

## Capitolo 4

### **POLVERI NANOSTRUTTURATE PER UTENSILI DIAMANTATI**

Le prime lame diamantate per il taglio di pietre naturali sono state sviluppate in Francia nel 1855 da Felix Fromholt e successivamente impiegate su scala industriale nel 1898. Lame realizzate con diamante legato, ora comunemente usate, furono introdotte durante la seconda guerra mondiale in Belgio, da lì ha preso piede lo sviluppo su vasta scala di questi utensili. Nell'industria dell'utensileria diamantata la polvere di cobalto e le sue leghe sono comunemente usate come matrice metallica per le sue eccellenti caratteristiche di ritenzione del diamante.

La matrice degli utensili diamantati deve garantire determinate caratteristiche per svolgere al meglio la sua funzione di supporto dell'elemento abrasivo. La matrice deve rispondere alle doti di compatibilità con il diamante, di ritenzione dello stesso e di un comportamento all'usura sufficientemente buono da non rilasciare il diamante prima che questo abbia completata la sua vita utile.

Il cobalto combina due proprietà generalmente antitetiche: elevato carico di snervamento e ottima tenacità, inoltre ha una resistenza all'usura per abrasione compatibile al diamante e facilmente regolabile tramite l'aggiunta di altre polveri.

Negli anni '90 il collasso di uno dei paesi fornitori di cobalto, lo Zaire, ha compromesso la stabilità del prezzo di questa materia prima. L'incertezza in cui versano i paesi africani fornitori, unita alle conseguenze tossicologiche legate all'utilizzo del cobalto [15], hanno spinto il settore dell'utensileria diamantata a ricercare soluzioni alternative. Oggi, nel tentativo di ridurre i costi ed eliminare sostanze con effetti tossici sull'uomo, si vuole sostituire il cobalto con altre leghe.

La caratteristica innovativa del nuovo prodotto oggetto di studio sta nelle lavorazioni eseguite sulle materie prime che si distinguono dalle tradizionali per la struttura nanometrica

ottenuta con processi meccanici. Dagli anni '70 sono state sviluppate le lavorazioni meccaniche di polveri come processi industriali per la sintesi di nuovi materiali: leghe e miscele di fasi; l'impiego di queste nuove materie prime ha permesso ai pezzi sinterizzati di raggiungere inaspettate prestazioni. Nonostante le problematiche ancora irrisolte, l'uso di tali tecnologie nella preparazione di polveri nanostrutturate apre notevoli possibilità per la preparazione di materiali avanzati con particolare disegno dei bordi grano e di fase [7].

#### **4.1 Utensili diamantati**

La lavorazione dei materiali duri, quali le pietre naturali e sintetiche utilizzate nell'edilizia (marmi, graniti, asfalti, cementi, ecc.), avviene per mezzo degli utensili diamantati; questi sfruttano l'elevata durezza del diamante per asportare il materiale. Il diamante si trova nell'utensile incastonato in una matrice più tenera che può essere di varia natura.

I dischi diamantati sono utensili da taglio costituiti da un'anima di acciaio e da una corona diamantata perimetrale, che può essere a fascia continua o segmentata.

##### **4.1.1 Abrasivi**

Per formare con accuratezza i materiali duri e fragili si ricorre all'uso degli abrasivi: particelle di piccole dimensioni con forma irregolare e spigolosa. Gli abrasivi sono capaci di rimuovere piccole quantità di materiale da una superficie mediante un processo di taglio che produce frammenti residui sottili.

I processi meccanici abrasivi non sono impiegati solo in operazioni di finitura, ma anche in operazione di asportazione di materiale di grande scala come la formatura di materiali duri non metallici: ceramici e vetri.

Gli abrasivi comunemente usati sono i seguenti:

convenzionali, allumina e carburo di silicio;

superabrasivi, nitruro di boro cubico e diamante.

Quest'ultimo è il materiale più duro conosciuto da cui il suo nome. Oltre alla durezza, un'importante caratteristica degli abrasivi è la friabilità, ovvero la capacità di un grano di fratturarsi in pezzi più piccoli; questa proprietà conferisce agli abrasivi la capacità di auto-

affilarsi. Un'alta friabilità indica appunto una bassa resistenza a frattura così che il grano si frammenti più rapidamente se sottoposto alle forze di taglio.

La forma e la dimensione dei grani abrasivi hanno effetto sulla friabilità: grani compatti, per esempio, sono meno friabili di grani piatti; grani piccoli hanno una minor probabilità di contenere difetti e sono quindi più resistenti e meno friabili di grani grandi [1].

#### **4.1.2 Diamante**

Il diamante è la sostanza più dura di tutte quelle conosciute (1000 volte più duro del quarzo che costituisce la fase più dura del granito), è un materiale cristallino costituito da carbonio legato covalentemente, È fragile e inizia a decomporsi in aria sopra i 700°C e a più alte temperature se si trova in ambiente non ossidante.

L'usura su questo materiale avviene per microfratturazione, causata anche da stress termici e da ossidazione. Una grave degenerazione del diamante e del suo ancoraggio con la matrice in cui è incastonato si ha per effetto della grafitizzazione, spesso catalizzata dai metalli componenti la matrice stessa [1].

#### **4.1.3 Abrasivi legati**

Ogni grano abrasivo rimuove solo una piccola parte del materiale alla volta, quindi alte velocità di asportazione possono essere ottenute solo se un gran numero di questi grani agiscono insieme: questo si ottiene usando abrasivi legati, tipicamente in mole a disco, dove i grani abrasivi sono tenuti insieme da un materiale legante che agisce da supporto e sostegno. Una certa porosità può essere utile alla rimozione delle piccole scaglie prodotte che possono altrimenti interferire col processo.

I più comuni tipi di leganti sono: ceramici (vetrificati), resine termoindurenti, gomme e metalli.

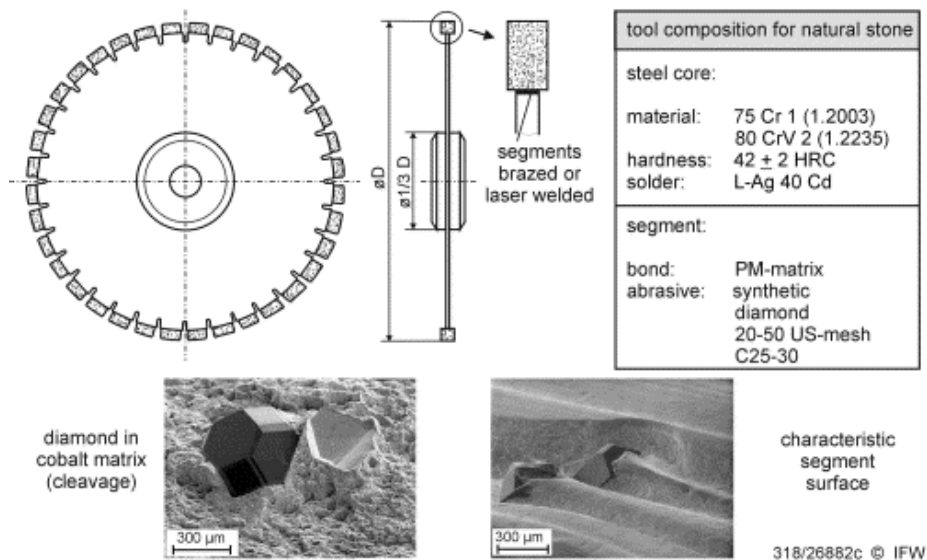


Figura 1.2 schema di disco diamantato con anima in acciaio ed immagine dei diamanti in matrice di Co

Gli utensili a matrice metallica sono realizzati le tecniche di metallurgia delle polveri; non si tratta di interi dischi ma di segmenti congiunti alla periferia di un disco metallico (vedi figura 1.2). La sinterizzazione è condotta sotto pressione ad alta temperatura (hot pressing), mentre i dischi possono essere di alluminio, bronzo, acciaio, ceramica, o composito, in base alle caratteristiche richieste di rigidezza, resistenza e stabilità dimensionale [1].

#### 4.1.4 Meccanismo di taglio

Il taglio con questo dispositivo è un processo di asportazione di materiale (vedi figura 1.3) nel quale il vero utensile è il singolo grano abrasivo, quindi si tratta di particolari utensili considerati multi punto. I principali fattori che contraddistinguono questo utensile rispetto ad uno a singolo punto di taglio sono:

- a) Il singolo grano ha una geometria irregolare ed è disperso casualmente lungo la periferia del disco.
- b) L'angolo medio di attacco è molto basso, conseguentemente l'angolo di taglio è molto basso.
- c) La posizione radiale dei grani varia.
- d) Le velocità di taglio sono molto elevate, tipicamente 30 m/s.

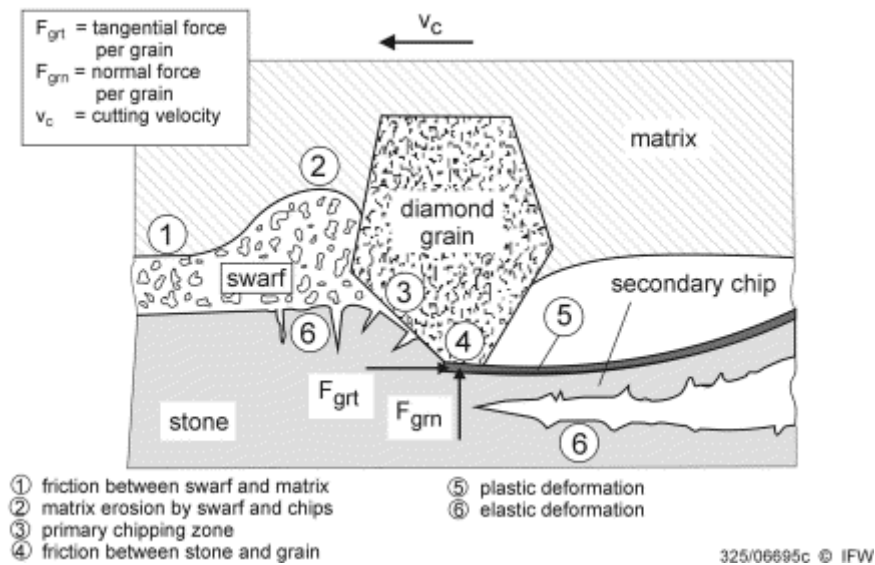


Figura 1.3 schema del meccanismo di taglio con formazione di truciolo

I parametri per descrivere il processo sono: il diametro del disco  $D$ , lo strato asportato  $d$  (profondità di taglio), la velocità tangenziale  $V$  del singolo agente abrasivo ed il moto relativo tra il pezzo e l'asse del disco  $v$ , lo spessore  $t$ , la lunghezza  $l$  e la larghezza  $w$  del truciolo indeformato rimosso. Per  $v \ll V$ , la lunghezza del truciolo indeformato  $l$  è approssimativamente

$$l \cong \sqrt{Dd} \quad (1.1)$$

Definendo  $C$  il numero di punti di taglio per unità di area sulla superficie periferica del disco e considerando l'ampiezza unitaria, il numero di trucioli prodotti, per unità di tempo, è  $VC$ , ed il volume del materiale rimosso, sempre per unità di tempo, è  $vd$ . Definendo  $r$  come il rapporto tra l'ampiezza  $w$  e lo spessore  $t$  del truciolo, il volume del materiale asportato, considerato con la sezione rettangolare e l'ampiezza costante, è

$$Vol_{truciolo} = \frac{wtl}{2} = \frac{rt^2l}{4} \quad (1.2)$$

Il volume di materiale rimosso per unità di tempo è quindi

$$VC \frac{rt^2l}{4} = vd \quad (1.3)$$

si può ricavare allora la profondità del truciolo indeformato

$$t = \sqrt{\frac{4v}{VCr}} \sqrt{\frac{d}{D}} \quad (1.4)$$

Se assumiamo che la forza sul grano  $F_g$  è proporzionale all'area della sezione del truciolo indeformato, risulta essere

$$F_g \propto \frac{v}{VC} \sqrt{\frac{d}{D}} \quad (1.5)$$

Questi strumenti di calcolo possono essere utili alla stima delle forze in gioco ed al calcolo delle potenze necessarie [1].

#### 4.1.5 Taglio di pezzi fragili per asportazione di materiale

Il meccanismo di incisione dei materiali ceramici porta alla formazione di schegge derivate dalla rottura fragile del materiale. Quando il diamante penetra ad una profondità sufficiente provoca la formazione di cricche. Il moto tangenziale del diamante provoca un solco sotto al quale permane una zona di deformazione plastica e due sistemi di cricche: uno radiale ed uno laterale. Le cricche radiali sono formate dal carico normale realizzato dal diamante; le cricche laterali sono la conseguenza degli sforzi residui derivati dal meccanismo di rilassamento al momento della rimozione del carico. Il materiale asportato è imputato alla propagazione delle cricche laterali che si producono solo quando il carico trasmesso dal diamante supera un valore critico funzione del materiale da tagliare.

Se il diamante penetra poco (per esempio se è poco esposto) non si osserva la formazione di cricche ma predomina la deformazione plastica; il flusso plastico provoca un'intensa produzione di calore ed elevati sforzi tangenziali. Viceversa una profonda indentazione porta a formazione di cricche che indeboliscono il pezzo facilitando l'asportazione del materiale; questo meccanismo necessita anche delle opportune condizioni di resistenza all'urto.

Il truciolo è costituito dal materiale asportato durante l'operazione di taglio e viene distinto in primario e secondario (vedi figura 1.3).

Il truciolo primario si forma davanti al diamante per l'azione di sforzi di trazione e compressione che si generano alternativamente sul pezzo, il materiale così asportato è il princi-

pale responsabile della formazione di un cratere, situato frontalmente al diamante, e di due solchi, situati posteriormente e che delimitano la coda.

Sotto al diamante il pezzo è soggetto ad uno sforzo di compressione, quando tale carico viene meno repentinamente, in seguito al veloce moto del diamante, si provoca una rottura fragile da cui deriva il truciolo secondario dietro al diamante [1][2].

Nelle seghe circolari la lama ruota nella stessa direzione ad elevata velocità periferica, tipicamente compresa tra i 25-65 m/s, questo provoca sulla matrice dei segmenti la formazione di una coda dietro ogni diamante, la quale agisce da supporto durante il taglio.

Il metodo di taglio dei materiali fragili con seghe circolari può procedere con due diverse configurazioni: down cutting e up cutting (vedi figura 1.4). Queste due alternative corrispondono ad un diverso sviluppo delle tensioni sui settori diamantati.

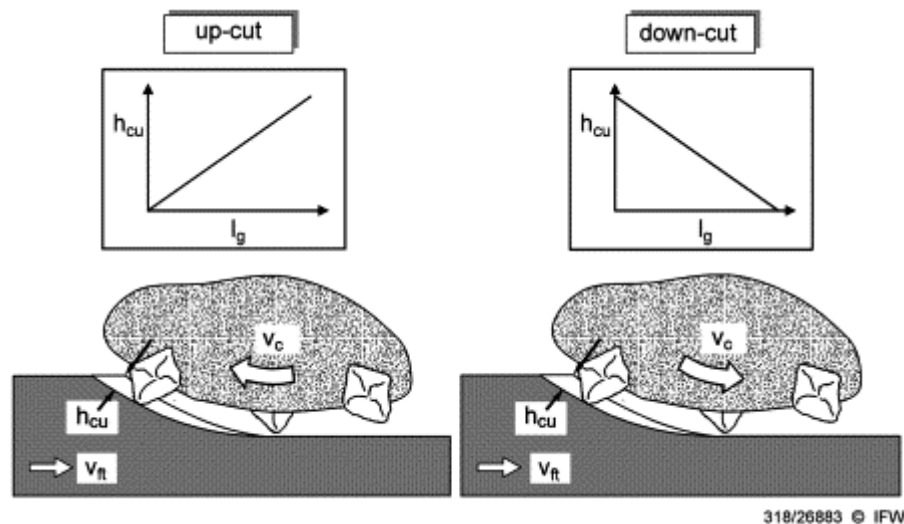


Figura 1.4 configurazione di taglio

In regime di down cutting il moto di rotazione porta ad una azione di abrasione del settore sul pezzo in verso opposto all'avanzamento della sega, in questo modo il diamante, parzialmente sporgente dalla matrice, entra in contatto col pezzo alla massima profondità consentita, e mentre abrade emerge progressivamente fino a perdere il contatto. In regime di up cutting il moto di rotazione della sega è opposto e il diamante abrade aumentando

gradualmente la profondità di penetrazione raggiungendo il massimo al momento di abbandonare l'intaglio.

Di conseguenza la frattura del diamante è favorita nel primo caso dove è massima la forza di impatto. Questo comportamento è provato dall'osservazione dell'usura sui segmenti i quali sono omogeneamente usurati in up cutting e disomogeneamente in down cutting. Inoltre, in down cutting, si formano una grande quantità di residui non appena il diamante entra in contatto col pezzo, ciò porta ad un rapido ispessimento dell'impasto formato dal materiale asportato promuovendo una maggiore usura della matrice.

Gli spigoli di taglio non sono localizzati alla stessa altezza ma distribuiti casualmente, i diamanti sono inoltre soggetti a cicli di frattura che variano la sporgenza e la geometria degli spigoli; è quindi solo una piccola parte dei diamanti ritenuti nella superficie ad interagire con il pezzo contemporaneamente.

#### **4.1.6 Matrice**

La matrice ha due funzioni: tenere rigidamente il diamante in posizione e rilasciare il diamante una volta esaurita la sua vita utile. Essa deve quindi usurarsi in modo compatibile al diamante, sufficientemente da scoprire il diamante e non troppo da perderlo prima che abbia esaurito la sua capacità abrasiva.

##### **4.1.6.1 Meccanismo di usura**

Le condizioni di usura della matrice sono tanto più severe quanto maggiore è la quantità di residui che si producono durante il taglio, sono proprio questi, infatti, a consumare la superficie metallica con un meccanismo di abrasione a 3 corpi [3]. La quantità di residui dipende dal tipo di materiale ed è elevata per materiali a struttura aperta e sabbiosi, scarsa e di tipo fine per materiali densi e duri.

##### **4.1.6.2 Meccanismo di ritenzione**



La ritenzione del diamante deriva dall'azione combinata di una interazione fisica e chimica [4]. Alla rottura del diamante il carico di snervamento della matrice deve essere superato per permettere il suo rilascio; la ritenzione dipende quindi dal carico di snervamento della matrice, inoltre, aumenta con il lavoro di pull out necessario. Il lavoro di pull out è funzione del livello di deformazione elastica attorno al diamante e della forma di quest'ultimo, che può provocare concentrazioni di sforzi. La ritenzione dipende quindi, oltre che dal carico di snervamento, da altri due parametri: la duttilità e la sensibilità agli intagli.

Durante la deformazione della matrice, che supporta il carico agente sul diamante, avviene uno scorrimento del metallo lungo la faccia del diamante. Il coefficiente di attrito statico per l'accoppiamento metallo-diamante è comunque basso e cade nell'intervallo 0,1-0,15 [3], questo significa che il metallo è libero di scorrere lateralmente sull'interfaccia. Se il coefficiente d'attrito aumenta, per l'instaurarsi di altre interazioni interfacciali, si può superare le tensioni necessarie allo snervamento con conseguente incrudimento della matrice sotto al diamante; bisogna tenere in considerazione che la matrice è già deformata elasticamente quasi al limite per il ritiro differenziato (vedi meccanismo fisico di ritenzione qui di seguito).

Il meccanismo fisico deriva dall'incastro meccanico del diamante e dalla pressione esercitata dalla matrice in seguito alla deformazione elastica accumulata durante il ritiro differenziale in fase di raffreddamento dopo sinterizzazione [5]. Il diamante ha infatti un coefficiente di espansione termica prossimo a zero a differenza dei metalli che hanno coefficienti dell'ordine di grandezza dei  $10^{-5}$  m/m°C. Il valore di tensione residua è proporzionale al salto di temperatura e alla differenza di coefficiente di espansione termica, infatti si vede che

$$\varepsilon = \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (1.6)$$

e prendendo in considerazione una configurazione semplificata con il diamante sferico in una matrice infinita la tensione residua è

$$\sigma_r = \frac{4G_m P_f \frac{E_d}{E_m}}{P_f \left( \frac{E_d}{E_m} - 1 \right) + 1} \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (1.7)$$

dove

$$P_f = \frac{1 + \nu_m}{3(1 - \nu_m)} \quad (1.8)$$

La microscopia Raman può essere utilizzata per quantificare questo effetto. Da studi effettuati su matrici di cobalto si è osservato come le tensioni residue superino il carico di snervamento della matrice in prossimità dell'interfaccia portando ad una plasticizzazione ed un conseguente effetto di incrudimento [5].

Un risultato da perseguire, per migliorare il meccanismo di ritenzione, è quindi l'innalzamento del carico di snervamento.

L'interazione interfacciale può ancora essere aumentata fisicamente agendo sulla rugosità del diamante per mezzo di trattamenti termici, questo metodo tuttavia comporta una grande perdita di materiale prima di ottenere una superficie soddisfacente e un indebolimento meccanico del diamante.

Il meccanismo chimico di ritenzione avviene quando il diamante interagisce con elementi formatori di carburi. Durante la pressatura, il diamante può essere aggredito e perdere parte del carbonio superficiale per formare carburi che enucleano come isole e poi accrescono fino a costituire un'interfaccia continua [6]. In queste condizioni vi è un rafforzamento del legame che però si indebolisce quando lo spessore dei carburi aumenta troppo, ciò a causa di sviluppo di porosità e cricche. Questo processo va inoltre limitato perché porta a ingenti degradazioni dei diamanti.

La formazione di carburi all'interfaccia può essere intrapresa in due modi: depositando film sottili di formatori di carburi sul diamante o includendoli nella miscela della matrice. Nel primo caso i formatori di carburi sono presenti esclusivamente dove devono esplicare la loro funzione di rafforzamento del legame, mentre nel secondo caso sono dispersi su tutta la matrice. Gli elementi più utilizzati a tale scopo riportati in letteratura sono il cromo, il tungsteno e il titanio, che non hanno però avuto buoni risultati su scala industriale. Un pro-

blema da tenere in considerazione è l'interazione degli stampi in grafite con la matrice, che è aumentata se si raggiunge in fase di sinterizzazione la temperatura di eutettici basso fondenti. Inoltre gli elementi formatori di carburi peggiorano la duttilità della matrice con la formazione di fasi fragili ( es. la fase  $\sigma$  per il cromo) e di porosità.

Abbiamo già visto le proprietà che deve avere una matrice, qui di seguito aggiungiamo alcune osservazioni. La dimensione delle particelle ha influenza sulla cinetica di densificazione e un'opportuna scelta può abbassare la temperatura di sinterizzazione. Gli ossidi formati sulla superficie delle particelle, durante la loro normale esposizione all'aria, costituiscono un impedimento alla crescita dei grani conseguente alle alte temperature di sinterizzazione necessarie per raggiungere un buon grado di densificazione ma rappresentano, per le stesse ragioni, un ostacolo al processo stesso.

## **4.2 Nanostrutturazione e sinterizzazione**

Dagli anni '70 sono state sviluppate le lavorazioni meccaniche di polveri come processi industriali per la sintesi di nuovi materiali: leghe e miscele di fasi; l'impiego di queste nuove materie prime ha permesso ai pezzi sinterizzati di raggiungere inaspettate prestazioni. Nonostante le problematiche ancora irrisolte, l'uso di tali tecnologie nella preparazione di polveri nanostrutturate apre notevoli possibilità per la preparazione di materiali avanzati con particolare disegno dei bordi grano e di fase [7].

### **4.2.1 Nanostrutturazione**

#### **4.2.1.2 Sintesi meccanica**

L'alligazione meccanica è un processo appartenente alla metallurgia delle polveri e permette di produrre materiali omogenei partendo da miscele di polveri elementari. Mediante tale processo è possibile:

- produrre dispersioni fini di una fase secondaria (usualmente ossidi o intermetallici);
- estendere i limiti di solubilità nei solidi;

- affinare la granulometria;
- sviluppare fasi amorfe;
- distorcere fasi ordinate;
- alligare elementi difficili da introdurre con tecniche ordinarie;
- indurre reazioni chimiche a bassa temperatura.

Le origini di questa tecnica risalgono a Paul D. Merica Research Laboratory of International Nickel Company (INCO) nel 1966.

I processi messi a punto sono molti, in questo lavoro ci avvarremo di quelli che la nomenclatura definisce come alligazione meccanica (Mechanical Alloying), quando il processo prevede trasferimento di massa tra una miscela eterogenea, e macinatura meccanica (Mechanical Milling), quando il materiale è già omogeneo per composizione, è il caso di polveri prelegate, metalli puri od intermetallici.

