

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Determinazione di un modello predittivo per la sinterizzabilità di materiali compositi tramite ESF dalla resistenza elettrica dei singoli componenti



Relatori

Prof. Marco Grande ACTIS
Ing. Alessandro FAIS

Candidato

Carlo ANTONACCI

Marzo 2021

INDICE

INTRODUZIONE	1
1 – MATERIALI COMPOSITI.....	3
1.1 Origini e stato dell'arte	3
1.2 Rinforzi	4
1.2.1 Rinforzi in fibre	5
1.2.2 Rinforzi a forma particellare	7
1.3 Matrici.....	7
1.3.1 Matrici Metalliche	8
1.4 Proprietà meccaniche	9
1.4.1 Modulo elastico longitudinale	10
1.4.2 Modulo elastico in direzione trasversale	10
1.4.3 Rapporto di Poisson	11
1.4.4 Sforzi e moduli di taglio	11
1.5 Proprietà fisiche	12
1.5.1 Resistività elettrica	13
1.6 Interfaccia	14
2 – PROCESSI PRODUTTIVI.....	17
2.1 Processi Ex-Situ allo stato solido.....	17
2.1.1 Diffusion bonding	18
2.1.2 Metallurgia delle polveri	19
2.1.3 Metal Injection Moulding.....	26
2.1.4 Tecniche FAST	29
3 – PREPARAZIONE ED ELETTRO-SINTER FORGIATURA DEI PROVINI	31
3.1 Elettro Sinter Forging	36
4 – PRESENTAZIONE DEI MODELLI SPERIMENTALI DI CALCOLO DELLE RESISTIVITA' DEI MATERIALI COMPOSITI A MATRICE METALLICA.....	41
5 ANALISI DEI DATI E CALCOLO DEI PARAMETRI SPERIMENTALI	47
CONCLUSIONI	54
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	55
RINGRAZIAMENTI.....	57

INTRODUZIONE

La metallurgia delle polveri è un susseguirsi di processi ingegneristici che includono una famiglia piuttosto ampia di tecnologie che consentono di produrre in modo affidabile componenti ferrosi e non ferrosi, difficilmente producibili altrimenti. Si tratta di una tecnologia in continua e rapida evoluzione i cui principi e teorie affondano le radici nella pionieristica scienza dei materiali. L'interesse crescente verso questa promettente tecnica è imputabile soprattutto alla sua versatilità e maggiore spendibilità rispetto alla classica metallurgia. Infatti, il solo mercato europeo registra un fatturato annuo di oltre sei miliardi di euro, con una produzione annua mondiale di polvere metallica che supera il milione di tonnellate (European Powder Metallurgy Association AISBL, 2021).

Questa crescita costante ed esponenziale è ascrivibile al fatto che la metallurgia delle polveri offre numerosi vantaggi sia dal punto di vista delle proprietà che della geometria dei pezzi. Tramite specifici processi produttivi *Powder Metallurgy* (PM) si possono ottenere proprietà non raggiungibili o che andrebbero perse applicando i processi produttivi convenzionali e oltre a ciò si possono generare forme net shape che non possono essere prodotte con altri metodi. Il processo PM, infatti, si contraddistingue per un elevato grado di flessibilità che consente di adattare le caratteristiche fisiche di un prodotto per soddisfare specifiche proprietà e requisiti di prestazione.

In sintesi, la suddetta tecnologia si propone di scoprire costantemente componenti che uniscano proprietà tipiche delle diverse categorie di materiali «convenzionali» per ottenere un materiale «*ex novo*» con peculiari caratteristiche meccaniche e prestazionali. Il materiale composito così ottenuto deriva dalla combinazione di almeno due proprietà che è impossibile rintracciare nelle classi di materiali comuni. Il processo di selezione e di successiva creazione dei «nuovi materiali» tiene conto del principio di economicità mirando a garantire il mantenimento degli impianti produttivi. Pertanto, grande importanza riveste la selezione delle fasi metalliche, degli additivi e dei rinforzanti e una scrupolosa attenzione è rivolta all'eliminazione degli elementi nocivi o poco sostenibili dalla filiera produttiva delle materie prime.

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto di studio la relazione che intercorre tra le resistività dei singoli componenti dei materiali compositi e le resistività del provino misurata dopo Elettro Sinter Forgiatura (ESF), per comprendere quanto la tecnologia influisca sul processo.

L'obiettivo prefissato è stato quello di creare, partendo dai modelli di calcolo delle resistività per materiali compositi presenti in letteratura, un modello che favorisca la predizione dei valori di resistenza registrati successivamente la scarica in modo che quest'ultimi possano rappresentare un ulteriore fattore di controllo indicativo della riuscita del processo atto ad ottenere il manufatto finale.

Il modello è stato rintracciato esplorando quelli più validati e consolidati presenti in letteratura ed è stato rimodulato sui nostri parametri di processo riguardanti componenti in Argento sterling o Rame al 99,7% tal quali o caricati entrambi con differenti filler quali TiC, TiB₂ e WC.

Ai fini della ricerca del modello più adeguato si è inoltre tenuta in considerazione la porosità dei componenti elettro sinter forgiati in quanto le densità ottenute seppur molto buone non raggiungono il 100% di quella teorica aspettata.

Nello specifico, il presente elaborato è suddiviso in cinque capitoli. Il primo capitolo presenta le tipologie di materiali compositi a matrice metallica proponendosi di spiegare quali siano le innovazioni tecnologiche ottenute soprattutto riguardanti le particolari proprietà meccaniche e fisiche.

Il secondo capitolo è incentrato sulle diverse tecniche di produzione dei materiali compositi, ponendo una maggiore attenzione sui processi di *Powder Metallurgy* e sulle sue tecniche più innovative. Infatti, durante questo lavoro di tesi, presso EPoS srl azienda leader nella produzione di macchine Elettro-Sinter-Forgiatrici al mondo, sotto la cortese supervisione di personale specializzato sono stati sinterizzati differenti MMCs.

Nel terzo capitolo, invece, è stato approfondito il processo di Elettro Sinter Forgiatura (ESF) descrivendo gli step antecedenti e successivi di tale tecnica.

Il quarto capitolo è una review sistematica della letteratura focalizzata a individuare le principali teorie di calcolo della conducibilità dei MMCs, riassumendo i concetti, i punti di forza e le debolezze degli stessi.

Nel quinto e ultimo capitolo, sono stati analizzati e riassunti i risultati sperimentali ottenuti dai campioni. Infine, tali risultati sono stati comparati con quelli assunti dai modelli teorici, tale correlazione ha permesso di giungere alla realizzazione di un modello predittivo caratteristico del composito elettro sinter forgiato.

1 – MATERIALI COMPOSITI

1.1 Origini e stato dell'arte

La nascita e la progressiva affermazione dei materiali compositi si deve allo sforzo degli uomini di inventare soluzioni volte a migliorare continuamente la qualità della loro vita. Nonostante i materiali compositi più antichi utilizzati dall'uomo risalgono a migliaia di anni fa, la definizione e lo studio di questa «nuova tipologia» di materiali è relativamente recente.

In generale, per materiale composito si intende una combinazione di due o più componenti, o fasi, di natura diversa e macroscopicamente distinguibili, che contribuiscono mutuamente a fornire proprietà meccaniche e fisiche complessivamente superiori, o comunque più idonee all'uso che ci si prefigge, a quelle dei suoi singoli costituenti, ampliandone il campo di impiego. Ciascun costituente mantiene la propria identità nel composto finale senza dissolversi completamente nell'altro, dando origine ad un materiale non omogeneo.

Nello specifico, si definisce composito: «*Un materiale realizzato combinando materiali macroscopicamente differenti, in composizione o forma con lo scopo di ottenere specifiche caratteristiche e proprietà. I costituenti mantengono la loro identità, in modo da essere fisicamente identificabili, e mostrano un'interfaccia tra di essi*».^[1]

I primi materiali compositi sono stati i mattoni, creati dalla combinazione di paglia e fango e fatti essiccare al sole. Dunque, in questo caso al fango che presenta una buona resistenza a compressione è stata aggiunta la paglia per diminuire la fragilità del mattone. Progressivamente sono stati prodotti altri materiali compositi, tra cui: il compensato, il calcestruzzo e più recentemente il cemento armato (**Figura 1.1**), costituito da calcestruzzo a cui vengono aggiunti dei tondini d'acciaio convenientemente dispersi che contribuiscono ad attribuire al cemento armato resistenza alla trazione, e pertanto alla flessione, permettendone l'impiego in strutture sottoposte a carichi diversi.



Figura 1.1: Esempio di un materiale composito tra i più utilizzati in edilizia: il cemento armato

In generale un composito risulta caratterizzato da due fasi differenti sia chimicamente che meccanicamente, perfettamente distinguibili ad occhio nudo che consentono di sfruttare al meglio le caratteristiche migliori di tutti i costituenti.

I singoli materiali che costituiscono i compositi, a seconda della loro funzione, prendono il nome di matrice o rinforzo (o carica).

- la *matrice*, o *fase continua*, meccanicamente più debole, che ha principalmente il compito di dare forma e geometria al materiale;
- il *rinforzo*, o *fase dispersa*, caratterizzato da elevate prestazioni meccaniche, che rappresenta la parte veramente soggetta agli sforzi.

L'insieme di queste due parti costituisce un prodotto in grado di garantire diverse proprietà indispensabili in funzione dell'applicazione finale, ad esempio, se risulta essere rilevante ottenere proprietà meccaniche elevatissime occorre prestare cura all'adesione interfacciale tra rinforzo e fase continua; invece, nei settori di applicazione in cui la leggerezza rappresenta un fattore essenziale bisogna assicurare un valore estremamente basso di matrice e massa volumica.

Oggi, lo sviluppo dei materiali compositi moderni è dovuto essenzialmente alla necessità di far fronte a richieste industriali sempre più esigenti, soprattutto nel settore aerospaziale e aeronautico; difesa; sport e biomedicale.

1.2 Rinforzi

Il rinforzo è rappresentato da una fase dispersa secondo varie modalità, all'interno della matrice e ha il compito di assicurare rigidità e resistenza meccanica, addossandosi la maggior parte del carico esterno. Esso può essere classificato secondo diversi aspetti quali: la diversa natura del materiale che lo costituisce; la forma e dimensioni del filler o la dispersione e l'orientamento che assume.

Inoltre, i rinforzi sono definiti a seconda di varie proprietà chimico-fisiche, tra cui:

- *la geometria*: in quanto durante la fase di dispersione le particelle che compongono il materiale possono assumere forme differenti. Nello specifico, possono esserci particelle di forma sferoidale, prismatica o lamellare, oppure particelle di forma cilindrica, chiamate fibre. Quest'ultime presentano un elevato rapporto lunghezza-diametro e possono essere classificate in:
 - *fibre continue*: che sono le più diffuse in campo ingegneristico
 - *fibre discontinue* (anche dette corte): che presentano una lunghezza compresa tra i 10 ed i 50 mm.

La forma e la percentuale in volume sono molto importanti per individuare la superficie di interfaccia tra filler e matrice che ha un ruolo cruciale nella interazione tra i due e di conseguenza sulle proprietà finali del materiale.

- *L'orientazione rispetto agli assi di simmetria del materiale* è rilevante se si utilizzano come rinforzo fibre. Viceversa, se l'orientamento nello spazio è casuale il materiale risulta avere proprietà paragonabili ad un materiale isotropo, ovvero mostrerà macroscopicamente proprietà fisico-meccaniche indipendenti dalla direzione. È questo l'esempio di materiali whiskers in cui il filler è aggiunto sottoforma di particelle più o meno regolari o di fibre corte distribuite casualmente

nella matrice. Nei casi in cui il composito assume una direzione preferenziale si osserva un comportamento anisotropo, in quanto le particelle sono in grado di comportarsi in modo diverso a seconda della direzione lungo la quale ricevono una sollecitazione. In questo caso poiché le proprietà fisico-meccaniche dipendono dalla direzione del rinforzo le fibre assumeranno un'orientazione monodirezionale.

- *La dispersione dei componenti* è anch'esso un parametro importante poiché definisce la qualità del materiale composito. Nello specifico, in una distribuzione irregolare si osserva un decadimento delle proprietà del composito. Infatti, una distribuzione disomogenea del rinforzo causa una riduzione della resistenza complessiva del materiale dovuta alla presenza di zone in cui il rinforzo è presente in concentrazione minore, rendendo pertanto il materiale più vulnerabile.

1.2.1 Rinforzi in fibre

I compositi rinforzati con fibre lunghe sono quelli maggiormente utilizzati nelle costruzioni meccaniche a causa del loro elevato modulo specifico e resistenza specifica, rapporto: rigidità-peso e resistenza-peso rispettivamente. Con i suddetti filler è possibile riuscire a variare il grado di anisotropia del materiale finale intervenendo sulla diffusione e soprattutto sulla orientazione delle fibre.

La sinergia tra l'alta resistenza delle fibre e il basso peso delle stesse e dalla matrice permette di agevolare l'ottenimento di nuovi materiali molto leggeri ma, dalle caratteristiche meccaniche elevate.

Le fibre in natura sono presenti sotto forme diverse, tuttavia dal punto di vista ingegneristico le uniche in grado di garantire significative proprietà meccaniche (fino ai 400°C), come osservabile in **tabella 1.1**, e di resistenza a corrosione, sono quelle di asbesto. L'asbesto però è estremamente pericoloso se inalato.

Tabella 1.1: Esempi di fibre naturali con le relative proprietà

Materiale	Densità (g/cm ³)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo di Young (GPa)
Legno	1,5	500	-
Juta	1,3	422	55,5
Canapa	-	460	-
Asbesto	2,56	3100	160

Per queste ragioni le fibre che hanno maggior utilizzo nei compositi sono per lo più sintetiche organiche o inorganiche (**Tabella 1.2**).

Tabella 1.2: Proprietà meccaniche delle fibre sintetiche maggiormente impiegate nei compositi.

Materiale	Densità d (g/cm ³)	σ (MPa)	E (GPa)	Allungamento (%)	E/d (m ² *s ⁻² *10 ⁶)	σ/d (m ² *s ⁻² *10 ³)
Vetro E	2,54	3600	75	2	29,5	1417
Aramidiche Kevlar 29	1,44	2640	59	-	41	1833
Kevlar 49	1,45	2900	130	2,5	89,7	2000
Aramidiche Technora HM50 (Teijin)	1,39	2990	74	-	53	2151
Aramidiche Twarlon HM (Akzo)	1,45	3150	115	-	79	2172
SiC (Nicalon)	2,6	2900	190	0,9-1,5	73	1115
Al ₂ O ₃ (FP)	3,9	1400	380	0,4	97,4	359
Boro	2,65	3500	420	0,8	158,5	1321
Polietilene (Allied Signal S900)	0,97	2585	117	-	121	2665
S 1000	0,97	2964	172	1,7	177,3	3056
Carbonio HM	1,86	2700	380	0,7	204,3	1452

Le fibre ceramiche, per esempio, hanno comportamenti che dipendono molto dalla loro lunghezza e dalla sezione (intesa come diametro). Se il volume della fibra è alto, sarà più probabile che si possa trovare al suo interno un difetto da cui nuclea e accresce una cricca portando alla rottura del componente. È dunque comprensibile che la resistenza di un dato materiale aumenti significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili.

Molto spesso nella fabbricazione di un materiale composito si utilizzano più piani di fibre sovrapposti, che prendono il nome di laminati. Tali laminati possono essere monodirezionali, se i vari piani di fibre hanno sempre la stessa orientazione (sono paralleli tra loro) oppure bidirezionali, quando i piani hanno un angolo θ ($0^\circ < \theta \leq 90^\circ$) tra loro. Solitamente, si preferisce utilizzare lamine unidirezionali disposte a 90° per ottenere una resistenza accettabile del manufatto anche in direzione ortogonale alle fibre principali.

In altre parole, con l'allineamento delle fibre in una direzione (lamine unidirezionali) si riescono ad ottenere proprietà meccaniche eccezionali solo lungo la direzione considerata, mentre in direzione trasversale le proprietà meccaniche sono influenzate principalmente dalla matrice e possono risultare molto basse.

Nei compositi ci si riferisce a fibre continue se la lunghezza delle fibre è paragonabile a quella del pezzo finale oppure a fibre corte (o discontinue) se la loro lunghezza è compresa tra 1 e 10cm. L'orientazione delle fibre corte è sovente casuale, tuttavia è possibile ottenere un orientamento preferenziale del filler mediante processo di produzione come per esempio l'estrusione.

A parità di altre condizioni, i compositi a fibre corte presentano proprietà più basse rispetto a quelli con fibre lunghe allineate al campo di applicazione del carico esterno.

