fe 0.44 J/kgK (simile a quello di diversi acciai il cui calore specifico varia in generale con la composizione), va però notato che la densità dell'Al è circa $1/3$ di quella del Fe e dell'acciaio, e a parità di volume l'Al risulta più facile e rapido da scaldare. Viste tutte le caratteristiche, sia termiche che elettriche fin qui riportate, il Fe appare come un ottimo candidato per fornire qualità ferromagnetiche in compositi a base di alluminio, oltre ovviamente al fatto che è provvisto di buone proprietà ferromagnetiche condivise con l'alluminio, anche se in misura minore, una conducibilità termica ed elettrica superiori a quelle degli acciai tipici di queste applicazioni, e questo fa prevedere un riscaldamento omogeneo del materiale e la riduzione della comparsa di gradienti termici. Ovviamente per testarne l'efficacia simili compositi vanno messi a confronto con sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica praticamente utilizzati.

1.3.5) Sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica

Come si è visto se da una parte il processo di induzione può essere schematizzato semplicemente con una bobina conduttrice percorsa da corrente alternata e un carico di materiale ferromagnetico, dall'altra determinare esattamente la distribuzione della corrente nel pezzo durante il riscaldamento è estremamente complesso in quanto tutte le proprietà viste nei paragrafi precedenti cambiano con la temperatura e si influenzano vicendevolmente. Il mio interesse però è rivolto all'utilizzo pratico dei compositi prodotti, quindi è importante testarne le capacità in un confronto diretto con i materiali attualmente in uso; per fare questo ho individuato, dopo averne studiate le diverse tipologie, un sistema di induzione opportuno. Tutti gli apparati per il riscaldamento ad induzione, indipendentemente dal loro scopo, sono costituiti da tre elementi fondamentali: un'unità di controllo/generazione della corrente, una bobina di induzione di materiale conduttivo (solitamente Cu o Al), e il materiale da riscaldare. I sistemi per trattamenti termici sono generalmente pensati ed ottimizzati per materiali specifici, mentre per questa tesi sono più interessanti i sistemi "generici" pensati per essere usati con materiali diversi purchè

provvisi di proprietà magnetiche e per utilizzare tali materiali come mezzo di riscaldamento. Come precedentemente accennato questi sistemi sono usati anche per processi di asciugatura, distillazione, reazione e anche in applicazioni più commerciali come forni e piastre di riscaldamento. Queste ultime sono un ottimo banco di prova per un composito da utilizzare con l'induzione magnetica perché non sono specificamente designati per un solo materiale, pertanto lavorano con un campo magnetico alternato fissato in un ben preciso intervallo di frequenze (10-100 kHz) e non in regime di risonanza con il carico (la frequenza di risonanza è quella che massimizza le correnti parassite), l'uso di frequenze elevate riduce la profondità di penetrazione delle correnti parassite (1.33) e consente di testare il materiale anche per riscaldamenti altamente localizzati. Altro fattore a favore di questi sistemi è il fatto che non richiedono un'alimentazione elettrica particolare e che un materiale che "funziona" con essi può poi essere adattato con relativa facilità all'utilizzo con sistemi più regolabili e adattabili a materiali specifici. Il sistema ad induzione da me scelto ed utilizzato sarà descritto più in dettaglio nel prossimo capitolo.

Bibliografia

- [1] J. Rodriguez, M. A. Garrido-Maneiro, P. Poza, M. T. Gomez-del Rio, Mater. Sci. Eng. A 437 (2006) 406-412
- [2] R. Narayanasamy, T. Ramesh, K. S. Pandey, K. S. Pandey, Mater. Sci. Eng. A 391 (2005) 418-426
- [3] R. Narayanasamy, T. Ramesh, K. S. Pandey, K. S. Pandey, Mater. Sci. Eng. A 394 (2005) 149-160
- [4] K. Yamaguchi, N. Takakura, S. Imatani, J. Mater. Proc. Tech. 63 (1997) 364-369
- [5] R. P. Baron, C. Jones, F. E. Wawner, J. A. Wert Mater. Sci. Eng. A 259 (1999) 308-313
- [6] R. P. Baron, J. A. Wert, D. Gerard, F.E. Wawner, J. Mater. Sci. 32 (1997) 6435
- [7] A. L. Geiger, D. P. h. Hasselman, P. Welch, Acta Mater. 45, 9 (1997) 3911-3914
- [8] C. Argento, D. Bouvard, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 39, No. 7, (1996) pp. 1343-1350
- [9] C. Wang, Z. Zhu, Scripta Mater. 38, 12 (1998) 1739-1745
- [10] H. Zhang, M. Gu, J. of Alloys Compd. 426 (2006) 247-252
- [11] L. Parrini, R. Schaller, Acta Mater. 44 (10) (1996) 3895

- [12] F. Thang, L. E. Anderson, S. B. Biner, *Journal of Light Metals* 2 (2002) 201-214
- [13] C. H. Càceres, W. J. Poole, *Mater. Sci. eng. A* 332 (2002) 311-317
- [14] J. Onoro, M.D. Salvador, L. E. G. Cambroner, *Mater. Sci. Eng. A* 499 (2009) 421-426
- [15] G. O'Donnell, Looney, *Mater. Sci. Eng. A* 303 (2001) 292-301
- [16] A. C. F. Cocks, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 201-229
- [17] Y. L. Shen, E. Fishencord, N. Chawla, *Scripta Mater.* 42 (2000) 427
- [18] A. Eksi, S. Saritas, *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 26 (2002) 377-384
- [19] A. S. Khan, Y. S. Suh, X. Chen, L. Takacs, H. Zhang, *Int. J. Plasticity* 22 (2006) 195-209
- [20] M. T. Kiser, F. W. Zok, D. S. Wilkinson, *Acta Mater.* 44 (1996) 3465
- [21] W. J. Poole, E. J. Dowdle, *Scripta Mater.* 39 (1996) 1281
- [22] F. Thang, L. E. Anderson, S. B. Biner, *Journal of Light Metals* 2 (2002) 201-214
- [23] J. M. Martin, F. Castro, *J. Mater. Proc. Tech.* 143-144 (2003) 814-821
- [24] L. M. Martin, F. Castro, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 814-821
- [25] S. Okuma, *Electrocomponent Science and Technology*, 6 (1979) 23-29
- [26] H. S. Kim, Y. Estrin, E. Y. Gutmanas, C. K. Rhee, *Mater. Sci. Eng. A* 307 (2001) 67-73
- [27] H. S. Kim, *J. Mater. Proc. Tech.* 140 (2003) 401-406
- [28] O. Skrinjar, "Cold Compaction of Composite Powders" Doctoral Thesis no. 58 KTH Engineering Sciences, Royal Institute of Technology, Stockholm
- [29] E. Arzt, *Acta Metall.* Vol. 30 (1982) 1883-1890
- [30] A. S. Helle, K. E. Easterling, M. F. Ashby, *Acta Metall.* Vol. 33 No 12 (1985) 2163-2174
- [31] N. A. Fleck, *J. Mech. Phys. Solids* 43, 9 (1995) 1409-1431
- [32] A. C. F. Cocks, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 201-229
- [33] H. F. Fischmeister, E. Arzt, *Powder Metall.* 26, 82 (1983)
- [34] G. Mason, *Nature* 217, 733 (1968)
- [35] G. D. Scott, *Nature* 194, 956 (1962)
- [36] E. Arzt, M. M. F. Ashby, K. E. Easterling, *Metall. Trans. A* 14A, 211 (1983)
- [37] H. F. Fischmeister, E. Arzt, L.R. Olsson, *Powder Metall.* 21, 179 (1978)
- [38] T. C. Tzeng, W.T. Wu, *Acta Mater.* 44, 99 (1996) 3543-3552

- [39] B. Storakes, N. A. Fleck, R. M. McMeeking, *J. Mech. Phys. Solids* 47 (1999) 785-815
- [40] F. B. Swinkels and M. F. Ashby, *Acta. Metall.* 28, 259 (1981)
- [41] Khun, A. H. Downey, C. L. , 1971. *J. Powder Metall.* 7 (1), 15-25
- [42] Shima, Oyane, 1976 *Int. J. Mech. Sci.* 18, 285-291
- [43] G.G. Weber, S.B. Brown, 1989. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 1, 105-118
- [44] S. M. Doraivelu, H. L. Gegel, J. S. Gunasekera, J. C. Malas, J. T. Morgan, J. F. Thomas, 1984, *Int. J. Mech. Sci.* 26, 527-535
- [45] S. Brown, G. Abou-Chedid, 1993. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials* 3, 245-255
- [46] N. A. Fleck, *J. Mech. Phys. Solids* 40 (5) (1992) 1139
- [47] S. J. Park, H. N. Han, K. H. Oh, D. N. Lee, *Int. J. of Mech. Sci.* 41 (1999) 121-141
- [48] X. K. Sun, S. J. Chen, J. Z. Xu, L. D. Zhen, K. T. kim, *Mater. Sci. Eng. A267* (1999) 43-49
- [49] V. Rudnev, D. Loveless, R. Cook, M. Black, “*Handbook of Induction Heating*”, Marcel Decker, New York, 2003
- [50] S. Beckman, B. A. Cook, m. Akinc, *Mater. Sci. Eng. A* 299 (2001) 94-104
- [51] C. Brooks, “*Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels*”, ASM International, 1996.
- [52] A. E. Slukhotskii and S. E. Ryskin, “*Inductors for Induction Heating*”, Energy Publications, St. Petersburg, Russia 1974
- [53] D. Lavers, “*Current, force and velocity distributions in the coreless induction furnace*”, Ph.D. Thesis, University of Toronto, Canada, 1970
- [54] V. Rudnev, R. Cook, *Metal Heat Treating*, March/April 31-34. 1995

CAPITOLO 2: *Tecniche sperimentali e sistema di produzione dei campioni*

Introduzione

In questo capitolo illustrerò le principali tecniche sperimentali utilizzate nello studio dei campioni prodotti, partendo dalla teoria su cui si basano e passando poi alla descrizione degli strumenti concretamente impiegati, infine descriverò l'apparato utilizzato per la produzione dei compositi in laboratorio ed il sistema con cui sono state eseguite le prove di riscaldamento ad induzione magnetica, i cui fondamenti teorici sono illustrati nel capitolo precedente. Per quanto riguarda le prove di spettroscopia meccanica illustrerò le caratteristiche fondamentali del comportamento anelastico ed il modello usato per rappresentare il solido anelastico standard, poi descriverò il CANTIL VRA 1604, uno strumento automatizzato che sfrutta la tecnica della lama vibrante per realizzare misure a frequenze acustiche (20-20.000 Hz) e il DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) utilizzato per misure a bassa frequenza (1-10 Hz). Per le misure di durezza presenterò prima la definizione di durezza, le diverse tecniche per misurarla e il suo legame con proprietà meccaniche come forza e modulo elastico, per poi descrivere brevemente lo Shimadzu microhardness tester usato nelle prove di durezza di Vickers. Illustrerò poi le principali caratteristiche del sistema commerciale di induzione elettromagnetica E.G.O. impiegato nelle prove di riscaldamento, e per concludere presenterò la strumentazione, pressa e stampi, utilizzata nella preparazione dei campioni.

2.1) Il comportamento anelastico [1]

Il comportamento anelastico di un solido è un processo termodinamico e la definizione di tale comportamento non può prescindere da quella di comportamento elastico ideale, che è determinato da tre caratteristiche ben precise della relazione tra sforzo (σ) e deformazione (ϵ):

- vi è un unico valore di equilibrio dello strain per ogni intensità di stress applicato
- la relazione tra stress e strain è lineare
- il valore di equilibrio viene raggiunto istantaneamente

Come si vede nella tabella 2.1, di queste tre condizioni solo le prime due si applicano anche nel caso di un comportamento anelastico, non così la terza perchè un processo anelastico ha una propria dipendenza temporale e quindi l'equilibrio tra σ ed ε non verrà raggiunto istantaneamente, ma solo dopo un certo tempo definito, detto tempo di rilassamento. Il fatto che il rilassamento anelastico sia dipendente dal tempo, implica che l'accoppiamento tra sforzo e deformazione avviene tramite certe variabili interne che raggiungono una condizione di equilibrio attraverso processi cinetici come ad esempio la diffusione.

I solidi anelastici possono perciò essere interpretati come termodinamici e la loro risposta ad una sollecitazione è una funzione di stato; va però ricordato che un solido è descritto solo in prima approssimazione dal modello elastico ideale e soltanto in regime di piccole oscillazioni in quanto processi atomici intervengono macroscopicamente in maniera evidente.

Tabella 2.1: classificazione dei solidi in base alla relazione tra σ e ε

	unicità dell'equilibrio	Istantaneità	linearità
Elasticità	sì	sì	sì
Elasticità non lineare	sì	sì	no
Anelasticità	sì	no	sì
Plasticità istantanea	sì	no	no
Viscosità lineare	sì	no	si

2.1.1) Funzioni di risposta quasi statiche

Siamo in presenza di un comportamento anelastico quasi statico quando una delle variabili subisce una variazione istantanea ed è poi mantenuta costante. Se ad esempio in un esperimento al tempo $t=0$ è applicato istantaneamente ad un campione uno sforzo σ_0 che viene poi mantenuto costante nel tempo si avrà una risposta elastica immediata nella forma della deformazione ε_E , seguita poi da una deformazione anelastica ε_A per una deformazione totale $\varepsilon_R = \varepsilon_E + \varepsilon_A$. La funzione di risposta, detta compliance, è data da:

$$J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0 \quad (2.1)$$

con $J(0) = J_E = \varepsilon_E / \sigma_0$ detta compliance non rilassata e $J(\infty) = J_R = \varepsilon_R / \sigma_0$ detta compliance rilassata; la differenza tra le due definisce il rilassamento della compliance δJ .

$$\delta J = J_R - J_E = \varepsilon_A / \sigma_0 \quad (2.2)$$

Un'altra importante grandezza è l'intensità del rilassamento Δ_A che è il rapporto tra la deformazione anelastica e quella elastica all'equilibrio:

$$\Delta_A = \varepsilon_A / \varepsilon_E = \delta J / J_E = \frac{J_R - J_E}{J_E} \quad (2.3)$$

Se invece di σ_0 al tempo $t=0$ viene applicato al campione una deformazione costante ε_0 la situazione è analoga alla precedente e presenta una simile trattazione matematica. La funzione di risposta questa volta sarà il modulo M dato da:

$$M(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0 \quad (2.4)$$

Che varia da $M_E = \sigma_E / \varepsilon_0$, modulo non rilassato, a $M_R = \sigma_R / \varepsilon_0$ detto modulo rilassato, e in analogia col procedimento precedente potremo ricavare il rilassamento del modulo δM e l'intensità del rilassamento Δ_A :

$$\delta M = M_E - M_R = \frac{\sigma_E - \sigma_R}{\varepsilon_0} \quad (2.5)$$

$$\Delta_A = \frac{M_E - M_R}{M_R} \quad (2.6)$$

2.1.2) Funzioni di risposta dinamiche

Quando si considerano σ e ε con derivate temporali non nulle, si studia il loro comportamento dinamico e in quasi tutti gli apparati sperimentali sforzo e deformazione risultano essere delle funzioni armoniche del tempo. Supponiamo quindi di applicare uno sforzo armonico avente frequenza circolare ω , questo potrà essere scritto come la parte reale di un vettore rotante in campo complesso:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.7)$$

che risulterà in una deformazione :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \quad (2.8)$$

dove ϕ , l'angolo di perdita, è il ritardo mostrato da ε rispetto a σ . A partire da queste equazioni per σ ed ε la compliance sarà ora una funzione complessa data da:

$$J^*(\omega) = |J(\omega)| \exp[-i\phi(\omega)] = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \exp\left[-i \frac{\phi}{\sigma_0}\right] = J_1(\omega) - J_2(\omega) \quad (2.9)$$

avente come valori limite $J^*(0)=J_R$ e $J^*(\infty)=J_E$ e J_1 e J_2 soddisfano le seguenti relazioni:

$$\operatorname{tg}\phi = J_2 / J_1 \quad (2.10)$$

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad (2.11)$$

Se $\phi \ll 1$, come spesso si verifica, vale l'approssimazione $|J| \approx J_1$.

I risultati appena mostrati per la compliance possono essere ottenuti in modo analogo per il modulo, e così avremo:

$$M^*(\omega) = |M(\omega)| \exp[i\phi(\omega)] = M_1(\omega) - M_2(\omega) \quad (2.12)$$

con $M^*(0)=M_R$, $M^*(\infty)=M_E$ e

$$\operatorname{tg}\phi = J_2 / J_1 = M_1 / M_2 \quad (2.13)$$

$$|J| = (M_1 + M_2)^{-1} \quad (2.14)$$

$$|M| = M_1 \quad \text{se} \quad \phi \ll 1.$$

Di grande importanza è il significato fisico dell'angolo di perdita: ϕ infatti è una misura della perdita frazionaria di energia in un ciclo di vibrazione a causa dell'anelasticità del sistema ed è anche chiamato attrito interno (Q^{-1}). Definita W come l'energia elastica immagazzinata dal sistema avrò a $t=0$ che $W=1/2J\sigma_0^2$ e in un ciclo di vibrazione parte di quest'energia verrà dissipata e la perdita è data da

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (2.15)$$

mentre il rapporto tra energia dissipata e immagazzinata in un singolo ciclo è:

$$\frac{\Delta W}{2\pi W} = Q^{-1} = \operatorname{tg}\phi \quad (2.16)$$

Sono così definiti ϕ e Q^{-1} , e quest'ultimo è l'inverso del fattore di qualità.

2.1.3) Il modello del solido anelastico standard

Essendo il comportamento anelastico un fenomeno lineare dipendente dal tempo la più generale relazione che intercorre tra sforzo e deformazione sarà:

$$\left(a_0 + a_1 \frac{d}{dt} + a_2 \frac{d^2}{dt^2} + \dots \right) \sigma = \left(b_0 + b_1 \frac{d}{dt} + b_2 \frac{d^2}{dt^2} + \dots \right) \varepsilon \quad (2.17)$$

ovvero un'equazione differenziale lineare in ε , σ e le rispettive derivate temporali in cui i coefficienti a_i e b_i non dipendono esplicitamente dal tempo. Due casi dell'equazione (2.17) sono particolarmente importanti:

- 1°: a_0 e b_0 sono gli unici coefficienti non nulli e la (2.17) diventa l'equazione del solido elastico ideale (Legge di Hooke).
- 2°: solo a_0 e b_1 sono non nulli, perciò la (2.17) diventa $\sigma = \eta d\varepsilon/dt$ che è l'equazione di un dissipatore ideale avente η come costante di dissipazione.

Queste due equazioni particolari possono essere abbinate ad elementi meccanici rappresentativi, per esempio la molla di Hooke e il pistone in un fluido viscoso, così da poter poi costruire, tramite le loro diverse combinazioni, dei sistemi anelastici sempre più complessi; tali combinazioni possono avvenire sia in serie che in parallelo:

- in serie $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ e $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$
- in parallelo $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ e $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$

Il modello combinato più semplice è quello che rappresenta il solido anelastico standard (SAS) e può essere ottenuto in due modi equivalenti, come unità di Voight o di Maxwell.

A) Unità di Voight (Figura 2.1 a): modello a tre parametri con molla e pistone in parallelo rappresentato dall'equazione differenziale:

$$J_R \sigma + \tau_\sigma J_e \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon} \quad (2.18)$$

J_e è la compliance della molla e τ_σ il tempo di rilassamento a sforzo costante ed è stato introdotto come $\tau_\sigma = \eta \delta J$. La soluzione, che si ottiene in caso di sforzo costante è:

$$J(t) = J_e + \delta J [1 - \exp(-t/\tau_\sigma)] \quad (2.19)$$

Da questa è possibile ricavare le funzioni di risposta dinamiche $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ inserendo nella (2.19) le equazioni (2.7) e la (2.8) ottenendo un'equazione algebrica complessa che dà come soluzioni:

$$J_1(\omega) = J_e + \frac{\delta J}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad \text{e} \quad J_2(\omega) = \delta J \left[\frac{\omega \tau_\sigma}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \right] \quad (2.20) \text{ e } (2.21)$$

B) Unità di Maxwell (Figura 2.1 b): è un modello a tre parametri con molla e pistone in serie con funzione differenziale e funzione di rilassamento dello sforzo date da:

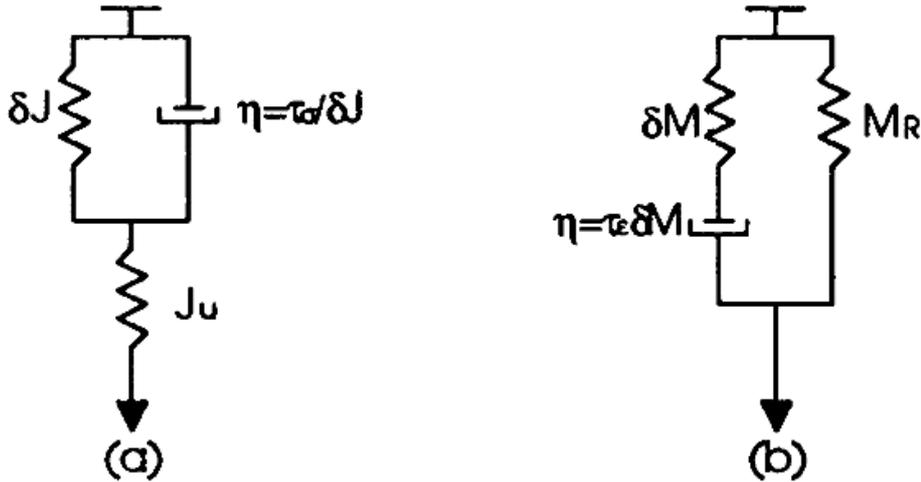
$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = M_R \varepsilon + M_e \tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} \quad (2.22)$$

$$(2.23)$$

$$M(t) = M_R + \delta M \exp(-t/\tau_\epsilon)$$

Con $\tau_\epsilon = \eta/\delta M =$ tempo di rilassamento a deformazione costante

Figura 2.1 : modello a tre parametri di un solido anelastico standard:
 a) il modello contiene una unità di Voigt, b) il modello contiene una unità di Maxwell.



Analogamente al caso precedente si ottengono le funzioni di risposta dinamiche:

$$M_1(\omega) = M_R + \frac{\delta M}{(1 + \omega^2 \tau_\epsilon^2)} \quad (2.24)$$

$$M_2(\omega) = \delta M \left[\frac{\omega \tau_\epsilon}{(1 + \omega^2 \tau_\epsilon^2)} \right] \quad (2.25)$$

Le equazioni di $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ sono anche dette equazioni anelastiche di Debye in analogia al caso del rilassamento dielettrico. Guardando l'andamento di J_1 e J_2 rispetto a $\log \omega \tau_\sigma$ (Figura 2.2) si nota che nel punto in cui il logaritmo si annulla J_1 è antisimmetrica e vale $J_1(\omega) = J_e + \delta J/2$ mentre J_2 , funzione a campana nota come picco di Debye, è centrata in tale punto.