Il processo inizia con la miscelazione delle polveri nelle giuste proporzioni e nel caricamento del mulino insieme al mezzo macinante, tipicamente palle d'acciaio o di carburo di tungsteno. Le materie prime hanno una granulometria media tipica compresa tra 1 e 200  $\mu\text{m}$ , la loro dimensione non è comunque un parametro critico, eccetto che dovrebbero essere più piccole dei corpi macinanti. Per ottenere un prodotto più fine è opportuno aggiungere una fase liquida che ha diversi effetti: le molecole di solvente sono adsorbite dalla nuova superficie formata diminuendo l'energia superficiale, l'agglomerazione è ostacolata. Durante la mulinatura, ogni volta che le palle collidono, parte del materiale rimane intrappolato (vedi figura 2.1) con il risultato di deformare le particelle profondamente, appiattirle, saldare a freddo tra loro, fratturarle e risaldarle.

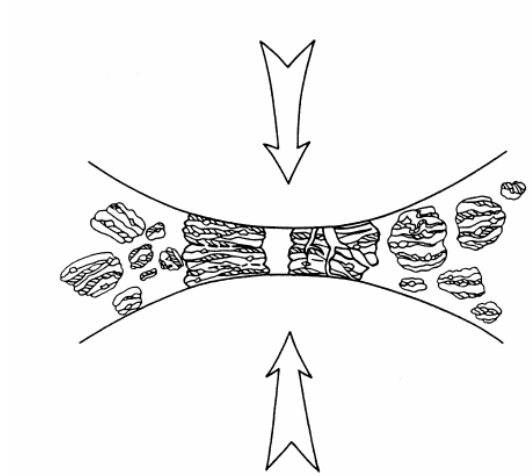


Figura 2.1 collisione dei corpi macinanti con intrappolamento di materiale

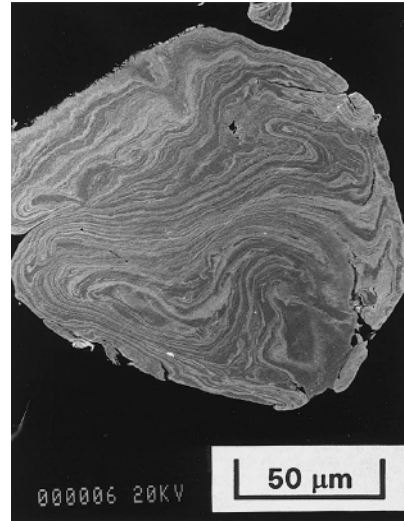


Figura 2.2 immagine SEM di una struttura lamellare ottenuta dalla lavorazione MA di Ag e Cu

...una prima fase le particelle sono ancora  
 duttili e prevale la tendenza a formare corpi tre volte più grandi (vedi figura 2.3) di quelli di partenza con struttura stratiforme (vedi figura 2.2). Con il procedere della deformazione il materiale incrudisce e si frattura con un meccanismo di fatica, i frammenti prodotti continuano a ridursi di dimensione (vedi figura 2.3) se non sono presenti forze di agglomerazione sufficienti; in questo stadio prevale la comminazione alla saldatura ed in fine si raggiunge uno stato stazionario.

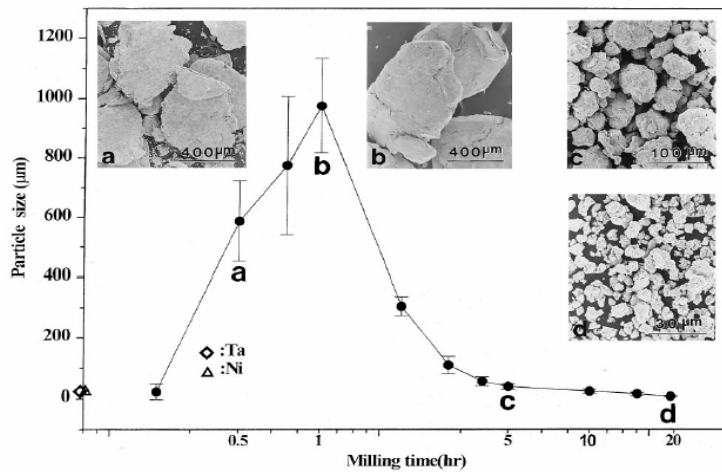


Figura 2.3 dimensione media delle particelle causata dalla tendenza di saldarsi insieme e fratturarsi

L'efficienza del processo è sempre molto bassa, nelle migliori condizioni solo 1% dell'energia rimane immagazzinata nel materiale mentre il resto è perduto in calore, nelle deformazioni elastiche, in vibrazioni e rumore [8].

#### 4.2.1.3 Soluzioni solide fuori equilibrio

Hume-Rotery suggeriscono che la completa solubilità allo stato solido di un componente in un altro è possibile se sono verificate le quattro omonime regole:

- differenza di dimensione atomica inferiore al 15%;
- stessa struttura cristallina;
- stessa valenza;
- elettronegatività poco differente.

Queste sono regole empiriche di esclusione per leghe binarie; la prima corrisponde ad un valore critico di energia di deformazione elastica, la terza fa riferimento alla formazioni di fasi dette elettroniche in corrispondenza di particolari rapporti degli elettroni di valenza, mentre la quarta tiene conto che una grande differenza di elettronegatività porterebbe alla formazione di composti con legami non metallici tra gli atomi.

Basta che una di queste condizioni non sia rispettata affinché la solubilità abbia un limite. È interessante osservare che in tutti i casi in cui il limite di solubilità è aumentato significativamente, per mezzo dell'azione meccanica, i raggi differiscono per ben meno del limite indicato del 15%; ciò conferma che le regole di solubilità continuano a valere anche in condizioni di non equilibrio.

Nel caso del Fe e del Cu la differenza dimensionale è 0,001 nm e l'elettronegatività è 0,1 (secondo la scala di Pauling), differiscono invece per struttura cristallina, rispettivamente bcc e fcc. A temperatura ambiente la massima solubilità del Fe in Cu è 0,3% (at.) mentre la massima possibile ad elevata temperatura è 11% ; con la tecnica della solidificazione rapida si può raggiungere un tenore massimo di Fe del 20% (vedi figura 2.4) [8].

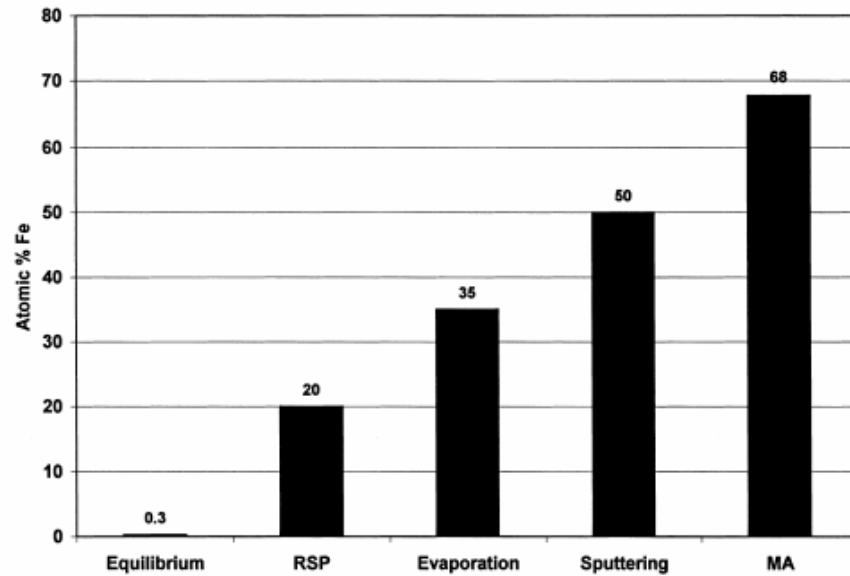


Figura 2.4 soluzione solida di Fe in Cu ottenuta per mezzo di differenti tecniche

Il processo meccanico di formazione di una soluzione solida è in grado di superare la solubilità di equilibrio di almeno un fattore 10, per esempio l'alligazione meccanica può portare a nanocristalli monofasici di 60% Fe in Cu (fcc) e 20% at. Cu in Fe (bcc). La dimensione dei grani, allo stato stazionario, va da 20 nm per il Cu e 10nm per il Fe.

L'aumentata solubilità delle leghe che esibiscono un comportamento spinodale è attribuita all'elevata pressione capillare dei grani nanometrici con piccoli raggi di curvatura. Durante l'alligazione di una miscela di polvere di Fe e Cu, la deformazione meccanica procede costringendo una particella di un elemento in una matrice costituita dall'altro, continuamente è esercitata una pesante deformazione localizzata all'interfaccia tra le due fasi: il risultato è la formazione di piccole particelle di Fe all'interno di una matrice duttile di Cu. Se la differenza di energia libera di Gibbs tra la struttura bcc e quella fcc è superata dalla pressione capillare esercitata dalle particelle di Fe di raggio  $r$ , cioè

$$\Delta G_{Fe} = \frac{2V_m \gamma_{FeCu}}{r} \quad (2.1)$$

avviene la dissoluzione del Fe nel Cu. Nell'espressione,  $V_m$  è il volume molare e  $\gamma_{FeCu}$  l'energia dell'interfaccia che è stimata da Yavari e Desré essere circa  $1,37 \text{ Jm}^{-2}$ . Dalle valutazioni termodinamiche, che tengono conto del sistema reale in cui i grani non sono sferici,

il raggio critico risulta vicino ai 10 nm, che è la dimensione tipica riscontrata sperimentalmente nelle prove di alligazione meccanica [7].

#### 4.2.1.4 Sistema duttile-fragile

L'evoluzione della microstruttura, quando la miscela di materie prime comprende un composto fragile, come ad esempio una fase intermetallica, carburi od ossidi, è differente. Nello stadio iniziale, mentre le particelle plastiche sono appiattite, quelle fragili vengono frammentate e poi inglobate in una matrice del materiale duttile; a questo punto le trasformazioni proseguono come nel sistema duttile-duttile mantenendo finemente disperse tra gli spazi interlamellari le particelle fragili (vedi figura 2.5).

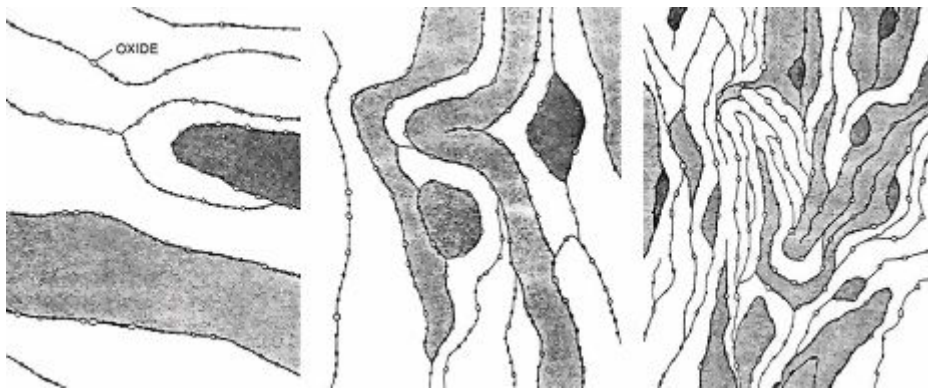


Figura 2.5 schema dell'evoluzione microstrutturale nel tempo, da sinistra a destra, nel caso di sistema duttile-fragile (ossido)

Solo se ci sono le sufficienti condizioni di solubilità, per esempio con composti intermetallici compatibili, si può anche in questo caso giungere all'omogeneizzazione chimica [8].

#### 4.2.1.5 Meccanismo di riduzione della grana

La dimensione finale dei grani metallici con struttura cristallina fcc varia inversamente con la temperatura di fusione, ciò è osservato dal limite raggiunto dai metalli basso fondenti come Al e Cu; viceversa, nessuna correlazione è stata osservata nei metalli con struttura bcc e hcp.



Il materiale processato si presenta con cristalli pesantemente deformati in modo disomogeneo: le regioni deformate sono ampie circa 1  $\mu\text{m}$  ed attraversano l'intera particella, condizione tipica dei meccanismi di deformazione che avvengono ad alta velocità, e le bande di scorrimento sono separate da regioni aventi basse densità di difetti.

Il processo di affinamento della grana cristallina comprende tre stadi principali:

- inizialmente la deformazione è localizzata nelle bande di scorrimento che costituiscono una regione ad alta densità di dislocazioni;
- ad un certo livello di deformazione queste dislocazioni annichiliscono e si ricombinano separando ogni singolo grano con bordi a piccolo angolo, i subgrani così formati hanno già dimensione nanometrica (circa 20-30 nm);
- l'orientazione dei singoli grani cristallini diventa completamente casuale rispetto ai vicini.

Il carico di snervamento  $\sigma$  di un materiale policristallino dipende dal movimento delle dislocazioni ed è funzione delle dimensioni medie dei grani secondo la legge di Hall-Petch:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

dove  $k$  e  $\sigma_0$  sono delle costanti. Le dimensioni nanometriche che si raggiungono necessitano di altissimi sforzi per mantenere la deformazione in campo plastico, è quindi questo il limite di tale processo. Kulmann-Wilsdorf e Van der Merwe hanno messo in relazione la dimensione dei subgrani,  $d$ , con lo sforzo di taglio subito,  $\tau$ , secondo questa espressione:

$$d = \frac{10Gb}{\tau} \quad (2.3)$$

dove  $G$  è il modulo di rigidezza a taglio e  $b$  il vettore di Burgers. È da tener conto che la rigidità è minore nella regione di bordo grano e che tale effetto diventa rilevante quando questa rappresenta una consistente frazione del volume del materiale.

Il processo di profonda deformazione ciclica comporta, simultaneamente, moltiplicazione di dislocazioni e loro annichilimento fino a raggiungere un livello di saturazione. In particolare nel Cu, sottoposto a cicli di deformazione di ampiezza  $\gamma \sim 10^{-4}$ , lo scorrimento è estremamente localizzato in bande parallele separate da zone che conservano la struttura originale. L'alta densità di dislocazioni in queste pareti ha dei limiti:  $\sim 10^{13} \text{ m}^{-2}$  per le dislo-

cazioni a vite e  $\sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$  per le dislocazioni a spigolo, queste ultime risultano più importanti per i cristalli fcc. Tali limiti corrispondono a distanze reciproche dei difetti rispettivamente di  $\sim 50 \text{ nm}$  e  $\sim 1,6 \text{ nm}$  che rappresentano i valori critici di annichilimento. Quando le velocità di moltiplicazione ed annullamento delle dislocazioni si eguagliano si raggiunge lo stato stazionario, questa situazione corrisponde alla transizione dal primo stadio di affinamento della grana cristallina ai successivi.

La deformazione localizzata procede con dilatazione dei bordi grano, in un meccanismo di superplasticità, mentre i cristalli indeformati si muovono in un mare di pareti di dislocazioni; tali moti relativi comportano tensioni elastiche disomogenee, a questo punto si assiste alla formazioni di nanovuoti, di  $\sim 1 \text{ nm}$ , con lo scopo di rilassare gli sforzi, da cui nascono cricche che evolvono in fratture [9].

#### 4.2.1.6 Energia immagazzinata

Il processo descritto comporta il trasferimento di un gran numero di atomi dal reticolo cristallino al bordo grano, cioè ad uno stato energeticamente più elevato. L'eccesso di energia libera dei materiali nanocristallini, rispetto ad i consueti policristallini, può essere stimata da misure di scansione termica calorimetrica (DSC). I risultati delle prove di Eckert, Holzer e Krill riportano picchi esotermici di rilassamento di 30-40% dell'entalpia di fusione, non paragonabili agli effetti delle tradizionali lavorazioni a freddo. Gli stessi autori hanno calcolato che il contributo energetico delle dislocazioni è modesto e che l'energia immagazzinata è da attribuire ai nuovi bordi grano e alle deformazioni relative tra i nanocristalli. Analizzando la relazione tra entalpia liberata al calorimetro e dimensione del nanocristallo raggiunta, si possono individuare due regimi di assorbimento di energia, nel caso del Fe, per esempio, la dimensione di transizione è  $40 \text{ nm}$ , sotto i quali l'energia non è immagazzinata come dislocazioni ma come bordi grano [7].

Miani e Fecht hanno costruito un modello ingegneristico per valutare la potenza di trasferimento al materiale durante il processo di alligazione e macinazione. L'entalpia di miscelazione è stimata con il modello di Miedema:

$$\Delta H = 51,6x_{Fe}(1 - x_{Fe}) \quad (2.4)$$

dove  $x$  è la frazione molare e l'entalpia è espressa in kJ/mol (vedi figura 2.6).

L'entropia non ha un modello specifico ma, essendo modesto il contributo alle basse temperature di processo, si può accettare l'errore dovuto al sistema delle soluzioni ideali:

$$\Delta S = -R(x_{Fe} \ln X_{Fe} + x_{Cu} \ln X_{Cu}) \quad (2.5)$$

dove  $R$  è la costante ideale dei gas.

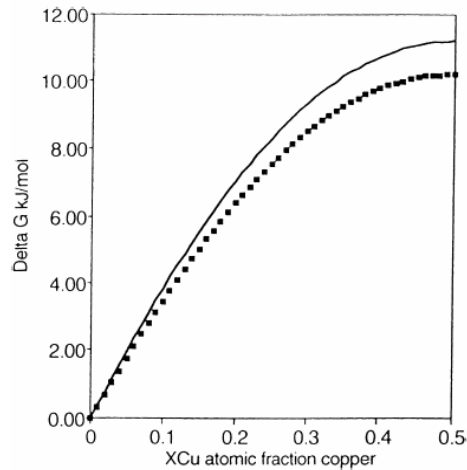


Figura 2.6 energia libera di formazione a 300K del sistema Fe-Cu: linea continua-modello Miedema, quadrati-dati sperimentali

L'energia immagazzinata attraverso la riduzione di dimensioni dei grani è calcolata con una legge empirica ricavata da Fecht:

$$\Delta H = 8,5 \cdot 10^{-5} dT_m^2 \quad (2.6)$$

dove  $T_m$  è la temperatura di fusione in kelvin e  $d$  la dimensione in nm.

Il ciclo complessivo di trasferimento di energia libera è schematizzato in figura 2.7.

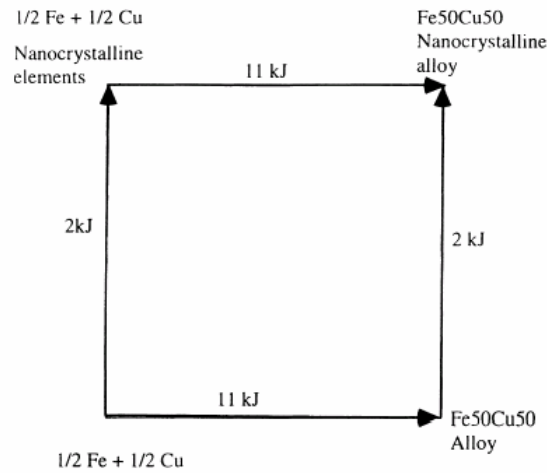


Figura 2.7 ciclo termodinamico per la stima del trasferimento di energia libera nel sistema Fe-Cu

Miani ha poi messo espreso la frazione molare del Fe in funzione del tempo di lavorazione e ha quindi ricavato una relazione tra l'energia libera ed il tempo (potenza di trasferimento):

$$x_{Fe} = x_{Fe}(0) \cdot \exp\left(\frac{K_3}{t^{(m+1)}}\right) \quad (2.7)$$

dove m e  $K_3$  sono delle costanti [10].

#### 4.2.1.7 Proprietà meccaniche

I materiali nanocristallini esibiscono un comportamento meccanico molto simile a quelli amorfi a causa del modificato meccanismo di deformazione, che non avviene più con il convenzionale moto delle dislocazioni ma per scorrimento dei bordi grano. Nonostante il meccanismo delle dislocazioni sia trascurabile, nel caso del Fe la durezza rispetta la legge di Hall-Petch (vedi equazione 2.2) e perciò l'indurimento è dovuto al cambiamento del meccanismo di deformazione.

Il modulo di Young mostra invece una diminuzione di circa il 10% rispetto ai materiali policristallini [11].

#### 4.2.1.8 Densità teorica

È ampiamente accettato che le particolari proprietà dei nanomateriali ha origine nell'elevato rapporto tra gli atomi di bordo rispetto a quelli di massa, per esempio un grano di 5 nm può contenere fino a metà dei suoi atomi al bordo. Se questi atomi hanno proprietà differenti, queste si potrebbero riflettere su tutto il materiale al calare della dimensione. Una di queste proprietà è la densità teorica. Un semplice calcolo può essere condotto con la media pesata dei due contributi,

$$\rho = f\rho_g^n + (1 - f)\rho_{gb}^n \quad (2.8)$$

dove  $\rho_g$  e  $\rho_{gb}$  sono le densità del grano e del bordo grano,  $f$  la frazione di bordo mentre  $n$  è un fattore correttivo che spesso vale 1.

La riduzione di densità del bordo si aggira in un intervallo compreso tra il 10 e il 20% mentre lo spessore può essere anche di alcuni nanometri, l'effetto complessivo può essere quindi significativo.

Solo con l'osservazione TEM si può avere una stima corretta dello spessore del bordo, che dipende da molti fattori, uno fra tutti la presenza di impurezze, inoltre anche la regione prossima al bordo può avere una diversa densità a causa di deformazioni elastiche residue [9].

## Sinterizzazione

### Influenza della nanostruttura sulla sinterizzazione

La caratteristica chiave del processo di consolidazione dei materiali nanostrutturati è il raggiungimento della densificazione evitando l'effetto di coarsening; tale risultato è dovuto alla maggior forza motrice in gioco. La granulometria estremamente fine porta a registrare anomalie nei fenomeni di trasporto (es. ridotta conducibilità elettrica e termica) quando la dimensione dei grani diventa comparabile con le lunghezze caratteristiche dei processi di trasferimento stessi. Allo stesso modo questo effetto può essere osservato nei meccanismi responsabili della sinterizzazione, che cambiano quando si scende nel campo nanometrico. La diffusione superficiale è il principale meccanismo durante l'iniziale fase di formazione dei colli di giunzione, ma non porta alla densificazione. Il rapporto, tra il contributo alla

diffusione della massa della particella e dei bordi grano con quello della superficie, è discriminante per l'esito della consolidazione. La diffusione a bordo grano è di gran lunga maggiore nei materiali nanocristallini. Durante la densificazione di tali materiali agiscono anche altri meccanismi: lo scorrimento dei bordi grano, la rotazione dei grani ed il flusso viscoso che descrivono un comportamento simile alla superplasticità, in particolar modo se il processo è accompagnato dall'applicazione di una pressione esterna. Queste considerazioni sono supportate dall'osservazione di un rapido ritiro di tali materiali già nelle prime fasi di sinterizzazione.

La nanostruttura ha, quindi, sia un effetto termodinamico sulla sinterizzazione che cinetico. La dipendenza tra la velocità di densificazione e dimensione dei grani è stata sviluppata da Jhonson e descritta da una relazione valida per tutti gli stadi della sinterizzazione,

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{\delta D_b \Gamma_b}{d^4} + \frac{D_v \Gamma_v}{d^3} \right) \quad (2.12)$$

dove  $\gamma$  è l'energia superficiale,  $\Omega$  è il volume atomico,  $\delta$  è lo spessore del bordo grano,  $D_b$  e  $D_v$  sono la diffusività a bordo grano e nel bulk,  $\Gamma_b$  e  $\Gamma_v$  sono le funzioni di densità e  $d$  è la dimensione dei grani. Da questa equazione si vede come diminuire le dimensioni di tre ordini di grandezza, come passare da micron a nanometri, può accelerare la sinterizzazione di dodici ordini di grandezza [9][13].

#### 4.2.2.2 Porosità

I materiali metallici prodotti mediante metallurgia delle polveri differiscono da quelli difusi, completamente densi, per:

- la presenza di microcavità, o pori, distribuiti con legge casuale, sia internamente sia sulle superfici;
- la possibile variabilità della composizione chimica locale, per determinate classi di materiali.

L'origine dei pori nei sinterizzati è riconducibile a diversi meccanismi:

- **Incrudimento in pressatura** e limiti fisici alla massima pressione di pressatura.
- **Attrito** fra la polvere e le facce degli elementi degli stampi durante la pressatura.