1.2.2 Rinforzi a forma particellare

Un'ulteriore possibilità di rinforzo comprende l'utilizzo di particelle con proprietà meccaniche migliori rispetto alla matrice in cui vengono inglobate. Lo scopo dell'utilizzo di questa tipologia di rinforzi, non è ottenere un composito con elevatissime caratteristiche meccaniche, ma piuttosto migliorare la resistenza all'usura, la lavorabilità, la durezza superficiale, la resistenza alle elevate temperature, la dilatazione termica del manufatto.

L'impiego di questa tipologia di rinforzi richiede particolari accortezze poiché se le particelle dure sono inglobate in una matrice fragile si può verificare un peggioramento della resistenza meccanica del composito, dovuto a locali fenomeni di concentrazione degli sforzi. A tal proposito è naturale pensare che questo tipo di rinforzi siano raramente utilizzati per l'ottenimento di elementi strutturali, in quanto solitamente si predilige l'impiego di rinforzi con fibre, vista la loro maggiore resistenza. Infatti, la presenza di particelle dure, isolate e resistenti non ostacola efficacemente la propagazione di eventuali cricche e difetti che vanno assolutamente evitati in campo strutturale.

I compositi a rinforzo particellare si dividono in base al meccanismo di rinforzo, in:

- **tipo I:** in cui l'interazione particelle-matrice si può trattare in base alla meccanica dei continui, ma non a livello atomico o molecolare. Alcuni esempi sono il calcestruzzo, i cermets (composti ceramico-metallici), e in generale i polimeri considerando le cariche che contengono.
- **tipo II:** in questo caso rientrano i metalli che possono essere rinforzati disperdendo in essi particelle di materiale durissimo e inerte. Il rinforzo avviene per ostacolo del movimento delle dislocazioni. Alcuni esempi sono l'alluminio rinforzato con particelle di allumina ed il nichel metallico rinforzato con particelle di ossido di torio.

Anche in questo caso il filler può disporsi in maniera casuale all'interno della matrice oppure avere una collocazione preferenziale.

Altro parametro importante è la dimensione delle particelle che può essere costituita da particelle di forma sferoidale, prismatica o lamellare, con conseguenti caratteristiche di omogeneità e isotropia del composito finale

Alcune applicazioni di questi compositi sono in matrici metalliche per migliorare la lavorabilità o la lubrificazione in leghe antifrizione, oppure per ottenere leghe di metallo duro capaci di lavorare anche ad elevate temperatura come gli utensili ad alte velocità di taglio o con elevatissima resistenza ad usura per valvole o cuscinetti.

1.3 Matrici

Il secondo componente principale di un materiale composito è la matrice che ha il compito di inglobare il rinforzo. Le caratteristiche meccaniche sono notevolmente inferiori rispetto al filler, ma lo scopo principale che si richiede alla fase continua è quello di proteggere e fissare il rinforzo in modo da trasferire omogeneamente a tutto il componente le sollecitazioni esterne subite dal materiale.

È necessario che le matrici abbiano un alto allungamento a rottura così da rallentare la propagazione di una cricca o un difetto quando il rinforzo viene danneggiato, aumentando la tenacità del composito. Inoltre, quando esse sono sottoposte a variazioni di temperatura, durante il processo di produzione, non devono presentare fenomeni di ritiro troppo marcati per evitare l'insorgere di tensioni residue indesiderate.

I materiali compositi sono classificarsi in base alla natura della matrice e si dividono in:

- Compositi a matrice polimerica, PMC (*Polymer-Matrix Composite*), come Nylon, ABS, PEEK o resine epossidiche;
- Compositi a matrice ceramica, CMC (*Ceramic-Matrix Composite*), come Allumina, Carbonio, vetroceramica;
- Compositi a matrice metallica, MMC (*Metal-Matrix Composite*), come leghe di Alluminio, Magnesio, Titanio ed altre.

1.3.1 Matrici Metalliche

Per quanto riguarda i compositi a matrice metallica, a causa della loro variabilità in termini di progettazione come: combinazioni tra dimensioni del rinforzo, morfologia e distribuzione, sono quelli maggiormente studiati ed utilizzati.

I più comuni metalli utilizzati come matrici in compositi sono quelle in alluminio (Al) con volumi di produzione mondiale anche superiori al 70%; altri metalli altrettanto produttivamente importanti sono ferro (Fe), rame (Cu), magnesio (Mg) e titanio (Ti). Argento (Ag), Cobalto (Co) Nichel (Ni) sono anch'essi utilizzati, ma in scala molto ridotta. I MMCs hanno il grande vantaggio di poter essere progettati e prodotti su misura e in relazione a specifiche applicazioni permettendo ai progettisti di poter studiare caso per caso. È necessario tenere in considerazione che per poter produrre e rendere allettanti i seguenti materiali a livello industriale, si deve necessariamente prestare attenzione che ci sia una relazione ponderata tra i costi e le prestazioni del prodotto, esclusi i casi in cui si ha necessità di ottenere manufatti con proprietà non ottenibili in nessun altro modo.

Viene di seguito riportata (**Figura 1.3**) la curva di sviluppo del mercato dei moderni materiali dalla quale si osserva come i compositi a matrice metallica siano nella fase di ricerca e sviluppo.

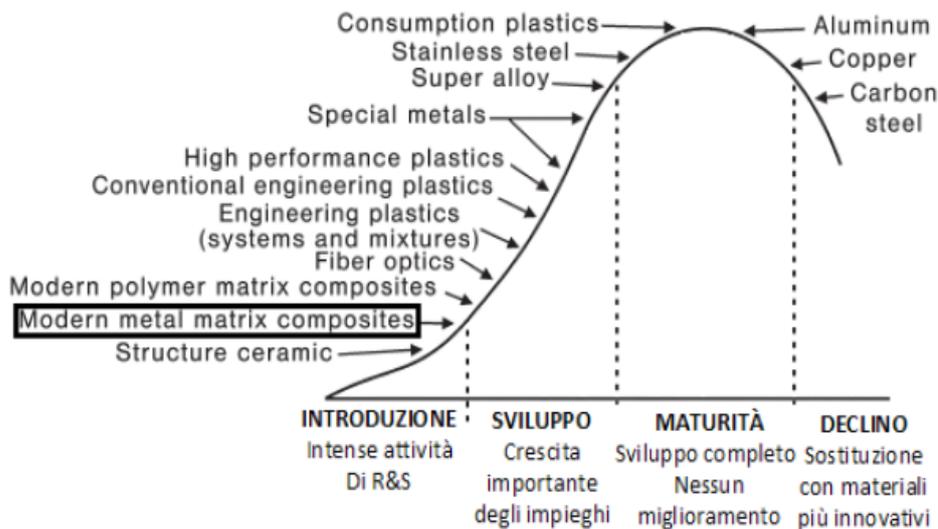


Figura 1.3: Curva di interesse delle diverse tipologie di materiali innovativi

Per agevolare il maggior interesse commerciale è utile porre l'attenzione sulle eventuali problematicità di questa tipologia di compositi come:

- Costi e velocità del processo produttivo;
- Aumentare l'efficienza e l'affidabilità della produzione del componente;
- Sviluppo e test sui materiali utilizzati per comprenderne e predirne le proprietà;
- Miglioramento dell'interazione rinforzo/matrice; soprattutto alle alte temperature in cui si sviluppano reazioni chimiche indesiderate tra matrice e rinforzo, oppure rallentare i fenomeni di degradazione e ossidazione del componente grazie a trattamenti di rivestimento.

1.4 Proprietà meccaniche

La verifica delle proprietà meccaniche per i materiali compositi a matrice metallica viene fatta mediante test distruttivi, ad esempio prove di: trazione, compressione, flessione, resistenza ad impatto, durezza ed altre.

È necessario tenere in considerazione che i materiali tradizionali vengono descritti come: *omogenei* (con proprietà uniformi), ed *isotropi* (con proprietà costanti in ogni direzione e in ogni punto, non dipendenti dall'orientazione della sollecitazione).

Ed esempio, alcuni metodi analitici di meccanica della frattura per i metalli sono basati sull'ipotesi che una cricca si allunga senza subire variazioni di forma.

Per quanto riguarda i materiali compositi, essendo contrariamente spesso eterogenei ed anisotropi, hanno uno schema di meccanica della frattura interna più complicata.

Di seguito si riportano le principali proprietà meccaniche dei MMCs.

1.4.1 Modulo elastico longitudinale

La trattazione analitica parte della considerazione che quando il carico è applicato in modo longitudinale, fibre e matrice dovranno deformarsi nella stessa maniera, si parla di *condizione di isodeformazione*.

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f \quad (1.4.1.1)$$

I pedici c,m ed f si riferiscono a composito, matrice e fibre rispettivamente. Si ottiene la seguente relazione, nota come approssimazione di Voigt o regola delle miscele che altro non è che una media pesata dei moduli di fibre e matrice.

$$E_c = E_f \times V_f + E_m \times (1 - V_f) \quad (1.4.1.2)$$

Questa equazione è valida nel caso in cui la fase dispersa si trovi sottoforma di fibre lunghe.

Per quanto riguarda fibre corte e particelle, bisogna inserire nell'equazione (1.4.2) un **fattore di efficienza η_L** che dipende dal fattore di forma delle fibre.

$$E_c = \eta_L \times E_f \times V_f + E_m \times (1 - V_f) \quad (1.4.1.3)$$

$$\eta_L = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta l}{2}\right)}{\frac{\beta l}{2}} \quad (1.4.1.4)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{(2G_m/E_f)}{r^2 \ln(R/r)}} \quad (1.4.1.5)$$

Dove β è un parametro funzione della rigidità ed in particolare funzione del rapporto di forma R/r (tra lunghezza e diametro delle fibre oppure tra raggio delle particelle e distanza tra le stesse)

1.4.2 Modulo elastico in direzione trasversale

Nel momento in cui il materiale composito è soggetto ad una sollecitazione trasversale alla direzione delle fibre lunghe, matrice e fibre saranno soggette ad una stessa sollecitazione, ma differente deformazione; si parla di *condizione di isosforzo*.

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f \quad (1.4.2.1)$$

In questo caso la relazione nota come approssimazione di Reuss o regola delle miscele inversa è la seguente:

$$E_c = \frac{E_f \times E_m}{E_m \times V_f + E_f \times (1 - V_f)} \quad (1.4.2.2)$$

1.4.3 Rapporto di Poisson

Il rapporto di Poisson relativo ad una sollecitazione in direzione longitudinale alle fibre provoca una deformazione longitudinale ε_1 ed una contrazione laterale ε_2

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (1.4.3.1)$$

A causa della sollecitazione longitudinale, siamo in condizioni di isodeformazione pertanto $\varepsilon_1 = \varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$; mentre lateralmente dipenderà dal contributo dei due componenti:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2f} \times V_f + \varepsilon_{2m} \times V_m \quad (1.4.3.2)$$

Quindi per le fibre e la matrice avremo:

$$\nu_f = -\frac{\varepsilon_{2f}}{\varepsilon_1} \quad (1.4.3.3)$$

$$\nu_m = -\frac{\varepsilon_{2m}}{\varepsilon_1} \quad (1.4.3.4)$$

Da queste considerazioni possiamo scrivere:

$$-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \nu_{12} = \nu_f \times V_f + \nu_m \times (1 - V_f) \quad (1.4.3.5)$$

1.4.4 Sforzi e moduli di taglio

Quando un composito è sollecitato con uno sforzo di taglio τ_{xy} orientato nella direzione x, come rappresentato in **Figura 1.4**, le fibre e la matrice devono sopportare lo stesso sforzo per evitare fenomeni di scorrimento o *debonding*.

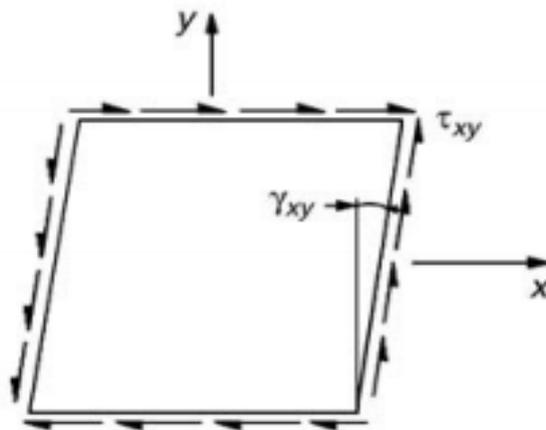


Figura 1.4: Schematizzazione di uno sforzo di taglio

Per le fibre e la matrice sottoposte al medesimo sforzo possiamo scrivere la seguente relazione

$$\tau_{xy} = \tau_{xy} \times G_{xy} = \tau_f \times G_f = \tau_m \times G_m \quad (1.4.4.1)$$

In analogia con la (1.4.5) possiamo scrivere:

$$G_{xy} = \frac{G_f \times G_m}{G_m \times V_f + G_f \times (1 - V_f)} \quad (1.4.4.2)$$

1.5 Proprietà fisiche

Densità, coefficiente di dilatazione termica e capacità termica volumica sono tra le proprietà fisiche dei compositi più comunemente discusse. I compositi sono considerati materiali multifunzionali in quanto includono un elevato numero di sistemi di materiali che combinano proprietà fisiche superiori, tra cui un'elevata conduttività termica, con una bassa densità, nonché eccellenti proprietà meccaniche.

Le proprietà fisiche della matrice possono essere alterate in modo significativo mediante l'aggiunta di un rinforzo e dipendono principalmente dalla distribuzione del rinforzo. Un buon esempio, sono i compositi alluminio-carburo di silicio, per cui la presenza dei rinforzanti ceramici, incrementano sostanzialmente il modulo elastico del metallo senza influire molto sulla sua densità.

Per la densità e la capacità termica volumica è possibile predire il comportamento del composito applicando la regola delle miscele, infatti:

$$d_c = V_f \times d_f + V_m \times d_m \quad (1.5.1)$$

$$d_c(C_p)_c = V_f \times d_f(C_p)_f + V_m \times d_m(C_p)_m \quad (1.5.2)$$

La formula (1.5.1) e (1.5.2) riguardano rispettivamente la densità e la capacità volumica ed in quest'ultima si osserva il termine Cp relativo al calore specifico.

Il CTE (*Coefficient of Thermal Expansion*), invece, rappresenta un'eccezione in quanto è fortemente influenzato dalla geometria e dalla dispersione del rinforzante, infatti la regola delle miscele non risulta essere più valida se la forma del filler si discosta da quella sferica.

Per le forme quali fibre o whiskers, Schrapery propone una modifica alla regola delle miscele come evidenziato di seguito:

$$\alpha_1 = \frac{E_f \alpha_f V_f + E_m \alpha_m V_m}{E_c} \quad (1.5.3)$$

$$\alpha_2 = (1 + \nu_m) \alpha_m V_m + (1 + \nu_f) \alpha_f V_f - \alpha_1 (\nu_f V_f + \nu_m V_m) \quad (1.5.4)$$

Dove α_1 e α_2 sono rispettivamente il coefficiente di dilatazione termica nella direzione longitudinale e trasversale.

1.5.1 Resistività elettrica

Per quanto riguarda i solidi, la conduzione elettrica è quel fenomeno tramite il quale, sotto l'azione di un campo elettrico, dei portatori di carica (elettroni, lacune o ioni) si spostano da un punto ad un altro del materiale. Questo processo è descritto dalla legge di Ohm:

$$\Delta V = R \times I \quad (1.5.1.1)$$

La relazione collega la differenza di tensione ΔV [V] alla corrente I [A] tramite un fattore chiamato resistenza R .

La resistenza [Ω] rappresenta la propensione del materiale ad opporsi al flusso di carica elettrica quando sottoposto ad una differenza di potenziale.

Dalla resistenza elettrica è possibile misurare il lavoro compiuto dal campo elettrico (W) per permettere lo spostamento della corrente di elettroni (I) da un capo all'altro del conduttore.

$$W = R \times I^2 \quad (1.5.1.2)$$

La formula (1.5.1.2), nota come l'equazione di Joule, indica come la corrente nell'attraversare un oggetto di resistenza R va a dissipare una quantità di energia pari a W [J] sottoforma di calore. Questo fenomeno detto effetto Joule è alla base del processo di Elettro Sinter Forgiatura di cui si parlerà nei capitoli successivi.

La forma e le dimensioni di un materiale vanno ad influenzare la resistenza secondo l'equazione:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1.5.1.3)$$

ρ è una costante di proporzionalità intrinseca del materiale, denominata resistività elettrica [Ωm], L è la lunghezza del componente e A rappresenta l'area della sezione trasversale.

L'inverso della resistività è chiamata conducibilità σ la cui unità di misura è $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.5.1.4)$$

Quello appena descritto è valido per materiali policristallini o amorfi «convenzionali», per quanto riguarda i compositi il discorso si complica leggermente. La struttura del composito, formato da una matrice e un filler, presenta nella maggior parte dei casi comportamenti elettrici molto differenti nei materiali che lo compongono, un esempio sono i MMCs formati da una matrice metallica conduttrice e un filler in ceramico non conduttivo (esistono anche compositi polimerici con comportamento esattamente opposto).

