

CONCLUSIONI

Questo elaborato raccoglie i principali lavori svolti nel periodo di dottorato. Il settore di impiego è stato la metallurgia delle polveri, trattando sia polveri di dimensione micrometrica che polveri nanostrutturate e polveri nanometriche.

La maggior attività è stata svolta nell'ambito della produzione di nanopolveri metalliche con il metodo sonoelettrochimico a pulsione. Il metodo sonoelettrochimico a pulsione nasce dal tentativo di combinare gli effetti benefici dell'elettrodeposizione a impulsi con quelli degli ultrasuoni applicati alla cella elettrolitica. In sintesi il processo consiste nel far avvenire un'elettrodeposizione in una cella in cui il catodo è anche l'emettitore di ultrasuoni. Un primo impulso di corrente ad alta intensità provoca la formazione sulla superficie del catodo dei primi nuclei di materiale. Un successivo impulso di ultrasuoni causa il distacco dei nuclei dal catodo, prima che essi abbiano il tempo di accrescersi. Segue un tempo di pausa in cui le particelle hanno il tempo di depositare. Ripetendo il ciclo di impulsi per tempi prolungati si può ottenere una produzione continua di polveri nanometriche. Il metodo è stato per la prima volta proposto da un gruppo di lavoro dell'Università di Bruxelles, coordinato da Reisse e Delplancke, che ha ideato la prima apparecchiatura in grado di realizzarlo [1].

A Marzo 2005 è iniziato ufficialmente il progetto finanziato dalla Comunità Europea nell'ambito del 6° Programma Quadro, in cui sono coinvolte Università Inglesi e Israeliane oltre a importanti partner industriali. Da allora, si è migliorato il dispositivo presente nel laboratorio e lo si è utilizzato per produrre vari materiali: rame, nichel, oro ed argento. Per tutti i materiali studiati finora sono state eseguite caratterizzazioni con il microscopio a scansione, con il microscopio a trasmissione e per alcuni con il light scattering o con il granulometro laser.

Sono state effettuate anche parecchie prove per trovare un adeguato isolamento elettrico della punta del sonicator, in quanto questa particolarità influenza molto

l'ottenimento di polveri nanometriche, senza impurezze quali si possono considerare i grossi agglomerati.

Per quel che riguarda l'attività svolta nella Pometon S.p.A. essa si può suddividere in due filoni principali di ricerca, tuttora in atto. I due indirizzi di ricerca sono divisi in base alla tipologia di materiale che si vuole ottenere o che si vuole trattare. Nel primo si vuole conseguire un processo di tipo industriale per produrre polveri di vari elementi di granulometria nanometrica o comunque submicrometrica. Nel secondo si trattano tutti i vari rami di produzione ed applicazione di polveri micrometriche.

Dunque il primo indirizzo di ricerca riguarda lo scale-up dell'impianto sonoelettrolitico da laboratorio verso un prototipo industriale. Si sono studiati e realizzati alcune diverse strutture con concetti alla base differenti. Il caposaldo da cui si è partiti è il desiderato aumento di produttività e di resa che si vuole avere utilizzando un impianto pilota di tipo industriale. La prima struttura utilizzata è stata un impianto basato su reti posizionate nel medesimo asse e su cui si propagavano le onde ultrasonore generate da un sonificatore posto all'estremità dell'asse. Tutta la struttura era immersa nella soluzione per permettere lo scambio ionico. Per esigenze di rigidità del sistema, necessaria alla corretta propagazione delle onde è stato modificato completamente l'aspetto del sistema, utilizzando delle lastre di acciaio come elettrodi, necessariamente immerse nella soluzione, investite dalla onde ultrasonore del trasduttore, anch'esso immerso. Si è perciò cambiato il sistema di sonolisi, per incrementare la potenza e poter agire direttamente all'interno della soluzione, ossia nello stesso mezzo di propagazione. Un ulteriore passo è stato adottare lo stesso trasduttore come catodo della fase elettrolitica del processo, in maniera tale da avere la massima potenza (quella iniziale) direttamente dove occorre, sul catodo, al momento di staccare tramite sonolisi lo strato di metallo elettrodeposto.

Oltre a ciò, si è analizzato il problema della separazione delle particelle realmente nanometriche dalle impurezze quali sono in questo caso gli agglomerati, realizzando uno stadio del processo apposito. Questo si basa sulla filtrazione a più stadi, separando tramite condotta forzata la polvere non desiderata.

Resta ancora molto lavoro da fare per ottenere finalmente un impianto in grado di una produzione di tipo semi industriale. Unitariamente allo sviluppo del prototipo si è ac-

quisita parecchia esperienza che sarà poi utile nell'eventuale passaggio ad un processo effettivamente industriale.