- **Espansione elastica, in senso assiale**, dentro la matrice. al rilascio della pressione assiale.
- **Espansione elastica, in senso radiale**, alla fine dell'estrazione del pezzo pressato dalla matrice.
- **Eliminazione dei lubrificanti** di pressatura.
- **Diffusione, allo stato solido**, di alcune eventuali aggiunte di lega, come Mo, Ni, Cr, Mn.
- **Diffusione del carbonio** nell'austenite, attraverso interscambi solido-gas.
- **Fusione e diffusione di alcune aggiunte di lega** “basso-fondenti”, come ad esempio il rame o il fosforo. Sulla superficie del provino lucidato debbono essere presenti delle piccole aree scure, di forma prevalentemente irregolare: i pori.

La frazione cumulativa delle piccole aree scure rispetto all'area totale deve corrispondere alla frazione di porosità.

$$\text{Porosità} = 1 - \frac{\text{densità dell'acciaio sinterizzato}}{\text{densità dell'acciaio compatto}}$$

La sinterizzazione genera cambiamenti significativi della frazione e delle caratteristiche della porosità: si riscontra sempre un certo arrotondamento dei pori, favorito da alcune caratteristiche delle polveri e da determinate condizioni di processo. La porosità totale può essere suddivisa in interconnessa, da una parte, e chiusa, dall'altra. La distinzione è di importanza determinante per i cuscinetti autolubrificanti, ma è utile anche per valutare adeguatamente il comportamento meccanico dei materiali sotto l'azione di forze esterne. Da un punto di vista fisico, una rete interconnessa di pori, in comunicazione con le superfici esterne dei pezzi, costituisce un insieme di traiettorie preferenziali per la propagazione di lesioni [14].

### 4.3 Progettazione di una matrice innovativa

La matrice degli utensili diamantati deve garantire determinate caratteristiche per svolgere al meglio la sua funzione di supporto dell'elemento abrasivo. La matrice deve rispondere

alle doti di compatibilità con il diamante, di ritenzione dello stesso e di un comportamento all'usura sufficientemente buono da non rilasciare il diamante prima che questo abbia completata la sua vita utile. Si passa così in esame tutte le caratteristiche che servono a definire le specifiche della matrice ottima ed individuare i parametri sensibili da utilizzare nell'attività sperimentale (vedi figura 3.1).

### 4.3.1 Stato dell'arte

#### 4.3.1.1 Cobalto

Nel passato il cobalto e le sue leghe sono stato individuate come le più adatte a rispondere alle esigenze funzionali delle matrici degli utensili diamantati. Il cobalto mostra, infatti, un'eccellente ritenzione del diamante dovuta alla combinazione di un elevato carico di snervamento e di un'ottima tenacità, inoltre, ha una resistenza all'usura per abrasione compatibile al diamante e facilmente regolabile tramite l'aggiunta di altre polveri.

L'incertezza in cui versano i paesi africani fornitori, unita alle conseguenze tossicologiche legate all'utilizzo del cobalto [15], hanno spinto il settore dell'utensileria diamantata a ricercare soluzioni alternative. Oggi, nel tentativo di ridurre i costi ed eliminare sostanze con effetti tossici sull'uomo, si vuole sostituire il cobalto con altre leghe.

Le prestazioni migliori con differenti cicli di sinterizzazione raggiungono durezza di 110 HRB e 350 HV, densità superiori al 98% e resilienza attorno a 60-100 J/cm<sup>2</sup> per le temperature di sinterizzazione più consuete.

#### 4.3.1.2 Alternative esistenti

Le nuove matrici hanno come obiettivo la replica delle proprietà del cobalto che rappresenta il traguardo di riferimento. I recenti sviluppi tecnologici hanno portato alla comparsa nel mercato di polveri a basso tenore od esenti da cobalto (vedi tabella 3.2).

---

% Fe	% Cu	% Co	% altro	Produttore
------	------	------	---------	------------

---



<b>Cobalite 601</b>	70	20	10		Umicore
<b>Cobalite HDR</b>	66	7	27		Umicore
<b>Cobalite CNF</b>	68,4	26	-	3 Sn; 2 W; 0,6 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Umicore
<b>NEXT 100</b>	26	50	24		Eurotungstene
<b>NEXT 200</b>	15	62	23		Eurotungstene
<b>NEXT 300</b>	72	3	25		Eurotungstene
<b>NEXT 900</b>	80	20	< 4%		Eurotungstene

Tabella 3.2 composizione chimica (contenuti in peso) delle polveri a basso tenore di Co

Lo sviluppo di nuove matrici si indirizzato verso leghe di ferro-rame con presenza o meno di un'aliquota residua di cobalto. Tali leghe si avvicinano alle proprietà desiderate con notevoli risparmi economici dovuto al costo ridotto delle materie prime. Queste leghe *Cobalite* vanno da un tenore di cobalto del 27% fino alla sua completa sostituzione.

Al diminuire del tenore del cobalto le proprietà calano significativamente compromettendo la qualità del manufatto finale. Le prestazioni migliori del prodotto senza cobalto misurano durezza di 103 HRB e 250-260 HV, densità superiori al 99% e resilienza 30 J/cm<sup>2</sup>. Ciò mette in evidenza la strada che è ancora da compiere per sostituire il cobalto in tutte le sue applicazioni. Possiamo invece tenere come riferimento le prestazioni dei prodotti contenenti cobalto che raggiungono durezza di 107 HRB e 320 HV, densità superiori al 98% e resilienza fino a 150 J/cm<sup>2</sup>.

Nel panorama delle polveri per utensili diamantati, un altro importante attore è la società francese denominata *Eurotungstene* che propone una gamma di prodotti, anche questi in lega ferro-rame con cobalto, denominati *NEXT*.

Il comportamento reclamato della durezza rispetto alla presenza di cobalto è analogo a prima, infatti, la massima durezza registrata (340 HB e di 109 HRB) appartiene al prodotto con il più alto tenore di cobalto (25%). Se invece consideriamo la temperatura di sinterizzazione consigliata, che per questo prodotto è 850°C, si raggiunge una durezza di 290 HB e di 105 HRB. Come si poteva prevedere il prodotto povero in cobalto ha prestazioni più scadenti con una durezza massima di poco superiore a 225 HB o 99 HRB e una durezza di 190 HB e 92 HRB se sinterizzati alla temperatura consigliata di 850°C.

Riassumiamo il dato della durezza per i diversi prodotti presi in considerazione tenendo conto del contenuto di cobalto (vedi tabella 3.4); i dati fanno riferimento approssimativo ad una temperatura di sinterizzazione di 750°C.

	COBALTO	COBALITE HRD	COBALITE 601	COBALITE CNF	NEXT 100	NEXT 200	NEXT 300	NEXT 900
durezza (HRB)	110	107	104	103	107	101	100	98
tenore di Co (%)	99	27	10	0	25	25	25	<4

Tabella 3.4 confronto delle durezza ottenute con i prodotti della concorrenza

Per sviluppare un nuovo materiale bisogna tenere sempre conto di questi dati come utile riferimento e indicatore di successo.

### 4.3.2 Caratteristiche del nuovo materiale

Le soluzioni alternative hanno una formulazione basata sul sistema ferro-rame. Il carbonio è molto solubile nella fase austenitica del ferro, tale metallo è perciò pericolosamente reattivo con il diamante che può essere degradato. La presenza del rame ha l'effetto di inibire tale reazione preservando i diamanti. I metalli del gruppo VIII sono in generale catalizzatori della grafitizzazione del diamante. La grafitizzazione ha luogo con un aumento di volume del 56%, ciò, unito agli stress termici dovuti ai differenti coefficienti di espansione termica, porta ad un indebolimento del diamante. Le miscele possono essere variamente addizionate per modificare la processabilità e le caratteristiche finali della matrice.

L'aggiunta di bronzi aiuta la densificazione e riduce la resistenza all'abrasione così da rendere l'utensile più adatto a lavorare i materiali meno abrasivi. I bronzi possono formare una fase liquida tale da accelerare la diffusione e quindi la sinterizzazione, ma una eccessiva aliquota di liquido comporta inconvenienti con lo stampo.

L'aggiunta di tungsteno, elemento estremamente affine al carbonio, porta alla formazione di carburi all'interfaccia matrice-diamante; la conseguenza è un duplice effetto di miglioramento dell'ancoraggio del diamante e della resistenza della matrice all'abrasione. Per aumentare le proprietà tribologiche della matrice si possono inserire direttamente i carburi di tungsteno, nelle diverse varietà esistenti: del tipo di grandi dimensioni possono anche rappresentare un secondo agente abrasivo.

Altri additivi per migliorare la resistenza all'usura sono le leghe base nichel che hanno per una minor influenza rispetto ai carburi di tungsteno.

Infine altre aggiunte sperimentate sono state: carburi di nichel, acciai, bronzi al manganese-nichel e allo stagno-titanio, piombo, molibdeno, boro, alluminio, cromo, stagno, zinco, manganese.

#### 4.3.2.1 Microstruttura

Le proprietà macroscopiche di un materiale, quali la resistenza meccanica, la durezza, la duttilità, la resistenza all'usura ed altre, sono il risultato della sua microstruttura. È quindi di fondamentale importanza investigare le relazioni che intercorrono tra le proprietà macro e microscopiche del materiale, dalla polvere, materia prima, al prodotto consolidato, passando per le condizioni di processo.

Le più importanti caratteristiche delle polveri includono la composizione chimica e delle fasi, ammontare delle impurezze come ossidi e solfuri, dimensioni media delle particelle e distribuzione delle dimensioni.

#### 4.3.2.2 Densificazione

Una caratteristica propria dei pezzi prodotti da sinterizzazione di polveri è la presenza di una fase costituita da porosità (vedi tabella 3.5). Sebbene in alcune applicazioni ciò costituisca un vantaggio (boccole autolubrificanti), ai fini delle proprietà meccaniche, rappresenta un limite. Nel caso di matrici per utensili diamantati è quindi auspicabile limitare tale fase al minimo, spingendosi il più vicino possibile alla piena densificazione durante la pressatura a caldo.

Tutte le variabili che agevolano i meccanismi coinvolti nella sinterizzazione permettono di arrivare alla densità voluta in più breve tempo e a più bassa temperatura. È ben documentato che più fini sono le polveri utilizzate maggiore è la propensione alla consolidazione.

	Densificazione	Densità	Densità teorica	Porosità %
<b>Cobalite 601</b>	Scadente	7,85/7,9	8,18	4,0%
<b>Cobalite HDR</b>	-	8	8,22	2,7%

<b>Cobalite CNF</b>	Buona	8,15	8,25	1,2%
<b>NEXT 100</b>	-	8,4	8,64	2,8%
<b>NEXT 200</b>	Buona	8,5	8,76	3,0%
<b>NEXT 300</b>	Scadente	7,8/7,9	8,15	4,3%
<b>NEXT 900</b>	Buona	7,9	8,07	2,1%

Tabella 3.5 densificazione medio delle polveri concorrenti

L'esperienza ha dimostrato che l'ossigeno contenuto nelle polveri può avere una azione degradativa sulla qualità delle superfici e degli spigoli del diamante, specialmente quando il processo di sinterizzazione è portato avanti in vuoto e quindi l'ossigeno presente nella miscela è l'unico disponibile all'ossidazione del carbonio.

#### 4.3.2.3 Dimensione dei grani

Le proprietà meccaniche sono funzione delle dimensioni del grano secondo la ben nota relazione di Hall-Petch (vedi equazione 2.2).

È preferibile, quindi, partire da una materia prima fine poiché porta, anche dopo consolidamento in hot pressing, ad una microstruttura a grana fine. Durante il trattamento di densificazione assistita dalla pressione, la combinazione di temperatura di processo non troppo elevata, per un breve periodo, e l'eventuale presenza di una fase fine dispersa di ossidi, evita o limita la crescita della grana cristallina.

Gli effetti di temperatura e tempo sulla crescita dei grani sono ben noti; conosciuta è anche l'azione ritardante degli ossidi quando questi, presenti a bordo grano, costituiscano un ostacolo alla migrazione dei bordi. Questo meccanismo è inefficace quando è presente una fase liquida. Se la temperatura di processo raggiunge un eutettico basso fondente è probabile che la fase liquida penetri il bordo grano e permetta la sua rapida migrazione oltrepassando gli ostacoli.

A differenza dell'hot pressing, nel cold pressing, seguito da sinterizzazione libera, è generalmente favorita la crescita dei grani a causa delle più alte temperature e dei più lunghi tempi necessari.

Anche l'atmosfera di processo ha influenza sulla crescita dei grani in quanto una atmosfera riducente, usata comunemente, è in grado di ridurre gli ossidi e quindi il loro effetto [16].

Anche la porosità gioca un ruolo di rallentamento della crescita dei grani. I pori hanno efficacia quanto più fini e dispersi sono, si può quindi derivare una relazione di dipendenza:

$$d_g \propto \frac{d_p}{V_p} \quad (3.1)$$

Dove  $d_g$  è la dimensione media dei grani,  $d_p$  dei pori e  $V_p$  è la frazione volumetrica della fase pori. Si comprende come l'effetto dei vuoti sia trascurabile, e quindi un meccanismo di controllo inutile, quando il pezzo sia portato vicino alla piena densificazione necessaria alle proprietà meccaniche ricercate.

#### 4.3.2.4 Incrudimento

Il processo di consolidamento delle polveri prevede che queste siano sottoposte ad una pressione meccanica e ad un trattamento termico. La pressione applicata per compattare le polveri nello stampo deve superare il carico di snervamento relativo alla temperatura di processo. Bisogna tenere conto che i punti di contatto tra le polveri ammontano ad una superficie di applicazione degli sforzi di gran lunga inferiore a quella del punzone ed è pertanto facile raggiungere elevatissimi carichi anche con pressature relativamente basse.

La deformazione plastica prodotta, oltre ad un primo macroscopico effetto di compattazione delle polveri, porta all'indurimento del materiale inseguito al meccanismo di incrudimento.

I grani sono così molto più ricchi di dislocazioni che si autostacolano. L'innalzamento della temperatura fornisce l'energia e la mobilità necessarie all'attivazione di meccanismi, quali il climbing ed il cross-slip, capaci di sbloccare un certo numero di dislocazioni che sono libere di scorrere ed annichilirsi per incontro reciproco. Questo meccanismo detto di recupero permette il rilascio di parte delle tensioni accumulate. Soltanto a temperature elevate ( $0,4T_f$ ) si predispongono le condizioni per la nucleazione e l'accrescimento di una nuova grana, rigenerata e libera da tensioni, a scapito della precedente incrudita. Poiché la densità dei difetti lineari è diminuita sono corrispondentemente calate le caratteristiche meccaniche e viceversa aumentata la deformazione possibile.

La temperatura alla quale un metallo subisce la ricristallizzazione dipende da numerosi fattori. Il più importante è la temperatura di fusione, il grado di lavorazione a freddo subita, il tempo di ricottura, la presenza di ossidi o altre fasi finemente disperse. Più la grana è incrudita, e quindi poco ricotta, minore è la temperatura necessaria alla nucleazione di una nuova grana.

L'influenza degli ossidi è invece complessa. Sperimentalmente è provato che gli ossidi sono siti di nucleazione preferenziale. Più fini sono gli ossidi e meno la struttura attorno risente della loro presenza e, conseguentemente, è più difficile la nucleazione dei nuovi grani. È stato stabilito che la fase di ossidi può effettivamente ritardare la nucleazione se la dimensione critica dei nuovi nuclei è maggiore della distanza tra le particelle di ossidi

Una fase di ossidi finemente dispersa è perciò in grado di prolungare il recupero, in tal modo il maggiore rilascio di tensioni riduce la forza motrice disponibile al processo di ricristallizzazione.

#### **4.3.2.5 Trasformazioni di fase**

Quando sono utilizzate polveri premiscelate per ottenere i pezzi la tecnica di pressatura a caldo è capace di realizzare alti gradi di densificazione ma la bassa temperatura e la velocità di trattamento possono dimostrarsi insufficienti a formare una lega omogenea. Tale circostanza può essere evidenziata dall'allargamento dei picchi caratteristici nello spettro di diffrazione a raggi X.

È stato inoltre osservato che in molti sistemi gli alliganti inducono la formazione di complessi intermetallici nel materiale consolidato, sia durante l'hot pressing che in stadio di raffreddamento. Le fasi intermetalliche nucleano specialmente a bordo grano. La conseguenza di ciò è una riduzione delle proprietà meccaniche inseguito alla formazione di fasi intermetalliche fragili.

Le trasformazioni di fase durante il ciclo di sinterizzazione sono critiche perché governano i meccanismi di densificazione. La porosità iniziale può essere rapidamente eliminata dalla diffusione di vacanze dai pori ai bordi grano adiacenti durante il consolidamento, che si comportano come "pozzi" per vacanze; la pressione esterna aiuta la densificazione e il col-

lasso dei pori. Questo avviene se i parametri di processo assicurano un'adeguata velocità di diffusione ed il mantenimento delle dimensioni fini della grana.

Osservando ad esempio il sistema del ferro, un aumento della temperatura di trattamento, tale da provocare la trasformazione austenitica, risulta in una più bassa densità finale dovuta alla più bassa velocità di diffusione e alla rapida crescita dei grani nell'austenite rispetto alla ferrite. La crescita dei grani isola i pori all'interno di grani e la loro eliminazione avviene attraverso la più lenta velocità di diffusione massiva.

Il sistema di interesse nello studio svolto in questa tesi è il ferro-rame (riportato nel paragrafo successivo). L'aggiunta di rame al ferro stabilizza l'austenite e ciò condiziona la velocità di densificazione se la temperatura di processo coinvolge la trasformazione di fase. Bisogna quindi effettuare un'analisi dell'influenza di ulteriori alliganti sulla trasformazione austenitica per prevedere gli effetti di modifiche nella composizione della matrice.

L'alligazione per via di polveri prelegate è generalmente più conveniente per la sinterizzazione rispetto all'uso di polveri premiscelate. In quest'ultimo caso, infatti, l'omogenizzazione diffusionale porta spesso alla formazione di pori dovuto alle differenti velocità di diffusione dei diversi elementi [17]. Inoltre, se uno dei costituenti fonde si formano grandi pori in seguito alla elevata bagnabilità della fase solida dalla liquida che comporta la formazione di un velo liquido sulle particelle e colli d'interconnessione.

#### **4.3.2.6 Diagrammi di stato**

### Il sistema ferro-rame

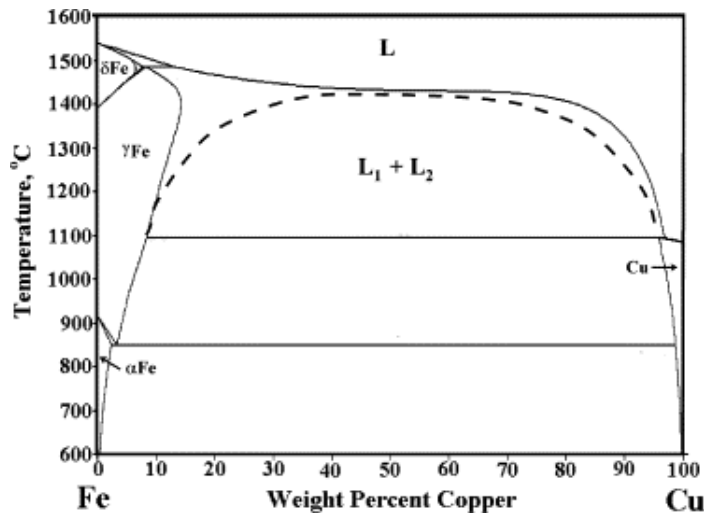


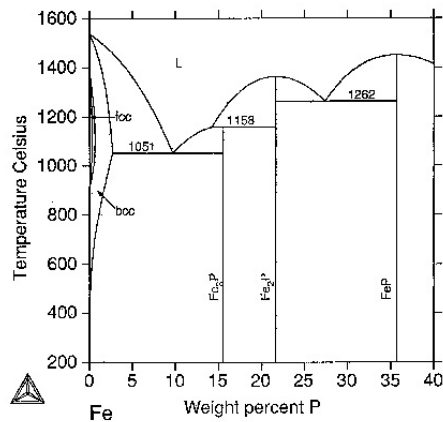
Figura 3.5 diagramma di fase Fe-Cu

In questo caso ( vedi figura 3.5) si nota che la solubilità massima del rame nel Fe è del 9,5% ponderale a temperatura di 1096°C. Si può osservare inoltre che, in fase liquida, la solubilità massima del Fe nel Cu è di 2,8%. Sul lato opposto, al raffreddamento di una lega ricca in ferro, a temperatura di 851°C avviene una reazione eutettoide. I costituenti che si separano contengono rispettivamente 1% di Fe e 99% di Cu e 2,1% di Cu e 97,9 % di Fe. In ogni caso, con raffreddamento lento la quantità di Cu che può rimanere disciolta nel Fe è sostanzialmente trascurabile.

### Il sistema ferro-fosforo

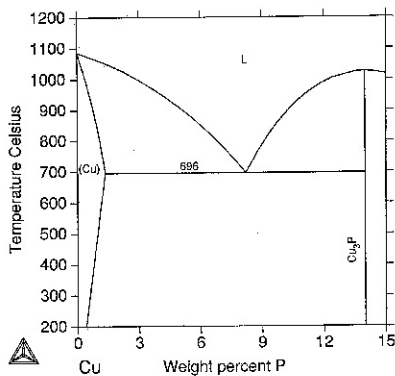
Osservando il diagramma di stato di figura 3.6 si notano due comportamenti significativi. il primo è che il P è un forte elemento alfa-geno ed il campo di esistenza della fase gamma è fortissimamente ridotto. Il secondo è la presenza di un eutettico contenente il 10,13% di P, a temperatura di 1049°C. Al raffreddamento si formano fase alfa e fase delta. La drastica diminuzione dell'area corrispondente alla fase gamma spiega la forte attivazione della sinterizzazione, nelle consuete condizioni di processo, generata dalla presenza di P (la diffusione nella fase alfa è molto più veloce che nella fase gamma) [18].





Fe-P Crystal Structure Data

Phase	Pearson Symbol	Strukturbericht	Prototype	Model
fcc	cF4	A1	Cu	RK
bcc	cI2	A2	W	RK
Fe <sub>3</sub> P	1B2	D <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> P	CE
Fe <sub>2</sub> P	1F3	C22	Fe <sub>2</sub> P	CE
FeP	aF8	B31	MnP	CE



Cu-P Crystal Structure Data

Phase	Pearson Symbol	Strukturbericht	Prototype	Model
(Cu)	cF4	A1	Cu	RK
Cu <sub>3</sub> P	hP24	D <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> P	CE

P. Gustafson, Inst. M...

Figura 3.6 diagramma di fase Fe-P

### Il sistema rame-fosforo

Dal diagramma di figura 3.7 si evidenzia che il P ha una solubilità nel Cu pari al 1,3% a 696°C. Inoltre a questa temperatura si ha la presenza di un eutettico in corrispondenza del 8,4%. L'eutettico è formato dalla coesistenza di una fase di Cu con P in soluzione solida e da un composto intermetallico Cu<sub>3</sub>P che ha una temperatura di fusione di 1040°C circa.

Figura 3.7 diagramma di fase Cu-P

#### 4.3.2.7 Proprietà meccaniche della matrice

La matrice deve compiere la funzione strutturale di tenuta del diamante sotto le condizioni di applicazione di carico durante il taglio. Esistono diversi modelli per stimare l'applicazione del carico che risulta molto complicato: la forza agisce in modo pulsante, variando di intensità come in un

meccanismo di fatica, il tutto ad una temperatura moderatamente elevata. A questo va aggiunto il contributo degli stress residui dovuti all'accoppiamento di materiali con differenti coefficienti di espansione termica (ritenuti favorevoli alla ritenzione).

Il materiale adatto a costituire la matrice deve rispondere a determinate caratteristiche di durezza, carico di snervamento, tenacità.

La matrice densificata acquisisce una durezza che dipende dalla sua composizione, e dai parametri di sinterizzazione. La durezza è un parametro tipico di controllo della densificazione, ha un caratteristico andamento con un massimo al crescere della temperatura o del tempo di processo. Nei primi stadi della sinterizzazione la durezza cresce proporzionalmente all'aumento di densità, quando il pezzo ha raggiunto i livelli più alti di densità iniziano altri processi, come la ricristallizzazione e l'ingrossamento della grana, che hanno un effetto di addolcimento del materiale. Esiste quindi una durezza di soglia che poi diminuisce al crescere del tempo e della temperatura di processo, tanto più a lungo il materiale mantiene tale durezza tanto maggiore sarà il suo campo di processabilità e questo è un parametro importantissimo per i produttori di utensili diamantati.