Anche in questo caso, la legge che permette di avere una indicazione del comportamento elettrico dei compositi è quella delle miscele, infatti, è possibile scrivere:

$$\rho_c = V_f \times \rho_f + V_m \times \rho_m \quad (1.5.1.5)$$

$$\text{(In termini di conduttività: } \sigma_c = V_f \times \sigma_f + V_m \times \sigma_m \text{)} \quad (1.5.1.6)$$

La resistività del composito è una media ponderata delle resistività di filler e matrice (rispettivamente ρ_f e ρ_m) rispetto alle loro frazioni in volume V_f e V_m (con $V_f=1-V_m$).

Questa approssimazione proposta dalla legge delle miscele è la più semplice esistente per predire il comportamento dei compositi.

Molto spesso dai risultati sperimentali vengono estrapolati e convalidati dei valori correttivi che in funzione del tipo di composito a cui deve adeguarsi il modello, vanno a modificare l'espressione (1.5.1.5).

Il limite principale di questo approccio è legato alla necessità di utilizzare formalismi della meccanica o fisica dei solidi, che diventano sempre meno validi quando si passa da filler in fibre lunghe a filler con dimensioni sempre più piccole fino ad arrivare a particelle micro o addirittura nanometriche.

A tal proposito nei capitoli successivi si andranno a studiare alcuni modelli empirici più sofisticati per il calcolo delle resistività di questa tipologia di materiali.

1.6 Interfaccia

Finora si è parlato dei compositi come due fasi, matrice e rinforzo, intimamente connesse, le quali beneficiano l'una delle proprietà dell'altra in modo da ottenere una classe di materiali altamente prestazionali.

È solo mediante una buona adesione tra filler e fase continua che si riesce ad ottenere la massimizzazione delle proprietà richieste, per cui è necessario porre molta attenzione all'interfaccia matrice-rinforzo.

Le reazioni chimiche e le interazioni tra matrice e rinforzo vengono massimizzate quando si migliora la bagnabilità, ossia quando la forza legante dell'interfaccia supera la tensione superficiale del liquido.

Tramite l'equazione di Young è possibile ottenere una valutazione dell'effettiva bagnabilità andando ad osservare l'angolo di contatto ϑ tra solido e liquido

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} \cos \vartheta + \gamma_{lg} \quad (1.6.1)$$

dove γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg} sono rispettivamente le energie all'interfaccia solido-liquido, solido-gas e liquido-gas. Per angoli di contatto inferiori a 90° si ha una elevata forza di adesione (le interfacce bagnano bene l'un l'altra), mentre con angoli maggiori di 90° questa diminuisce.

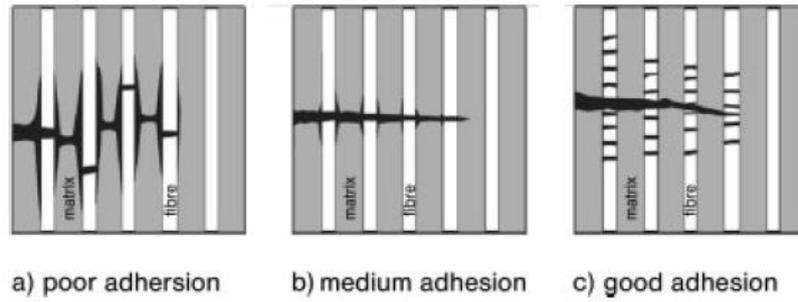


Figura 1.5: Propagazione di una cricca in materiali con diversa adesione interfacciale

Quando si ha un legame debole (**Figura 1.5**), la cricca tende a propagare lungo l'interfaccia che viene *esfoliata* e si osserva un netto distacco delle fibre dalla matrice, che prende il nome di *pull out*. Qualora l'adesione sia forte, la cricca si apre a causa della sollecitazione, la matrice viene deformata, ma lo sforzo è completamente a carico delle fibre. Se la sollecitazione aumenta la matrice continua a deformarsi, la fibra prosegue con il suo compito di sopportare lo sforzo fino al punto di rottura in cui si dividerà in frammenti più piccoli. In questo caso, dunque, macroscopicamente si osserverà una frattura fragile del componente.

2 – PROCESSI PRODUTTIVI

Per una data applicazione dei MMCs, il metodo di fabbricazione è un fattore chiave che determina sia il costo che le proprietà finali del manufatto.

Le sfide principali nella fabbricazione di MMC includono:

- trovare un metodo conveniente per distribuire la fase di rinforzo nella configurazione desiderata,
- ottenere un forte legame tra la matrice e il rinforzo per consentire un trasferimento del carico efficace tra le fasi senza alcun guasto.

I MMCs possono essere prodotti mediante una varietà di tecniche di fabbricazione, inclusi processi allo stato solido, processi allo stato liquido e di deposizione.

Nei processi a stato solido, il metodo più diffuso è la metallurgia delle polveri; di solito è utilizzato per matrici ad alto punto di fusione poiché evita gli effetti di segregazione e la formazione di prodotti di reazione fragili che potrebbero invece verificarsi nei processi allo stato liquido.

Risulta conveniente suddividere i processi in ulteriori due grandi famiglie: *in situ* ed *ex situ*. I primi sono caratterizzati dal generare la fase di rinforzo, in qualsiasi forma la si desidera, contemporaneamente alla produzione del composito. La seconda, invece, unisce il filler ottenuto precedentemente alla matrice desiderata con specifici approcci tecnologici.

2.1 Processi Ex-Situ allo stato solido

Questa tecnica prevede che una matrice, sottoforma di polvere o lamine sottili, viene miscelata con le polveri di rinforzante (il processo può avvenire a secco o ad umido) vengono pressate insieme (a caldo o a freddo) e successivamente sinterizzate.

La diffusione e la sinterizzazione sono agevolate dalle alte temperature e pressioni di lavoro coadiuvate dall'alta superficie di contatto tra filler e matrice.

La scelta cade su questo tipo di tecnologia soprattutto quando si vuole avere meno problematiche di reattività tra metallo e rinforzo. La matrice non arriva mai a fondere e raggiunge temperature inferiori rispetto ai processi allo stato liquido diminuendo così sia i prodotti fragili di reazione sia i problemi di segregazione.

È importante definire un rapporto ottimale tra le dimensioni delle particelle delle polveri utilizzate e attuare pretrattamenti di de-agglomerazione utilizzando per esempio gli ultrasuoni.

Dopo la miscelazione delle polveri, si può procedere o dividendo in due step differenti la compattazione e la cottura oppure fare il tutto in un unico passaggio tramite Hot Isostatic Press (HIP).

2.1.1 Diffusion bonding

Il principio su cui si basa questo metodo è quello di andare a creare strati alternati di fibre e di fogli di matrice sovrapposti. Successivamente si applica un riscaldamento e con l'aiuto di una pressione esterna si fa in modo che la matrice per deformazione plastica inglobi le fibre come mostrato in **Figura 2.1**. La temperatura consente anche la chiusura degli interstizi e quindi la diminuzione della porosità.

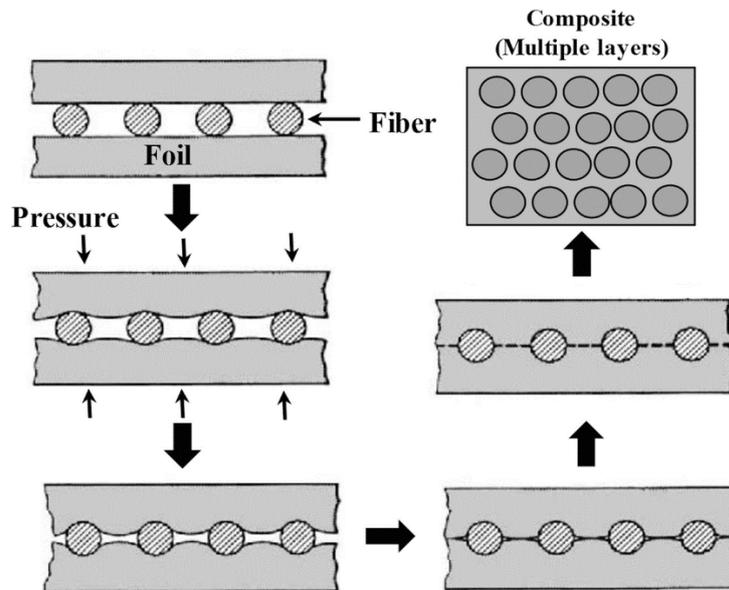


Figura 2.1: schematizzazione di un processo di diffusion bonding

Il trattamento di diffusion bonding inizia con il degassare gli strati di fogli di matrice e fibre, in seguito si aumenta la temperatura fino a raggiungere valori tra il 50% e il 90% della temperatura di fusione del metallo e allo stesso tempo si applica una pressione di compressione tra i 15 e i 180Mpa. La compressione viene mantenuta per il tempo necessario affinché il flusso di matrice vada a bagnare il rinforzo e si eliminino le porosità generate, ma bisogna non eccedere con le forze applicate altrimenti si andrebbero a danneggiare le fibre. Inoltre, alle temperature raggiunte i materiali precursori possono produrre reazioni indesiderate, soprattutto per periodi di trattamento molto lunghi, è utile andare a limitarne il fenomeno tramite rivestimenti opportuni.

La pressione viene spesso generata o applicando il vuoto in una pressa a caldo oppure tramite pressatura isostatica a caldo (HIP)

I principali vantaggi di questa tecnica sono la buona versatilità, dovuta alla possibilità di applicarla ad un'ampia varietà di matrici metalliche e l'ottimo controllo dell'orientazione e del volume del rinforzo durante tutto il processo.

2.1.2 Metallurgia delle polveri

La *Powder Metallurgy* (PM) è un insieme di processi per la produzione di componenti metallici che utilizza un precursore sottoforma polverulenta tra le più innovative ed importanti dell'ultimo secolo. Infatti, il primo processo di consolidamento di polveri tramite riscaldamento per effetto Joule nacque nei primi anni trenta ad opera dello statunitense G.F.Taylor

Il passaggio preliminare per il processo di PM è la produzione delle polveri che può avvenire tramite differenti metodi fisici, chimici o meccanici, ognuno dei quali viene adoperato in funzione del metallo e della forma che ci si propone di ottenere.

Con il *metodo fisico* si intende principalmente la tecnologia chiamata **atomizzazione**. È il metodo maggiormente utilizzato per la produzione di polveri metalliche. Il processo consiste nella iniziale fusione del metallo, proveniente principalmente da recupero, in un forno elettrico o ad induzione. Successivamente dopo aver affinato la composizione desiderata si porta il metallo fuso in una paniera al di sopra della stazione di atomizzazione. A questo punto, il metallo fuso viene colato attraverso un piccolo canale dove raggiunge la camera di atomizzazione nel quale è investito da getti di fluido ad alta pressione che dividono il metallo in goccioline finissime che andranno a solidificare ed in fine recuperate dal fondo della camera (**Figura 2.2**).

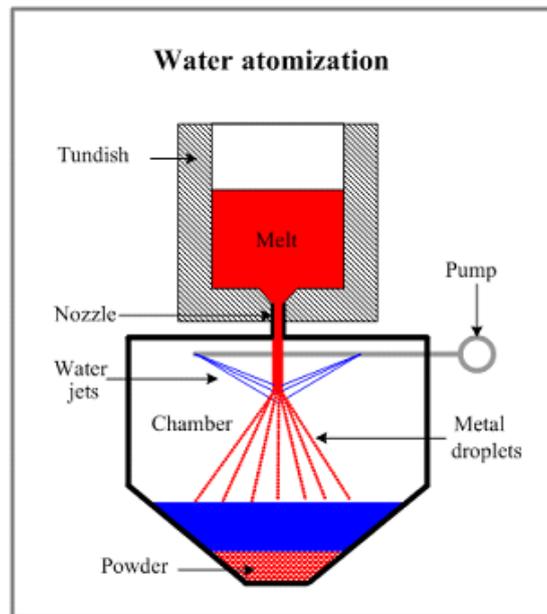


Figura 2.2: Schematizzazione del funzionamento di un atomizzatore ad acqua

Si parla di atomizzazione ad acqua o a gas (aria o gas inerti) in base al fluido utilizzato durante l'atomizzazione. Con getti di gas si ottengono particelle di forma sferica e con superficie sostanzialmente liscia (**Figura 2.4**).

Quest'ultimo processo è usato per atomizzare metalli troppo reattivi con l'acqua come titanio, alluminio, magnesio, zinco e stagno.

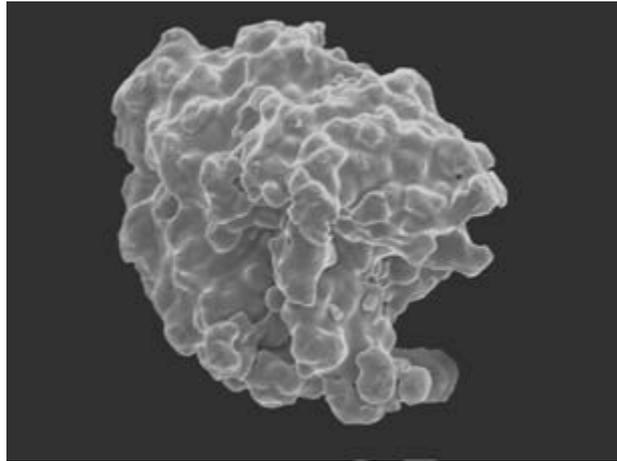


Figura 2.3: Immagine SEM di una particella di polvere metallica ottenuta mediante atomizzatore ad acqua

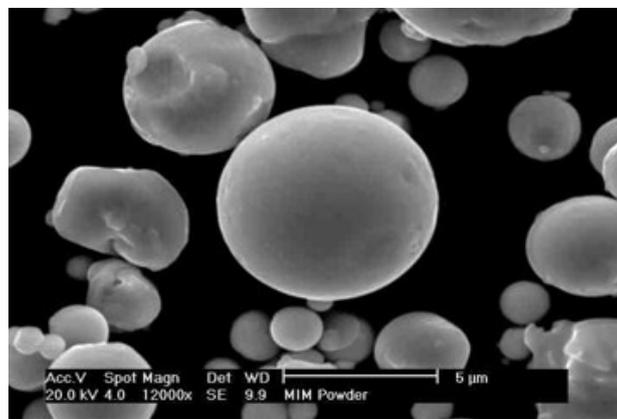


Figura 2.4: Immagine SEM relativa alle particelle polverulenti ottenute tramite atomizzazione a gas

Un'altra tecnica è la **riduzione chimica di ossidi**, in questo caso si va ad insufflare dei gas dalle forti caratteristiche riducenti, come ad esempio monossido di carbonio e idrogeno, al metallo ossidato. La reazione di ossido-riduzione promuoverà la formazione del metallo puro eliminando gli ossidi presenti.

Le alte temperature, in sinergia con i lunghi tempi di processo, producono polveri dalle dimensioni molto grossolane e con bassa superficie specifica.

Viene utilizzata maggiormente per metalli con alto punto di fusione come il tungsteno o il molibdeno, oppure per metalli come il ferro e il rame per ottenere particelle con morfologia particolare.

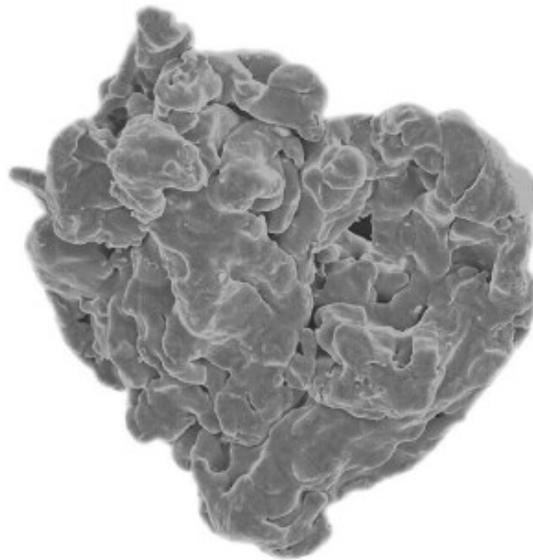


Figura 2.5: Immagine della morfologia che presentano le particelle di polveri ottenute mediante riduzione chimica degli ossidi

Il metodo *elettrolitico* consiste nel far ridurre un sale del metallo in soluzione acquosa o di un sale fuso. Viene adoperata una cella elettrolitica composta da un generatore di corrente continua, un catodo (-) dove il catione positivo del sale metallico andrà a ridursi e un anodo sacrificale (+) che si andrà a consumare per rigenerare i cationi metallici che avranno lasciato il bagno per ridursi sull'altro elettrodo

Il metallo che si è depositato sul catodo è poi essiccato, ridotto e mulinato.

Questo processo permette di ottenere polveri con gradi di purezza molto elevati, tipicamente di rame, con morfologia dendritica.