Può sembrare che, se J_2 è un picco di Debye, allora Q^{-1} ($\text{tg} \phi = J_2 / J_1$) avrà un picco di Debye solo nel limite di piccola intensità di rilassamento con $J_1 = J_e$, sviluppando invece $\text{tg} \phi$ risulta essere un picco di Debye con il massimo spostato nella posizione $\omega \tau_\sigma = 1$ dove $\tau = (\tau_\sigma \tau_\epsilon)^{1/2} =$ tempo di rilassamento dinamico.

$$\text{tg} \phi = \frac{J_2}{J_1} = \frac{\Delta_A}{\sqrt{1 + \Delta_A}} \frac{\omega \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.26)$$

Dato che nella maggior parte dei casi $\Delta_A \ll 1$ sono quindi valide le approssimazioni: $\delta J \ll J_e$, $J_1 \approx J_e$ e $J_2 \ll J_e$ per cui $\phi \ll 1$ e $\text{tg } \phi \approx \phi$ e l'attrito interno assume la forma del picco:

$$\phi(\omega) = \Delta_A \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.27)$$

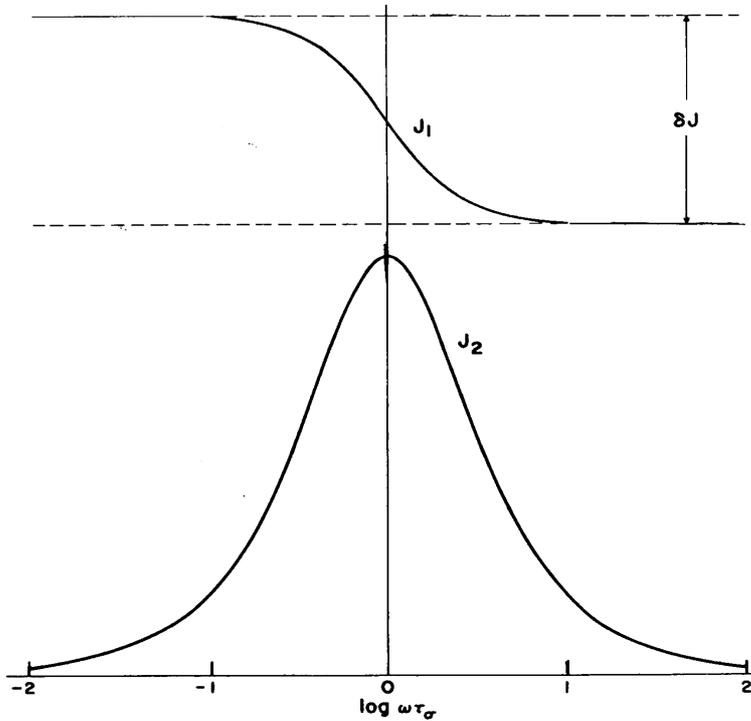


Figura 2.2 : $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ in funzione del $\log \omega \tau_\sigma$ per il solido anelastico standard.

2.1.4) Distribuzioni continue dei tempi di rilassamento anelastico

Finora si è analizzato il processo di rilassamento senza tenere conto della struttura e dei processi cinetici dei materiali, ma l'unicità del tempo di rilassamento, che deriva da questo approccio, corrisponde a un limite ideale a cui ci si può approssimare solo in pochi casi pratici; risulta spesso più utile considerare una distribuzione continua di tempi di rilassamento centrata attorno a un valore dipendente dalla temperatura, $\tau_m(T)$. Questa funzione di distribuzione dei tempi di rilassamento non è esprimibile in forma semplice ed indipendente dalla temperatura; un caso particolare si verifica quando il tempo di rilassamento entra nella funzione di distribuzione con il termine $T \ln(\tau/\tau_m)$ con $\tau_m = \tau_{0m} \exp(\beta Q_m)$ e $\beta = k_B T$, tale distribuzione è detta compatibile con la distribuzione dell'energia di attivazione e in essa ciascun tempo ha un peso statistico indipendente dalla temperatura. Ad esempio se si prende una distribuzione normalizzata dei tempi di rilassamento $X(\ln(\tau\alpha))$ in

cui l'argomento del logaritmo è dato dal tempo di rilassamento per una costante moltiplicativa con le dimensione dell'inverso del tempo, allora $X(\ln(\tau\alpha))d(\ln(\tau\alpha))$ rappresenterà l'intensità del rilassamento associata ai tempi di rilassamento nell'intervallo $d(\ln(\tau\alpha))$. Le funzioni di risposta dinamiche che si ottengono, si esprimono tramite integrali del tipo:

$$\frac{J_1(\omega/\alpha)}{J_e} = 1 + \Delta \int X(\ln(\tau\alpha)) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau\alpha)) \quad (2.28)$$

$$\frac{J_2(\omega/\alpha)}{J_e} = 1 + \Delta \int X(\ln(\tau\alpha)) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau\alpha)) \quad (2.29)$$

mentre l'attrito interno è rappresentato dalla formula

$$tg\phi = \int X(\ln(\tau\alpha)) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau\alpha)) \quad (2.30)$$

Spesso si utilizza la distribuzione logaritmica normalizzata dei tempi di rilassamento

$$X(\ln(\tau\alpha)) = \frac{\delta J}{\beta\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Z^2}{\beta^2}\right) \quad (2.31)$$

dove β è il parametro che definisce la larghezza della distribuzione, $Z = \ln(\tau/\tau_m)$ e

$$\delta J = \int X(\ln(\tau\alpha)) d(\ln(\tau\alpha))$$

In altri casi è opportuno considerare uno spettro discreto consistente in un set di valori $\tau^{(i)}$ con intensità $\delta J^{(i)}$, l'attrito interno è dato quindi dalla formula

$$tg\phi = \sum \delta J^{(i)} \left[\frac{\omega\tau^{(i)}}{(1 + \omega^2 \tau^{(i)2})} \right] \quad (2.32)$$

dove il δJ è dato da $\delta J = \sum \delta J^{(i)}$.

2.1.5) Il rilassamento anelastico in funzione della temperatura

Nel caso generale se un processo richiede il superamento di una barriera di potenziale per potersi attivare, si avrà una dipendenza del tempo di rilassamento dalla temperatura come dimostra la formula di Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(H / k_B T) \quad (2.33)$$

in cui τ_0 è un fattore che contiene le frequenze di vibrazione atomiche, k_B è la costante di Boltzman e H è l'energia di attivazione (entalpia). Analizzando il caso specifico di un sistema classico alla temperatura T e frequenza f_0 , indipendente dall'energia, in procinto di

subire una trasformazione se la sua energia è maggiore o uguale a H , il tempo medio che intercorre tra due salti consecutivi sarà

$$\tau = (1/f_0) \exp(H/k_B T) \quad (2.34)$$

Notiamo che riportando in un grafico J_1 e J_2 rispetto a $\log(\omega\tau)$ (Figura 2.2) l'intervallo in cui J_1 diminuisce è ridotto di un fattore 2 (scala logaritmica) rispetto all'intervallo di J_2 , occorre quindi variare $\omega\tau$ di almeno 2 o 3 ordini di grandezza per poter definire in maniera sufficiente posizione e larghezza del picco; variare la frequenza di vibrazione su un intervallo così ampio non è sempre possibile mentre variare la temperatura di qualche centinaio di gradi consente di variare il tempo di rilassamento in un intervallo sufficiente per percorrere interamente il picco di Debye (J_2) e il difetto del modulo associato (J_1). Se consideriamo che la dipendenza della temperatura sia data dalla (2.33), la temperatura in cui compare il picco è una funzione della frequenza angolare e la formula che esprime lo spostamento in temperatura del picco per due diverse frequenze angolari ω_1 e ω_2 è la seguente

$$\log\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) = \frac{H}{k_B} (T_{p1} - T_{p2})^{-1} \quad (2.35)$$

con T_p temperatura di picco (in cui è massima la dispersione di energia) che si trova ponendo $\omega\tau=1$ nella formula del picco di Debye mentre i pedici 1 e 2 si riferiscono al picco considerato.

E' bene tenere presente che in pratica possono insorgere delle complicazioni dovute al riscaldamento del campione in quanto diversi parametri, come ad esempio Δ_A , dipendono dalla temperatura; altre difficoltà che possono presentarsi a causa della variazione della temperatura sono dovute ad effetti non anelastici o problemi insiti nell'apparato sperimentale.

2.2) VRA 1604 [2] (Figura 2.3)

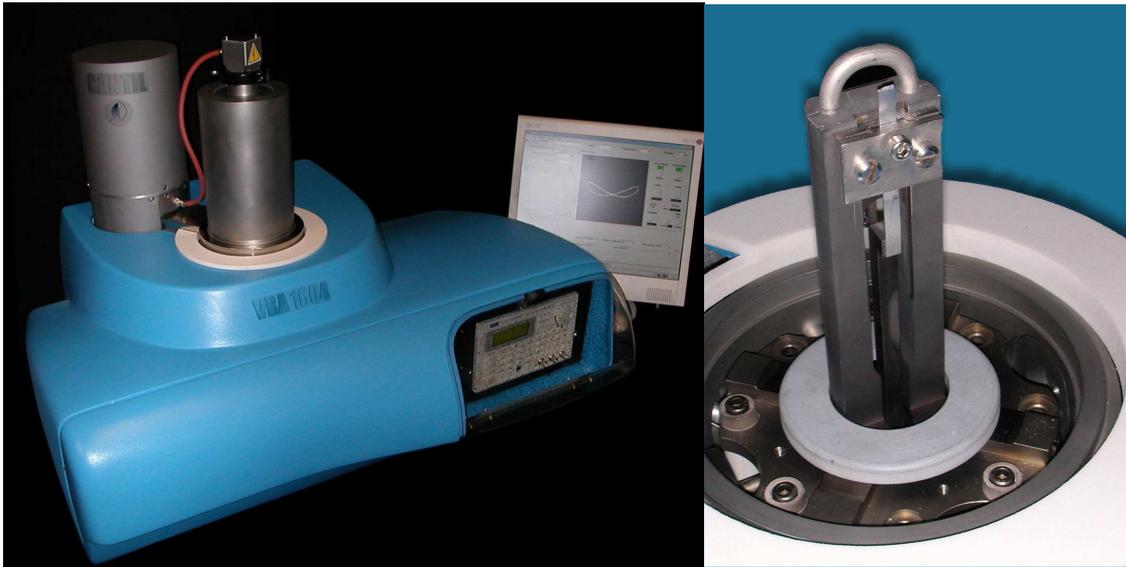


Figura 2.3 : CANTIL VRA 1604 (sinistra) e dettaglio del porta campione (destra)

2.2.1) Principi di funzionamento

Il CANTIL VRA 1604 (Figura 2.3) opera in regime dinamico risonante in cui la vibrazione del campione può essere descritta dal modello dell'oscillatore armonico smorzato in regime di piccole oscillazioni :

$$\ddot{u} + 2\pi f_0 q \dot{u} + (2\pi f_0)^2 u = F(t) \quad (2.36)$$

dove u descrive lo spostamento dalla posizione di equilibrio, f_0 è la frequenza di risonanza, q determina la precisione della risonanza e $F(t)$ è la tensione periodica applicata al campione. Quando $F(t)$ è portato a zero il campione è in regime di oscillazioni smorzate con frequenza $f_1 = f_0(1 - q^2/4)^{1/2}$ e quando il potenziale viene applicato di nuovo con frequenza f per poter ottenere un'ampiezza di oscillazione significativa questa frequenza dovrà soddisfare la condizione

$$|f - f_0| \leq q f_0 \quad (2.37)$$

Nel modello dell'oscillatore armonico smorzato l'attrito interno, che è definito come l'inverso del fattore di qualità Q del sistema oscillante, è legato alla frequenza di risonanza e al fattore di decadimento dalla relazione

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} [1 - \exp(-2\pi f_0 / f_1)] \quad (2.38)$$

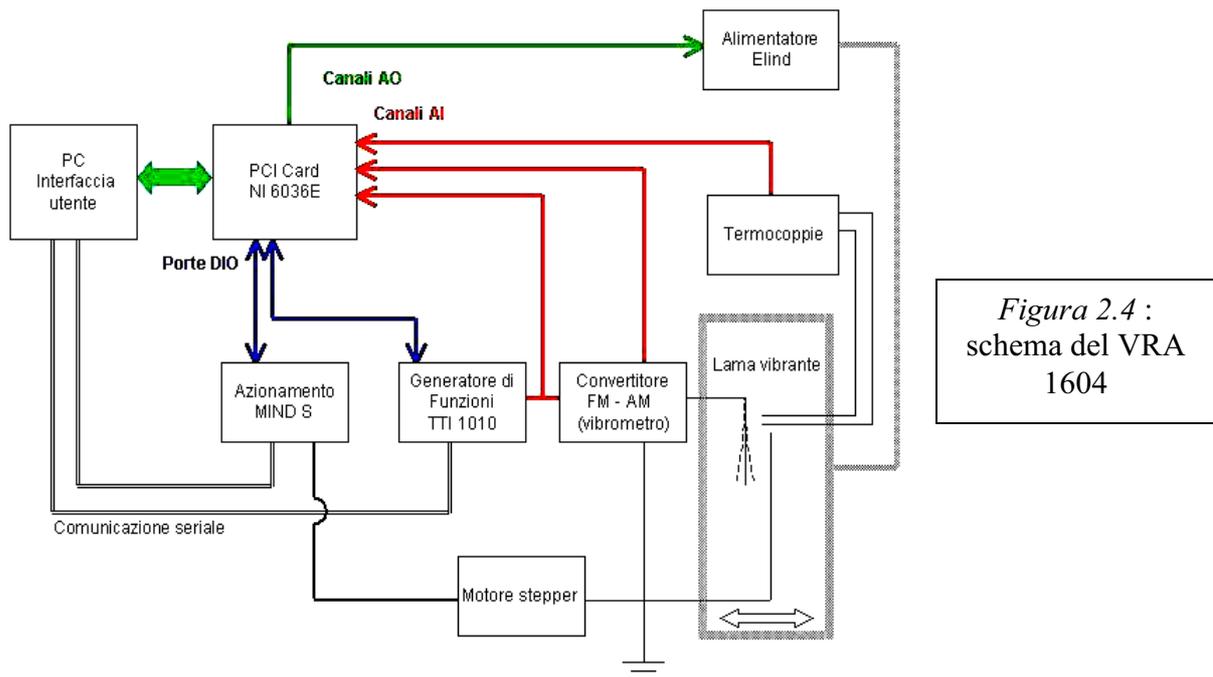


Figura 2.4 :
schema del VRA
1604

E se $q \ll 1$, come spesso accade nei materiali cristallini, allora $f_1 \approx f_0$ e $Q^{-1} \approx q$ e le vibrazioni smorzate sono descritte dalla (2.39) dove θ è l'angolo di fase:

$$u(t) = u_0 \cos(2\pi f_1 t + \theta) \exp(-\pi f_0 q t) \quad (2.39)$$

Nell'apparato a lama vibrante VRA, il campione (Figura 2.5 a) ha la forma di un parallelepipedo di lunghezza l , larghezza w e spessore d tali che $l \gg w \gg d$ (idealmente un ordine di grandezza tra una dimensione e l'altra). Tale configurazione assicura che non vengano eccitati con ampiezze apprezzabili altri modi di vibrazione a parte quello flessurale fondamentale e le sue armoniche. La frequenza di risonanza associata all' i -esimo modo di vibrazione è data da:

$$f_{0i} = \frac{\alpha_i^2}{2\pi^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2.40)$$

E è il modulo di Young, ρ è la densità e α_i è l' i -esima soluzione di $\cos(\alpha)\cosh(\alpha)+1=0$ (per la prima armonica $\alpha_1=1.8751$); f_0 , E e Q^{-1} sono ottenuti dall'analisi delle oscillazioni libere smorzate. Nell'apparato sperimentale le vibrazioni smorzate sono campionate in N punti ad intervalli regolari di tempo Δt e viene poi analizzato il segnale discreto s_k così ottenuto; questo può essere scritto come $s_k = e^{-bk} \cos(\omega k + \theta)$, $k=1, \dots, N$, A e θ costanti, $\omega = 2\pi f_1 \Delta t$ e $b = \pi f_0 q \Delta t$. Da questo segnale si ottiene, attraverso trasformate di Fourier, lo spettro discreto delle potenze di s_k :

$$s'_k = \frac{c}{\cosh b - \cos(\omega - 2\pi j / N)} \quad (2.41)$$

che mostra un picco a $j \approx \omega N / 2\pi$. Con un fit della (2.41) si ottengono i parametri ω e b e da questi parametri vengono calcolati la frequenza di risonanza f_0 e l'attrito interno Q^{-1} , mentre dall'equazione (2.40) si ricava il modulo di Young, se il campione ha una ben definita forma geometrica. La costante di decadimento b , che può anche essere ottenuta dal fit dello spettro s'_k , viene misurata in altro modo, viene infatti ottenuta dalla pendenza del logaritmo dell'involuppo s''_k delle oscillazioni libere, ottenuto mediante trasformate di Hilbert $H[s]$.

$$s''_k = \sqrt{s_k^2 + H[s]_k^2} \quad (2.42)$$

Dal fit lineare della funzione (2.42) si ottiene la costante di decadimento.

$$\log|s''_k| = bk + \log A \quad (2.43)$$

Per sintonizzare la frequenza della tensione applicata con quella del campione durante una misura, il VRA 1604 sfrutta il fatto che a piccole variazioni dei parametri ambientali corrispondono piccole variazioni del modulo di Young e dell'attrito interno, perciò per intervalli di tempo sufficientemente piccoli l'ultima frequenza acquisita può essere usata come frequenza della tensione applicata per eccitare il campione ad un'ampiezza significativa e seguire così l'andamento della frequenza di risonanza nel corso della misura. Tra due acquisizioni successive vi è ovviamente un intervallo di tempo minimo dovuto alle proprietà meccaniche del campione, cioè al tempo necessario alle vibrazioni per attenuarsi e poi ripristinarsi, e al tempo di calcolo necessario ad ottenere le varie quantità fisiche dai segnali acquisiti; tale intervallo dovrà essere sufficientemente breve in modo che due frequenze acquisite successivamente soddisfino la condizione (2.37).

2.2.2) Descrizione dell'apparato

Nel VRA 1604 l'eccitazione e la rilevazione delle vibrazioni forzate e smorzate sono basate sul metodo capacitivo con singolo elettrodo. Come si vede in figura 2.5 b l'estremità libera del campione si affaccia sulla faccia piana di un elettrodo, in questa configurazione il campione è collegato a terra e viene messo in vibrazione dall'interazione elettrostatica con l'elettrodo, che è rigido e bloccato, al quale è applicata una tensione sinusoidale con componente totale della corrente diretta nulla.

Il campione risulta così soggetto ad una forza che è proporzionale al quadrato della tensione applicata e quindi la sua frequenza di oscillazione risulterà doppia della frequenza di quest'ultimo. Il sistema elettrodo-campione è in sostanza un capacitore che modula un oscillatore ad alta frequenza e la modulazione di frequenza indotta dalle vibrazioni del campione è convertita da un apposito circuito in una modulazione di ampiezza proporzionale all'ampiezza di vibrazione del campione.

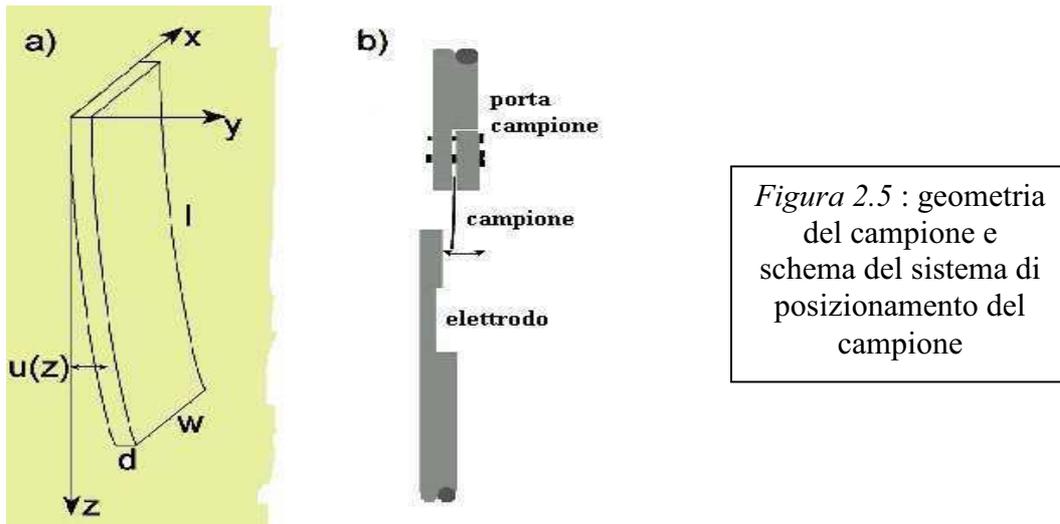


Figura 2.5 : geometria del campione e schema del sistema di posizionamento del campione

E' possibile determinare l'ampiezza di vibrazione del campione δh , (h : distanza tra elettrodo e campione), e il valore dello strain $\varepsilon = 3\delta h d/l^2$ (se $d \ll l$) misurando la capacità $C \propto h^{-1}$ del sistema elettrodo campione e la variazione di tale capacità $\Delta C \propto \delta h/h^2$. La capacità del sistema campione-elettrodo può essere idealizzata con quella di un capacitore a piani paralleli per ottenere la distanza h mentre ΔC è ottenuta dal segnale in uscita e dalle caratteristiche note dei componenti elettronici. Lo strain imposto al campione da questo apparato è in genere inferiore a 10^{-5} .

La tensione sinusoidale a cui è sottoposto l'elettrodo è prodotta da un generatore di funzioni digitale (TTi TG1010), il segnale uscente dal generatore viene amplificato da un trasformatore e poi applicato all'elettrodo tramite un filtro passa basso. Il segnale ottenuto dal campione in vibrazione è amplificato e filtrato da un vibrometro (EG&G7310) per l'eliminazione del rumore, controllato da una scheda di interfaccia, e l'ampiezza del filtro viene continuamente selezionata in modo tale da non perturbare il transiente del segnale di attenuazione; il fattore di qualità del filtro è cioè il massimo valore che soddisfa la condizione $Q_{\text{filtro}} Q_{\text{campione}}^{-1} < 10$.

Una scheda di acquisizione dati riceve i segnali del generatore e del campione attraverso due canali di ingresso che operano in modo differenziale per ridurre il contenuto di rumore, mentre una linea digitale della stessa scheda funge da trigger per sincronizzare lo spegnimento della tensione del generatore con l'inizio dell'acquisizione dello smorzamento delle vibrazioni. La condizione di risonanza viene visualizzata sul monitor di un PC in un grafico del segnale del campione rispetto alla tensione applicata, e alla risonanza si produce una figura di Lissajous del secondo ordine.

Le misure vengono eseguite in alto vuoto ($\approx 10^{-3}$ Pa) ottenuto con una pompa turbomolecolare e si possono realizzare misure in funzione della temperatura, e del campo magnetico. Un forno a resistenza permette riscaldamenti fino a 1000 K. La temperatura è misurata da una termocoppia (di tipo K) posizionata vicino al campione (Figura 2.4).

L'intero apparato è gestito da un programma sviluppato in LabVIEW che controlla il sistema e l'acquisizione dei dati, esso permette di controllare in modo remoto il generatore di funzioni, il vibrometro, l'alimentazione del forno e di un'eventuale bobina magnetica, permette inoltre all'operatore di impostare misure che combinano procedure diverse: rampe di riscaldamento, isoterme, rampe in campo magnetico e rampe in tensione applicata. Queste procedure possono inoltre essere configurate in modo tale da seguire diversi modi di vibrazione se il campione ha una o più armoniche individuabili nell'intervallo di frequenza disponibile, e se non è predeterminato dalla procedura scelta è possibile scegliere di effettuare misure in regime di sforzo o di deformazione costante. Prima di ogni serie di misure è richiesta una procedura di inizializzazione per testare la stabilità del valore di frequenza selezionato, la tensione e l'ampiezza del segnale, in seguito il software controlla l'intero processo di acquisizione ed esegue la misura con il metodo selezionato dall'operatore. All'inizio di ogni ciclo di acquisizione la frequenza del generatore è impostata uguale a metà dell'ultima frequenza acquisita e l'ampiezza del voltaggio impostata a seconda del metodo di vibrazione selezionato (ampiezza di vibrazione costante o tensione applicata costante), fatto ciò il sistema attende che la vibrazione del campione si stabilizzi. Dopo questo tempo di attesa il segnale di trigger spegne la tensione applicata e inizia l'acquisizione delle oscillazioni smorzate. Il segnale acquisito viene elaborato per ottenere il coefficiente b e l'ampiezza A dal fit lineare secondo l'equazione (2.43) e il valore f_0 da un fit non lineare dello spettro del segnale usando la funzione (2.42).

2.3) Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) 2980

2.3.1) Principi di funzionamento

Il DMA 2980 può essere usato per studiare le proprietà di un materiale mediante tre diversi tipi di esperimenti: misure oscillatorie (analisi meccanica dinamica), creep e rilassamento dello sforzo. In questa tesi il DMA 2980 è stato usato per misure dinamiche, in questa modalità al campione viene applicato uno sforzo (o deformazione) oscillatorio sinusoidale e viene misurato il corrispondente deformazione (o sforzo) indotto nel materiale.