Nella pratica industriale la durezza è usata come parametro per misurare la ritenuta del diamante da parte della matrice, senza però considerare che il meccanismo delle misure di durezza coinvolge una deformazione plastica tra il 5% e il 12% e che quindi non può essere direttamente correlata con l'elasticità del materiale. Inoltre, in molte applicazioni il settore è soggetto a forze di impatto molto elevate e perciò è necessario considerare la velocità di applicazione del carico. Bisogna aggiungere che, quando la matrice si deforma, scorre sulla superficie del diamante su cui c'è un basso coefficiente d'attrito e che il test della durezza non tiene conto di tale meccanismo di ritenzione.

Il carico di snervamento è un altro importante parametro della matrice per la sua diretta attinenza con la capacità di ritenzione: ogni volta che tale carico è superato il sito del diamante si apre leggermente e la matrice perde la presa.

La misura di tale proprietà può derivare direttamente da test di trazione o flessione o indirettamente da prove di durezza (con le limitazioni della comparazione). Il carico sopportato è legato alla dimensione della grana secondo la già citata legge di Hall-Petch (vedi equazione 2.2) e quindi il controllo delle dimensioni dei cristalli di partenza e del fenomeno dell'ingrossamento della grana sono i parametri di controllo.

La tenacità da una misura del lavoro che deve compiere il diamante per staccarsi dalla matrice e costituisce perciò un indicatore fondamentale. È da considerare che l'utensile è soggetto a ripetuti impatti e che una buona tenacità è indispensabile ad effettuare il taglio.

La durezza ed il carico di snervamento contro l'energia assorbita all'impatto sono caratteristiche inversamente proporzionali, è quindi necessario individuare il giusto compromesso nelle caratteristiche meccaniche del settore per ottenere le migliori prestazioni.

La resistenza all'abrasione è importante per le ragioni già evidenziate, si deve collocare in posizione intermedia per soddisfare sia la ritenzione del diamante fino al suo consumo sia il consumo per scoprire nuove porzioni di diamante. Può essere derivata da prove dirette ma anche derivata dalla durezza che può essere ritenuto un indicatore delle proprietà tribologiche del materiale.

#### **4.4 Parte sperimentale antecedente**

Pometon è fornitrice delle aziende produttrici di utensili diamantati per quanto riguarda i diversi additivi (in particolare ferro e bronzo). Da alcuni anni è interessata ad entrare maggiormente in questo mercato ed ha iniziato un'attività di ricerca per mettere a punto una linea di prodotti per le matrici di utensili diamantati; in particolare si vuole realizzare un prodotto idoneo al taglio granito che per la sua durezza necessita di un maggior consumo di materiale.

##### **4.4.1 Studi preliminari**

Nel 2004 l'interesse dell'azienda per una nuova polvere di ferro-rame spinge a commissionare al Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologia Industriale dell'Università di Trento degli studi preliminari. Il materiale oggetto di studio è una lega meccanica con composizione 60% ferro e 40% rame (ponderale); questa polvere ha evidenziato subito grossi limiti di comprimibilità impedendo la preparazione di provini tramite la compattazione a freddo, con lo scopo di migliorare tale proprietà il materiale viene sottoposto ad un ciclo di distensione di 3 h a 450 °C in F2 nello stabilimento di Marghera con un'atmosfera protettiva debolmente riducente H<sub>2</sub> 300 l/h e N<sub>2</sub> 500 l/h.

Sono state condotte analisi dilatometriche a partire da campioni compattati a diverse pressioni (vedi tabella 4.1).

Pressione di compattazione (MPa)	T inizio ritiro (°C)	T max velocità di ritiro (°C)
175	589	780
230	551	768
470	538	745
600	491	720

Tabella 4.1 analisi dilatometriche

All'aumentare della pressione di compattazione, si osserva che la sinterizzazione inizia a temperature via via più basse: ciò è dovuto all'intimo contatto che si crea fra le particelle di polvere.

Sono state inoltre condotte analisi per investigare le proprietà meccaniche ed accertare la compatibilità di tale materiale con la funzione da svolgere. In tabella 4.2 sono riportati i risultati della prova di resilienza di Charpy, flessione in tre punti (TRS), durezza rockwell e microdurezza vickers, condotta su campioni sinterizzati a 780°C, per 3 minuti, sotto una pressione di 40 MPa in atmosfera inerte; tutti i risultati sono comparati con le prestazioni standard ottenute col Co.

	Co	Fe-Cu
<b>Porosità</b>	2,7 %	1,5 %
<b>HRB</b>	105	99
<b>HV<sub>0,1</sub></b>	320	225
<b>Energia d'impatto [J/cm<sup>2</sup>]</b>	10	43
<b>TRS [MPa]</b>	1120	1350

Tabella 4.2 Considerando come densità teorica 8,27 g/cm<sup>3</sup>

Si può notare che il materiale è più tenero del necessario sebbene la maggior tenacità sia un vantaggio per la ritenzione del diamante; la minor durezza dovrebbe comportare una peggior resistenza all'usura.

Sono state effettuate anche numerose micrografie sulla polvere, vedi figura 4.1.

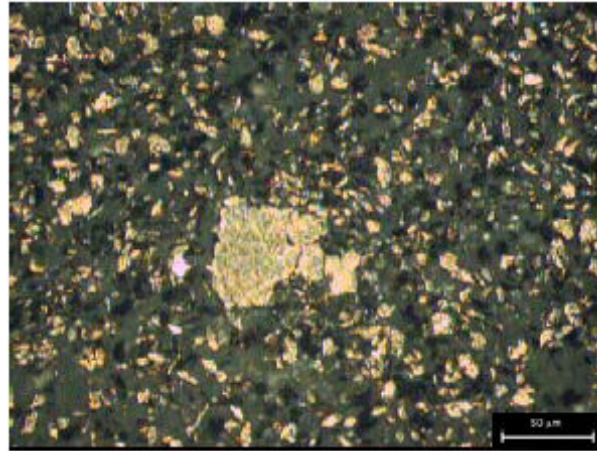


Figura 4.1 micrografia di Fe-Cu-P con un grosso grano di Fe-Cu al centro

Da queste micrografie si riscontra la presenza di particelle di polvere di dimensioni molto maggiori rispetto alle dimensioni medie delle altre particelle (vedi tabella 4.3) che sono state misurate attraverso la diffrazione laser, con uno strumento, il Malvern, che utilizza l'approssimazione di Fraunhofer per le particelle fino ad 1  $\mu\text{m}$  e quella di Mie per dimensioni inferiori, fino a 0,1  $\mu\text{m}$ .

$d_{10}$	4 $\mu\text{m}$
$d_{50}$	9 $\mu\text{m}$
$d_{90}$	17 $\mu\text{m}$

Tabella 4.3 grabulometria

In figura 4.2 è riportata una delle micrografie di un campione pressato a 600 MPa e sinterizzato.

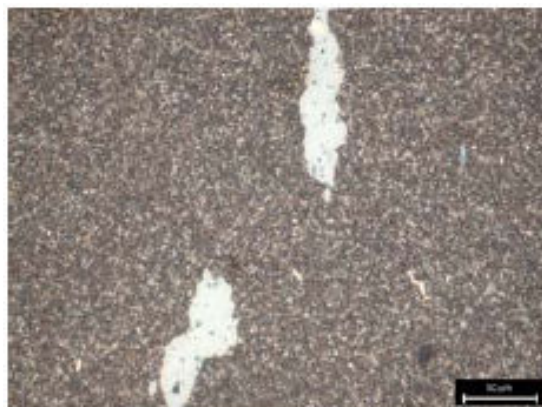


Figura 4.2 micrografia di Fe-Cu-P con grossi grani di Fe-P

Dall'osservazione si individuano con facilità dei grani di grosse dimensioni, così come già visto nella micrografia della polvere.

Sono state condotte anche analisi tribologiche comparative con il Co, andando a misurare la perdita volumetrica di materiale durante il test (vedi figura 4.3).

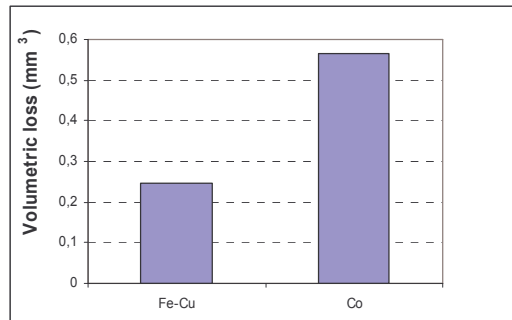


Figura 4.3 perdita volumetrica nel test tribologico

Il Fe-Cu denota delle ottime proprietà tribologiche nonostante questi risultati sono il prodotto del particolare meccanismo di usura della prova che fa rilevare delle cavità sulla superficie dei campioni di Fe-Cu, a differenza di quelli di Co, nelle quali rimane dell'acqua di raffreddamento che agisce da lubrificante.

È stata inoltre effettuata una approfondita analisi al SEM della superficie di frattura, riassunta in figura 4.4, che manifesta una zona a minor densità caratterizzata dalla presenza di grani di polvere di forma allungata che si stendono tra i due piani di separazione. Tale regione di debolezza non viene messa in luce dall'analisi metallografica al microscopio ottico, perché, essendo i pori molto pochi e di piccole dimensioni, con il processo di lucidatura vengono chiusi.



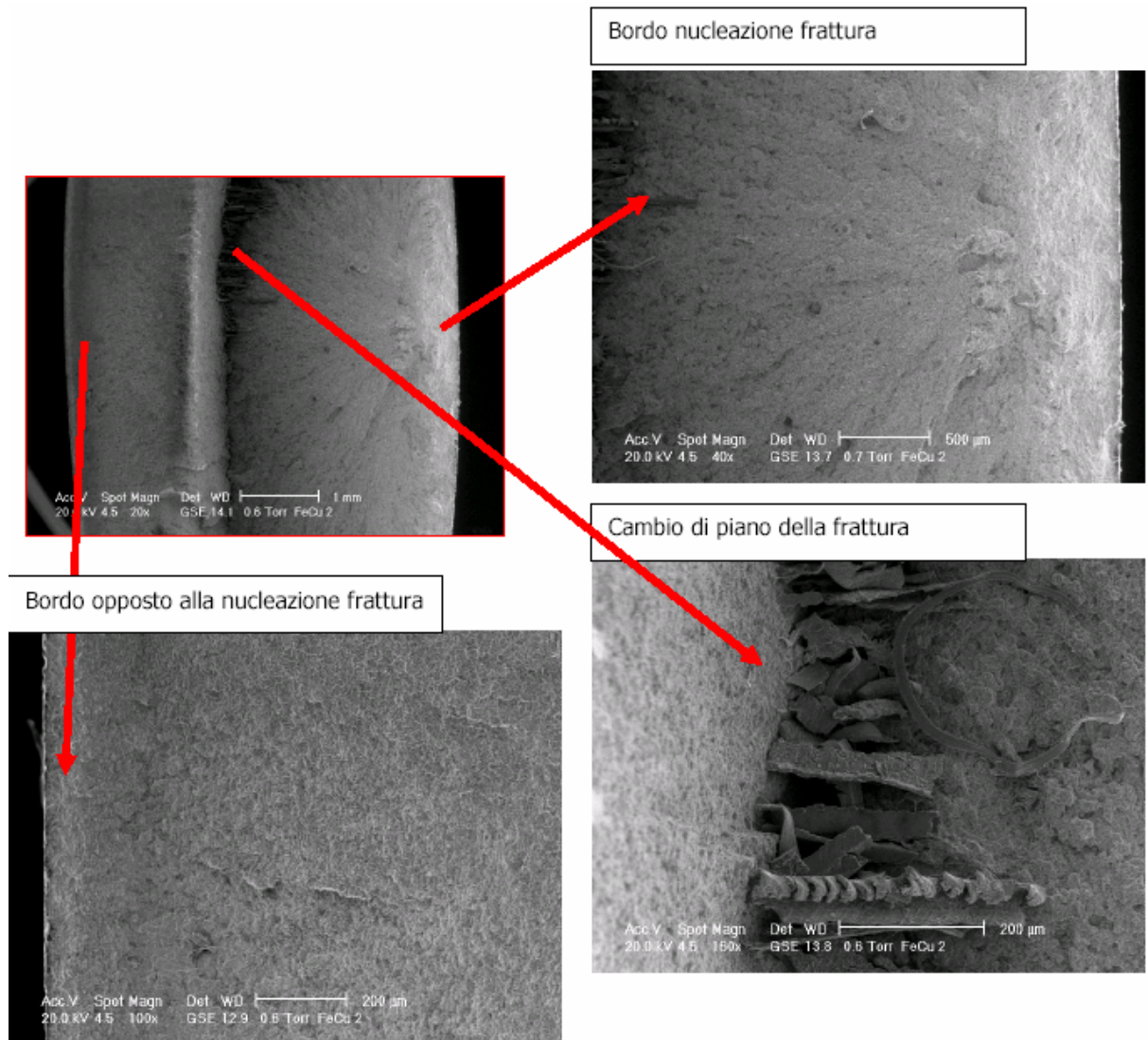


Figura 4.4 analisi della superficie di frattura al SEM

Ampio spazio di tale studio è dedicato a verificare la capacità del rame di inibire la grafitizzazione del diamante dovuta all'interazione ad alta temperatura di quest'ultimo con il ferro. Per monitorare tale fenomeno ci si avvalsi dell'analisi DSC e dell'osservazione diretta dei campioni prima e dopo la sinterizzazione. Queste prove hanno confermato che a 800°C il diamante rimane integro e si presenta superficialmente ancora brillante, mentre solo i campioni che subiscono un ciclo termico fino a 1150°C presentano l'inizio di tale fenomeno, come evidenziato dalle immagini riportate in figura 4.5.

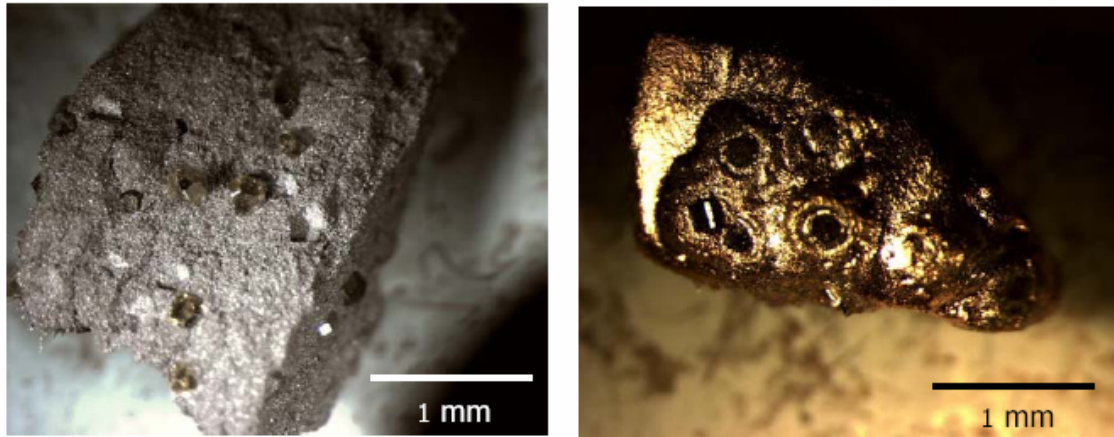


Figura 4.5 immagine prima e dopo il ciclo termico

Le proprietà meccaniche della lega studiate sono state incrementate con la dispersione di 15% di una fase di ferro ricca di fosforo (Fe-P 85/15). Le analisi effettuate, sia meccaniche che tribologiche, hanno prodotto i risultati riassunti in tabella 4.4 e figura 4.6.

	Co	Fe-Cu-P
<b>Porosità</b>	2,7 %	0 %
<b>HRB</b>	105	106
<b>HV<sub>0.1</sub></b>	320	327
<b>Energia d'impatto (J/cm<sup>2</sup>)</b>	10	5
<b>TRS (MPa)</b>	1120	1100

Tabella 4.4 caratterizzazione meccanica

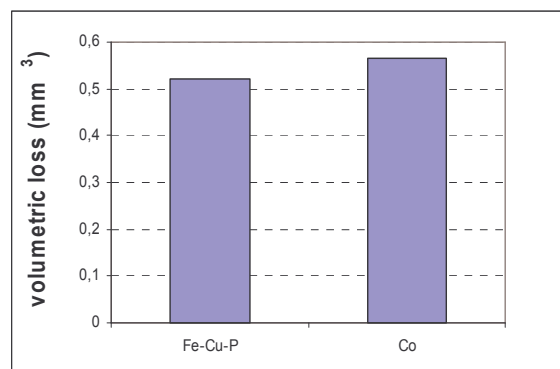


Figura 4.6 perdita volumetrica nel test tribologico



I risultati sono molto interessanti: a scapito della resilienza il materiale ha raggiunto la durezza desiderata. Il test tribologico risente degli stessi effetti precedentemente descritti.

Il nuovo materiale presenta buone proprietà meccaniche, buon comportamento tribologico e non induce la grafitizzazione.

Lo studio è proseguito nella direzione delle proprietà tribologiche della miscela Fe-Cu-P indicata fino ad ora. In tabella 4.5 sono riportati i risultati dei test d'usura effettuati sul materiale, sinterizzato sotto pressione di 28 MPa a diverse temperature, e sul Co come riferimento.

<b>T sinterizzazione [C°]</b>	<b>Perdita volumetrica [mm<sup>3</sup>]</b>	<b>Coefficiente d'attrito</b>
<b>750°C</b>	0,26	0,45
<b>770°C</b>	0,2	0,37
<b>800°C</b>	0,21	0,37
<b>825°C</b>	0,22	0,37
<b>Co 780°C</b>	0,56	0,37

Tabella 4.5 perdita volumetrica e coefficiente d'attrito nel test di usura

Il test è condotto su un Amsler tribometro, con antagonista in porfido, una forza di 50 N e una velocità del disco di 300 rpm. Sopra la temperatura di sinterizzazione di 750°C il coefficiente d'attrito è praticamente lo stesso del Co, mentre la perdita di materiale è decisamente inferiore. Lo studio ha proseguito con campioni sinterizzati a 770°C: la più bassa temperatura che garantisce l'equivalenza dei coefficienti d'attrito. In tabella 4.6 sono riportate le proprietà meccaniche delle matrici utilizzate nel test successivo.

	<b>TRS [MPa]</b>	<b>HRB</b>
<b>Fe-Cu-P</b>	917	104
<b>Co</b>	1120	105

Tabella 4.6 caratterizzazione meccanica

È stato condotto un nuovo test tribologico su settori diamantati realizzati con le due matrici prese in considerazione; dove sono stati misurati: la perdita in volume del campione ( $\Delta V$ ), la perdita in peso dell'antagonista ( $\Delta P$ ).

$\Delta V$ [mm <sup>3</sup> ]	$\Delta P$ [g]	$\Delta P/\Delta V$
-------------------------------	----------------	---------------------

<b>Fe-Cu-P</b>	1,12	0,0714	0,064
<b>Co</b>	1,54	0,056	0,036

**Tabella 4.7 perdita volumetrica nel test tribologico**

Il rapporto tra la perdita in peso dell'antagonista e la perdita in volume del settore ci dà una stima della capacità di taglio dell'utensile. Dai risultati si evince che la miscela sotto studio ha un comportamento persino migliore del Co. È da osservare che l'elevata resistenza all'usura e ritenzione del diamante comporta una maggior usura del corpo abrasivo ed un ritardo nell'esposizione dei diamanti integri, compromettendo l'effettiva capacità di taglio.

#### 4.4.2 Studi interni all'azienda

Gli studi preliminari, internamente a Pometon, sono stati condotti su pezzi pressati e sinterizzati liberamente a diverse temperature, a coprire un campo da 725 a 850°C.

Nonostante le diverse condizioni con cui sono stati condotti gli studi preliminari è utile osservarne i risultati. In tabella 4.8 e figura 4.7 i risultati delle prove di durezza (prova Brinell) effettuate su provini a diverso tenore di Fe-P ottenuti per pressatura e sinterizzazione libera a temperature crescenti.

<b>T °C</b>	<b>0% FeP</b>	<b>2% FeP</b>	<b>5% FeP</b>	<b>10% FeP</b>	<b>20% FeP</b>
<b>725</b>	43,5	47,8	47,8	47,8	47,8
<b>750</b>	47,8	52,7	56,3	60,5	60,5
<b>775</b>	63,8	63,8	69,1	73	73
<b>800</b>	60,5	76,3	73	73	77,3
<b>825</b>	69,1	69,1	89,7	95	102
<b>850</b>	65,5	71	95,5	98,6	109

**Tabella 4.8 durezza espresse in HB**

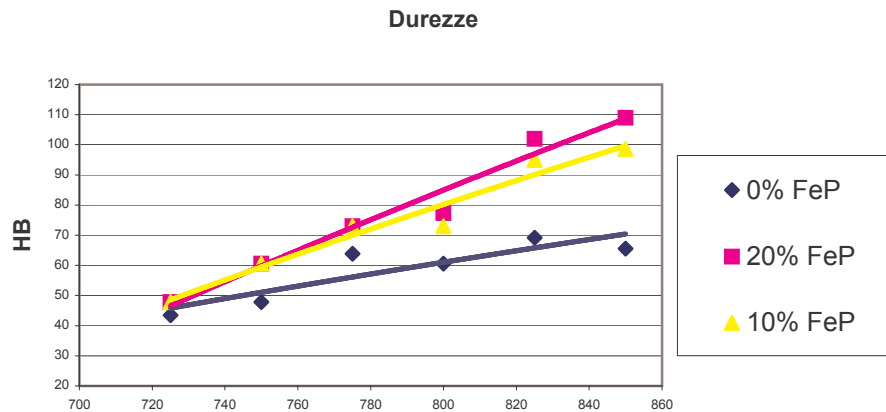


Figura 4.7 durezza dei campioni al crescere di T sinterizzazione e del tenore di Fe-P

La durezza cresce all'aumentare della temperatura di sinterizzazione con proporzionalità pressoché lineare, mentre il tenore di FeP ha l'effetto di aumentare tale fattore di proporzionalità. A 720°C l'aggiunta di FeP non sortisce nessun effetto, a tal proposito va ricordato che il sistema Cu-P prevede un eutettico a 696°C e che quindi all'aumento di durezza partecipi il meccanismo di sinterizzazione in fase liquida.

L'oggetto dell'attività di ricerca della mia tesi è una lega dello stesso tipo ma più ricca in fosforo, contenuti da 4,5% a 7,5%, con l'obiettivo di aumentare la durezza. Il progetto in questa fase più avanzata è rivolto a pezzi realizzati secondo condizioni reali di processo, hot pressing, con tecnologie messe a disposizione da diversi produttori di utensili diamantati.

La sinterizzazione assistita dalla pressione prevede meccanismi molto diversi da quella libera, in particolare l'effetto della fase liquida è legata ad un'ampia deformazione viscosa.

I parametri di processo più diffusi prevedono una pressione di 35 MPa per pochi minuti (4,5') ad una temperatura variabile in un range da 750 a 1100°C: la temperatura dipende dal tipo di additivi nella miscela, scelti in base al tipo di utensile da produrre, questi possono essere bronzi, ferro, cobalto o carburi, che prevedono crescenti temperature di sinterizzazione. Talvolta la sinterizzazione è preceduta da una precompressione a e la compressione a caldo è divisa in due o più stadi con la pressione crescente.

## 4.5 Parte sperimentale

Il progetto di ricerca si muove su più direzioni: da una parte, con la collaborazione di aziende sinterizzatrici, si testa e si ottimizza la miscela Fe-Cu-P; dall'altra, con risorse Pometon, si cerca di migliorare il processo produttivo di tale prodotto, anche stravolgendolo.

Il primo paragrafo è dedicato allo studio delle materie prime utilizzate per la conoscenza delle loro caratteristiche.

Il secondo paragrafo tratta dello sviluppo di una premiscela utilizzando materie prime realizzate con diverse tecniche produttive, in particolare con processi di ball milling.

Il paragrafo successivo studia la possibilità di effettuare la lavorazione di ball milling a partire da un materiale prelegato prodotto per atomizzazione; questa parte è poco sviluppata e solo alla fase iniziale, ma sarà oggetto di particolare interesse nell'immediato futuro di Pometon.

### 4.5.1 Materie prime: le polveri

Lo studio condotto in questo lavoro inizia con lo studio approfondito e la caratterizzazione delle materie prime da utilizzare nella preparazione dei campioni.