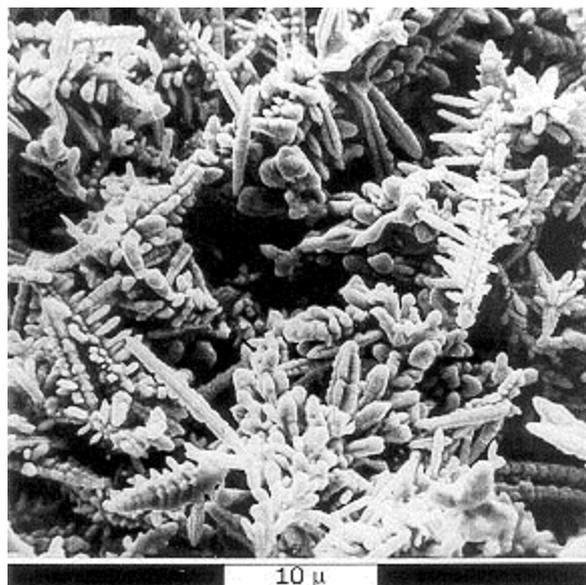


Figura 2.6: Immagine SEM delle particelle ottenute tramite processi elettrolitici

Un ulteriore metodo consiste nella comminazione utilizzando un *procedimento meccanico* che mediante corpi macinanti sfrutta fenomeni meccanici come l'abrasione, l'impatto o lo schiacciamento per ridurre le dimensioni del materiale in ingresso. I dispositivi che fanno parte di questa categoria sono i mulini, tra i più utilizzati sicuramente ricordiamo quello a sfere formato da un cilindro rotante riempito con il materiale da macinare e sferette di acciaio.

Quest'ultimi sistemi trovano un impiego limitato con i materiali metallici che essendo molto duttili tendono a deformarsi piuttosto che ridursi di dimensione, mentre sono abbondantemente utilizzati per i materiali ceramici o in generale fragili.

Tutti questi procedimenti permettono di ottenere particelle con forme molto differenti tra loro come mostrato nelle Figure 2.3-2.4-2.5-2.6.

Molto importante a questo punto è la classificazione di queste polveri sia in base alle proprietà fisiche che alla loro natura chimica. Mediante microscopie di diffrazione da retrodiffusione elettronica (EBSD) è osservabile la natura chimica della polvere ottenuta, che diviene di grande importanza soprattutto nelle tecniche come l'*Additive Manufacturing* o le tecniche FAST in cui si generano molti stress residui. Conoscere la chimica delle particelle permette di studiare ed infine predire l'influenza sulla comprimibilità che ogni singolo elemento ha durante il processo di densificazione.

Per quanto riguarda le proprietà fisiche, con un processo di setacciatura vengono separate le polveri più fini da quelle più grossolane come in **Figura 2.7**



Figura 2.7: Schematizzazione di un processo di setacciatura. Dall'alto verso il basso diminuisce la dimensione delle maglie delle siviere

Conseguita la granulometria desiderata si procede con la miscelazione delle diverse polveri che andranno a formare o il composito o la lega finale. È necessario studiare accuratamente le proporzioni, in frazioni volumetriche, delle polveri che saranno mescolate. Lavorare e miscelare polveri di granulometria differente promuove dei fenomeni di segregazioni indesiderati che renderebbero il componente finito altamente anisotropo nelle sue proprietà fisico-meccaniche. A tal proposito per evitare l'istaurarsi

di fenomeni di agglomerazione e/o segregazione, la polvere viene premiscelata con degli additivi, molto spesso di natura polimerica, che garantiscano una buona omogeneità, comprimibilità e una minore usura degli stampi.

Altre volte è utile partire da polveri prealligate riuscendo a garantire una maggiore uniformità composizionale a discapito della omogeneità. Questo risulta un buon compromesso quando si vuole processare acciai inossidabili che devono presentare uniformemente una percentuale di cromo superiore al 13%

In fine sono anche adoperate polveri parzialmente legate (*diffusion bonded*) che vengono ottenute miscelando e successivamente sottoponendo le particelle ad un trattamento termico di diffusione in atmosfera inerte. Quest'ultima tecnica nasce con lo scopo di combinare i vantaggi delle due tipologie precedentemente descritte.

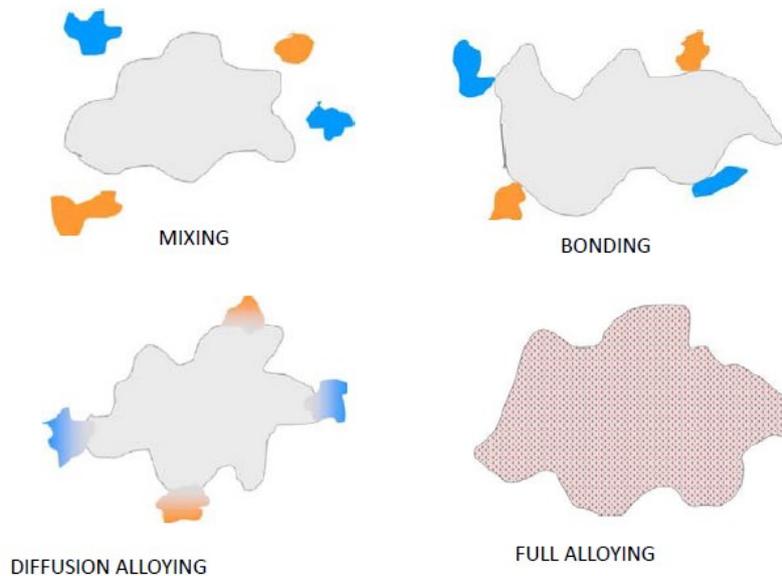


Figura 2.8: Immagine relativa alle differenti tecniche di alligazione

Successivamente si procede ad una prima compattazione dove il manufatto raggiunge all'incirca il 75% della densità finale voluta. Le polveri, inserite all'interno di uno stampo, presentano una compressibilità funzione di differenti parametri quali la forma, la natura e la dimensione delle particelle, ma anche della pressione applicata e dalla tipologia e quantità di lubrificanti utilizzati.

Il riempimento dello stampo dovrebbe essere rapido e generare un accumulo di polvere omogeneo lungo tutto il suo volume. È quindi consigliato l'utilizzo di un lubrificante così da migliorarne la scorrevolezza.

La quantità di materiale necessaria per ottenere il componente in uno stampo assiale è data dalla seguente relazione:

$$h_{IN} = h_G \times \frac{\rho_G}{\rho_A} \quad (2.1.2.1)$$

L'altezza della polvere caricata (h_{IN}) è uguale al prodotto tra l'altezza del verde (h_G) ottenuto e il rapporto tra le densità del verde (ρ_G) e la densità apparente (ρ_A), quest'ultima calcolata come rapporto tra la massa delle polveri e il volume delle stesse non compattate.

Il componente dopo essere stato compattato si trova costretto nello stampo e non appena si procede con la sua estrazione si osserverà un fenomeno di ritorno elastico denominato

Spring-back che risulterà essere funzione della pressione di compattazione, della composizione chimica delle fasi, dalla porosità e dal lubrificante.

È possibile calcolare la percentuale di ritorno elastico con la seguente equazione:

$$\text{Spring back} = \frac{d_G - d_S}{d_S} \times 100 \quad (2.1.2.2)$$

Dove d_G è il diametro del manufatto compattato e d_S il diametro dello stampo utilizzato. L'espansione che si ottiene è fortunatamente in parte compensato dal ritiro che avviene nel successivo processo di sinterizzazione del componente, tuttavia se troppo elevato si può arrivare all'ottenimento di cricche nel materiale.

L'ultimo step è infine la sinterizzazione. Se la compattazione avviene in stampi a temperatura ambiente, la sinterizzazione necessita di alte temperature ed in alcuni casi di atmosfere inerti per evitare l'ossidazione dei componenti.

La *sinterizzazione* è quel processo in grado di trasformare un insieme di particelle polverulente in un solido resistente e denso. Si sfruttano le alte temperature, seppur senza mai raggiungere quella di fusione, per permettere una diffusione delle particelle le une nelle altre fino ad ottenere una fase continua

Il processo è energeticamente favorito, in quanto si passa da un sistema che presenta alta superficie totale a cui è associata un'alta energia superficiale ad un sistema con una minore energia superficiale. Si osserva, infatti, una sostituzione dell'interfaccia particella-poro con quella particella-particella energeticamente favorita.

La sinterizzazione avviene in diversi stadi (**Figura 2.9**). Si parte da delle polveri che sono puntualmente in contatto tra loro, l'applicazione di energia esterna al sistema porta alla crescita delle aree di contatto, osservando una contemporanea diminuzione della forma e del numero dei pori presenti.

Con l'aumento della temperatura, le velocità di crescita delle particelle aumentano, a volte non permettendo la distinzione dei singoli granelli, con conseguente crescita dei bordi di grano.

Nell'ultimo step i vuoti di dimensione più piccola vengono inglobati da quelli leggermente più grandi pregiudicando l'ottenimento di una densificazione completa. Risulta comunque un ottimo risultato l'aver ottenuto la minor quantità possibile di pori e con dimensione preferibilmente sferica.

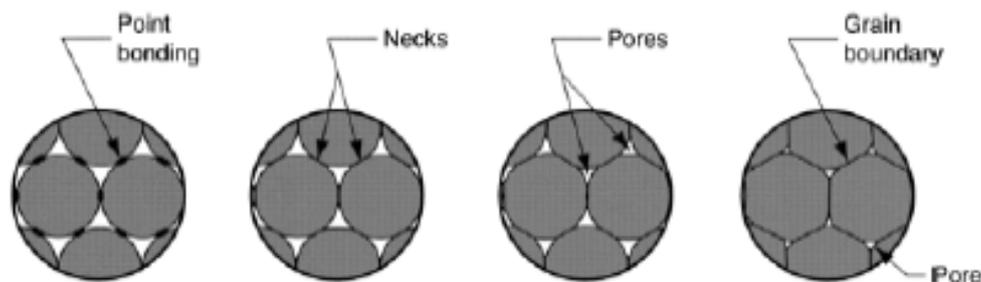


Figura 2.9: Step del processo di sinterizzazione

Il fenomeno di sinterizzazione può essere raggiunto tramite diffusione superficiale, diffusione reticolare da bordo di grano o dalla superficie verso il reticolo, trasporto di vapore o moto delle dislocazioni, come osservabile in **Figura 2.10**.

I fenomeni di diffusione superficiale e del trasporto di vapore permettono una crescita del collo di giunzione, tuttavia non avvicinano le particelle tra loro non riducendo le porosità. Le diffusioni da bordo di grano e le deformazioni plastiche, invece, vanno progressivamente a unire le particelle a discapito delle porosità che diminuiscono gradualmente di dimensione

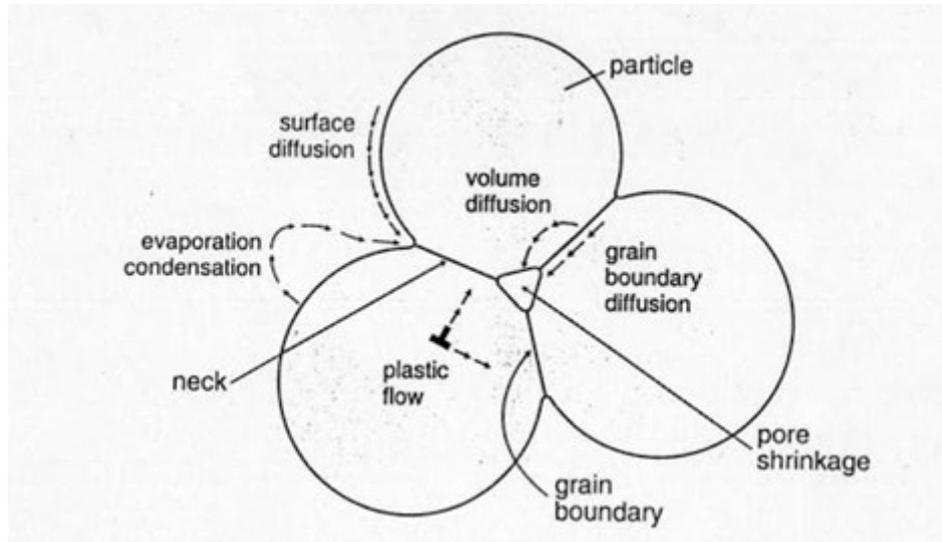


Figura 2.10: Diversi meccanismi di sinterizzazione

La diffusione è quindi il cardine del processo di sinterizzazione e viene espressa combinando la prima legge di Fick con l'equazione di conservazione della massa, ottenendo la seconda legge di Fick.

$$\vec{j} = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.1.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1.3)$$

Dalle equazioni (3.1.2) e (3.1.3) rispettivamente della prima e seconda legge di Fick è possibile esprimere la diffusività secondo la legge di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.1.4)$$

D_0 è il valore massimo di diffusione a temperatura infinita, R è la costante dei gas perfetti, E l'energia di attivazione e T la temperatura espressa in gradi Kelvin.

Il coefficiente D è composto da contributi relativi all'energia utilizzata per sollecitare le polveri a saldarsi tra loro, più generalmente si fa riferimento al contributo termico perché quello maggiormente impiegato.

A valle di questo processo, anche se non sempre necessarie, possono esserci delle lavorazioni secondarie, quali estrusione, laminazione o forgiatura.

Questa tecnica allo stato solido ha un enorme vantaggio dal punto di vista tecnico, poiché non essendoci contatto tra fasi ceramiche e metallo in forma liquida, si evitano reazioni chimiche indesiderate.

Altri vantaggi della PM sono:

- 1) la realizzazione di materiali in cui è possibile variare le proprietà in relazione ai campi di utilizzo del componente a volte realizzando composizioni non incluse nei diagrammi di Stato.
- 2) le tolleranze dimensionali sono molto prossime a quelle di progetto, evitando a volte le successive lavorazioni di rifinitura
- 3) la PM permette di realizzare materiali innovativi come ad esempio: composti intermetallici, metalli refrattari, superleghe o composti metallo-ceramici che non si riuscirebbero a conseguire con le altre tecniche di formatura.
- 4) la possibilità di sinterizzare manufatti di forma molto complessa e con ottima finitura superficiale
- 5) buona riproducibilità del processo produttivo

Tra gli svantaggi o le limitazioni di questa tecnica possiamo menzionare i costi abbastanza elevati sia delle polveri metalliche, sia nell'investimento e mantenimento degli impianti di produzione. Per questi motivi, è indispensabile una produzione di manufatti in grandi quantità di volumi l'anno per ottenere una reale convenienza. Infine, anche la presenza di porosità è uno svantaggio a cui bisogna prestare molta attenzione poiché influisce negativamente sulle caratteristiche prestazionali dei materiali.

Al giorno d'oggi il mercato della PM è fortemente in espansione sia per le varietà di leghe impiegabili, ma soprattutto per la capacità di produrre manufatti per numerosi campi di applicazione.

Il 70% circa della produzione mondiale è impiegato nel settore automobilistico sotto forma di bielle, camme, ingranaggi e pastiglie freno. Tuttavia, la PM è utilizzata anche in altri settori come ad esempio gli utensili per asportazione di truciolo, gli elettrotensili, spazzole e bronzine per motori elettrici, protesi in campo biomedicale, filtri metallici, materiali magnetici o componenti per aeronautica e aerospaziale.

2.1.3 Metal Injection Moulding

Il Metal Injection Molding è una tecnica sviluppatasi circa 90 anni fa, che prendendo spunto dai concetti di metallurgia delle polveri, ha ampliato il suo campo di azione fondendosi anche con tecniche molto più frequentemente utilizzate per la realizzazione di materiali plastici.

In particolare, le sue origini derivano dallo stampaggio ad iniezione, cioè una pressa ad iniezione caricata, in questo particolare caso, con polveri metalliche e leganti polimerici. Il blend che si genera attraverso l'utilizzo di componenti polimerici come cere, gel o altri additivi termoplastici, viene infine spinto all'interno di uno stampo metallico.

Una delle maggiori criticità di questa tecnica è avere un giusto mix di polvere metallica e polimero. Si procede con una miscelazione di polveri metalliche, ottenute o tramite atomizzazione a gas o ad acqua, con dei polimeri in dei miscelatori a caldo e raggiunta una buona omogeneità del blend, questo viene ridotto in un granulato.

È possibile calcolare il volume di caricamento (Φ) tramite la seguente formula

$$\Phi = \frac{V_m}{V_p + V_m} \quad (2.3.3.1)$$

V_m è il volume relativo alle particelle di metallo e V_p quello del polimero inseriti nei miscelatori. Generalmente il MIM opera con volumi di caricamento tra il 55 e il 65%.