Riguardo il secondo filone si sono seguiti più lavori, passando da materiali ferrosi ai non ferrosi. Il primo lavoro ha interessato la caratterizzazione dal punto di vista meccanico, di prodotti a base di leghe non ferrose, solitamente utilizzati per pezzi non strutturali quali boccole autolubrificanti e filtri. Lo scopo è quello di poter valutare il possibile utilizzo di queste polveri in campi ritenuti esclusivi di particolari ottenuti dal metallo fuso.

Sono state esaminate cinque tipologie di polvere, due di rame, due di bronzo ed una di ottone prodotte dall'azienda.

Le polveri sono state testate utilizzando forme dettate dalle norme internazionali; dopo la fase di pressatura si è poi passati alla sinterizzazione seguendo cicli termici industriali.

L'analisi delle caratteristiche meccaniche sul rame, l'ottone ed il bronzo, ha messo in luce un aumento di queste all'aumentare della densità, che però a $7,5 \text{ g/cm}^3$ sono ancora molto lontane dalle prestazioni ottenibili mediante l'impiego di materiali massivi. Inoltre dall'analisi delle curve di trazione si conferma che i materiali sinterizzati presentano un andamento quasi completamente elastico, caratterizzato da un diverso modulo di elasticità rispetto al materiale massivo. Nel caso del rame atomizzato, a causa delle caratteristiche dell'atomizzazione utilizzata, viene impedita la sinterizzazione e perciò presenta caratteristiche meccaniche scarse, dovute ad un nucleo poco resistente.

In ogni caso (tranne per il rame atomizzato per quanto affermato) i materiali resistono circa la metà dei rispettivi massivi. Una ragione di questo è il fatto che tutti i metalli presi in considerazione hanno densità "al pieno" che varia tra $8,5$ e $8,96 \text{ g/cm}^3$, ben più alta dei $7,5 \text{ g/cm}^3$ presi in considerazione per le prove. Dai grafici relativi alla resistenza a trazione, si nota che le curve presentano andamenti crescenti che all'aumentare della densità, presagiscono un miglioramento delle caratteristiche.

Il secondo lavoro è suddiviso in due fasi, realizzazione, produzione (come prima fase) e successivo trattamento termico (seconda fase) di una nuova famiglia di polveri contenenti cromo fino al 3%, denominate CrM e Castro. Mentre la prima è stata realizzata prendendo spunto da una polvere già commercializzata, la seconda è di nuova concezione. Entrambe hanno come denominatore comune il cromo e sono prodotti ad elevate caratteri-

stiche meccaniche. Dopo la realizzazione e la caratterizzazione al verde, il percorso ha seguito la strada della caratterizzazione del materiale sinterizzato per poter realmente testare le caratteristiche meccaniche ottenibili. Sono state svolte due tipologie di esperimenti: la prima tramite sinterizzazione a 1120°C e la seconda a 1250°C. Durante la prima sinterizzazione è stato aggiunto lo 0,66% di carbonio, per cercare di conferire una buona resistenza al materiale. Ciò è avvenuto in quanto entrambe le leghe hanno una resistenza a trazione superiore ai 400MPa, con la lega Castro che presenta valori leggermente inferiori rispetto alla CrM. Ciò non è detto sia dovuto però al fatto che la Castro sia meno resistente. In essa infatti si è notata una maggiore decarburazione dovuta anche all'alto tenore di ossigeno presente nella polvere. Tale decarburazione può essere anche la causa della minor durezza della Castro che risulta essere 134 HB, contro i 198 HB della CrM. Infine, per avere una comparazione con la concorrenza sono state sinterizzate nelle stesse condizioni operative un campione di CrM della Pometon ed uno della Hoganäs, riscontrando una maggior resistenza a trazione nel campione Pometon che resiste ad oltre 520 MPa.

La seconda fase di sinterizzazione è invece stata svolta per vedere l'incremento di resistenza in funzione dell'aumento della temperatura. I risultati ottenuti sono stati a dir poco soddisfacenti, riscontrando un aumento di resistenza di più del doppio, considerando che la lega Castro sopporta oltre 1000 MPa.

La seconda parte del lavoro svolto ha riguardato l'effettivo processo di riduzione della polvere contenente cromo rendendo quindi necessaria una notevole campagna di prove sperimentali a supporto delle ipotesi fatte.

Come prima cosa si è ritenuto di effettuare la caratterizzazione del forno di laboratorio Fibex2 ed in particolare si sono ottimizzati i parametri di processo per ottenere il migliore valore del punto di rugiada, che è la discriminante che regola l'ossidazione o la riduzione della polvere, in funzione dei gas immessi.