#### 4.5.1.1 Granulometria

Un parametro di primaria importanza per la descrizione delle materie prime utilizzate in questo studio è la granulometria.

Dagli studi effettuati all'Università di Trento si era già riscontrato la presenza di una frazione grossa, che persisteva alla sinterizzazione, che rappresenta dei punti di eterogeneità e debolezza nella struttura del settore. In tabella 5.1 e 5.2 vi sono i report dell'analisi granulometrica prodotti dal Malvern, riferiti alla polvere di Fe-Cu e a quella di Fe-Cu distesa.

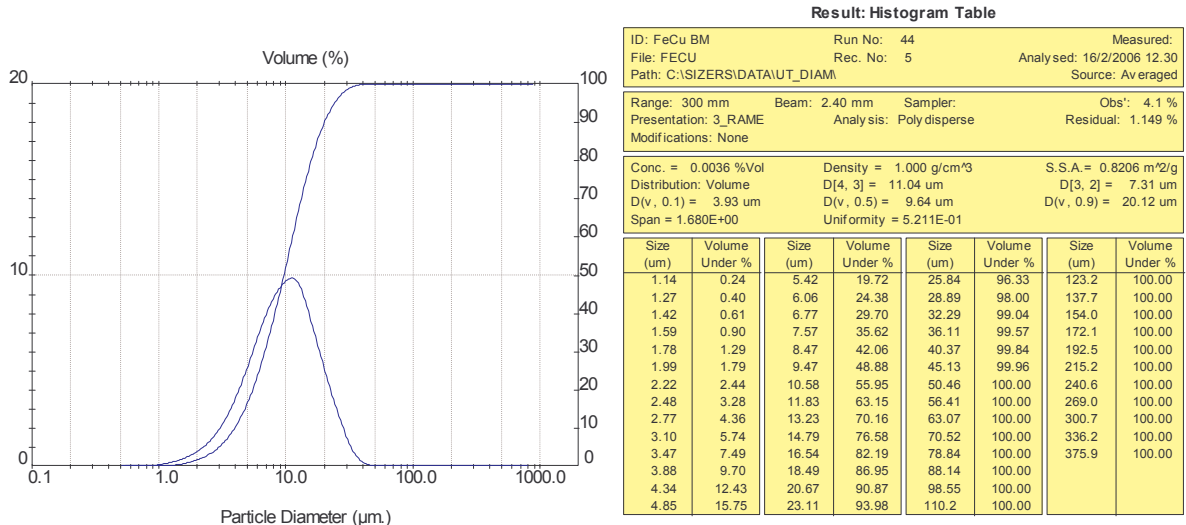


Tabella 5.1 granulometria di Fe-Cu 60/40 non setacciato

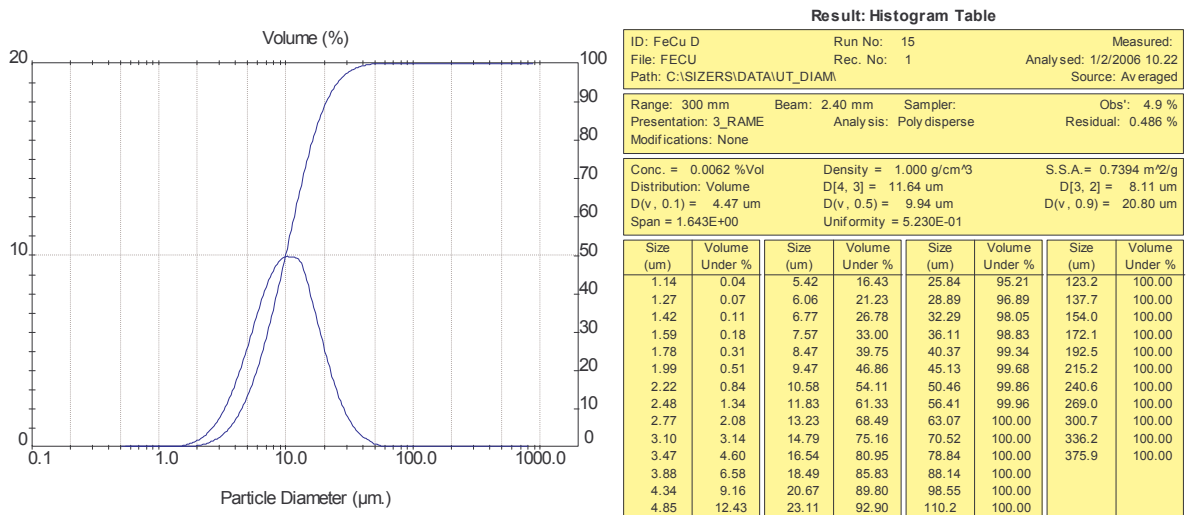


Tabella 5.2 granulometria di Fe-Cu 60/40 disteso non setacciato

Dall'osservazione visiva qualitativa del materiale di partenza si individua una frazione grossolana considerata indesiderata perché costituisce regioni di debolezza nel settore finito, come già osservato nel paragrafo 1 del capitolo 4. È necessario quindi eliminare tale frazione quanto più possibile con gli strumenti a disposizione e con un resa adeguata. Confrontiamo ora i risultati delle granulometrie risultanti dall'uso delle due differenti maglie: riportiamo in modo compatto le granulometrie di tre differenti setacciature in tabella 5.3.

	D (0,1) [μm]	D (0,5) [μm]	D (0,9) [μm]	D max [μm]
iniziale	4,47	9,94	20,80	56,41
< 25 μm	4,71	10,41	20,69	40,37
< 45 μm	4,40	10,21	22,26	45,13

Tabella 5.3 granulometria delle polvere prima e dopo la setacciatura

Dal confronto di questi valori si nota come la maglia da 25 μm non sia stata molto più efficace, nonostante le sue ridotte dimensioni, ad eliminare la frazione più grossolana. Addirittura va notato che l'uso della maglia 25 μm ha comportato una certa perdita della frazione superfine, ed è stata probabilmente questa, in entrambi i casi, ad aver comportato un sostanziale aumento del D(0,5). La distribuzione della polvere setacciata a 25 μm è, infatti, meno dispersa per la diminuzione delle due code (frazione superfine e grossolana).

Nonostante la perdita di frazione fine, è da considerare comunque soddisfacente la setacciatura poiché l'influenza negativa delle particelle più grosse è di gran lunga più danneggiante della perdita delle superfini.

Il materiale utilizzato come materia prima nel corso dello studio è quindi setacciato meccanicamente con maglia da 45 μm da considerare equivalente a quello setacciato a mano a 25 μm; nella tabella 5.4 è riportato il report delle polveri di Fe-Cu setacciate.

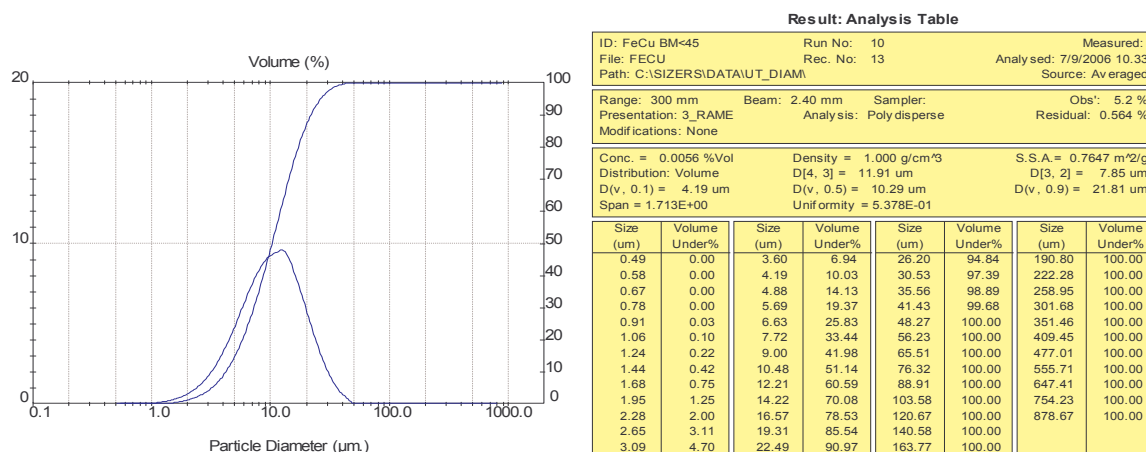


Tabella 5.4 granulometria di Fe-Cu 60/40 setacciato < 45

In tabella 5.5 è riportata l'analisi granulometrica effettuata su di una polvere concorrente, la Cobalite HDR (Umicore), per avere un utile confronto; è da ricordare che questa polvere

è prodotta con processi elettrolitici in dimensioni nanometriche e che la granulometria misurata fa riferimento agli agglomerati che tali nanoparticelle formano in virtù di interazioni deboli quali le forze di Van der Waals.

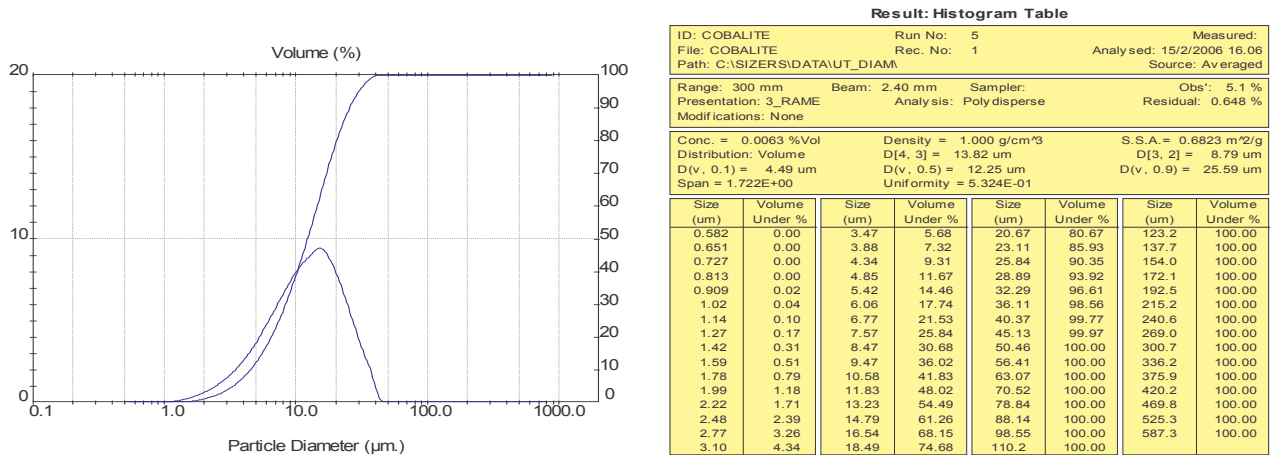


Tabella 5.5 granulometria di Cobalite HDR

#### 4.5.1.2 Comprimitibilità e densità

La produzione dei segmenti diamantati avviene per pressatura a caldo ma è spesso preceduta, a seconda della tecnologia di assemblaggio degli stampi, da una lieve precompressione (un valore indicativo di pressione è 80 MPa) atta alla formazione del verde da introdurre nello stampo dove subirà la sinterizzazione assistita dalla pressione (tipicamente tra 35 e 40 Mpa). Per tale ragione il materiale deve garantire una certa comprimitibilità a freddo. È inoltre importante conoscere la densità che si raggiunge con il solo contributo della compressione. È stata così eseguita una analisi di comprimitibilità a freddo su miscele ottenute a partire dalle seguenti materie prime:

Fe-Cu 60/40 proveniente da lavorazione di ball milling successivamente setacciato a mano con setaccio con luce di maglia 25 µm

Fe-Cu 60/40 proveniente da lavorazione di ball milling successivamente disteso in F1 a 450°C poi mulinato in laboratorio e setacciato a mano con setaccio con luce di maglia 25 µm

Fe-P 85/15 0-40 micron setacciata con setaccio con luce di maglia 53  $\mu\text{m}$

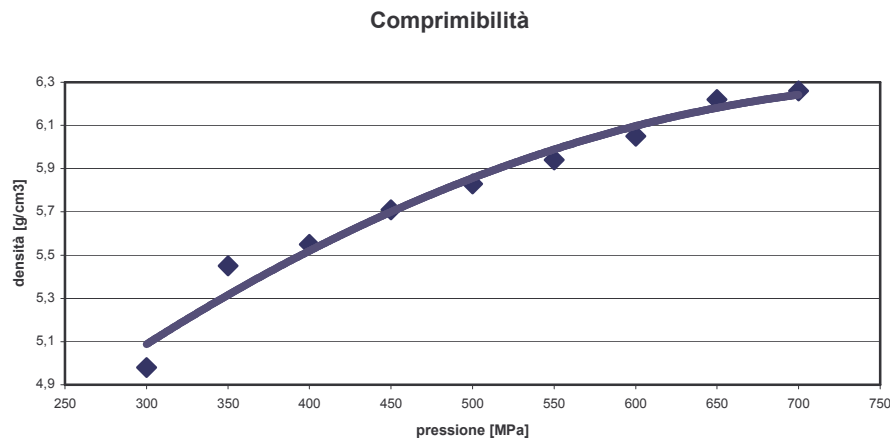
Il materiale non disteso presenta, come già evidenziato, scarsissima comprimibilità e non è stato possibile ottenere dei pezzi al verde sufficientemente manipolabili per effettuare misure. I pezzi al verde del materiale disteso presentano una scarsa solidità durante la manipolazione, migliorata dall'aggiunta di 1,5% di olio di paraffina, ma sufficiente a ricavare una curva di comprimibilità. Sono stati introdotti in uno stampo di acciaio, a forma cilindrica con diametro di 25 mm, lubrificato sulle pareti con stearato di zinco, 13,6 g di materiale, è infatti circa questa la massa dei pezzi cui è destinato; con l'ausilio di una pressa idraulica si è esercitata una precompressione di circa 50 MPa e poi si è pressato. Il risultato sono state 9 pastiglie con pressioni e densità crescenti.

Per calcolare la densità il volume utilizzato deriva da misure al micrometro, in quanto, un primo tentativo di misura con il metodo che sfrutta il principio di Archimede, risentiva dell'estrema fragilità e friabilità dei pezzi al verde durante le necessarie manipolazioni.

<u>pressione (MPa)</u>	<u>densità [g/cm<sup>3</sup>]</u>
300	4,98
350	5,45
400	5,55
450	5,71
500	5,83
550	5,94
600	6,05
650	6,22
700	6,26

Tabella 5.7 densità delle pastiglie realizzate con diverse pressioni





**Figura 5.1** curva di comprimibilità dei dati di tabella 5.7

La densità massima raggiunta, alla pressione di 700 MPa, è  $6,26 \text{ g/cm}^3$  (vedi tabella 5.7 e figura 5.1), da confrontare con quella teorica di  $8,7 \text{ g/cm}^3$ , possiamo così stimare una porosità del verde pari a 24,3%; questi risultati costituiscono indicazioni preziose per la futura processabilità del materiale.

Sono stati condotti numerosi tentativi di preparare provini con l'aggiunta di Fe-P, ma questo peggiora ulteriormente la comprimibilità vanificando quasi tutti gli esperimenti. Il Fe-P, infatti, di per sé intermetallico duro, deriva da lavorazione di ball milling e non permette di ottenere verdi abbastanza consistenti da resistere alle forze di spring back all'uscita dello stampo.

Per fare un confronto con i prodotti della concorrenza si è preso in considerazione le polveri Cobalite HDR e Next 200. Entrambi i materiali si sono presentati di difficile compattazione e, anche dopo numerose prove, non si è ottenuto delle pastiglie integre.

La densità teorica presa in considerazione fa riferimento a quella calcolata facendo la media pesata delle densità dei singoli elementi considerati allo stato stabile in condizioni ambientali. Questo valore non può essere però considerato realmente attendibile poiché le polveri considerate sono delle leghe fuori equilibrio contenenti, inoltre, un grande quantità di bordo grano. Per investigare la densità reale delle polveri si è ricorsi all'uso di un picnometro a gas elio capace di fare una stima della densità dei grani considerando come volume apparente della particella. In tabella 5.8 è riportato il sunto dei risultati.

	$\rho$ teorica [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho$ reale [g/cm <sup>3</sup> ]	scostamento
<b>FeCu 60/40</b>	8,27	8,09	2,1%
<b>FeP 85/15</b>	6,95	6,92	0,5%

Tabella 5.8 densità teorica e densità misurata con picnometro ad elio

#### 4.5.1.3 Analisi al microscopio ottico ed elettronico

Si è condotta l'osservazione micrografica della polvere di Fe-Cu e di Fe-P, sia per disporre di un confronto per le micrografie dei pezzi sinterizzati, sia per confermare con l'analisi di immagine la granulometria.

Stats	Diametro medio	Circolarità
Min	0,08	1,00
Max	33,85	9,26
Range	34	8
Mean	4,75	1,82
Std.Dev	5,72	1,42
Sum	950	364
Samples	200	200

Tabella 5.9 Fe-Cu distesa

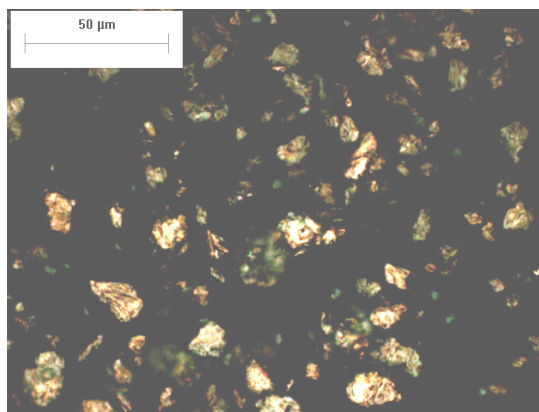
Stats	Diametro medio	Circolarità
Min	0,08	1
Max	42	6
Range	41	5
Mean	2,61	1,42
Std.Dev	3,47	0,71
Sum	1.382	749
Samples	529	529

Tabella 5.10 Fe-P

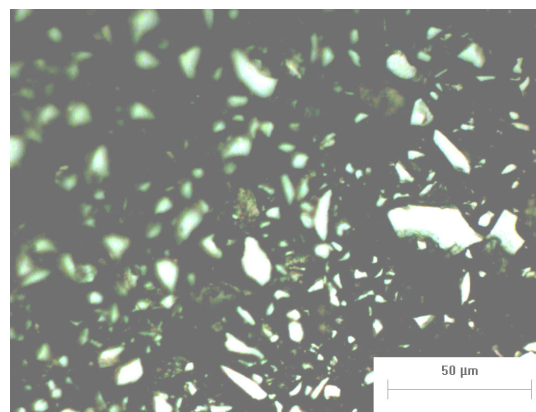
I dati in tabelle 5.9 e 5.10 fanno riferimento alla circolarità che è così definita:

$$Circolarità = \frac{Perimetro^2}{4\pi \cdot Area} \quad (5.4)$$

Nelle figure 5.2 e 5.3 sono riportate due micrografie delle due polveri attaccate con nital 3 (per il tempo sufficiente ad osservare il viraggio cromatico dei campioni), queste sono un riferimento per la comprensione delle metallografie dei pezzi sinterizzati.

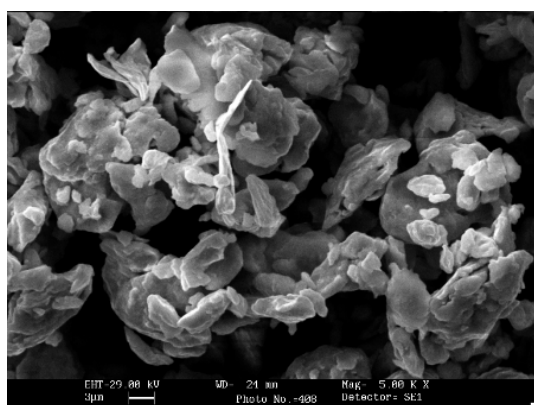


**Figura 5.2 Fe-Cu disteso 1000X**

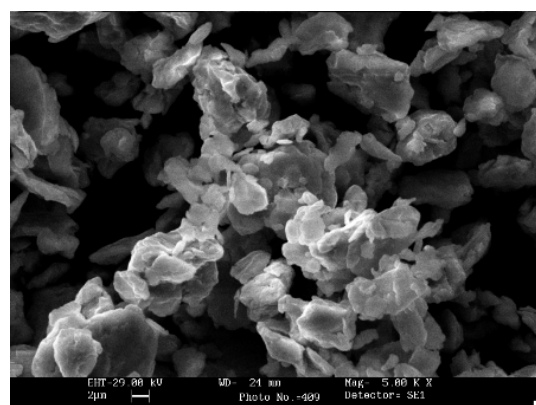


**Figura 5.3 Fe-P 1000X**

Per valutare la morfologia della polvere di Fe-Cu disteso e non, il materiale è stato osservato anche al SEM (vedi figure 5.4 e 5.5).



**Figura 5.4 Fe-Cu disteso 5000X elettroni secondari**



**Figura 5.5 Fe-Cu 5000X elettroni secondari**

Dall'osservazione delle due polveri non è percepibile alcuna differenza, in entrambe si nota la morfologia appiattita e scagliforme, tipica del processo di produzione per ball milling.

#### **4.5.1.4 Analisi DSC**

È stata eseguita una analisi DSC sulle polveri di Fe-Cu distesa e non, con l'obiettivo di stimare l'energia immagazzinata durante il processo di produzione e, per differenza, quella liberata durante il trattamento termico di distensione.

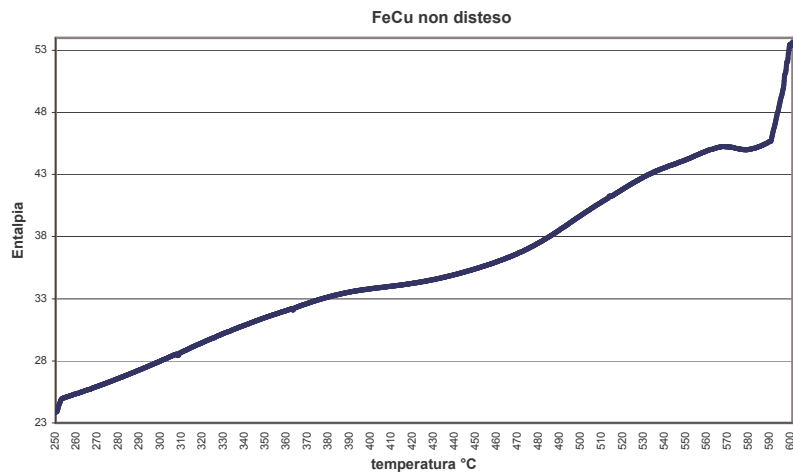


Figura 5.6 curva DSC con picchi esotermici verso il basso Fe-Cu non disteso meno Fe-Cu disteso

### Fe-Cu disteso

Primo campione con 10,6 mg (0,180 mol)

1° scansione con velocità 25 C°/min da 100 a 590 °C

2° scansione con velocità 25 C°/min da 100 a 590 °C

Secondo campione con 8,6 mg (0,146 mol) per la misura

Scansione con velocità 10 C°/min da 250° a 590 °C

Osservando la scansione del secondo campione (8,6 mg) non è possibile identificare nessun picco.

### Fe-Cu non disteso

Primo campione 9,2 mg (0,153 mol) per la misura

Scansione con velocità 10 C°/min da 250° a 600 °C

Le scansioni di misura sono eseguite usando come riferimento il primo campione da 10,6 mg.

Calcoliamo l'energia liberata durante la distensione: sottraiamo alla curva del Fe-Cu non disteso quella del Fe-Cu disteso, tenendo conto della pendenza dovuta alla differenza i peso dei due campioni possiamo identificare due picchi esotermici (vedi figura 5.6).

1. temperatura di picco 463,033 °C  
onset 361,971 °C  
area = -1346,709 J  
 $\Delta H = -146,381 \text{ J/g} = -8,63 \text{ kJ/mol}$
2. temperatura di picco circa 570 °C  
nessuna altra misura perché il picco è incompleto

Utilizzando il modello di calcolo di Miani e Fecht [10] (vedi capitolo 2 paragrafo 1.5) si ricava che per la lega Fe-Cu 60/40 l'entalpia di miscelazione è 12,03 kJ/mol, immaginando la formazione di una semplice soluzione solida (vedi equazione 2.4) mentre quella relativa alla riduzione delle dimensioni è 9,01 kJ/mol (vedi equazione 2.6), per un totale di 21,04 kJ/mol. Questo ultimo valore va confrontato con quello misurato per l'energia liberata durante il trattamento di distensione: 8,63 kJ/mol; bisogna tener conto che non si è sommato a questo valore il contributo energetico del secondo picco che ha un'area dello stesso ordine di grandezza.

