

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN
Meccanica e scienze avanzate dell'ingegneria

Ciclo XXIX

Settore Concorsuale di afferenza: 09/A3

Settore Scientifico disciplinare: ING-IND/21

**SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE E
MECCANICA DI LEGHE INNOVATIVE DI MAGNESIO**

Presentata da:

Dott. Valerio Angelini

Coordinatore Dottorato

Prof. Nicolò Cavina

Relatore

Prof.ssa Lorella Ceschini

Correlatore

Prof. Alessandro Morri

Esame finale anno 2017

ACRONIMI

PEO: Plasma Electrolytic Oxidation

OM: Microscopia ottica

SEM: Microscopia Elettronica in Scansione

TEM: Microscopia Elettronica in Trasmissione

wt.%: weight percent (percentuale in peso)

at.% atomic percent (percentuale atomica)

SSSS: Super Saturated Solid Solution

3DAP: 3D Atom Probe

UTS: Ultimate Tensile Strength (Tensione di rottura)

YS: Yield Strength (Tensione di Snervamento)

E: Elongation (Allungamento)

PAS: Positron Annihilation Spectroscopy

LSM: Laser Surface Melting (Fusione Superficiale Laser)

MAO: Micro Arc Oxidation

DC: Direct Current

AC: Alternate Current

LSH: Laser Surface Hardening

LSM: Laser Surface Melting

LSA: Laser Surface Alloying

LCS: Laser Composite Surfacing

LSC: Laser Surface Cladding

LSP: Laser Surface Peening

COF: Coefficiente d'attrito

INDICE

pag.

<i>Introduzione</i>	1
CAPITOLO 1	5
<i>IL MAGNESIO E LE SUE LEGHE</i>	
1.1 <i>Caratteristiche chimico fisiche</i>	5
1.2 <i>Processo estrattivo</i>	7
1.3 <i>Designazione</i>	9
1.4 <i>Elementi di lega</i>	9
1.5 <i>Processi produttivi</i>	11
1.5.1 <i>Pressocolata (High Pressure Die Casting HPDC)</i>	12
1.5.2 <i>Pressocolata in vuoto (Vacuum Die Casting)</i>	15
1.5.3 <i>Colata in gravità</i>	15
1.5.4 <i>Colata in bassa pressione (Low Pressure Casting)</i>	16
1.5.5 <i>Squeeze casting</i>	17
1.6 <i>Processi di deformazione plastica</i>	19
1.6.1 <i>Forgiatura</i>	20
1.6.2 <i>Estrusione</i>	21
1.6.3 <i>Laminazione</i>	22
1.7 <i>Tecniche d'affinamento del grano</i>	22
1.7.1 <i>Elementi alliganti</i>	22
1.7.2 <i>Superheating</i>	24
1.7.3 <i>Carbon inoculation</i>	26
1.7.4 <i>Elfinal proces</i>	26
1.7.5 <i>Ultrasonic grain refinement</i>	26
1.8 <i>Trattamenti termici</i>	27
1.8.1 <i>Ricottura di distensione</i>	28
1.8.2 <i>Ricottura completa</i>	28
1.8.3 <i>Ricottura post incrudimento o di ricristallizzazione</i>	28
1.8.4 <i>Trattamento di tempra di soluzione</i>	29
1.9 <i>Applicazioni</i>	30
CAPITOLO 2	35
<i>LEGHE DI MAGNESIO E TERRE RARE DA FONDERIA</i>	
2.1 <i>Introduzione alle leghe Mg-RE</i>	35
2.2 <i>Il sistema binario Mg-Y</i>	35
2.3 <i>Il sistema binario Mg-Nd</i>	36
2.4 <i>Il sistema binario Mg-Gd</i>	37
2.5 <i>Analisi microstrutturali di leghe contenenti terre rare</i>	39
2.5.1 <i>Leghe Mg-Y-RE</i>	39

2.5.1.1	<i>Leghe as cast</i>	39
2.5.1.2	<i>Leghe T6</i>	42
2.5.2	<i>Leghe Mg-Nd-RE</i>	46
2.5.2.1	<i>Leghe as cast</i>	46
2.5.2.2	<i>Leghe T6</i>	48
2.5.3	<i>Leghe Mg-Gd-RE</i>	50
2.5.3.1	<i>Leghe as cast</i>	50
2.5.3.2	<i>Leghe T6</i>	51
2.6	<i>Ottimizzazione del trattamento termico T6</i>	55
2.6.1	<i>Leghe Mg-Y-RE</i>	55
2.6.2	<i>Leghe Mg-Nd-RE</i>	58
2.6.3	<i>Leghe Mg-Gd-RE</i>	60
2.7	<i>Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura</i>	62
2.7.1	<i>Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura delle leghe Mg-Y-RE</i>	62
2.7.2	<i>Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura delle leghe Mg-Nd-RE</i>	65
2.7.3	<i>Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura delle leghe Mg-Gd-RE</i>	66
2.8	<i>Comportamento a fatica delle leghe Mg-RE</i>	68
2.8.1	<i>Zona di nucleazione</i>	69
2.8.2	<i>Zona di propagazione</i>	73
2.8.3	<i>Zona di rottura di schianto</i>	75
2.8.4	<i>Resistenza a fatica delle leghe di Mg-RE</i>	75
2.9	<i>La lega Elektron 21® (EV31A)</i>	78
2.9.1	<i>Caratterizzazione microstrutturale e meccanica</i>	78

CAPITOLO 3 85

TRATTAMENTI SUPERFICIALI DI LEGHE DI MAGNESIO

3.1	<i>Introduzione ai trattamenti superficiali</i>	85
3.2	<i>Trattamento di conversione superficiale PEO</i>	85
3.3	<i>Microstruttura dello strato di conversione PEO</i>	86
3.4	<i>Resistenza a corrosione e proprietà tribologiche di leghe trattate PEO</i>	89
3.5	<i>Influenza del trattamento PEO sulla resistenza a fatica</i>	92
3.6	<i>Trattamento di fusione superficiale Laser (LSM)</i>	93
3.7	<i>Caratterizzazione della zona fusa tramite LSM</i>	94
3.8	<i>Resistenza a corrosione delle leghe sottoposte a LSM</i>	95

CAPITOLO 4 97

MATERIALI E METODI

4.1	<i>Attività svolte</i>	97
4.2	<i>Materiali</i>	97

4.3 <i>Analisi microstrutturale</i>	98
4.3.1 <i>Simulazione delle fasi d'equilibrio tramite Thermocalc®</i>	98
4.3.2 <i>Analisi DTA</i>	98
4.3.3 <i>Preparativa Metallografica</i>	98
4.3.4 <i>Preparativa TEM</i>	99
4.3.5 <i>Attacco chimico</i>	100
4.3.6 <i>Analisi in microscopia</i>	100
4.3.7 <i>Analisi XRD</i>	101
4.4 <i>Trattamento termico</i>	101
4.5 <i>Trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma PEO</i>	101
4.6 <i>Scratch test</i>	102
4.7 <i>Caratterizzazione meccanica</i>	103
4.7.1 <i>Prove di durezza</i>	103
4.7.2 <i>Prove di trazione</i>	103
4.7.3 <i>Prove di fatica</i>	103
4.8 <i>Trattamento di fusione superficiale</i>	105
4.9 <i>Prove tribologiche</i>	105
4.10 <i>Prove di corrosione</i>	107
CAPITOLO 5	109
CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE E MECCANICA DELLA LEGA ELEKTIRON 21® (EV31A)	
5.1 <i>Simulazione Thermocalc®</i>	109
5.1.1 <i>Simulazione delle fasi d'equilibrio</i>	109
5.1.2 <i>Simulazione delle fasi metastabili</i>	113
5.2 <i>Caratterizzazione microstrutturale della lega as cast</i>	116
5.3 <i>Caratterizzazione microstrutturale della lega trattata T6</i>	121
5.4 <i>Ottimizzazione del trattamento termico</i>	124
5.4.1 <i>Analisi DTA</i>	125
5.4.2 <i>Ottimizzazione dei tempi di solubilizzazione</i>	126
5.4.3 <i>Ottimizzazione di temperature e tempi d'invecchiamento</i>	127
5.4.3.1 <i>Invecchiamento a 190 °C</i>	128
5.4.3.2 <i>Invecchiamento a 200 °C</i>	128
5.4.3.3 <i>Invecchiamento a 210 °C</i>	129
5.4.4.4 <i>Nuovo ciclo di trattamento termico</i>	130
5.4.4.5 <i>Confronto delle curve d'invecchiamento</i>	131
5.5 <i>Analisi TEM dei precipitati d'invecchiamento</i>	132
5.5.1 <i>Lega sottoinvecchiata</i>	132
5.5.2 <i>Lega invecchiata al picco</i>	133
5.5.3 <i>Lega sovrainvecchiata</i>	135
5.6 <i>Prove di trazione e superficie di frattura</i>	136
5.6.1 <i>Prove di trazione</i>	136
5.6.2 <i>Caratterizzazione delle superfici di frattura</i>	139

5.7 Caratterizzazione a fatica e superfici di frattura	140
5.7.1 Caratterizzazione dei campioni trattati PEO	141
5.7.2 Valutazione dell'adesione e coesione tramite scratch test	143
5.7.3 Resistenza a fatica della lega Elektron 21 [®] (EV31A)	145
5.7.4 Analisi delle superfici di frattura di fatica	146
5.8 Conclusioni	150
CAPITOLO 6	153
INFLUNZA DEL TRATTAMENTO PEO SULLE PROPRIETÀ TRIBOLOGICHE DELLE LEGHE AZ80 AZ91 ED ELEKTRON 21[®] (EV31A) CON E SENZA AGGIUNTA DI NANOPARTICELLE DI GRAFITE	
6.1 Caratterizzazione dello strato PEO sulle leghe AZ80 e AZ91	153
6.2 Proprietà tribologiche delle leghe AZ80 e AZ91 trattate PEO	156
6.3 Analisi delle piste e detriti d'usura delle leghe AZ80 e AZ91	161
6.4 Caratterizzazione dello strato PEO sulla lega Elektron 21 [®] (EV31A)	164
6.5 Proprietà tribologiche della lega Elektron 21 [®] (EV31A) trattata PEO	167
6.6 Analisi delle piste e dei detriti d'usura della lega Elektron 21 [®] (EV31A)	170
6.7 Conclusioni	172
CAPITOLO 7	175
TRATTAMENTO DI MODIFICA SUPERFICIALE SULLA LEGA ELEKTRON 21[®] (EV31A)	
7.1 Trattamento di fusione superficiale laser della lega Elektron 21 [®]	175
7.2 Analisi microstrutturale della lega Elektron 21 [®] sottoposta a fusione superficiale laser	176
7.3 Caratterizzazione meccanica e analisi delle superfici di frattura	180
7.4 Prove di corrosione	182
7.5 Conclusioni	184
Conclusioni	185
Pubblicazioni	189
Bibliografia	191

INTRODUZIONE

La crescente necessità di riduzione dei consumi e delle emissioni inquinanti, imposta dalle sempre più stringenti normative nel settore dei trasporti, ha portato a un rinnovato interesse verso lo sviluppo di leghe leggere alto resistenziali [1–3].

L'alleggerimento strutturale costituisce, ad oggi, la risposta più efficace per soddisfare le richieste imposte dalle regolamentazioni del settore automotive, in termini di riduzione dei consumi. La massa di un autoveicolo incide infatti per circa il 60 % sul consumo totale ed una riduzione del 10% in peso provocherebbe una conseguente riduzione dei consumi di circa il 5 % [3].

Il magnesio è il più leggero tra i metalli per impieghi strutturale, con una densità che risulta 1/4 rispetto alle leghe ferrose e circa i 2/3 rispetto alle leghe di alluminio. Inoltre le leghe di magnesio godono di ottime proprietà, quali elevata resistenza specifica, buona colabilità, ottima capacità di smorzamento delle vibrazioni e di isolamento da campi elettromagnetici [4–9].

D'altra parte la sua scarsa resistenza a corrosione, le scarse proprietà tribologiche ed il decadimento delle prestazioni alle alte temperature hanno fatto sì che l'impiego del magnesio e le sue leghe fosse limitato ad un mercato di nicchia, relativo al settore motorsport o ad impieghi in ambito strutturale secondario [10–14].

Studi recenti hanno evidenziato come l'aggiunta di terre rare possa incrementare le proprietà meccaniche e allo stesso tempo migliorare la resistenza a corrosione. L'aggiunta di tali elementi permette, tramite opportuno trattamento termico T6, di indurre una fine dispersione di precipitati nanometrici nella matrice che aumentano le proprietà meccaniche anche ad alta temperatura [15–18]. Inoltre le terre rare svolgono un'importante azione "purificante" su elementi indesiderati, quali ferro e nichel, formando allo stesso tempo seconde fasi che fungono da barriera, rallentando il processo di corrosione [11,19–22].

Nel caso di applicazioni in ambienti particolarmente aggressivi è tuttavia necessario migliorare ulteriormente le caratteristiche tribologiche e di resistenza a corrosione, tramite trattamenti di modificazione superficiale [23,24]. Tra i vari trattamenti di conversione superficiale, il trattamento di Ossidazione Elettrolitica al Plasma (PEO) permette di realizzare strati di alta durezza, relativamente sottili, con ottime proprietà tribologiche e di resistenza a corrosione [14,25,26]. Una possibile strada alternativa, al fine di migliorare le caratteristiche di resistenza a corrosione, è

rappresentata, inoltre, dai trattamenti di fusione superficiale laser, dove la fusione e la rapida risolidificazione del metallo permette di ottenere una migliore dispersioni delle secondi fasi all'interno della matrice di magnesio [27,28].

In tale contesto si collocano le attività di ricerca svolte nel corso del dottorato di ricerca, focalizzate sullo studio dell'evoluzione microstrutturale, delle proprietà meccaniche e tribologiche di una particolare lega da fonderia, EV31A, con alte percentuali di terre rare (Nd e Gd). La lega, prodotta dalla Magnesium Elektron[®], è una lega trattabile termicamente, con un contenuto di Neodimio e Gadolinio superiore al 4% in peso. Tale lega, sviluppata per applicazioni ad alta temperatura in ambienti aggressivi, mostra un'ottima colabilità grazie all'ottimizzazione degli elementi in lega. Il trattamento termico di tempra di soluzione T6 permette di raggiungere proprietà meccaniche specifiche eccellenti, superiori alla più comune lega d'alluminio A356 prodotta mediante stesso processo e nelle medesime condizioni di trattamento termico. Al fine di incrementare le prestazioni della lega è stato ottimizzato il trattamento termico e studiata l'evoluzione microstrutturale, in particolare la sequenza di precipitazione in fase di trattamento termico, tramite analisi in microscopia ottica (OM), elettronica in scansione (SEM) ed elettronica in trasmissione (TEM). Le proprietà meccaniche sono state determinate attraverso prove di trazione sul materiale nelle diverse condizioni di trattamento termico e prove di fatica a flessione rotante in diverse condizioni di finitura superficiale e a seguito del trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO). I meccanismi di frattura sono stati analizzati attraverso microscopia SEM.

La ricerca è stata poi focalizzata sullo studio del trattamento di fusione superficiale laser (LSM), analizzandone gli effetti sia sull'evoluzione microstrutturale sia sulle proprietà meccaniche e sulla resistenza a corrosione.

Al fine di incrementare le proprietà tribologiche delle leghe di magnesio è stata valutata l'efficacia del trattamento PEO sia sulla lega EV31A, sia sulle più comuni leghe AZ80 e AZ91D, effettuando test tribologici in modalità pattino su cilindro (Block on Ring). In particolare si è valutata le proprietà antiusura di tale trattamento e l'effetto di nanoparticelle di grafite aggiunte al bagno elettrolitico sul coefficiente d'attrito.

Le attività svolte nel corso del dottorato di ricerca sono state svolte presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale DIN della Scuola di Ingegneria e Architettura dell'Università di Bologna sotto la supervisione della Prof. ssa Lorella Ceschini e in

collaborazione con: Ducati Motor Holding; Metal Processing Institute WPI Worcester (Prof. Diran Apelian); Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova (Prof. Manuele Dabalà).

CAPITOLO 1

IL MAGNESIO E LE SUE LEGHE

1.1 Caratteristiche chimico-fisiche

Il magnesio è l'ottavo elemento più abbondante sulla terra ed è il più leggero tra i materiali metallici per impieghi strutturali, con una densità di $1,738 \text{ kg/dm}^3$, con una struttura cristallina esagonale compatta, caratterizzata dai seguenti parametri reticolari: $a = 0.32092 \text{ nm}$ e $c = 0.52105 \text{ nm}$ [29] ed un fattore d'impacchettamento pari a $1.623 (c/a)$. A temperatura ambiente, gli scorrimenti avvengono lungo i tre piani basali (0001), nella direzione dei piani a maggior densità $[11\bar{2}0]$, mentre ad alte temperature possono avvenire anche lungo i piani piramidali (10 $\bar{1}1$), orientati secondo $[11\bar{2}0]$.

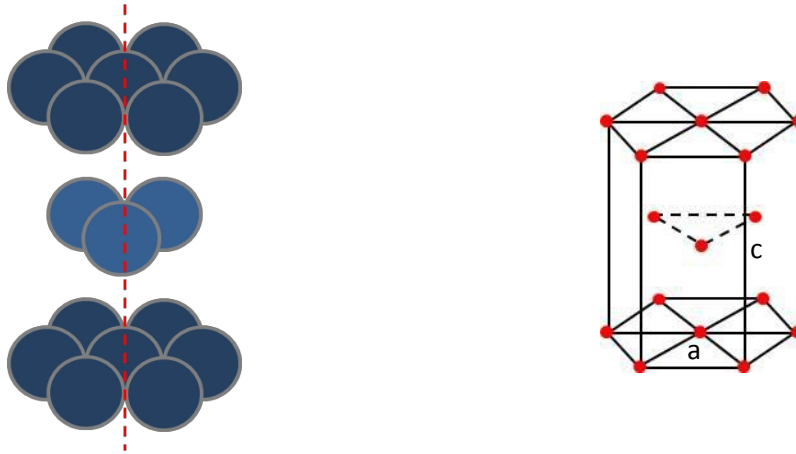


Fig. 1: Reticolo esagonale compatto con parametri reticolari.

Ciò rende particolarmente difficile le lavorazioni per deformazione plastica a freddo, dove gli unici piani di scorrimenti attivabili sono i piani basali. Un altro aspetto da tenere in considerazione nel momento in cui si sottopone il cristallo di magnesio ad un processo di deformazione è il meccanismo della geminazione. Nel momento in cui il cristallo viene sottoposto ad uno sforzo normale, lungo la direzione c , la metà superiore del cristallo ruota di 90° come mostrato in fig. 2.

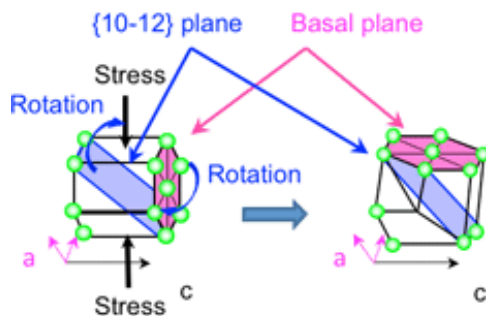


Fig. 2: Meccanismo di geminazione in un cristallo esagonale compatto [30].

Le leghe di magnesio presentano un basso punto di fusione, variabile a seconda degli elementi contenuti in lega, ma comunque inferiore ai 650 °C, insieme ad una elevatissima tendenza all'ossidazione del bagno fusorio, ragion per cui l'intero processo necessita di gas ausiliari [31,32]. Inoltre, presenta una buona capacità di smaltimento del calore, con una conducibilità termica di 156 W/(mK) [29], con un coefficiente di espansione termica $\alpha_t=(25+0.0188*T^{\circ}C)$ $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$. La sua variazione volumetrica, passando dallo stato liquido allo stato solido, è di circa il 5% (passando da 650°C a 20 °C). Il magnesio è particolarmente apprezzato per la sua ottima capacità di smorzamento delle vibrazioni [33,34], e presenta un modulo elastico di 45 GPa [29]. Infine il magnesio presenta un'ottima capacità di isolamento dai campi elettromagnetici, caratteristica molto apprezzata nel campo dell'elettronica di precisione dove l'interferenza elettromagnetica è particolarmente sentita [3,8]. Purtroppo, il magnesio presenta un potenziale di riduzione standard (riferito all'elettrodo di riferimento standard a idrogeno) pari -2.38 V [35,36], che lo rende particolarmente suscettibile al fenomeno della corrosione. Per completezza, in tabella 1, sono raccolte le principali caratteristiche chimiche e fisiche del magnesio.

PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE

Peso specifico [kg/dm ³]	1.738
Raggio atomico [nm]	0.160
Parametri reticolari [nm]	a = 0.32092 ; b =0.52105 nm
Temperatura di fusione [°C]	650
Modulo Elastico [GPa]	45
Conducibilità termica [W/mK]	156
Coefficiente di espansione termica	$\alpha_t=(25+0.0188*T^{\circ}C)$

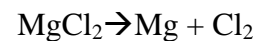
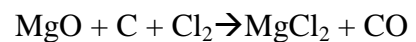
Variazione volumetrica 650→20 °C	5%
Elettronegatività [V]	-2.38
Calore Specifico [J/mol]	$26.19 - 1.01 \cdot 10^{-3}T - 1.60 \cdot 10^{-5}/T^2$
Permabilità magnetica	1.0000012 [H/m]

Tab. 1: Proprietà chimico- fisiche del magnesio

1.2 Processo estrattivo

L'elevata reattività chimica del magnesio impedisce di trovarlo in natura allo stato metallico. Le acque marine contengono circa lo 0.13% di magnesio ed esistono procedimenti che ne consentono l'estrazione tramite precipitazione di sali, che lasciano una brina bianca ricca di magnesio. Altre fonti comuni sono sicuramente la dolomite ((CaMg)CO₃) e la magnesite (MgCO₃). I processi produttivi per l'estrazione del Magnesio metallico possono essere suddivisi in due gruppi principali: processo termico con carbone o con silice; processo elettrolitico.

I processi termici sfruttano la reazione di riduzione metallotermica che avviene ad elevate temperature (1200 °C), nel corso della quale il magnesio viene estratto dall'ossido sotto forma di vapore utilizzando silice e/o alluminio come agenti riducenti.



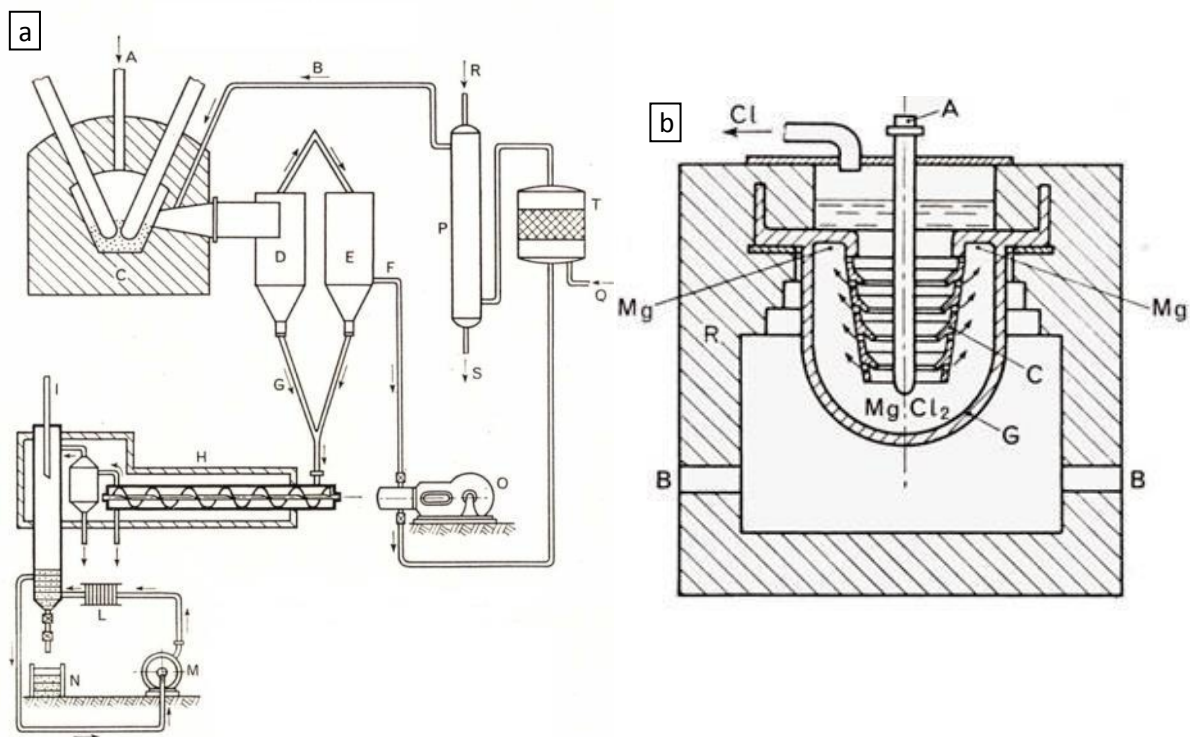


Fig. 3: Principali processi produttivi del magnesio, a) processo termico, b) elettrochimico [37].

Il processo termico, schematizzato in fig. 3a [37], prevede l'inserimento all'interno di un forno elettrico (C), di mattonelle di ossido di magnesio e carbone ad una temperatura prossima ai 2500 °C, ottenendo così vapori di magnesio e ossido di carbonio. I primi vengono poi condensati tramite una corrente fredda di idrogeno (B) e separati in un ciclone (D), ottenendo quindi una polvere di magnesio (G). CO e H₂ vengono convogliati in un reattore catalitico (T) dove reagiscono con vapor d'acqua, formando anidride carbonica, mentre l'idrogeno viene immesso nuovamente nel circuito. Il magnesio in uscita dal separatore ciclonico (G) ha una purezza del 90% e viene compresso in mattonelle e distillato per ottenere livelli di purezza del 99,95 %. Il processo termico con silice e/o alluminio risulta essere concettualmente analogo a quello con carbone, con la sola differenza che si utilizza ferro-silice per la riduzione dell'ossido di magnesio. Nel caso si utilizzi ferro-silice come elemento riducente la reazione è la seguente $2(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{Si} \rightarrow 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. I vapori di magnesio vengono poi condensati a 450 °C compattati in mattonelle di magnesio puro e successivamente fusi. Utilizzando invece ossido di alluminio come elemento riducente la reazione che avviene alle alte temperature è $2(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$. Nuovamente i vapori di magnesio vengono condensati e fusi sotto forma di lingotti.

Il processo elettrolitico, rappresentato in fig. 3b, prevede l'elettrolisi del cloruro di magnesio fuso ($MgCl_2$), in vasche di ghisa o di acciaio. L'anodo A è costituito da grafite, mentre il catodo C in ferro. Il cloro, che si sviluppa all'anodo, viene convogliato all'esterno mediante opportuno dispositivo. La natura intrinseca delle vasche in ghisa o acciaio e del catodo, rende difficile ottenere livelli di purezza superiori al 99,8%. Il processo risulta essere termicamente meno dispendioso rispetto al processo termico con carbone o silice, in quanto le temperature raggiunte nel bagno fuso sono dell'ordine dei 700÷750 °C [37].

1.3 Designazione

La designazione più comune delle leghe di magnesio è data dalla *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e non prevede una distinzione fra leghe da fonderia e da deformazione. La normativa di riferimento è la ASTM B 275-05 [38], che prevede una sigla alfa-numerica secondo lo schema seguente:

2 lettere + 2 cifre + eventuale lettera

Le due lettere rappresentano gli elementi principali in lega e di seguito vengono riportati i più comuni:

A – Al, **B** – Bi, **C** – Cu, **D** – Cd, **E** - Terre rare, **H** – Th, **K** – Zr, **L** – Li, **M** – Mn, **N** – Ni, **P** – Pb, **Q** – Ag, **R** – Cr, **S** – Si, **T** – Sn, **Y** – Sb, **Z** – Zn, **W** – Y, **V** – Gd

Le due cifre seguenti corrispondono alle percentuale in peso, dei due maggiori elementi presenti in lega, approssimata all'intero.

La lettera finale aggiuntiva A,B,C,D,E, distingue leghe con composizione nominale simile, appartenenti quindi alla stessa famiglia, ma con differenze minime nella composizione e impieghi diversi.

Ad esempio la lega AZ91 E è una lega composta dal 9% di Al, 1% di Zn e la lettera finale, E in questo caso, indica la presenza di terre rare.

1.4 Elementi di lega

Il magnesio viene raramente usato nelle applicazioni ingegneristiche senza l'aggiunta di elementi di lega a causa delle scarse proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione. La scelta di quali elementi aggiungere in lega dipende principalmente dalle differenze nei raggi atomici, poichè da essa dipende il posizionamento degli stessi all'interno del reticolo cristallino. Un altro importante parametro da tenere in considerazione è la variazione di solubilità del soluto (elemento di lega) nel solvente (Mg) al variare della temperatura, requisito necessario al fine di indurre un rinforzo per

precipitazione, durante il trattamento termico. La quantità massima di alligante dipende dalla solubilità allo stato liquido con il magnesio, così come l'affinità dello stesso con altri elementi presenti in lega. Di seguito vengono analizzati i principali elementi di lega impiegati nell'ambito delle applicazioni industriali [29,39,40].

Alluminio: produce un affinamento del grano, aumenta la durezza grazie alla formazione del composto $Mg_{17}Al_{12}$, denominato fase β , lungo i bordi di grano. L'alluminio aumenta la resistenza a corrosione, poichè la fase β agisce come barriera formando una zona catodica. Infine migliora la colabilità e la massima solubilità dell'alluminio nel magnesio è 12.7 wt. %.