Mentre in un solido elastico lo sforzo è proporzionale all'ampiezza della deformazione e le onde di σ e ε sono in fase, in un solido non ideale saranno sfasate di un angolo δ (angolo di fase), proprio l'angolo di fase misurato viene usato per dividere lo stress generato nel materiale (sforzo complesso, σ^*) nelle sue due componenti:

- σ' : sforzo elastico in fase con lo strain
- σ'' : sforzo anelastico in fase con la velocità di deformazione e quindi sfasato di 90° rispetto alla deformazione.

Da queste due quantità si possono ricavare il modulo elastico (storage modulus, E') e il modulo anelastico (loss modulus, E'')

$$E^* = \sigma^* / \varepsilon = E' + iE'' \quad (2.44)$$

$$E' = \sigma' / \varepsilon = E^* \cos \delta \quad (2.45)$$

$$E'' = \sigma'' / \varepsilon = E^* \sin \delta \quad (2.46)$$

Da queste formule risulta evidente come il rapporto tra E'' e E' sia la tangente dell'angolo di fase e proprio tale rapporto è una misura della capacità di smorzamento del materiale.

Il DMA misura la forza applicata al campione divisa per l'ampiezza di deformazione, tale grandezza è detta "sample stiffness" (K) e a differenza del modulo del materiale è dipendente dalla geometria del campione. Nelle prove dinamiche il DMA misura la forza applicata, l'ampiezza della deformazione e l'angolo di fase, che vengono poi usati per calcolare K' e K'' , dette rispettivamente storage stiffness e loss stiffness: $\tan \delta$ viene ottenuto come il rapporto tra K'' e K' . I valori dei moduli E' e E'' vengono ricavati moltiplicando le misure di stiffness per gli appropriati fattori geometrici dipendenti anche dal tipo di porta campione utilizzato.

2.3.2) Descrizione dell'apparato

Lo schema dell'apparato [3] è mostrato in figura 2.6. Il campione è posto in vibrazione subrisonante da un'asta di guida (drive shaft), mosso lungo l'asse verticale da un motore situato nella parte inferiore dello strumento. L'asta di guida è guidata da 8 cuscinetti d'aria, divisi in 2 gruppi da 4 e posizionati lungo l'asse, questi cuscinetti hanno anche la funzione di rendere quasi privo di attrito il moto dell'asse, infatti aria ottenuta da un compressore oppure un gas inerte (Argon nel caso specifico), viene compressa dal passaggio attraverso di essi formando così un sottile strato di gas tra i cuscinetti stessi e la superficie dell'asse di guida, riducendo al minimo l'attrito meccanico. Questo cuscinio d'aria inoltre previene il moto laterale dell'asse di guida grazie all'alta resistenza del sottile strato di gas alla compressione.

Il controllo elettronico del motore permette di aggiustarne rapidamente la corrente, consentendo misure con ampiezze piccole fino a 0.5 μm . Lo spostamento del campione lungo l'asse verticale viene determinato mediante un misuratore ottico che campiona il pattern di diffrazione della luce attraverso due reticoli, uno mobile ed uno stazionario, ciò consente di ottenere una risoluzione di 1 nm su tutto il range dello spostamento 25 mm. L'alta risoluzione dell'ampiezza di oscillazione implica che la precisione nella misura delle funzioni di risposta dinamiche e quasi statiche è del $\pm 1\%$.

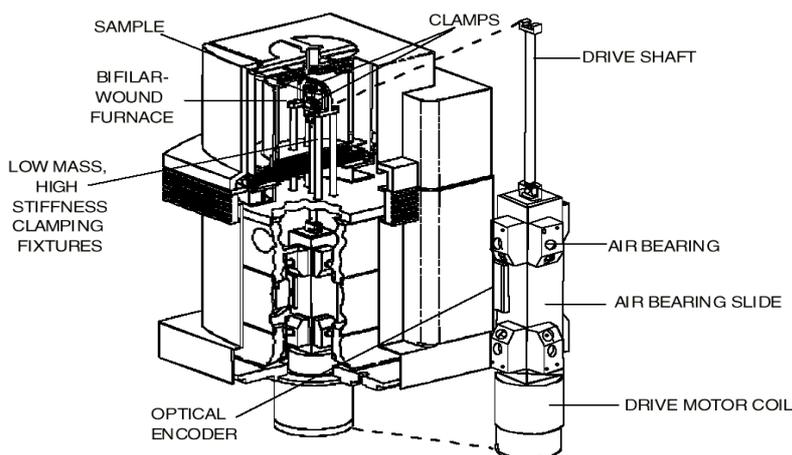


Figura 2.6 : schema del DMA 2980 prodotto dalla Thermal Analysis Instruments

Si possono eseguire misure tra i -180 e i 600°C grazie ad un forno che circonda il porta campione e dotata di un meccanismo di raffreddamento a gas. Nelle misure da me effettuate il campione, di forma rettangolare, è stato montato sul porta campione nel modo seguente, le due estremità sono bloccate da due morsetti (clamps) di cui uno è fisso mentre l'altro è collegato all'asse di guida che muovendosi verticalmente mette il campione in

vibrazione nel caso di esperimenti dinamici oppure lo sottopone ad una forza costante verso il basso nel caso di esperimenti di creep.

2.4) Misure di microdurezza

Le misure di durezza [4] quantificano la resistenza di un materiale alla deformazione plastica tramite l'applicazione di un carico che produce sulla superficie del campione testato un'indentazione (o impronta), e possono essere divise fondamentalmente in 2 classi, le misure di microindentazione e le misure di macroindentazione. E' importante avere sempre presente il fatto che la durezza non può essere considerata una proprietà intrinseca del materiale ma rappresenta una quantità "arbitraria", utile per la comparazione del comportamento di materiali diversi sottoposti a deformazione plastica, è un valore empirico che deve essere valutato insieme ai metodi sperimentali e alla scala di durezza utilizzati. Diverse tecniche di misura, differenti per le modalità di applicazione del carico e per il tipo di indentatore, danno origine a diverse scale di durezza. Ci sono vari tipi di test di macroindentazione come quelli di Brinell, di Meyer, di Rockwell di Barcol, e di Vickers solo per citarne alcuni, ed in genere non esiste una relazione semplice tra i valori provenienti da test diversi (questo a favorito l'uso di tabelle di conversione, specie per la comparazione degli acciai), alcuni materiali mostrano persino comportamenti qualitativamente diversi se sottoposti a diversi tipi di misura. Le scale di durezza di Vickers e di Brinell sono particolari in quanto risultano ben correlate tra loro per un ampio spettro di valori, anche se a carichi più elevati il metodo di Brinell produce valori sovrastimati. Da questi test di macroindentazione derivano poi quelli di microindentazione (o microdurezza), che si differenziano dai primi per l'entità del carico applicato. Il termine microdurezza è utilizzato in letteratura per indicare test eseguiti con carichi particolarmente leggeri, convenzionalmente stabiliti tra 1 e 1000g: ad un carico ridotto corrisponde una indentazione dalle dimensioni ridotte, pertanto questi test si prestano ad osservare cambiamenti di durezza su scala microscopica, e rendono possibile effettuare misure non distruttive delle proprietà meccaniche su campioni anche molto piccoli. Sfortunatamente è più difficile applicare dei criteri standardizzati alle misure di microdurezza, i valori ottenuti sono lievemente maggiori rispetto a quelli dei test con carichi più elevati, inoltre possono comparire variazioni dipendenti dal carico usato o dall'effetto di incrudimento del materiale, è pertanto opportuno considerare attentamente le caratteristiche del materiale in

esame come ad esempio le dimensioni dei grani, e confrontarsi con i risultati noti in letteratura su materiali dalle caratteristiche analoghe. Nondimeno due test sono particolarmente sfruttati per misure di microdurezza, il test di Vickers e quello di Knoop, particolarmente indicato per la misurazione di piccole aree. Ciò che differenzia i due test è solamente la forma dell'indentatore costituito da una piramide a base quadrata per Vickers (Figura 2.7) e da una piramide allungata (con diagonali di dimensioni diverse) per Knoop. Tra i due il test di Vickers ha il vantaggio di utilizzare la medesima piramide sia nei test di macro che di microdurezza e consente di misurare e confrontare i materiali in un'ampio spettro di valori, mentre quello di Knoop, che a parità di durezza genera un'indentazione meno profonda, è favorito nella misure di materiali fragili o di componenti particolarmente sottili. Vista la sua maggiore diffusione con conseguente maggiore disponibilità di dati con cui confrontarsi, e la possibilità di operare su un ampio spettro di valori (come quelli che ci si possono attendere da compositi dalla diversa composizione), il test di Vickers è stato utilizzato per le misure riportate in questa tesi.

2.4.1) Test di durezza di Vickers:

Il test di durezza di Vickers è stato sviluppato nel 1924 da Smith e Sandland al Vickers Ltd come alternativa alla tecnica di Brinell per misurare la durezza dei materiali. Questo test è di utilizzo più immediato rispetto agli altri test di durezza perché richiede calcoli indipendenti dalle dimensioni dell'indentatore, può essere usato con tutti i metalli ed ha uno degli spettri di misura più ampio tra i test analoghi: il principio su cui si basa, comune a tutte le altre misure di durezza, è osservare la capacità del materiale indagato di resistere alla deformazione plastica generata da una "fonte" nota.

L'unità di misura di durezza data al test è nota come Vickers Pyramid Number (HV), questo numero può essere convertito in unità SI (Pa), ma non deve assolutamente essere confuso con la pressione, avente anch'essa la stessa unità di misura: il numero di durezza infatti è determinato dal carico diviso per la superficie dell'indentazione, non per l'area normale alla forza applicata. Le caratteristiche richieste all'indentatore sono di produrre impronte geometriche simili indipendentemente dalle dimensioni dello stesso, e che tali impronte forniscano dei punti di misura ben definiti. Un diamante a forma di piramide a base quadrata soddisfa entrambe queste condizioni (Figura 2.7).

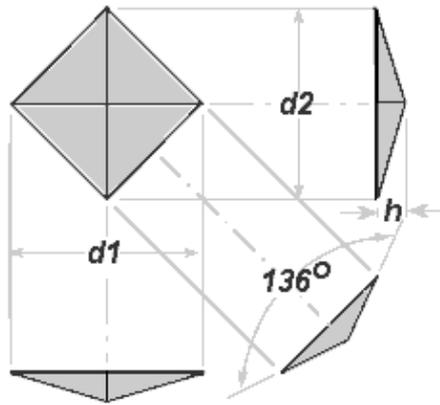


Figura 2.7 : indentazione di una piramide di Vickers. $d1$ e $d2$ sono le diagonali della piramide, h è la profondità dell'indentazione e 136° è l'angolo convenzionalmente utilizzato.

La durezza estremamente elevata del diamante consente di considerare nulla la deformazione dell'indentatore in modo che l'azione del carico si trasferisca interamente sul campione, mentre l'inclinazione delle facce della piramide (136°) è derivata dal metodo di Brinell. E' stato stabilito infatti [5] che la dimensione ideale (legata alla profondità dell'indentazione) di un'impronta di Brinell, metodo che usa un indentatore a forma di sfera, è $3d/8$ (d =diametro) e le due tangenti all'impronta circolare agli estremi di una corda lunga $3d/8$ (d =diametro) si intersecano proprio a 136° , così questo è stato preso come angolo dell'indentatore piramidale, garantendo così una buona compatibilità con i test di Brinell. L'angolo è stato poi variato e sperimentalmente si è verificato che i valori di durezza ottenuti per un pezzo di materiale omogeneo rimangono costanti indipendentemente dal carico.

La misura si esegue applicando diversi carichi ad un campione dalla superficie piatta, con l'entità del carico che dipende dalla durezza del materiale da misurare e dalle caratteristiche dello strumento, in particolare la risoluzione. L'applicazione del carico deve avvenire per un tempo sufficiente a completare la deformazione del materiale e per le misure di microdurezza ordinarie è compreso tra i 10 e i 20 secondi. Il valore di HV è dato dal rapporto F/A dove F è la forza applicata (il carico) e A è la superficie della risultante indentazione. A è data dalla formula

$$A = \frac{d^2}{2\text{sen}(136^\circ/2)} \tag{2.47}$$

che nella pratica viene normalmente approssimata con

$$A = \frac{d^2}{1,854}$$

dove d è la lunghezza media della diagonale lasciata dall'indentazione. Quindi per concludere

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1,854F}{d^2} \quad (2.48)$$

Le unità di misura spesso associate ad HV sono il kilogrammo-forza su mm^2 , anche se la durezza di Vickers dovrebbe essere espressa solo come un numero. Per ricondurre i valori di durezza al SI una convenzione sempre più utilizzata è convertire i kgf in Newton e esprimere l'area in m^2 , fornendo così il risultato in Pa tramite:

$$1HV = 9.807 \text{MPa} = 0,009807 \text{GPa}$$

In questa tesi mi atterrò a tale convenzione riportando i valori delle misure di durezza in unità SI.

Visto lo stretto legame della durezza con le condizioni sperimentali, quando si esegue un test di indentazione occorre prestare attenzione a diversi particolari che possono influenzarne il valore. Nell'effettuare più misure su uno stesso campione la distanza minima tra 2 indentazioni vicine deve essere almeno 2.5 volte la diagonale dell'impronta più estesa, questo per evitare che l'incrudimento della zona di materiale a seguito della prima misura, influenzi la seconda, inoltre le dimensioni del campione devono essere tali per cui l'indentazione si trovi sufficientemente distante dai bordi ed il suo spessore deve essere di almeno 1.5 volte la diagonale dell'impronta più estesa (o almeno 10 volte la profondità di penetrazione, che per una piramide di Vickers è circa 1/7 della diagonale) in modo da evitare che le dimensioni finite del campione e effetti di "bordo" influenzi la misura.

Anche la pulitura della superficie da indentare è importante. La misura delle dimensioni dell'indentazione è normalmente effettuata tramite l'osservazione al microscopio, perciò irregolarità della superficie, o peggio una sua inclinazione, possono influire sulla risoluzione dello strumento: occorre quindi un livello minimo di finitura per misurare accuratamente le indentazioni più piccole e questo è di solito indicato nelle specifiche del singolo strumento. Un altro effetto da considerare è il cosiddetto effetto "springback" (simile a quello citato per la compattazione delle polveri) detto anche "shallowing" e dovuto al rilascio degli stress elastici durante la fase di rimozione del carico; all'inizio di questa fase l'impronta nel materiale, a meno che questi non sia perfettamente plastico, rinviene parzialmente, andando così a diminuire la profondità di penetrazione h dell'impronta. Questo effetto di rinvenimento elastico è anche sfruttato per legare la durezza al modulo elastico del materiale (E), tramite la formula

$$E = \frac{1-n^2}{2} \sqrt{\frac{\pi}{S}} \frac{\Delta P}{\Delta \delta} \quad (2.49)$$

con n esponente di incrudimento del materiale, S è la proiezione dell'area di contatto della punta dell'indentatore, δ è appunto il rinvenimento (variazione) della profondità di penetrazione e $\Delta P/\Delta \delta$ è la pendenza della retta carico/rinvenimento: questo effetto è significativo per la misura della durezza soprattutto in materiali rigidi e per indentazioni poco profonde.

Trattandosi di una misura che riguarda la deformazione (ε) del materiale la durezza di Vickers è anche legata al carico di snervamento del materiale (1.1), e in genere si ha che:

$$HV = c\sigma_y \approx 3\sigma_y \quad (2.50)$$

dove c è una costante dipendente da fattori geometrici che varia tra 2 e 4. Tabor. [4] riporta per i metalli un valore di $c \sim 2.9$ mentre studi più recenti [6] riportano valori compresi tra 2.4 e 2.7. Ricordando dalla (1.1) che $\sigma_y = K\varepsilon^n$, ne consegue che la durezza di Vickers di un materiale aumenta con la tensione di snervamento e con K , mentre diminuisce all'aumentare dell'esponente di incrudimento n [6]. Ciò conferma la dipendenza di HV non solo dalle caratteristiche intrinseche del materiale ma, in particolare per materiali lavorati a freddo, anche dal percorso di lavorazione, infatti la curva sforzo-deformazione di un materiale dipende dalle modalità/velocità di applicazione della deformazione stessa.

Nel caso di materiali compositi i componenti avranno diverso esponente di incrudimento e in genere una struttura più complessa di un materiale continuo uniforme e omogeneo, unita alla presenza di porosità residua, per cui le relazioni non risulteranno più così semplici. Per ottenere una misura significativa delle durezza effettiva del composito, che tenga realmente conto della sua composizione, occorre che l'indentazione coinvolga un numero abbastanza grande di particelle di entrambi i componenti o, in materiali con basso numero di particelle di rinforzo, di particelle della matrice. A volte le misure di micro durezza, con indentazioni particolarmente ridotte, sono utilizzate anche per determinare la durezza dei singoli componenti di un composito, limitando l'impronta ad una singola particella: anche se questa spesso non rispetta i limiti dettati dall'insorgere di effetti di "bordo", tuttavia può essere utile per ottenere un'indicazione sulla situazione delle singole fasi, come ad esempio la loro diversa deformazione.

2.4.2) Shimadzu microhardness tester



Figura 2.8 :
Shimadzu
microhardness tester

Lo Shimadzu microhardness tester (Figura 2.8) è uno strumento per il test di durezza di Vickers pensato per la misura di fili, piastre sottili, superfici indurite ed in particolare strutture metalliche. Il carico applicato alla piramide di diamante può andare da 15 a 1000 g, ed il tempo di applicazione del carico può essere regolato tra i 5 e i 45 s. Il carico è applicato con un sistema automatico comandato elettricamente e una velocità di caricamento di 0.017 mm/s, l'indentatore è una piramide di Vickers standard (136° di inclinazione delle pareti della piramide). Lo strumento è dotato di un microscopio ottico con 2 diversi obbiettivi che consentono ingrandimenti di 100 e 400 volte, montati assieme all'indentatore in un blocco ruotabile che consente di spostare uno qualsiasi dei 3 elementi sul campione in esame senza toccarlo. L'obiettivo a maggiore ingrandimento è dotato di una scala micrometrica che consente di misurare le diagonali delle impronte fino a 200 μm con una precisione di $\pm 0.5 \mu\text{m}$. Il calcolo del valore di HV avviene tramite la (2.48). Per effettuare una misura il campione, fissato perfettamente in piano e in modo tale da evitare spostamenti durante il test, viene posto sotto l'obiettivo da 100 ingrandimenti e osservato per verificare che la superficie sia piana e sufficientemente pulita; la messa a fuoco garantisce anche che il campione sia alla giusta distanza dalla punta di diamante (così che il campione non si graffi e non si rovini lo strumento). A questo punto sul campione viene spostata la piramide di Vickers, si monta il carico (F) desiderato e, selezionato il tempo di

caricamento, si procede all'indentazione. Quando il carico è rimosso dalla superficie si passa ad utilizzare l'obbiettivo a maggiore ingrandimento e grazie alle apposite regolazioni del microscopio la scala micrometrica viene allineata prima con una e poi con l'altra diagonale dell'indentazione che vengono così misurate, la media dei due valori trovati è il valore di d che inserito nella (2.48) assieme al carico F consente di trovare il valore cercato.

2.5) Sistema di riscaldamento ad induzione magnetica E.G.O.

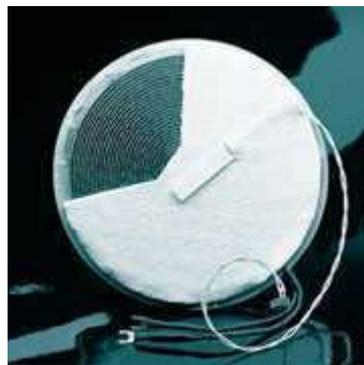


Figura 2.9 : spira di induzione del sistema E.G.O. vista dal basso.

Il sistema di riscaldamento ad induzione utilizzato per testare i campioni è un apparato di tipo commerciale ed è quindi fornito di meccanismi di sicurezza e controllo, assenti negli strumenti normalmente impiegati in ambito scientifico, ed i cui requisiti devono essere soddisfatti da qualunque materiale si voglia utilizzare per il riscaldamento con piastre ad induzione magnetica. Il sistema ad induzione prodotto dalla E.G.O. segue lo schema costitutivo indicato nel paragrafo 1.3.6, è costituito da una bobina di filo conduttore (nel caso specifico Cu) del diametro di 14,5 cm coperta da uno strato di materiale di vetro ceramico termicamente isolante, collegata ad un pannello di controllo per la regolazione in step discreti (da 1 a 9) della potenza erogata e un convertitore di frequenza che trasforma la normale corrente elettrica (220 V, 50 Hz) in una corrente alternata ad alta frequenza (20-80 kHz). La conversione della corrente avviene tramite un raddrizzatore converte la corrente alternata a 50 Hz in corrente diretta che poi passa attraverso un invertitore che la trasforma nella corrente alternata a 20-80 kHz che attraversa la bobina di induzione: questa genera il campo magnetico alternato che riscalda il carico. Lo strato di materiale ceramico, magneticamente inerte, che ricopre la parte superiore della spira fa sì che il calore generato nel campione non comporti anche un riscaldamento, e quindi una perdita di efficienza, del sistema di induzione.

Il meccanismo di controllo del sistema E.G.O. appartiene alla tipologia più diffusa per questi sistemi e serve a “riconoscere” il materiale posto sulla piastra come adatto (cioè abbastanza efficiente) all’uso con sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica: è costituito da un circuito che rileva le correnti parassite indotte nel campione (sempre per mezzo del fenomeno dell’induzione) e si accerta che il campione generi tali correnti con intensità adeguata e che sia delle dimensioni adatte alla piastra utilizzata, infatti quest’ultima non entra in funzione se non rileva come coperta dal carico una superficie minima, che nel caso specifico del sistema da me usato è un cerchio del diametro di 8 cm. La regolazione della potenza erogata avviene agendo non sull’intensità della corrente alternata, ma sulle modalità con cui quest’ultima viene fornita alla spira di induzione: la corrente viene fatta fluire nella spira per brevi intervalli di tempo che diventano sempre più lunghi mano a mano che si aumenta la regolazione della potenza, fino ad ottenere una erogazione continua per la regolazione 9: questo metodo di regolazione è altamente diffuso in molteplici applicazioni.

2.6) Apparato per la preparazione dei campioni

L’apparato utilizzato per la produzione di campioni a partire dalle polveri elementari, è costituito da un mulino 800 mixer/mill Spex CertiPrep, 2 stampi per i 2 diversi tipi di campioni, e una pressa idraulica. Il mulino e le apposite giare in cui caricare le polveri servono ad “agitare” meccanicamente le polveri rendendo la miscela omogenea e garantendo che le particelle separate le une dalle altre.

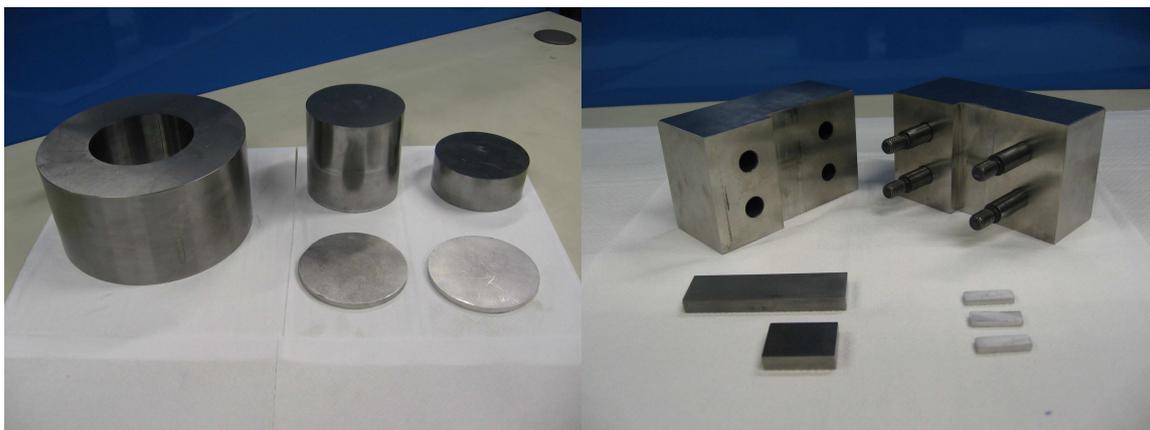


Figura 2.10 : stampi per la compattazione delle polveri, stampo cilindrico e dischi pressati (sinistra) e stampo per le barre rettangolari e campioni compattati (destra)

Le mie osservazioni al microscopio ottico effettuate su miscele di polveri agitate dai 2 ai 10 minuti hanno mostrato come per tempi inferiori ai 4 minuti vi siano ancora piccoli aggregati di grani e le polveri non risultino perfettamente miscelate, per tempi superiori ai 6 minuti invece risultano perfettamente omogeneizzate e separate.