Si può osservare che durante il trattamento termico una gran parte dell'energia immagazzinata con il particolare processo di produzione è perduta e che questa non potrà più contribuire come forza motrice per la sinterizzazione.

### **Fe-P**

Primo campione con 5,5 mg

1° scansione con velocità 25 C°/min da 100 a 600 °C

2° scansione con velocità 25 C°/min da 100 a 600 °C

Secondo campione con 4,5 mg per la misura

Scansione con velocità 10 C°/min da 100° a 600 °C

Le scansioni di misura è eseguita usando come riferimento il primo campione da 5,5 mg.

Analizzando l'aspetto della scansione si evidenzia un insieme di effetti che descrivono una grande pancia esotermica, non c'è però un chiaro picco; da un tentativo di stima il  $\Delta H = -10,6 \text{ kJ/g} = -553,21 \text{ kJ/mol}$ . L'entalpia stimata è di ben un ordine di grandezza superiore a

quella del Fe-Cu. Benché non costituisca un'indicazione precisa ci dà un'informazione sull'elevata attività di tale lega durante la sinterizzazione.

#### 4.5.2 Fe-Cu-P PREMISCELATO

Questa parte dello studio è incentrata sulla ricerca della composizione più adatta per la matrice a partire dalla miscelazione di varie polveri metalliche, utilizzando per la preparazione dei provini il reale processo produttivo degli utensili diamantati. In questa fase ci si è avvalso della collaborazione di un'azienda sinterizzatrice, Pentax s.r.l., per la preparazione dei campioni con le stesse dimensioni dei segmenti (in millimetri 40 x 3 x 11 con una curvatura lungo la dimensione maggiore di raggio 10 cm). Questa impresa di Marostica produce i settori diamantati e li salda, con tecnologia laser, a dischi d'acciaio, ottenendo così utensili da taglio per vari materiali: asfalto, calcestruzzo, marmo, granito, ecc. La tecnica di saldatura prevede l'utilizzo di un neutro tra il vero e proprio settore tagliente ed il disco, cioè una porzione di settore di diverso materiale, più economico, priva di diamante che sarebbe problematico per le interazioni con il laser.

##### 4.5.2.1 Primi risultati

Sono stati acquisiti i risultati delle prove, effettuate dalla Pentax, su diverse composizioni, riportate in tabella 5.12.

	FeCu 60/40	FeP 85/15	Co	Fe	Cu	P	Co
1	100%	0%	0%	60,0%	40,0%	0,0%	0,0%
2	85%	15%	0%	63,8%	34,0%	2,3%	0,0%
3	70%	30%	0%	67,5%	28,0%	4,5%	0,0%
4	60%	30%	10%	61,5%	24,0%	4,5%	10,0%

Tabella 5.12 composizione delle miscele di prova

Le materie prime utilizzate sono state:

Fe-Cu 60/40 proveniente da lavorazione di ball milling successivamente disteso in F1 a 450°C poi mulinato in laboratorio e setacciato a mano con setaccio con luce di maglia 53 µm.

Fe-P 85/15 0-40 micron setacciata con setaccio con luce di maglia 53 µm

Co ultrafine 0,9 Micr fornito da PENTAX.

Per ogni miscela sono stati effettuati cicli di sinterizzazione (hot pressing) a due diverse temperature: 780°C e 690°C.

composizione	T sint.°C	durezza (HB)
1	780	230
	690	300
2	780	274
	690	322
3	780	310
	690	360
4	780	400
	690	360

Tabella 5.13 durezza dei campioni sinterizzati a diverse temperature

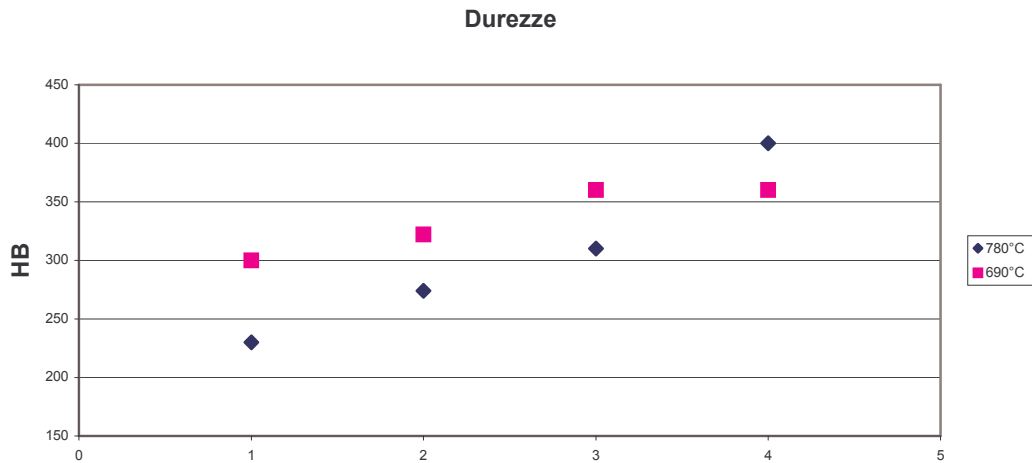


Figura 5.7 riassunto grafico dei dati di tabella 13

Nella tabella 5.13 e in figura 5.7 sono riportati i risultati delle prove di durezza effettuate da Pentax. Si vede come in caso di aggiunta di cobalto la temperatura di 690°C non sia sufficiente a consolidare bene il pezzo. L'aggiunta crescente di fosforo produce l'effetto, già evidenziato in precedenza nel capitolo 4, di aumentare la durezza. In generale si nota che, a parità di temperatura di sinterizzazione, il processo hot pressing porta a durezza estremamente più elevate di quelle ottenute con sinterizzazione libera, come ci si aspettava.

Pentax ha utilizzato queste miscele da usare come neutro nei segmenti, su questi ha effettuato i suoi normali test di qualità, prove di resistenza a flessione sui settori saldati, con esiti scadenti riportati nella tabella 5.14.

	690°C	780°C
<b>1</b>	-	-
<b>2</b>	90	130
<b>3</b>	182	240
<b>4</b>	-	240

Tabella 5.14 I valori espressi in Kg fanno riferimento al macchinario IDEA usato in azienda

Bisogna però considerare che la rottura in queste prove avviene lungo la saldature dove il materiale è un prodotto di solidificazione e non di sinterizzazione; il fatto che il materiale studiato non abbia buone caratteristiche quando è usato come neutro ci costringe ad usarlo esclusivamente nel segmento vero e proprio che è, per giunta, di maggior interesse per la maggior quantità di materiale necessario. I concorrenti di Pometon forniscono anche il materiale per il neutro, è per tale ragione che anche in questo progetto di ricerca sono state effettuate delle prove su di una possibile miscela per il neutro priva o povera di Co, in particolare una lega di Fe-Ni ottenuta per diffusion bonding; i risultati di tale studio non sono riportati in questo lavoro perché sono allo stato iniziale.

#### 4.5.2.2 La composizione base 70% fe-cu / 30% fe-p

In seguito a questi primi risultati si è richiesto a Pentax di ampliare l'indagine sulla miscela tra Fe-Cu e Fe-P a diverse condizioni di processo: sono stati realizzati più campioni alle seguenti temperature di sinterizzazione:

A	650°C
B	720°C
C	750°C
D	780°C
E	820°C

E' da tener conto che, dagli studi effettuati dall'Università di Trento nel marzo '04 sul semplice Fe-Cu 60/40 disteso, la temperatura di 850°C è da considerarsi il limite superiore per evitare il degrado del diamante.



Le prove sono state eseguite su di una sola miscela denominata 1 (vedi tabella 5.15) ottenuta a partire dalle stesse materie prime utilizzate per i test precedenti.

	FeCu 60/40	FeP 85/15	Co	Fe	Cu	P	Co
1	70%	30%	0%	67,5%	28,0%	4,5%	0,0%

Tabella 5.15 composizione della miscela di prova

I provini così preparati sono stati ampiamente caratterizzati con prove di durezza, effettuate sia in azienda che in Pentax, di microdurezza, misura della densità con il metodo che sfrutta il principio di Archimede, rottura a flessione in tre punti ed osservazione metallografica.

Le prime prove di microdurezza hanno portato a dati molto dispersi a causa della disomogeneità micro e macro del segmento. Il segmento presenta durezza crescente avvicinandosi al centro lungo la lunghezza principale e allontanandosi dal centro lungo la larghezza, inoltre, i grani sono di dimensioni circa 10 µm e le impronte di 20 µm portano a dati dispersi. Le prove sono state ripetute effettuando 3 cuciture di 5 punti a partire da una distanza di 1 mm da entrambi i bordi e i punti sono lontani 100 µm uno dall'altro; i risultati sono riportati in tabella 5.16 e riassunti in figura 5.8.

	durezza brinell		durezza pentax		durezza microvickers	
	Media	Dev. std	media	(HB)	media	dev. Std
1 A	285	0	64	252	329,	31
1 B	355	18	74	334	370	36
1 C	346	14	75	347	391	43
1 D	319	20	71	311	357	34
1 E	329	16	72	322	346	34

Tabella 5.16 durezza dei provini sinterizzati a diverse temperature

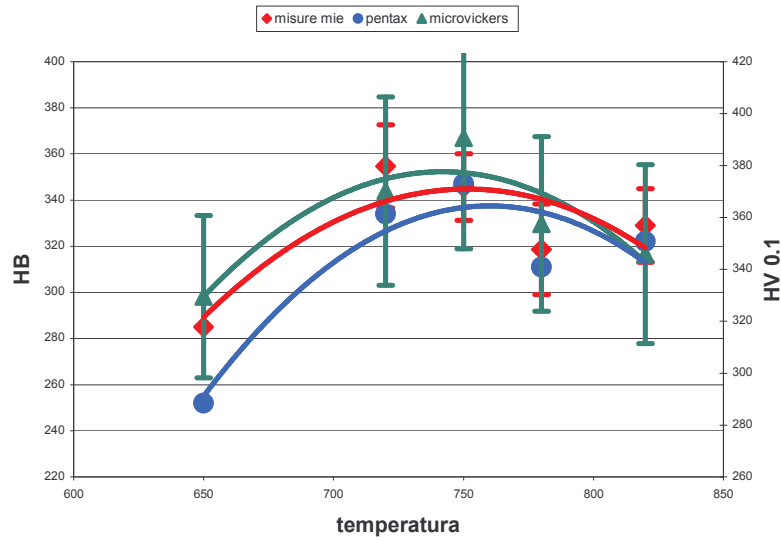


Figura 5.8 riassunto grafico dei dati in tabella 16

Consideriamo prima la differenza tra microdurezza e macrodurezza: nella macrodurezza l'impronta interessa un'area elevata e la risposta meccanica è influenzata sia dalla struttura del materiale che dalla porosità; nella microdurezza l'impronta è molto più piccola e misura le proprietà strutturali del materiale molto più che la presenza di porosità. Considerando che la struttura rammollisce all'aumentare della temperatura di trattamento, per un meccanismo di addolcimento, e che la porosità viceversa cala (evidenziato anche dalle prove di densità riassunte in tabella 5.17 e figura 5.9), ci si può aspettare il massimo di microdurezza spostato a temperature più basse rispetto al massimo di macro durezza.

In questo caso le durezze massime sembrano corrispondere, si può quindi pensare che la porosità non penalizzi troppo la struttura.

Utilizzando il principio di Archimede si è ricavato un valore di porosità a secco relativa (vedi tabella 5.17 e figura 5.9).

	Densità		
	Reale	teorica	Porosità
<b>1 A</b>	7,21	7,88	8,47%
<b>1 B</b>	7,19	7,88	8,71%
<b>1 C</b>	7,45	7,88	5,39%
<b>1 D</b>	7,24	7,88	8,09%
<b>1 E</b>	7,85	7,88	0,30%

Tabella 5.17 densità dei campioni sinterizzati a diverse temperature

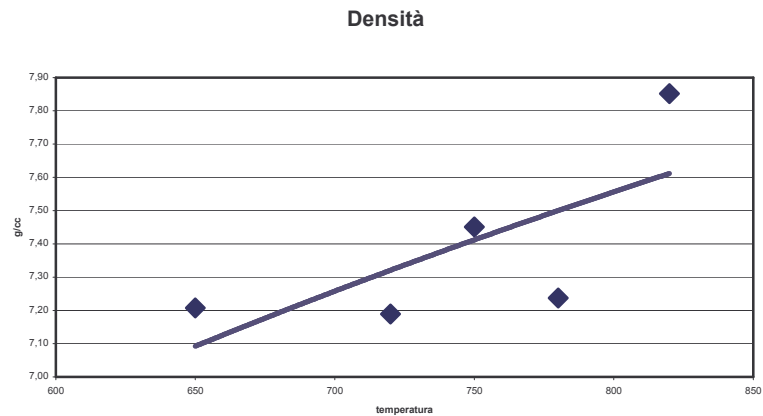


Figura 5.9 riassunto grafico dei dati in tabella 5.17

La prova meccanica di rottura per flessione in tre punti (TRS), i cui dati sono riportati in tabella 5.18, possono aiutare la comprensione delle prove di durezza.

	TRS (MPa)
<b>1 A</b>	242
<b>1 B</b>	394
<b>1 C</b>	324
<b>1 D</b>	299
<b>1 E</b>	236

Tabella 5.18 rottura a flessione in tre punti sui campioni sinterizzati a diverse temperature

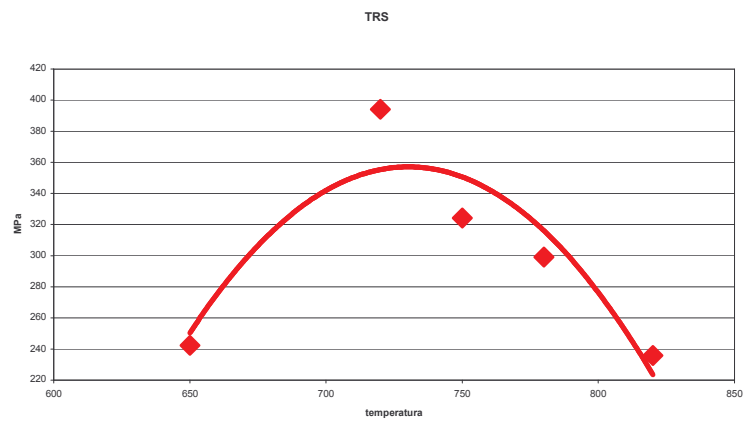


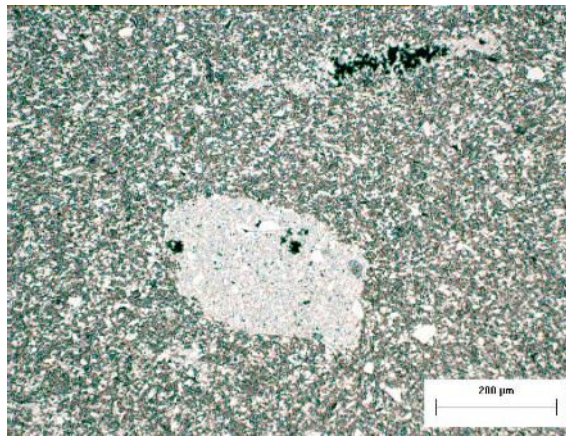
Figura 5.10 riassunto grafico dei dati in tabella 18

Il massimo carico di rottura è spostato a più bassa temperatura rispetto al massimo di durezza; è però da tener conto che i provini si sono rotti fragilmente e che le misure si riferi-

scono ad una sola prova. Poiché la rottura fragile è fortemente dipendente dalla difettosità, questi valori devono essere considerati poco significativi.

### **Metallografie**

Dall'analisi metallografica sui campioni attaccati con nital 3, si distinguono due fasi: una grigia (Fe-P) e una rosa (Fe-Cu). Si vede chiaramente che i grani di Fe-Cu sono disomogenei a livello submicrometrico e presentano a loro volta una distinzione in zone rosa e bianche. Si vedono dei grossi grani e anche grossi agglomerati di Fe-P (da 100 a 1000  $\mu\text{m}$  rispetto ad una dimensione media dei grani inferiore ai 10  $\mu\text{m}$ ) (vedi figura 5.11).



**Figura 5.11** agglomerati di Fe-P 200X

La struttura non cambia significativamente anche alle più alte temperature di sinterizzazione e si può ritenere, dal confronto con le micrografie delle materie prime, che anche la nanostruttura non sia intaccata profondamente.

Cu e P formano un eutettico basso fondente a 696°C (vedi figura 3.7), ma dall'osservazione delle regioni ricche in P (presumibilmente vicine agli agglomerati di Fe-P) non si notano differenze tra i campioni sinterizzati a temperatura inferiore e superiore a quella di fusione; differenze si possono notare invece in un notevole incremento di durezza. Osservando i campioni non attaccati si vede come proprio gli agglomerati di Fe-P siano luogo di porosità. Per evitare ciò non si può pensare di setacciare il Fe-P perché la resa di tale operazione è minima. Poiché entrambe queste materie prime provengono da lavorazioni di ball milling si può pensare di trattarle insieme (vedi paragrafo sulle preleghe).

#### 4.5.2.3 La composizione 55% fe-cu / 45% fe-p

Con lo scopo di indurire maggiormente la struttura sono stati preparati provini con una miscela più ricca in fosforo (vedi tabella 5.19) e a due differenti temperature di sinterizzazione: 690°C (B) e 780°C (A).

	FeCu 60/40	FeP 85/15	Co	Fe	Cu	P	Co
5	55%	45%	0%	71.25%	22%	6,75%	0,00%

Tabella 5.19 composizione della miscela di prova

I provini così preparati sono stati ampiamente caratterizzati come i precedenti. Osservando i risultati delle prove (vedi tabelle 5.20 e 5.21) e confrontandoli con i provini a più basso tenore di fosforo, verifichiamo che il Fe-P porta ad un aumento di porosità oltre che all'aumento di durezza.

		Durezza brinell		durezza pentax		durezza microvickers		flessione
		Media	dev. Std	Media	(HB)	media	Dev. Std	TRS(MPa)
A	780°C	368	34	75	347	377	24	171
B	690°C	264	15	64	260	358	28	154

Tabella 5.20 durezza e rottura a flessione (TRS) dei provini sinterizzati a diverse temperature

Sia con la miscela 1 che con la 5 si nota che la macrodurezza subisce una maggior crescita al superamento della temperatura eutettica del Cu-P di 696°C (vedi figura 3.7).

Anche su questi provini si è misurata la densità e calcolato la porosità residua.

		Densità		
		Reale	Teorica	Porosità
A	780°C	7,46	7,68	2,89%
B	690°C	6,78	7,68	11,72%

Tabella 5.21 densità dei campioni sinterizzati a diverse temperature

È opportuno riportare che il dato della densità è il risultato di misura media con grande deviazione e pertanto solo indicativo; per questo motivo si è provato ad approfondirne l'analisi.

#### 4.5.2.4 Indagine sul Fe-P

Le micrografie effettuate sui provini non attaccati sono state utilizzate per fare un'ulteriore analisi della porosità. Con un software di analisi di immagine si è calcolata l'area percen-

tuale della porosità. Questa analisi è stata eseguita su micrografia a due diversi ingrandimenti (50X e 200X) su tre immagini per campione, con lo scopo di aumentare l'area analizzata. Con l'ingrandimento maggiore si investiga la porosità sulla struttura del pezzo evitando i difetti macroscopici (agglomerati di Fe-P), visibili anche a occhio nudo, viceversa, con l'ingrandimento minore, si tiene conto anche di tale porosità. I risultati sono riassunti nella tabella 5.22 e nelle figure 5.12 e 5.13.

	Porosità a secco	50X	200X
<b>1 A</b>	9,40%	4,97%	4,17%
<b>1 B</b>	6,10%	3,62%	1,88%
<b>1 C</b>	2,70%	1,82%	1,99%
<b>1 D</b>	5,30%	2,04%	1,91%
<b>1 E</b>	1,10%	1,53%	1,12%
<b>5 A</b>	3,00%	3,55%	2,96%
<b>5 B</b>	10,70%	9,01%	6,90%

Tabella 5.22 porosità riscontrata su diversi provini ottenuta con analisi d'immagine e con il principio di Archimede

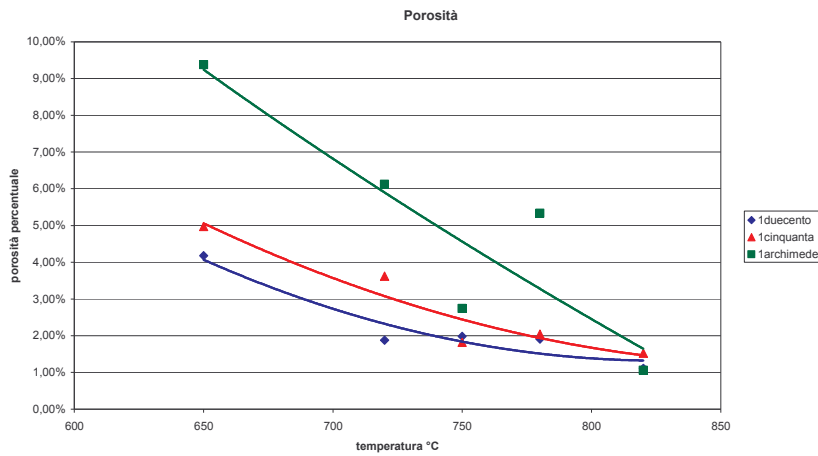


Figura 5.12 riassunto grafico dei dati sulla miscela 1 in tabella 22

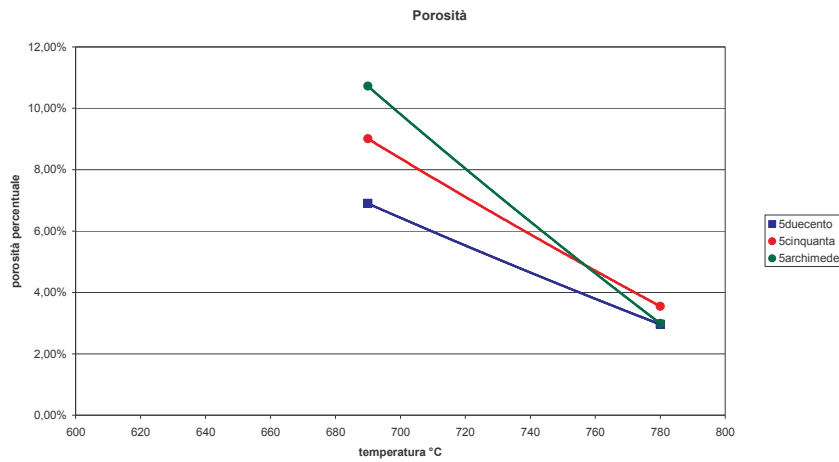


Figura 5.13 riassunto grafico dei dati sulla miscela 5 in tabella 22

Come ci si aspettava, la porosità calcolata con l'ingrandimento minore è più elevata e tale scostamento è accentuato al crescere del contenuto di Fe-P.

Confrontando i dati della porosità ottenuti via principio di Archimede e via grafica è evidente uno scostamento, nonostante ciò l'andamento in funzione della temperatura è rispettato a meno di una rilevazione. Tale differenza può essere imputata al trattamento di lucidatura a cui sono sottoposti i campioni prima della micrografia: esiste un effetto di parziale occlusione dei pori in seguito alla deformazione meccanica imposta dagli abrasivi. Gli scostamenti si annullano a temperature più alte dove la porosità è minore.

Sopra i 696°C esiste la possibilità di formazione di una fase liquida, l'eutettico tra Cu-P (vedi figura 3.7), anche se da questa analisi non si riesce ad individuare una transizione netta. Osservando le micrografie si possono individuare dei grossi agglomerati di Fe-P (circa 100 µm rispetto ad una media dei grani inferiore ai 10 µm), dall'analisi di tali immagini si ricava che qui la porosità è molto più elevata, almeno il 10% in più. A questo punto è lecito supporre che uno dei meccanismi di formazione dei pori sia la dissoluzione dei grani di Fe-P che avviene per diffusione del P. Dalla semplice osservazione al microscopio ottico si riesce ad individuare una differenza tra il centro dei grani di Fe-P e la loro periferia, che si può attribuire all'impoverimento di P o all'arricchimento in Cu.

Per approfondire questo tema è stata effettuata un'analisi al SEM. Si è individuato, attraverso l'immagine ottenuta con gli elettroni retrodiffusi (sensibili alla composizione), un segmento di 23,3 µm lungo il quale effettuare una scansione con EDAX per rilevare la

concentrazione di Fe, Cu e P. Nella figura 5.14 è indicato il campo di analisi ed il punto di partenza e arrivo della scansione (da sinistra a destra).