Zinco: aumenta la resistenza meccanica della lega Mg-Al a temperatura ambiente, in quanto diminuisce la solubilità dell'Al nel Mg, incrementando la formazione dell'eutettico $Mg_{17}Al_{12}$. Viene spesso aggiunto in leghe contenenti zirconio e terre rare per favorire la precipitazione durante il trattamento termico. Lo zinco ha un effetto purificante sulla lega, formando composti con Fe e Ni e aumentando così la resistenza a corrosione. La solubilità dello zinco è dello 6.2 wt. % ma nelle leghe commerciali lo si trova a valori non superiori a 1 wt. %.

Zirconio: lo zirconio viene aggiunto come elemento affinante del grano in quanto, presentando una struttura e parametri reticolari simili a quelli del magnesio, provoca un decremento dell'angolo di bagnabilità e abbassa l'energia di barriera per una nucleazione eterogenea. Inoltre, il sistema Mg-Zr forma un sistema peritettico, e fasi ricche di Zr precipitano dalla fase liquida a 654 °C, ad un contenuto di Zr pari allo 0.54% wt., generando così numerosi centri di nucleazione preferenziale. Ha un'elevata affinità con alluminio e manganese che, se presenti in lega, ne vanificano l'effetto affinante. La sua massima solubilità nel magnesio è dello 3.8 wt.%.

Manganese: il manganese genera un affinamento del grano, migliorando così tutte le caratteristiche meccaniche ad esso connesse. L'aggiunta di tale elemento è soprattutto legata all'effetto purificante, in quanto è in grado di legarsi al ferro, formando un composto intermetallico Al-Mn-Fe e migliorando quindi la resistenza a corrosione.

Silicio: il silicio si lega con il magnesio, formando il composto Mg_2Si , che ha un alto punto di fusione ($1085^{\circ}C$) e un elevato calore specifico di fusione. Ne segue che il silicio migliora la fluidità della lega, riducendo la velocità di solidificazione, grazie al calore latente rilasciato dalle fasi Mg-Si [41]. La fase Mg_2Si incrementa le proprietà meccaniche in generale poichè, similmente all'alluminio, ha un effetto affinante del grano ed essendo stabile anche alle alte temperature migliora anche il comportamento a creep della lega. La solubilità del Si nel Mg è limitata all' 1.5 wt. %.

Terre rare: le terre rare vengono generalmente aggiunte per incrementare le proprietà meccaniche delle leghe di Mg, sia a temperatura ambiente, che ad alta temperatura. L'aggiunta di questi elementi, quali ad esempio ittrio, neodimio, gadolinio etc. porta alla formazione, a seguito di trattamento termico, di composti intermetallici stabili fino ad elevate temperature. Inoltre migliorano la resistenza a corrosione, grazie ad un'azione purificante nei confronti di elementi indesiderati e alla formazione di seconde fasi che fungono da barriera, grazie alla formazione di un ossido passivante. Le terre rare maggiormente impiegate nell'ambito industriale verranno analizzate in maniera approfondita nel capitolo 2.

Ferro: il ferro è un elemento indesiderato, poichè incrementa notevolmente gli effetti della corrosione galvanica. Il contenuto massimo di ferro nelle leghe di magnesio commerciali è limitato allo 0.03 wt. %.

Nichel: il nichel ha una solubilità prossima allo zero, ragione per cui la presenza di Ni porta alla formazione di composti intermetallici. Inoltre, come il ferro, incrementa la corrosione galvanica e il suo contenuto nelle leghe commerciali è tenuto a valori compresi tra lo 0.01 e 0.03 wt. %.

1.5 Processi produttivi

I processi fusori dominano la produzione di componenti in magnesio, rappresentando circa il 98 % di tutte le applicazioni [29,42]. Il magnesio presenta una bassa temperatura di infiammabilità e un'elevata tendenza all'ossidazione, crescente con la temperatura. Lo strato superficiale di ossido tende ad essere poroso, permettendo

all'ossigeno di penetrare all'interno, ragion per cui i processi fusori necessitano di sistemi di protezione del bagno fuso [31,42,43]. La protezione viene garantita tramite miscele di gas inerti, come aria-SF₆, aria-CO₂+SF₆, CO₂+SF₆, che si legano con l'ossigeno, inibendo la reazione di ossidazione del magnesio. Tuttavia l'esafluoruro di zolfo, SF₆, è circa 24000 volte più dannoso rispetto al biossido di carbonio CO₂ in termini di riscaldamento globale e inoltre permane nell'atmosfera per circa 3200 anni [42]. Per questo motivo, negli ultimi anni, sono state sviluppate nuove miscele di gas e nuovi processi tecnologici, che possano sostituire l'utilizzo del SF₆ come gas protettivo. Ne costituisce un esempio il tetrafluoroetano C₂H₂F₄ [44] e il sistema di protezione del bagno fuso AM-coverTM [44], una miscela composta da un gas attivo come HFC-134a ed un gas di trasporto come azoto o biossido di carbonio. Il magnesio fuso non attacca stampi realizzati in materiale ferroso, al contrario di quanto accade per le leghe di alluminio. Diversamente reagisce con la sabbia, in particolare con il silicio ($\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$ e $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$) ragion per cui gli stampi realizzati in sabbia necessitano di particolari attenzioni, utilizzando inibitori che evitino l'interazione con il metallo fuso [42]. Di seguito verranno analizzati i processi fusori maggiormente utilizzati nella produzione di componenti di magnesio.

1.5.1 Pressocolata (*High Pressure Die Casting, HPDC*)

La pressocolata (Colata in Stampo ad Alta Pressione) è il processo fusorio attualmente più diffuso, in quanto permette di realizzare componenti di forma complessa a costi contenuti. Esistono due tipologie di HPDC: *hot chamber die casting* e *cold chamber die casting* [1,45]. Nel primo processo (Fig. 4) il metallo allo stato fuso viene mantenuto in temperatura all'interno di un crogiolo chiuso e protetto tramite gas inerte. Un cilindro idraulico applica una pressione dell'ordine di 30 ei 70 MPa sul metallo [29], il quale passa nella cavità dello stampo tramite un ugello. In questo processo il canale attraverso cui fluisce la lega risulta, a sua volta, immerso nel metallo fuso, ed il passaggio dal crogiolo allo stampo è permesso grazie ad una valvola che regola e controlla la quantità di metallo necessaria a realizzare il componente [42,46]. L'ugello è riscaldato a temperature comprese tra 400° C e 500° C, per evitare che il metallo si raffreddi durante l'iniezione. Il forno, i canali di colata e gli stampi possono essere realizzati in acciaio, anche se è opportuno evitare acciai legati al nichel e al cobalto, in quanto questi elementi, una volta disciolti nel magnesio anche se a livelli di ppm, favoriscono la corrosione localizzata [29,42].

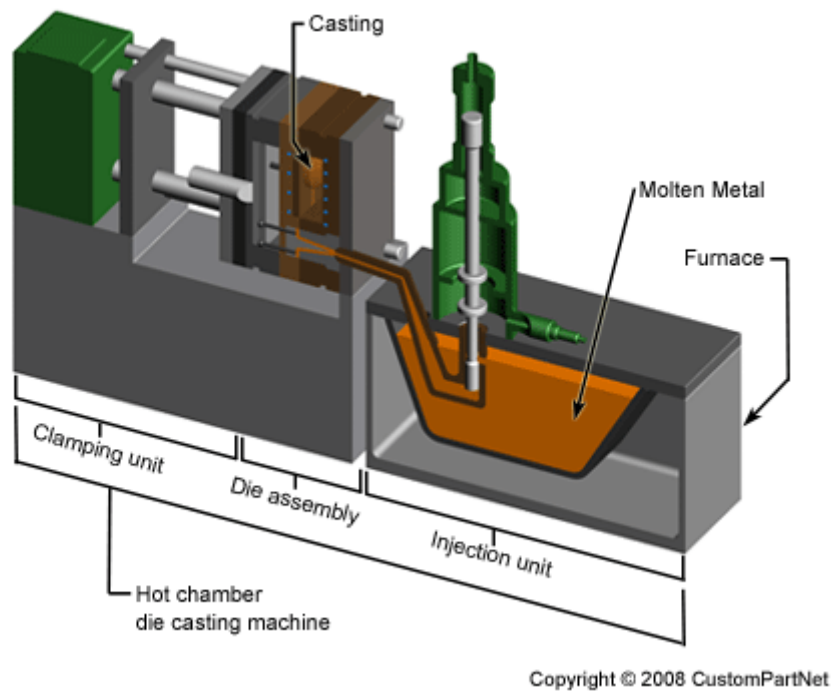


Fig. 4: Schema hot chamber die casting [47].



Fig. 5: Portellone posteriore Aston Martin prodotto tramite HPDC [48].

In figura 5 è riportato un esempio di componente realizzato tramite HPDC, nello specifico il portellone posteriore di un autoveicolo.

Nel secondo processo, denominato a camera fredda, il metallo fuso viene versato nella camera d'iniezione in modo automatico o manualmente, per poi essere iniettato a velocità dell'ordine di $5 \div 10$ m/s da uno stantuffo nello stampo. La lega fusa solidifica ad una pressione compresa tra i 35 e 140 MPa fino alla forma finale. Grazie alle alte velocità con cui il metallo raggiunge lo stampo, si riescono ad ottenere componenti con spessori fino ad 1 mm [42,45].

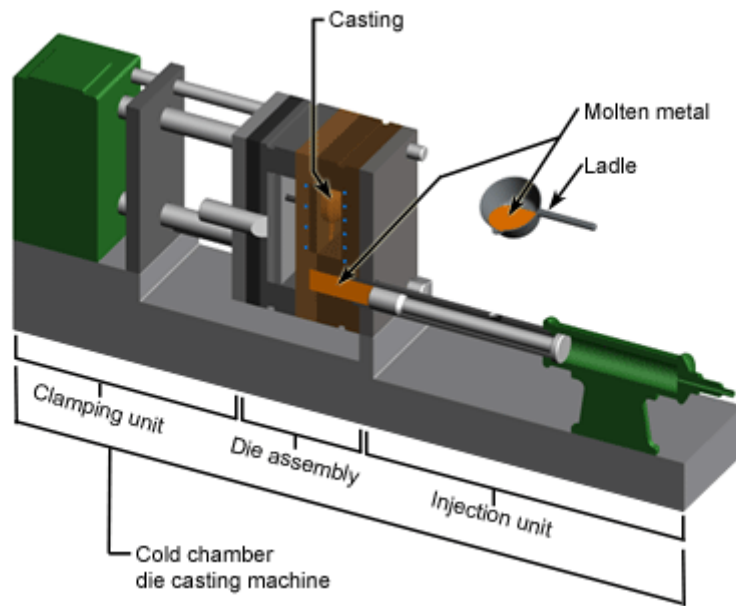


Fig. 6: Schema cold chamber die casting [47].

Le velocità di solidificazione molto elevate e i costi contenuti rendono questo processo adatto alla produzione in serie di componenti, specialmente nel settore automotive.

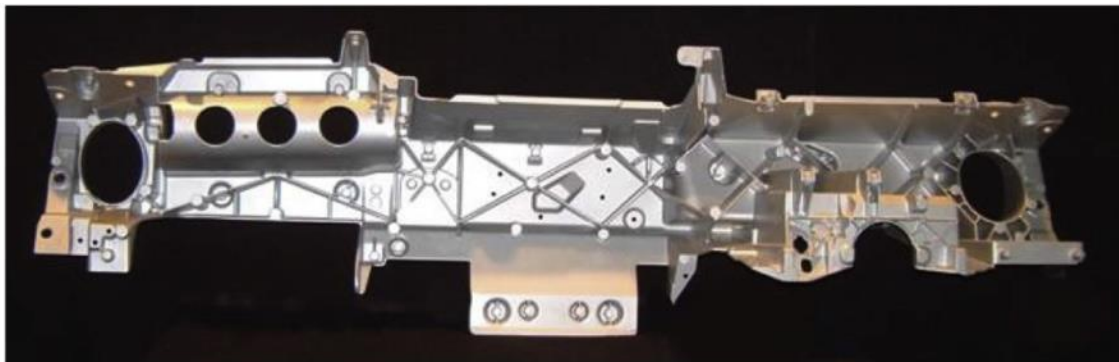


Fig. 7: Pannello strumentazione Buick LaCrosse 6.9 kg prodotto tramite HPDC a camera fredda [42].

Sebbene la pressofusione, sia a camera calda che fredda, sia il processo più utilizzato, genera un'elevata quantità di difetti tipo porosità, in quanto il gas rimane intrappolato nel metallo a causa sia della velocità di iniezione, sia della pressione a cui solidifica il metallo. Il livello di porosità diminuisce con lo spessore della sezione del componente e le proprietà meccaniche sono garantite dalla presenza di un grano molto fine. Quando sono richiesti spessori maggiori, specialmente in applicazioni strutturali, l'effetto delle porosità risulta determinante ai fini della resistenza meccanica. Oltre a costituire una zona privilegiata per l'innescò di cricche, alti livelli di porosità non consentono successivi trattamenti termici, poiché il gas intrappolato nelle porosità si dilata. Sono

quindi preferiti altri processi fusori, sebbene abbiano una produttività limitata e costi maggiori.

1.5.2 Pressocolata in vuoto (*Vacuum Die Casting*)

Per risolvere i difetti generati dalle porosità nei processi pressofusori, è stato messo a punto il processo di colata sotto vuoto (*vacuum die casting*), dove viene ridotta la pressione nella camera d'iniezione e nella cavità dello stampo, in modo da evitare che aria o altri gas rimangano intrappolati nel getto. Di conseguenza il livello di porosità risulta molto basso, ma i costi e i tempi di produzione aumentano sensibilmente. Questo processo è quindi utilizzato solo in quei componenti che richiedano particolari proprietà meccaniche.

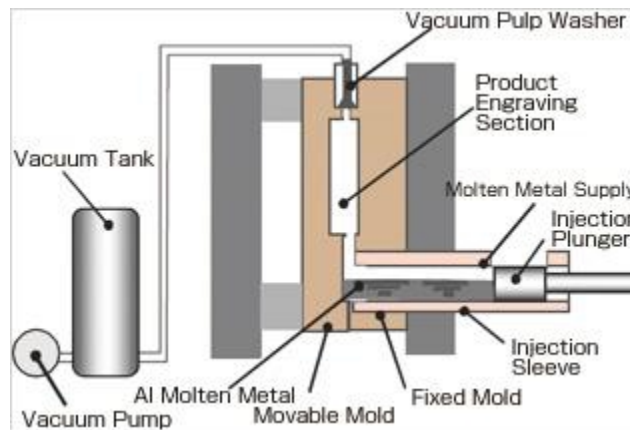


Fig. 8: *Vacuum Die Casting* [49].

Il *super vacuum die casting (SVDC)* è un processo fusorio dove si monitora costantemente le condizioni di vuoto all'interno dello stampo, tramite sistemi di controllo avanzati. Tale processo consente di ridurre ulteriormente la porosità da gas e migliorare quindi le proprietà meccaniche del getto [42,50].

1.5.3 Colata in gravità (*Gravity Casting*)

I processi fusori a gravità vengono comunemente impiegati in diversi settori applicativi strutturali e non, soprattutto grazie all'eccellente colabilità, produttività ed economicità del processo. Si distinguono quindi: *Sand Casting* e *Permanent Mold Casting*.

Colata in sabbia (Sand Casting)

Nei processi *sand casting* lo stampo è realizzato in sabbia fissata con resina, ma poiché il magnesio tende a reagire con quest'ultima, vengono generalmente aggiunti degli

inibitori. I più comunemente utilizzati sono: miscele di solfuri, acido borico, fluoroborato di potassio, fluorosilicato di ammonio [29]. Le tipologie e le quantità di inibitori aggiunte dipendono fortemente dalle dimensioni del componente e dalla lega impiegata. Leghe con una più alta temperatura di colata avranno sicuramente un periodo di interazione maggiore, così come componenti massivi con spessori notevoli.

A causa dell'elevato rischio di ossidazione e del basso peso specifico del magnesio, il sistema deve essere progettato con cura, al fine di minimizzare le turbolenze in fase di colata e assicurare una solidificazione ottimale del getto.

Colata in conchiglia (Permanent Mold Casting)

Il processo di colata in stampo permanente è concettualmente identico al processo di colata in sabbia, con la differenza che lo stampo è di materiale metallico. La finitura superficiale del getto risulta migliore, se comparato con la fusione in sabbia ed inoltre, a parità delle altre condizioni di processo, si ottiene un grano più fine grazie alla più alta velocità di raffreddamento. Gli stampi più comunemente utilizzati sono in acciaio, poichè il magnesio è un elemento basso-fondente e non reagisce con il ferro. Inoltre, in entrambe le tipologie di colata per gravità è possibile utilizzare gas protettivo preventivamente immesso nello stampo, in modo da limitare il contatto tra metallo fuso ed ossigeno e migliorare quindi la qualità del componente [42,45,47].

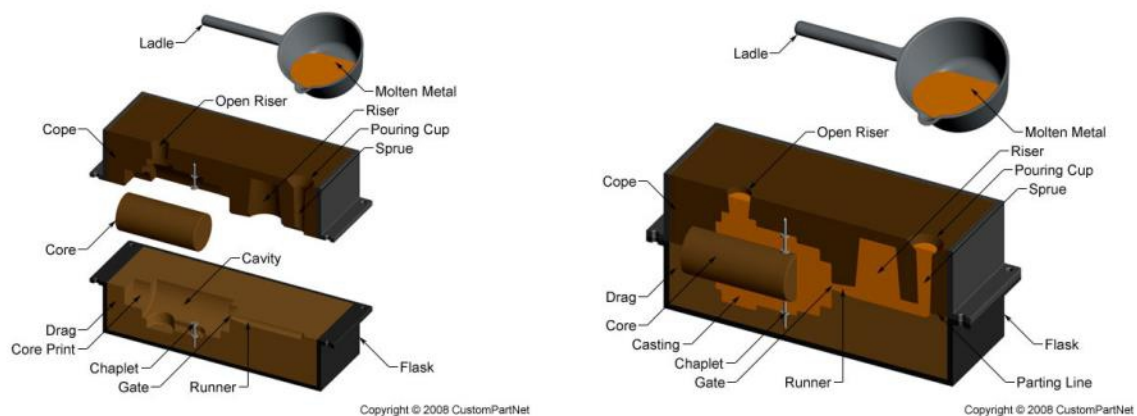


Fig. 9: Sand Casting Process [47].

1.5.4 Colata in bassa pressione (Low Pressure Casting, LPC)

Il processo di colata a bassa pressione prevede un crogiolo di fusione pressurizzato, generalmente situato in posizione sottostante allo stampo, che può essere sia in sabbia (LPSC) sia in metallo (LPDC). Nel crogiolo viene immesso un gas secco e quindi la pressione della camera aumenta lentamente, fino a quando la pressione

esercitata dal gas sulla superficie del metallo fuso non è sufficiente a far defluire il metallo liquido lungo il condotto di alimentazione. Controllando attentamente i parametri di iniezione e i condotti di alimentazione, è possibile ottenere un getto con livelli di porosità molto bassa e di conseguenza trattabile termicamente.

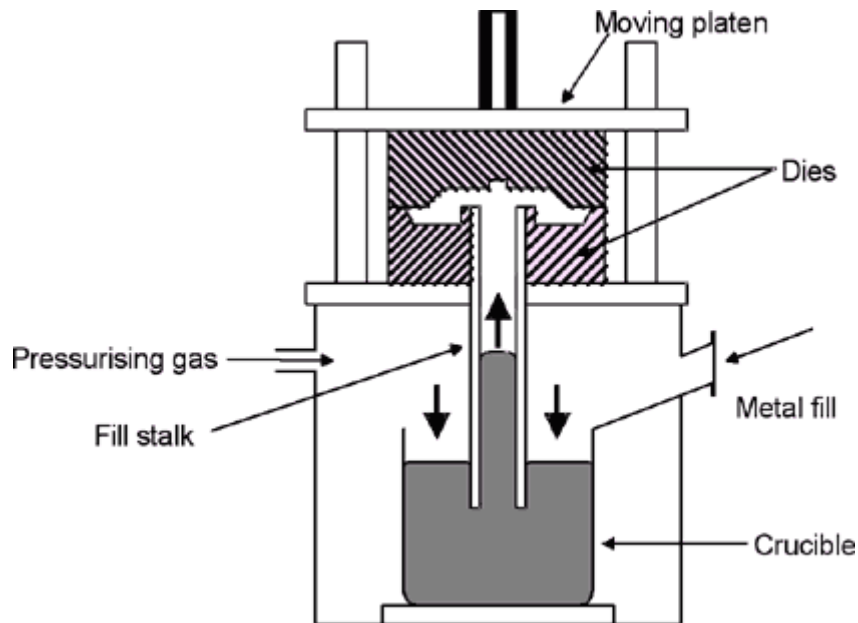


Fig. 10: LPDC [42].

L'investimento richiesto è sicuramente minore rispetto all'high pressure die casting, ma i getti finali hanno caratteristiche molto diverse: in questo processo, date le basse pressioni utilizzate dell'ordine del kPa, non si realizzano sezioni inferiori ai 3 mm e i tempi unitari di ciclo risultano maggiori. Inoltre la dimensione del grano risulta di un ordine di grandezza maggiore rispetto alla colata in stampo ad alta pressione, dove le velocità di raffreddamento risultano maggiori [29,42,45].

1.5.5 Squeeze casting

In questo processo il metallo fuso solidifica in stampi sotto l'effetto di elevate pressioni. Quest'ultime sono di diversi ordini di grandezza superiori rispetto ai convenzionali processi di colata, mantengono i gas intrappolati in soluzione. La conseguenza diretta è che le porosità, nello squeeze casting, sono quasi del tutto eliminate, inoltre, eliminando l'aria che normalmente rimane all'interfaccia tra liquido e metallo, si incrementano gli scambi termici tra bagno fuso e superfici dello stampo. Tramite questa tecnologia si ottengono quindi componenti finiti in un solo processo e gli stampi possono essere riutilizzati per successive fusioni. In generale esistono due

diversi tipi di squeeze casting, conosciuti come diretto e indiretto. In entrambi i processi esistono diversi parametri in grado di determinare la qualità dei componenti tra cui i più importanti sono: il volume di metallo fuso, intensità e durata della pressione applicata, temperatura dello stampo. Il *direct squeeze casting* è caratterizzato da una pressione diretta sul metallo fuso, senza nessun sistema di colata. Essendo la pressione direttamente applicata su tutta la superficie della lega fusa per tutto il processo di solidificazione, si ottengono componenti con bassissimo contenuto di porosità e una struttura a grano molto fine data l'elevata velocità di raffreddamento. *Direct squeeze casting* è composto da diversi step:

- un opportuno stampo viene posizionato sulla base di una pressa idraulica e vienene pre-riscaldato alla temperatura di lavoro. Allo stesso tempo viene solitamente spruzzato un lubrificante a base di grafite.
- viene versata una precisa quantità di metallo fuso nella cavità dello stampo inferiore, abbassando poi gradualmente lo stampo superiore fino a che non entra in contatto con il metallo fuso.
- la pressione viene quindi esercitata non appena il metallo inizia a solidificare e viene mantenuta fino alla fine della solidificazione.
- infine lo stampo superiore viene aperto e il componente estratto.

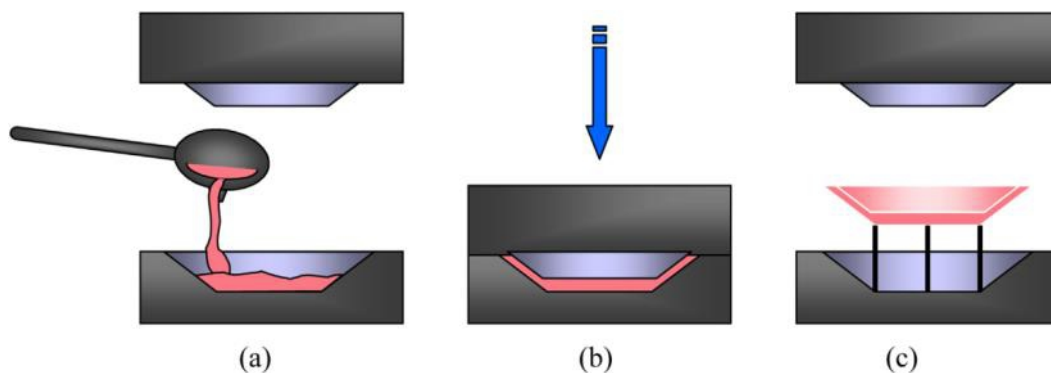


Fig. 11: *Direct squeeze casting* [42].

L'indirect squeeze casting è invece caratterizzato da un sistema di colata tramite il quale si trasferisce la pressione al metallo fuso, che entra gradualmente nello stampo a velocità molto basse. Generalmente il sistema di colata è composto da un canale, all'interno del quale il metallo fuso viene spinto da un martinetto. Poichè la pressione è imposta a distanza, è difficile mantenerla costante su tutto il componente per tutto il periodo di raffreddamento e solidificazione dello stesso. Di conseguenza si hanno

caratteristiche meccaniche dei getti inferiori rispetto al processo diretto. Il vantaggio è che questo processo non necessita di un sistema di dosaggio del metallo, in quanto eventuali esuberanti di materiali possono essere gestiti dal canale di colata [42,45,51].

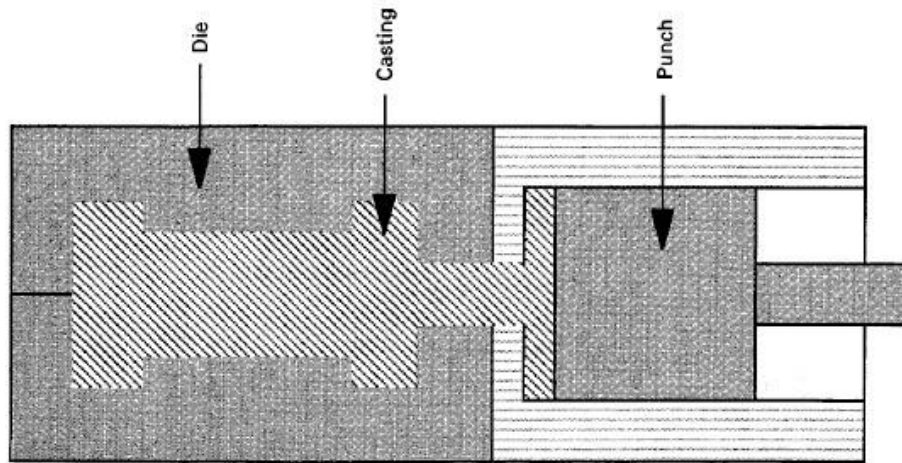


Fig. 12: Indirect squeeze casting [51]

1.6 Processi di deformazione plastica

Le leghe di magnesio, a causa del limitato numero di piani di scorrimento, hanno una scarsa duttilità e lavorabilità a freddo. La possibilità di alleggerimento strutturale, soprattutto nel settore automotive, ha portato a un rinnovato interesse per le leghe da deformazione plastica, specialmente nell'ultimo decennio.

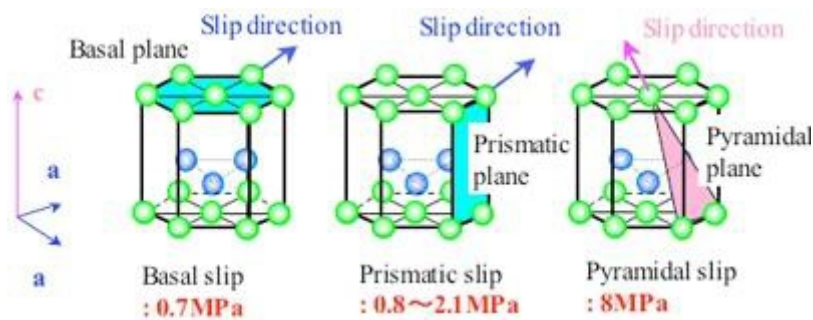


Fig. 13: Basal plane and CRSS value [30].

In figura 13 sono illustrati i piani di scorrimento principali, con i relativi valori della Critical Resolved Shear Stress, da cui emerge chiaramente come sia difficile attivare i piani piramidali a temperatura ambiente. Di conseguenza gli scorrimenti lungo la direzione c sono particolarmente difficili a basse temperature. Al contrario, aumentando la temperatura, i valori della CRSS diminuiscono e l'energia necessaria, affinché avvenga la deformazione sui piani piramidali, diminuisce notevolmente. Quando viene

applicato uno sforzo di compressione nella direzione c , la metà superiore del cristallo di magnesio può ruotare di 90° , come mostrato in figura 14. Questo meccanismo di deformazione è detto geminazione. Poiché nei processi di deformazione plastica è inevitabile imporre degli sforzi di compressione, la geminazione avviene facilmente se l'asse c del cristallo di magnesio è orientato parallelamente alla direzione di lavorazione (perpendicolarmente alla direzione di applicazione del carico). Al contrario questo meccanismo si realizza difficilmente se l'asse c è orientato in modo perpendicolare alla direzione di lavorazione (parallelo alla direzione di applicazione del carico).