I due tipi di campioni da me prodotti, barrette rettangolari e dischi, hanno richiesto l'utilizzo di due stampi diversi (Figura 2.10). Entrambi sono costituiti da un corpo principale e da un pistone inferiore e superiore, che consentono una rapida rimozione del pezzo dopo la pressatura ed evitano la formazione di tensioni trasversali durante il procedimento di estrazione. Lo stampo per la produzione dei dischi ha pistoni del diametro di 10 cm ed è stato realizzato dalla ditta ISTA in acciaio temprato e rettificato, le sue dimensioni sono state scelte considerando le dimensioni minime richieste dal sistema di riscaldamento ad induzione (8 cm). Quello per la produzione delle barre ha pistoni ad area rettangolare di lunghezza 2 cm e larghezza 0.63 cm ed è realizzato in una lega ad elevata durezza.

La pressa idraulica utilizzata è stata anch'essa realizzata dalla ditta ISTA, e il liquido (nel caso specifico olio) può essere portato ad un pressione regolabile tra 0 a 400 Bar. (0-40 MPa). Questa pressione agisce su un pistone di acciaio del diametro di 26 cm. Per pressate con lo stampo cilindrico sul pistone viene montata una testa in acciaio mentre per pressare le barre, a causa delle elevate pressioni di contatto tra pistone rettangolare e stampo, viene montato un concentratore di materiale di elevata durezza a forma di tronco di cono in grado di sopportare carichi elevati senza mostrare alcuna indentazione (la massima pressione testata è 1.4 GPa, superiore a quelle effettivamente usate per la fabbricazione dei campioni). Con questo apparato è stato possibile produrre barrette rettangolari con diverse densità relative sino alla completa compattazione ($0.75 < \rho < 1$), mentre per lo stampo cilindrico si sono prodotti campioni parzialmente compattati $\rho = 0.75 \pm 1$.

Bibliografia

- [1] A.S. Nowick, B. S. Berry, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids" (Academic, New York, 1972)
- [2] E. Bonetti, G. Campari, L. Pasquini, and L. Savini, "Automated resonant mechanical analyzer", Rev. Sci. Instrum. 72 (2001), p. 2148.

- [3] L. Pasquini, Handbook of Advanced Electronic and Devices, Volume 6: Nanostructured Materials, (Academic Press 2001), p. 38.
- [4] D. Tabor, "The Hardness of Metals" (1951) Clarendon Press, Oxford
- [5] R.L. Smith & G.E. Sandland, "An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Vol. I, 1922, p 623–641.
- [6] A. Hirano, M. Sakane, N. Hamada, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 56, No. 5 May 2007, 445-452

CAPITOLO 3: *Miscele di alluminio con fase ferromagnetica, teoria, produzione dei campioni e risultati sperimentali*

Introduzione:

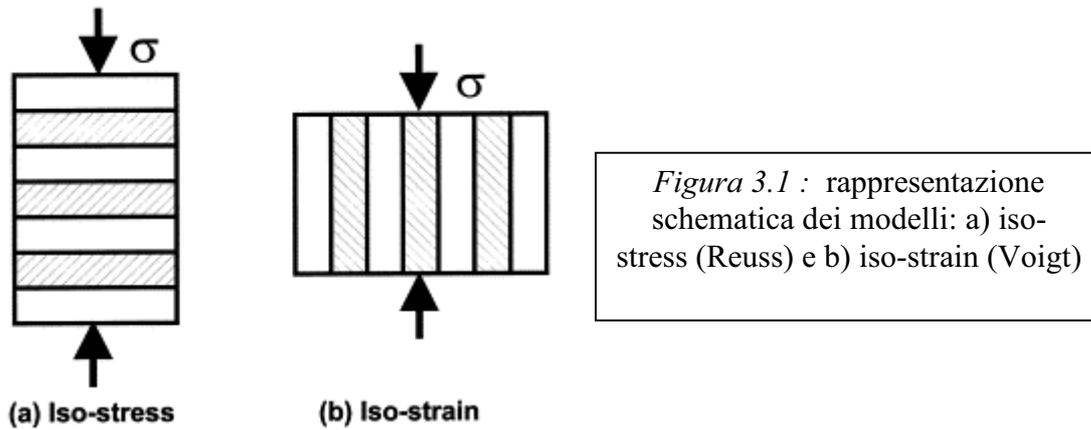
In questo capitolo presenterò la regola delle miscele e la teoria della percolazione, strumenti teorici diffusamente usati per l'analisi di materiali compositi, e mostrerò diverse caratteristiche note in letteratura sulle miscele di polveri di Al e Fe, con particolare riferimento alle proprietà ed alle applicazioni discusse in questa tesi, conoscenze che ho poi utilizzato nell'interpretazione dei risultati ottenuti. Descriverò il procedimento da me studiato e utilizzato per la preparazioni di tutti i campioni analizzati, a partire dalla scelta delle polveri fino alle modalità di compattazione e trattamento termico. Esporrò le modalità con cui sono stati eseguiti le diverse prove sperimentali e infine presenterò e discuterò nell'ordine i risultati delle prove dei durezza, di spettroscopia meccanica e di riscaldamento ad induzione magnetica.

3.1) Proprietà delle miscele di Al e Fe

3.1.1) La regola delle miscele (Rule of mixtures=ROM)

Molti tentativi sono stati fatti per correlare le proprietà meccaniche di un composito con quelle dei suoi costituenti (metodi variazionali, teorie di campo medio, FEM) e tra le diverse soluzioni il metodo più semplice ed intuitivo è quello della legge delle miscele (ROM). L'idea di base è che le proprietà di un composito sono funzione semplice delle proprietà dei singoli componenti e della frazione di volume che essi occupano nel materiale, tale semplificazione si ottiene considerando due diversi modelli, quello di Voigt e quello di Reuss che rappresentano due condizioni ideali e diverse del composito, riportate schematicamente in figura 3.1 : tali modelli sono stati estensivamente usati per stimare proprietà meccaniche dei compositi come modulo elastico, durezza, ed anche per le curve sforzo deformazione [1].

Il modello di Reuss si basa sull'ipotesi che tutte le parti/componenti del composito siano sottoposte dal medesimo sforzo (iso-stress), mentre il modello di Voigt su quella che il materiale sia in uno stato di deformazione omogenea (iso-strain).



Quale che sia la proprietà P da stimare (modulo E , durezza H , sforzo σ) le equazioni per determinarne il valore effettivo secondo i modelli di Voigt (P_{Voigt}) e Reuss (P_{Reuss}) hanno la stessa forma e sono

$$P_{Voigt} = f_1 P_1 + f_2 P_2 \quad (3.1)$$

$$P_{Reuss} = \left(\frac{f_1}{P_1} + \frac{f_2}{P_2} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

in cui f_1 e f_2 sono le frazione di volume dei due componenti del composito, e P_1 e P_2 i valori delle rispettive proprietà. I modelli di Voigt e di Reuss rappresentano una stima del limite superiore ed inferiore del valore di P del composito, in particolare P_{Voigt} è sempre maggiore di P_{Reuss} e la (3.1) e (3.2) delimitano l'intervallo in cui deve trovarsi il valore effettivo. Và ricordato che in esperimenti reali è praticamente impossibile preparare campioni che in ogni loro parte corrispondano all'idealizzazione richiesta da uno dei due modelli, ad esempio nel caso di una matrice contenente una fase rinforzante sotto forma di particelle, all'aumentare della loro frazione di volume, diminuirà la distanza media tra le particelle stesse e quindi lo stato di deformazione interna del campione non potrà essere uniforme per tutte le composizioni. Nonostante queste problematiche la ROM costituisce un metodo pratico per ottenere informazioni su un materiale composito a partire dai suoi componenti.

La ROM (ed in particolare il modello di Voigt) può anche essere applicata a proprietà elettriche come la conducibilità [2], ma in questo caso il suo utilizzo è limitato al caso in cui entrambi i componenti hanno conducibilità elettriche comparabili, in generale entrambi conduttori o entrambi isolanti: se la conducibilità dei componenti è molto diversa allora la dipendenza della conducibilità effettiva del composito dalle frazione di volume diviene non lineare [3] e notevolmente più complessa.

3.1.2) Teoria della percolazione

Quella della percolazione è una teoria generale della connettività e del trasporto in sistemi geometricamente complessi ed è stata sviluppata per affrontare matematicamente il problema di mezzi disordinati in cui il disordine è definito da una variazione casuale del grado di connettività. Esistono diverse varianti della teoria della percolazione, ma tutte condividono gli stessi aspetti fondamentali, perciò mi limiterò ad illustrarne brevemente la versione più semplice, in quanto il punto di interesse per questa tesi è comprenderne i punti chiave e legarli al comportamento dei compositi da me preparati. Per capire il meccanismo alla base di questa teoria si consideri una griglia, in cui ogni posizione ha probabilità p di essere occupata, se p è piccolo risulteranno occupate poche posizioni isolate tra loro o al massimo coppie di posizioni adiacenti (quando si hanno più posizioni adiacenti occupate si parla di cluster/aggregato). Mano a mano che la probabilità di occupazione p aumenta aumenterà anche il numero di cluster isolati, alcuni aggregati aumenteranno di estensione, e altri ancora finiranno per unirsi tra loro, complessivamente le loro dimensioni medie aumenteranno fino al punto in cui per un particolare valore di p (p_c) uno di essi diventa dominante sugli altri e risulta infinitamente grande (a questo punto non si è ancora fissato nessun limite per le dimensioni della griglia). Al crescere di $p > p_c$ gli altri cluster vengono progressivamente assorbiti da quello dominante fino a che per $p=1$ tutte le posizioni risultano occupate. Da notare che il cluster dominante o “esteso” diventa improvvisamente tale per il particolare valore della probabilità di occupazione p_c , e che tale aggregato si estende per tutta la griglia. Il valore p_c è detto soglia di percolazione ed è la caratteristica fondamentale della teoria della percolazione, il suo valore esatto è strettamente dipendente dal tipo di griglia usato e dal numero di dimensioni della stessa. Cambiamenti repentini come questo compaiono anche in altri rami della fisica, come ad esempio il cambio della magnetizzazione al raggiungimento della temperatura di Curie, e sono generalmente noti come transizioni di fase o fenomeni critici, e tale è anche il superamento della soglia di percolazione.

Non tutte le posizioni occupate per $p_c < p < 1$ si trovano all'interno del cluster dominante, possiamo quindi considerare la probabilità $P(p)$ che una posizione occupata cada al suo interno, al di sotto della soglia di percolazione questa sarà 0 perché non si è ancora formato alcun aggregato dominante, mentre al di sopra di tale soglia ($p > p_c$) può essere semplicemente descritta come

$$P(p) \approx (p - p_c)^\beta \quad (3.3)$$

La (3.3) è nota come legge di potenza o “scaling law”, mentre β è l’esponente critico. Questa legge è completamente indipendente dal tipo di griglia/reticolo in esame o dal “tipo” di percolazione, dipende solo dal numero di dimensioni dello spazio in esame (in genere bi-dimensionale o tri-dimensionale): questa proprietà è detta universalità ed è un importante aspetto della teoria della percolazione e dei fenomeni critici in generale in quanto implica che il comportamento su larga scala di questi sistemi può essere descritto da relazioni matematiche relativamente semplici completamente indipendenti dalla costruzione su piccola scala e questo consente di studiare e comprendere il comportamento di una vasta gamma di sistemi anche con un numero limitato di informazioni sui loro “dettagli”. Il fattore chiave che non è universale è la soglia di percolazione, mentre la forma della (3.3) e gli esponenti critici lo sono ($\beta=5/36$ e 0.41 in 2 e 3 dimensioni rispettivamente), anche se solo nel caso bidimensionale è possibile ottenere un valore esatto di β , mentre in 3 dimensioni si deve ricorrere a stime numeriche. Vi sono diversi esponenti critici che descrivono varie proprietà del sistema di percolazione oltre o vicino al valore di soglia, e per una più completa trattazione dei singoli casi occorre rivolgersi alla letteratura [6,8].

Un altro fattore da esaminare sono le dimensioni dei cluster, e dare una definizione operativa di tale dimensione, per farlo si definisce una funzione di correlazione a due punti $g(r)$ che individua la probabilità che dato un punto all’interno di un cluster un altro punto posto a distanza r si trovi all’interno dello stesso aggregato; in genere $g(r)$ ha la forma di un decadimento esponenziale con una lunghezza di correlazione (ξ):

$$g(r) \approx e^{-r/\xi} \quad (3.4)$$

Per basse p si hanno cluster limitati (1 o 2 posizioni) che crescono con p fino alla soglia p_c in cui si forma il cluster dominante di dimensione infinita, e questo comporta che l’estensione dei cluster risulti divergente. Non considerando il cluster dominante per osservare invece cosa succede ai restanti per $p > p_c$, questi vengono progressivamente assorbiti in quello più esteso mentre le loro estensioni medie tornano a diminuire: abbiamo la dimensione dei cluster isolati che cresce, diverge al raggiungimento di p_c e poi diminuisce di nuovo, il tutto può essere reso matematicamente con

$$\xi \approx |p - p_c|^{-\nu} \quad (3.5)$$

e anche nella (3.5) ν è un esponente critico universale che dipende solamente dal numero di dimensioni del sistema ($4/3$ in 2 dimensioni e 0.88 in 3 dimensioni).

Quanto visto finora è stato ottenuto a partire da una griglia infinita, mentre ovviamente i sistemi reali come ad esempio un materiale composito hanno dimensioni finite, si presenta dunque il problema di come introdurre tale limite, ovvero la scalatura a dimensioni finite (finite size scaling). Si inizia considerando la connettività P ed un reticolo di dimensioni finite L in d dimensioni e quindi con un numero di celle L^d e a differenza del caso infinito si nota che si può ottenere connettività non nulla (cioè l'estensione di un cluster da una parte all'altra della griglia) anche per probabilità di occupazione inferiori alla soglia di percolazione, oppure in altri casi ottenerla per valori di occupazione maggiori di p_c a seconda della distribuzione dei cluster nella griglia finita. Allo stesso modo per un identico livello di occupazione (p) si possono osservare diversi modi, con diverso numero di cluster con cui è possibile raggiungere la connessione. La natura finita del sistema comporta un numero finito di distribuzioni di occupazione, e quindi una distribuzione discreta di punti invece di una sola curva continua per $P(p)$; data la distribuzione di punti, per $P(p)$ si considera normalmente il valore medio calcolato su tutte le possibili distribuzioni per un dato valore di occupazione, e si ottiene una curva $P(p)$ con un passaggio graduale e non più istantaneo, cluster isolati \rightarrow cluster dominante. Aumentando le dimensioni del sistema però si riduce la dispersione della distribuzione e la curva del valore medio si riavvicina a quella del caso infinito con un repentino passaggio cluster isolati \rightarrow cluster dominante per $p=p_c$. Per sapere se il sistema finito che si sta esaminando può essere trattato come uno infinito ai fini della percolazione, con tutti i vantaggi che ne conseguono, occorre considerare la lunghezza di correlazione ξ , che rappresenta le dimensioni "tipiche" dei cluster. Se il sistema è molto più esteso rispetto a quest'ultima allora i cluster ne sentiranno poco le dimensioni finite e il sistema si comporterà come nel caso infinito, altrimenti la percolazione ne sarà influenzata e occorrerà introdurre nelle proprie considerazioni dimensioni e forma del sistema.

Visto cosa comporta la finitezza del campione, v'è poi osservato che molti sistemi reali sono trattati in modo continuo, e non come distribuzione discreta di oggetti (o posizioni), e quindi anche la teoria della percolazione ha affrontato questo passaggio. Grazie al principio di universalità precedentemente citato il passaggio al continuo avviene in maniera semplice e lineare, non è più necessaria alcuna griglia, ma si possono posizionare degli oggetti geometrici, con le loro diverse forme, in modo casuale ed indipendente in uno spazio

continuo (questo è formalmente detto processo di Poisson). La connettività viene definita dal sovrapporsi degli oggetti, mentre la probabilità di occupazione p viene sostituita dalla frazione di volume degli stessi (ovvero dalla probabilità che un punto scelto casualmente cada in uno di detti oggetti) e che per uniformità nella teoria della percolazione viene sempre indicato con p . Abbiamo lo stesso fenomeno critico della soglia di percolazione p_c e di un singolo cluster che “cresce” fino a “dominare” il sistema. Il valore della soglia di percolazione dipende solo dalla forma degli oggetti e dal numero di dimensioni del sistema: ad esempio per cerchi e quadrati è rispettivamente 0.678 e 0.668, mentre in tre dimensioni è ~ 0.28 per le sfere e 0.276 per i cubi. Scher e Zallen [4] hanno mostrato come le soglie di percolazione di molti reticoli con oggetti di diversa forma, sia che si parli di aree che di frazioni di volume, sono approssimativamente le stesse, e tale conclusione è stata verificata sia con esperimenti su materiali reali che con analisi numeriche [5,6,7]: pertanto la dipendenza di p_c dalla forma dei costituenti del sistema non è molto marcata per oggetti di forma ragionevolmente convessa (cioè di forma non particolarmente acuminata e/o irregolare) e le loro soglie di percolazione ha sostanzialmente lo stesso valore a parità degli altri parametri. Questa è detta percolazione continua e ad essa si applicano il principio di universalità, le leggi di potenza con gli stessi esponenti critici (e gli stessi valori numerici) del caso discreto. Va ricordato che mentre per la percolazione discreta esiste un’ulteriore distinzione tra percolazione di posizione (site percolation) o legame (bond percolation) che dipendono dal modo in cui si intendono legate tra loro le celle della griglia (tramite i loro vertici o lati), nel caso di percolazione continua questa distinzione non esiste, e si considera solo la distribuzione casuale di oggetti di una determinata forma e dimensione. Per miscele composite analoghe a quelle trattate in questa tesi si fa normalmente riferimento a fenomeni di percolazione continua [2,8,9], non ho pertanto approfondito la differenziazione tra i due tipi di percolazione discreta.

Anche se la forma degli oggetti, se ragionevolmente convessi, influenza poco il valore di p_c c’è però da considerare il fatto che i componenti di un sistema, seppur di uguale forma, possono avere dimensioni diverse, e dato che il calcolo di p_c per sistemi continui avviene mediante considerazioni statistiche e elaborazioni numeriche, per il tipo di sistemi esaminati in questa tesi è particolarmente interessante lo studio di Consiglio et al. [10] sulla soglia di percolazione di un sistema formato da sfere A e B di due diverse dimensioni. Il valore di p_c dipende dalla concentrazione relativa dei due tipi di sfere e mentre per sfere di uguali dimensioni è stato calcolato [10] $p_c=0.28955$, se si considera un sistema formato da

due diversi tipi di sfere A e B con rapporto tra raggi $\lambda=(r_A/r_B)^{1/3}=0.5$, p_c varia con la concentrazione relativa delle due sfere (x), raggiungendo il massimo valore di $p_c=0.29731$ per $x=0.11$, (il valore minimo è quello per sfere momodimensionate) per un incremento massimo del 2.69%. Quindi in prima approssimazione la soglia di percolazione di un sistema continuo formato da due tipi di sfere per un ampio spettro di rapporti tra i raggi delle stesse può essere considerato ~ 0.29 e non dipende dalle dimensioni dei costituenti, ma solo dalla loro concentrazione relativa. Andando oltre il significato matematico della percolazione, in campo fisico alla soglia di percolazione si osserva una qualche proprietà del sistema variare in modo brusco o “comparire” improvvisamente, se prima non risultava evidente [2,8,9].

3.1.3) Miscela Al-Fe

Anche se Al e Fe sono elementi largamente usati in metallurgia delle polveri e nella preparazione di compositi, non altrettanto sviluppato è lo studio delle miscele di Al e Fe viste come prodotto finito piuttosto che come un passaggio di un più esteso processo produttivo. Per migliorare le proprietà puramente meccaniche dei materiali a matrice di alluminio si ricorre preferenzialmente a materiali più duri come gli acciai [11] oppure a particelle ceramiche di diverso tipo [12,13,14], per migliorarne la conducibilità per applicazioni di tipo elettrico si usa il rame, mentre il Fe elementare è miscelato insieme a composti non magnetici (resine) [15,16] per la realizzazione di compositi a magnetizzazione soffice [16,17] (soft magnetic composites=SMC). Fe e Al elementari miscelati in forma di polveri sono spesso utilizzati come base da sottoporre a vari tipi di sinterizzazione o alligazione meccanica per la fabbricazione di composti intermetallici [18,19,20,21] con conseguente perdita però delle proprietà ferromagnetiche del Fe.

Narayanasamy et al. [22,23,24] hanno svolto ricerche sulla compattazione polveri di Fe e Al partendo da miscele a base di quest'ultimo con aggiunte dal 2% al 10% del volume in polveri di Fe: le miscele, formate da componenti con grani di varie dimensioni relative, pre-compattate fino ad una densità relativa compresa tra 0.85 e 0.92 e sinterizzate (60-90 min a 773 K), sono state sottoposte a test di compressione a freddo in varie modalità (uni-assiale e tri-assiale). I risultati hanno mostrato come anche per i limitati quantitativi aggiunti (dal 2 al 10% del volume) per tutte le percentuali di Fe e per tutte le diverse dimensioni delle particelle di rinforzo, lo sforzo necessario a deformare il materiale cresce

al crescere della deformazione applicata e che tale aumento diviene progressivamente più significativo all'aumentare della deformazione stessa. Sotto la ragionevole ipotesi che il processo di deformazione delle polveri metalliche obbedisse ad una equazione simile alla (1.1) sia l'esponente di incrudimento n che il coefficiente di forza K sono risultati crescere [22,24] all'aumentare del contenuto di Fe e al diminuire delle dimensioni delle particelle, inoltre K cresce anche all'aumentare del rapporto dimensionale tra le particelle delle due polveri ("aspect ratio"). Questi effetti derivano dal fatto che un maggiore contenuto di ferro ed un maggior "aspect ratio" favoriscono la presenza di porosità che richiedono uno sforzo maggiore per essere chiuse, in accordo anche con l'osservazione che un minor contenuto di Fe determina un aumento della deformazione di rottura ("fracture strain") [23] e quindi un materiale più duttile, dato che la porosità favorisce la formazione di fratture e incrementa la fragilità. Queste osservazioni concordano con il comportamento osservato da Yamaguchi et al. [1] nella compattazione a freddo uniassiale in stampo di polveri elementari di Al e Fe (Figura 1.1).

In diversi compositi e processi produttivi a base di Fe e Al è stato notato come la differenza di durezza tra le due polveri incida sul loro stato di deformazione finale all'interno della miscela, in particolare l'alluminio, più morbido, è soggetto ad una maggiore deformazione rispetto alle particelle di Fe. Questo emerge chiaramente dall'esame dei compositi realizzati con deposizioni spray di polveri di Fe e Al (con purezza superiore al 99% e dimensione di ~ 50 e $70 \mu\text{m}$) [25]; questa tecnica molto utilizzata per formare strati coprenti ("coating") consiste nello "sparare" le polveri con una pressione definita, uguale per entrambi i componenti, contro la superficie da "coprire", ovviamente le particelle si deformano nell'impatto, in un modo che dipende dalle loro densità, dimensioni, durezza e morfologia. L'alluminio, più morbido va a formare una matrice pressoché priva di pori, in cui il Fe compare in forma di particelle meno deformate mentre l'impatto con la superficie rompe il sottile strato di ossido che normalmente ricopre i grani, favorendo così il legarsi degli stessi ed i processi diffusivi alle loro interfacce. La microdurezza delle polveri è stata misurata in 91 ± 5 HV per il Fe e 34 ± 2 HV per l'Al nello stato iniziale non deformato, e diviene 171 ± 15 HV e 63 ± 7 HV rispettivamente nelle particelle di Fe e Al, dopo l'urto con la superficie e la conseguente deformazione, tale aumento è dovuto all'incrudimento a cui è soggetto il materiale.