Si è quindi passati allo studio vero e proprio della riduzione delle polveri. Dopo una prima fase di test si è pensato di poter sfruttare la forte affinità tra idrogeno e carbonio e poter ridurre quindi la polvere in atmosfera protettiva grazie all'intervento di quest'ultimo. Da esperimenti effettuati su modeste quantità di polvere in condizioni altamente riducenti si è arrivati ad ottenere un buon livello di ossigeno residuo (pari allo 0,14%). Si è constata-

to però un degrado nelle caratteristiche meccaniche della polvere a causa della perdita del finissimo e alla struttura spugnosa dovuta ai vuoti lasciati dal carbonio.

Nella riduzione della lega Castro si è riscontrata una minore difficoltà dovuta da una parte alla minore percentuale di Cr presente in lega e dall'altra ad un diverso processo di produzione: il fatto di inserire il cromo in fase fusoria, quando all'interno del forno è presente un elevato tenore di carbonio, crea degli effetti benefici. Una volta che si sono ottenute le polveri ridotte si è proceduto con la caratterizzazione del materiale sinterizzato.

Nonostante i lusinghieri risultati ottenuti, devono ancora essere fatti notevoli sviluppi per poter ridurre i costi, aumentare la produzione oraria, la qualità del prodotto e l'efficienza di tutte le fasi del ciclo. Bisogna in particolare affinare la fase di atomizzazione, che è la parte del processo più critica.

In un altro lavoro è stata promossa la ricerca di un nuovo materiale per sostituire il Co nelle matrici degli utensili diamantati partendo dallo studio di una lega meccanica tra Fe e Cu (60/40). Gli studi effettuati hanno messo in evidenza le doti di questo materiale che però è troppo tenero per questo tipo di applicazione. Per aumentare la durezza di questa lega è stata miscelata con percentuali crescenti di una lega meccanica tra Fe e P (85/15) fino ad un tenore massimo di P di 6,75%.

Si è evidenziato come l'aumento di durezza sia consistente anche sopra il target prefissato (la durezza del Co) e a scapito della resilienza che precipita. Al punto in cui si sono interrotte le attività la concentrazione di P si attestano al 4,2%, che corrisponde ad una durezza di poco superiore a quella massima del Co e ad una tenacità alquanto inferiore.

Nel corso dello studio è stato possibile stimare l'energia liberata durante il trattamento termico di distensione ed osservare gli effetti sulla sinterizzazione. Il prodotto di sinterizzazione del materiale non disteso si presenta, oltre che più duro, più denso e privo di grossi agglomerati di Fe-P che invece caratterizzano la struttura dei pezzi realizzati con materiale disteso. Si può quindi affermare che l'energia non perduta nel trattamento di distensione venga liberata durante la sinterizzazione e che questa costituisca una forza motrice aggiuntiva al processo di consolidamento. La nanostrutturazione non ha quindi il solo effetto di aumentare le proprietà meccaniche del materiale con il meccanismo descritto da Hall-Petch ma anche di immagazzinare nella polvere una notevole quantità di energia che

assiste il consolidamento del materiale. Vale quindi la pena di utilizzare il materiale non disteso anche a scapito della minor comprimibilità. Per migliorare la ritenzione del diamante si è sperimentata l'aggiunta di Mn, con l'idea di sfruttare la sua capacità di combinarsi in carburi, benchè non sia tra i più forti formatori, poco più affine al C del Fe. Il materiale è stato adoperato in processi industriali reali per formare gli utensili diamantati e testato in reali condizioni di taglio riportando un discreto risultato. Dall'analisi del comportamento al taglio si è riscontrato che il materiale è più duro e resistente all'usura del necessario e che quindi è possibile diminuire leggermente il tenore di P anche a vantaggio di un aumento di tenacità. Il progetto di ricerca di una premiscela per una nuova matrice di utensili diamantati ha fatto notevoli progressi ed il prodotto ha incontrato il favore dei primi clienti che l'hanno provato. Gli ulteriori passi avanti devono essere di equilibrare la composizione riducendo il tenore di P (presumibilmente a circa il 4%), accertarsi dell'effetto strutturale del Mn sulla matrice ed eventualmente sperimentare un più forte formatore di carburi. Il progetto di ricerca corre su due binari: accanto alle premiscele vi sono le preleghe. Nonostante i primi test di ball milling delle preleghe siano stati sfavorevoli e che sia più gravoso processare una prelega piuttosto che metalli puri (più duttili), si è ancora in attesa degli ultimi risultati che potrebbero aprire interessanti prospettive.