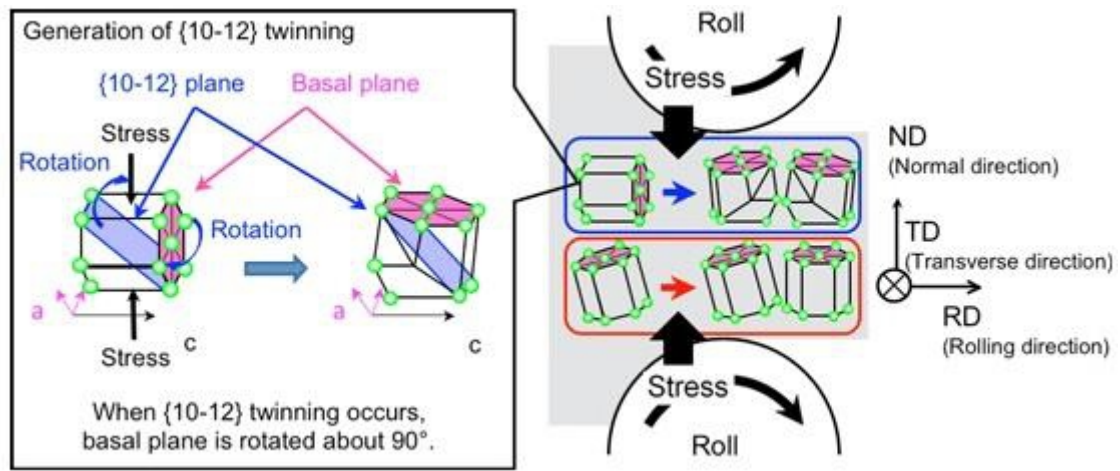


Fig. 14: Meccanismi di deformazione in un processo di deformazione plastica [30].

Per questo motivo le lastre in lega di magnesio sono difficilmente deformabili lungo la direzione dello spessore e spesso si fratturano al primo stadio di una lavorazione a freddo. Inoltre alla luce di quanto sopra detto è molto importante evitare, durante la lavorazione a caldo, ad esempio *hot rolling*, una tessitura del reticolo cristallino che abbia i piani basali orientati secondo la direzione di avanzamento della lastra, al fine di garantire una buona formabilità a freddo [30,52].

1.6.1 Forgiatura (*Forging*)

La forgiatura del magnesio viene effettuata su billette o lingotti, i quali vengono opportunamente riscaldati prima di subire la deformazione plastica. Le temperature a cui avvengono le lavorazioni variano in funzione del tipo di lega e sono di circa 50°C inferiori rispetto alla curva di solidus [29]. Generalmente vengono impiegate presse idrauliche e meccaniche, e stampi sia aperti che chiusi. Le proprietà meccaniche dipendono fortemente dal grado di incrudimento imposto durante la lavorazione ed è

inversamente proporzionale alla temperatura di forgiatura. Per valori di temperatura troppo bassi si rischia di fratturare il materiale, ma con temperature troppo elevate il grado di incrudimento risulterebbe troppo basso e con esso anche il rinforzo ottenuto. Anche le pressioni applicate sono strettamente correlate alla temperatura di lavorazione e sono generalmente contenute fra i 100 e 200MPa [29,30].



Fig. 15. Cerchioni forgiati per uso motociclistico [53].

1.6.2 Estrusione

I processi di estrusione a caldo vengono effettuati tramite presse idrauliche e si possono ottenere barre e profilati di geometrie complesse. Esistono due tipi fondamentali di estrusione: *diretta* e *indiretta*. Nel metodo diretto il pistone spinge il metallo, che attraversa una matrice e viene realizzata la geometria voluta; nel processo indiretto (o inverso) la matrice è solidale con il pistone. Gli stampi sono realizzati in acciaio legato e il processo avviene a temperature comprese tra i 300° C e i 450 ° C.

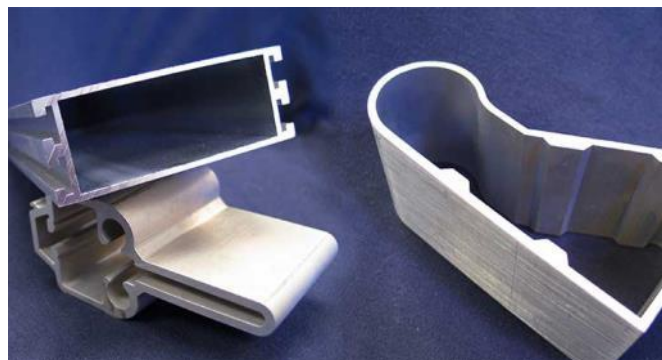
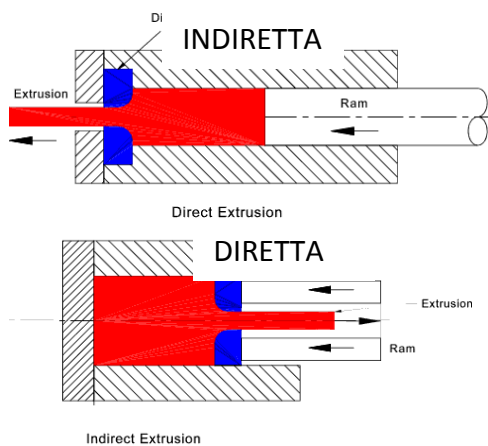


Fig. 16: Processo d'estrusione diretto e inverso di estrusione a) e profilati di magnesio di geometria complessa b).

1.6.3 Laminazione

Un altro processo di deformazione plastica utilizzato nelle leghe di magnesio è sicuramente la laminazione, dove lingotti di forma piatta costituiscono il materiale di partenza. Ogni lingotto viene preriscaldato per diverse ore, per poi essere laminato attraverso rulli che, ad ogni passata, aumentano il tasso di deformazione. Le temperature tipiche di questo processo sono comprese nell'intervallo tra i 315° C e i 375°C [29].

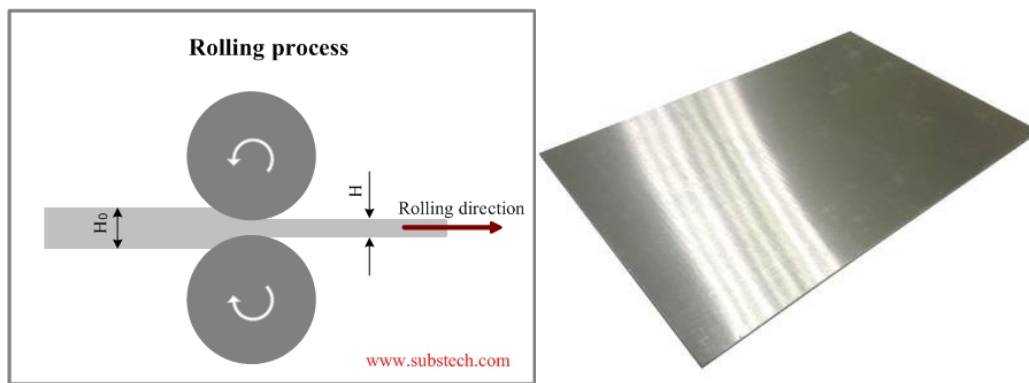


Fig. 17: Processo di laminazione a) e foglio laminato in magnesio b).

1.7 Tecniche d'affinamento del grano

L'affinamento del grano è l'unico meccanismo di rinforzo del materiale che migliora tutte le caratteristiche meccaniche del materiale, (resistenza a snervamento, tenacità durezza, resistenza a fatica etc.) ad eccezione della resistenza a fatica alle alte temperature e a creep. Oltre il 90 % delle applicazioni in magnesio è prodotta tramite processi fusori, senza subire successivi trattamenti di deformazioni plastica, perciò la microstruttura presente in esercizio è quella derivante dal processo di solidificazione. Per questi motivi il controllo della microstruttura nei getti risulta di fondamentale importanza e sono stati sviluppati numerosi processi di affinamento del grano. Di seguito verranno esaminate le tecniche di affinamento del grano riguardanti i processi fusori.

1.7.1 Elementi alliganti

L'aggiunta di elementi alliganti al Mg puro genera un affinamento del grano cristallino, limitando l'accrescimento dei grani, imponendo un sottoraffreddamento costituzionale e creando dei siti preferenziali per la nucleazione [54–56]. Inoltre la microsegregazione interdendritica del soluto, costituisce una barriera alla crescita dei grani nucleati, contribuendo anch'essa alla creazione di una microstruttura più fine [57,58]. In figura 18 a e b è mostrato l'andamento della dimensione media del grano al

variare della percentuale in peso di Al e di Si. In entrambi i casi si può notare come il valore della dimensione media dei grani tenda a calare in maniera drastica inizialmente, per poi stabilizzarsi ad un valore asintotico.

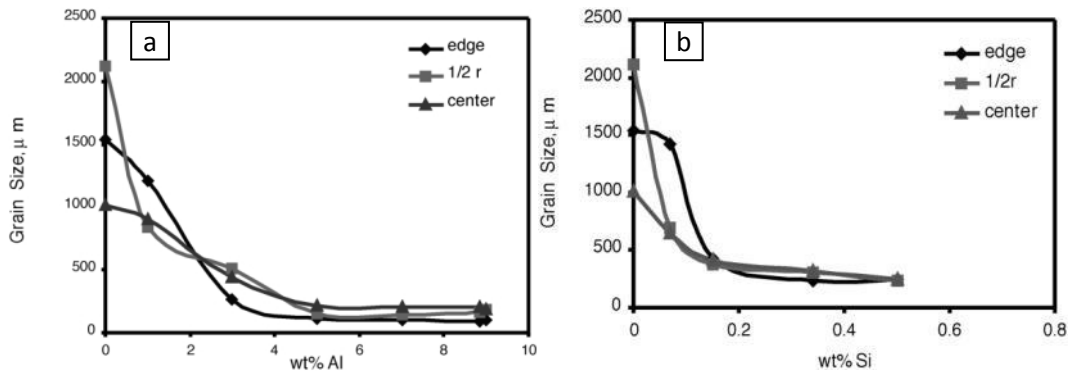


Fig. 18: Influenza sulle dimensioni del grano, in relazione alla distanza dal centro del getto, della percentuale in peso di Al (a) e di Si (b)[58].

L'elemento alligante che ha la maggior influenza sulla dimensione media del grano è lo zirconio [57–59]. Il meccanismo di affinamento del grano esercitato dallo Zr nelle leghe di magnesio è attribuibile a diversi fattori: a) magnesio e zirconio presentano stessa struttura cristallina esagonale compatta, con parametri reticolari molto simili, favorendo la nucleazione di particelle di magnesio in fase di solidificazione [55]; b) per contenuti di Zr superiori allo 0.58 wt.% il diagramma di stato Mg-Zr (fig. 20) presenta una trasformazione peritettica, pertanto le particelle non disciolte di Zr fungono da sito preferenziale per la successiva nucleazione [60].

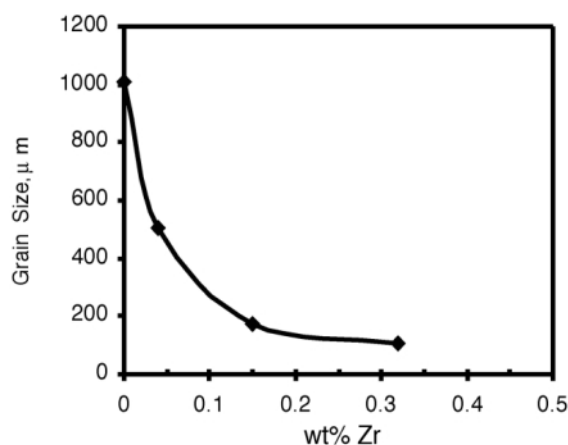


Fig. 19: Influenza sulle dimensioni del grano della percentuale in peso di Zr [58].

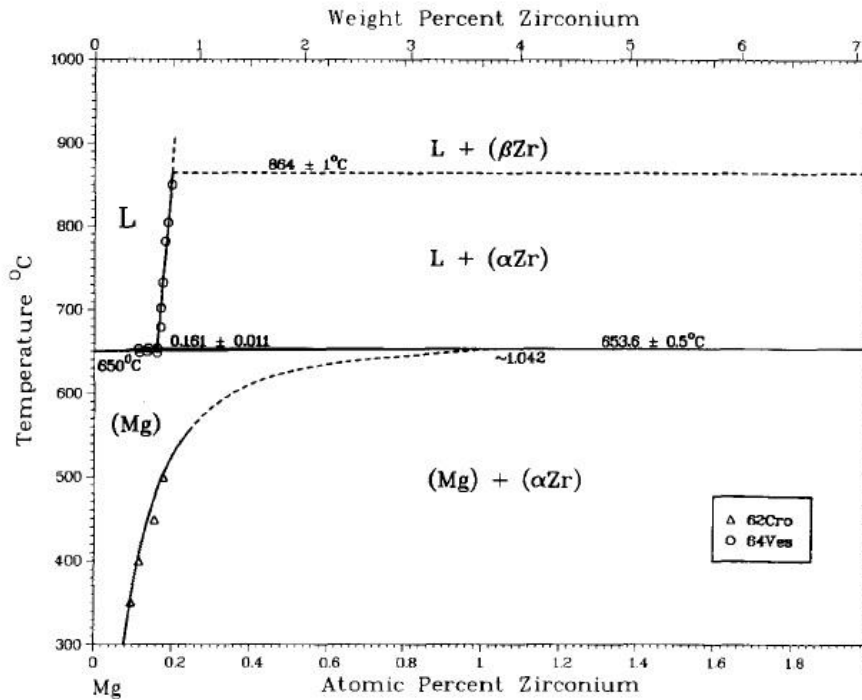


Fig. 20: Diagramma di fase Mg-Zr [60].

Tuttavia questo processo di affinamento può essere applicato solo alle leghe dove non vi sia già presenza di Al, poichè lo zirconio tende a reagire con quest'ultimo, formando composti intermetallici [29,55,59].

1.7.2 Superheating

Il processo di affinamento del grano denominato superheating prevede di riscaldare il metallo a temperature di circa $180^{\circ} \div 260^{\circ}$ sopra la curva di liquidus, contrariamente a quanto consigliato per la maggior parte delle leghe dove un tale surriscaldamento, provocherebbe un ingrossamento del grano [61]. Questo processo, applicabile alle sole leghe che contengono alluminio, prevede quindi di portare il metallo fuso alle temperature prefissate per un breve periodo, raffreddare velocemente fino alla temperatura di colata e mantenere in tali condizioni il metallo fuso per un tempo limitato, prima di colare (fig. 20). Un'ipotesi sul meccanismo di affinamento del grano prevede la precipitazione di composti intermetallici, quali Al-Fe o Al-Mn-Fe, durante il rapido raffreddamento e che essi fungano da centri per la nucleazione eterogenea [57]. Una seconda ipotesi afferma che le particelle solide presenti alle normali temperature di fusione siano di dimensioni eccessive e in numero limitato per promuovere un affinamento del grano. A temperature più elevate esse si dissolvono nel

metallo fuso e tendono a precipitare, finemente e in numero maggiore, durante il rapido raffreddamento fino alla temperatura di colata [58]. Una terza ipotesi invece prevede la nucleazione del magnesio su particelle di Al_4C_3 , in quanto a temperature elevate vi è un maggior apporto di carbonio derivante dalle pareti del crogiolo in acciaio [62]. Ci sono numerosi fattori che hanno influenza sulle dimensioni finali del grano durante questo particolare processo. Da un punto di vista della composizione chimica, la presenza di alluminio risulta fondamentale, e leghe con un contenuto maggiore all'8% mostrano una risposta migliore a questo processo [57–59]. L'affinamento tramite superheating è fortemente influenzato dalla presenza di ferro e manganese, e leghe con un basso contenuto di questi elementi sono meno suscettibili al trattamento. Piccole quantità di silicio tendono a favorire un affinamento del grano al contrario di elementi come il titanio, berilio e zirconio. Da un punto di vista dei parametri di processo, è necessario controllare le temperature di surriscaldamento e i tempi di permanenza, dove elevate temperature necessitano di brevi tempi di permanenza e viceversa. Sperimentalmente si è notato come surriscaldare a temperature superiori ai 900 °C non comporti nessun miglioramento in termini di affinamento del grano. Molto importante è infine il controllo della velocità di raffreddamento fino alla temperatura di colata (T_p , pouring temperature) e i tempi di mantenimento prima della colata stessa.

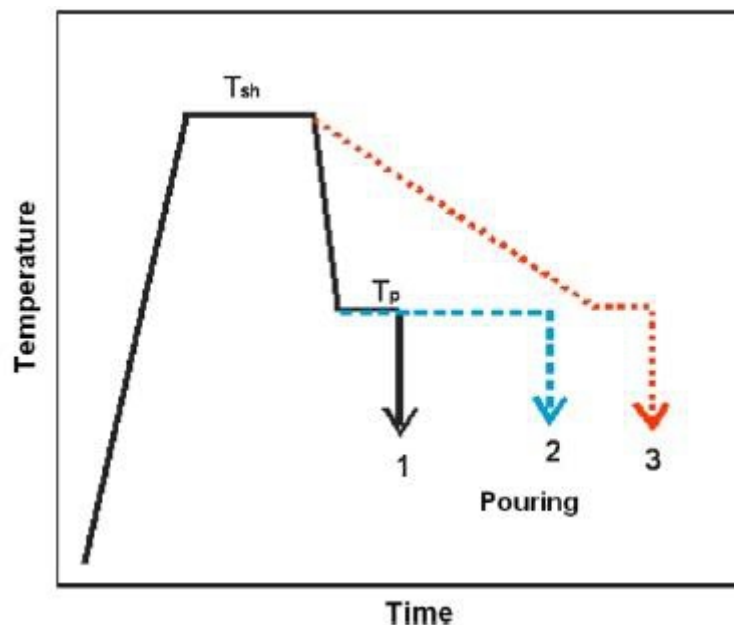


Fig. 21: Schema del profilo delle temperature durante un trattamento di superheating [61].

La figura 21 sopra mostra l'andamento dei profili delle temperature nel caso di un processo corretto (1), di un tempo di mantenimento alla T_p eccessivo (2) e di una velocità di raffreddamento troppo lenta (3). Nel secondo e terzo caso si assiste ad un ingrossamento del grano rispetto al processo eseguito in condizioni ottimali.

1.7.3 Carbon inoculation

L'utilizzo di carbonio come particelle inoculanti è un'altra tecnica ampiamente utilizzata come processo di affinamento del grano. Il carbonio viene introdotto nel magnesio fuso sotto diverse forme, ad esempio grafite, nerofumo, o di composti organici come C_2Cl_6 , C_6Cl_6 , o di carburi come Al_4C_3 , CaC_2 [57,58,61]. Infine l'inoculazione di carbonio può avvenire tramite le convenzionali tecniche di insufflaggio di gas nel bagno fuso, quali CO , CO_2 , CH_4 . Tuttavia i migliori risultati sono stati ottenuti con il carburo di calcio e l'esacloroetano (C_2Cl_6), sebbene a quest'ultimo siano legati problemi di tipo ambientale. Il grado di affinamento ottenuto è paragonabile a quello ottenuto con il trattamento di superheating e, come quest'ultimo, è applicabile alle sole leghe contenenti Alluminio. Il meccanismo di affinamento avviene grazie alla nucleazione di particelle Al_4C_3 , che costituiscono siti preferenziali per la nucleazione eterogenea [59,63].

1.7.4 Elfinel Process

Il processo Elfinel si basa sull'idea che le particelle di Ferro fungano da siti preferenziali e favoriscano la nucleazione eterogenea del magnesio. Il ferro viene aggiunto sotto forma di cloruro ferrico, a temperature comprese tra i $740^\circ C$ e i $780^\circ C$ in percentuali comprese tra $0.4 \div 1 \%$. Sebbene questo processo porti ad un affinamento del grano, viene applicato raramente a causa della scarsa resistenza a corrosione del magnesio in presenza di impurità di ferro e al rilascio di fumi di HCl e Cl che si sviluppano durante il trattamento [58,59].

1.7.5 Ultrasonic grain refinement

Nel processo di affinamento del grano tramite ultrasuoni viene trasmessa energia sotto forma di onde sonore a frequenze elevate (tipicamente 20 kHz). Si innescano così processi di microcavitazione che favoriscono la crescita e l'implosione di piccole bolle, in grado di provocare la rottura dei cristalli primari e delle dendriti che si ridistribuiscono all'interno del metallo fuso, generando nuovi siti di nucleazione. Il trattamento a ultrasuoni si divide in diretto o indiretto, a seconda della temperatura di

fusione del metallo e della reattività che esso presenta con il sonotrodo. Nel caso del magnesio e delle sue leghe, data la bassa temperatura di fusione e la limitata reattività con l'acciaio, si utilizza un sonotrodo, in acciaio o in lega di titanio, direttamente immerso nel metallo fuso. Il processo UGR risulta più efficace dell'inoculazione di carbonio e confrontabile con le dimensioni di grano ottenute nelle leghe senza alluminio con aggiunta di Zirconio [64,65].

1.8 Trattamenti termici

Le leghe di magnesio sono generalmente trattate termicamente, sia per incrementare le proprietà meccaniche, sia per raggiungere particolari specifiche di fabbricazione per impieghi particolari. Data la struttura cristallina esagonale compatta, i processi di deformazione plastica avvengono, nella quasi totalità dei casi, ad alta temperatura, rendendo la necessità di un'eventuale ricottura meno sentita rispetto ad altre leghe. Inoltre, come detto nei paragrafi precedenti, oltre il 90% dei componenti in magnesio vengono prodotti tramite processi fusori.

La maggior parte delle leghe di magnesio, sia deformazione plastica che da fonderia, raggiungono le proprietà meccaniche desiderate tramite opportuno trattamento termico di tempra di soluzione, in grado di indurre un rinforzo per precipitazione. Il trattamento prevede tre fasi successive: trattamento di solubilizzazione del soluto a temperature relativamente elevate; tempra per ottenere una struttura sovrasatura di soluto nel solvente a temperatura ambiente; invecchiamento della lega a basse temperature o a temperatura ambiente, che permette l'evoluzione della struttura sovrasatura di soluto verso configurazioni stabili, ottenendo una fine dispersione di precipitati nella matrice di metallica. La designazione dei trattamenti termici prevede, analogamente a quanto previsto per leghe di alluminio, una sigla alfa-numerica. Di seguito vengono indicati i più comuni trattamenti applicati:

T1: raffreddamento dopo un processo di formatura a caldo e invecchiamento naturale.

T2: raffreddamento dopo un processo di deformazione plastica ad alta temperatura e invecchiamento naturale.

T3: trattamento di solubilizzazione, incrudimento e invecchiamento naturale.

T4: trattamento di solubilizzazione e invecchiamento naturale.

T5: raffreddamento da un processo di deformazione plastica ad alta temperatura e invecchiamento artificiale.

T6: trattamento di solubilizzazione e invecchiamento artificiale.

T7: trattamento di solubilizzazione e sovra-invecchiamento.

T8: trattamento di solubilizzazione, incrudimento e invecchiamento artificiale.

T9: trattamento di solubilizzazione, invecchiamento artificiale e incrudimento.

Tra i trattamenti possibili sopra elencati, i più applicati sono i T4, T6 e T5.

Di seguito verranno esaminati i diversi trattamenti termici applicati alle leghe di magnesio sia da fonderia che deformazione plastica [29,66]

1.8.1 Ricottura di distensione

La ricottura di distensione è un trattamento applicabile sia a leghe da deformazione plastica che da fonderia. Lo scopo di questo processo è quello di distendere il materiale, eliminando le tensioni residue derivanti dalle deformazioni plastiche o dai processi di solidificazione. Le possibili tensioni nei getti possono derivare da un raffreddamento non omogeneo nello stampo, dalla tempra o a seguito di una lavorazione meccanica. Nel caso di leghe da deformazione plastica le tensioni residue sono derivanti dal processo. La necessità di distendere il materiale, deriva anche dal fatto che le tensioni residue favoriscono la stress corrosion cracking, problematica particolarmente rilevante nelle leghe di magnesio [67,68]. Nel caso di leghe da deformazione le temperature di distensione sono prossime ai 260 °C, con tempi di mantenimento variabili da 15 minuti a 60 minuti, a seconda della lega. [29].

1.8.2 Ricottura completa

La ricottura completa è un trattamento termico applicato alle sole leghe da deformazione plastica. A causa della struttura esagonale compatta del metallo, la maggior parte dei trattamenti di deformazione vengono effettuati ad alte temperature, rendendo la necessità di una ricottura completa meno sentita rispetto ad altre leghe. L'intervallo di temperature richieste per questo trattamento è compreso tra i 290 e i 450 °C [29].

1.8.3 Ricottura post-incrudimento o di ricristallizzazione

La ricottura di ricristallizzazione è applicata specialmente a valle dei processi di lavorazione a freddo. Le deformazioni plastiche generano una notevole distorsione del reticolo e tendono a creare una notevole quantità di sub-grani. Queste zone sono un sito preferenziale per la nucleazione di nuovi grani, creando una struttura a grano più fine di quella originale. La temperatura, il tempo di mantenimento e la microstruttura ottenuta

sono funzione del tasso di incrudimento subito dal materiale. L'intervallo di temperature entro cui la ricristallizzazione statica ha inizio è compreso tra 300 e 315 °C, per cui le temperature tipiche di questo trattamento sono comprese nel range 300 ÷ 400 °C [29].

1.8.4 *Trattamento di tempra di soluzione*

La maggior parte delle leghe di magnesio, sia deformazione plastica che da fonderia, raggiungono le proprietà meccaniche desiderate tramite il trattamento termico di tempra di soluzione, in grado di indurre un rinforzo per precipitazione. Indipendentemente dallo stato di fornitura il trattamento prevede quindi una fase di solubilizzazione ad alta temperatura, tempra in acqua ed infine invecchiamento artificiale a temperature relativamente basse (T6) o invecchiamento naturale a temperatura ambiente (T4) [29,66]. La risposta al trattamento termico dipende da diversi fattori, quali: elementi di lega, temperature e tempi di trattamento, mezzi tempranti.

Di seguito (tabella 2) vengono riportati i principali parametri di trattamento relativi alle principali leghe fonderia in commercio, riferiti al trattamento in condizioni T6:

LEGA [ASTM B275]	SOLUBILIZZAZIONE		INVECCHIAMENTO	
	T [°C]	t [h]	T [°C]	t [h]
AM100	424	16-24	232	5
AZ63	385	10-14	218	5
AZ91	413	16-24	168	16
ZK61	499	2	129	48
ZC63	440	4-8	200	16
EQ21	520	4-8	200	16
ZE63	480	10-72	141	48
WE43	525	4-8	250	16
WE54	527	4-8	250	16

Tab. 2: Principali parametri di trattamento termico T6 in leghe di Mg da fonderia.

Le leghe da deformazione plastica vengono comunemente fornite allo stato T5, poichè, come precedentemente illustrato, i processi di deformazione avvengono ad alte temperature. Questo trattamento prevede quindi il raffreddamento in aria dal processo di deformazione a caldo e successivo invecchiamento artificiale. In tabella 3 si riportano alcuni esempi a titolo esemplificativo.

LEGA [ASTM B275]	SOLUBILIZZAZIONE		INVECCHIAMENTO	
	T [°C]	t [h]	T [°C]	t [h]
AM100	-	-	232	5
AZ63	-	-	260	4
AZ91	-	-	168	16
ZE41	-	-	177	12
ZK60	-	-	150	24

Tab. 3: Principali parametri di trattamento termico T5 in leghe di Mg da deformazione.

Una più completa trattazione sui trattamenti termici delle leghe di magnesio con terre rare è riportata nel capitolo 2, dove verranno esaminati i diversi aspetti di trattamento e le sequenze di precipitazione.

1.9 Applicazioni

Il magnesio e le sue leghe trovano applicazioni in vari ambiti per impieghi strutturali e non. Nella prima categoria rientrano tutte le applicazioni del settore automotive, aerospaziale e militare, mentre nella seconda le applicazioni in ambito elettronico o come anodi sacrificali per protezione catodica [2,53,55,69,70]. Le sempre più stringenti normative comunitarie nell'ambito della riduzione delle emissioni inquinanti hanno portato a un rinnovato interesse verso l'alleggerimento strutturale. Ciò ha provocato un forte incremento nella produzione e consumo di leghe di magnesio, come mostrato in fig. 22 [71].

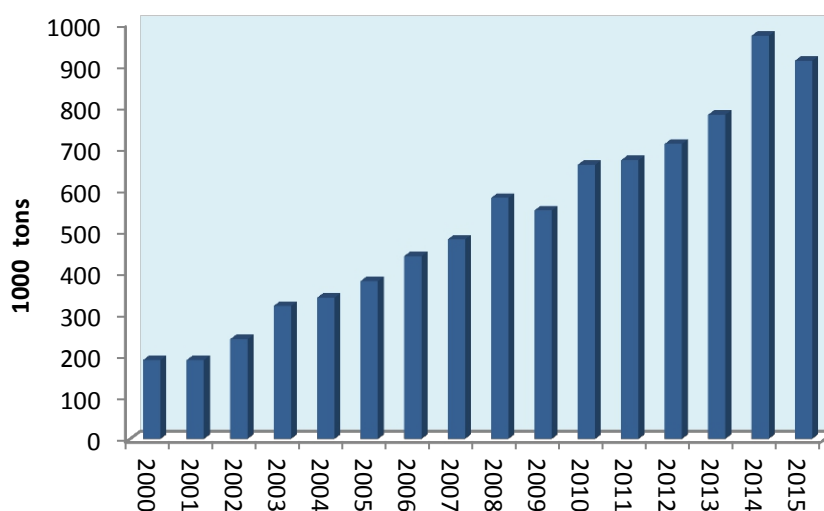


Fig. 22: Consumo magnesio e sue leghe negli ultimi 15 anni [71].