Oltre alle proprietà meccaniche, volendo impiegare le miscele di Al e Fe in applicazioni di riscaldamento, è importante considerare l'interazione tra i due elementi al crescere della

temperatura, il possibile sviluppo di reazioni, e la formazione nuovi componenti nella miscela. Già nel paragrafo 1.1.1 ho accennato come al contatto tra polveri di acciaio e alluminio fuso si riscontri la formazione di una fase di reazione Al-Fe, inoltre diverse concentrazioni di polveri di Al e Fe sono comunemente impiegate in processi di sinterizzazione e alligazione meccanica per preparare compositi intermetallici FeAl (Fe_2Al_5 , Fe_3Al , FeAl), apprezzati per le ottime proprietà meccaniche ad alta temperatura e la loro resistenza alla corrosione grazie alla formazione da parte dell'alluminio a contatto con l'aria dell'ossido Al_2O_3 . Gli studi sul processo di sinterizzazione delle polveri elementari (non alligate) di ferro e alluminio [18,19] hanno naturalmente portato a delineare la sequenza delle loro reazioni e l'evoluzione della struttura al crescere della temperatura. La sinterizzazione classica richiede in genere alte temperature per eliminare la porosità e legare tra loro le particelle, tali legami crescono grazie a diversi meccanismi, in particolare per i metalli diffusione nello stato solido e sinterizzazione nello stato liquido, che attraversano diverse fasi come, la formazione dei contatti, la crescita dei "neck" (punti di contatto) tra le particelle, l'arrotondamento e poi chiusura dei pori, ed infine l'aumento della densità: contemporaneamente a tutto questo i componenti del composito possono reagire tra loro. Miscele di Al e Fe elementari possono essere sinterizzate in più modi: con sinterizzazione a combustione (SHS) [20,21] o unendo al trattamento termico l'applicazione di una pressione [21,26], però quello di maggior interesse per le miscele da me trattate è la sinterizzazione senza pressione (pressureless sintering) [18] in cui l'unico agente esterno ad agire sul mix di polveri è l'aumento della temperatura. Per i loro studi Gedevanishvili et al. [18] hanno usato polveri elementari di Al e Fe con purezza superiore al 99% (come le polveri da me utilizzate) e di uguale granulometria (44 μm), analizzandole con calorimetria differenziale a scansione (DSC), microscopia elettronica (SEM) e misure dilatometriche.

Dallo studio dell'espansione termica di pellet Fe+Al riscaldati a diverse velocità (da 0.5 a 10 K/min), è stato osservato che vi sono notevoli differenze di comportamento per temperature superiori ai 773 K, mentre al di sotto di questa soglia, la miscela segue una semplice legge di espansione termica lineare, dipendente dalla composizione, e indipendente dalla velocità di riscaldamento, coerente anche con il comportamento del materiale preparato mediante fusione e di composizione equivalente.

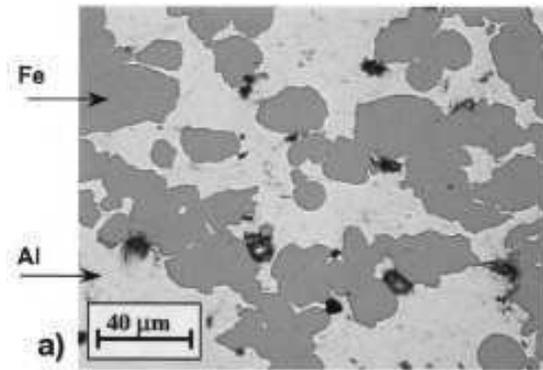


Figura 3.2 : micrografia di un campione di Fe-40Al riscaldato fino a 773 K a 0.5 K/min [11]

Attraverso diffrattometria ai raggi X e osservazioni SEM su composti Fe-40Al nelle stesse condizioni sperimentali ma il cui riscaldamento è stato interrotto a 773, 873, 973 e 1273 K sono state individuate le reazioni tra i componenti [18]: dopo un riscaldamento fino a 773 K (Figura 3.2) nella miscela si trovano, indipendentemente dalla velocità di riscaldamento (da 0.5 a 10 K/min), soltanto le polveri elementari di Fe e Al esattamente come nel campione di partenza, oltre questa temperatura invece cominciano a formarsi le diverse fasi intermetalliche, la cui dinamica di reazione dipende anche dalla velocità di riscaldamento, come mostrato in figura 3.3.

Temperature °C	Heating rate - 0.5°C min ⁻¹	Heating rate - 5°C min ⁻¹
1000	FeAl	FeAl
700	Fe_2Al_5 FeAl Fe	Fe_2Al_5 FeAl Fe
655-660	$Fe+Al+Fe_2Al_5 = Fe+Fe_2Al_5+FeAl+Q$	$Fe+Fe_2Al_5 = Fe+Fe_2Al_5+FeAl+Q$
600	Fe_2Al_5 Fe Al	Fe_2Al_5 FeAl Fe
560		Combustion T=670 °C $Fe+Al=Fe_2Al_5+Fe+FeAl+Q$
540	Combustion T=545 °C $Fe+Al=Fe+Fe_2Al_5+Al+Q$	
500	Fe Al	Fe Al
RT	Fe Al	Fe Al

Figura 3.3 : Tabella riassuntiva [18] delle reazioni di formazione dei composti intermetallici Fe-Al che avvengono durante il riscaldamento del composto a diverse temperature e per velocità di riscaldamento di 0.5 e 5 K/min.

I campioni portati a 773, 873 e 973 K mantengono ancora proprietà magnetiche grazie alla presenza di un numero progressivamente ridotto di particelle di Fe libero che però scompaiono oltre i 1273 K, quando rimane solo FeAl. Anche la dipendenza dalla rapidità del riscaldamento si manifesta solo oltre i 773 K influenzando le temperature di reazione e di sinterizzazione. L'ultimo aspetto da analizzare è l'influenza dello stato di compattazione iniziale del composito (la densità relativa iniziale) che al di sotto dei 773 K incide solo sulla temperatura di inizio dell'espansione termica lineare, più elevata per i campioni con densità relativa iniziale più bassa. Dallo studio dell'energia di attivazione risulta che il processo di sinterizzazione è governato dalla diffusione degli atomi di Al. Anche considerando le particelle altamente deformate discusse in precedenza [25], trattamenti termici a diverse temperature (773, 873 K e superiori) non hanno mostrato l'insorgere di alcuna reazione. In sostanza tra la temperatura ambiente e 773 K le polveri di Fe e Al non reagiscono tra loro conservando la composizione del campione iniziale, l'unico fenomeno osservato è la normale espansione termica delle polveri.

Anche se non riguardano strettamente compositi Fe-Al, sono molto interessanti per questa ricerca alcune informazioni sulle polveri elementari di Fe compattate, molto usate per la preparazione, attraverso le tecniche di metallurgia delle polveri, di SMC. Questi materiali sono usati in motori, compressori, come schermi magnetici ed in tutte le loro applicazioni si cerca di sfruttare le loro proprietà magnetiche limitando il più possibile le perdite di energia (core losses) che per alte frequenze (>1 kHz) sono dovute principalmente alle correnti parassite [15,16]; esattamente il contrario di quanto avviene nel riscaldamento ad induzione in cui queste ultime sono fondamentali come fonte principale di calore. Nei SMC per minimizzare tali perdite è opportuno massimizzare la resistività elettrica così da aumentare la profondità di penetrazione (1.33) dell'effetto pelle, per questo spesso le particelle di Fe vengono isolate le une dalle altre mediante polimeri sintetici ad alta resistività [16,17] o, se vi sono altri componenti, si controlla la variazione di resistività dei compattati di Fe con vari trattamenti termici. È stato osservato [27,28] che la resistività di polveri compattate di Fe a seguito di un trattamento isoteramico a 448 K per 1 h cala fino a $\frac{1}{4}$ del valore che aveva subito dopo la compattazione (effettuata a 338 K) e che per polveri compattate a caldo (423 K) la resistività si dimezza se sottoposte alla stessa isoterma: lo stesso calo si ha per polveri di Fe unite a resina, ma con valori assoluti di resistività molto più elevati ($\sim 40 \mu\Omega\text{m}$ contro i $\sim 4 \mu\Omega\text{m}$ per il ferro elementare). Mentre un simile comportamento è controproducente per le applicazioni dei SMC è invece utile se si

desidera il riscaldamento del materiale; il calo di resistività è dovuto al rilassarsi degli stress interni del materiale che favoriscono la diffusione all'interfaccia dei grani e il rinsaldarsi dei legami tra di essi, riaccostando le proprietà del compattato a quelle del materiale preparato a partire dal fuso. Un simile fenomeno è stato osservato anche in studi sui contatti elettrici alluminio-alluminio [29] in cui sfere di Al puro sono state pressate l'una sulle altre entro i limiti di deformazione elastica, sufficiente però a rompere il sottile strato di ossido superficiale e formare piccole aree di contatto (0.01-100 μm). Una volta formato il contatto elettrico e mantenendo la pressione la resistività di tale contatto andava calando fino a oltre $\frac{1}{4}$ del valore iniziale su cui poi si stabilizzava, in modo pressochè indipendente dal carico, purchè sufficiente a rompere lo strato di ossido: questo fenomeno è dovuto ad un inizio di sinterizzazione [29] in cui l'area deformata del contatto è soggetta ad un processo di rilassamento dovuto al creep delle dislocazioni nella zona deformata che causa la crescita ed il rafforzamento del contatto stesso.

Tutte le proprietà e le caratteristiche riportate in questo paragrafo e nel primo capitolo, sono state tenute ben presenti nella preparazione e nello studio dei compositi trattati in questa tesi, oggetto dei paragrafi che seguono.

3.2) Preparazione dei campioni

Ho scelto l'alluminio come materiale base per la realizzazione dei campioni in virtù delle sue proprietà di conducibilità termica ed elettrica viste nel primo capitolo, che lo rendono appetibile per applicazioni di riscaldamento a induzione magnetica in cui si ha il contemporaneo trasporto di calore e corrente, e per la sua malleabilità, che lo rende adatto ad essere lavorato meccanicamente a freddo. Per aggiungervi proprietà magnetiche ho scelto di utilizzare il ferro per le sue ottime caratteristiche ferromagnetiche, la comunque buona lavorabilità se confrontato con altri materiali utilizzati con l'induzione magnetica come gli acciai ferritici, ed anche, rispetto ad altri materiali ferromagnetici, per il costo contenuto. Ho scelto di miscelare i due elementi sotto forma di polveri utilizzando la compattazione in stampo a freddo perché è un metodo rapido, pratico ed economicamente valido, che consente di miscelare i due componenti evitando la formazione di composti intermetallici e di realizzare pezzi già formati che in uno stadio successivo potranno avere anche forme più complesse per adattarsi a diversi utilizzi.

Per chiarezza ed uniformità nella descrizione del processo di preparazione dei compositi e nella successiva esposizione dei risultati mi sono attenuto ad alcune convenzioni comunemente usate nella trattazione di questi materiali: la composizione è espressa mediante la frazione di volume dei diversi componenti, ad esempio Fe(0.4) identifica un composito con il 40% del volume costituito da particelle di Fe e il 60% di Al: nei campioni parzialmente compattati questa frazione è sempre riferita al volume del materiale, escludendo la porosità, quindi un composito con frazione di volume Fe(0.4) e densità relativa $\rho=0.75$ è formato da un volume di materiale per il 40% di Fe e 60% di Al a cui va aggiunta la porosità, perciò avrò nel volume complessivo (materiale + porosità) un 30% di Fe, un 45% di Al e un 25% di vuoto/aria. Tutti i valori di densità relativa, se non riportato diversamente, sono dati con un'incertezza di ± 0.01 .

3.2.1) Scelta, analisi e trattamento delle polveri:

Una volta scelto di utilizzare come base polveri elementari di Al e Fe, ho deciso quali parametri dovessero avere da una parte per ottimizzare il processo di produzione e dall'altra per semplificare l'analisi dei risultati ottenuti. Ho acquistato polveri di Fe e Al di tipo commerciale presso Goodfellow, entrambe con una purezza nominale superiore al 99% e con dimensioni dei grani dichiarate non superiori a 60 μm .

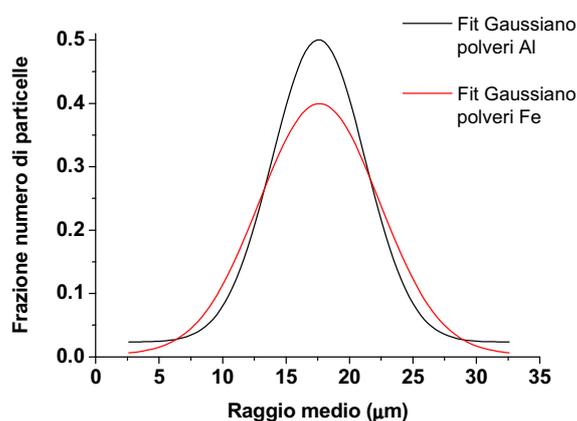


Figura 3.1 : distribuzioni dei raggi medi delle particelle delle polveri di Al e Fe

Ho osservato diversi campioni delle due polveri al microscopio ottico, controllandone forma e dimensioni: entrambe le polveri sono costituite in prevalenza da particelle arrotondate ed equiasiali, e la distribuzione del loro raggio medio segue una curva di tipo gaussiano (Figura 3.1) centrata a 17.7 μm per il ferro e a 17.5 μm per l'alluminio. Data la loro forma, equiasialità e distribuzione, in prima approssimazione si potranno considerare

le due polveri come composte da particelle sferiche di raggio 17.5 e 17.7 μm per alluminio e ferro rispettivamente.

L'utilizzo di polveri che in prima approssimazione posso essere considerate come "sferiche" e di analoghe dimensioni ha lo scopo di ridurre il numero di variabili che potrebbero influenzare i risultati delle mie indagini, inoltre polveri sferiche consentono in genere di raggiungere densità iniziali più elevate e facilitano la compattazione (Figura 1.5), ed il fatto che i due componenti abbiano circa le stesse dimensioni favorisce una loro distribuzione più uniforme ed omogenea.

Per la preparazione dei campioni, sia da usare come riferimento, fatti con polveri di Al e Fe pure, sia ottenuti a partire da miscele delle due polveri in diverse proporzioni, le quantità di Fe e Al sono state approntate in peso per garantire maggiore precisione nel controllo della composizione; ho preparato miscele con un rapporto in peso tra polveri Al:Fe da 1:9 a 9:1 . Il peso delle polveri e in un momento successivo dei campioni variamente compattati è stato misurato con una bilancia elettronica con sensibilità ± 0.1 mg. Le polveri così dosate, sia pure che composite, sono state sottoposte ad un trattamento di "agitazione meccanica" con mulino per almeno 8 minuti, ottenendo così la distribuzione omogenea delle particelle e la separazione di eventuali cluster di grani; ho confermato questi risultati con osservazioni al microscopio ottico. Così trattate le miscele risultano pronte per la compattazione e sono quindi state versate negli appositi stampi.

3.2.2) Compattazione dei campioni

Ho usato i due stampi descritti nel paragrafo 2.6 per preparare le barrette per le misure di spettroscopia meccanica e durezza, ed i dischi per le prove di riscaldamento ad induzione magnetica.

Le barrette sono state prodotte in diversi spessori: per le misure di durezza ho preparato barre di 4 mm di spessore, valore superiore al limite minimo necessario perchè la massima indentazione possibile del microdurometro ne potesse essere influenzata e per le misure di spettroscopia meccanica ho preparato barre di spessore da 1 a 2 mm in un compromesso tra la necessità di avere barrette il più sottili possibile e il mantenere la coesione delle polveri compattate. Per le prove di riscaldamento ad induzione magnetica ho prodotto dischi dello spessore di 6 mm e di raggio 50 mm, lo spessore è stato scelto in quanto uguale a quello dei campioni di riferimento di alluminio e acciaio ferritico con cui li ho poi confrontati.

Versando le polveri negli appositi stampi mi sono assicurato che fossero distribuite uniformemente ed ho verificato che sia per Al e Fe puri che per le miscele composite avessero la densità iniziale risulta di 0.54 rispetto alla densità teorica della miscela perfettamente pressata, poi le ho compattate fino alla densità relativa desiderata con la pressa idraulica descritta nel precedente capitolo. Il fatto che tutte le polveri/miscele presentino la stessa densità relativa iniziale deriva, e ne è una conferma, dal fatto che le polveri componenti hanno forma e dimensioni analoghe e che in assenza di deformazione e di cluster occupano lo spazio allo stesso modo.

Ho compattato i campioni in forma di barre sostanzialmente in due modi diversi, una parte sono stati portati a piena compattazione, cioè ad una densità relativa ρ il più possibile vicina ad 1, mentre un'altra parte è stata solo parzialmente compattata ($0.7 < \rho < 0.9$), così da avere compositi sia allo stadio 1 e che allo stadio 2 del processo compattazione. Nel caso dei dischi invece, dato il limite di pressione raggiungibile con lo stampo specifico, ho preparato solo campioni parzialmente compattati con $0.7 < \rho < 0.8$, questi ultimi sono particolarmente interessanti per la possibilità di produrre compositi ugualmente funzionali al riscaldamento ad induzione, ma con un notevole risparmio di materiali ed utilizzando pressioni notevolmente inferiori (Figure 1.1 e 3.2) con conseguente minore usura degli apparati produttivi. Per le prove di riscaldamento oltre ai campioni di polveri compattate ho preparato anche dei riferimenti nella forma di dischi con le stesse dimensioni di quelli compattati, e tagliati a partire dal lastre di materiale comunemente utilizzato in questo tipo di applicazioni, costituito da uno strato di 1mm di acciaio ferritico unito mediante saldatura ad uno strato di 5 mm di alluminio.

Tutte le compattazioni sono state eseguite con la stessa modalità, in pressata unica, applicando la pressione necessaria al raggiungere il grado di compattazione desiderato per 10 s, poi in pochi secondi la pressione è stata portata a 0 ed è stato sollevato il pistone della pressa; questa procedura ha garantito una compattazione ed una distribuzione delle tensioni interne del materiale il più possibile uniforme e ha limitato gli effetti di “springback”. Per determinare le pressioni da applicare ho seguito il seguente procedimento. Come prima cosa ho ottenuto le caratteristiche di compattazione (cioè le curve della densità relativa ρ in funzione della pressione applicata P) per le polveri elementari di Al e Fe. Infatti è stato dimostrato sperimentalmente [1] che la legge delle miscele (ROM) può essere usata per calcolare la caratteristica di compattazione di un materiale composito a partire da quelle dei suoi componenti. L'andamento di tali curve è formalmente simile a quello di una normale

curva sforzo deformazione per un metallo duttile (come ad esempio quelle in figura 1.3, 1.4 e 1.5) e può essere descritto dall'equazione:

$$\rho = KP^n \quad (3.6)$$

Ho poi usato la (3.6) per eseguire un fit delle caratteristiche di compattazione ottenute per Al e Fe e ricavandone i valori di K e n per i due metalli:

$$\rho_{Al} = K_{Al} P^{n_{Al}} = 0.382172 P^{0.16775}$$

$$\rho_{Fe} = K_{Fe} P^{n_{Fe}} = 0.20544 P^{0.23879}$$

Và ricordato che queste curve sono solo formalmente uguali a quelle che descrivono il processo di incrudimento ($\sigma=K\varepsilon^n$), K e n che appaiono nella (3.6) non hanno lo stesso significato fisico che hanno nella (1.1) in cui la tutta la deformazione è dovuta al comportamento elasto-plastico del materiale. Nella (3.6) ρ rappresenta la deformazione complessiva a cui è soggetto il compattato ed è frutto di due diversi contributi, uno è quello dato dal comportamento plastico delle polveri, l'altro è un contributo puramente geometrico dovuto al ridursi della porosità: allo stesso modo P è la pressione applicata dalla pressa, e non la pressione efficace realmente sentita dalle particelle metalliche, che può essere calcolata con la (1.21) e che dipende dall'area media di contatto tra esse.

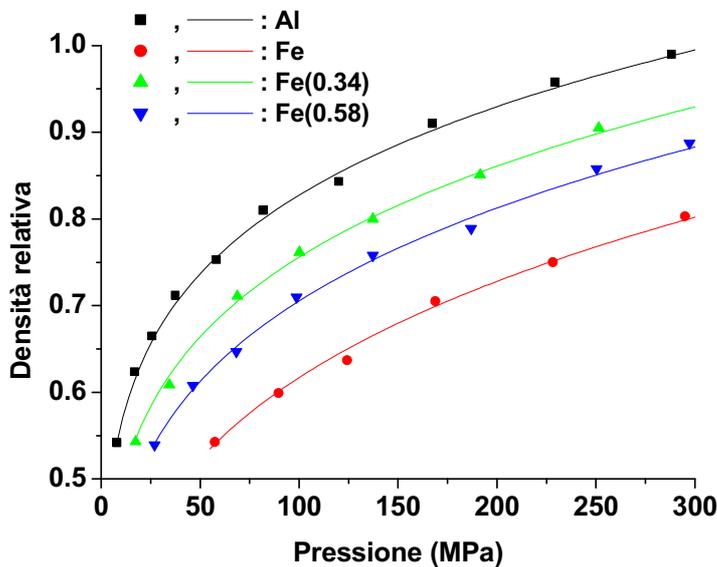


Figura 3.2 : curve pressione/densità relativa ottenute mediante la (3.7) a partire dai fit su Fe e Al puri

Le curve ρ - P di Al e Fe sono state combinate nell'equazione derivata dalla ROM

$$\rho_c = [f_{Al} (K_{Al} P^{n_{Al}}) + f_{Fe} (K_{Fe} P^{n_{Fe}})] \quad (3.7)$$

ρ_c è la densità relativa del composito, f_{Al} e f_{Fe} le frazioni di volume di Al e Fe. Le curve ottenute per le polveri metalliche pure e per alcune composizioni rappresentative sono

riportate in figura 3.2 e sono coerenti con quelle ottenute in letteratura [1,30] per polveri analoghe.

Ho misurato la densità sia delle barre che dei dischi prodotti. La densità dei campioni completamente compattati è stata misurata sia con il metodo di Archimede, sia con normali misure di dimensioni e peso, mentre per quelli parzialmente compattati ho utilizzato solo queste ultime. Le densità relative misurate sono risultate in buon accordo con le previsioni fatte mediante la (3.7) mentre i valori trovati per i campioni pienamente compattati sono stati confrontati con il valore di densità teorico (Figura 3.3) calcolabile grazie alle seguenti equazioni:

$$V_{Al} = \frac{[(p_{Al}/100)\rho_{Fe}]}{[\rho_{Al} - p_{Al}(\rho_{Al} - \rho_{Fe})/100]} \quad (3.8)$$

$$\rho = \rho_{Al}V_{Al} + \rho_{Fe}V_{Fe} \quad (3.9)$$

Nella (3.8) e (3.9) ρ , ρ_{Al} , ρ_{Fe} rappresentano densità reali di composto, Al (2.7 g/cm^3) e Fe (7.87 g/cm^3), p_{Al} e p_{Fe} sono le loro percentuali in peso e $V_{Fe}=1-V_{Al}$.