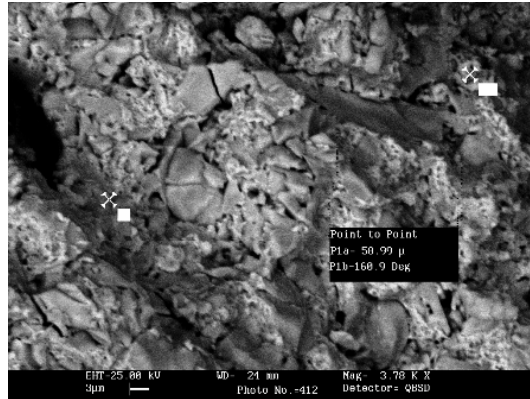


Figura 5.14 3780X elettroni retrodiffusi

Osservando il risultato della scansione si è selezionata quella parte che va da 10,5 a 13 µm, che attraversa un grano di Fe-P tra due di Fe-Cu (vedi figura 5.15).

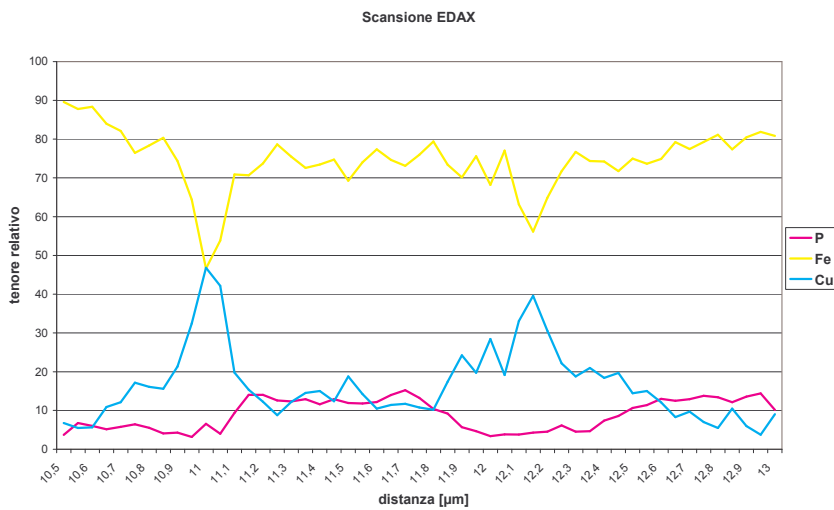


Figura 5.15 scansione EDAX

Si può facilmente distinguere dove finisce il grano di Fe-Cu ed inizia quello di Fe-P, e di nuovo dove finisce ed inizia un altro di Fe-Cu. Da questa analisi non si riesce chiaramente ad individuare una differenza di tenore di P tra il centro e la periferia del grano, mentre è chiara la disomogeneità del tenore di Cu nei grani di Fe-Cu, segno della separazione della



lega di 60/40 (estremamente sovrassatura di Fe in Cu). Si registra la diffusione del P dai grani di Fe-P a quelli di Fe-Cu e, nell'altra direzione, la diffusione del Cu.

#### 4.5.2.5 Aggiunta Di Mn

Con l'obiettivo di migliorare il materiale, in particolare la ritenzione del diamante, si sperimenta l'aggiunta di un nuovo elemento: il Mn in quanto è un medio formatore di carburi (vedi capitolo 1 paragrafo 3.2). Sono state preparate due miscele che presentano una diversa materia prima d'origine per il Mn: una volta è Mn elettrolitico ed una seconda da una lega di Cu-Mn 65/35 (vedi tabelle 5.23, 5.24 e 5.25).

	FeCu 60/40	FeP 85/15	CuP 85/15	CuMn 65/35	Mn	Fe	Cu	P	Mn
<b>6 A</b>	70,0%	25,4%	2,6%	0,0%	2,0%	63,6%	30,2%	4,2%	2,0%
<b>6 B</b>	70,0%	30,0%	0,0%	5,8%	0,0%	63,6%	30,2%	4,2%	2,0%

Tabella 5.23 composizione delle miscele di prova

Le materie prime utilizzate sono state le seguenti:

FeCu 60/40 proveniente da lavorazione di ball milling successivamente disteso in F1 a 450°C poi mulinato in laboratorio e setacciato meccanicamente con setaccio con luce di maglia 45 µm

FeP 85/15 0-40 micron setacciata a 53 micron

CuP 85/15

Mn proveniente da METALPOLVERI, elettrolitico lot.45091 puro al 98%

CuMn 65/35 setacciato con setaccio a mano con luce di maglia 25 µm

	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	tenore O%
<b>FeCu 60/40</b>	4,71	10,41	20,69	0,3624
<b>FeP 85/15</b>	2,3	6,7	19,71	0,3004
<b>CuP 85/15</b>	6,51	13,13	24,31	0,2064
<b>CuMn 65/35</b>	7,79	16,65	30,27	0,6366
<b>Mn</b>	4,45	19,23	48	0,8267

Tabella 5.24 Granulometrie e tenore di ossigeno delle materie prime

	tenore O%			scorrevolezza	densità	
	misurato	previsto	diff,		$\rho$ app,	$\rho$ teorica
<b>6 A</b>	0,41	0,35	0,06	non scorre	1,86	7,91
<b>6 B</b>	0,59	0,36	0,23	non scorre	1,83	7,91
	granulometria Malvern			granulometria Fisher		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	Porosità	d medio	S/V
<b>6 A</b>	3,58	9,04	20,69	0,58	31,24	1920
<b>6 B</b>	3,52	9,47	21,03	0,58	31,64	1896

Tabella 5.25 caratterizzazione delle miscele

I campioni vengono sinterizzati a 780°C, e vengono caratterizzati; in tabella 5.26 sono riportati i risultati comparati con le due precedenti miscele processate alla medesima temperatura.

	durezza brinell		durezza pentax		durezza microvickers	
	media	dev.std.	media	(HB)	media	dev.std.
<b>5 A</b>	368	34	75	347	377	24
<b>1 D</b>	319	20	71	311	358	34
<b>6 A</b>	321	8	70	300	358	35
<b>6 B</b>	313	8	68	287	372	38

Tabella 5.26 confronto delle durezza tra campioni con diversa composizione

L'aggiunta di Mn non ha portato a variazioni di durezza significativi, entro la deviazione standard. In tabella 5.27 sono riportati i dati della porosità con la modalità già utilizzata.

	Porosità a secco	50X	200X
<b>5 A</b>	3,49%	3,55%	2,96%
<b>1 D</b>	2,63%	2,04%	1,91%
<b>6 A</b>	2,46%	6,11%	6,75%
<b>6 B</b>	2,84%	5,28%	4,10%

Tabella 5.27 confronto della porosità tra campioni con diversa composizione

I dati riferiti all'analisi d'immagine hanno una certa incertezza sperimentale, da un'analisi qualitativa delle micrografie si nota che l'aggiunta di Cu-Mn porta ad una porosità fine e meglio distribuita, in ogni caso si può affermare che il Mn non riduce la porosità.

Nelle figure 5.16 e 5.17 sono riportate le microscopie dei settori realizzati con le miscele 6 A e 6 B affiancati dalle analisi chimiche puntuali effettuate con la sonda del SEM.

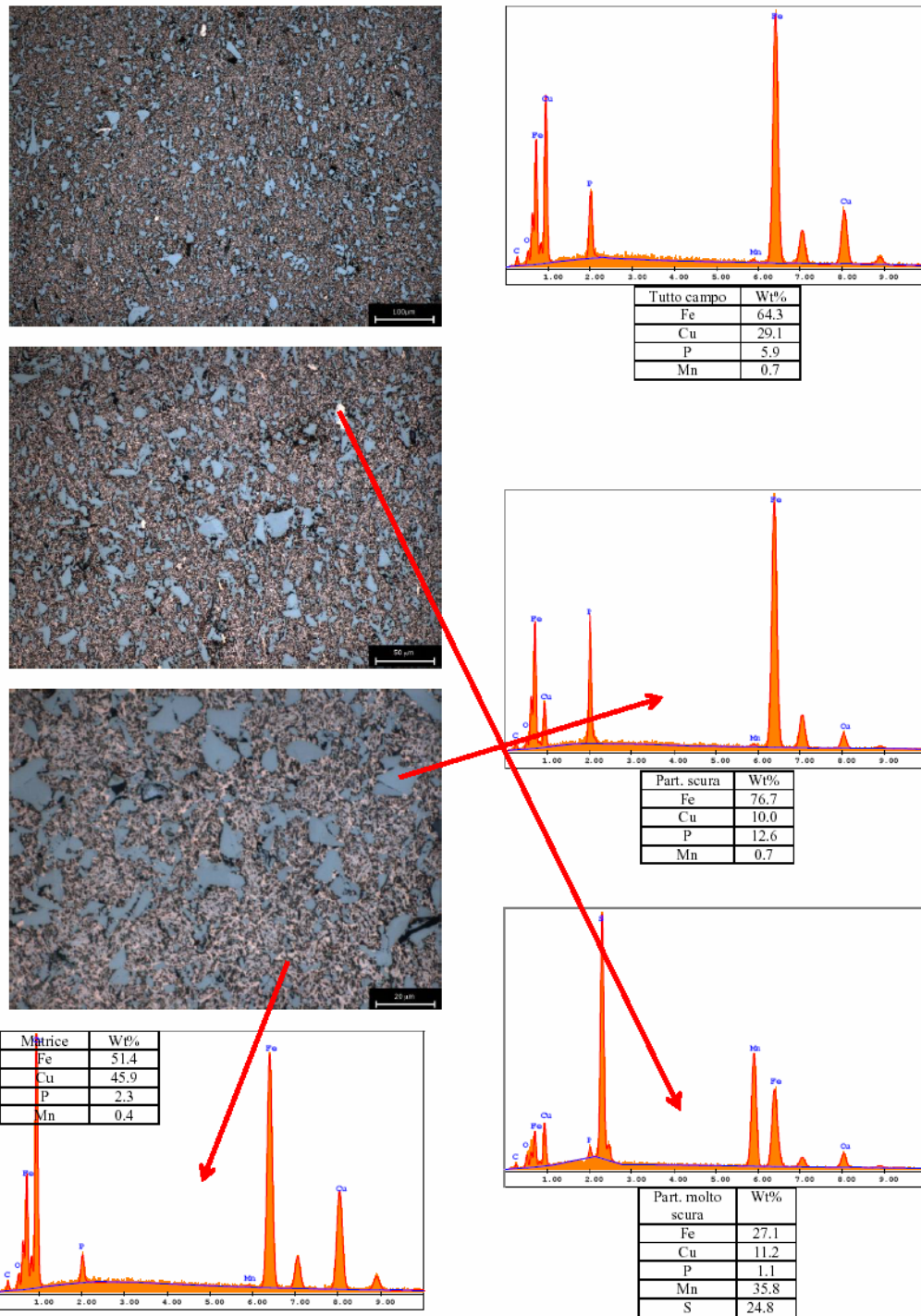


Figura 5.16 analisi chimica media e puntuale sulla regione micrografica del settore 6 A

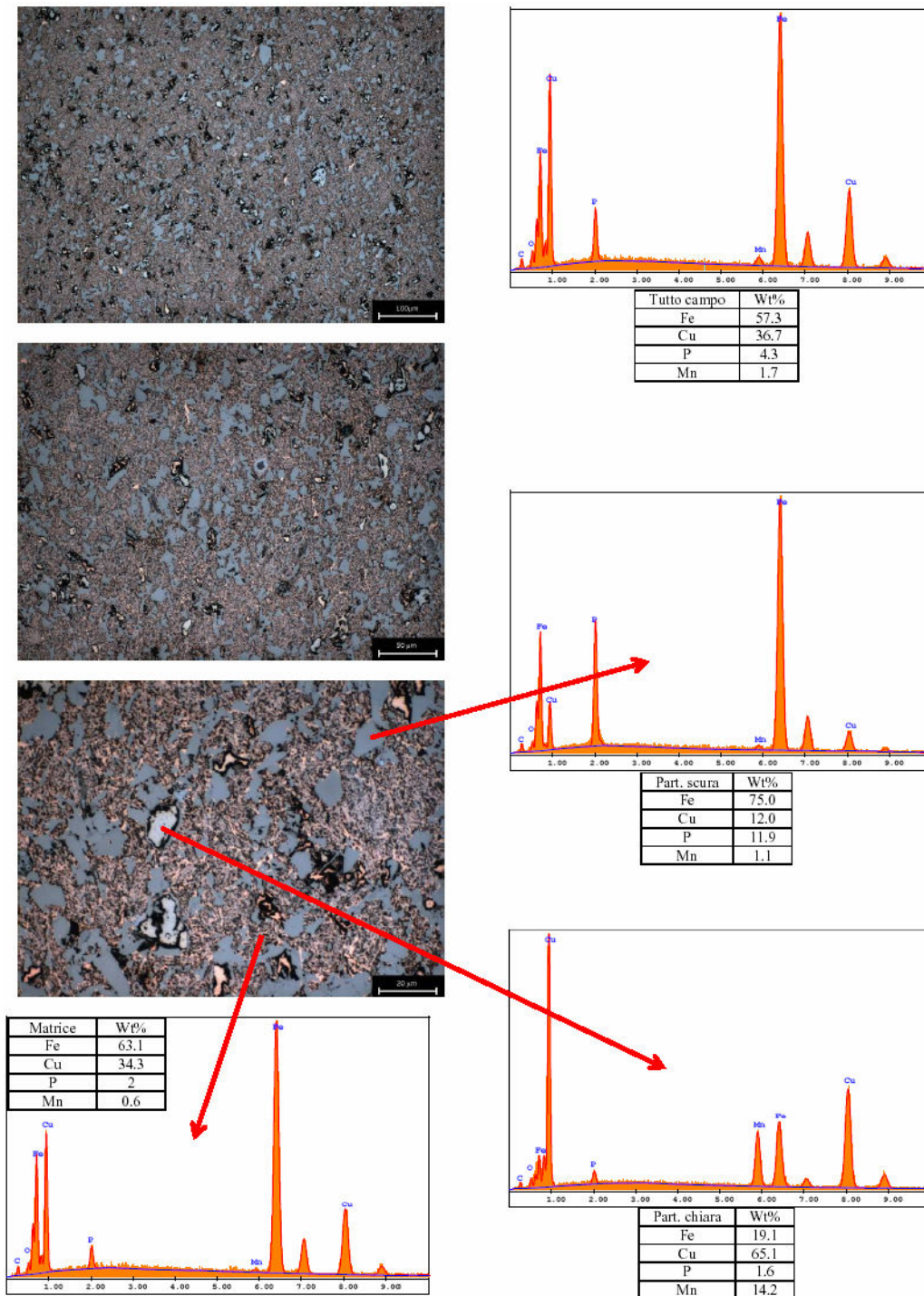


Figura 5.17 analisi chimica media e puntuale sulla regione micrografie del settore 6 B

Dall'analisi chimica del settore 6 A vi è traccia di particelle residue del Mn elettrolitico ricche di S, questo elemento è appunto dovuto alla tecnica produttiva di questa materia prima. Nel settore 6 B si individuano dei grani ricchi di Mn (14,2%) e di Cu (65,1%), delimitato da un bordo poroso. Si tratta dell'evoluzione dei grani di Cu-Mn 65/35 che potrebbero aver raggiunto la fusione, nella presumibile composizione eutettica quaternaria con Fe e P; prova della fusione è il bordo poroso che rappresenta il ritiro durante la solidificazione.

Si nota con sorpresa che la composizione del materiale arricchito di Mn elettrolitico si discosta molto da quella di progetto (0,7% contro 2%); si aspettano i risultati delle verifiche su tale materia prima.

L'analisi composizionale puntuale sui diversi grani conferma quanto già scoperto con le precedenti osservazioni al SEM.

#### 4.5.2.6 Fe-Cu non disteso

Fin dall'inizio le indagini hanno avuto come oggetto la polvere di Fe-Cu sottoposta a trattamento di distensione, ciò a causa dei problemi di comprimibilità riscontrati in laboratorio. Le aziende produttrici di utensili adoperano differenti tecnologie da quelle del laboratorio aziendale, che ha riscontrato i problemi di comprimibilità, tali da non soffrire particolarmente dell'incomprimibilità, si è deciso perciò di sperimentare la polvere priva di trattamento termico.

Viene così analizzata la miscela 7, con la stessa composizione della miscela 1, ma con una diversa materia prima: Fe-Cu non disteso al posto di Fe-Cu disteso (vedi tabella 5.28 e 5.29).

	FeCu 60/40	FeP 85/15	Fe	Cu	P
7	*70,0%	30,0%	67,5%	28,0%	4,5%

Tabella 5.28 composizione della miscela di prova

\*FeCu 60/40 < 20micron, ha subito una lavorazione di ball milling successivamente setacciato meccanicamente con setaccio con luce di maglia 45 µm



	tenore O%			scorrevolezza	densità	
	Misurato	previsto	Diff.		$\rho$ app.	$\rho$ teorica
7	0,37	0,34	0,03	non scorre	2,24	7,88
	<b>Granulometria Malvern</b>					
	<b>d(0,1)</b>	<b>d(0,5)</b>	<b>d(0,9)</b>			
7	3,02	8,77	19,32			

Tabella 5.29 caratterizzazione della miscela

	durezza brinell		microdurezza vickers	
	media	dev.std.	media	dev.std.
7	341	28	397	30
1 D	319	20	358	34

Tabella 5.30 durezza misurate sulla miscela 7 conmparate con la stessa miscela con Fe-Cu disteso

Mettendo a paragone la durezza ottenuta sul campione 7, sinterizzato a 780°C, con il campione 1 D (avente la stessa temperatura di sinterizzazione) (vedi tabella 5.30), si registra un incremento tangibile attribuibile all'assenza del trattamento termico di distensione.

	densità a secco	50X	200X
7	1,79%	0,30%	0,93%
1 D	2,63%	2,04%	1,91%

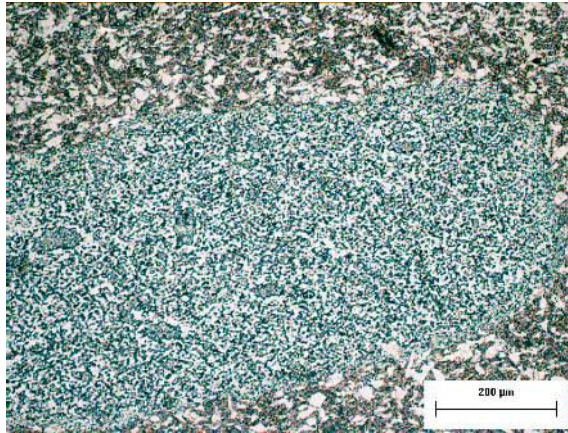
Tabella 5.31 densità della miscela 7 comparate con la stessa miscela con Fe-Cu disteso

Osservando l'analisi della densità (vedi tabella 5.31) si nota un incremento della densità piuttosto marcato. Dall'osservazione delle micrografie ci si accorge di una sostanziale differenza tra tutti i campioni e cioè che sia l'aggiunta di Mn, in entrambe le versioni, che quella della lega meccanica non distesa porta alla scomparsa degli agglomerati di Fe-P a cui in precedenza è stata attribuita la formazione di parte della porosità.

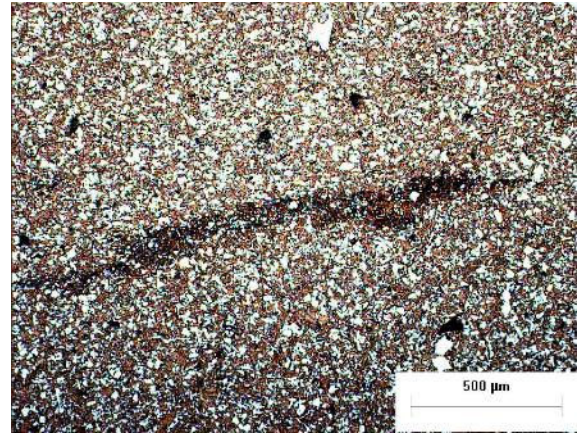
È da sottolineare che solo nel caso del materiale non disteso ciò ha complessivamente portato ad una maggior densità.

Essendo stata usata la medesima materia prima di Fe-P e la medesima tecnica di setacciatura e miscelazione, si deve ricercare la ragione di tale cambiamento nel meccanismo di sinterizzazione. Da un'attenta osservazione del campione 7 si è individuato i resti di agglomerati di Fe-P privi di continuità ed attaccati dalla matrice circostante di Fe-Cu (vedi figure

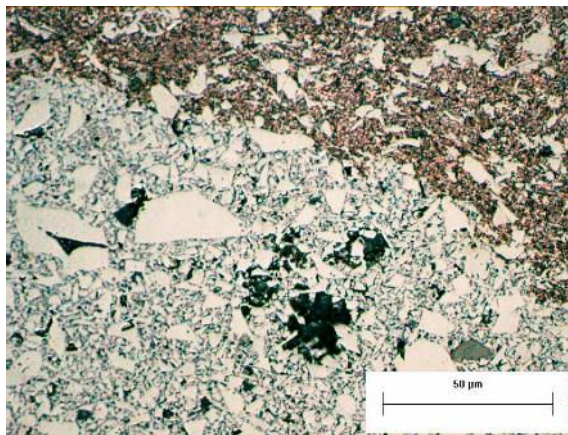
5.20 e 5.21). Questi agglomerati sono compatibili per dimensioni e forma con quelli osservati nel campione 1 D (vedi figura 5.18 e 5.19).



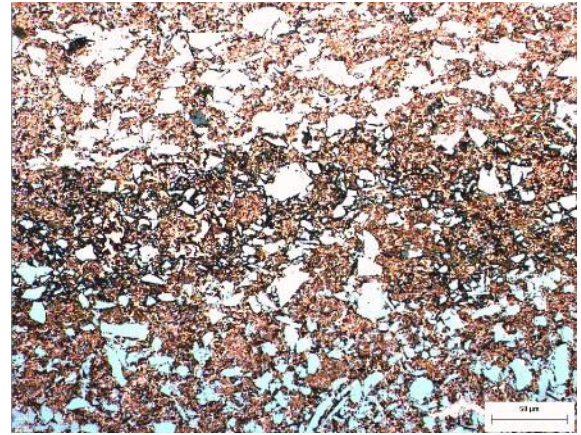
**Figura 5.18** Agglomerato di Fe-P in Fe-Cu disteso  
200X



**Figura 5.20** Tracce di agglomerato di Fe-P in Fe-Cu  
non disteso 100X



**Figura 5.19** Agglomerato di Fe-P in Fe-Cu disteso  
1000X



**Figura 5.21** Tracce di agglomerato di Fe-P in Fe-Cu  
non disteso 500X

Si suppone allora che tali modificazioni nella composizione abbiano alterato il meccanismo di sinterizzazione e le forze motrici in gioco. Per quanto riguarda il Fe-Cu non disteso le ragioni di tale effetto sono da ricercare nella maggior energia immagazzinata che si libera una volta raggiunta la temperatura di consolidamento; tema affrontato nel capitolo 2 paragrafo 2.4 riguardante l'effetto dell'alligazione meccanica sulla sinterizzazione.

Va ricordato che nel campione addizionato di Mn elettrolitico è presente una piccola aliquota di Cu-P, che serve a mantenere uguale il tenore dei vari elementi, di composizione 85/15, che presenta, secondo il diagramma di stato, un eutettico basso fondente ( $T_f=696^\circ\text{C}$  vedi figura 3.7) e che quindi il meccanismo di sinterizzazione è sicuramente in parte in fase liquida.

L'aggiunta di Mn è stata studiata per sfruttare il suo potere di interazione con il diamante più che come rinforzo della matrice e quindi i suoi effetti sono poco giudicabili in campioni privi degli agenti abrasivi.

Con la miscela 7 vengono preparati dei provini 10x10x50 in mm, sinterizzati sempre a  $780^\circ\text{C}$ , per la prova di resilienza di Charpy. I risulta (vedi tabella 5.32) sono molto scadenti, le prove sono state effettuate su cinque provini: due hanno restituito come risultato  $2 \text{ J/cm}^2$  e gli altri tre hanno dato un risultato sotto la sensibilità dello strumento di misura.