L'alleggerimento strutturale è, ad oggi, la migliore risposta per soddisfare i vincoli in termini di consumi ed emissioni inquinanti imposte dalle normative. La maggior parte dei componenti impiegati nelle autovetture sono prodotti tramite processi fusori di pressocolata o colata in sabbia [53,72]. Le leghe maggiormente impiegate sono quelle appartenenti alla famiglia AZ, AM, AS e ZK ed il campo applicativo varia dal pannello strumentale al telaio delle sedute, dai cerchi alla scatola della trasmissione e del cambio [42,70,73]. BMW ha realizzato il primo blocco motore bimetallico, con un'anima interna in lega Al-Si ipereutettica e un involucro in lega di magnesio Mg-Al-Sr [53]. Il blocco motore è un sei cilindri in linea e l'impiego di magnesio ha portato ad una riduzione del 24% del peso, che è complessivamente di soli 161 kg [53].

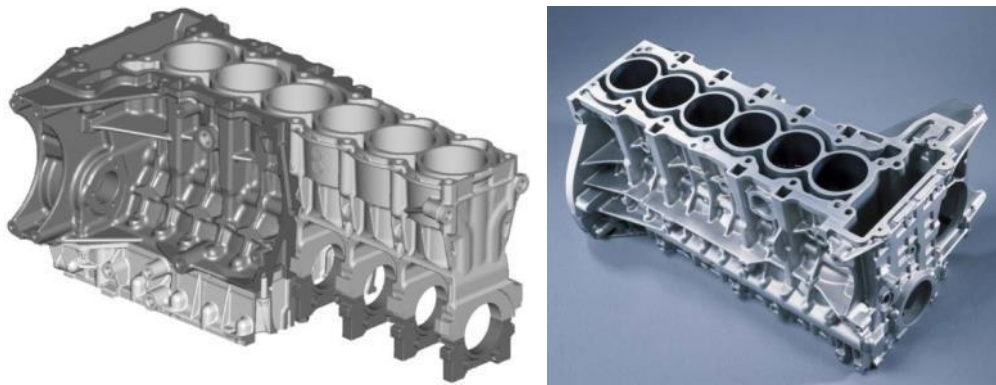


Fig. 23: Blocco motore bimetallico BMW realizzato in lega Al-Si e Mg-Al-Sr [42].

Le leghe AM50 e AM20 sono state e sono tutt'ora ampiamente utilizzate per realizzare telai delle sedute. Queste leghe sono particolarmente apprezzate per il buon compromesso tra resistenza meccanica e allungamento a rottura (8-10%)[3,42].



Fig. 24: Sedute di automobili in lega AM50 [42].

Le leghe della famiglia AS, come la AS31, sono apprezzate per la loro resistenza a creep e stabilità termica. Un'applicazione notevole è rappresentata dalla scatola del cambio realizzato da Mercedes in lega AS31 [42,74].

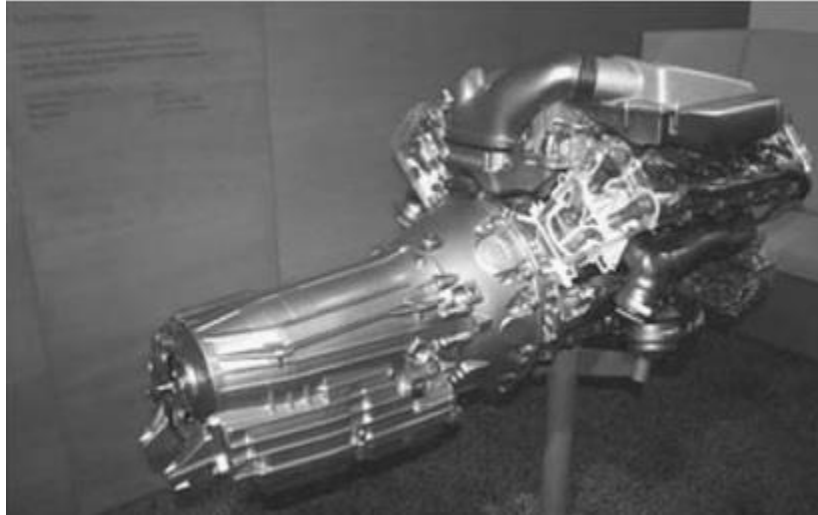


Fig. 25: Scatola della trasmissione Mercedes realizzata in lega AS31 [74].

I cerchi rappresentano un altro settore dove il magnesio trova particolare applicazione, grazie soprattutto alla capacità di assorbire le vibrazioni. Essendo dei componenti particolarmente esposti alle condizioni atmosferiche oltre che ad urti fortuiti, i cerchi realizzati in lega di magnesio necessitano sempre di trattamenti di post-ossidazione anodica e verniciatura [42]. Inoltre le leghe che non contengono Al e Zn risultano le meno suscettibili a stress corrosion cracking [12].



Fig. 26: Cerchione forgiato realizzato in ZK60.

In figura 27 sono riportate alcune applicazioni in ambito elettronico, dove la leggerezza viene percepito dal consumatore finale come una qualità imprescindibile. A questa si affiancano inoltre la buona resistenza meccanica e la capacità di isolamento dai campi elettromagnetici.



Fig. 27: Applicazioni di magnesio nell'ambito elettronico.

Il settore aerospaziale richiede spesso condizioni d'esercizio particolarmente gravose, sia dal punto di vista meccanico che di resistenza a corrosione. Per soddisfare tali esigenze le leghe utilizzate in questo settore prevedono l'aggiunta di terre rare come elementi primari di lega, le quali migliorano notevolmente sia le proprietà meccaniche a

temperatura ambiente, sia ad alta temperatura, che la resistenza a corrosione [15,18,19]. Il magnesio e le sue leghe non sono tuttavia utilizzati per applicazioni strutturali primarie a causa dei vincoli imposti dalla IATA (Associazione Internazionale Trasporto Aereo), ma è comunque largamente utilizzato in applicazioni secondarie come mostrato in figura 27, dove l'alloggiamento ausiliario del motore Pratt & Whitney F119 è realizzato in lega WE43.

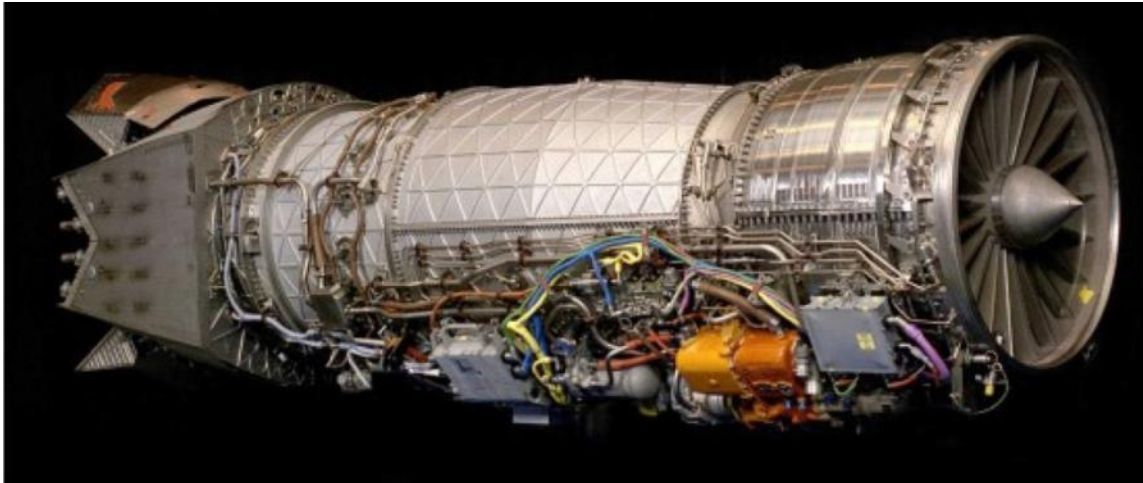


Fig. 27: Involucro ausiliario di un motore di un F119 realizzato in WE43[42].

In figura 28 è mostrata un'altra applicazione notevole di un getto realizzato tramite fusione in sabbia, in lega AZ91E, dal peso di 285 kg [75]. Questa soluzione permette di risparmiare più di 140 kg sullo stesso componente realizzato in lega d'alluminio.



Fig. 28: Scatola della trasmissione del Sikorsky CH53D realizzata in lega AZ91E [75].

CAPITOLO 2

LEGHE DI MAGNESIO DA FONDERIA CONTENENTI TERRE RARE

2.1 Introduzione alle leghe Mg-RE

Il decadimento delle proprietà meccaniche alle alte temperature così come la modesta resistenza a corrosione sono, da sempre, il limite principale delle leghe di magnesio [10,11]. L'impiego su larga scala è dunque vincolato allo sviluppo di leghe alto-resistenziali, in grado di resistere in ambienti aggressivi. Nell'ultimo decennio si è quindi assistito allo sviluppo di leghe in grado di soddisfare i requisiti imposti in fase di progettazione, ottimizzando elementi di lega, processi produttivi e trattamenti termici [6,7,11,76–79]. L'aggiunta di terre rare come elementi principali di lega può incrementare resistenza a corrosione e proprietà meccaniche, sia a temperatura ambiente che ad alte temperature [15–17,19,20].

Con il termine terre rare si intendono i metalli con numero atomico compreso tra 57 e 71, ma vengono comunemente incluse nella categoria anche Ittrio e Scandio, sebbene il loro numero atomico sia rispettivamente 39 e 21 [40].

Negli ultimi anni l'attenzione è stata focalizzata sullo studio ed il comportamento di sistemi quali Mg-Y, Mg-Gd, Mg-Nd, che risultano essere i più promettenti in termini di proprietà meccaniche raggiunte a seguito di trattamento termico [80–82]. I composti intermetallici che si formano nella lega, sia in condizioni as cast che in condizioni T6, dipendono fortemente dalle percentuali degli elementi alliganti presenti e dalle condizioni di solidificazione [40,83].

2.2 Il Sistema binario Mg-Y

Il diagramma di stato Mg-Y è mostrato in figura 29. La massima solubilità dell'ittrio nel magnesio è del 12.5 wt.% (3.75 at.%) alla temperatura eutettica di 572 °C, per poi decrescere a 2.69 wt.% (0.75 at.%) alla temperatura di 200 °C. La rapida variazione di solubilità del soluto (Ittrio) nel solvente (Magnesio) è una dei requisiti fondamentali per il trattamento termico di tempra di soluzione.

Analizzando il diagramma, risulta evidente la presenza di tre composti intermetallici $Mg_{24}Y_5$, Mg_2Y e MgY che si formano tramite una trasformazione peritettica rispettivamente alle temperature di 572, 615 786 °C.

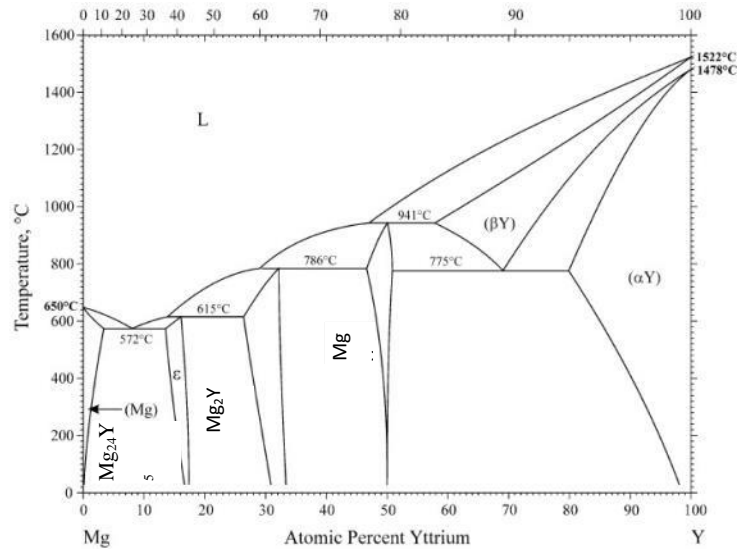


Fig. 29: Diagramma di stato Mg-Y [84].

2.3 Sistema binario Mg-Nd

Il diagramma di fase Mg-Nd (figura 30) risulta di più difficile interpretazione, comparato con quello relativo Mg-Y, specialmente nelle percentuali di interesse per le applicazioni industriali. La massima solubilità del Nd nel Mg varia molto in letteratura in percentuali comprese tra 0.59 wt.% (0.10 at.%) e 3.62 wt. % (0.63 at.%) [66]. Si può notare la formazione di 5 diversi composti intermetallici $Mg_{12}Nd$, $Mg_{41}Nd_5$, Mg_3Nd , Mg_2Nd e $MgNd$. Per il campo d'interesse applicativo vengono quindi identificate due fasi d'equilibrio, la $Mg_{12}Nd$ e la $Mg_{41}Nd_5$, sebbene la prima delle due sia una fase metastabile [40,66]. In fig. 31 è riportato un ingrandimento del diagramma di stato relativo all'intervallo 0-42 wt.%. È possibile notare come la formazione di una fase piuttosto che l'altra sia di difficile definizione. Sebbene $Mg_{41}Nd_5$ sia identificata come la fase d'equilibrio, non di raro la fase metastabile $Mg_{12}Nd$ viene riscontrata in getti contenenti Nd [40]. In entrambi i casi la temperatura eutettica è definita a 550 ± 2 °C . Un altro aspetto importante da considerare è la limitata variazione di solubilità del Nd (soluto) nel Mg (solvente), ragion per cui il contributo al rinforzo per precipitazione ad opera del Nd è limitato. L'impiego di Nd nelle leghe con terre rare è legato soprattutto a due aspetti: incrementa la fluidità della lega e riduce la solubilità allo stato solido del Gadolinio, incrementando la risposta a trattamento termico [83,85].

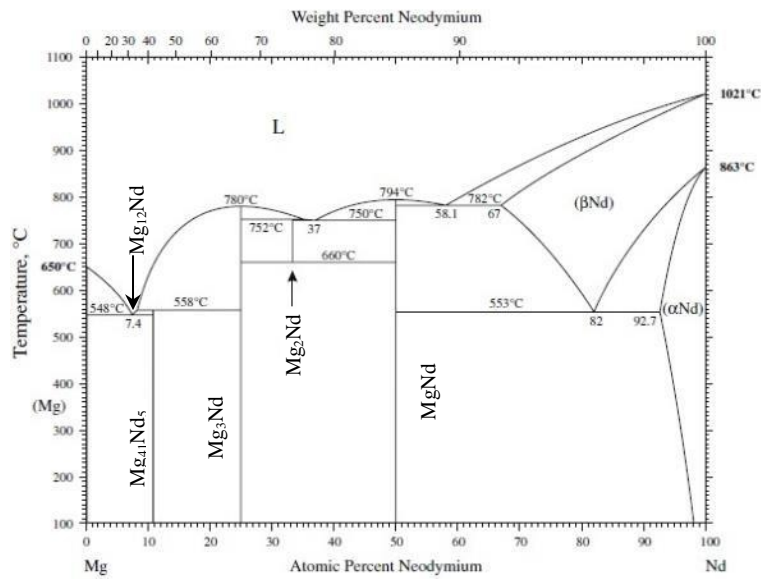


Fig. 30: Diagramma di stato Mg-Nd [86].

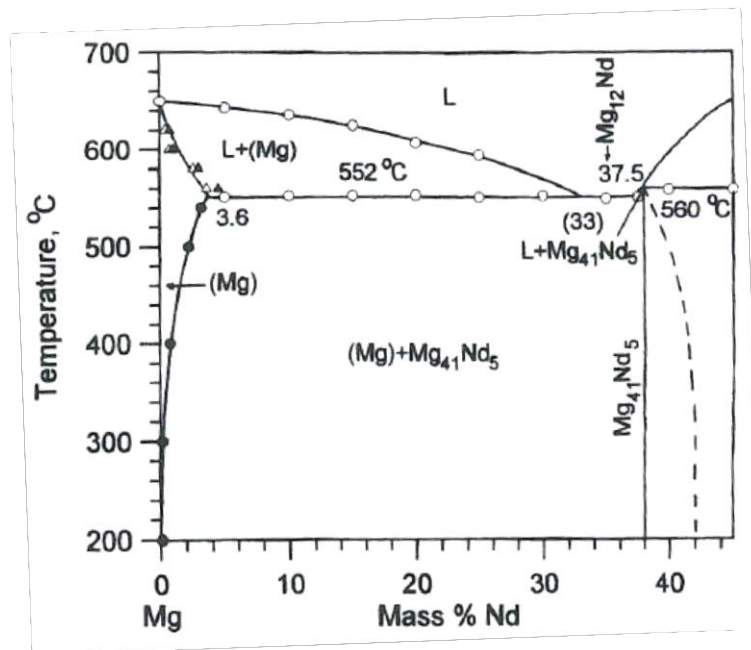


Fig. 31: Diagramma di stato Mg-Nd nella regione d'interesse 0-42 wt.% Nd [40].

2.4 Sistema binario Mg-Gd

In figura 32 è riportato il diagramma di fase binario relativo a Mg e Gd. La massima solubilità del Gd (soluti) nel Mg (solvente) è elevata, e raggiunge il 23.49 wt.% (4.59 at.%) alla temperatura eutettica di $548 \pm 2^\circ\text{C}$. Alla temperatura di 250°C la sua solubilità cala esponenzialmente, raggiungendo valori prossimi al 5 wt.% (0.81 at.%) [66]. Questa rapida variazione di solubilità con la temperatura rende il Gadolinio

particolarmente adatto al rinforzo per precipitazione tramite tempra di soluzione. Il diagramma di stato mostra l'esistenza di quattro composti binari: Mg_5Gd , Mg_3Gd , Mg_2Gd , $MgGd$. Analizzando la porzione di maggiore interesse del diagramma di stato Mg-Gd (fig. 33) risulta evidente l'effetto benefico del Nd, in grado di spostare la curva di solvus verso tenori minori di Gd [85]. Ciò massimizza l'effetto del rinforzo per precipitazione anche per bassi tenori di Gd presenti in lega.

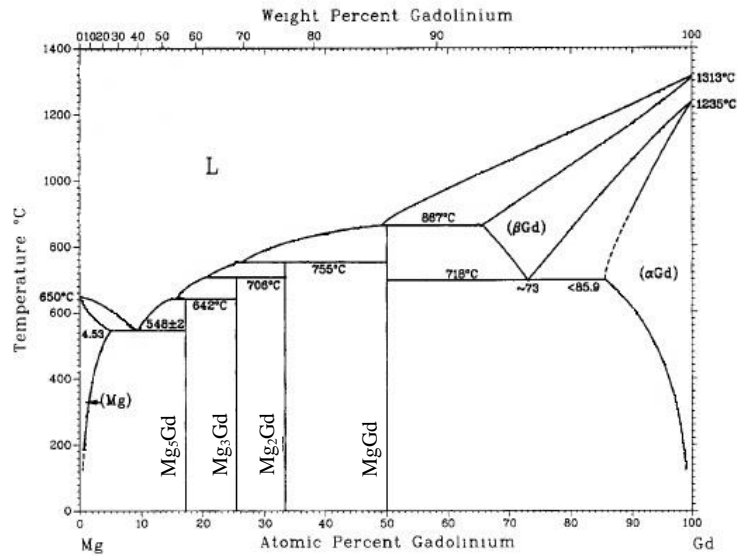


Fig. 32: Diagramma di stato Mg-Gd [87].

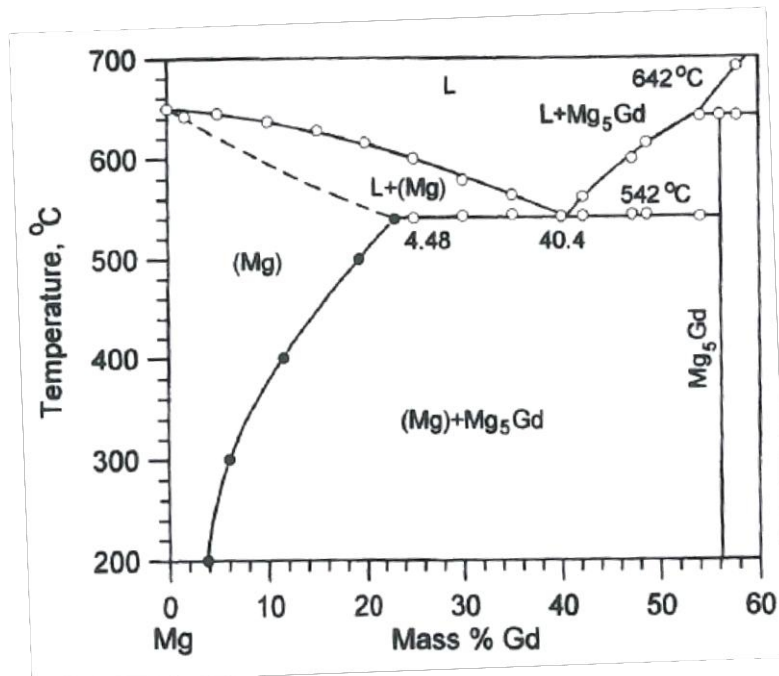


Fig. 33: Porzione d'interesse del diagramma di stato Mg-Gd [40].

2.5 Analisi microstrutturali di leghe contenenti terre rare

Le terre rare vengono aggiunte come elementi principali di lega per ottimizzare le proprietà meccaniche attraverso sia il rinforzo per soluzione solida che per precipitazione [6,80,88–92]. Le alte temperature di fusione dei composti eutettici, conferiscono un'ottima resistenza meccanica oltre i 200 °C [6,82,93,94]. Ciò amplia notevolmente il campo d'utilizzo, permettendo l'impiego in tutte le applicazioni dove sia richiesto un mantenimento delle proprietà meccaniche alle alte temperature.

Nelle leghe commerciali, le terre rare vengono sempre aggiunte in combinazione tra loro e con altri elementi, quali zirconio e zinco, in modo da ottimizzare le prestazioni della lega. Lo Zr, come discusso in precedenza, rappresenta il miglior affinante del grano in leghe dove non sia presente l'alluminio, mentre lo Zn contribuisce al rinforzo per precipitazione e influenza la risposta all'invecchiamento, ritardando ad esempio il sovrainvecchiamento [85,95,96].

2.5.1 Leghe Mg-Y-RE

2.5.1.1 Leghe as cast

Le leghe di magnesio, con elementi principali in lega Ittrio e terre rare, fanno parte della famiglia WE e vedono generalmente la contemporanea presenza in lega anche di Zr e Zn, per le proprietà sopra discusse. La microstruttura as cast si presenta tipicamente come una struttura a grano equiassico, con composti intermetallici a base Y e altre terre rare principalmente situate a bordo grano. Lo zirconio tende a formare degli addensamenti a centro grano, grazie alla trasformazione peritettica che avviene a 650 °C (paragrafo 1.7.1.)

Y.H. Kang et al. hanno studiato la microstruttura e le proprietà meccaniche della lega WE43 (Mg-4.2Y-2.5Nd-1Gd-0.6Zr), sottoposta ad invecchiamento artificiale, con e senza aggiunta di piccole percentuali (0.2 wt.%) di zinco [89].

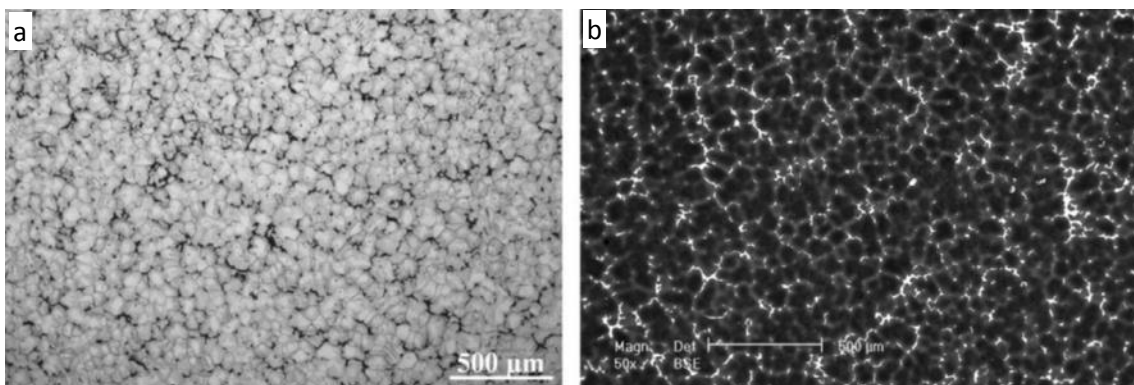


Fig. 34: Immagine OM (a) e SEM (b) della lega lega WE43 in condizioni as cast [89].

In figura 34 a) e b) è riportata la tipica microstruttura a grano equiassico della lega WE43, con una dimensione media dei grani pari a 94 μm . É inoltre possibile notare la forte presenza di seconde fasi interconnesse a bordo grano, che circondano la matrice α -Mg. L'immagine 35, con i rispettivi spettri EDS, mostra la composizione della fase eutettica A e dei composti intermetallici a forma cubica B.

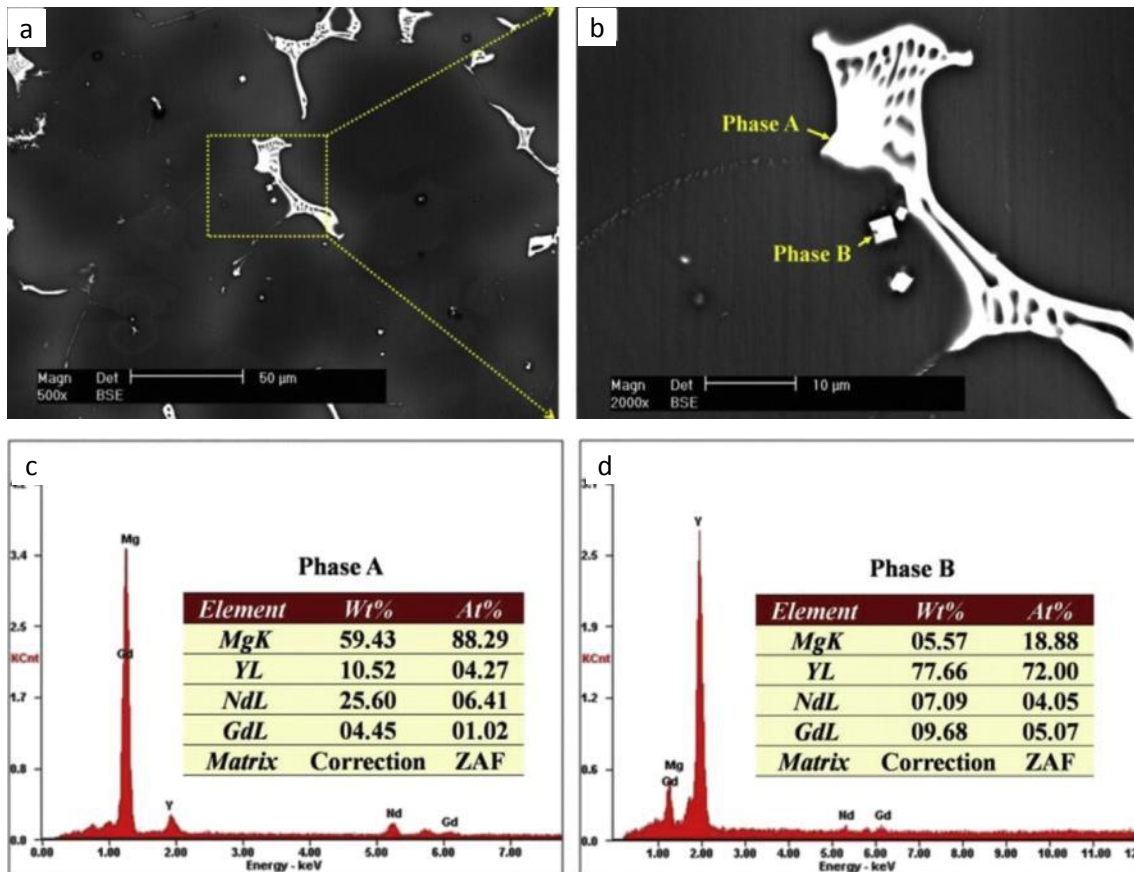


Fig. 35: Immagine SEM (a, b) a diversi ingrandimenti con evidenziate la fase eutettica (A) dei composti cubici (B) a bordo grano con le rispettive analisi EDS (c, d) della lega WE43 in condizioni as cast [89].

Le analisi ottenute tramite XRD identificano, come fasi principali presenti nella lega in condizioni as-cast α -Mg: Mg_{12}Nd e Mg_{24}Y_5 . Gli autori evidenziano come l'aggiunta di piccoli percentuali di zinco alla lega non modifichi sostanzialmente la microstruttura e come lo zinco tenda a segregare a bordo grano, insieme al composto eutettico.

I risultati sopra riportati sono in accordo con quanto riportato da Z. Su et al. [97] nello studio su microstruttura e proprietà meccaniche di una lega alto-resistenziale con $\text{Mg-4.2Y-2.5Nd-0.6Zr-0.2Zn}$. Gli autori evidenziano una microstruttura a grano equiassico, con il composto eutettico situato a bordo grano, con le medesime fasi (α -Mg, Mg_{12}Nd e Mg_{24}Y_5) rilevate dall'analisi XRD.

L. Wang et al. hanno studiato le variazioni microstrutturali della lega Mg-5Y-3Nd-Zr-xGd, in funzione del tenore di gadolinio (0, 2 e 4 wt.%) [98]. Le immagini in microscopia ottica riportate in figura 36 a), b) e c) sono relative alla lega as cast, in funzione dei diversi tenori di Gd presenti in lega.