Questo valore Φ è strettamente connesso al ritiro che si osserva alla fine del processo durante la densificazione del materiale secondo la formula

$$1 - \Phi = \frac{V_{blend} - V_{sinter}}{V_{blend}} \quad (2.3.3.2)$$

Se si utilizza un volume di caricamento troppo basso nei successivi step di eliminazione degli additivi e della densificazione si osserveranno delle deformazioni nel manufatto finale dovute alle zone in cui le particelle di metallo non essendo molto vicine tra loro andranno a collassare prima di sinterizzarsi. Al contrario utilizzare volumi di particelle metalliche troppo elevate andrà ad aumentare il comportamento reologico del fuso durante il processo di iniezione rendendolo difficoltoso (**Figura 2.12**).

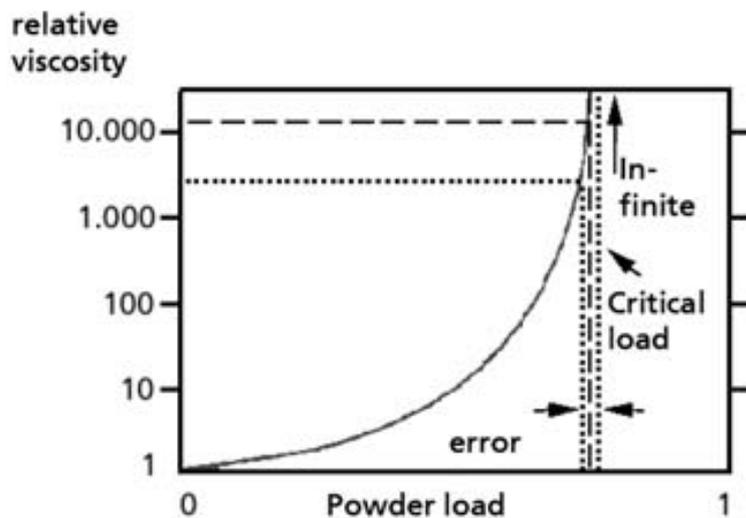


Figura 2.11: Comportamento reologico del blend al variare della percentuale di polvere metallica inserita. In evidenza il valore critico di metallo per il quale la viscosità tende ad infinito.

I manufatti compattati all'interno dello stampo vengono estratti e tramite procedimenti chimici o molto spesso termici, si procede all'eliminazione dei leganti plastici.

Successivamente mediante forni opportunamente ottimizzati per la tecnica MIM si procede con la densificazione in ambienti con atmosfera sufficientemente inerte.

Questa tecnica permette di ottenere ritiri del materiale isotropi e controllati, l'impiego di uno stampo genera manufatti dalle caratteristiche geometriche, in termini di finitura superficiale e di tolleranze geometriche, molto elevate.

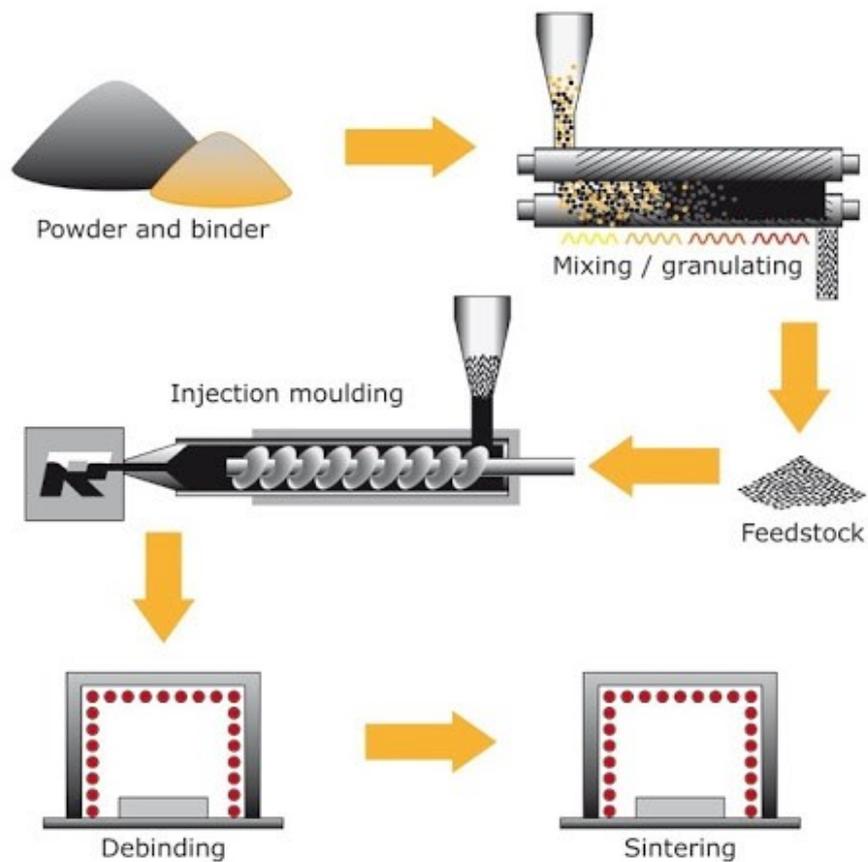


Figura 2.12: Schematizzazione delle differenti fasi di processo relative al Metal Injection Molding (MIM)

Il MIM trova maggiormente impiego nell'industria di gioielleria permettendo di raggiungere *desing* molto complicati e scarti di materiale molto bassi rispetto alle altre tecniche precedentemente utilizzate.

2.1.4 Tecniche FAST

Negli ultimi anni hanno riscontrato maggior interesse le *Field Assisted Sintering Techniques* (FAST) che sfruttano un approccio leggermente diverso per produrre MMCs utilizzando un campo elettrico per agevolare il processo di sinterizzazione. L'applicazione di un'alta energia in un breve periodo di tempo dà la possibilità di avere un maggior controllo della trasformazione e del grado di finezza della microstruttura.

Alcuni dei processi che sfruttano scariche elettriche sono: *Spark Plasma Sintering* (SPS) *Plasma Pressure Compaction* (P2C) *High Energy High Rate Consolidation* (HEHR) o *Elettro Sinter Forging* di cui si parlerà nel dettaglio nel successivo capitolo.

Queste tecniche sono sicuramente più adatte per le polveri metalliche poiché facendosi facilmente attraversare dalla corrente elettrica, si riscaldano velocemente per effetto Joule. Tuttavia, in alcuni casi è possibile sinterizzare anche polveri di materiale non conduttivo, sfruttando il fenomeno del riscaldamento indiretto. La corrente elettrica se incontra difficoltà nel passare tra le polveri, sceglierà percorsi alternativi. Questi casi si verificano quando la corrente elettrica predilige attraversare il materiale costituente gli stampi, che riscaldandosi, generano il calore che verrà utilizzato dalle particelle isolanti per sinterizzarsi.

3 – PREPARAZIONE ED ELETTRO-SINTER FORGIATURA DEI PROVINI

Durante il progetto di tesi, presso EPoS srl si sono elettro-sinter forgiati MMCs con diverse composizioni, permettendo di confermare quanto tutti gli step pre e post processo siano di cruciale importanza.

È possibile sintetizzare il processo nei seguenti punti:

1. Produzione delle polveri
2. Selezione della granulometria e della forma delle polveri metalliche e non
3. Calcolo e dosaggio della massa delle polveri da miscelare
4. Miscelazione manuale o meccanica delle polveri
5. Caricamento delle polveri nello stampo
6. Inserimento dei parametri di processo iniziali
7. Verifica della densità (misura della massa del provino elettro-sinter forgiato e delle sue dimensioni)

Per quanto concerne i primi due punti questi sono già stati trattati nel paragrafo 2.1.2. Dopo aver prodotto le polveri e averle classificate si procede con il dosaggio della composizione in volume del MMC che si vuole ottenere, si procede calcolando la massa necessaria della polvere, che viene successivamente pesata tramite una bilancia (**Figura 3.1**) con sensibilità al millesimo di grammo.

Determinate le grandezze dimensionali del manufatto, tramite un calibro, è possibile definire la densità del manufatto tramite la seguente uguaglianza:

$$\rho_m = \frac{m}{h_m \times A} \quad (3.1)$$

La densità del manufatto (ρ_m) è uguale al rapporto tra la massa misurata del componente densificato (m), rispetto al proprio volume (altezza h_m \times superficie A).

La densità del manufatto viene solitamente espressa sottoforma di percentuale secondo l'equazione:

$$\rho_{\%} = \frac{\rho_m}{\rho_A} \times 100 \quad (3.2)$$

Dove la densità attesa ρ_A è ottenuta dividendo la massa in questo caso delle polveri inserite nello stampo (pre-processo) per il volume standard dello stampo.



Figura 3.1: Bilancia scientifica di precisione impiegata per pesare le polveri da utilizzare

Tutte le polveri utilizzate per la MP risultano essere costituite da miscele di metallo base, additivi di processo ed elementi di rinforzo. Ottenere un'omogeneità composizionale elevata è essenziale per produrre un gran numero di pezzi sinterizzati che altrimenti avrebbero composizioni molto variabili tra loro, rendendo ogni manufatto diverso anche nelle prestazioni.

È auspicabile miscelare sempre le polveri perfino quando, in pochissimi casi, si lavora con un singolo componente così da provare ad evitare le disomogeneità in termini di forma e granulometria delle particelle.

Viceversa, il componente prodotto, senza previa miscelazione, avrebbe delle disomogeneità interne derivanti da quelle intrinseche della polvere stessa a cui si andrebbero ad aggiungere quelle generate dal successivo procedimento di compattazione e sinterizzazione.

Nella pratica le polveri possono essere mescolate tra loro o manualmente oppure, soprattutto quando si vuole ottenere una migliore dispersione e distribuzione, tramite un miscelatore meccanico (**Figura 3.2**).



Figura 3.2: Miscelatore meccanico di polveri metalliche con diverse velocità di mescolamento e capacità massima di 2 litri



Figura 3.3: Immagine del mulino planetario a sfere ad alta energia al cui interno si osserva il cilindro dove vengono inserite le sfere e le polveri come nella Figura 3.4



Figura 3.4: Immagine di sinistra relativa al caricamento delle polveri e delle sfere all'interno del cilindro dell'*High Energy Ball Milling*, l'immagine di destra è una foto dopo il processo di creazione dei fiocchi di composito.

Per il processo di ESF il composito da caricare all'interno dello stampo si genera, sottoforma di fiocchi micrometrici nanostrutturati, mediante l'utilizzo di un mulino planetario a sfere ad alta energia (*High Energy Ball Milling*) mostrato in **Figura 3.3**. Le alte velocità di rotazione insieme ai tempi prolungati di processo permettevano alla polvere di metallo più duttile, di deformarsi e inglobare le nanoparticelle di seconda fase ceramica con cui entrava in contatto (**Figura 3.4**).

Ottenuta la miscela di composito sottoforma di fiocchi come in **Figura 3.5** si procede al caricamento della stessa all'interno dello stampo pronto per l'elettro-sinter forgiatura. Si possono utilizzare diversi tipi di stampi a seconda della forma finale del manufatto che si vuole realizzare, ma anche dalla composizione delle polveri impiegate. Bisogna evitare sia fenomeni di incollaggio che nascono soprattutto quando le composizioni delle polveri metalliche risultano molto affini al materiale degli stampi, sia il danneggiamento dello stesso, causato in questo caso dalle polveri ceramiche fortemente abrasive.

Il componente dopo essere estratto viene lucidato per eliminare qualche piccola imperfezione e successivamente testato per verificare le densità e le caratteristiche meccaniche ottenute. Nel caso non siano in accordo con gli obiettivi finali, questi test preliminari sono comunque utili per determinare quali parametri di processo è necessario modificare.



Figura 3.5: Focchi di composito ottenuti dal processo di high energy ball milling

3.1 Elettro Sinter Forging

Durante l'attività sperimentale, presso EPoS srl, sotto attenta supervisione del personale autorizzato si sono sinterizzati compositi a matrice metallica mediante uno degli impianti di produzione di compositi tramite *powder metallurgy* tra i più nuovi ed innovativi presenti tra le tecniche FAST menzionate nel capitolo 2.1.4. *L'Electro Sinter Forging* permette di ottenere componenti con densità minima del 60-70%, ma di arrivare a valori anche molto elevati, superiori al 99,9%. Le tolleranze dei manufatti sono eccellenti a titolo di esempio su anelli di acciaio elettro sinter forgiati si sono ottenuti valori di deviazione standard di 6 μ m sia sul diametro interno di 13mm che su quello esterno di 16 mm. (A.Fais, 2018)

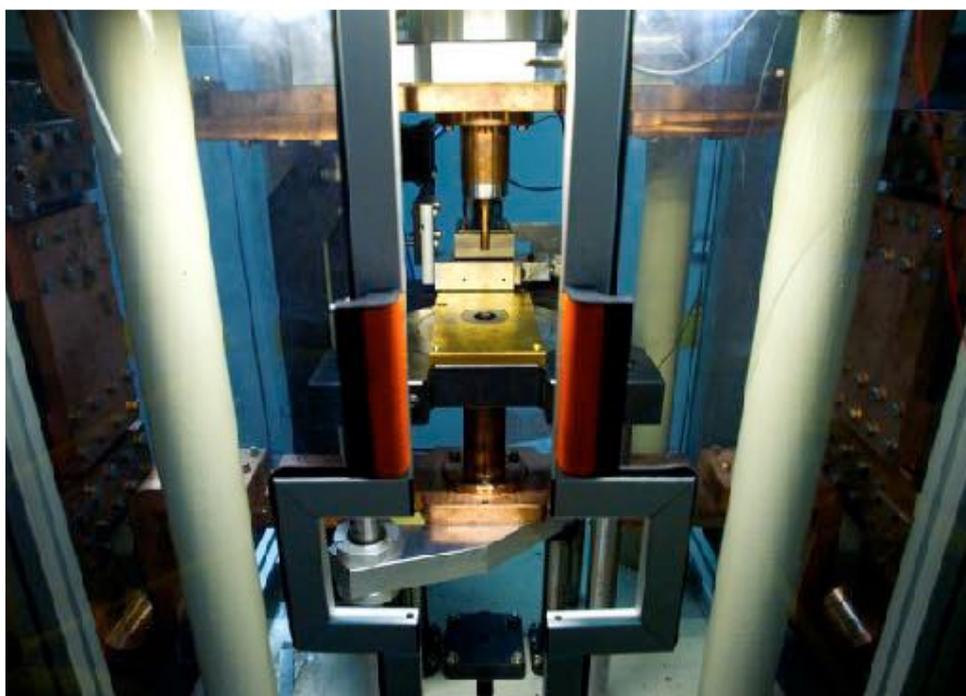


Figura 3.6: Foto della macchina di elettro sinter forgiatura: nello specifico è osservabile la colonna in cui sono situati i due punzoni e lo stampo

Questa macchina (**Figura 3.6**) lavora con cicli simili a quelli di una convenzionale pressa per polveri, ma ha la peculiarità che nel momento in cui le polveri vengono compresse per dar loro una forma, un impulso elettrico ad alta intensità, con densità di corrente da 0,1 a oltre 1 kA/mm² e della durata di 30–100 millisecondi (ms), viene iniettata nello stampo isolante attraverso gli stantuffi conduttivi.

Si bypassa lo step di ottenimento di un verde compattato e si ottiene immediatamente un sinterizzato.

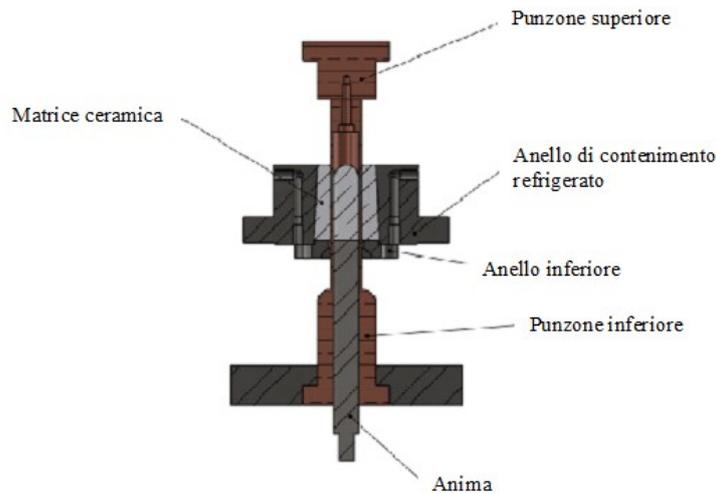


Figura 3.7: Dettaglio dello stampo e dei punzoni della macchina

Un ulteriore parametro fondamentale di questa tecnica è l'impulso meccanico, infatti, la scarica elettrica viene sincronizzata in modo da partire solo nel momento in cui si raggiunge un certo valore di pressione predeterminato (P_{START})

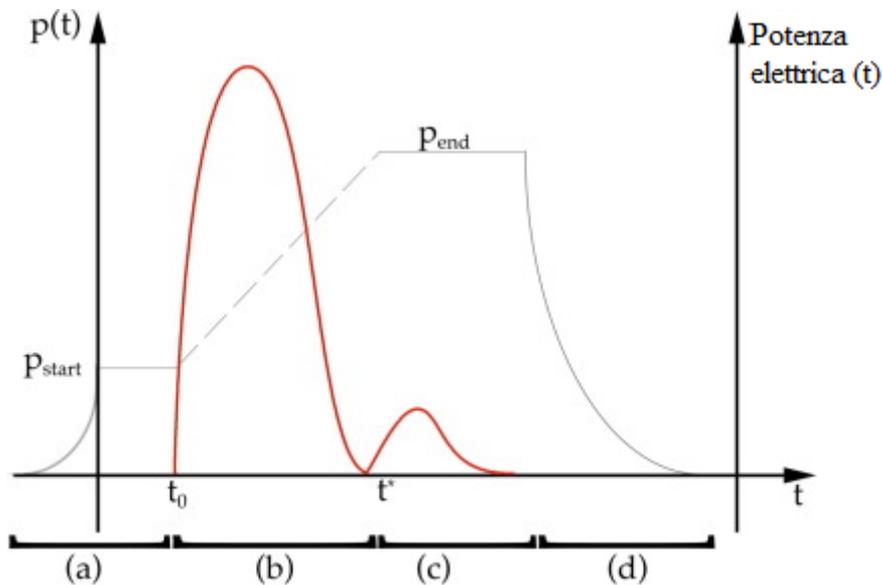


Figura 3.8: ciclo standard di ESF; a) le polveri sono portate alla pressione iniziale, b) scarica di energia elettro-magnetica, c) Mantenimento e raffreddamento, d) rilascio della pressione ed estrazione finale

Il valore di pressione iniziale serve per compattare inizialmente le polveri, ma anche per permettere al flusso di corrente di attraversarle nella maniera più omogenea possibile. Da notare il flesso della curva della potenza elettrica che permette di avere un primo riscontro dell'avvenuta sinterizzazione poiché relativo al cambiamento della resistenza del materiale.