	Co	Fe-Cu	85% Fe-Cu 15% Fe-P	7
Energia d'impatto [ $\text{J/cm}^2$ ]	10	43	5	<2

Tabella 5.32 energia d'impatto del campione 7 confrontato con quelle di Co, di Fe-Cu disteso e di Fe-Cu disteso addizionato con Fe-P (campioni sinterizzati a  $780^\circ\text{C}$  ma con cicli leggermente differenti)

#### 4.5.2.7 Settori diamantati

In base a quanto è conseguito dallo studio fin qui condotto si è deciso di considerare migliore l'impiego del Fe-Cu non disteso e di utilizzarlo d'ora in poi nelle miscele.

Secondo le indicazioni del produttore di settori diamantati il prodotto migliore è il 6 A, contraddistinto dall'aggiunta del Mn elettrolitico. Si prepara quindi una miscela di composizione chimica 6 A ma con il Fe-Cu non disteso, denominata ora 8 (vedi tabella 5.33 e 5.34).

	FeCu 60/40	FeP 85/15	CuP 85/15	Mn	Fe	Cu	P	Mn
8	70%	25,4%	2,6%	2%	63,6%	30,2%	4,2%	2,0%

Tabella 5.33 composizione della miscela di prova



	tenore O%			scorrevolezza	densità	
	misurato	previsto	diff.		$\rho$ app.	$\rho$ teorica
8	0,36	0,35	0,01	non scorre	2,28	7,91
	Granulometria					
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)			
8	3,58	9,4	20,69			

Tabella 5.34 caratterizzazione della miscela

Questo prodotto è stato consegnato ad una azienda produttrice di utensili diamantati nonché segheria di pietre naturali: Cervino Marmi s.r.l.. Ciò ci permette la possibilità di effettuare un'importante prova di taglio granito: utilizzare il materiale su un disco da 220mm in una macchina da taglio multi disco con liquido di raffreddamento insieme ai suoi dischi tradizionali.

Il risultato della prova è molto incoraggiante perché il disco diamantato lavora in modo comparabile con gli altri anche se si presenta troppo fragile. Unico inconveniente di tale prova è che non è fornito nessun risultato quantitativo da poter qui riportare; benché ciò sia molto limitante, si ha l'importante indicazione che il nuovo materiale ben risponde alle esigenze dei clienti e che si sta percorrendo la giusta strada.

Questo produttore ha segnalato i già noti problemi di comprimibilità, per tale ragione vengono eseguite, sulla miscela 8, delle prove di pressatura e sinterizzazione libera, allo scopo di individuare il miglior additivo, tra lo stearato di zinco e l'olio di paraffina, in grado di migliorare la comprimibilità e la resistenza al verde senza compromettere l'omogeneità del pezzo.

Si realizzano 5 pastiglie per ognuna delle due differenti aggiunte; lo stampo ha 25 mm di diametro e vengono introdotti 6 g di materiale, il quale è addizionato nei seguenti due modi:

- A** 1% Zn stearato
- B** 1% olio di paraffina    2% Alcol isopropilico

E' effettuata una precompressione di 45 KN (circa 90 MPa) e una pressione di 122,5 KN che corrisponde a 250 MPa. Le pastiglie sono estremamente fragili al verde e anche dopo sinterizzazione presentano delle crepe.

Il ciclo di sinterizzazione è condotto in un forno a tunnel con nastro trasportatore, detto FIBEX 1, a 780°C con velocità del nastro di 100 mm/min che comporta una permanenza di 5min in zona calda ed un raffreddamento di 10 min, un atmosfera H<sub>2</sub> 300 l/h N<sub>2</sub> 500 l/h sia in camera che in precamera.

	Paraffina	Zn stearato
<b>media HB</b>	36,0	40,3
<b>dev.std.</b>	1,2	2,8

Tabella 5.35 durezza sulla miscela con diversi additivi

Il valori registrati nelle prove di durezza sono così bassi (vedi tabella 5.35) da essere poco significativi per poter ricavare delle considerazioni.

Visivamente si nota che le pastiglie formate con la paraffine presentano maggiori grosse porosità anche se risultano meno crepate e meno fragili alla manipolazione.

Dall'analisi del ritiro dimensionale risulta che il comportamento non è molto dissimile (vedi tabella 5.36). In definitiva possiamo considerare lo stearato di Zn l'additivo migliore anche se non si è differenziato molto nel comportamento.

	Paraffina	Zn stearato
<b>diametro med.</b>	24,301	24,397
<b>dev.std.</b>	0,041	0,047
<b>ritiro</b>	0,699	0,603
<b>ritiro %</b>	2,80%	2,41%

Tabella 5.36 ritiro dimensionale dopo sintreizzazione

Cervino Marmi ha prodotto un settore diamantato con questa miscela, il ciclo di sinterizzazione è 800°C con pressione di 35 MPa e tempo di 4,5 minuti; la prova di durezza effettuata su questi campioni ha dato un risultato piuttosto scarso (vedi tabella 5.37).

Cervino	Durezza brinell	
	Media	dev.std.
<b>8 + diamanti</b>	302	15

Tabella 5.37 durezza misurata sul settore diamantato prodotto da Cervino

Con lo stesso materiale anche Pentax ha prodotto dei settori diamantati ma con una temperatura di sinterizzazione più bassa: 780°C. Confrontando le durezza ottenute (tabelle 5.37 e 5.38) verificiamo una differenza notevole di durezza, non imputabile alla sola differenza

di temperatura di sinterizzazione ma anche a tutti gli altri parametri con i quali è avvenuto il processo.

Pentax	Durezza brinell	
	Media	dev.std.
8 + diamanti	346	14

Tabella 5.38 durezza misurata sul settore diamantato prodotto da Pentax

I settori diamantati ottenuti da Pentax sono stati analizzati al SEM con l'obiettivo di investigare l'interazione tra il Mn ed il diamante. Le figure 5.22 e 5.23 riportano le immagini ottenute con gli elettroni secondari ed retrodiffusi, messe a confronto con un'immagine a elettroni secondari relativa allo studio effettuato dall'Università di Trento sulla matrice di Fe-Cu 60/40 disteso (figura 5.24).

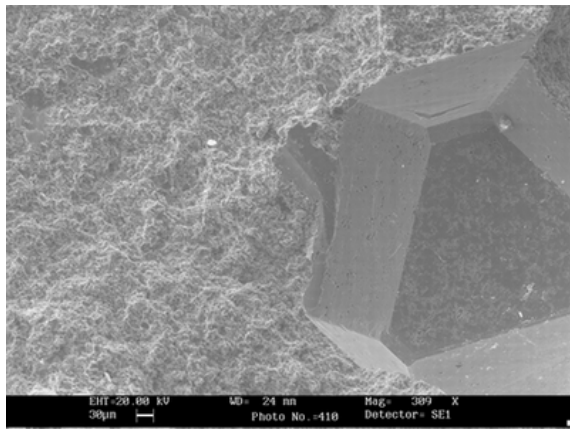


Figura 5.22 8 309X elettroni secondari

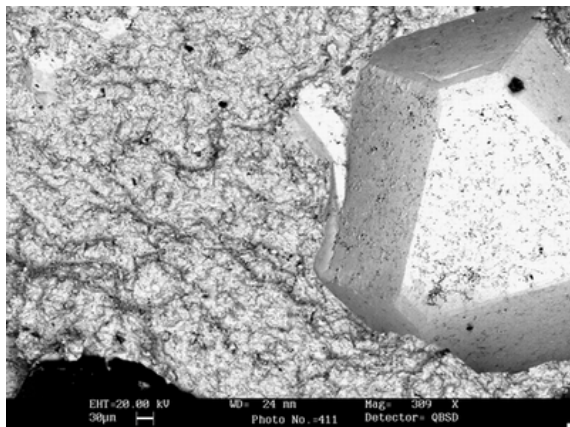


Figura 5.23 8 309X elettroni retrodiffusi

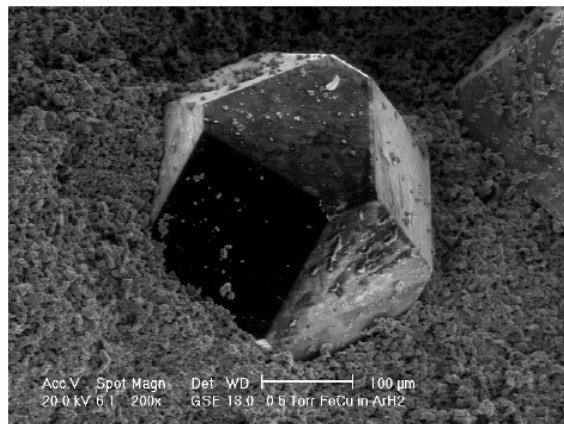


Figura 5.24 Fe-Cu 60/40 disteso 200X elettroni secondari

In entrambe le figure si ritrova conservata la morfologia del diamante, e non vi sono tracce di distaccamenti all'interfaccia diamante-metallo.

Sull'area del campione delle figure 5.22 e 5.23 sono stati disegnati tre rettangoli adiacenti di dimensione 60 µm x 120 µm via via più lontani dall'interfaccia diamante-metallo; all'interno di queste regioni è stata analizzata la composizione chimica, in particolare per investigare la concentrazione di Mn. È stata scelta questa soluzione d'indagine e non la scansione lungo un segmento per non risentire della disomogeneità microstrutturale.

	Rettangolo		
	1	2	3
<b>Fe</b>	77,23%	70,34%	69,78%
<b>Cu</b>	11,07%	21,40%	22,99%
<b>P</b>	10,45%	7,36%	6,20%
<b>Mn</b>	1,25%	0,90%	1,04%

Tabella 5.39 quantificazione EDAX

Dai risultati (vedi tabella 5.39) si deve concludere che la forza motrice capace di attivare la diffusione del Mn non è sufficiente a formare un gradiente di concentrazione, ricordiamo a questo proposito che il Mn è un medio formatore di carburi, e che le differenze di composizione sono attribuibili alla già citata disomogeneità chimica.

#### 4.3.2.8 Prove di taglio

Presso Pentax sono state seguite delle prova di taglio su 5 dischi diamantati realizzati con diversi materiali:

- 8 (Fe-Cu-P)
- Miscela standard Pentax a base Co della linea PERFORMER per taglio granito
- Miscela standard Pentax con 8 al posto di Co
- Miscela standard Pentax con Cobalite HDR al posto di Co
- 85% 8 (Fe-Cu-P) + 15 Cobalite HDR

Il test consiste nel tagliare con un flessibile, senza liquido di raffreddamento e in condizioni di down cutting, tre tipi di materiali ( $0,11\text{m}^2$  di ghiano lavato;  $0,018\text{m}^2$  di granito;  $0,12\text{m}^2$  di gabbro nero [vedi tabella 1.1]). Alla fine del taglio si misura l'usura dell'utensile e si rilevano le impressioni dell'operatore.

Si possono individuare 5 parametri su cui si basa il giudizio dell'operatore:

- velocità massima di taglio consentita;
- vibrazioni trasmesse all'operatore;
- “bruciatura” dell'utensile;
- risultato del taglio;
- osservazione dello spigolo dell'utensile e dell'esposizione dei diamanti dopo il taglio.

Per “bruciatura” si indica quando l'utensile è difettoso e raggiunge temperature molto elevate provocando scintilli (vedi figura 5.25).

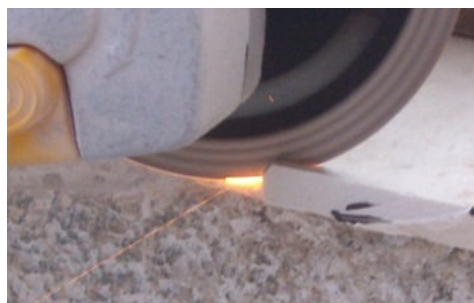


Figura 5.25 utensile che “brucia”

In tabella 5.40 è riportata lo schema riassuntivo dei risultati della prova; sotto giudizio operatore si trova l'ordine di gradimento espresso e dovuto alla valutazione dei parametri di discernimento elencati prima.

	consumo [mm]	Giudizio operatore	Granito e Gabbro	Ghiaino lavato	Spigolo	note
<b>8 (Fe-Cu-P)</b>	0,01	2°	Lento		Vivo	Leggermente scurito
<b>Standard</b>	0,02	1°			Leggermente smussato	
<b>8 (Fe-Cu-P) al posto di Co</b>	0,01	4°	Fatica	Molto lento	Vivo	Diamanti poco esposti
<b>Cobalite HDR al posto di Co</b>	0,03	3°	Brucia leggermente	Lento	Smussato	
<b>85% 8 (Fe-Cu-P) 15% Cobalite HDR</b>	0,03	1°			Smussato	Diamanti ben esposti

Tabella 5.40 risultati della prova di taglio

È necessario osservare che i dati sul consumo dell'utensile registrano solo poche decine di micron e che tale misura rischia di essere poco sensibile a descrivere realmente l'usura; in futuro sarà necessario ripetere tale prova tagliando molto più materiale. A sostenere parzialmente i risultati di consumo c'è la corrispondenza tra questi e l'osservazione qualitativa del consumo dello spigolo del settore: dove è smussato si è consumato di più.

La miscela standard della Pentax non è nota ma si può supporre che contenga, oltre al Co, altri elementi con il compito di calibrare la resistenza all'usura alla specifica applicazione (tipicamente Fe e bornzo).

La miscela 8 riporta un buon risultato quando è utilizzata da sola, uno scarso se utilizzata nella miscela standard come sostituto del Co, ed invece un risultato ottimo quando è aggiunta con del materiale della concorrente Umicore.

Dal confronto tra i dischi che usano 8 e Cobalite HDR al posto del Co si osserva che 8 porta ad un minor consumo, uno spigolo più vivo e trattiene il diamante troppo a lungo, tanto da farlo diventare appiattito e da portare ad una scarsa capacità di taglio. Si suppone allora che 8 sia più duro di Cobalite HDR e più resistente all'usura (troppo). Si osserva inoltre che l'aggiunta di Cobalite HDR, un materiale più tenero (302 HB), ha un effetto positivo sulla capacità di taglio.

Considerando queste evidenze, si sostiene che il materiale 8 sia troppo duro e che vada intenerito riducendo il tenore del Fe-P, che è presente proprio come induritore.

Anche questa prova di taglio incoraggia questo progetto di ricerca registrando comunque un buon risultato.

#### 4.5.2.9 Confronto tra stampi

I campioni realizzati da Pentax sono stati sinterizzati all'interno di stampi espressamente dedicate alla ricerca, più piccoli di quelli normali: da 9 pezzi anziché da 32.

Viene effettuata una prova comparativa tra i due stampi con due miscele, per verificare eventuali scostamenti nelle proprietà meccaniche finali dei pezzi.

Nelle tabelle 5.41 e 5.42 sono riportate le due miscele in esame ed i risultati delle prove di durezza.

	FeCu 60/40	FeP 85/15	CuMn 65/35	Fe	Cu	P	Mn
<b>7</b>	70,0%	30,0%	0,0%	67,5%	28,0%	4,5%	0,0%
<b>6 B</b>	66,0%	28,0%	5,6%	63,4%	30,0%	4,2%	2,0%

Tabella 5.41 composizione delle miscele di prova

	durezza brinell		
	stampo		incremento %
	9	32	
<b>7</b>	341	346	1,47%
<b>6 B</b>	313	318	1,60%

Tabella 5.42 confronto tra le durezza ottenute con i due stampi, da 9 e da 32 pezzi, su due miscele

I settori realizzati con lo stampo da 32 sono più duri; lo scostamento è molto piccolo e nella direzione auspicabile, pertanto non è da ritenere un limite aver condotto i test sui campioni realizzati con lo stampo da 9.

#### 4.5.3 Le preleghe

La lavorazione di ball milling è fino a questo punto stata effettuata sulla semplice miscela di Fe e Cu e di Fe e P, ottenendo delle leghe meccaniche; successivamente il materiale veniva mescolato nelle dovute proporzioni per ottenere il prodotto (premiscela). In questo pa-

ragrafo si studia la possibilità di compiere il processo di ball milling a partire da polvere prelegata, contenente quindi già la composizione finale desiderata. Si pensa di ottenere la lega meccanica in presenza di un fase intermetallica, a base P, dura e fragile (si rimanda al paragrafo 1.3 del capitolo 2: Sistema duttile-fragile), migliorando in tal modo le proprietà del materiale.

#### 4.5.3.1 Prima serie di colate

Sono state predisposta delle colate avvenute il giorno 23/02/06 su di un forno a induzione che la Pometon possiede nello stabilimento di Porto Marghera e che è espressamente dedicato alle prove sperimentali. Al forno è collegato l'impianto di atomizzazione ad acqua con un sistema di pompe per recuperare la polvere prodotta attraverso un filtro.

I materiali di carica sono stati predisposti per ottenere sette colate di 25 Kg ciascuna con una composizione riassunta in tabella 5.43.

	Fe	Cu	P	Mn	Zn	Sn	tot %	Fe	Cu	CuP 85/15	Mn	Zn	Sn	tot Kg
1	60%	38%	2%				100%	15	6,67	3,33				25
2	60%	37%	3%				100%	15	5,00	5,00				25
3	60%	36%	4%				100%	15	3,33	6,67				25
4	60%	36%	3%	1%			100%	15	4,75	5,00	0,25			25
5	60%	35%	3%	2%			100%	15	4,50	5,00	0,5			25
6	60%	35%	3%		2%		100%	15	4,50	5,00		0,5		25
7	60%	35%	3%			2%	100%	15	4,50	5,00			0,5	25

Tabella 5.43 materiale di carica per le colate

La temperatura del bagno fuso al momento della colata si attestava sui 1340°C.

I materiali ottenuti dalle colate sono stati setacciati a 150 µm a mano tranne il risultato della prima e seconda colata che sono stati setacciati a macchina a 45 µm.

Il materiale così preparato è stato inviato alla società che si occupa delle lavorazioni ball milling insieme ad una polvere di riferimento realizzata con FeCu 60/40 disteso e setacciato a mano con luce di maglia di 25 µm e FeP 85/15, miscelata nelle proporzioni di 80/20 (con un conseguente contenuto di P del 3% che corrisponde alla media delle colate). Sia il



riferimento che le polveri setacciate sono state caratterizzate per la granulometria (vedi tabella 5.44).

	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	setacci [ $\mu\text{m}$ ]
<b>1</b>	8,01	25,98	51,25	45
<b>2</b>	9,48	30,29	57,67	45
<b>3</b>	17,25	56,87	125,61	150
<b>4</b>	19,1	59,81	125,41	150
<b>5</b>	24,84	70,1	136,7	150
<b>6</b>	14,78	55,19	122,63	150
<b>7</b>	27,67	72,75	136,92	150
<b>riferimento</b>	3,72	9,38	20,96	

Tabella 5.44

Questa società non ha processato il materiale con gli stessi parametri utilizzati per la lega meccanica di Fe-Cu 60/40; come risultato il materiale in uscita non aveva riduzione delle dimensioni e la resa di processo è stata bassissima. Questo tentativo deve essere quindi considerato fallito.

#### 4.5.3.2 Seconda serie di colate

Sono state effettuate colate di prova, tenutesi il 07-06-06, con lo scopo di ottenere del nuovo materiale prelegato da inviare ad aziende che vendono la tecnologia di ball milling.

La composizione delle tre colate è la medesima (3 x 35Kg), si è scelto di ottenere la composizione una lega avente la composizione base della migliore premiscela senza però il Mn che si preferisce aggiungere in miscela; in realtà la composizione delle cariche si discosta leggermente perché tiene conto dell'esperienza delle prime colate in cui il P contenuto nel Cu-P bruciava al momento della sua aggiunta al bagno. In tabella 5.45 è riportata la composizione chimica utilizzata per effettuare le cariche e la composizione della prelega di riferimento.

	Fe	Cu	P	Fe	Cu	CuP 85/15	tot Kg
<b>8 al netto di Mn</b>	64,9%	30,8%	4,3%				
<b>colata 8 A,B,C</b>	64,0%	31,0%	5,0%	22,4	0,9	11,7	35

Tabella 5.45

Il materiale così ottenuto è stato setacciato in due passate a mano, fatta eccezione per la colata C, ed è stata misurata la granulometria (vedi tabella 5.4).

Colata	setaccio	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
A	< 425	54	171	378
	< 180	41	115	220
B	< 425	48	149	350
	< 180	36	109	220

Tabella 5.46

Questo materiale è stato inviato a due produttori di mulini per fare delle prove con lo scopo di acquistare un macchinario. A tutt'oggi non si è avuto ancora riscontro.

#### 4.6 Conclusioni

La ricerca di un nuovo materiale per sostituire il Co nelle matrici degli utensili diamantati è partita 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.

I primi esperimenti sono stati effettuati utilizzando come materia prima il Fe-Cu che era stato preventivamente disteso per aumentarne la comprimibilità. Confrontando i campioni di Fe-Cu-P sinterizzati a diverse temperature, a cavallo del punto di fusione eutettico tra Cu-P, non si individua una forte transizione di comportamento. Sebbene le proprietà meccaniche aumentino al superamento di tale temperatura, le micrografie non hanno messo in luce marcate differenze. Le tracce di sinterizzazione in fase liquida dovrebbero essere più evidenti in corrispondenza della maggior disponibilità di P e quindi in prossimità dei grossi agglomerati di Fe-P. Dall'osservazione metallografica non si riesce ad identificare le tracce

di solidificazione anche se gli agglomerati di Fe-P sono la sede di molta della porosità residua. La porosità non ha le caratteristiche compatibili con il ritiro da solidificazione ed è quindi imputata alla diffusione reciproca di P e Cu con differenti velocità ( $v_P > v_{Cu}$ ). Il P è diffuso rapidamente nei grani di Fe-Cu senza mai raggiungere la proporzione eutettica con il Cu (8,4% P ponderale). Queste considerazioni portano a concludere che la sinterizzazione avviene in fase solida anche a 820°C.

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. A proposito ricordiamo che il Fe da solo si combinerebbe con il diamante degradandolo con il meccanismo di grafitizzazione e che l'azione del Cu ha un benefico effetto inibitore. Il Mn avrebbe dovuto interagire con la superficie del diamante realizzando un legame chimico e migliorando quello meccanico grazie alla costruzione di un interfaccia irregolare. Dalle analisi effettuate non si è avuta alcuna prova che ciò sia avvenuto.

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.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Kalpahjian, S. R. Schmid; *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, Fourth Edition, Prentice Hall, 2003.
- [2] M. Guglielmi; *Dispense di Tecnologia dei Materiali Ceramici* per il corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali, 2003.
- [3] G. Straffellini; *Attrito e usura, metodologie di progettazione e controllo*, Tecniche nuove, 2005.
- [4] De Chlaus; “Metal powder for optimum grain retention”, *Industrial diamond review*, 1994 54(4), 170-172.
- [5] D. A. Akiüz; “Interface and microstructure in cobalt-based diamond tools containing chromium”. Losanne, EPFL 1999
- [6] A. Martucci; *Dispense del corso di Materiali nanostrutturati* per il corso di laurea in Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2005.
- [7] H. J. Fecht; “Formation of nanostructures by mechanical attrition”; *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, Series in Micro and Nanoscience and Technology, 1996.
- [8] C. Suryanayana; “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, 46, 2001.
- [9] J. R. Groza, R.J. Dowding; “Nanoparticulate Materials densification”; *NanoStructured Materials* Vol. 7, N°, pp 749-768, 1996.
- [10] F. Miani, H.J. Fecht; “Evaluating the mechanochemical power transfer in the mechanosynthesis of nanophase Fe-C and Fe-Cu powders”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) 133-139.
- [11] H. J. Fecht; “Nanostructured Materials and Composites Prepared by Solid State Processing”; *Nanostructured Materials: processing, properties and applications*, Material Science and Processing Technology Series, Carl c. Koch , 2002.
- [12] F. Thümmeler , R. Oberacker; *Introduction to Powder Metallurgy*, Series Editors Jenikins and Wood, 1993.

- [13] J.R. Groza; “Nanostructured Materials: processing, properties and applications; Carl c. Koch”, *Material Science and Processing Technology Series*, 2002.
- [14] G.F. Bocchini; “Metallografia applicata ai controlli e studio anomalie degli acciai sinterizzati, trattati e non trattati” Rapallo.
- [15] Hazardous substance fact sheet, Cobalt (dust and fume) CAS number: 7440-48-4.  
New Jersey Department of Health and Senior Services
- [16] R. M. German; *Sintering theory and practice*, Wiley, New York, 1996.
- [17] R. M. German; *Liquid phase sintering*, Plenum Press, New York, 1985.
- [18] Scuola di Höganäs di metallurgia delle polveri, prima edizione 19-21, Milano, aprile 1995.