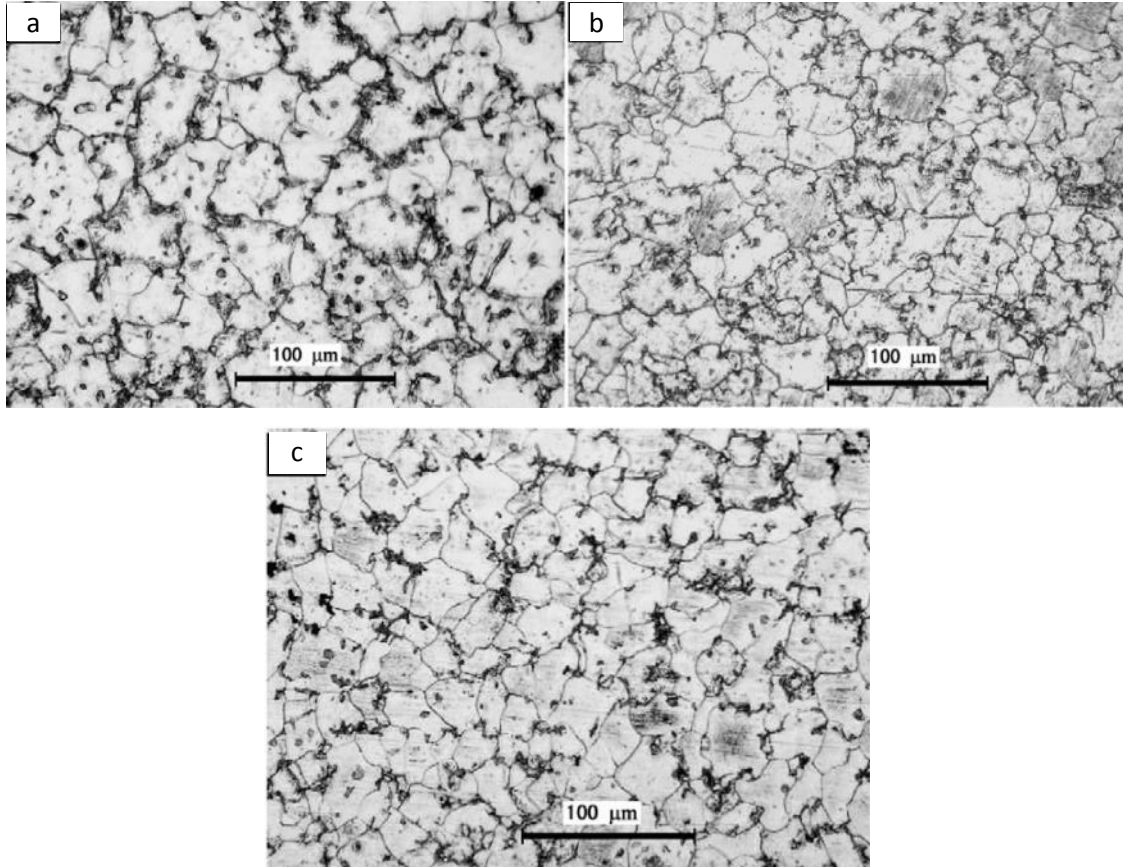


Fig. 36: Immagine OM della lega Mg-5Y-3Nd-Zr-xGd per valori di Gd pari 0 wt.% a); 2 wt.% b) e 4wt.% c) [98]

Le analisi SEM-EDX condotte sul campione senza Gd in lega hanno evidenziato una fase eutettica ternaria, composta da α -Mg - α Mg-Y-Nd, con un rapporto tra Nd:Y pari circa a 2:1, $Mg_{14}Nd_2Y$. Per tenori crescenti di Gd la fase eutettica si modifica leggermente, con un rapporto Nd:(Y+Gd) pari 1, assumendo la forma $Mg_{14}Nd(Y+Gd)$. Gli autori confermano la presenza di addensamenti di zirconio e la presenza di composti intermetallici di forma cubica Mg_5RE , così come la presenza di composti $Mg_{24}RE_5$ (figura 37 a, b, c, d).

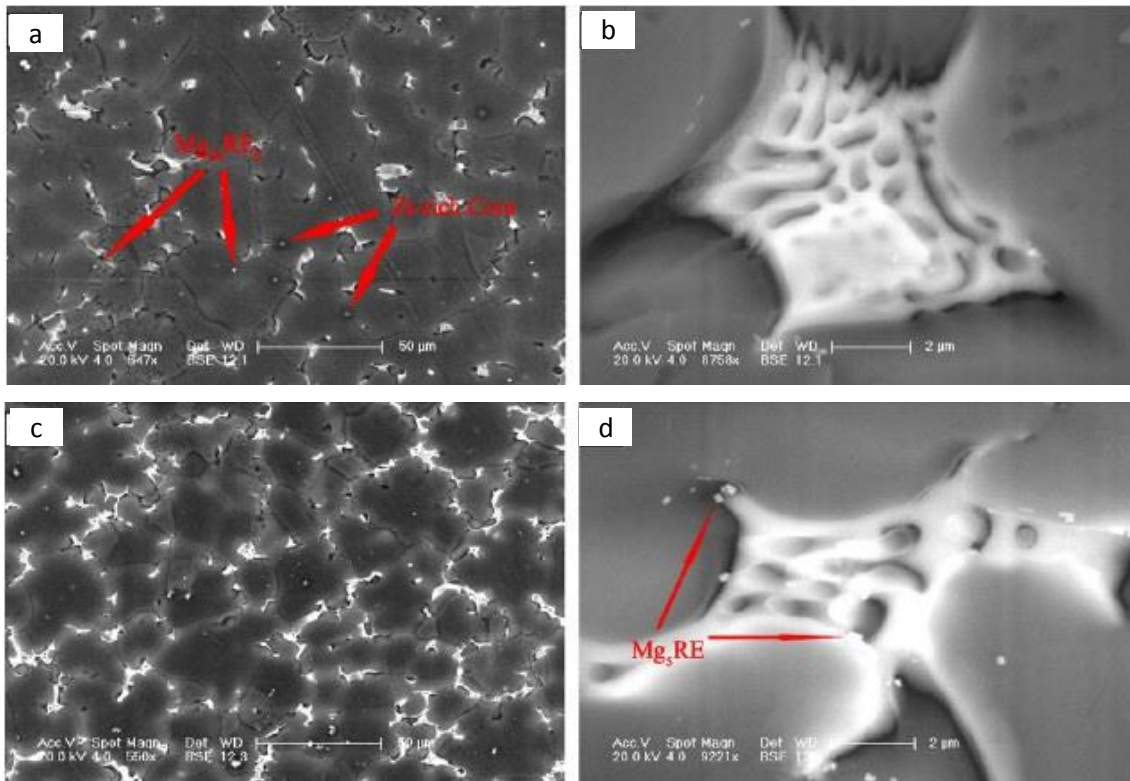


Fig. 37: Immagine SEM della lega senza aggiunta di Gd a), b) e della lega con un contenuto pari al 4wt.% di Gd c), d). [98]

Microstrutture analoghe della lega as cast sono state evidenziate da C. Antion et al. [99], nello studio sulla sequenza di precipitazione di una lega con alto contenuto di Ittrio e terre rare.

2.5.1.2 Leghe T6

I precipitati e le sequenze di precipitazione che vengono indotte durante il trattamento termico di tempra di soluzione dipendono fortemente sia dagli elementi di lega, che dai parametri di trattamento scelti. La temperatura di solubilizzazione è imposta dalla temperatura di fusione delle fasi eutetiche basso-fondenti, ragion per cui generalmente le leghe contenenti Ittrio e altre terre rare vengono solubilizzate a temperature prossime a 525 °C [88,97,100,101].

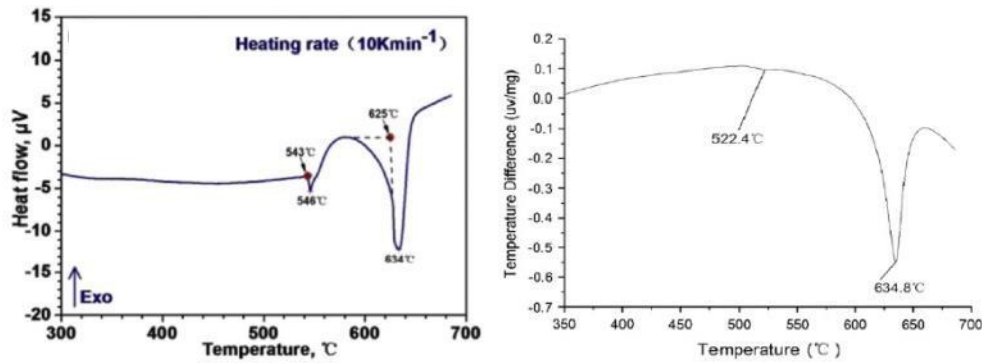


Fig. 38: DTA relativa ad una lega Mg-4.2Y-2.5Nd-1Gd-0.6Zr a) e Mg-4Y-2.4Nd-0.2Zn-0.4Zr b) [89,97].

La successiva tempra avviene in acqua calda a temperature comprese tra 60 e 80 °C [100–102], per scongiurare eventuali shock termici e conseguenti difettosità, portando ad una soluzione solida sovrasatura α -Mg (SSSS).

Il trattamento di invecchiamento artificiale, nelle leghe Mg-Y-RE, avviene a temperature piuttosto alte, che si attestano attorno ai 250 °C [89,97,99,102], con una sequenza di precipitazione che prevede 4 stadi con la formazione delle fasi β^{II} , β^{I} , β_1 e β .

P. Mengucci et al. hanno studiato l'evoluzione microstrutturale della lega WE43 (Mg-4.2Y-2.3Nd-1 altre RE-0.6Zr) sottoposta a diverse condizioni di invecchiamento [88]. Gli autori hanno investigato 3 diverse temperature, 150 210 e 280 °C, avvalendosi di analisi TEM al fine di identificare i precipitati. Invecchiando a 150 °C per 12 giorni è emerso come il rinforzo per precipitazione ottenuto è principalmente dovuto alla fase β^{II} , coerente con la matrice. In figura 39 è possibile apprezzare gli spettri di diffrazione relativi alla fase β^{II} , dove gli spot più luminosi rappresentano il cristallo esagonale compatto del Mg. Gli extra-spot visibili in posizione $1/2(1,-1,0,0)$ nella figura 39 a) sono tipici di una struttura DO_{19} , con una struttura cristallina esagonale compatta con i seguenti parametri reticolari $a=2a_{\text{Mg}}$ e $c=c_{\text{Mg}}$. La figura 39 b) riporta invece un immagine TEM della lega nelle medesime condizioni di trattamento, con in evidenza una fine dispersione di precipitati di dimensioni nanometriche.

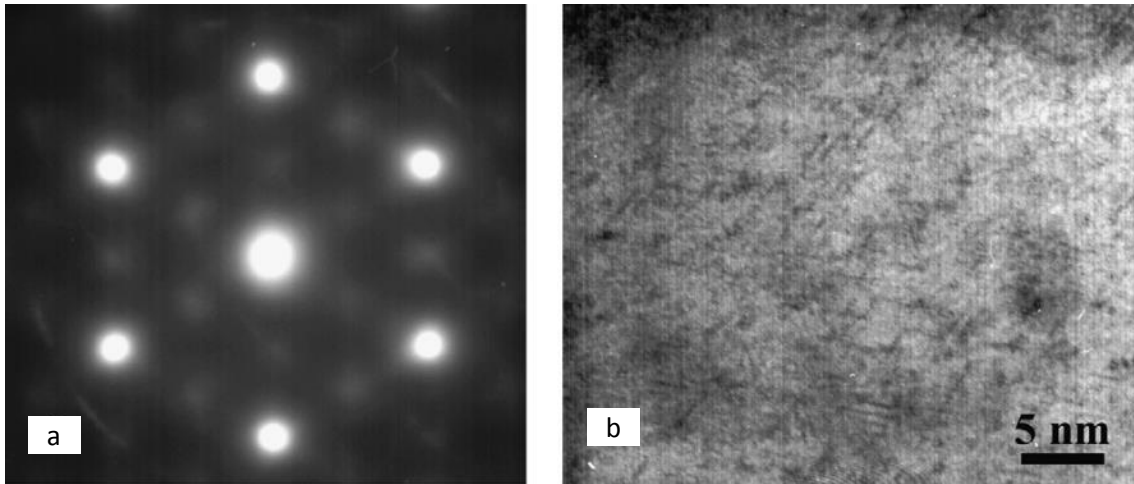


Fig. 39: Spettri di diffrazione a) immagine TEM b) della lega WE43 invecchiata 12 giorni a 150 °C [88].

Le analisi condotte su campioni invecchiati a 210 °C rispettivamente per 1 giorno e 7 giorni hanno evidenziato la coesistenza della fase β^{II} e β^{I} . In figura 40 e 41 è possibile apprezzare le immagini TEM con rispettivi spettri di diffrazione relativi alla lega invecchiata 1 e 7 giorni a 210 °C. Secondo quanto riportato dagli autori, gli extra spot presenti ad $1/4(1,-1,0,0)$ sono ascrivibili alla fase β^{I} , mentre quelli relativi $1/2(1,-1,0,0)$ sono ascrivibili alla fase β^{II} . Gli spettri di figura 40 a) e 41 a) presentano la medesima simmetria, ma è possibile apprezzare una differenza nell'intensità e nitidezza degli extra spot presenti.

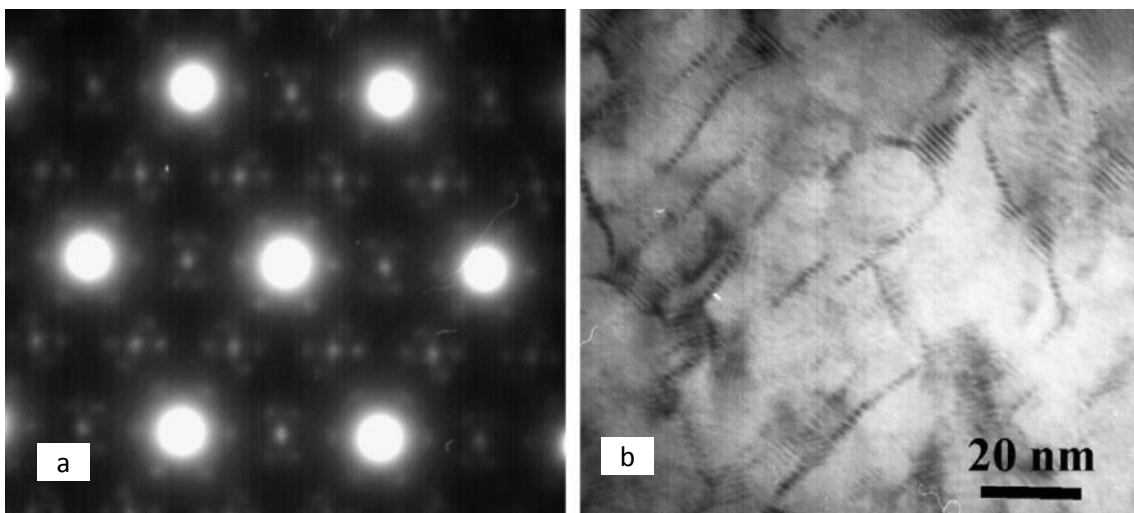


Fig. 40: Spettri di diffrazione a) immagine TEM b) della lega WE43 invecchiata 1 giorno a 210 °C [88].

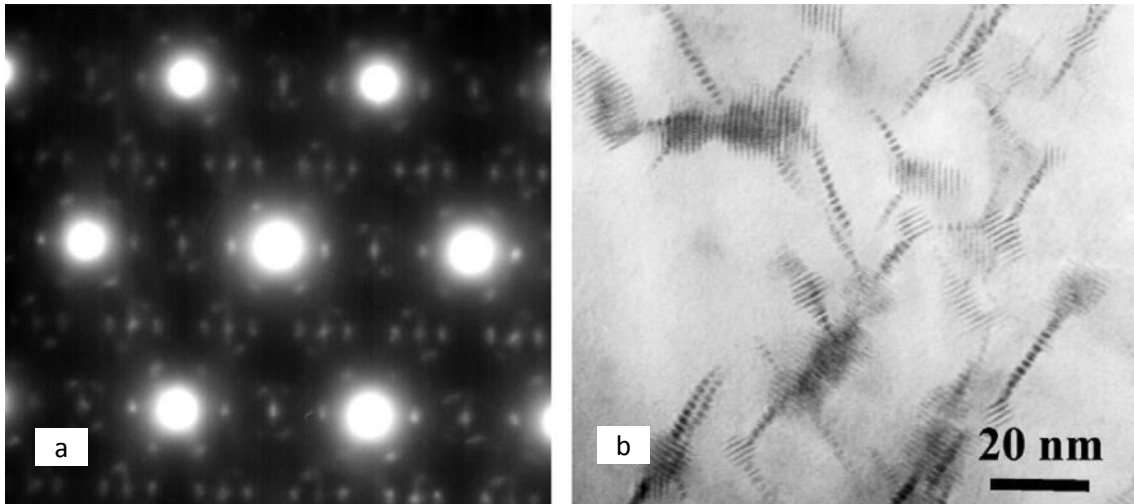


Fig. 41: Spettri di diffrazione a) immagine TEM b) della lega WE43 invecchiata 7 giorni a 210 °C [88].

Infine, analizzando la lega invecchiata a 280 °C per 8 ore è possibile osservare la trasformazione della fase β^I in β_1 e della fase β . In particolare in figura 42 a) sono riportati gli spettri di diffrazione relativi alla fase β , con una struttura cristallina fcc ($a=2.223$ nm), mentre in figura 42 b) un immagine TEM con in evidenza i precipitati allungati tipici della fase β . La fase β_1 è una fase intermedia e si genera dalla trasformazione di β^I (fig. 43).

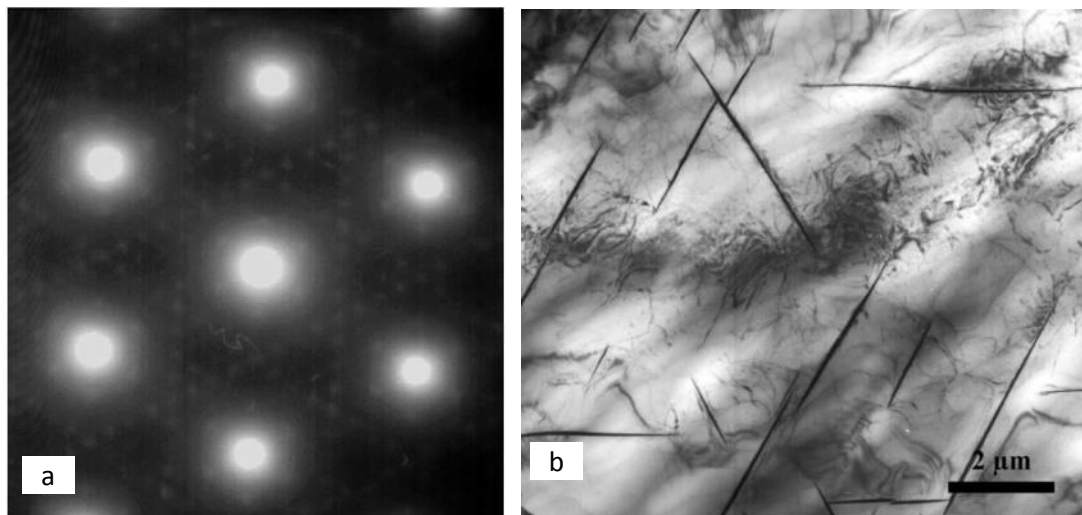


Fig. 42: Spettri di diffrazione a) immagine TEM b) della lega WE43 invecchiata 8 h a 280 °C [88].

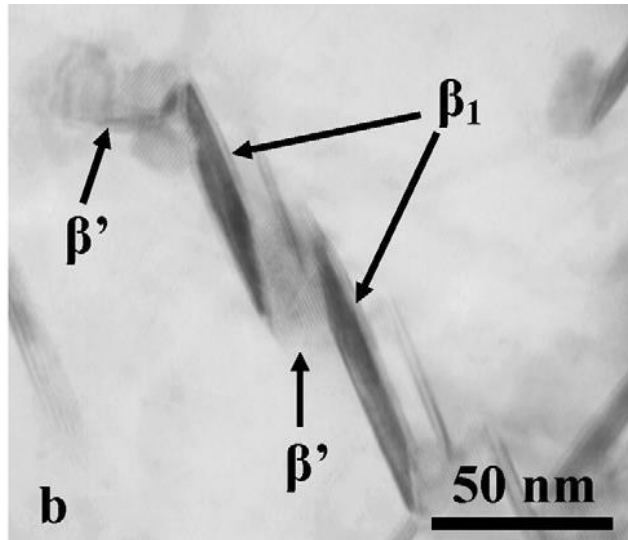


Fig. 43: Immagine TEM della trasformazione della fase β^I in β^I nella lega invecchiata 8 h a 280 °C [88].

Risultati analoghi sulla sequenza di precipitazione e le fasi presenti nei vari stadi dell'invecchiamento sono stati trovati da J.F. Nie e B.C. Muddle [100]. Gli autori, nel loro lavoro, hanno caratterizzato la lega WE54 (Mg-(5.0-5.5)Y-(1.5-2.0)Nd-(1.5-2.0)-otherRE-0.4Zr), con particolare attenzione all'evoluzione microstrutturale dei precipitati in fase d'invecchiamento a 250 °C, concludendo che il picco delle proprietà meccaniche è imputabile alla formazione del precipitato di rinforzo β^I .

Ad ulteriore conferma, Z. Su et al. [97], nel lavoro di caratterizzazione microstrutturale e meccanica di una lega Mg-4.2Y-2.5Nd-0.6Zr-0.2Zn hanno identificato la medesima sequenza di precipitazione, affermando come la formazione di precipitati di forma lamellare sia da ricondurre alla fase β^{II} , mentre la formazione di precipitati di forma globulare sia da ricondurre alla fase β^I .

2.5.2 Leghe Mg-Nd-RE

2.5.2.1 Leghe as cast

Analogamente alle leghe contenenti Ittrio, anche le leghe contenenti Nd come principale elemento di lega vedono generalmente presenti anche Zn e Zr, per i motivi analizzati nei paragrafi precedenti. La lega in condizioni as cast si presenta con una microstruttura a grano equiassico e fase eutettica a bordo grano. Nel caso di leghe Mg-Nd, lo zinco viene quasi sempre aggiunto in lega, poichè in grado di contribuire al rinforzo per precipitazione. Lo zinco tende a segregare a bordo grano, per poi diffondere durante il trattamento termico. Anche in questo caso lo zirconio gioca un ruolo

fondamentale in fase di solidificazione, permettendo di ottenere microstrutture a grano fine.

F. Penghuai et al. [91] hanno approfondito l'effetto del trattamento termico sull'evoluzione microstrutturale e sulle proprietà meccaniche della lega Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr. La microstruttura della lega as cast si presenta a grano equiassico di dimensioni attorno ai 50 μm , con la fase eutettica, Mg–Mg₁₂Nd, a bordo grano come è possibile vedere in figura 44.

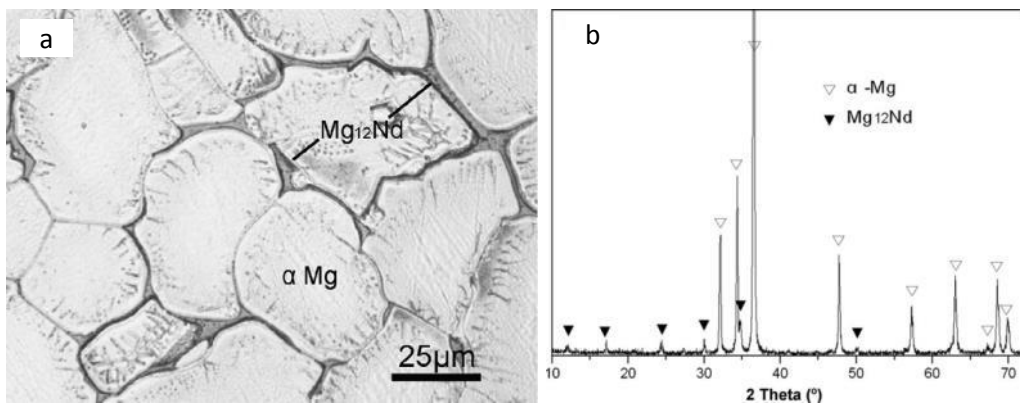


Fig. 44: Immagine OM della lega Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr con rispettiva analisi XRD [91]

D. Wu et al. hanno studiato il comportamento meccanico della lega Mg–2.7Nd–0.6Zn–0.5Zr in diverse condizioni di trattamento termico [103]. I risultati sono in accordo con quanto visto da F. Penghuai et al. sopra analizzati, con una struttura a grano equiassico di dimensione media di circa 70 μm e fase eutettica a bordo grano. Inoltre è possibile notare la presenza di composti intermetallici nella matrice α -Mg (fig. 45). Le successive analisi EDS e immagini TEM identificano la fase eutettica come Mg–Mg₁₂Nd, con presenza di Zn che in fase di solidificazione segrega a bordo grano, come mostrato in figura 46.

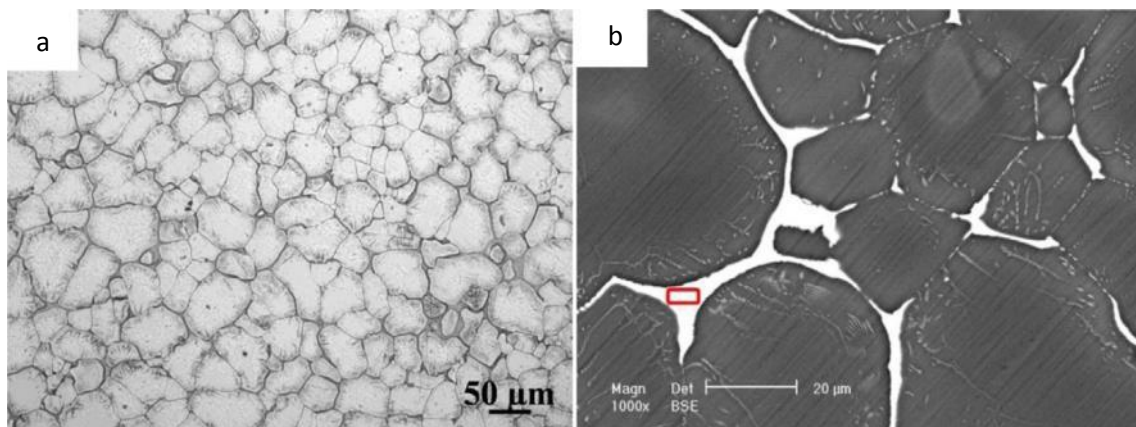


Fig. 45: Immagine OM (a) e SEM (b) della lega Mg–2.7Nd–0.6Zn–0.5Zr [103].

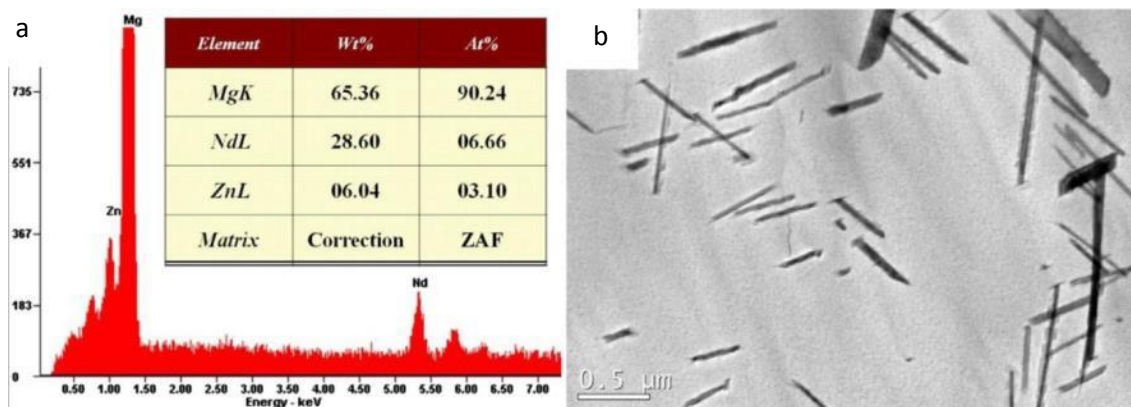


Fig. 46: EDS e immagine TEM degli intermetallici a bordo grano della lega Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr [103].

Xu Yongdong et al. [15] hanno studiato l'influenza del trattamento termico su microstruttura e proprietà meccaniche di una lega Mg-2.2Nd-1.1Gd-0.2Zn-0.4Zr. I risultati sono in accordo con quanto già sopra citato, con una microstruttura a grano equiassico di dimensioni di 70 μm , di grani di $\alpha\text{-Mg}$ circondati dalla fase eutettica $\alpha\text{-Mg-Mg}_{12}\text{Nd}$. Gli autori rilevano inoltre una dispersione di particelle di Gd e Zn nella matrice di Mg.

2.5.2.2 Leghe T6

Analogamente a quanto riportato per le leghe contenenti Ittrio, le leghe di magnesio contenenti Nd come elemento principale di lega vengono generalmente solubilizzate a temperature prossime ai 520 $^{\circ}\text{C}$ [15,102,103]. Altri autori, come ad esempio Fu Penghuai et al. [91], effettuano il trattamento di solubilizzazione a temperature maggiori, prossime ai 540 $^{\circ}\text{C}$. Tali temperature sono comunque inferiori alla temperatura di fusione dei composti eutettici (548 ± 2), ma non trovano riscontro nell'ambito delle applicazioni industriali, dove il rischio di incorrere in fusioni localizzate della fase eutettica sarebbe troppo elevato. La tempra viene sempre eseguita in acqua calda, a temperature comprese tra 60 e 70 $^{\circ}\text{C}$. Il trattamento di invecchiamento artificiale avviene a temperature attorno ai 200 $^{\circ}\text{C}$ [15,91,102,103], con una sequenza di precipitazione in 3 stadi β^{II} , β^{I} , e β .