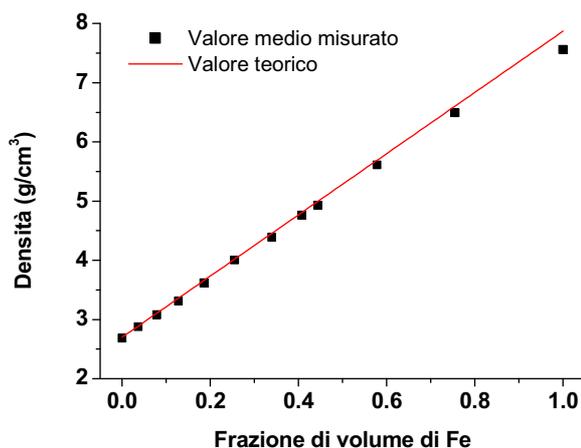


Figura 3.3 : confronto tra media misurata e valore teorico calcolato delle densità dei composti pienamente compattati in funzione del contenuto di Fe

Come ci si poteva attendere i campioni portati a piena compattazione non raggiungono esattamente $\rho=1$ in quanto una certa porosità residua è fisiologica del processo di compattazione a freddo, come riportato nel paragrafo 1.2.3 . La figura 3.3 mostra il valore medio della densità relativa di questi campioni confrontato con il valore teorico calcolato (3.8) e come si vede i valori misurati seguono la retta teorica e ne risulta una porosità residua inferiore al 2% ($\rho > 0.98$). Nel seguito della tesi per semplicità mi riferirò a questi campioni comunque come completamente compattati o con $\rho=1$. I risultati sono anche concordi con le osservazioni di Narayanasamy et al. [22,23,24] riportate nel paragrafo 3.1.3 e coerenti con i risultati di Sun et al. [31] sulla compattazione del ferro: l'aumento del

contenuto di Fe aumenta il carico di snervamento del composito e quindi la pressione necessaria alla piena compattazione, in figura 3.3 si può anche osservare, per quanto l'effetto sia limitato, che i campioni con più alto contenuto di Fe presentano anche maggiore porosità residua.

3.2.3) Rifinitura dei campioni e condizioni di misura

Per le misure di spettroscopia meccanica le barre da 1 mm sono state usate così come prodotte, quelle da 2 mm sono state tagliate con una troncatrice Remet con lama diamantata in barrette più piccole lunghe 20 mm, larghe ~3.5 mm e spesse ~0.4 mm; quest'ultimo trattamento è risultato non applicabile a campioni con $\rho < 0.9$ in quanto il taglio provoca la disgregazione delle polveri, non abbastanza legate per sostenerlo.

Una volta ottenuti i campioni in barre nella loro forma definitiva a seconda del tipo di misura a cui li ho poi sottoposti, li ho divisi in tre gruppi di cui uno è stato mantenuto nel suo stato appena lavorato, mentre gli altri sono stati sottoposti a 2 diversi trattamenti termici: la lavorazione meccanica è stata praticata prima dei trattamenti termici per non introdurre fattori "esterni" nelle misure di spettroscopia meccanica. Poiché è mia intenzione studiare l'efficacia di questi compositi in applicazioni di riscaldamento ad induzione magnetica, è necessario monitorare la loro risposta se riscaldati a diverse temperature e come la loro struttura ne risulti influenzata, inoltre molti processi industriali anche non strettamente legati al materiale come ad esempio verniciature o lavorazioni a caldo comportano riscaldamenti o invecchiamenti termici, da qui l'esigenza di studiare campioni termicamente trattati in diversi modi. Un gruppo di barre è stato portato alla velocità di 10 K/min da temperatura ambiente fino a 473 K, invecchiato a questa temperatura per 2 h, ed è poi stato lasciato raffreddare naturalmente. L'altro gruppo è stato sottoposto ad una rampa in temperatura fino a 723 K alla velocità di 2 K/min. Entrambi i trattamenti termici sono stati eseguiti in atmosfera inerte, quello isothermico in flusso di argon o in vuoto, mentre le rampe solamente in vuoto, che in entrambi i casi è stato mantenuto tra i 10^{-3} e i 10^{-4} Pa durante tutto il trattamento.

La densità dei campioni trattati è stata nuovamente misurata secondo le stesse modalità viste nel paragrafo precedente ed è risultata, compatibilmente con gli errori sperimentali, la stessa di prima del trattamento; non si sono riscontrate neanche variazioni nelle dimensioni dei campioni. Ho fatto questa verifica per escludere cambiamenti sostanziali della struttura

o dimensioni dei campioni che potrebbero comprometterne l'utilizzo o richiederebbero ulteriori fasi di lavorazione meccanica post-trattamento (come ad esempio "sizing"). L'analisi ai raggi X e osservazioni al SEM hanno escluso nei campioni trattati la presenza di composti intermetallici Al-Fe, come previsto dagli studi sulla sinterizzazione delle due polveri [18].

I dischi per le prove di riscaldamento ad induzione magnetica, prima di essere testati sono stati sottoposti a trattamenti di tipo isothermico in aria con temperature crescenti dai 373 ai 473 K, le modalità esatte e lo scopo di questi trattamenti verrà approfondito nel paragrafo 3.5.

Parte dei campioni con $\rho=1$ nei tre diversi stati di trattamento, è stata ulteriormente rifinita per il test di microdurezza di Vickers: la loro superficie è stata pre-levigata con carta abrasiva di granulometria progressivamente più fine da 300 a 1200 e poi lucidata con allumina da 5, 1 e 0.25 μm di finitura, in questo modo sono stati rispettati i limiti di finitura anche per il più leggero carico disponibile nello Shimadzu microhardness tester e ho potuto eseguire misure sul più ampio spettro di carichi possibile. Le misure di durezza su ogni campione sono state eseguite su tutta la sua superficie, utilizzando carichi diversi e misurando più di un campione (2-3) per ogni tipo di composizione e trattamento: questo ha evitato che eventuali imprecisioni di composizione, o variazioni nell'incrudimento del materiale dovuto a carichi diversi o disomogeneità nella distribuzione di Al e Fe si traducessero in misurazioni errate. Ho prestato attenzione affinché l'area dell'indentazione fosse sempre sufficientemente estesa da comprendere un numero significativo di grani, in modo che la misura riflettesse il valore di durezza del composito e non di una delle sue componenti, inoltre le indentazioni che presentavano fratture dei grani di polvere sono state escluse dal computo della durezza, in quanto effetti spuri al di là del regime elastico-plastico di una misura di deformazione.

Le prove di spettroscopia meccanica con frequenze tra 1 e 2.5 kHz sono state eseguite con il CANTIL VRA 1604 ,in un vuoto tra 10^{-3} e 10^{-4} Pa e mantenendo i campioni in regime di deformazione ε costante con $\varepsilon \sim 2 \times 10^{-5}$. Le misure a bassa frequenza (1-10 Hz) sono state fatte con il DMA 2980 in atmosfera inerte a flusso di argon.

Per le prove di riscaldamento ad induzione magnetica è stato usato il sistema ad induzione di tipo commerciale della E.G.O. . Ho testato il riscaldamento sia dei semplici dischi, sia con l'aggiunta di un "carico" costituito da 150 cm^3 di acqua distillata, così da monitorarne l'efficacia anche in un contesto di utilizzo pratico. Sono state eseguite prove con potenze

diverse erogate dal sistema E.G.O. , e durante ogni prova l'erogazione è stata mantenuta costante dal regolatore E.G.O. ; ho così verificato l'efficacia dei diversi compositi in diverse condizioni.

3.3) Misure di durezza: risultati e discussione

In figura 3.4 sono riportati i risultati delle misure di durezza di Vickers sui compositi completamente compattati in tre diversi stati, subito dopo la pressatura, dopo 2 h di invecchiamento termico a 473 K e dopo la rampa in temperatura a 723 K a 2 K/min: quelli riportati sono i valori medi delle misure eseguite su diversi campioni sottoposti agli stessi trattamenti e sull'intera superficie degli stessi.

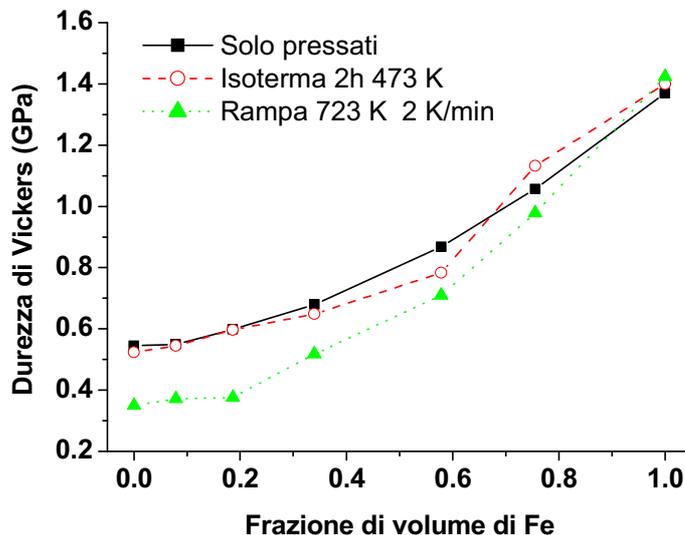


Figura 3.4 : durezza di Vickers in funzione del contenuto di Fe per campioni sottoposti a diversi trattamenti termici.

Le tre curve mostrano un andamento della durezza crescente con il contenuto di Fe, con un aumento sempre più significativo al crescere della frazione di volume di Fe, per il campione solo pressato ad esempio, il passaggio dal puro Al ad una frazione di Fe di 0.18 porta ad un incremento di 0.053 GPa, mentre la stessa aggiunta di Fe da una frazione di volume di 0.58 a 0.76 incrementa la durezza di 0.19 GPa, un aumento quasi 4 volte il precedente: questo comportamento è dovuto all'aggiunta di particelle di rinforzo più dure su una matrice morbida [32], come riportato anche da Kim et al [33,34]. Un simile andamento è suggerito anche dalle caratteristiche di compattazione (3.7), considerando il legame tra durezza e carico di snervamento (2.49) in materiali metallici. E' inoltre evidente (Figura 3.4) il calo della durezza associato ai trattamenti termici; l'isoterma a 473 K porta

ad una diminuzione trascurabile per bassi contenuti di Fe, e anzi un aumento per il campione Fe(0.74) invece i compositi portati sino a 723 K esibiscono un calo consistente di durezza per tutte le composizioni, particolarmente evidente nei campioni più ricchi di alluminio (Fe<0.3) e progressivamente più contenuto, solo il riferimento di Fe si indurisce, anche se limitatamente.

Questa risposta ai trattamenti termici va attribuita all'incrudimento subito dal materiale durante la compattazione a freddo, la deformazione e conseguente aumento degli sforzi interni si traducono in un'elevata densità di dislocazioni, trattare i compositi provoca il rilassamento degli sforzi e la diminuzione della densità di dislocazioni [35]: il rilassamento è parziale dopo l'isoterma e completo dopo la rampa a 723 K. Per verifica quest'ultima affermazione ho effettuato dei test su campioni sottoposti a 3 rampe consecutive a 723 K (2 K/min) e altri trattati prima in isoterma (473 K per 2 h) e poi scaldati fino a 723 K: il risultato sono valori di durezza compatibili con quelli dei campioni sottoposti a rampa termica riportati in figura 3.4. A scopo comparativo ho misurato la durezza della parte in alluminio (che ne costituisce i 5/6 del volume) dei materiali impiegati come riferimento nelle prove di riscaldamento ad induzione magnetica, ottenendo il valore di 0.41 ± 0.01 GPa: i compositi risultano sempre più duri eccetto che per frazioni di volume di Fe inferiori a 0.3 (durezza di Vickers 0.35-0.38 GPa) e sottoposti a rampa. I valori ottenuti per l'alluminio puro sono compatibili con quelli riportati in letteratura per Al a granulometria micrometrica [36] e quelli delle polveri di Fe e Al compattate concordano inoltre con quelli ottenuti da Eksi et al. [30] per la compattazione di polveri simili con pressioni analoghe a quelle utilizzate (3.7), i loro risultati confermano l'effetto di incrudimento e l'incremento di durezza all'aumentare della pressione applicata.

Ho poi confrontato i valori ottenuti con quelli derivati dalla teoria ROM per i modelli di Voigt e Reuss applicati alla durezza:

$$H_{Voigt} = f_{Al} H_{Al} + f_{Fe} H_{Fe} \quad (3.10)$$

$$H_{Reuss} = \left(\frac{f_{Al}}{H_{Al}} + \frac{f_{Fe}}{H_{Fe}} \right)^{-1} \quad (3.11)$$

H_{Fe} e H_{Al} sono le durezze dei campioni di riferimento compattati, diverse da quelle del singolo grano o particella di Fe e Al. In figura 3.5 sono riportati i valori normalizzate (3.12) delle curve dei campioni pressati e di quelli portati a 723 K (Figura 3.4) confrontate con i rispettivi modelli di Voigt e Reuss.

$$H_{Normalizzata} = \frac{(H - H_{Al})}{(H_{Fe} - H_{Al})} \quad (3.12)$$

I due modelli rappresentano generalmente il limite superiore (Voigt) e inferiore (Reuss) entro cui cade la durezza del composito [33]: in figura 3.5 si vede come questo risulta strettamente vero solo per frazioni volumetriche di Fe superiori a 0.3, mentre a concentrazioni più basse il valore misurato cade al di sotto del limite di Reuss. Questo può essere spiegato considerando che la durezza dell'alluminio è circa 1/3 di quella del Fe (0.54±0.02 contro 1.37±0.05 GPa per i campioni pressati, 0.5±0.02 e 0.35±0.01 GPa contro 1.4±0.05 e 1.42±0.04 GPa per quelli trattati termicamente), quindi la deformazione a cui è soggetta la matrice di Al, più morbida, è superiore a quella sentita dalle particelle di Fe.

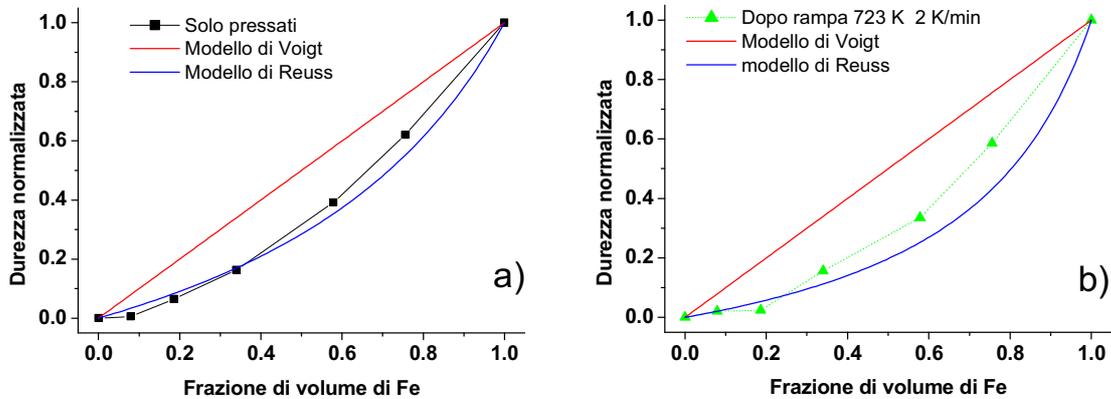


Figura 3.5 : confronto dell'andamento della durezza normalizzata dei campioni a) solo pressati e b) trattati con rampa a 2 K/min fino a 723 K, con i rispettivi modelli di Voigt e Reuss.

Se un composito con un'alta frazione di particelle di Fe viene compresso/indentato queste ultime si avvicinano progressivamente e trasferendo lo sforzo alla particella adiacente lungo la direzione di carico che verrà a sua volta deformata (Figura 3.6).

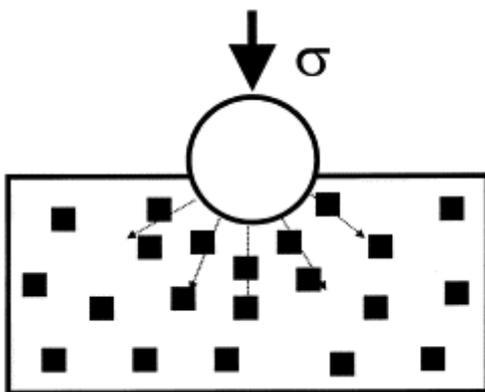


Figura 3.6 : rappresentazione schematica della deformazione per indentazione (sferica), di una matrice con particelle di rinforzo.

A bassi contenuti di Fe invece la deformazione è confinata principalmente alla matrice di Al e le particelle di rinforzo ne sono poco o per nulla interessate: questo comportamento, già riportato in letteratura per altri compositi, si riscontra sia in prove di compressione uniassiale che di indentazione, ma è particolarmente evidente in queste ultime [37]. Il caso estremo di questa disomogeneità della deformazione è l'effetto "sabbia bagnata" (wet sand effect) in cui solo il materiale più morbido che circonda le particelle di rinforzo si deforma e la durezza effettiva del composito appare uguale a quella della matrice [37,38]. L'entità di questo effetto dipende dal rapporto tra le durezze dei componenti, H_D/H_M (con D e M che indicano la componente dura e quella più morbida) e tanto più è alto tale rapporto tanto più l'effetto risulterà evidente [33]: in figura 3.5 (a e b) si può osservare che la variazione di durezza tra campioni con frazioni di volume di Fe <0.3 o >0.3 è nettamente più marcata là dove è maggiore la differenza in durezza tra i riferimenti di Al (0.35 ± 0.01 GPa) e Fe (1.42 ± 0.04 GPa) puri (Figura 3.5 b).

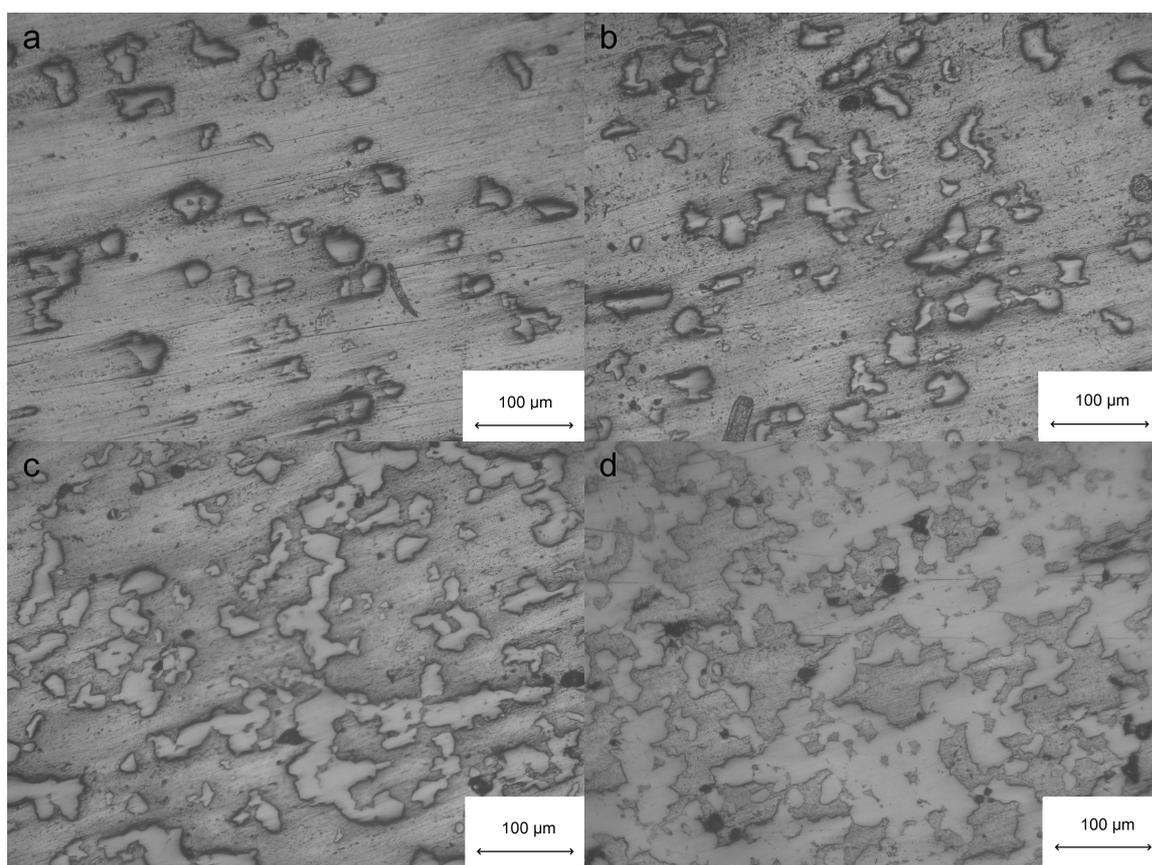


Figura 3.7 : micrografie di compositi con crescenti frazioni volumetriche di Fe, a) Fe(0.9) , b) Fe(0.13), c) Fe(0.34) , d) Fe(0.58), che evidenziano il passaggio da particelle isolate ad una reticolo di percolazione delle polveri di Fe

Il contenuto di Fe a cui avviene questo cambiamento nella durezza corrisponde approssimativamente ad una frazione di volume di 0.3, questo è anche l'intervallo in cui cade la soglia critica di percolazione di una miscela di particelle sferiche di uguali dimensioni, cioè ~ 0.29 [10]: è evidente in figura 3.7 come oltre la soglia, le polveri di Fe, come previsto dalla teoria della percolazione, formano una sottostruttura che si estende lungo tutto il campione, rendendolo così più resistente alla deformazione.

3.4) Misure di spettroscopia meccanica: risultati e discussione

La risposta della struttura dei compositi a processi di riscaldamento è stata monitorata tramite spettroscopia meccanica, la massima temperatura raggiunta (723 K) deriva dall'esigenza di evitare la formazione nei compositi di componenti intermetalliche che ne comprometterebbero le proprietà magnetiche [18], mentre la scelta di eseguire l'isoterma a 473 K sarà motivata nel paragrafo 3.5. Nell'esposizione che segue il modulo elastico verrà sempre normalizzato al suo valore a temperatura ambiente relativo al campione sottoposto solamente a compattazione.

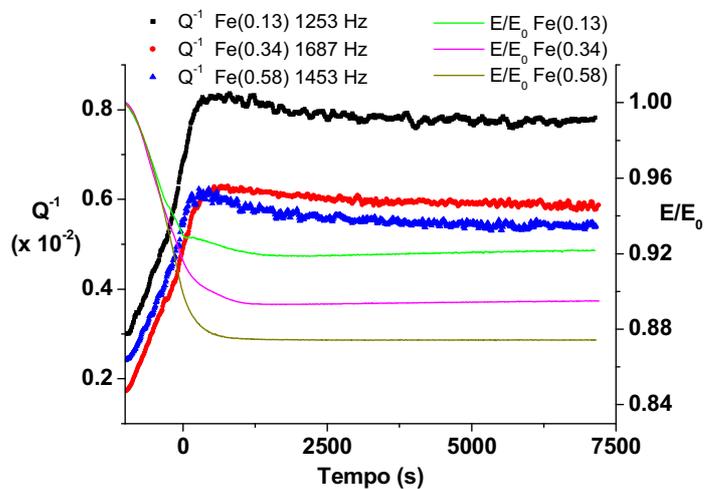


Figura 3.7 : curve di Q^{-1} e modulo elastico normalizzato di compositi completamente compattati con frazioni di volume di Fe di 0.13, 0.34 e 0.58

La figura 3.7 mostra le curve di attrito interno (Q^{-1}) e modulo elastico normalizzato (E/E_0) acquisite durante il trattamento isothermico di campioni completamente compattati ($\rho=1$) con diversi contenuti di Fe, il tempo 0, in questo e nei seguenti grafici, segna la fine della rampa a 10 K/min e l'inizio dell'isoterma a 473 K. Q^{-1} sale rapidamente durante la rampa e durante l'isoterma si stabilizza rapidamente ad un valore che cresce con il contenuto di Al.

Similmente E/E_0 cala durante la rampa, con una variazione maggiore per un maggior contenuto di Fe, e rimane sostanzialmente costante durante le 2 h di isoterma

Come si evince anche dalle misure di durezza (Figura 3.4), a queste temperature si ha un parziale rilassamento degli stress interni del materiale concentrato principalmente nella componente di Al: l'andamento costante del modulo per tutta l'isoterma indica che la struttura del materiale si mantiene stabile.

Lo stesso trattamento ha un effetto diverso sui compositi parzialmente compattati. In figura 3.8 sono messi a confronto Q^{-1} e modulo normalizzato di campioni Fe(0.58) con diversa densità relativa, $\rho=0.75$ e $\rho=1$, rappresentativi rispettivamente degli stadi 1 e 2 del processo di compattazione. L'andamento del Q^{-1} appare simile, marcatamente diverso invece è il comportamento del modulo elastico.