Nell'esatto momento in cui parte la scarica di energia elettromagnetica bisogna incrementare la pressione per andare a compensare il ritiro delle polveri che stanno sinterizzando. Per questo motivo, nonostante il processo avvenga in frazioni di secondo dai 30 ai 100ms, la pressione finale, denominata P_{END} , viene necessariamente mantenuta per i 3 secondi successivi alla scarica.

Vengono normalmente impiegate pressioni che variano tra 10 e 50 MPa per la prima fase (P_{START}) osservabile in **Figura 3.8-a** e da 40 a 400 MPa per quella finale (fase **c** della **Figura 3.8**)

A questo punto il pistone superiore fuoriesce dallo stampo, mentre quello inferiore spinge il componente verso l'alto affinché possa essere estratto (**Figura 3.9**).

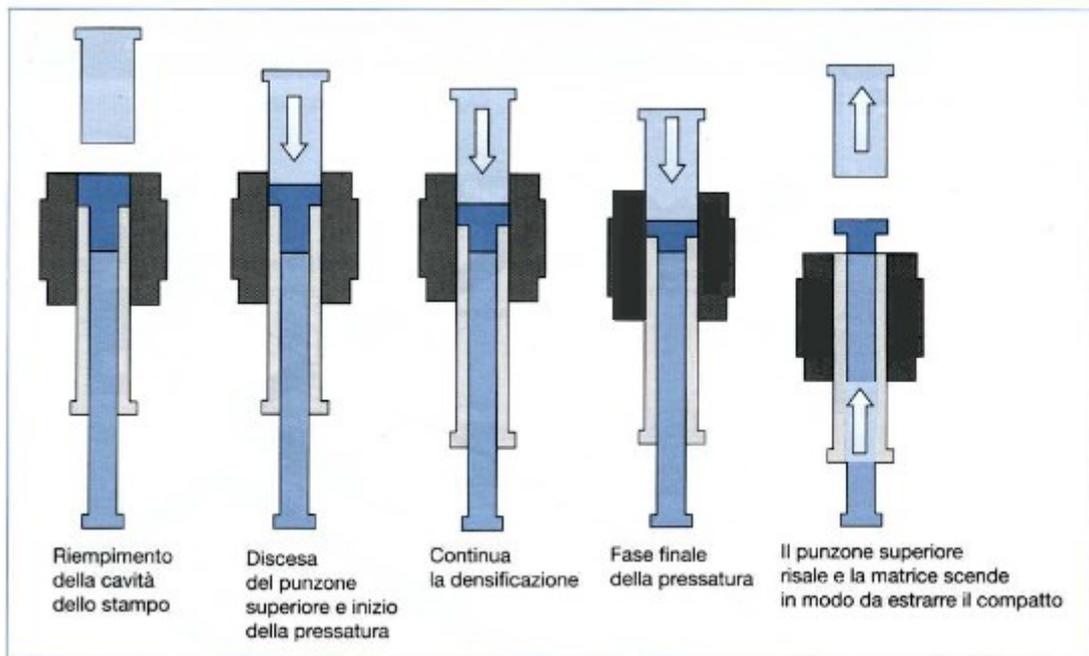


Figura 3.9: schematizzazione del movimento dei punzoni durante tutto il ciclo di lavoro

La scarica elettromagnetica viene generata da un banco di capacitori ad alto voltaggio collegati a dei trasformatori che nella prima parte del circuito mantengono basse correnti e alte tensioni, mentre nel circuito secondario, quello di sinterizzazione, operano al contrario mantenendo basse tensioni e alte correnti. Pertanto, le tensioni che raggiungono lo stampo sono inferiori a 50 V, il che rende la tecnica abbastanza sicura per gli operatori.

Il parametro principale che è utilizzato per avere idea di quanta energia è stata scaricata sul pezzo durante il processo, è chiamato input energetico specifico, SEI

$$SEI = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{E_j(t)}{w} = \frac{1}{w} \int_0^{+\infty} v(t) \cdot i(t) dt \approx \frac{1}{w} \int_0^t v(t) \cdot i(t) dt \quad (3.1.1)$$

Dove E_j è l'energia dissipata per effetto joule, w è il peso delle polveri caricate nello stampo, $v(t)$ e $i(t)$ sono rispettivamente le curve di tensione e corrente registrate durante la procedura di sinterizzazione e t il tempo specifico del processo.

Di seguito è riportata un'immagine dei materiali sinterizzabili con l'ESF che variano dalle leghe metalliche ai compositi a matrice metallica, a degli ibridi o ad intermetallici con particolari caratteristiche, come ad esempio alti valori di coercitività utile nel campo dei materiali magnetici soprattutto quando il componente lavora ad alte temperature.

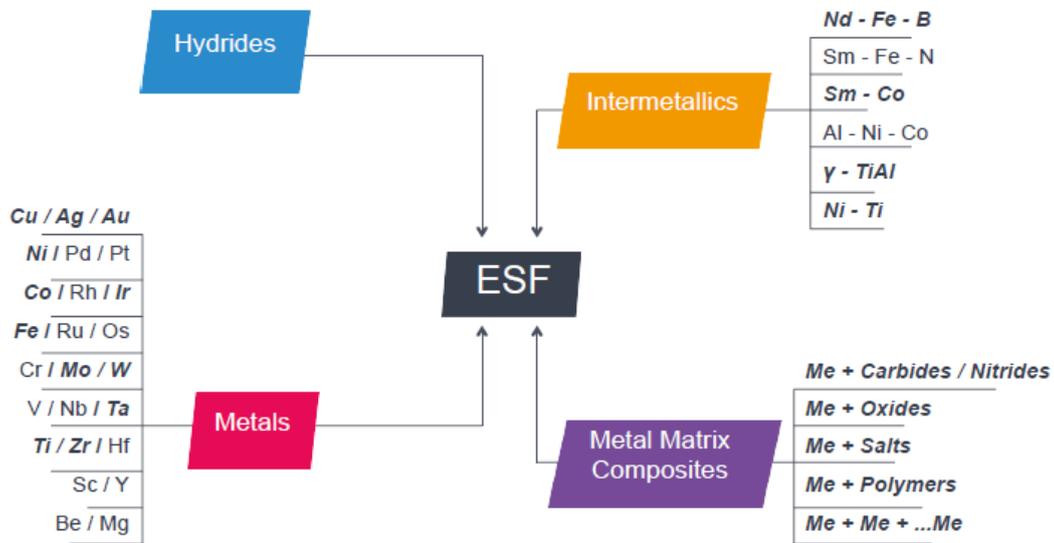


Figura 3.10: esempi di materiali che si possono andare a produrre mediante ESF, in grassetto quelli che sono stati già studiati e prodotti

I punti di forza dell'ESF sono

- L'alta versatilità che permette di processare polveri di leghe o metalli diversi con la stessa macchina
- La velocità di sinterizzazione talmente elevata da poter sinterizzare alcune leghe, sensibili all'ossidazione, senza l'utilizzo di gas inerti o ambienti protettivi
- La realizzazione di componenti con densità e strutture cristalline molto buone, anche su manufatti dalle forme particolari

Settori di applicazione spaziano dall'automotive, dove si cercano grandi quantità di componenti a basso costo ed alta affidabilità, al biomedicale, all'aerospazio, all'energetico, ai settori edili, di utensileria oppure quello dei metalli preziosi. In quest'ultimo è richiesto un minor numero di componenti, ma con forme geometriche e tolleranze molto complicate unite ad uno scarto davvero minimo di polvere preziosa.

È importante menzionare che l'ESF permette anche una economia circolare poiché è possibile riprocessare materiale riciclato come ad esempio il truciolo che macinato è subito pronto per essere elettro sinter fogiato.

Dalla descrizione appena fatta è intuibile che la tecnica sfrutta diversi eventi fisici per sinterizzare il componente. Nei successivi paragrafi si andrà a spiegare nel dettaglio i principali fenomeni che intercorrono durante il processo.

4 – PRESENTAZIONE DEI MODELLI SPERIMENTALI DI CALCOLO DELLE RESISTIVITÀ DEI MATERIALI COMPOSITI A MATRICE METALLICA

Ottenute le misure di resistività di campioni di composito a matrice metallica si è voluto capire se in letteratura ci fossero dei metodi sperimentali dai quali partire per andare a sviluppare il modello più idoneo per i compositi elettro-sinter forgiati.

Le scelte sono ricadute principalmente su due modelli sperimentali avendo sempre come confronto l'inossidabile regola delle miscele.

Nei successivi paragrafi si andrà a riassumere i due modelli scelti spiegando i vantaggi e i limiti degli stessi.

Il primo modello analizzato è quello pubblicato da Shou-Yi Chang, Chi-Fang Chen, Su-Jien Lin, Theo Z. Kattamis, in *Electrical resistivity of metal matrix composites, Acta Materialia, Volume 51, Issue 20,200*.

Lo studio parte da delle assunzioni generali che risultano necessarie per lo sviluppo matematico del modello e sono:

- Il composito è costituito da due fasi, il rinforzo e la matrice senza strato di reazione interfacciale.
- Il rinforzo è distribuito uniformemente all'interno della matrice, quindi la sua spaziatura è costante.
- La cella composita rappresenta l'intero provino ed è costituita da un elemento di rinforzo circondato dalla matrice alle stesse frazioni di volume di quelle dell'intero provino.
- Il flusso di corrente sia nel rinforzo che nella matrice avviene per migrazione di elettroni liberi
- Il particolato e la matrice devono avere conducibilità differenti, meglio se di diversi ordini di grandezza.

Fatte queste considerazioni vengono suddivisi i modelli a seconda dalle forme e dell'orientazione del filler all'interno della matrice.

Nel nostro caso è stato scelto il modello con filler in forma particellare poiché più adeguato alla struttura ottenuta nei campioni da noi sinterizzati contenenti TiC, WC e TiB₂.

Partiamo considerando una cella di composito come in **Figura 4.1**.

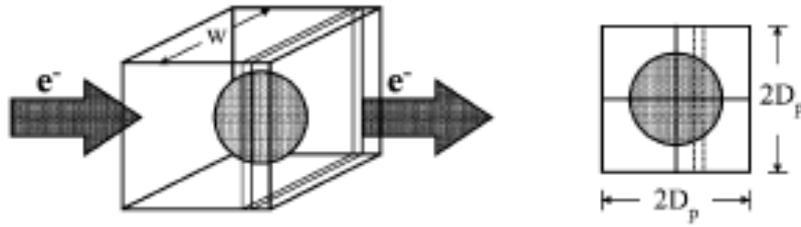


Figura 4.1: Semplificazione di una cella di composito avente la stessa frazione in volume del composito di partenza.

dove w è la lunghezza, $2D_p$ è sia la larghezza che l'altezza, mentre r è il raggio della particella.

Da sottolineare che, come riportato nelle assunzioni fatte precedentemente, la cella considerata ha le stesse frazioni in volume di filler del manufatto intero e per tale motivo si può calcolare:

$$(2D_p)^3 \times V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow D_p = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6V_p}} r \quad (4.1)$$

V_p è la frazione in volume del rinforzo.

Definiamo:

$$\eta = \frac{D_p}{r} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6V_p}} \quad (4.2)$$

Essendo η il rapporto tra metà lato della cella e il raggio della particella filler il valore massimo ottenibile è 1, quando il raggio è uguale a D_p . Un limite fisico di questa teoria consiste nel non poter avere valori di $\eta > 1$.

Si può scrivere la resistività del composito (ρ_c) in funzione delle resistività del particolato (ρ_p) e della matrice (ρ_m) e del rapporto η , secondo la seguente equazione:

$$\rho_c(p) = \rho_m \left\{ 1 - \eta + \frac{4\rho_p}{\sqrt{[4\rho_p - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2](\rho_p - \rho_m)\pi}} \tan^{-1} \left[\frac{(\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}{\sqrt{\rho_p - (\rho_p - \rho_m)\pi\eta^2}} \right] \right\} \quad (4.3)$$

A seguito del riscaldamento e raffreddamento del componente si osservano la comparsa di stress residui e dislocazioni all'interfaccia tra filler e matrice. Si è voluto capire quanto estese siano queste zone sottoposte a deformazione che vanno a modificare la resistività finale del componente.

Viene introdotto un fattore sperimentale α tale per cui, nel caso di rinforzo particellare di raggio r , αr rappresenti il raggio della zona deformata.

Maggiore è il valore di α maggiore sarà il volume interessato da stress residui e dislocazioni.

Il fattore α dipende dal tipo di matrice e dalla forma, grandezza e tipologia del rinforzo, pertanto è possibile scrivere:

$$(\alpha - 1) \propto \frac{B\varepsilon}{bd} \quad (4.4)$$

Il fattore B varia con l'*aspect ratio* assumendo valore di 12 nel caso di particelle sferiche e 4 nel caso di filler aventi una dimensione molto maggiore rispetto all'altra (fibre o whiskers). Il valore di ε indica la differenza di deformazione tra i componenti in esame e può essere calcolata come il prodotto tra la differenza dei coefficienti di espansione termica e la differenza tra la temperatura di trattamento termico e la temperatura ambiente:

$$\varepsilon = \Delta CTE \times \Delta T \quad (4.5)$$

Infine, b rappresenta il vettore di Burgers, mentre d è la dimensione più piccola del filler.

Tramite questo parametro sperimentale è possibile aggiungere un termine correttivo all'equazione della resistività ottenendo:

$$\dot{\rho}_c(p) = \rho_c \left[1 + \left(\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^2} \right) V_P \right] \quad (4.6)$$

Quest'ultima relazione è quella utilizzata durante il lavoro sperimentale sui campioni elettro sinter forgiati. Per semplicità nel capitolo seguente di analisi verrà denominato “**modello MMCs**”

Il secondo modello ad essere stato studiato e successivamente utilizzato è *Electrical Resistivity of Composites*, Journal of the American Ceramic Society, 73: 2187-2203 i cui autori sono McLachlan, D.S., Blaszkiewicz, M. and Newnham, R.E. (1990).

Dalla combinazione delle due trattazioni separate delle metodologie dell'Effective Media e della percolazione si è giunti all'elaborazione della teoria della General Effective Media (GEM).

Effective Media

Immaginiamo un mezzo costituito da delle particelle isolanti disperse in una matrice conduttiva, nel caso in cui queste particelle siano isolate le une con le altre è possibile utilizzare l'equazione di Maxwell per descrivere la conduttività del composito:

$$\sigma_c = \sigma_m \left(1 - \frac{3}{2} f \right) \quad (\text{nel caso di particelle sferiche}) \quad (4.7)$$

$$\sigma_c = \sigma_m \left(1 - \frac{f}{1-L} \right) \quad (\text{nel caso di ellissoidi orientati}) \quad (4.8)$$

Dove σ_c e σ_m sono rispettivamente la conduttività dal composito e del metallo, f è la frazione in volume del rinforzo e L il coefficiente di depolarizzazione degli ellissoidi orientati lungo la direzione della corrente.