Le immagini 47 a) e b) sono relative alle condizioni di invecchiamento al picco di durezza di una lega Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr. Dall'analisi degli spettri di diffrazione (fig. 47 d) emerge la presenza di extraspot in posizione $1/2(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$, mentre gli extraspot in posizione $1/4(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$ sono difficilmente riscontrabili e di scarsa nitidezza. Gli autori concludono che la risposta al trattamento termico è principalmente dovuta alla precipitazione della fase β^{II} e alla contemporanea, seppur limitata, presenza della fase β^{I} .

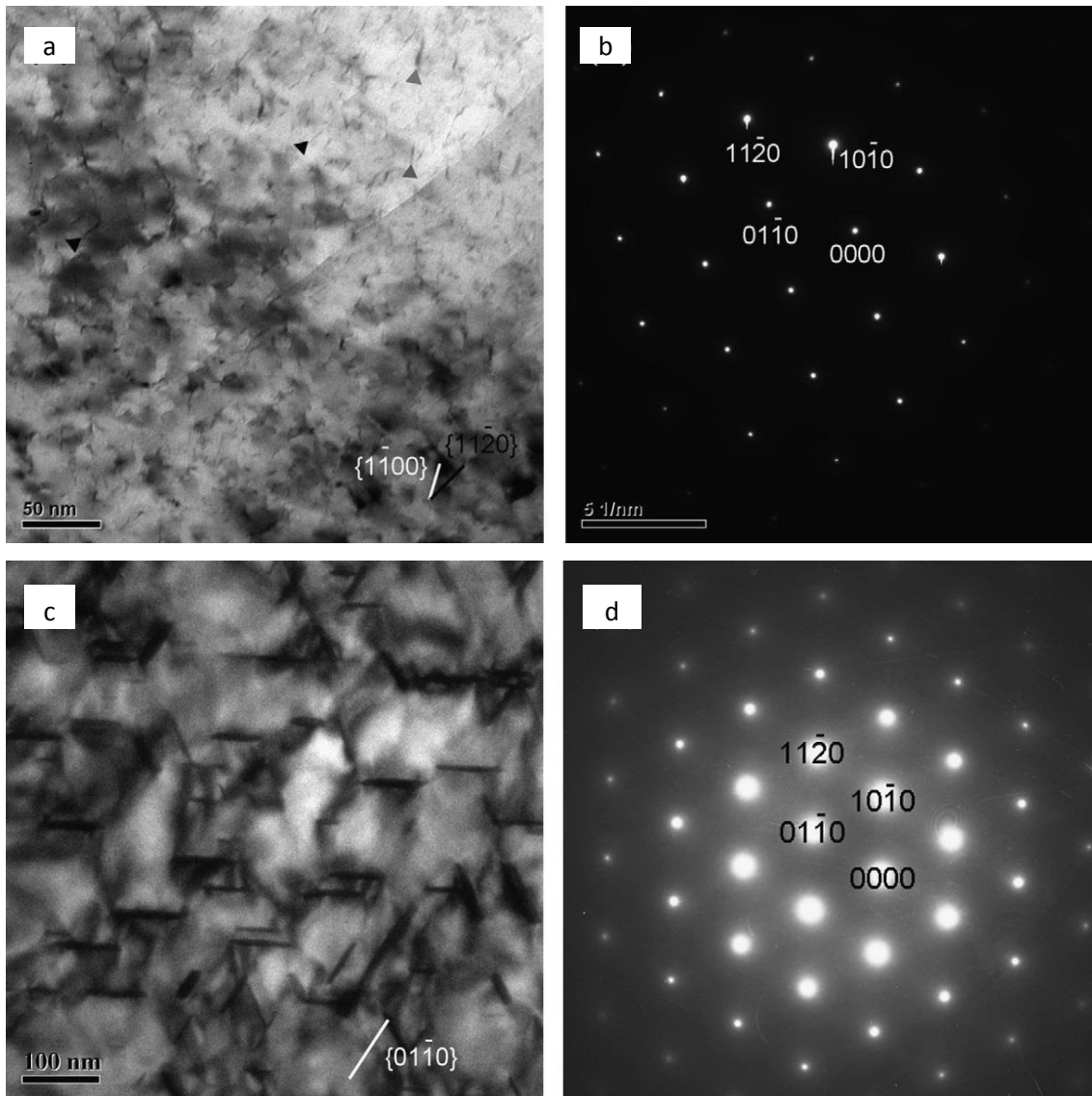


Fig. 47: Immagine TEM e spettri di diffrazione della lega Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr invecchiata al picco, 10 ore a 200 °C a) e b) e della lega sovrainvecchiata 10 ore a 250 °C c) e d) [91].

Invecchiando 10 ore a 250 °C si assiste ad un progressivo ingrossamento dei precipitati e alla comparsa di ulteriori extraspot a $1/4(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$. Gli autori associano la comparsa di tali extrapost alla probabile formazione della fase β^I (fig. 47 c,d), confermata anche dalla struttura cristallina CFC determinata tramite analisi XRD, mentre nessuna considerazione viene fatta sulla fase d'equilibrio β .

Alle medesime conclusioni sono giunti D. Wu et al. [103] nello studio di una lega Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr in diverse condizioni di trattamento termico. Gli autori rilevano inoltre la presenza di precipitati a base Zr e Zn, come è possibile vedere in figura 48. La precipitazione di tali fasi avviene a centro grano e vengono identificati come composti ZrH_2 e Zn_2Zr_3 ed è già visibile dopo tempra.

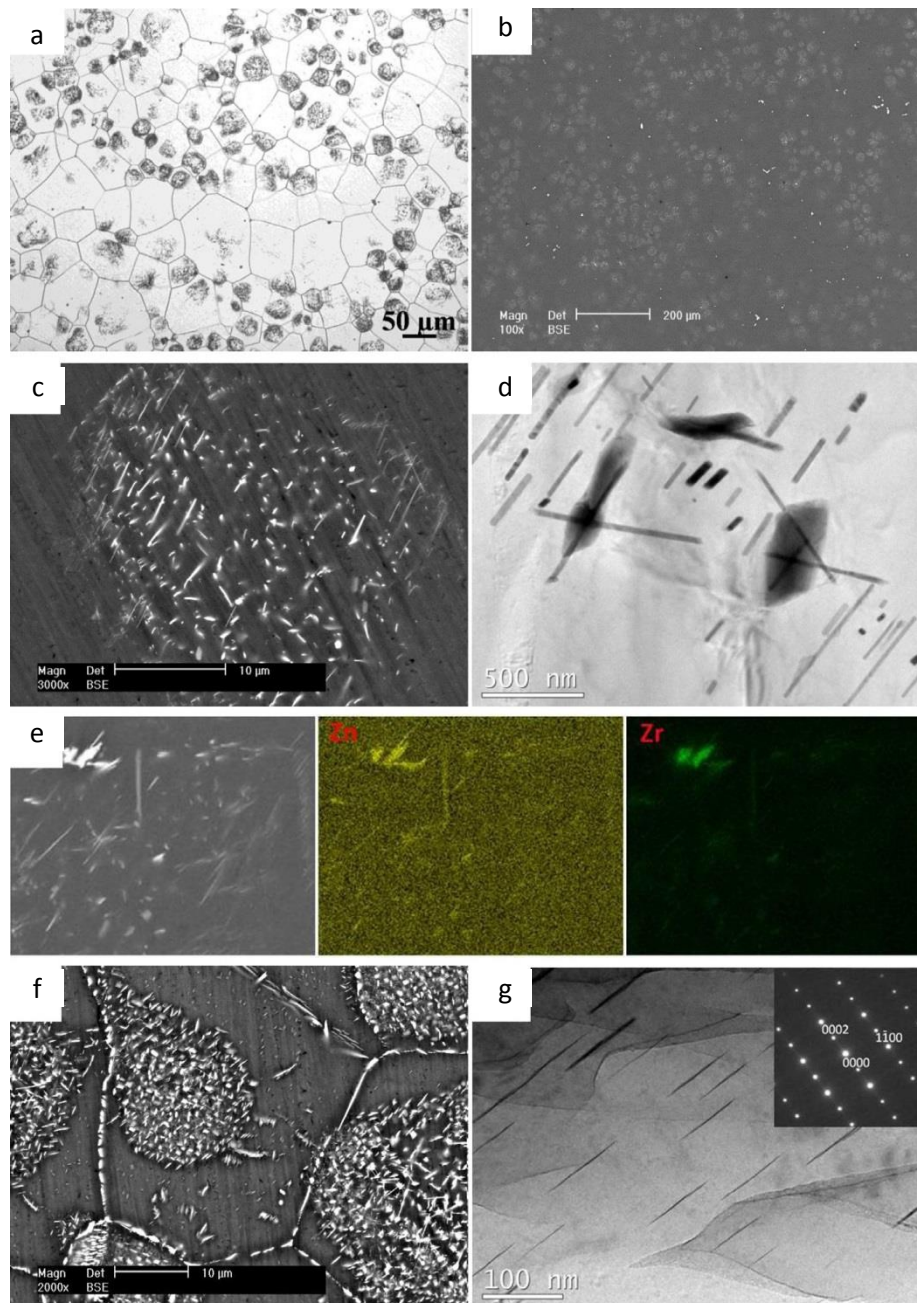


Fig. 48: Immagine ottica a); TEM b), c), d), f); mappe EDS e); spettri di diffrazione g) della lega $Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr$ post tempra [103].

2.5.3 Leghe Mg-Gd-RE

2.5.3.1 Leghe as cast

Le leghe con Gd come elemento principale di lega vengono spesso alligate con Nd, per aumentarne la colabilità, Zn e altre RE come Ittrio per incrementare la precipitazione durante il trattamento termico, e Zr per affinare la microstruttura. Analogamente a quanto avviene nel caso delle leghe con Ittrio e Neodimio, la

microstruttura della lega as-cast si presenta con una struttura a grano equiassico di dimensioni contenute, e fase eutettica a bordo grano.

Q. Peng et al. [81] hanno studiato la microstruttura e le proprietà meccaniche di una lega Mg-Gd con la seguente composizione chimica: Mg-12Gd-4Y-2Nd-0.3Zn-0.6Zr. Le analisi sulla lega in condizioni as-cast mostrano un grano equiassico con dimensioni di circa 70 μm , con la fase eutettica a bordo grano in posizione interdendritica. Gli autori rilevano anche la presenza di composti intermetallici dispersi all'interno dei grani. Le principali fasi rilevate tramite analisi XRD sono state Mg_5RE e $\text{Mg}_{24}\text{RE}_5$.

In fig. 49 a) è possibile apprezzare la microstruttura in microscopia ottica della lega in condizioni as-cast, mentre in fig. 49 b) è riportata un'immagine SEM della stessa.

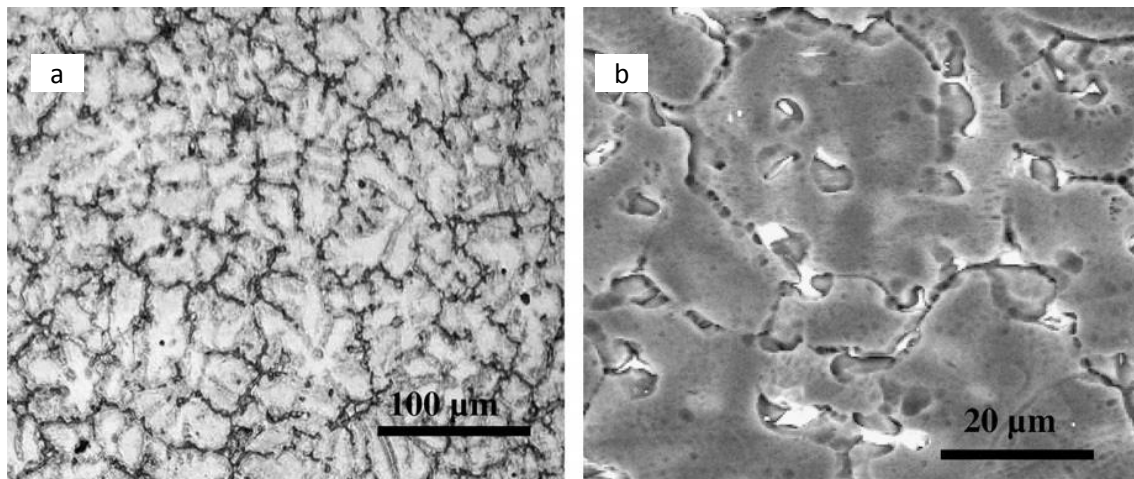


Fig. 49: Immagine OM (a) e SEM (b) della lega Mg-12Gd-4Y-2Nd-0.3Zn-0.6Zr [81].

Microstrutture simili in condizioni as-cast sono state riscontrate da Liang C. et al. [104] nello studio dell'influenza del trattamento termico sulla lega Mg-10Gd-3Y-0.5Zr e da Peng Q. et al. [92] nello studio sulla formazione dei precipitati in leghe binarie Mg-Gd.

2.5.3.2 Leghe T6

T. Honma et al. [105] hanno studiato l'influenza del trattamento termico sulla lega Mg-2.1Gd-Y0.60-0.2Zr, in diverse condizioni di trattamento termico. Nel loro studio hanno utilizzato tecniche TEM e 3D atom probe (3DAP), analizzando la stechiometria dei precipitati di rinforzo. In figura 50 sono mostrate le immagini TEM della lega invecchiata 0.5 ore a 200 °C (sottoinvecchiata), con i rispettivi spettri di diffrazione. È possibile notare la formazione dei primi precipitati di morfologia lamellare (fig. 50 a e b), con i tipici extraspot a $1/2(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$ (fig. 50 c e d), riconducibili alla formazione

della fase β^{II} , con una struttura cristallina DO_{19} . Nessun altro extraspot è visibile negli spettri di diffrazione.

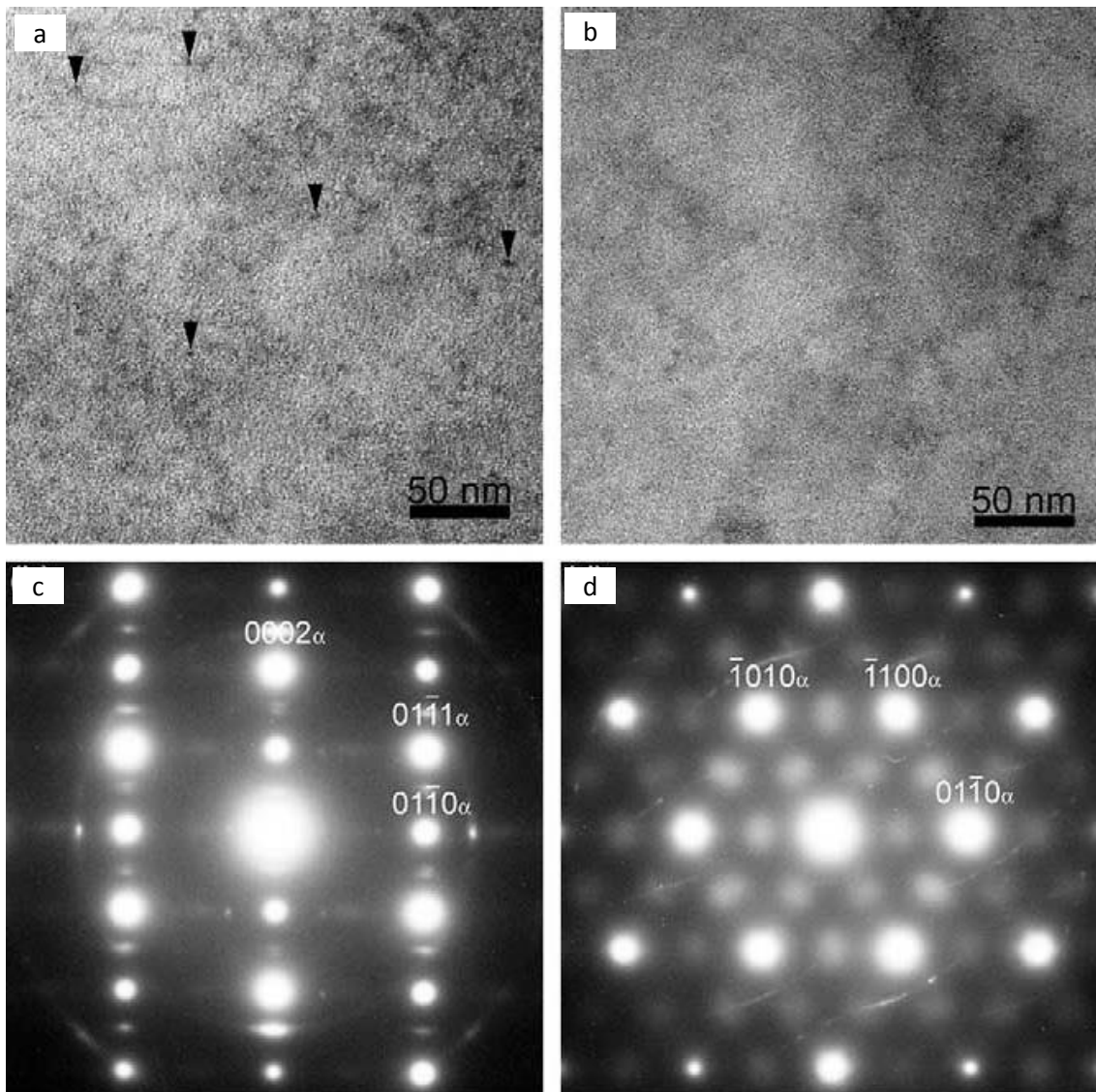


Fig. 50: Immagine TEM a) e b) della lega $\text{Mg-2.1Nd-0.60Y-0.2Zr}$ invecchiata 0.5 h a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e relativi spettri di diffrazione c) e d) [105].

In figura 51 sono invece mostrate le immagini TEM, con i rispettivi spettri di diffrazione, relativi alla lega invecchiata 4 ore a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ancora in condizioni di sottoinvecchiamento. Dagli spettri di diffrazione è possibile vedere come tutti gli extraspot $1/2(1,-1,0)\alpha\text{Mg}$ siano ora ben definiti e si assiste alla comparsa di extraspot $1/4(1,-1,0)\alpha\text{Mg}$, indice della comparsa della fase β^{I} .

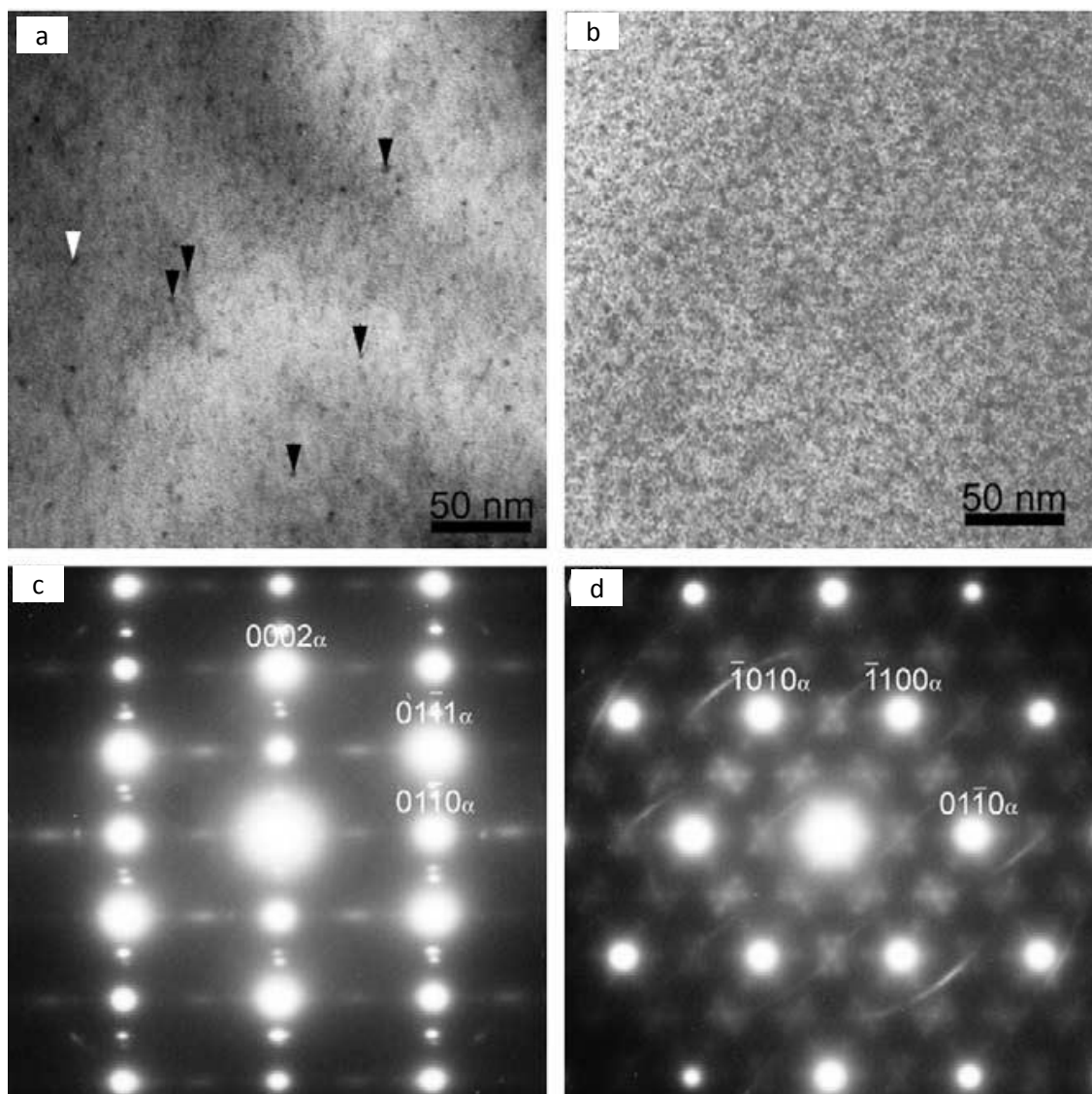


Fig. 51: Immagini TEM a) e b) della lega Mg-2.1Nd-0.60Y-0.2Zr invecchiata 4 h a 200 °e relativi spettri di diffrazione c) e d) C [105].

In figura 52 infine vengono riportate le immagini TEM e i relativi spettri di diffrazione della lega sovrainvecchiata 60 ore a 200 °C. Si assiste ad un progressivo ingrossamento dei precipitati (fig. 52 a e b), mentre non si nota un sostanziale cambiamento degli spettri di diffrazione. Le analisi 3DAP rivelano come la fase β^{II} precipiti con struttura cristallina DO_{19} con un rapporto tra Mg e RE 3:1 (Mg_3RE). La precipitazione prosegue con la formazione della fase β^{I} con struttura OFC (ortorombica a facce centrate), isomorfa con la fase β^{II} , con un decremento nel contenuto di terre rare ($\text{Mg}_{13}\text{RE}_3$) senza nucleazione di nuove fasi. Infine, la fase di equilibrio β viene identificata come Mg_5RE , con un ulteriore impoverimento di terre rare.

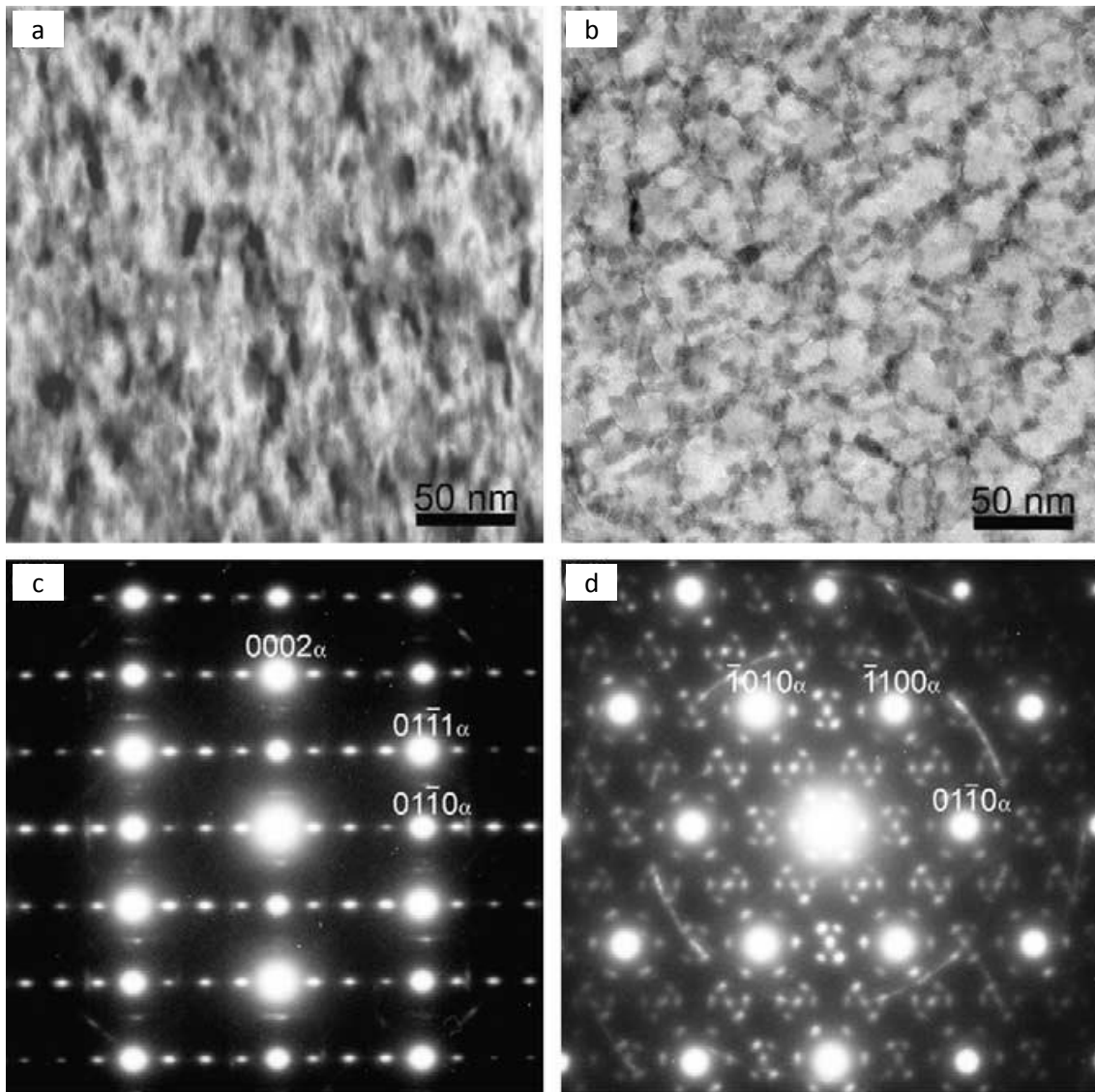
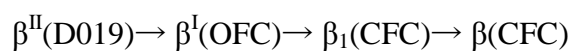


Fig. 52: Immagine TEM a) e b) della lega Mg-2.1Nd-0.60-0.2Zr invecchiata 60 h a 200 °C e relativi spettri di diffrazione c) e d) [105].

Qiuming Peng et al. [81] sono giunti alle medesime conclusioni in termini di sequenza di precipitazione e struttura cristallina dei precipitati.

X. Gao et al. [106] hanno studiato l'evoluzione microstrutturale di una lega contenente il 15 wt. % di gadolinio e lo 0,5 % di Zr, trovando una sequenza di precipitazione simile a quanto già evidenziato per leghe contenenti Ittrio, con la formazione di una fase intermedia β_1 prima della fase d'equilibrio β . La sequenza di precipitazione identificata dagli autori risulta essere:



dove la fase β_1 si origina da β^{I} come riportato nello schema di figura 53.

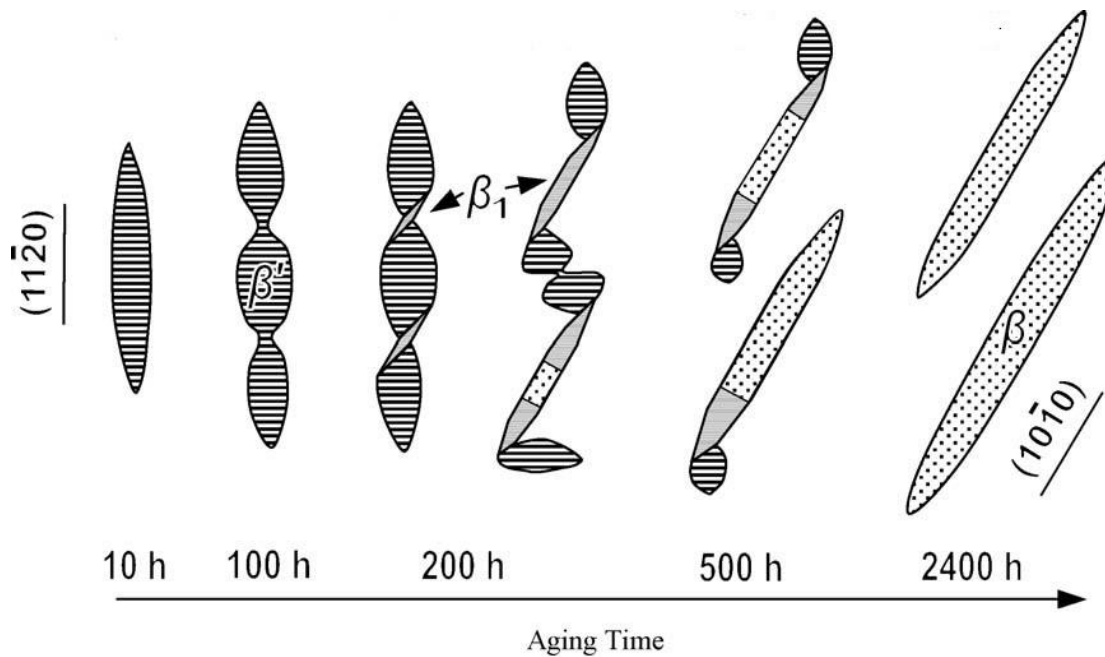


Fig. 53: Evoluzione della fase β^1 in β_1 e β in funzione dei tempi di invecchiamento[106].