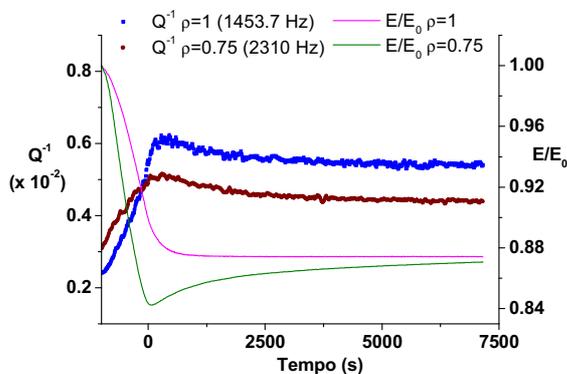


Figura 3.8 : Q^{-1} e E/E_0 per il trattamento isoteramico su campioni Fe(0.58) con diversa compattazione ($\rho=1$ e $\rho=0.75$)

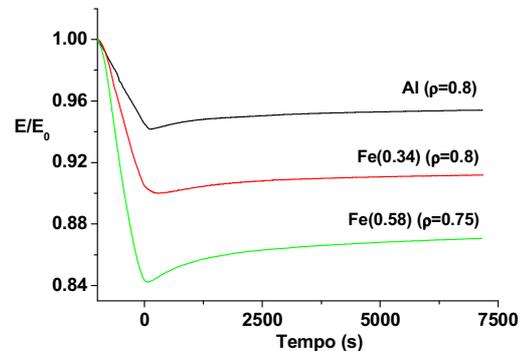


Figura 3.9 : modulo elastico normalizzato per campioni con diversa composizione e ρ

Durante la rampa il campione con $\rho=0.75$ mostra un calo maggiore e durante l'isoterma si osserva un evidente rinvenimento del modulo, che cresce fino ad un valore quasi costante a fine trattamento. La figura 3.9 mostra l'andamento di E/E_0 per campioni parzialmente compattati di Al puro e Fe(0.34) con densità relativa $\rho=0.8$, e di quello Fe(0.58) a $\rho=0.75$. I campioni con la stessa densità relativa mostrano un effetto di rinvenimento della stessa intensità: il materiale meno compattato ($\rho=0.75$) mostra un rinvenimento nettamente maggiore. Nei campioni con $\rho<1$ e pari grado di compattazione l'intensità di questo effetto appare indipendente dalla composizione, inoltre compare anche nel riferimento di puro Al, il che porta ad escludere processi di interazione tra i due elementi; la sua maggiore intensità a basse ρ suggerisce che sia legato al rinsaldarsi delle zone di contatto tra particelle

deformate descritte dal modello di Arzt (paragrafo 1.2.3), dipendenti direttamente dal grado di compattazione e presenti indipendentemente dalla composizione. Tra 300 e 473 K l'attrito interno [29,38,39,41] è legato principalmente al rilassamento degli sforzi interni mediante il moto delle dislocazioni dovuto a processi diffusivi [40]: nelle polveri parzialmente compattati questa deformazione è concentrata alle zone di contatto ed è stato già osservato per il Fe [27] come i legami tra particelle di polveri si migliori a temperature anche inferiori (423 K) e per l'Al [29] il rinsaldamento di simili contatti attraverso il moto delle dislocazioni può essere attivato anche a temperatura ambiente da uno sforzo elastico. Un'ulteriore conferma viene dalla variazione che si osserva nella conducibilità dei materiali parzialmente compattati (Al e compositi), in modo sostanzialmente indipendente dalla composizione: dopo l'isoterma, misurando la resistenza elettrica delle barrette campione si nota come la resistività del materiale sia calata sensibilmente, di un fattore ~ 4 , ed è noto come in polveri compattate le proprietà di conduzione dipendano strettamente dalle zone di contatto [29,42,43,44], simili variazioni inoltre sono state osservate in polveri pressate di Fe [27] e Al [29].

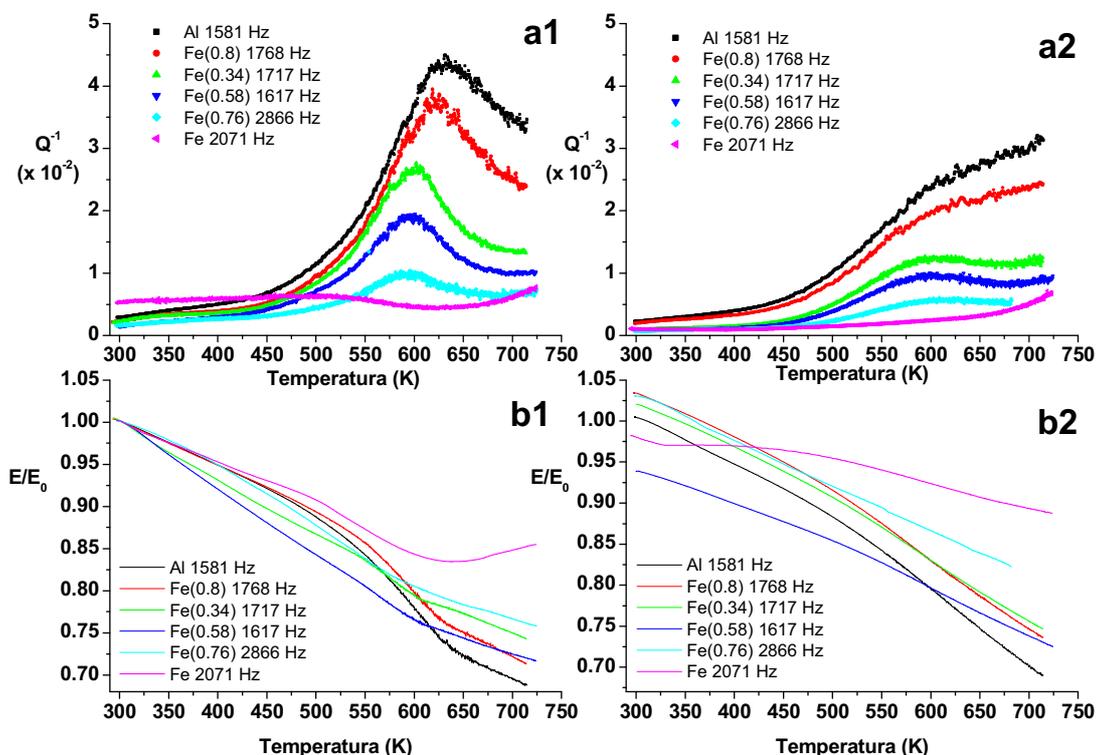


Figura 3.10 : misure di Q^{-1} (a1, a2) e modulo normalizzato (b1, b2) durante una prima (a1,b1) ed una seconda (a2, b2) rampa a 723 K, 2K/min per vari compositi con $\rho=1$

Il trattamento isothermico di 2 h a 473 K provoca in tutti i compositi un rilassamento degli sforzi interni, concentrato principalmente nella frazione di volume di alluminio, in caso di compattazione parziale si osserva un rinsaldamento delle zone di contatto tra le polveri che si traduce in un miglioramento della conducibilità.

Le curve di attrito interno e modulo elastico normalizzato di campioni con diversa composizione per due successive rampe in temperatura a 2 K/min sono riportate in figura 3.10 : tra le due rampe ogni campione è stato lasciato raffreddare naturalmente. Durante il primo riscaldamento (Figura 3.10-a1) l'attrito interno mostra un evidente picco la cui intensità cala al diminuire del contenuto di Al e completamente assente nel riferimento di Fe puro: i rispettivi moduli normalizzati (Figura 3.10-b1) presentano, in corrispondenza del picco di Q^{-1} , un punto di flesso, più evidente nei campioni Al e Fe(0.8), questa caratteristica è tipica dei processi di rilassamento anelastico, e l'Al e le sue leghe [35,41,44] a temperature e frequenze analoghe presentano un picco di rilassamento anelastico, il profilo delle curve in figura 3.10-a1 non si adatta però a questa ipotesi [40]. Durante la seconda rampa (Figura 3.11 b2) i valori di Q^{-1} sono nettamente più bassi ma sempre dipendenti dal contenuto di Al e con un profilo compatibile con quello di un picco di Debye sovrainposto ad un fondo esponenziale [39,40,41,45]. L'andamento del modulo è più regolare che nella prima rampa e presenta sempre una flessione in corrispondenza del picco di Q^{-1} .

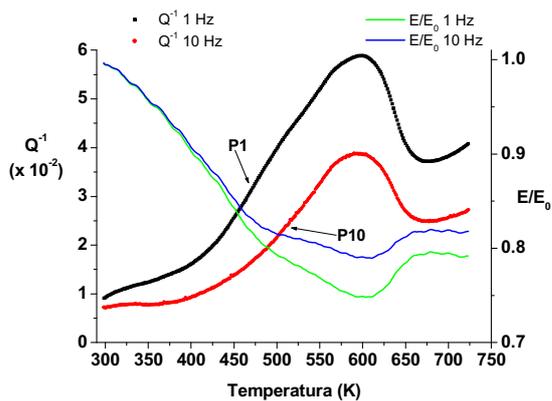


Figura 3.11 : rampa a 2 K/min (1 e 10 Hz) per il campione Fe(0.58)

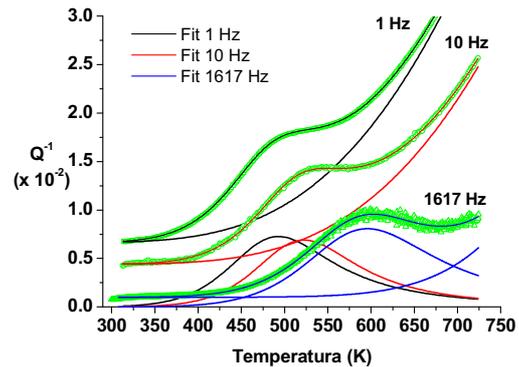


Figura 3.12 : seconde rampe a 2 K/min a diverse frequenze e rispettivi fit realizzati con le funzioni (3.13) (3.15) e (3.16)

Per investigare la natura dei picchi in figura 3.10-a1 ho eseguito misure di spettroscopia meccanica a frequenze sub-acustiche (1 e 10 Hz): in figura 3.11 sono riportati i risultati relativi al campione Fe(0.58).

Come si vede dall'andamento del Q^{-1} , e ancor più chiaramente da quello di E/E_0 , vi sono 2 picchi distinti, uno anelastico che si abbassa in temperatura al calare della frequenza (P1 e P10 per 1 e 10 Hz) evidenziato dalla flessione dei moduli tra 450 e 550 K, ed uno strutturale visibile alla stessa temperatura (600 K) per entrambe le frequenze, accompagnato da un marcato rinvenimento del modulo; un simile effetto strutturale è già stato osservato in leghe di alluminio sottoposte ad elevate deformazioni plastiche [41] e associato al processo di ricristallizzazione e crescita dei grani tramite il moto delle dislocazioni: nelle curve precedenti la frequenza più elevata causa lo spostamento della componente anelastica e una sovrapposizione dei due effetti. Si può osservare dalle micrografie ottiche di polveri di Al compattate (Figura 3.13 a) e portate a 723 K (Figura 3.13 b) come le dimensioni medie dei grani aumentano sensibilmente, attraverso una crescita dei grani di minori dimensioni dopo il riscaldamento.

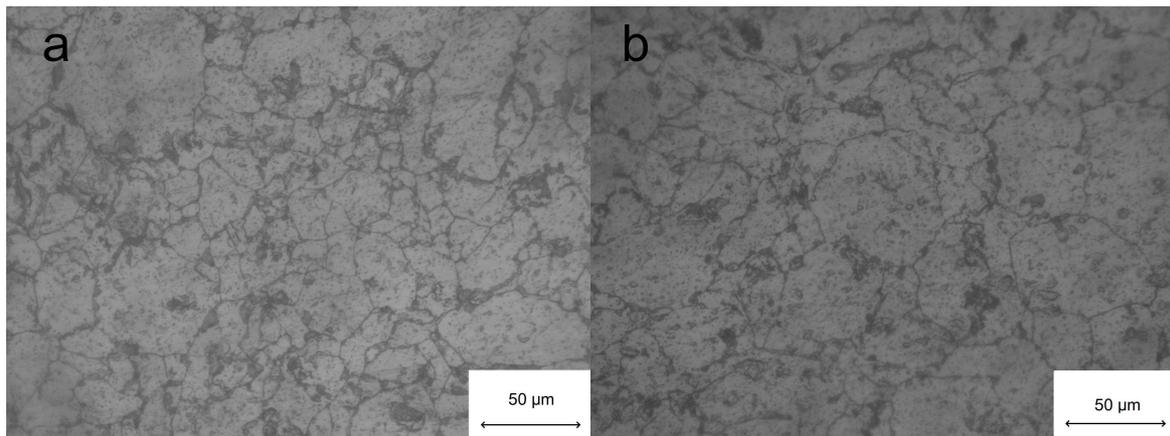


Figura 3.13 : micrografie ottiche del riferimento di polveri di Al compattate: campione appena pressato (a) e dopo rampa a 723 K a 2 K/min. Superficie rifinita come per le misure di durezza (paragrafo 3.2.3) e attaccata chimicamente con una soluzione 50% H₂O+30% HCl+18% HNO₃+2% HF per ~30 s .

Le curve di Q^{-1} del campione Fe(0.58), relative alla seconda rampa in temperatura eseguita a diverse frequenze è dominato da un picco che si sposta con la frequenza, sovrapposto ad un fondo che cresce esponenzialmente con la temperatura (“high temperature background” [40]), questo prova che in figura 3.12 e 3.10-a2 si osserva un fenomeno di rilassamento anelastico. Partendo da questo presupposto ho applicato alle curve relative alle seconde

rampe una funzione di fit [41] costituita dall'unione delle due componenti. L'andamento del fondo esponenziale può essere descritto dalla

$$\phi = a + b \exp\left(-\frac{h}{kT}\right) \quad (3.13)$$

con a, b, h parametri empirici determinati dal fit dei dati sperimentali, k è la costante di Boltzmann (8.64×10^{-5} eV/K) e T la temperatura assoluta. Il picco di Debye è descritto dalla

$$\phi = \frac{\Delta}{2} \left[\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] \quad (3.14)$$

Δ rappresenta l'intensità del rilassamento, ω può essere approssimata costante e τ è dato dalla (2.33) con q energia di attivazione del processo e τ_0 costante, quindi $\omega\tau_0 = e^{-D}$ è costante e si ottiene

$$\omega\tau = \exp\left[\left(\frac{q}{kT}\right) - D\right]$$

che inserita nella (3.14) e attraverso semplici calcoli [41] porta a

$$\phi = a + b \exp\left(-\frac{h}{kT}\right) + \frac{\Delta_R}{\cosh\left[\left(\frac{q}{kT}\right) - D\right]} \quad (3.15)$$

dove

$$\phi = \frac{\Delta_R}{\cosh\left[\left(\frac{q}{kT}\right) - D\right]} \quad (3.16)$$

descrive un picco di Debye con intensità del rilassamento Δ_R (altezza del picco). La (3.15) descrive bene l'andamento dell'attrito interno (Figura 3.12) e consente di ottenere una rappresentazione distinta del fondo e del picco che lo compongono: si vede come l'intensità del picco si mantiene sostanzialmente costante ($\Delta_R \sim 7,3 \times 10^{-3}$) a diverse frequenze.

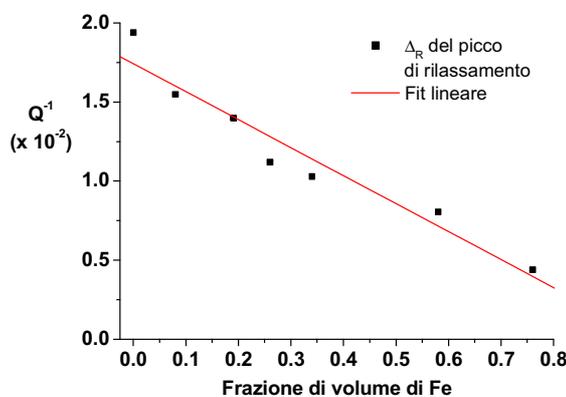
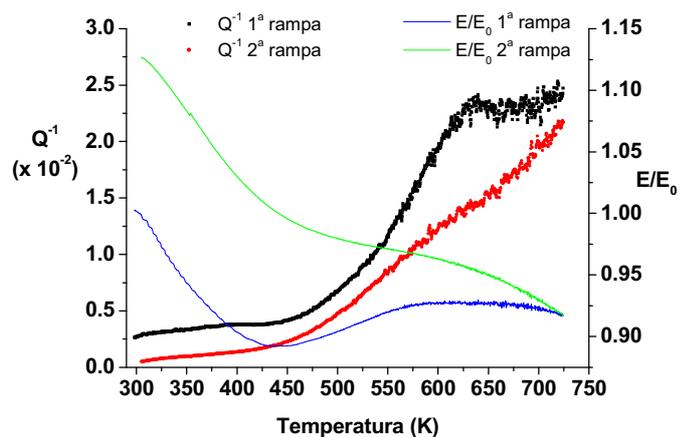


Figura 3.14 : intensità del picco di rilassamento (Δ_R) in funzione del contenuto di Fe dei compositi

La stessa procedura applicata alle curve di campioni diversi (da Al puro a Fe(0.76)) mostra (Figura 3.14) come Δ_R vari in funzione della composizione: l'intensità del rilassamento associata al picco anelastico, mostra una crescita praticamente lineare con il contenuto di Al e unito al fatto che il picco anelastico non compare nel campione di riferimento di solo Fe indica che si tratta di un processo associato alla componente di Al dei compositi. L'intervallo di temperatura (in funzione della frequenza) in cui si trova il picco, la natura policristallina della matrice di Al e l'osservazione di picchi simili in leghe a base Al [41] o in alluminio puro sottoposto a lavorazione a freddo [35], porta a legare il picco anelastico al rilassamento dei bordi di grano delle polveri di Al compattate.

Come ulteriore verifica sulla stabilità strutturale dei compositi in riscaldamenti successivi, ne ho sottoposti alcuni non solo ad una seconda, ma anche ad una terza e quarta rampa a 723 K, sempre alla velocità di 2 K/min: le curve di Q^{-1} e E/E_0 sono risultate coincidere con quelle in figura 3.10 (a2 e b2), a conferma della condizione di stabilità della struttura del campione.

Figura 3.15 : Q^{-1} e modulo normalizzato per la prima e seconda rampa a 2 K/min su una campione F(0.58) parzialmente compattato ($\rho=0.75$), con frequenza 2081 Hz



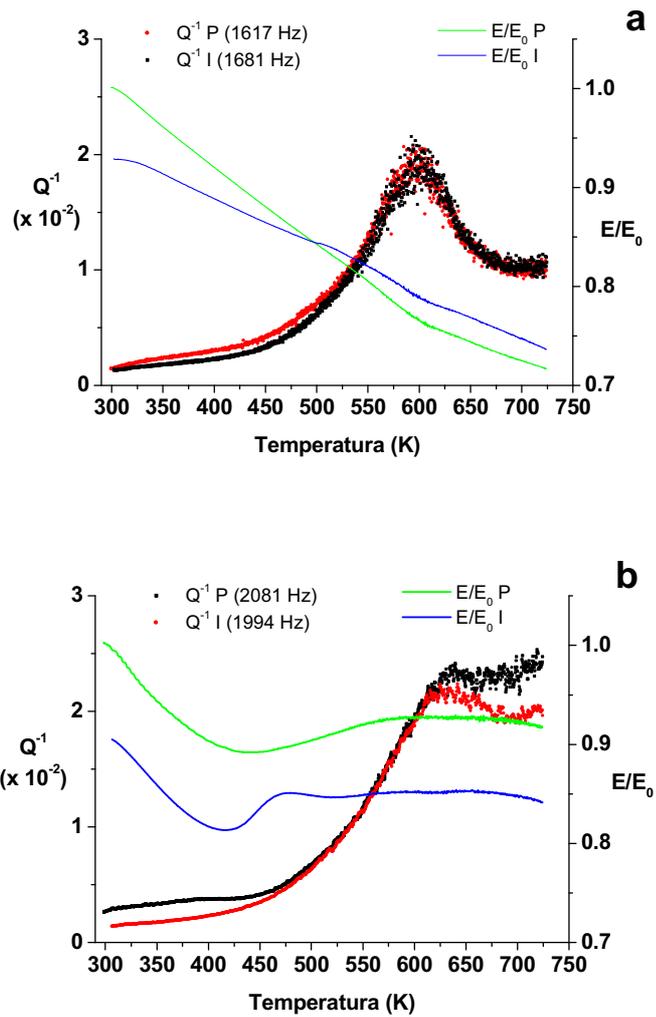
Appurata la natura dei fenomeni, strutturali ed anelastici, rilevati nelle miscele con $\rho=1$, ho osservato gli effetti introdotti da una compattazione parziale. La figura 3.15 riporta i risultati di un campione Fe(0.58) con $\rho=0.75$: confrontandole con le corrispettive curve di figura 3.10 si nota un Q^{-1} più elevato dovuto ad una un fondo esponenziale dalla crescita molto più rapida, il modulo normalizzato ha un andamento molto diverso, raggiungendo un minimo intorno ai 443 K e poi rinvenendo progressivamente. Le curve della seconda rampa sono più simili a quelle in figura 3.10 (a2 e b2) con l'attrito interno caratterizzato da un picco di rilassamento su un fondo esponenziale sempre più elevato del suo corrispettivo a $\rho=1$, l'andamento del modulo si mantiene discendente e non indica la presenza di alcun effetto strutturale. Come per il campione sottoposto a isoterma si osserva dopo il primo

trattamento un sensibile calo della resistività (della stessa intensità del precedente), inoltre il rinvenimento del modulo comincia ad una temperatura (~ 450 K) di poco inferiore ai 473 K del trattamento isoteramico (Figura 3.8), e analoga a quelle utilizzate anche nel trattamento di polveri di Fe [27]: lo stesso processo di rinsaldamento dei legami tra le particelle osservato in isoterma si ripresenta durante il riscaldamento 723 K. Utilizzando la (3.15) sulla seconda rampa di Q^{-1} di figura 3.15 ho osservato che sebbene il fondo esponenziale sia molto superiore rispetto al caso con $\rho=1$, il Δ_R del picco di rilassamento anelastico è invece inferiore ($\Delta_R \sim 6.4 \times 10^{-3}$), questo concorda con l'attribuzione del picco a fenomeni di rilassamento di bordo grano [35,41] e legati alla densità di dislocazioni del materiale: nel materiale meno compattato ($\rho < 1$) e in conseguenza meno deformato è minore anche la presenza di dislocazioni, comunque concentrate nelle zone di contatto, che si traduce in un picco di minore intensità. L'alto valore del fondo esponenziale è un fenomeno dovuto alla porosità del materiale [46,47], già osservato per l'Al [46] e non solo [47]: la presenza di una struttura porosa causa una distribuzione disomogenea delle tensioni e degli sforzi interni al materiale, aumenta la densità dei difetti, come ad esempio vacanze, e la loro interazione, conseguentemente la capacità di dissipazione del materiale aumenta con la sua porosità.

Rimane da verificare cosa accade in un campione trattato in isoterma a 473 K per 2 h poi scaldato oltre tale temperatura, così dei campioni rappresentativi Fe(0.58) con diverso grado di compattazione ($\rho=1$ e $\rho=0.75$) dopo l'isoterma (I) sono stato processati con la rampa in temperatura a 2 K/min e confrontati con campioni identici solamente riscaldati (P) a 2 K/min (Figura 3.16). L'effetto dell'isoterma sugli spettri di attrito interno è molto limitato, si osserva la riduzione del fondo, specialmente al di sotto dei 500 K, dovuto alla parziale eliminazione degli sforzi interni indotti dalla lavorazione a freddo, ma il picco anelastico e quello strutturale a 600 K rimangono sostanzialmente invariati, come si vede dall'analogo andamento di E/E_0 oltre i 550 K nei due casi (P e I). La principale differenza si osserva nell'andamento del modulo normalizzato del campione con $\rho=0.75$ dove anche dopo l'isoterma compare l'effetto di rinvenimento del modulo ma in un intervallo di temperatura più limitato (400-473 K), questo indica che il processo non si esaurisce con il trattamento a 473 K.