Queste equazioni sono valide se la frazione in volume f è maggiore di circa 0.1 come dimostrato da Meredith e Tobias, 1964

Una successiva generalizzazione del modello è stata data da D.S. McLachlan (1988) per cui è possibile riscrivere l'equazione della conducibilità, di un mezzo simmetrico con particelle ellissoidali orientate, come segue:

$$\frac{f(\sigma_f - \sigma_c)}{\sigma_f + \left(\frac{1-L}{L}\right)\sigma_c} + \frac{(1-f)(\sigma_m - \sigma_c)}{\sigma_m + \left(\frac{1-L}{L}\right)\sigma_c} = 0 \quad (4.9)$$

È osservabile come, nel caso in cui la conducibilità del filler è nulla ($\sigma_f = 0$) l'equazione (4.10) si trasforma nella (4.9) e la transizione conduttore-isolante avviene quando $f = 1 - L$.

Il termine $(1-L)/L$ molto spesso viene sostituito da $f_c/(1-f_c)$ o $(1-\Phi_c)/\Phi_c$ dove f_c e Φ_c sono chiamati frazione in volume critica.

Discorso identico vale nel caso in cui si decida di lavorare con le resistività, indicando con Φ la frazione in volume della matrice, otteniamo:

$$\frac{(1-\Phi)(\rho_f - \rho_c)}{\rho_f + \left(\frac{1-L}{L}\right)\rho_c} + \frac{\Phi(\rho_m - \rho_c)}{\rho_m + \left(\frac{1-L}{L}\right)\rho_c} = 0 \quad (\Phi=1-f) \quad (4.10)$$

Percolazione

La teoria della percolazione permette di descrivere, mediante formule empiriche ed in maniera più accurata, il comportamento della transizione conduttore-isolante che avviene in prossimità della frazione in volume critica.

Definiamo *soglia di percolazione*, la percentuale in volume (critica) per la quale si osserva sperimentalmente un cambiamento del comportamento elettrico dell'intero sistema.

Per un MMCs ciò avviene nel momento in cui il filler raggiunge una frazione in volume tale per cui oltre a formare un network continuo tende ad isolare i domini metallici.

Uno tra i parametri che regola la soglia di percolazione è l'aspect ratio o rapporto di forma.

È stato dimostrato da E.J. Garboczi, K.A. Snyder, J.F. Douglas and M.F. Thorpe, 1995 che particelle con forma sferica (aspect ratio basso) presentano un valore di soglia di percolazione più elevato rispetto alle fibre o ai whiskers.

Con uno studio più approfondito è possibile correlare il volume di percolazione critico al reticolo cristallino del materiale.

Descriviamo un reticolo cristallino periodico costituito o da siti occupati da atomi o da un insieme di legami, esisterà, dunque, una probabilità P che un sito sia occupato o vuoto (o che ci sia o no un legame). Per valori di P compresi tra 0 e il valore critico di P_{cs} (o P_{cb}) il materiale si comporterà da isolante in quanto costituito da siti vuoti piuttosto che pieni,

P_{cs} e P_{cb} sono definite entrambe come probabilità critica dei siti (*critical sites*) e dei legami (*critical bonds*) e sono relazionate rispettivamente alla frazione in volume critica

(Φ_c) o al numero di legami che si istaurano in prossimità del fenomeno di percolazione (Z_c) dalle seguenti relazioni:

$$\Phi_c = v \times P_{cs} \quad (4.11)$$

$$Z_c = Z \times P_{cb} \quad (4.12)$$

Con v fattore d'impaccamento e Z numero di coordinazione che variano in funzione della cella cristallina.

Lattice*	P_{cb}	P_{cs}	Coordination, Z	Filling factor, v	ZP_{cb}	$vP_{cs} = \phi_c$
fcc	0.119	0.198	12	0.7405	1.43	0.147
bcc	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
sc	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.163
Diamond	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146
rcp		0.27		0.6		0.162
Average					1.5 ± 0.1	0.16 ± 0.02

*fcc is face-centered cubic, bcc is body-centered cubic, sc is simple cubic, and rcp is random close packed.

Figura 4.2: Valori dei parametri critici calcolati per differenti strutture cristalline

Avendo definito la frazione di percolazione critica possiamo descrivere il fenomeno di conduttività in un mezzo continuo con l'equazione della percolazione

$$\sigma_c \propto \left(\frac{1-f}{f_c}\right)^t \quad oppure \quad \rho_c \propto \left(\frac{1-\Phi}{\Phi_c}\right)^t \quad (4.13)$$

$$(con \ f = 1 - \Phi \quad e \quad f_c = 1 - \Phi_c)$$

I valori di f e Φ corrispondono, per continuità descrittiva rispetto ai paragrafi precedenti, alle frazioni in volume del filler e della matrice rispettivamente.

Dalle equazioni (4.14) si osserva una relazione di proporzionalità governata da una legge di potenza il cui esponente t è un valore empirico. La letteratura consiglia come valori «universali» di t quelli compresi tra 1,6 e 2,1, tuttavia in ulteriori studi scientifici sono stati ricavati valori molto discordanti da quelli precedentemente riportati.

È possibile affermare che, essendo t un valore caratteristico del sistema in esame, va calcolato caso per caso dalle condizioni al contorno e dai valori sperimentali ottenuti.

General Effective Media

Dall'unione delle due trattazioni dei paragrafi appena letti, riassunti nelle equazioni (4.9) e (4.13) è possibile estrapolare una relazione «generale» scritta come segue:

$$\frac{f \left(\frac{1}{\sigma_f^t} - \frac{1}{\sigma_c^t} \right)}{\frac{1}{\sigma_f^t} + A \frac{1}{\sigma_c^t}} + \frac{(1-f) \left(\frac{1}{\sigma_m^t} - \frac{1}{\sigma_c^t} \right)}{\frac{1}{\sigma_m^t} + A \frac{1}{\sigma_c^t}} = 0 \quad (4.14)$$

Con

$$A = (1-L_f) / L_\Phi = (1-\Phi_c) / \Phi_c = f_c / (1-f_c)$$

Questa uguaglianza è stata ottenuta andando a considerare i casi limite o particolari e facendoli confluire tutti nella medesima equazione. Studiando come si comporta l'equazione (4.15) nei diversi casi osserviamo, infatti, l'ottenimento di formule già note. Ne riportiamo alcuni per una maggior comprensione

- *Caso 1*

Se $L_f = L_\phi = 1/3$ (filler sottoforma di particelle sferiche), $t = 1$, ($f_c = 1 - L_f$) otteniamo l'equazione (4.8) relativa ad un mezzo simmetrico con particelle sferiche.

- *Caso 2*

Se $L_f = L_\phi = 0$ $A = \text{infinito}$, otteniamo la relazione (1.5.1.6) relativa alla regola delle miscele nel caso di filler disposto parallelamente al flusso di corrente

- *Caso 3*

Se $L_f = L_\phi = 1$ $A = 0$, la relazione diventa uguale alla (1.5.1.5) relativa alla regola delle miscele nel caso di filler disposto perpendicolarmente al flusso di corrente

- *Caso 4*

Se $\sigma_f = 0$, sostituendolo nella (4.14) otteniamo la relazione (4.13) riguardante la pura percolazione

Ogni qualvolta nel successivo capitolo di analisi si parlerà di “**modello GEM**” si farà riferimento alla teoria appena descritta.

5 ANALISI DEI DATI E CALCOLO DEI PARAMETRI SPERIMENTALI

Il lavoro di analisi nasce dalle misure di resistività delle diverse famiglie di compositi che sono riportate in **Tabella 5.1** di seguito

In generale tali misure sono state ottenute mediante il metodo che adotta lo schema circuitale in **Figura 5.1** denominato ponte di Wheastone.

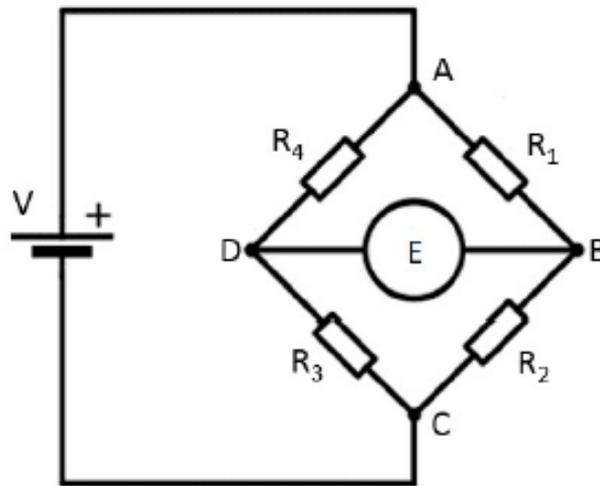


Figura 5.1: Schema elettrico di un ponte di Wheastone.

Il ponte è alimentato da un generatore di tensione che applica un potenziale V costante al circuito lungo la diagonale AC . Un galvanometro viene posizionato tra i resistori R_1 R_2 e R_3 R_4 . Esso fornirà il valore di corrente elettrica che passa dal suo interno.

È possibile calcolare una tensione di sbilanciamento (derivante dalle differenti resistenze R_1 , R_2 , R_3 , R_4) come segue:

$$V_S = \frac{R_1 R_3 - R_2 R_4}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)} \quad (5.1)$$

Se i resistori R_2 ed R_4 sono fissi e noti e il resistore R_3 è variabile allora è possibile valutare il valore del resistore R_1 incognito, portando il ponte in condizione di equilibrio (Ponte bilanciato).

In pratica, si varia il resistore R_3 in modo da ottenere un segnale di tensione pari a zero. Affinché ciò si verifichi è necessario che sussista la seguente relazione:

$$R_1 R_3 = R_2 R_4 \quad (5.2)$$

Dalla equazione 5.2 è facilmente calcolabile il resistore incognito R_1 . Conoscendo le dimensioni del provino ed applicando l'equazione (1.5.1.3) si ottiene il corrispettivo valore di resistività.

Tabella 5.1: Valori di resistività misurati per i diversi materiali compositi di cui sono riportate le frazioni in volume e i singoli costituenti che la compongono

Campione	Matrice	Filler	Percentuali in volume	Resistività media [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	Coducibilità media [$1/(\mu\Omega \cdot \text{cm})$]	% IACS
d10-1M-32	Ag	Cu	92,5%/7,5%	3,63088	0,27542	47,48%
d10-10M-53	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	2,77229	0,36071	62,19%
d10-10M-53	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	2,71125	0,36883	63,59%
d10-H10M001-5	Cu	TiC	99,5%/0,5%	5,51521	0,18132	31,26%
d10-10M-52	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	2,64588	0,37795	65,16%
d10-10M-54	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	2,83750	0,35242	60,76%
d10-1M-30	Ag	Cu	92,5%/7,5%	3,59459	0,27820	47,96%
d10-1M-31	Ag	Cu	92,5%/7,5%	3,72717	0,26830	46,26%
d10-G10M002-3	Cu	TiB ₂	99,5%/0,5%	6,92364	0,14443	24,90%
d10-C10M003-4	Cu	WC	99,5%/0,5%	5,72657	0,17462	30,11%
d10-H1M001-6	Ag	TiC	99,5%/0,5%	3,83185	0,26097	44,99%
d10-G1M001-7	Ag	TiB ₂	99,5%/0,5%	4,03125	0,24806	42,77%
d10-95L001-8 *	Ag	Cu	99,5%/0,5%	4,09986	0,24391	42,05%
d10-C1M001-11	Ag	WC	99,5%/0,5%	4,00628	0,24961	43,03%

(*) indica un manufatto in argento Sterling ottenuto da polveri di dimensione nanometriche

È possibile distinguere due classi fondamentali di compositi, quelli con matrice in argento e quelli in rame.

Si è andati a verificare se questi risultati fossero in accordo con i modelli teorici andando a sviluppare le equazioni (4.3) e (4.14) per ognuno dei singoli provini e confrontandone gli esiti con la teoria delle miscele (1.5.1.6).

I valori di conduttività, o resistività, di ogni singolo componente presente nei campioni sono stati cercati in letteratura ed utilizzati per calcolare il valore di conducibilità finale del composito conoscendo le frazioni in volume della matrice e del rinforzo presenti. Abbiamo infine riportato tutto in funzione della conducibilità in modo da velocizzare il confronto dei valori.

Tabella 5.2: calcolo delle conducibilità secondo i diversi modelli in esame

Campione	Matrice	Filler	Percentuali in volume	Modello MMCs 1/[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Regola Miscele 1/[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Modello GEM 1/[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Coducibilità misurate
d10-1M-32	Ag	Cu	92,5%/7,5%	0,62160	0,62163	0,62155	0,27542
d10-10M-53	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	0,57828	0,57831	0,57591	0,36071
d10-10M-53	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	0,57828	0,57831	0,57591	0,36883
d10-H10M001-5	Cu	TiC	99,5%/0,5%	0,57716	0,57839	0,57451	0,18132
d10-10M-52	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	0,57828	0,57831	0,57591	0,37795
d10-10M-54	Cu	Cu ₂ O	99,7%/0,3%	0,57828	0,57831	0,57591	0,35242
d10-1M-30	Ag	Cu	92,5%/7,5%	0,62160	0,62163	0,62155	0,27820
d10-1M-31	Ag	Cu	92,5%/7,5%	0,62160	0,62163	0,62155	0,26830
d10-G10M002-3	Cu	TiB ₂	99,5%/0,5%	0,57766	0,57886	0,57647	0,14443
d10-C10M003-4	Cu	WC	99,5%/0,5%	0,57735	0,57741	0,57548	0,17462
d10-H1M001-6	Ag	TiC	99,5%/0,5%	0,62189	0,62196	0,61898	0,26097
d10-G1M001-7	Ag	TiB ₂	99,5%/0,5%	0,62238	0,62243	0,62102	0,24806
d10-95L001-8 *	Ag	Cu	99,5%/0,5%	0,62160	0,62163	0,62155	0,24391
d10-C1M001-11	Ag	WC	99,5%/0,5%	0,62207	0,62214	0,61999	0,24961

Dalla **Tabella 5.2** si evince quanto le conducibilità ottenute discostino da quelle calcolate evidenziando che i calcoli relativi a questi campioni siano ancora preliminari.

Non è, infatti, stata considerata la densità effettiva dei provini che come constatabile dalla quarta colonna, sommando la percentuale di matrice e filler, raggiunge sempre una densità pari al 100%.

A tal proposito è stato considerato il concetto di porosità che, soprattutto se in quantità rilevanti, può andare a modificare ulteriormente la conduttività del composito ottenuto. I valori di densità reali riportati in percentuale nella quarta colonna della **Tabella 5.3** sono stati ottenuti mediante l'**equazione 3.2**.

Reiterato il processo di analisi, includendo la porosità, sono state determinate le seguenti grandezze

Tabella 5.3: Calcolo della conduttività tenendo conto delle densità reali di ogni composito

Campione	Matrice	Filler	Densità/porosità	Modello MMCs 1/[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Regola Miscele 1/[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Modello GEM 1/[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Coducibilità misurate
d10-1M-32	Ag	Cu	91,8%/8,2%	0,5059	0,51115	0,45341	0,27542
d10-10M-53	Cu	Cu ₂ O	99,2%/0,8%	0,55718	0,56444	0,55135	0,36071
d10-10M-53	Cu	Cu ₂ O	99,2%/0,8%	0,55718	0,56444	0,55135	0,36883
d10-H10M001-5	Cu	TiC	92,5%/7,5%	0,5291	0,53501	0,4765	0,18132
d10-10M-52	Cu	Cu ₂ O	99,2%/0,8%	0,57393	0,56444	0,55135	0,37795
d10-10M-54	Cu	Cu ₂ O	99,2%/0,8%	0,57375	0,56444	0,55135	0,35242
d10-1M-30	Ag	Cu	91,7%/8,3%	0,50524	0,5106	0,45221	0,2782
d10-1M-31	Ag	Cu	90,5%/9,5%	0,4974	0,50392	0,43799	0,2683
d10-G10M002-3	Cu	TiB ₂	92,96%/7,04%	0,5329	0,53834	0,48389	0,14443
d10-C10M003-4	Cu	WC	92,5%/7,5%	0,52927	0,5341	0,4773	0,17462
d10-H1M001-6	Ag	TiC	97%/3%	0,60195	0,6033	0,57556	0,26097
d10-G1M001-7	Ag	TiB ₂	97%/3%	0,60243	0,60376	0,57817	0,24806
d10-95L001-8 *	Ag	Cu	96,74%/3,26%	0,53736	0,53866	0,51443	0,24391
d10-C1M001-11	Ag	WC	97%/3%	0,60138	0,54011	0,57494	0,24961

Dal confronto tra le **Tabelle 5.2 e 5.3** è visibile una effettiva diminuzione della conducibilità soprattutto nei compositi aventi densità più basse.