La stessa sequenza di precipitazione è stata riscontrata anche da S.M. He et al. [107] in un lavoro su leghe contenenti Gd e Y.

2.6. Ottimizzazione del trattamento termico T6

Le proprietà meccaniche delle leghe dipendono fortemente dagli elementi di lega e dai parametri di trattamento termico. Dalle analisi microstrutturali sopra presentate risulta, infatti, evidente come una lega in condizione sovrainvecchiata abbia caratteristiche microstrutturali e quindi proprietà meccaniche diverse se comparato con la stessa lega sottoinvecchiata o invecchiata al picco. Di seguito verrà esaminata l'influenza dei diversi parametri di trattamenti termico sulla durezza delle famiglie Mg-Y-RE, Mg-Nd-RE e Mg-Gd-RE.

2.6.1 Leghe Mg-Y-RE

Le leghe contenenti Y, come precedentemente analizzato, vengono sottoposte a trattamento di tempra di soluzione, al fine di ottenere un rinforzo per precipitazione nella matrice α -Mg.

Z. Su et al. [97] hanno investigato l'influenza di 3 diverse temperature d'invecchiamento sulla lega Mg-4Y-2.4Nd-0.2Zn-0.4Zr, solubilizzata a 500 °C e temprata in acqua calda. Le microstrutture associate alle diverse condizioni sono state precedentemente analizzate nel paragrafo 2.5.1.1. Le temperature considerate dagli

autori sono 200, 225, e 250 °C per diversi tempi di trattamento. In figura 54 è riportato l'andamento della durezza in funzione dei tempi di invecchiamento alle diverse temperature. La prima cosa che si nota è come il picco nella durezza tenda a calare con il crescere della temperatura, infatti la lega invecchiata a 250 °C presenta un picco di 85 HV₅, mentre la lega invecchiata a 200 °C raggiunge valori superiori ai 110 HV. Un altro aspetto importante da considerare sono i tempi di trattamento, non sempre compatibili con pratiche industriali, tanto che il picco di durezza a 200°C (110 HV₅) viene raggiunto dopo circa 70 ore.

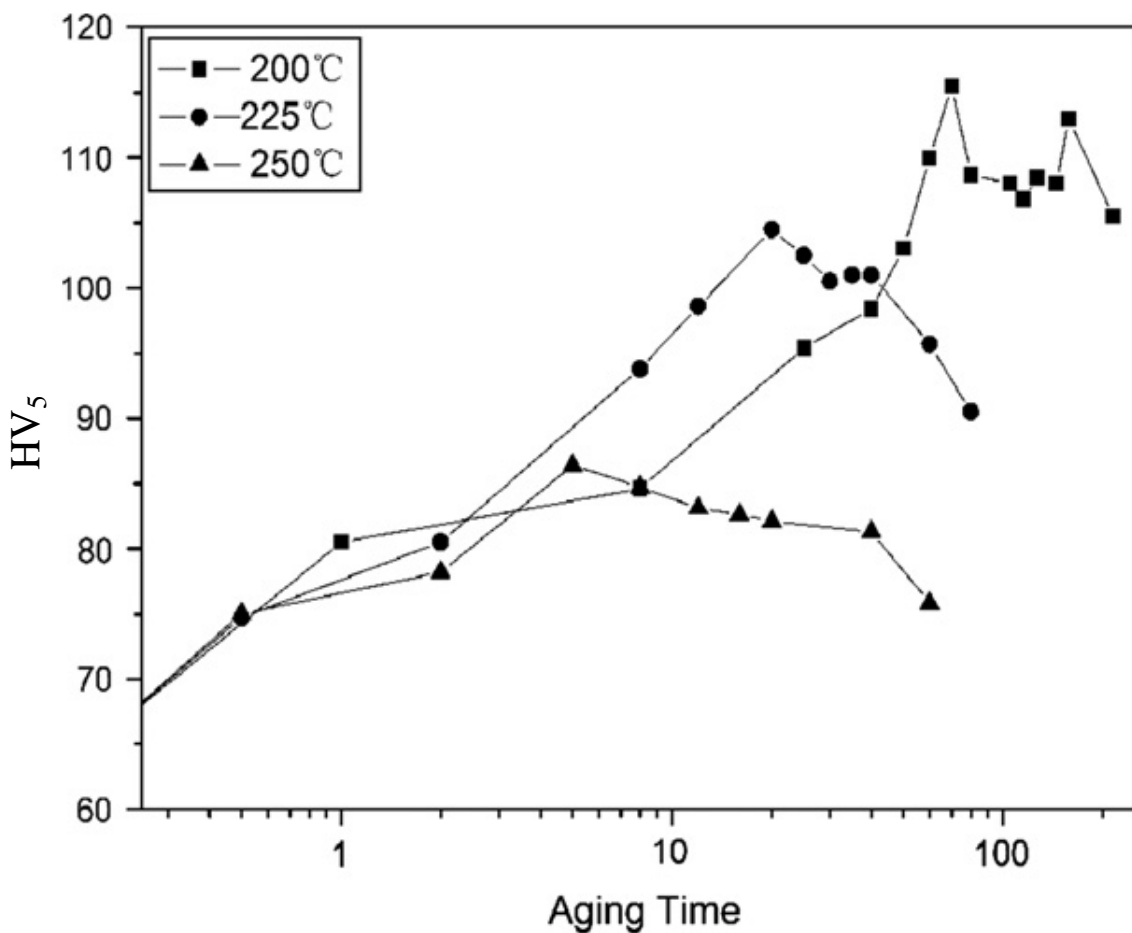


Fig. 54: Influenza di temperatura e tempo d'invecchiamento (in ore) sulla durezza della lega Mg-4Y-2.4Nd-0.2Zn-0.4Zr [97].

Un'ulteriore analisi su tale aspetto è fornita da Y.H. Kang et al [89], i quali hanno ricavato le curve di invecchiamento della lega WE43, con e senza aggiunta di piccole percentuali di Zn (0.2 wt.%), esposta per diversi tempi alla temperatura di 250 °C. Dalla figura 55 si evince come entrambe le leghe raggiungano i medesimi valori di durezza, di poco inferiori ai 100

HV₅, ma la lega contenente Zn raggiunge prima il picco di durezza e mostra un degrado più contenuto.

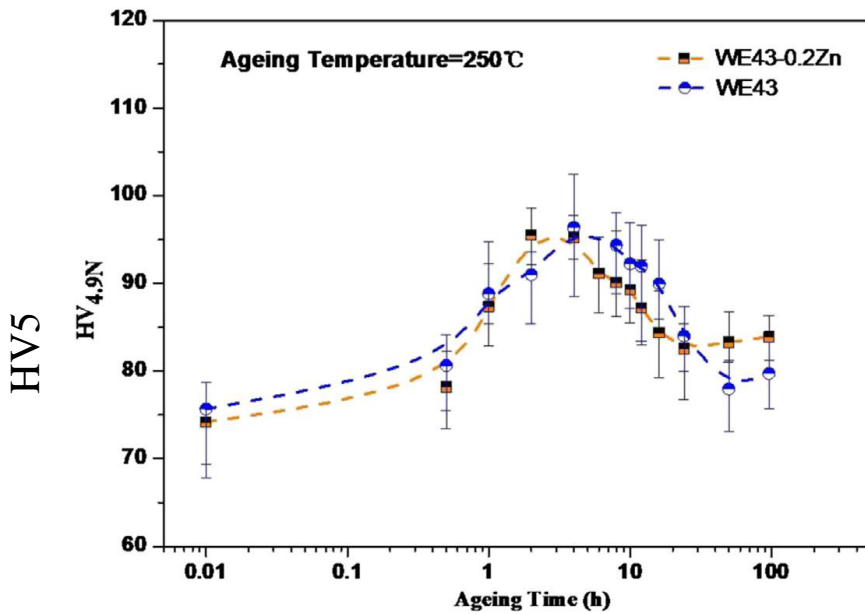


Fig. 55: Curve di invecchiamento della lega WE43 a 250 °C con e senza aggiunta di di Zn [89].

Analoghi risultati sono stati trovati da L. Zhi-jie et al [108] studiando la risposta a trattamento termico di una lega Mg-4Y-2Nd-1Gd-0.4Zr a due diverse temperature d'invecchiamento, 225 e 250 °C.

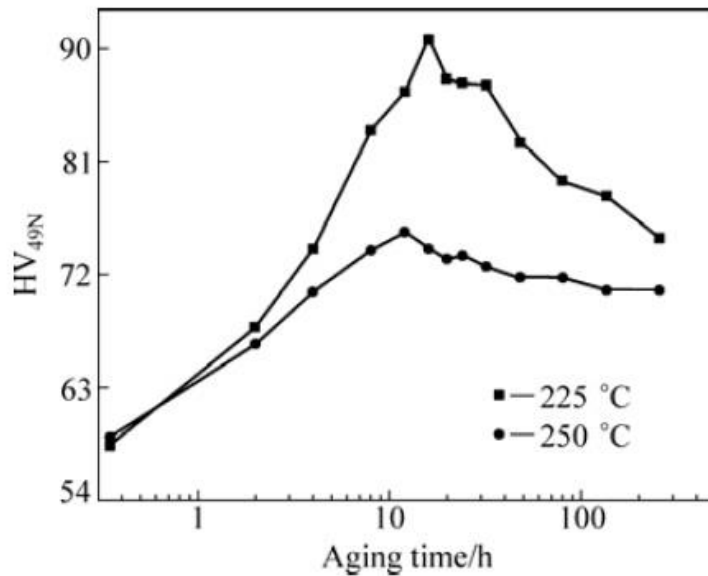


Fig. 56: Curve di degrado della lega a Mg-4Y-2Nd-1Gd-0.4Zr a 225 e 250 °C [108].

2.6.2 Leghe Mg-Nd-RE

L'invecchiamento delle leghe contenenti Neodimio come elemento principale è eseguito a temperature prossime ai 200 °C, in modo da permettere la formazione di precipitati di dimensione nanometrica.

F. Penghuai et al. [91] hanno studiato l'influenza di 3 temperature di invecchiamento su una lega Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr in funzione del tempo. In fig 57 sono riportate le curve di invecchiamento a 160, 200 e 250 °C. Le durezza maggiori vengono ottenute per un invecchiamento di circa 11 ore a 200 °C, con valori prossimi a 75 HV₅. Gli stessi valori vengono raggiunti a 160 °C, ma per tempi di trattamento maggiori. Si assiste invece ad un netto calo di durezza nel campione invecchiato a 250 °C, il quale raggiunge però le massime durezze dopo soli 30 minuti di trattamento.

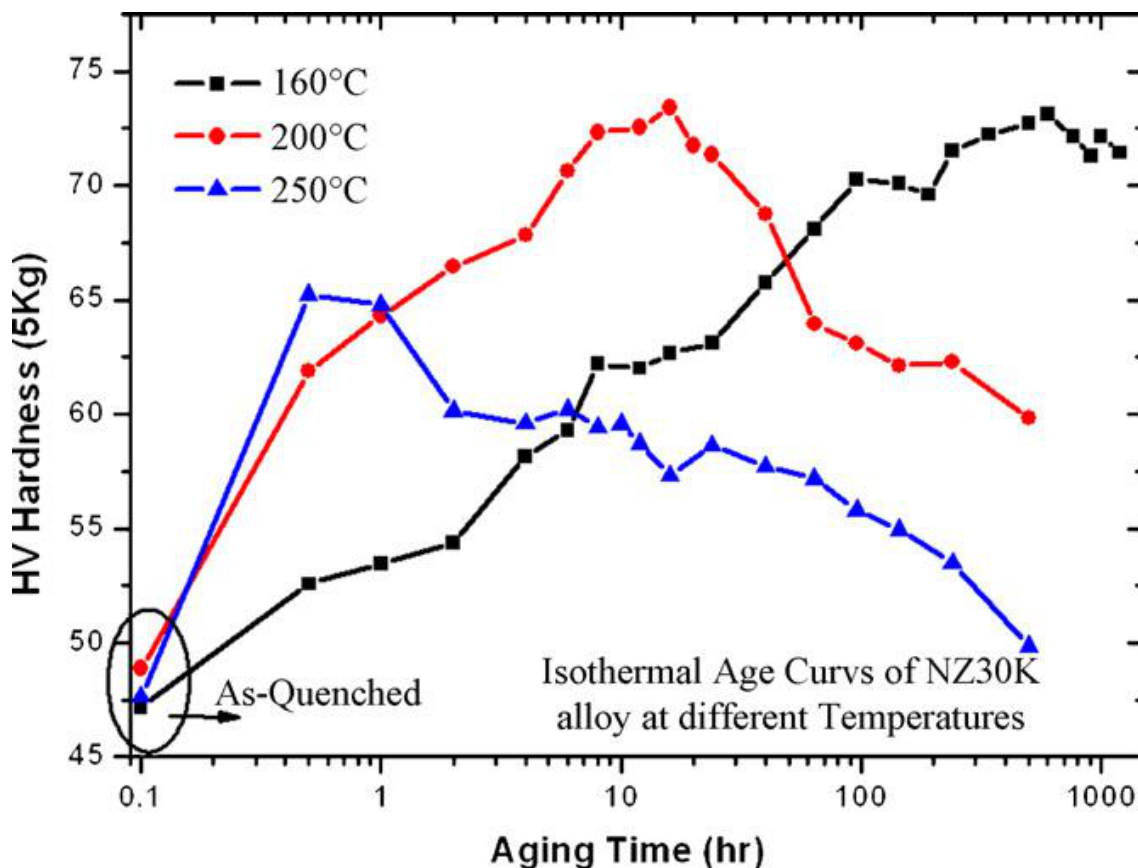


Fig. 57: Curve di invecchiamento della lega Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr a 160, 200 e 250 °C [91].

D. Wu et al. [103] hanno valutato la risposta a trattamento termico di una lega di simile composizione Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr. Gli autori hanno valutato inoltre l'influenza del mezzo di tempra sulla risposta a trattamento termico (aria vs. acqua). In figura 58 sono riportate le curve di invecchiamento a 200 °C, rispettivamente della lega temprata in

aria e in acqua calda. La lega raffreddata in aria mostra un incremento modesto della durezza, al contrario di quanto invece accade per la lega temprata in acqua, che raggiunge il picco di durezza dopo 12 ore.

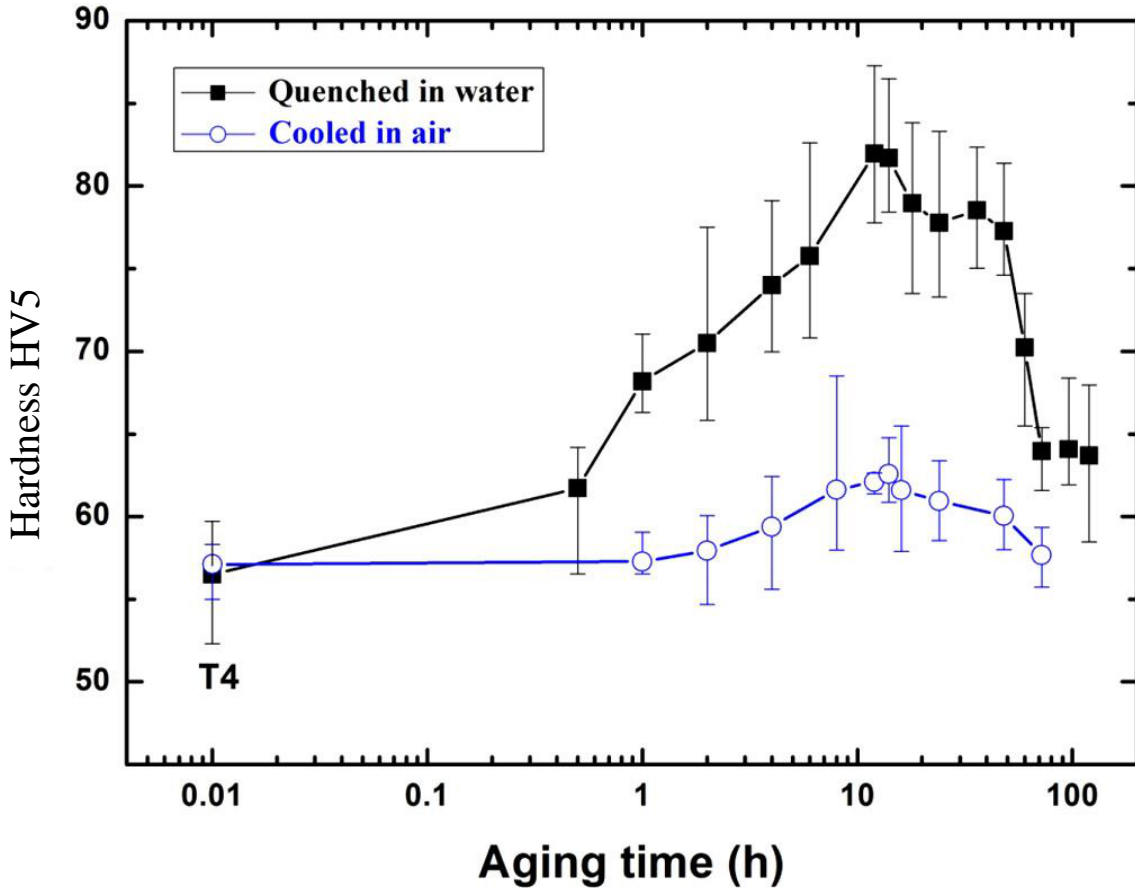


Fig. 58: Curve di invecchiamento della lega Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr temprata in aria e in acqua [103].

Risultati analoghi sono stati riportati anche da Z. Liu et al. [109] valutando l'effetto del Gd sul rinforzo per precipitazione di una lega Mg-3.4Nd-0.10Zn-0.4Zr e Mg-3.4Nd-0.64Gd-0.10Zn-0.4Zr. In figura 59 sono riportate le curve di invecchiamento a 200 °C, da cui emerge chiaramente l'effetto del rinforzo per precipitazione del Gadolinio.

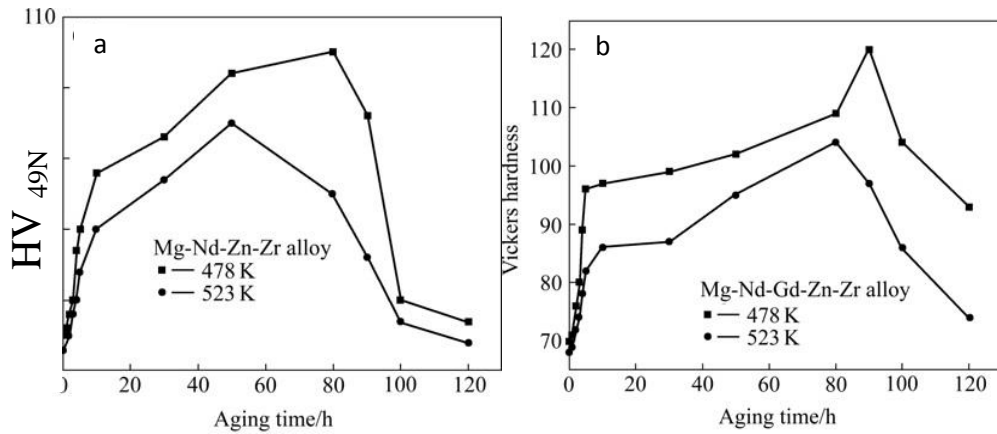


Fig. 59: Curve di invecchiamento della lega $Mg-3.4Nd-0.10Zn-0.4Zr$ e $Mg-3.4Nd-0.64Gd-0.10Zn-0.4Zr$ a $200\text{ }^{\circ}C$ [109].

2.6.3 Leghe Mg-Gd-RE

Analogamente a quanto già presentato per le leghe Mg-Y e Mg-Nd, anche nelle leghe contenenti Gadolinio come principale elemento di lega il trattamento termico porta a una fine dispersione di precipitati nella matrice. La tipologia, la morfologia e la densità dei precipitati è funzione dei parametri di processo, temperatura e tempo.

Q. Peng et al. [81] hanno valutato la risposta al trattamento termico della lega $Mg-12Gd-4Y-2Nd-0.3Zn-0.6Zr$ a 200, 225 e 250 °C. La lega mostra una buona risposta al trattamento a tutte le temperature investigate, con differenze contenute in termini di durezza. Il massimo valore di durezza, 112 HB₃₀, è ottenuto invecchiando a 200 °C per oltre 100 ore, mentre invecchiando a 250 °C per 11 ore si ottiene una durezza di poco superiore a 100 HB₃₀.

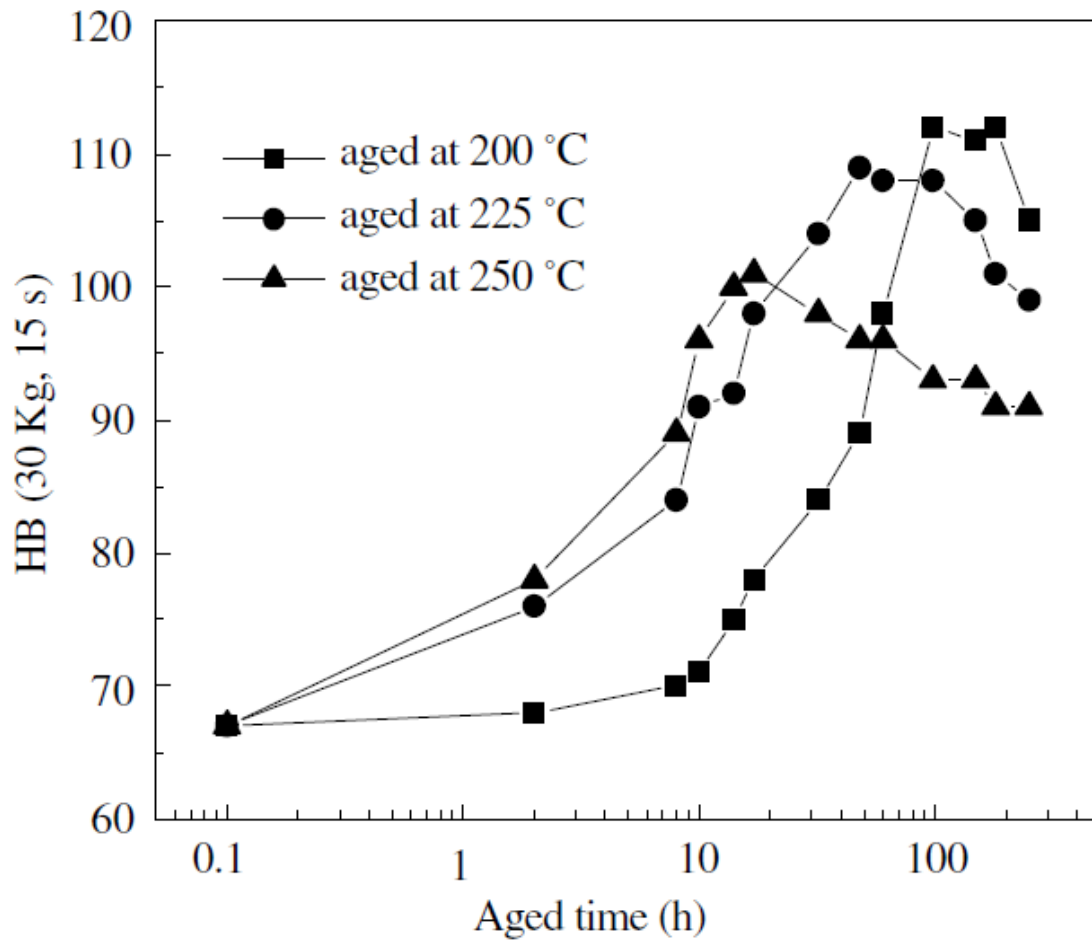


Fig. 60: Curve d'invecchiamento della lega Mg-12Gd-4Y-2Nd-0.3Zn-0.6Zr a 200, 225 e 250 °C [81].

Alle stesse conclusioni sono giunti Z. Liu et al. [104] studiando l'evoluzione microstrutturale indotta dal trattamento termico in una lega Mg-10Gd-3Y-0.5Zr come mostrato in figura 61.

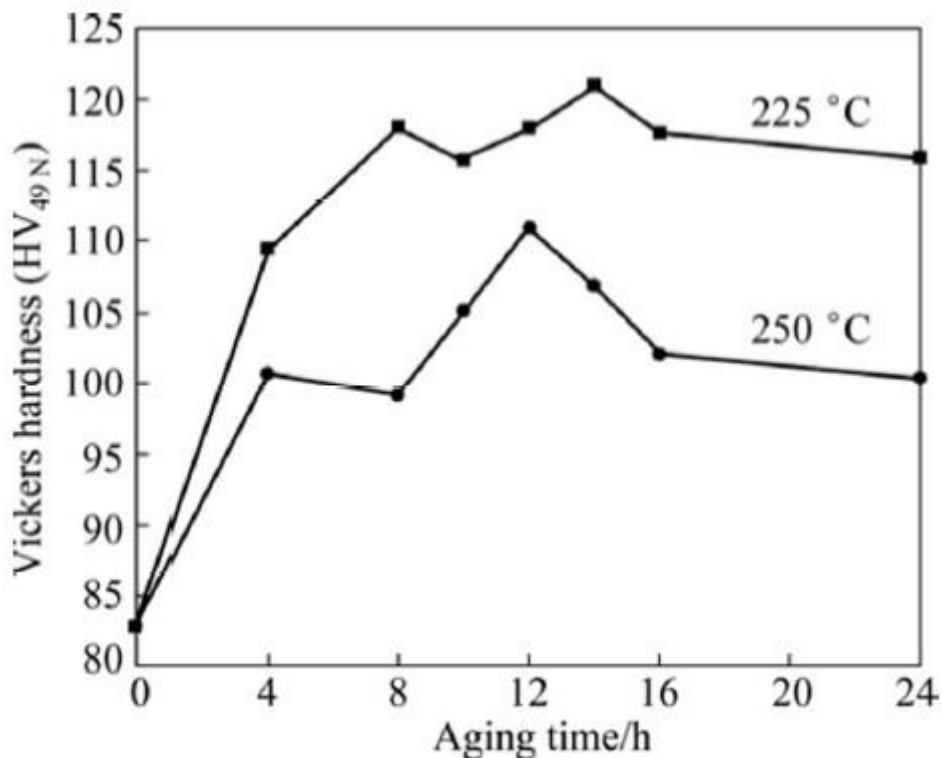


Fig. 61: Curve di invecchiamento della lega Mg-10Gd-3Y-0.4Zr a 225 e 250 °C [104].

2.7 Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura

Con proprietà meccaniche statiche si intendono le caratteristiche proprie delle leghe ricavate da prove statiche (trazione e durezza), come resistenza a rottura (UTS), resistenza a snervamento (YS), allungamento a rottura (E) e durezza. Di seguito verranno esaminate le proprietà meccaniche delle principali leghe da fonderia in relazione ai principali elementi di lega presenti.

2.7.1. Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura delle leghe Mg-Y-RE

Le leghe Mg-Y-RE sono le leghe commerciali che mostrano i più alti valori di resistenza a snervamento (≈ 200 MPa) e a rottura (≈ 280 MPa), con allungamenti a rottura dell'ordine del 5%. Ciò deriva dall'elevato tenore di terre rare presenti nelle leghe della famiglia WE, che, grazie al rinforzo per soluzione solida ma soprattutto precipitazione, conferiscono elevate proprietà meccaniche particolarmente apprezzate nel settore automotive e aerospace.

Il lavoro di Z. Su et al. [97], precedentemente analizzato sia dal punto di vista microstrutturale che dell'ottimizzazione del trattamento termico, mette in luce valori prossimi a 340 MPa come UTS e 270 MPa per YS, con allungamenti a rottura compresi tra 4 e 6%. I valori sono riferiti ad una lega Mg-4Y-2.4Nd-0.2Zn-0.4Zr solubilizzata 6

ore a 500 °C ed invecchiata a 200 °C 70 ore (peak aged 200 °C fig. 54). Valori confrontabili vengono registrati per la lega invecchiata al picco a 225 °C (peak aged 225 °C fig. 54), mentre la lega invecchiata 5 ore a 250 °C (peak aged 250 °C fig. 54) mostra un netto calo delle proprietà, con valori di 260 come UTS e 195 come YS, con allungamento a rottura del 3%. L'analisi delle superfici di frattura delle 3 diverse condizioni mostra una morfologia di rottura dovuta a clivaggio, con la presenza di piccole cavità (dimples) indice di un comportamento prevalentemente fragile.