In conclusione le prove di spettroscopia meccanica hanno permesso di monitorare l'evolversi della struttura dei campioni con diversa composizione e grado di compattazione per un intervallo che va da temperatura ambiente sino a 723 K.

Figura 3.16 : confronto tra le curve di Q^{-1} e E/E_0 di campioni Fe(0.58) durante rampe in temperatura a 2 K/min per campioni appena pressati (P) o pressati e poi sottoposti al trattamento isothermico di 2 h a 473 K (I) a diversi stadi di compattazione:
 a) $\rho=1$,
 b) $\rho=0.75$



Per trattamenti al di sotto dei 473 K indipendentemente dalla composizione per $\rho=1$ si ha solo il parziale rilassamento degli sforzi interni del campione introdotti dal processo di lavorazione/compattazione a freddo, confermato anche dalla limitata variazione della durezza di Vickers (Figura 3.4): nei campioni parzialmente compattati lo stesso rilassamento è accompagnato dal miglioramento della coesione nelle zone di contatto tra le particelle di polvere che si riflette in un miglioramento delle capacità conduttive. A temperature superiori si osserva un limitato effetto strutturale legato alla crescita dei grani di alluminio e che scompare dopo una prima rampa a 723 K per lasciare solo un picco di rilassamento anelastico legato ad effetti di bordo grano, sempre dovuto alla componente di Al della miscela. V'è ricordato che per entrambi i trattamenti non è stata osservata una variazione della densità/dimensioni dei campioni, né la formazione di una terza fase Al-Fe: i compositi prodotti possono essere utilizzati in processi di riscaldamento fino a 723 K accusando solo un calo di durezza oltre i 473 K legato all'eliminazione di parte degli sforzi

interni e all'aumento della granulometria media, concentrati nella frazione di volume di Al.

3.5) Prove di riscaldamento ad induzione magnetica: risultati e discussione

La prima “prova di riscaldamento” a cui ho sottoposto i dischi campione è di natura strettamente pratica ma imprescindibile per un loro possibile utilizzo su vasta scala, e quindi per la loro effettiva funzionalità. Il primo requisito che un composito deve possedere per essere utilizzato con il sistema di riscaldamento ad induzione E.G.O. è di venire “riconosciuto” dall'apparato come specificato nel paragrafo 2.5, senza questo passaggio un eventuale impiego pratico e diffuso del materiale risulterebbe impossibile. Alla prova pratica ho riscontrato che nessuno dei dischi appena compattati soddisfa tale condizione e, indipendentemente dal contenuto di Fe, non attiva la spira ad induzione. Ho poi sottoposto i dischi con diverse frazioni volumetriche di Fe (da 0.9 a 0.58) e $\rho=0.75$ ad una serie di trattamenti isotermitici della durata di 1 h a temperature progressivamente più elevate (da 373 a 473 K aumentando la temperatura di 20 K ad ogni trattamento) e dopo ogni isoterma i campioni sono stati lasciati raffreddare in aria e testati con il sistema E.G.O. . I trattamenti da 373 a 413 K non modificano il comportamento dei compositi, che continuano a non essere rilevati indipendentemente dalla loro composizione, alla temperatura di 433 K e superiori invece i dischi con una frazione volumetrica di Fe inferiore a 0.3 non generano alcuna risposta, mentre quelli con frazioni volumetriche di Fe di 0.4 o superiori vengono riconosciuti dal sistema ad induzione.

La temperatura limite di questo cambiamento è 433 K, ho però scelto di eseguire un trattamento isotermitico a 473 K per 2 h sui campioni poi usati nelle prove di riscaldamento ad induzione (e di spettroscopia meccanica e durezza) perché oltre a garantire il “riconoscimento” delle miscele ad alto contenuto di Fe, consente anche di “simulare” numerosi processi industriali come ad esempio verniciature a caldo o procedure di ricopratura a cui il materiale potrebbe venire sottoposto in un suo impiego pratico, inoltre 473 K costituisce un limite accettabile per molte applicazioni di riscaldamento ad induzione, specialmente quelle riguardanti l'industria alimentare o del trattamento di prodotti organici (lana, carta, etc..).

I test di riscaldamento sono stati eseguiti su tutti i campioni, indipendentemente dalla loro composizione, per quelli con contenuto di Fe inferiore allo 0.3 del volume, ho disattivato il sistema di riconoscimento dei campioni del sistema E.G.O. , in modo che la corrente scorresse comunque nella spira di induzione: mi sono assicurato che questo non influisse sui risultati ottenuti eseguendo prove su campioni con frazioni volumetriche di Fe di 0.4 e superiori con il sistema attivo e non, e tutte hanno mostrato risultati compatibili all'interno dell'incertezza sperimentale (± 1 K), questo dimostra che disattivare il sistema di riconoscimento non influenza i dati ottenuti.

In figura 3.17 sono riportate le curve di riscaldamento di dischi a diversa composizione confrontate con quella del materiale di riferimento (doppio strato acciaio-alluminio), appare subito evidente la differenza di comportamento tra compositi con un contenuto di Fe di 0.26 o inferiore, e quelli con un contenuto superiore: le curve sono state ottenute tutte con la stessa regolazione (6) di potenza erogata del sistema E.G.O. .

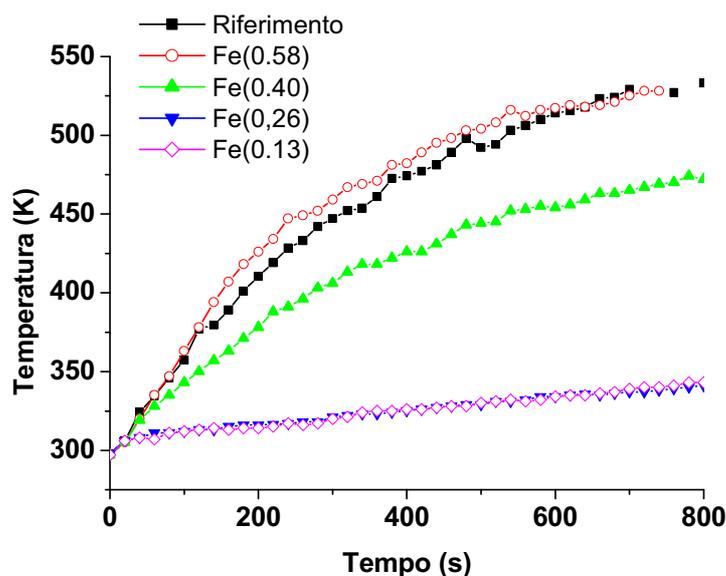


Figura 3.17 : prove di riscaldamento ad induzione dei dischi ($\rho=0.75$) con diversa composizione. Regolazione intermedia della potenza (6 nella scala del sistema E.G.O.).

I campioni Fe(0.13) e Fe(0.26) presentano curve sovrapposte ed un aumento di temperatura molto limitato, al contrario i campioni Fe(0.4) e Fe (0.58) mostrano curve ben separate e ad un maggior contenuto di Fe corrisponde una superiore efficienza del riscaldamento, tanto che la curva relativa al composito Fe(0.58) per un largo intervallo di tempo è persino superiore a quella del riferimento. Le prove eseguite con una diversa regolazione di potenza forniscono gli stessi risultati, con la netta distinzione di comportamento tra i campioni Fe(0.13) e Fe(0.26) e quelli a maggior contenuto ferromagnetico. Le curve in figura 3.17 sono ovviamente anche influenzate dalla diversa massa dei dischi riscaldati,

dovuta alla loro varia composizione e alla diversa densità relativa rispetto al riferimento, nella quasi totalità delle applicazioni pratiche però è proprio il volume di materiale la quantità di interesse [48] (lastre da riscaldare, contenitori di forma definita, etc.), ed è quindi perfettamente logico confrontare campioni di uguali dimensioni ma diversa massa. Come un ulteriore confronto ho riscaldato i dischi con l'aggiunta di un "carico" di 150 ± 1 cm³ di acqua distillata in un apposito becker, in figura 3.18 è riportato l'andamento della temperatura dell'acqua per gli stessi campioni e la stessa regolazione del sistema E.G.O. di figura 3.17 . Il comportamento delle curve è coerente con quello precedentemente osservato, con Fe(0.13) e Fe(0.26) si hanno curve sovrapposte e di nuovo un aumento di temperatura molto contenuto, mentre per Fe(0.4) e Fe(0.58) efficienza e rapidità del riscaldamento crescono nettamente con il contenuto di Fe presentando due curve ben distinte: in questa prova la curva del riferimento è per un certo intervallo superiore a quella del campione Fe(0.58), comunque entrambi portano l'acqua all'ebollizione (373.15 K) in tempi molto ravvicinati, con un "ritardo" del composto di pochi minuti. Il miglioramento del riscaldamento con il contenuto di Fe deriva direttamente dal miglioramento della sua permeabilità magnetica dovuto alla maggiore frazione di volume della componente ferromagnetica [49].

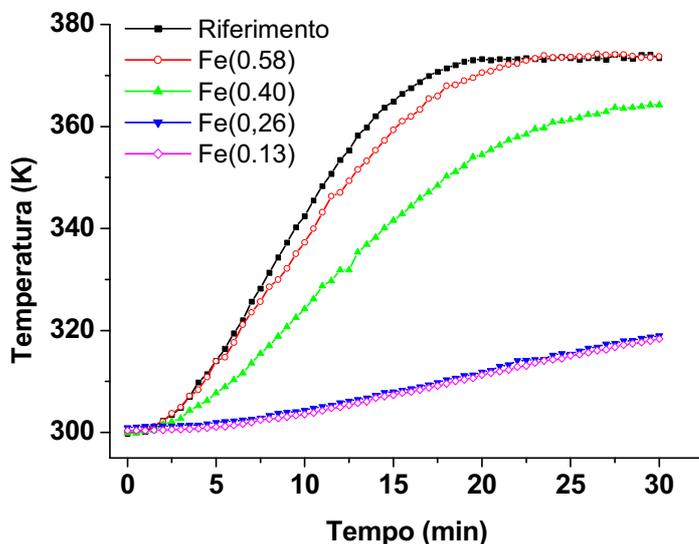


Figura 3.18 : curve di riscaldamento di 150 cm³ H₂O degli stessi campioni di figura 3.17 e per la medesima regolazione di potenza.

La necessità del trattamento isothermico per il riconoscimento dei dischi da parte della spira è legata all'aumento della loro conducibilità che si riflette in un miglioramento dell'effetto pelle (paragrafo 1.3.3), la densità di corrente nello strato più superficiale del disco aumenta e viene così rilevata dal sistema E.G.O. . L'effetto pelle dipende anche dalla permeabilità

magnetica effettiva che, in un materiale composito eterogeneo come quelli da me prodotti, formato da un componente magnetica (ferromagnetica o ferrimagnetica) e una non-magnetica, è una funzione non lineare dalla frazione di volume della parte magnetica: l'andamento della permeabilità effettiva è legato all'esistenza di una soglia di percolazione [50] oltre la quale cresce rapidamente con il contenuto di materiale magnetico. Il valore di questa soglia dipende dalla forma delle particelle magnetiche e in caso di polveri sferiche corrisponde ad una frazione di volume di ~ 0.27 [49]. Dalle figure 3.17 e 3.18 è evidente che i campioni rilevati dal sistema ad induzione e con buone caratteristiche di riscaldamento sono quelli con componente di Fe superiore alla soglia di percolazione e quindi con maggiore permeabilità magnetica: considerando nel computo della componente non-magnetica anche la porosità (paragrafo 3.2) si ottengono frazioni di Fe di 0.3 e 0.435 relative al volume complessivo dei dischi rispettivamente per Fe(0.4) e Fe(0.58), entrambi valori superiori alla soglia di formazione del reticolo di percolazione. Nei campioni in cui il Fe non raggiunge la soglia lo "spessore" δ della pelle sarà notevolmente più elevato, il disco risulterà magneticamente sottile (paragrafo 1.3.3) rispetto ad essa e di conseguenza si osserverà un effetto Joule molto limitato; da questo derivano curve di riscaldamento pressoché coincidenti anche con un diverso contenuto di Fe. Come ulteriore verifica dell'effetto pelle nei compositi con contenuto di $Fe > 0.27$ ho preparato un disco di polveri compatte formato di due strati, uno dello spessore di 1 ± 0.1 mm e composizione Fe(0.4) e l'altro con spessore 5 ± 0.1 mm e composizione Fe(0.04), pressati alla densità relativa di 0.75: se utilizzato poggiando sulla spira lo strato Fe(0.4) il disco attiva il sistema E.G.O. e non solo, presenta anche curve di riscaldamento sostanzialmente uguali a quelle in figura 3.17 e 3.18 relative al campione con composizione omogenea Fe(0.4). Questo indica che la profondità δ della pelle, entro cui il materiale assorbe la maggior parte della potenza del campo alternato, cade entro lo spessore di 1 mm, che è $1/6$ dello spessore totale, cioè la condizione che in prima approssimazione identifica un corpo magneticamente spesso (paragrafo 1.3.3, [48]), e limite rispettato anche dallo strato di acciaio ferritico dei campioni di riferimento.

In conclusione per garantire un efficace riscaldamento con sistemi ad induzione magnetica è necessaria la formazione di un reticolo di percolazione da parte della componente ferromagnetica della miscela unita ad una buona conducibilità: tra i campioni prodotti con densità relativa 0.75 il campione Fe(0.58) dopo il trattamento isothermico a 473 K ha mostrato curve di riscaldamento paragonabili al riferimento. Va considerato anche che

densità relative più elevate delle polveri compattate si traducono in un miglioramento delle proprietà conduttive [29,42] (termiche ed elettriche) dovuto all'aumento dell'area dei contatti tra le particelle e ad una minore percentuale di Fe necessaria a superare la soglia di percolazione.

Conclusioni

Attraverso tecniche proprie della metallurgia delle polveri applicate a miscele di Al e Fe ho prodotto materiali compositi che uniscono la leggerezza, malleabilità e le proprietà di conducibilità dell'alluminio con le caratteristiche ferromagnetiche del Fe. Questa interessante combinazione ha permesso l'impiego di tali prodotti con sistemi di riscaldamento ad induzione magnetica di tipo commerciale ed il confronto con materiali di riferimento comunemente utilizzati in combinazione con essi. Il parametro critico che determina l'efficacia e la funzionalità dei compositi è il contenuto di Fe: le prove eseguite dimostrano che una frazione di volume della componente ferromagnetica superiore alla soglia di percolazione unita ad un trattamento isothermico di almeno 1 h a temperature di 443 K o superiori rendono i campioni immediatamente utilizzabili con apparati di riscaldamento ad induzione di comune diffusione, nell'intervallo da temperatura ambiente sino a ~750 K: questo apre la porta a numerose opportunità di applicazione, prima fra tutte la possibilità di realizzare recipienti e utensili impiegabili con i sempre più diffusi fornelli a induzione magnetica. Il processo produttivo incentrato sulla compattazione in stampo a freddo delle polveri metalliche elementari si è rivelato efficace nella produzione delle miscele desiderate, ed ha in sé quelle caratteristiche di semplicità e contenimento delle fasi di lavorazione che ne favorirebbero l'utilizzo anche in una produzione di tipo industriale.

Nello specifico delle proprietà dei compositi, l'aggiunta di polveri di Fe, soprattutto oltre la soglia di percolazione, ha l'effetto di migliorarne sensibilmente la durezza, che anche per trattamenti termici al di sotto 473 K si mantiene superiore a quella della matrice di alluminio. A temperature più elevate il rilassamento degli sforzi interni generati durante il processo di lavorazione a freddo provoca un calo netto della durezza, che rimane comunque superiore a quella dell'Al per frazioni di volume di Fe uguali o superiori a 0.34.

Il rilassamento degli sforzi interni tramite il moto delle dislocazioni per mezzo di processi di diffusione è anche l'effetto dominante nelle prove di spettroscopia meccanica utilizzate per monitorare l'evoluzione strutturale dei compositi sotto trattamento termico. L'unico effetto strutturale nelle miscele con $\rho=1$ è una crescita dei grani della componente di Al alla temperatura di ~ 600 K durante il primo riscaldamento a 2 K/min, in rampe successive i campioni ormai stabilizzati presentano solo un picco di rilassamento anelastico legato a fenomeni di bordo grano dell'Al. Per compattazioni parziali $0.75 \leq \rho \leq 0.8$ durante sia il trattamento isothermico che la prima rampa in temperatura si nota, oltre agli alti valori di Q^{-1} dovuti alla porosità, un rinvenimento del modulo elastico collegabile con il rinsaldarsi delle zone di contatto tra le polveri, evidenziato anche dal miglioramento della conducibilità elettrica: tale effetto non compare in riscaldamenti successivi.

Le prove eseguite con il sistema ad induzione su campioni a $\rho=0.75$ e pre-trattati a 473 K per 2 h mostrano per frazioni di volume di $\text{Fe} \geq 0.4$ una buona efficienza del riscaldamento, confrontabile con quella del riferimento in acciaio ferritico per il composito Fe(0.58): tale efficienza è legata alla formazione di un reticolo di percolazione delle polveri di Fe che migliora le proprietà magnetiche (permeabilità), e dal calo della resistività a seguito del trattamento isothermico che riduce ulteriormente la profondità di penetrazione δ dell'effetto pelle.

In vista del possibile sfruttamento industriale/commerciale dei compositi è stato ottenuto un brevetto per tutelarne la proprietà intellettuale, è inoltre in fase di studio l'utilizzo delle tecniche di metallurgia delle polveri per produrre nuovi tipi di miscele. Sono già stati realizzati in laboratorio dischi e barre con una distribuzione non omogenea delle polveri ferromagnetiche e di alluminio e dotati di un "gradiente" nelle proprietà magnetiche, legato alla progressiva variazione nella concentrazione delle due componenti lungo una direzione specifica (raggio, spessore o lunghezza). Si sta valutando anche la possibilità di miscelare, compattare e trattare le due polveri per ricavarne magneti permanenti che condividano parte delle proprietà dell'alluminio.

Bibliografia

- [1] K. Yamaguchi, N. Takakura, S. Imatani, J. Mater. Proc. Tech. 63 (1997) 364-369
- [2] J. Kovacik, Scripta Mater. 39 (1998) 153-157
- [3] F. Lux, J. Mat. Sci. 28, 285 (1993)

- [4] D. J. Phelps, C. P. Flynn, *Phys. Rev. B* 14, 5279 (1976)
- [5] A. P. Roberts, E. J. Garboczi, *J. Mech. Phys. Solids* 50, 1 (2002) 33-55
- [6] H. Scher, R. Zallen, *J. Chem. Phys.* 53, 3759 (1970)
- [7] L.N. Smith, C. J. Lobb, *Phys. Rev. B* 20, 3653 (1979)
- [8] I. Webman, J. Jortner, M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* 14, 4737 (1976)
- [9] A. P. Roberts, E. J. Garboczi, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A – Math, Phys. Eng. Sci.* Vol. 458, No 2021, 1033-1054, 2002
- [10] R. Consiglio, D. R. Baker, G. Paul, H. E. Stanley, *Physica A* 319 (2003) 49-55
- [11] R. P. Baron, C. Jones, F. E. Wawner, J. A. Wert, *Mater. Sci. Eng. A* 259 (1999) 308-313
- [12] C. H. Càceres, W. J. Poole, *Mater. Sci. eng. A* 332 (2002) 311-317
- [13] W. J. Poole, E. J. Dowdle, *Scripta Mater.* 39 (1996) 1281
- [14] J. Onoro, M.D. Salvador, L. E. G. Cambronero, *Mater. Sci Eng. A* 499 (2009) 421-426
- [15] K. Narasimhan, F. Hanejko, M. L. Marucci, “Soft magnetic materials for Ac applications” , EuroPm2007 Toulouse
- [16] H. Shokrollahi, K. Janghorban, *J. Mater. Proc. Tech.* 189 (2007) 1-12
- [17] H. Shokrollahi, K. Janghorban, *Mater. Sci. Eng. B* 134 (2006) 41-43
- [18] S. Gedevanishvili, S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A* 325 (2002) 163-176
- [19] J. S. Sheasby, *Int. L. Powder Metall. Technol.* 15 (1979) 4
- [20] Z. A. Munir, V. Anselmi-Tamburini, *Mater.Sci. Rep.* 3 (1989) 277
- [21] B. H. Rabin, R. N. Wright, *Metall. Trans. A* 22 (1991) 277
- [22] R. Narayanasamy, K. S. Pandey, *J. Mater. Proc. Tech.* 84 (1998) 136-142
- [23] R. Narayanasamy, T. Ramesh, K. S. Pandey, K. S. Pandey, *Mater. Sci. Eng. A* 391 (2005) 418-426
- [24] R. Narayanasamy, T. Ramesh, K. S. Pandey, K. S. Pandey, *Mater. Sci. Eng. A* 394 (2005) 149-160
- [25] H.T. Wang, C. J. Li, G. J. Yang, C. X. Li, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2538-2544
- [26] A. Bose, R. A. Page, W. Misiolek, R. M. German, *Adv. Powder Metall.* 6 (9-12) (1991) 131
- [27] L. P. Lefebvre, S. Pelletier, C. Gelinas, *J. Magn. Magn. Mater.* 176 (1997) L93-L96
- [28] L. P. Lefebvre, S. Pelletier, B. Champagne, C. Gelinas, “Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials” 1996, p20-47
- [29] R. S. Timsit, *IEE Transactions of Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, Vol. Chmt-3, No. 1; march 1980

- [30] A. Eksi, S. Saritas, Turkish J. Eng. Env. Sci. 26 (2002) 377-384
- [31] X. Sun, S. Chen, J. Xu, L. Zhen, K. Kim, Mater. Sci Eng. A 267 (1999) 43-39
- [32] J. Rodriguez, M. A. Garrido-Maneiro, P. Poza, M. T. Gomez-de Rio, Mater. Sci. Eng. A 437 (2006) 406-412
- [33] H. S. Kim, Mater. Sci. Eng. A 289 (2000) 30-33
- [34] H. S. Kim, S. I. Hong, S. J. Kim, J. Mater. Proc. Tech. 112 (2001) 109-113
- [35] X. Cao, C. Huang, Mater. Sci. Eng. A 383 (2004) 341-346
- [36] A. S. Khan, Y. S. Suh, X. Chen, L. Takacs, H. Zhang, Int. J. Plasticity 22 (2006) 195-209
- [37] A. L. Greer, Mater Sci. Eng. (2000)
- [38] Z. C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer, Philos. Mag. 76 (1997) 505
- [39] C. Wang, Z. Zhu, Scripta Mater. 38, 12 (1998) 1739-1745
- [40] A.S. Nowick, B. S. Berry, “Anelastic Relaxation in Crystalline Solids” (Academic, New York, 1972)
- [41] Amadori Stefano, “Anelasticità e superplasticità in leghe Al-Mg-Si (6082) sottoposte a deformazione plastica intensiva da ECAP”, Tesi di Laurea, Univesità degli Studi di Bologna
- [42] C. Argento, D. Bouvard, Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 39, no. 7 (1996) 1343-1350
- [43] S. Okuma, Electroc. Sci. Tech. 6 (1979) 23-29
- [44] A. L. Geiger, D. P. H. Hasselman, P. Welch, Acta Mater. 45, 9 (1997) 3911-3914
- [45] H. Zhang, M. Gu, J. Alloys Compd. 426 (2006) 247-252
- [46] F. Han, Z. Zhu, C. Liu, Jmater. Trans. A, 30A (1999) 771-776
- [47] K. Ota, K. Ohashi, H. Nakajima, Mater. Sci. Eng. A 341 (2003) 139-143
- [48] V. Rudnev, D. Loveless, R. Cook, M. Black, “Handbook of Induction Heating”, Marcel Decker, New York, 2003
- [49] M. Le Floc’h, J. L. Mattei, P. Laurent, O. Minot, A. M. Konn, J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 2191-2192
- [50] J. L. Mattei, O. Minot, M. Le Floc’h, J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 2189-2190