Caratteristiche sono le curve ottenute dal modello GEM riportate in **Figura 5.2 e 5.3**

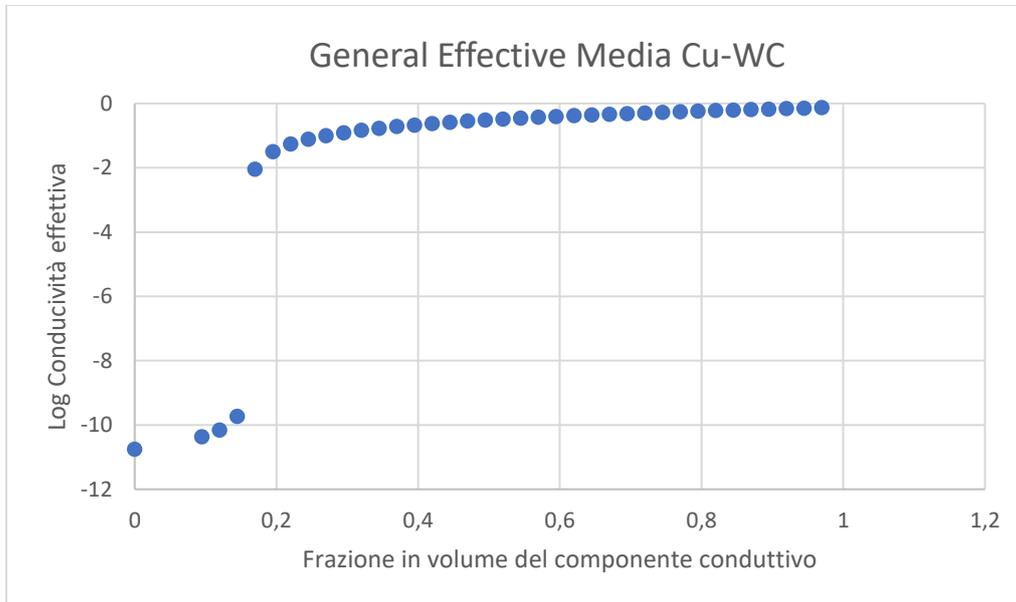


Figura 5.2: Andamento della conducibilità del composito rame-carburo di tungsteno al variare della frazione in volume della matrice secondo il Modello GEM.

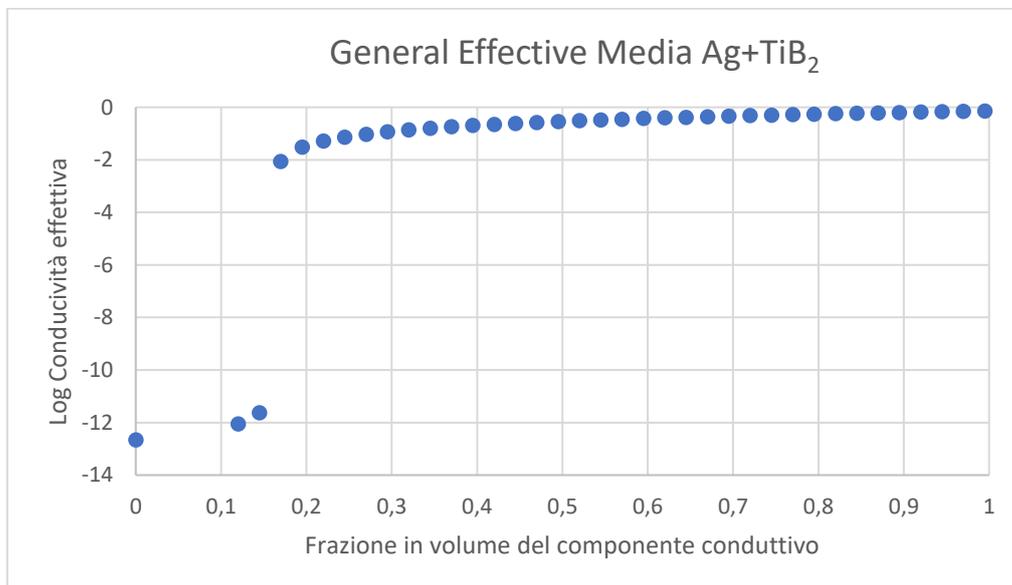


Figura 5.3: Andamento della conducibilità del composito argento-diboruro di titanio al variare della frazione in volume della matrice secondo il Modello GEM.

Nei due grafici sono riportati, a titolo di esempio, l'andamento dei valori del logaritmo della conducibilità in funzione della variazione di volume percentuale della matrice metallica, rispettivamente del composito rame-carburo di tungsteno e argento-diboruro di titanio. Dalle curve è facile estrapolare il valore di soglia di percolazione, ossia la frazione in volume a cui si osserva un cambiamento del comportamento del materiale che da conduttore diventa isolante. Questo valore risulta essere in accordo con quello di 0,15 tipico dei materiali con struttura cristallina cubica a facce centrate (fcc) riportato in **Figura 4.2**. Lo stesso andamento è osservabile anche per tutte le altre tipologie di compositi presi in esame.

Tuttavia, questa analisi è stata svolta non considerando le zone plasticamente deformate per il modello MMCs e utilizzando un valore «universale» per l'esponente t proposto dalla letteratura.

Nella pratica sono stati considerati $\alpha = 1$ e $t = 2$ nelle rispettive equazioni (4.6) e (4.14).

Il passo successivo è stato modificare i parametri appena citati per provare ad estrapolare grandezze di conduttività che siano maggiormente relazionati a quelli sperimentali.

Tabella 5.4: valori dei parametri calcolati per i compositi con matrice in Argento

	Argento sterling	Ag-TiC	Ag-WC	Ag-TiB ₂	Argento sterling*
t	6,8	31,5	32,4	36,9	25,1
α	tra 9-10	44	45,3	47,6	37

I dati riportati in **Tabella 5.4**, relativi ai soli compositi in argento, sono le quantità che l'esponente t e il fattore α devono assumere affinché le conducibilità siano uguali a quelle empiriche.

Tali valori risultano anche essere correlati tra loro, infatti, le quantità numericamente inferiori sono osservabili per i materiali meno conduttivi ed aumentano per compositi con particelle dalle caratteristiche elettriche maggiori.

Il medesimo comportamento è osservato anche nei campioni contenenti rame come riportato dalla **Tabella 5.5**.

Tabella 5.5: valori dei parametri calcolati per i compositi con matrice in Rame

	Rame 99,7%	Cu-TiC	Cu-WC	Cu-TiB ₂
t	-	12,65	13,1	17
α	tra 66-83	25,5	27	38,4

I modelli sono risultati entrambi validi approcci per la predizione del comportamento elettrico dei materiali compositi.

Si evince come la dimensione delle polveri utilizzate per la sinterizzazione abbiano un ruolo importante nella conducibilità finale del manufatto. Partendo da polveri di granulometria inferiore (nanometrica) come osservabile nel campione di argento sterling*, i valori dei parametri empirici aumentano, indice di una maggiore estensione delle zone plasticamente deformate.

Il modello MMCs, come ci si aspettava, ha restituito valori molto elevati di α . I motivi sono riconducibili alla tecnica di elettro-sinter forgiatura, nel quale viene sinergicamente forgiato il materiale durante un impulso elettrico. La forgiatura in prima approssimazione e semplificando molto la fisica alla base della tecnica, la si può vedere come una trasformazione per deformazione plastica che aiuta la procedura di sinterizzazione delle polveri.

In accordo con quanto detto nel capitolo 4, αr (con r raggio della particella filler) è il raggio della zona deformata e tanto più grande è il suo valore maggiore sarà l'estensione dell'area in cui saranno presenti stress residui e dislocazioni derivanti dal processo.

Per quanto concerne il modello GEM l'esponente t è ancora molto dibattuto tra gli studiosi. Da una parte i teorici come Carmona et al. (1987) oppure Deprez and McLachlan, (1988) che partendo dal considerare tutti i legami ideali e identici, generalizzano questo esponente rendendolo «universale» i cui valori sono compresi tra 1,6 e 2,1 e dipendono solo dalla forma assunta dal filler.

Altri scienziati hanno, invece, osservato come la teoria non è in accordo con i dati empirici, portando a considerare errate, sia le assunzioni relative ai legami, sia la sola dipendenza di t dalla forma del filler. Affermano che è importante considerare anche i legami interfacciali che si istaurano, ma soprattutto la struttura reticolare e i suoi dettagli microscopici.

Per quanto riguarda i compositi ottenuti tramite ESF, analizzandone i risultati è possibile affermare che sono in accordo con la corrente di pensiero più pratica.

La correlazione con i valori dell'altro modello (**Tabella 5.4 e 5.5**) ci porta a pensare che effettivamente questo dibattuto esponente sia dipendente dalla forma del filler, ma ancor più dal suo introno microscopico, che sia esso inteso come legami interfacciali o zone plasticamente deformate.

Un'osservazione può essere fatta sulla dipendenza del parametro α e della costante t , dai valori di durezza delle particelle filler. Il WC e TiC presentano durezze molto simili tra loro che si traducono in altrettanti simili valori di α e t . Viceversa, il TiB₂ presenta durezze molto più elevate che fanno altresì aumentare i due parametri presi in esame. È intuibile come particelle più dure e difficilmente deformabili durante il processo di elettro sinter forgiatura vadano a modificare in maniera più netta e marcata il materiale metallico, utilizzato come matrice, generando estese aree deformate plasticamente.

Una precisazione e valutazione va infine fatta sulle grandezze di conducibilità di partenza ottenute sperimentalmente. Derivano da misurazioni superficiali e potrebbero essere affette da un errore sistematico in quanto solitamente la superficie è la zona che presenta la maggior percentuale di porosità. Ciò è causato dalla maggiore velocità di esportazione del calore ad opera dei punzoni, che non permette un adeguato consolidamento delle polveri.

CONCLUSIONI

La tecnica di Elettro Sinter Forgiatura si è dimostrata tra le più valide e veloci modalità per sinterizzare, circa a densità teorica, materiali compositi a matrice metallica, partendo da precursori in forma polverulenta. È di cruciale importanza prestare attenzione a tutti gli step precedenti e post scarica, per evitare qualsiasi tipo di problema durante la densificazione delle polveri.

Generalmente dopo poche prove per il settaggio della macchina si riescono ad ottenere manufatti dalle densità molto elevate e che mostrano una struttura a grana fine molto utile se si vuole ottenere alte proprietà meccaniche.

Per quanto riguarda la conducibilità dei materiali compositi si è cercato di studiare un modello matematico che andasse a predire ed adattarsi a quelli che erano le conduttività misurate post processo. Conoscendo dalla letteratura le conducibilità intrinseche di ogni elemento costituente il composito si sono inizialmente convalidati due modelli differenti e successivamente si sono calcolati i parametri empirici caratteristici derivanti dalla ESF.

Entrambi i modelli scelti hanno fornito risultati soddisfacenti permettendo di comprendere la correlazione tra i differenti parametri empirici e la loro dipendenza dalla natura cristallina e gli intorni microscopici. È possibile affermare che l'elettro sinter forgiatura è un processo che influenza negativamente la conduttività del manufatto finale infatti, fornisce un componente che presenterà molti stress residui e ampie zone di deformazione plastica. Anche le dimensioni delle polveri di partenza sono tra i fattori che condizionano le caratteristiche elettriche del manufatto. È stato possibile giungere a questa conclusione prendendo in osservazione i parametri calcolati relativi al composito con granulometria piccola, che sono risultati maggiori rispetto a quelli dello stesso composito, aventi polveri di partenza di grandezza maggiore.

Lo studio condotto ha una connotazione prettamente esplorativa e predittiva, future ricerche potrebbero focalizzarsi sull'individuazione di una correlazione tra le misure derivanti da i modelli e quelle facilmente monitorabili durante il processo di scarica elettrica nell'ESF.

Le resistenze che la tecnologia fornisce derivano soprattutto dai materiali costituenti lo stampo e i punzoni, ma variano nel tempo. Questa variazione è dovuta esclusivamente al processo di sinterizzazione che trasforma delle polveri in un materiale massivo densificato che presenta caratteristiche elettriche differenti. Conoscendo dunque il valore di resistenza predetto dal modello e la resistenza finale letta durante la scarica, sarebbe possibile sapere in itinere la qualità e la buona riuscita del processo.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

European Powder Metallurgy Association AISBL, 2021, What is *Powder Metallurgy*?. La Maison des Associations Internationales (MAI), rue Washington 40, B - 1050 Bruxelles, Belgium. Web edition: <https://www.epma.com/what-is-powder-metallurgy>

Ibrahim I.A., Lavernia E.J, Mohamed F.A., “Particulate reinforced metal matrix composites. A review”, *Journal of Material Science* 26, 1991.

Haghshenas M., *Metal-Matrix Composites*, Waterloo, ON, Canada: University of Waterloo, 2016.

Suresh S., Mortensen A., Needleman A., *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*, Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1993.

Rawlings R.D., *Materials Science and Engineering vol. 3*, Oxford, United Kingdom: EOLLS Publishers Co. Ltd, 2009.

Rosso M., “Ceramic and metal matrix composites: routes and properties”, *Journal of Materials Technology* 175, pag. 364-375, 2006.

Kaczmar J.W., Pietrzak K., Wlosinski W., “The production and application of metal matrix composite materials”, *Journal of Materials Processing Technology* 106, 2000.

Thümmel F. e Oberacker R.” *Introduction to powder metallurgy* (1st ed.)”, The Institute of Materials, London (UK), 1993.

Matthews F.L., Rawlings R.D., 1994, *Composite Materials: Engineering and Science*, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, Boca Raton, FL: CRC Press

Robert M.Jones, *Mechanics of composite materials*, Second Edition, Springer, 1999.

Badini C., 2003, *Materiali compositi per l'ingegneria*, Torino, Italia: Celid

Fais A., A faster FAST: Electro-Sinter-Forging, *Metal Powder Report*, Volume 73, Issue 2, 2018, Pages 80-86

Fayed M.E. e L. Otten – *Handbook of powder science & technology* (2nd ed.) – Chapman & Hall, New York (USA), 1997

Breslin Michael C., 1991, *Process for preparing ceramic-metal composite bodies* brevetto US5214011A <https://patents.google.com/patent/US5214011A/en>

Torquato, S. (2002). *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*, Springer-Verlag, New York.

Doyle, W.T. and Jacobs, I.S. (1992) “*Influence of Particle Shape on Dielectric Enhancement in Metal-insulator Composites*”, *Journal of Applied Physics*, 71(8): 3926-3936.

D.S. McLachlan, "Measurement and Analysis of a Model Dual-Conductivity Medium Using a Generalized Effective-Medium Theory," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, C21, 1521-32 (1988).

R. E. Meredith and C. W. Tobias, "*Conduction in Heterogeneous Systems*", pp. 15-47 in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol 2. Edited by C.W. Tobias. Interscience, New York, 1962.

Garboczi, E. J. and Snyder, K. A. and Douglas, J. F. and Thorpe, M. F., “Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids”, pp.819-828 in *Phys. Rev. E* Vol 52 Edited by American Physical Society 1995 <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.52.819>

Shuhua Liang, Weizhen Li, Yihui Jiang, Fei Cao, Gezhi Dong, Peng Xiao, Microstructures and properties of hybrid copper matrix composites reinforced by TiB whiskers and TiB₂ particles, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 797, 2019, Pages 589-594, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.129>

Kiyoshi Ichikawa, Masakazu Achikita, “Electric Conductivity and Mechanical Properties of Carbide Dispersion-Strengthened Copper Prepared by Compocasting”, *Materials Transactions, JIM*, Volume 34, Issue 8, Pages 718-724, 1993 <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.718>

F. Carmona, R. Conet, and P. Delhaes, “Piezoresistivity of Heterogeneous Solids.” *J. Appl. Phys.*, 61, 2550-57 (1987).

N. Deprez and D. S McLachlan, “The Analysis of the Electrical Conductivity of Graphite Powders During Compaction” *J. Phys D: Appl. Phys.*, D21, 101-107 (1988).

RINGRAZIAMENTI

Arrivato alla conclusione del mio percorso di studi universitario, volevo ringraziare il Prof. Marco Actis Grande, relatore della tesi, per la sua professionalità, per l'ascolto e il tempo dedicatomi nonostante i numerosi impegni. Lo ringrazio anche per la passione e l'entusiasmo che trasmette durante le sue lezioni che mi hanno fatto incuriosire e apprezzare la metallurgia in tutti i suoi aspetti.

Ringrazio l'Ing. Alessandro Fais che mi ha fatto di entrare nella sua azienda, permettendomi di imparare ed interagire con un processo industriale dalle grandi potenzialità. Gli scambi di opinioni o d'idee che avevamo, erano per me sempre momento di crescita e riuscivano a rendermi entusiasta oltre che a spronarmi ad impegnarmi sempre di più.

Un grazie anche a Gabriele Brean con cui ho condiviso le giornate di lavoro in azienda, le sue spiegazioni mi hanno aiutato ad acquisire le competenze tecniche basilari per operare con l'ESF. Senza dimenticare però le chiacchierate sulle nostre esperienze, origini e progetti durante le pause che alleggerivano le lunghe giornate.