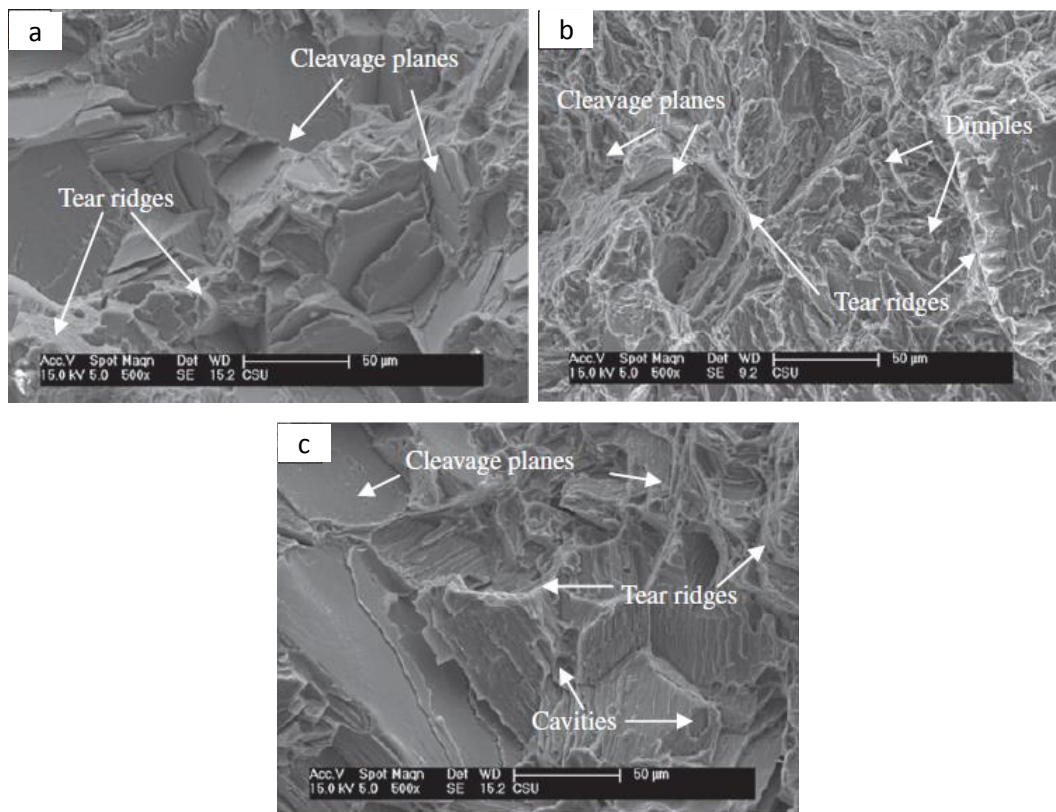


Fig. 62: Superfici di frattura della lega Mg-4Y-2.4Nd-0.2Zn-0.4Zr solubilizzata 6 h. a 500 °C ed invecchiata al picco a 200 °C a), 225 °C b) e a 250 °C c) [97].

Y.H. Kang et al. hanno studiato l'influenza di piccole quantità di zinco sulla lega Mg-4.2Y-2.5Nd-1Gd-0.6Zr [89]. Gli autori hanno valutato le proprietà meccaniche di entrambe le leghe invecchiate per 5 ore a 250 °C (invecchiamento al picco fig. 55). L'effetto dello zinco si traduce in un piccolo incremento di proprietà meccaniche a favore della lega contenente lo 0.2 wt.% di Zn, dove la UTS passa da 283.5 a 297.6 MPa e la YS da 221.9 a 240.1 MPa. Si può invece apprezzare un benefico effetto sull'allungamento a rottura che raddoppia, passando dal 2.35% al 4.6 %. In figura 63 a e c sono riportate le immagini delle superfici di frattura della lega senza aggiunta di zinco,

mentre le figure 63 *b* e *d* riportano le superfici della lega con zinco. Gli autori sottolineano la presenza di piani di clivaggio in entrambe le condizioni, ma con una presenza maggiore per la lega senza aggiunta di zinco.

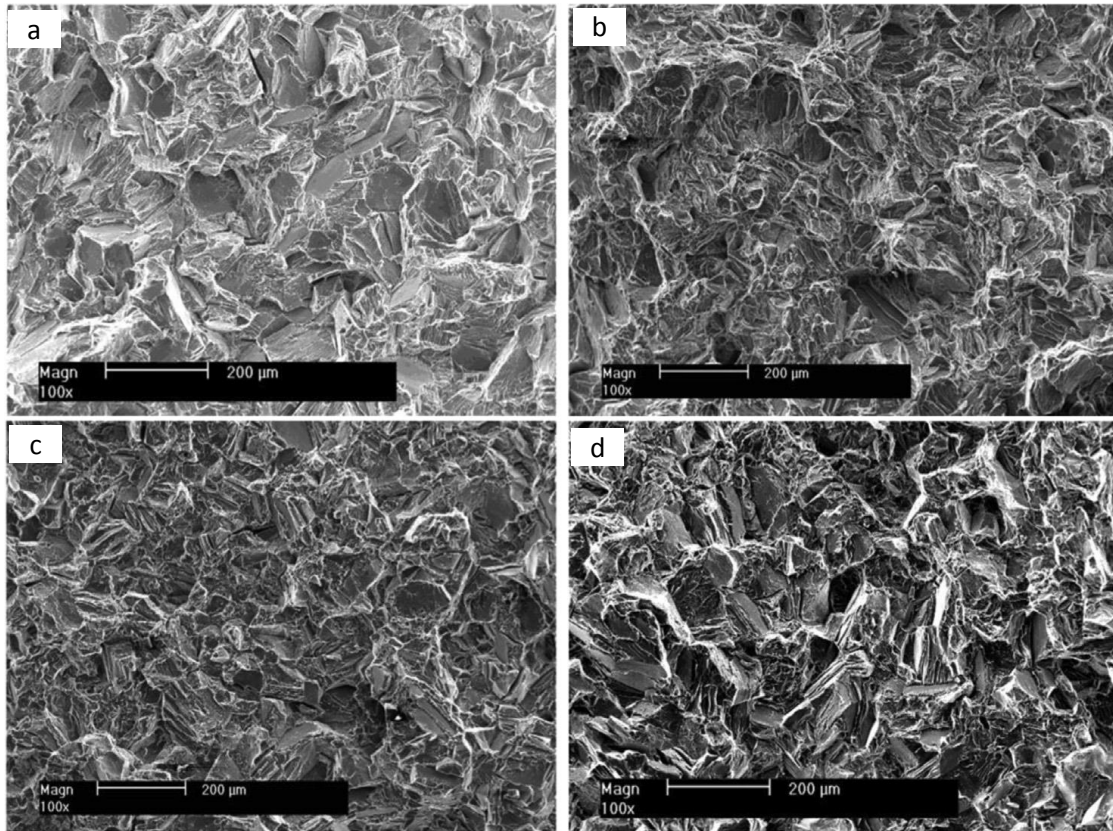


Fig. 63: Superfici di frattura della lega Mg-4.2Y-2.5Nd-1Gd-0.6Zr (a) e (c) e della lega Mg-4.2Y-2.5Nd-1Gd-0.6Zr-0.2Zn (b) e (d) invecchiate al picco 250 °C [89].

Per completezza si riportano, in tabella 4, i risultati ottenuti in altri studi con relativo trattamento termico applicato di invecchiamento al picco.

Lega	UTS [MPa]	YS [MPa]	E [%]	Solubilizzazione	Invecchiamento
Mg-4Y-3Nd-1Gd-0.2Zn-0.5Zr [110]	281	196	5.2	525 °C per 6 h.	250°C per 4h.
Mg-4Y-3Nd-1Gd-0.2Zn-0.5Zr [110]	324	208	3.6	525 °C per 6 h.	225°C per 18h.
Mg-4Y-3Nd-1Gd-0.2Zn-0.5Zr [110]	304	192	5.1	525 °C per 6 h.	200°C per 40h.
Mg-5Y-1.92Nd-2.13Gd-0.45Zr [111]	274.5	194	8.2	525 °C per 6 h.	250°C per 16h.
Mg-4.2Y-Nd-2.3-Gd-1.36-Zr0.49 [112]	274	215	3.4	525 °C per 8 h.	250°C per 16h.

Tab. 4: Proprietà meccaniche di leghe Mg-Y-RE sottoposte a diversi trattamenti termici.

2.7.2 Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura delle leghe Mg-Nd-RE

Le leghe contenenti Nd come elemento principale di lega presentano proprietà meccaniche inferiori se comparate con le altre leghe Mg-Y o Mg-Gd. Ciò è dovuto principalmente al fatto che il Nd presenta una limitata solubilità nel Mg, comportando quindi un minore effetto di rinforzo per precipitazione. Le leghe contenenti Nd vengono largamente impiegate in tutte le applicazioni in cui siano richieste ottima colabilità insieme a buone proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione.

Fu Penghuai et al. [91] hanno evidenziato l'influenza del trattamento termico sulla lega Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr. Gli autori hanno studiato 3 diverse temperature d'invecchiamento 160, 200 e 250 °C e valutato le proprietà meccaniche della lega invecchiata al picco nelle 3 diverse condizioni. I risultati mostrano come la tensione di snervamento (YS) non sia influenzata dalla temperatura d'invecchiamento, con un valore pari a circa 145 MPa. La resistenza a rottura, invece, ne risente in maniera più marcata, dove la lega invecchiata a 250 °C mostra un valore decisamente inferiore (260 MPa) in confronto alle leghe invecchiate rispettivamente a 160 e 200 °C (300 e 305 MPa). Anche l'allungamento risente della temperatura di invecchiamento scelta, con un valore prossimo al 20% nel caso della lega invecchiata a 250 °C e di circa 10% negli altri due casi. Le superfici di frattura (figura 64) mostrano la contemporanea presenza di piani di clivaggio, *dimples* e *tear ridges*, indice di una rottura prevalentemente fragile, sia nel caso della lega invecchiata al picco (a) che della lega sovrainvecchiata (b).

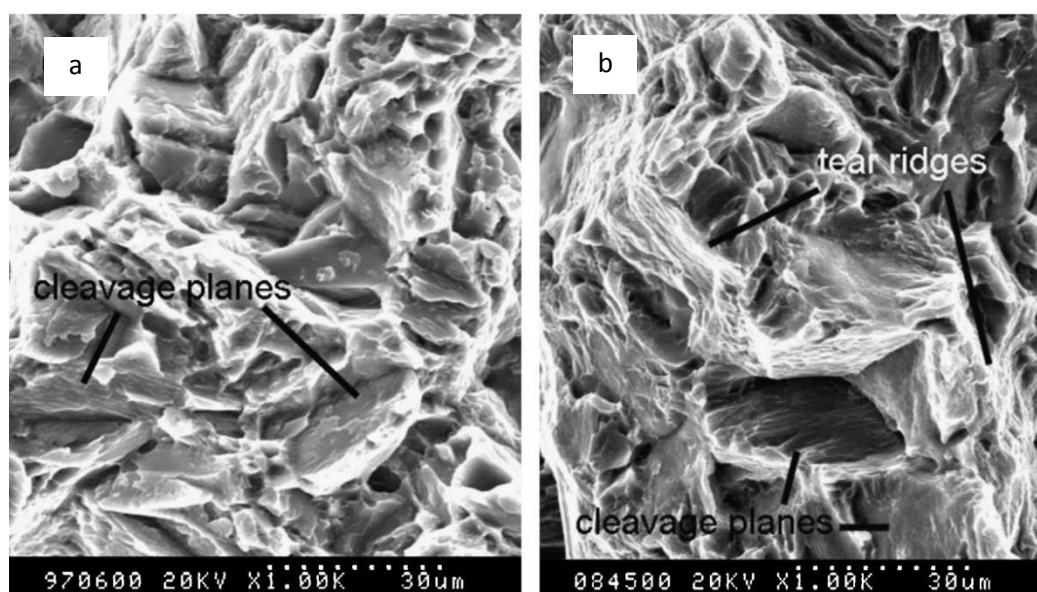


Fig. 64: Superfici di frattura della lega Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr, invecchiata 6 h a 200 °C (a) ed invecchiata 6 h a 250 °C [91].

D. Wu et al. [103], il cui lavoro è già stato analizzato sia dal punto di vista microstrutturale sia dell'ottimizzazione del trattamento termico, hanno esaminato anche le proprietà meccaniche della lega Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr in diverse condizioni di trattamento termico. I risultati mostrano come la lega invecchiata 12 ore a 200 °C (invecchiamento al picco) mostri i migliori valori di resistenza a rottura (279 MPa) e a snervamento (163 MPa), con allungamenti dell'ordine del 5%

Per completezza si riportano i valori di resistenza a rottura, snervamento e allungamento a rottura relativi ad altre leghe con Nd come elemento principale di lega.

Lega	UTS [MPa]	YS [MPa]	E [%]	Solubilizzazione	Invecchiamento
Mg-0.97Nd-0.44Zr-0.19Zn [16]	229	103	10	540°C per 10 ore	200°C per 14h.
Mg-1.92Nd-0.44Zr-0.21Zn [16]	245	125	9	540°C per 10 ore	200°C per 14h.
Mg-2.98Nd-0.45Zr-0.19Zn [16]	285	145	5	540°C per 10 ore	200°C per 14h.
Mg-2.49Nd-1.82Gd-0.19Zn-0.4Zr [113]	287	206	4.5	515°C per 14 ore	205°C per 18h.
Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr [114]	244	196	2.8	500°C per 18 ore	200°C per 6h.
Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr [114]	258	191	4.2	500°C per 18 ore	200°C per 12h.

Tab. 5: Proprietà meccaniche di leghe Mg-Nd-RE sottoposte a diversi trattamenti termici.

2.7.3 Proprietà meccaniche statiche e superfici di frattura delle leghe Mg-Gd-RE

Le leghe contenenti Gd come elemento principale di lega mostrano ottime proprietà tensili, paragonabili alle leghe contenenti Ittrio. Come nei casi precedentemente analizzati, in questa famiglia di leghe sono presenti elementi quali Zn, Y e Nd, per incrementare l'effetto del rinforzo per precipitazione e la colabilità, così come la presenza di Zr per controllare la dimensione del grano.

C. Liang et al. [104] hanno studiato l'influenza del trattamento termico sulle proprietà meccaniche della lega Mg-10Gd-3Y-0.5Zr. Gli autori hanno valutato le proprietà tensili della lega nelle condizioni di sottoinvecchiamento, invecchiamento al picco e sovrainvecchiamento a due diverse temperature 225 e 250 °C. I dati relativi alle prove mostrano un'ottima stabilità della lega e differenze minime in termini di YS (max 8%) e UTS (max 8%), come emerge dai valori riportati in tabella 6. Le immagini delle

superfici di frattura mostrano (fig. 65), come nei casi precedentemente analizzati, una modalità di frattura prevalentemente fragile con piani di clivaggio, *tear ridges* e zone con la presenza *dimples*.

UTS[MPa]	YS[MPa]	E	Trattamento applicato	
333	236	1.9	225°C per 4h.	sottoinvecchiata
340	259	1.5	225°C per 14h.	invecchiata al picco
308	239	1.3	225°C per 64h.	sovrainvecchiata
326	237	1.9	250°C per 4h.	sottoinvecchiata
359	247	2.7	250°C per 12h.	invecchiata al picco
317	223	2.2	250°C per 64h.	sovrainvecchiata

Tab. 6: Proprietà meccaniche della lega secondo diversi trattamenti termici Mg-10Gd-3Y-0.5Zr in relazione alle temperature e tempi di invecchiamento: sottoinvecchiamento; invecchiamento al picco; sovrainvecchiate [104].

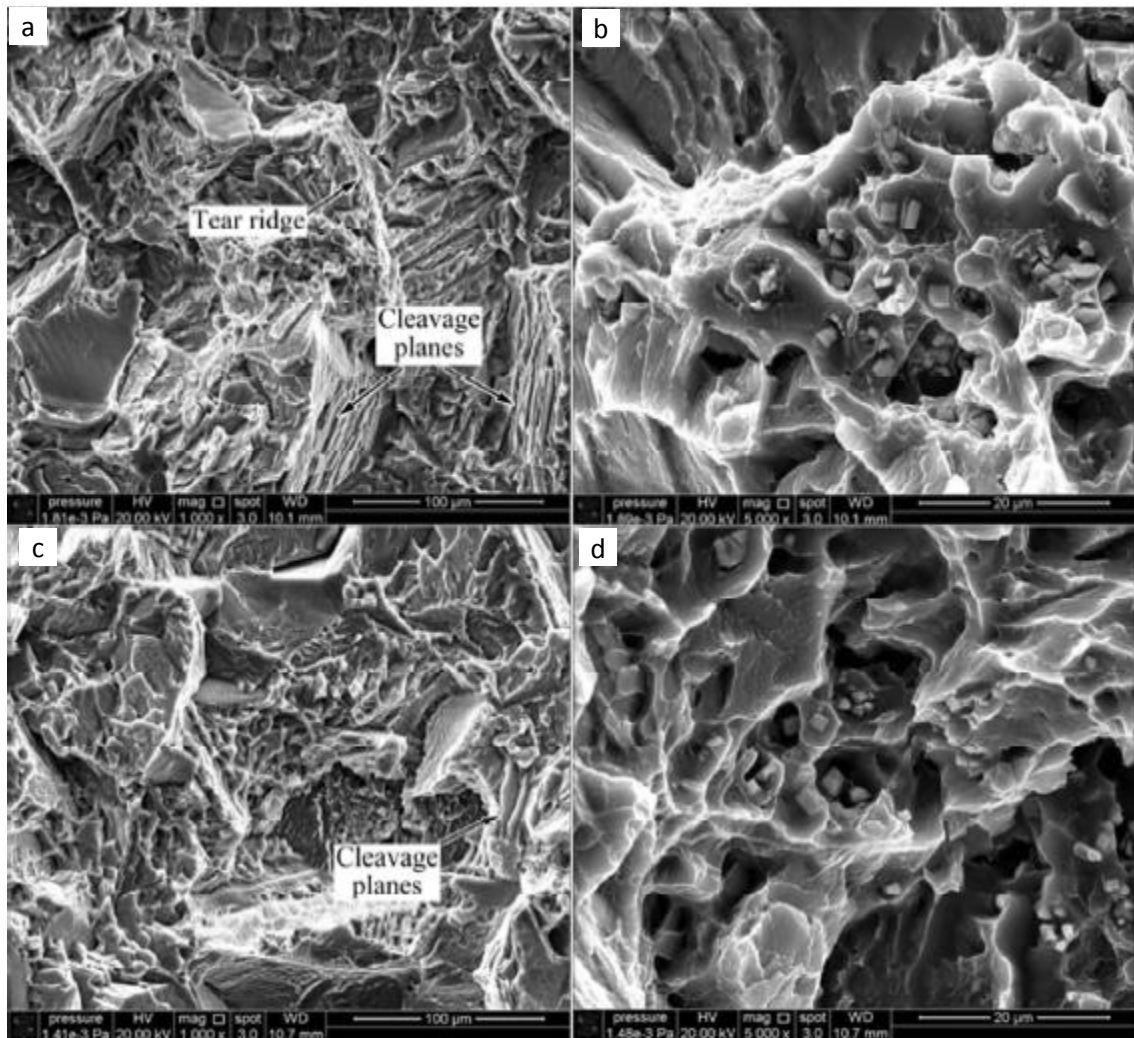


Fig. 65: Superfici di frattura della lega Mg-10Gd-3Y-0.5Zr, invecchiata 14 h a 200 °C (a,b) ed invecchiata 12 h a 250 °C (c,d) [104].

Q. Peng et al. [81] hanno trovato risultati simili studiando la lega Mg-12Gd-4Y-2Nd-0.3Zn-0.6Zr, con valori di 310 MPa per UTS, 280 per YS e un allungamento di

2.8% per la lega invecchiata al picco a 225 °C (riferimento fig 60). In tabella 7 sono riassunti i risultati di prove di trazione, riportati in diversi lavori scientifici relativi a leghe Mg-Gd-RE.

Lega	UTS [MPa]	YS [MPa]	E [%]	Solubilizzazione	Invecchiamento
Mg-10Gd-2Y-0.5Zr[76]	362	239	4.7	490°C per 8 ore	225°C per 16h.
Mg-12Gd-3Y-0.5Zr [115]	355	250	2.5	500°C per 6 ore	225°C per 16h.
Mg-10Gd-5Y-0.43Zr [116]	305	289	2.5	525°C per 10 ore	250°C per 5h.
Mg-9Gd-3Y-0.5Zr [117]	348	238	3.7	525°C per 12 ore	250°C per 10 h.
Mg-11Gd-3Y-0.5Zr [117]	347	243	3.4	525°C per 12 ore	250°C per 10 h
Mg- 14.33Gd-2.09Zn-0.51Zr [118]	400	275	4.8	520°C per 12 ore	200°C per 70h.

Tab. 7: Proprietà meccaniche di leghe Mg-Gd-RE secondo diversi trattamenti termici

2.8 Comportamento a fatica delle leghe Mg-RE

Come precedentemente discusso, la possibilità di alleggerimento strutturale nel settore dei trasporti e la conseguente riduzione dei consumi ha portato a un rinnovato interesse nei confronti del magnesio e le sue leghe. Lo sviluppo, in termini di prestazioni meccaniche, resistenza alle alte temperature e a corrosione, ha aperto nuovi orizzonti applicativi. L'aggiunta di terre rare come principali elementi di lega ha permesso di colmare il gap prestazionale con le leghe di alluminio, aprendo nuovi ambiti di potenziali applicazioni, relativi a componenti sollecitati a fatica (cerchioni, blocchi motore, componenti sistema sterzante, scatole della trasmissione, telai etc.). É noto come la sollecitazione ciclica porti a rottura del materiale a tensioni anche notevolmente inferiori alla tensione di snervamento, con una modalità che prevede una fase di nucleazione della cricca, una fase di propagazione e infine la rottura di schianto. Alle tre fasi citate corrispondono tre diverse aree ben identificabili sulle superfici di frattura, come mostrato in figura 66.

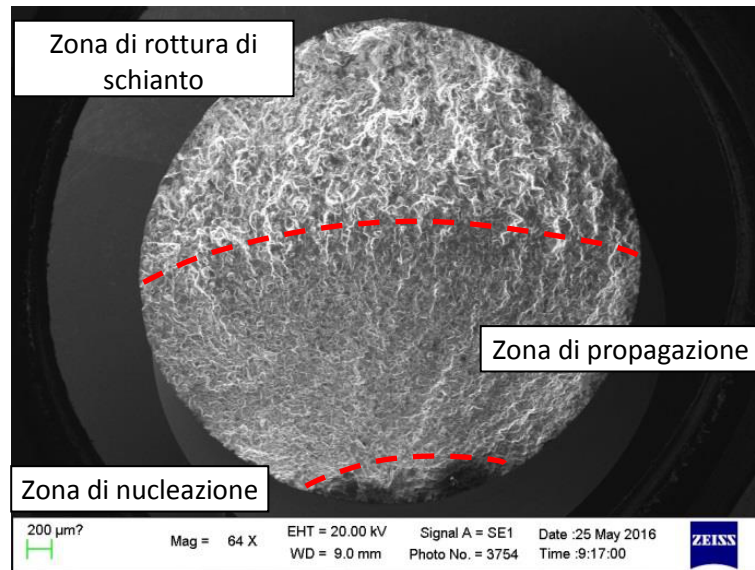


Fig. 66: Immagine SEM di una superficie di rottura a fatica con identificate: zona d'innesco, zona di propagazione e zona di rottura di schianto [119].

Di seguito verrà analizzata la risposta a sollecitazioni cicliche di leghe di magnesio con aggiunta di terre rare.

2.8.1 Zona di nucleazione

La cricca di fatica nuclea nelle zone di massimo stress e minima resistenza, dove è possibile raggiungere localmente tensioni superiori a quella di snervamento del materiale [120,121]. In assenza di difetti, o in presenza di difetti di dimensioni inferiore alla dimensione critica tale da indurre uno stato tensionale che permetta la nucleazione e la propagazione di una cricca, le massime tensioni vengono raggiunte in prossimità della superficie, dove la presenza di intagli, corrugamenti superficiali, filetti e spigoli vivi fungono da siti preferenziali per la nucleazione (alberi di trasmissione, alberi a camme, molle, viti etc.).

Z. Li et al. [122] hanno studiato il comportamento a fatica della lega NZ30 con diversi tenori di Zr ($Mg-3Nd-0.2Zn-xZr$), sotto diverse condizioni di trattamento termico (T4; T6). Gli autori sottolineano una differenza nella modalità di nucleazione della cricca, imputabile alla formazione di geminati nella lega trattata T4, a fronte della formazione di slip bands (bande di scorrimento) nella lega trattata T6. Questo differente meccanismo d'innesco è associato all'interazione tra i precipitati di rinforzo e la matrice, dove la formaione dei precipitati ainibisce il movimento delle dislocazioni e di conseguenza anche la formzione di *slip bands*. In entrambi i casi, l'assenza di difettosità,

porta ad una nucleazione della cricca in posizione superficiale o sub-superficiale, che conduce al clivaggio isolato di uno o più grani (fig. 67 a e b).

Nel caso di leghe trattate T4 l'effetto indurente dovuto alla precipitazione è limitato, ragion per cui, sotto l'effetto della sollecitazione ciclica, la geminazione avviene a causa di plasticizzazioni localizzate. La nucleazione di geminati funge quindi da sito preferenziale per l'innescò della cricca di fatica. Modalità analoghe di nucleazione, riconducibili alla formazione di geminati sono state riscontrate anche da F. Yang et al. in [123] e da S.M. Yin et al. in [124].

Nel caso di leghe trattate T6 l'effetto del rinforzo per precipitazione della matrice è notevole, inibendo di fatto la formazione di geminati [82,125]. Si assiste di conseguenza ad un impilamento delle dislocazioni che porta alla formazione di slip bands permanenti, che fungono da sito preferenziale per la nucleazione della cricca. Simili modalità di innescò sono state osservate da J. Polak et al. in [126] e da C. Caceres in [125].

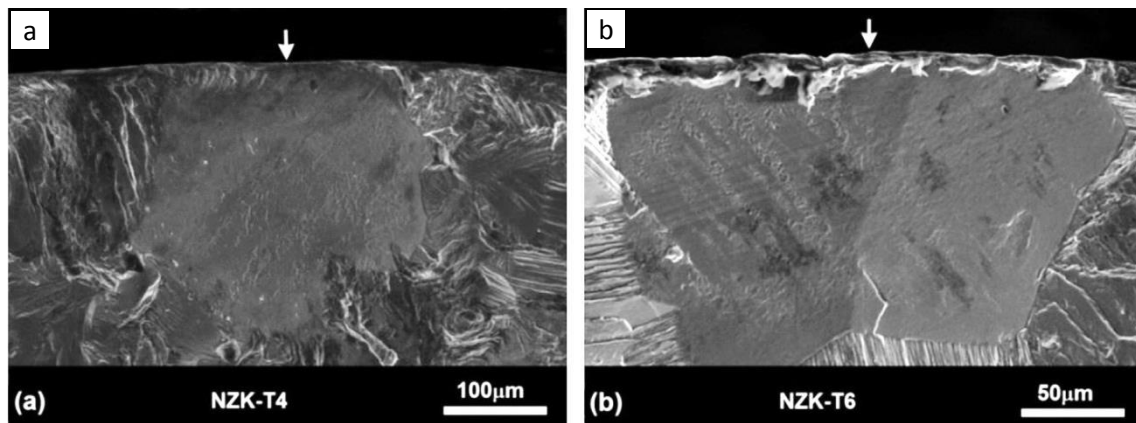


Fig. 67: Meccanismi di nucleazione della cricca nella lega nella NZK dovuto alla formazione di geminati nella lega T4 (a) e alla formazione di slip band nella lega T6 (b) [122].

In figura 68 sono riportate le immagini in OM della sezione lungo l'asse del provino in corrispondenza delle superfici di frattura della lega NZK in condizione T4 (a) e T6 (b). Risulta chiaro come piccole cricche si originano lungo i piani di geminazione nella condizione di invecchiamento naturale (T4). Tali difettosità terminano a bordo grano, creando di conseguenza siti preferenziali per la nucleazione di nuove cricche. Nel caso della lega invecchiata artificialmente (T6), è altrettanto evidente come numerose cricche secondarie nucleino, invece, a partire dalla cricca principale lungo i piani di scorrimento, i quali offrono un naturale percorso per la propagazione della cricca.

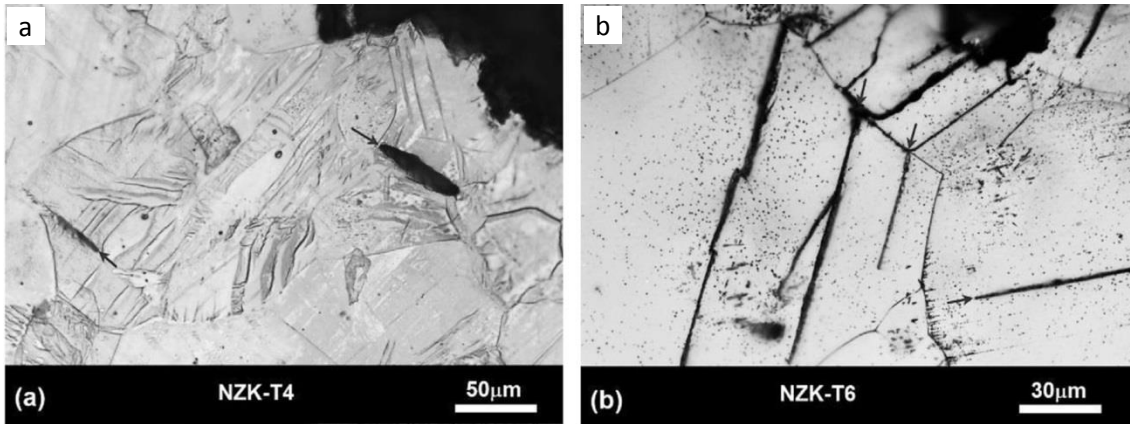


Fig. 68: Immagine in OM della lega NZK lungo una sezione parallela all'asse del campione in condizione T4 (a) e T6 (b) [122].

Z. Li et al. [120] hanno evidenziato la stessa differenza nella modalità di nucleazione, in relazione alla condizione di trattamento termico, T4 e T6, studiando il comportamento a fatica della lega Mg-3Nd-0.2Zn.

W. Liu et al. [127] hanno studiato il comportamento a fatica di una lega Mg-10Gd-3Y-0.5Zr, in condizione T6. Gli autori rilevano come le cricche principali e secondarie siano generalmente localizzate internamente ai grani, dove sono presenti anche numerosi geminati (fig 69 a e b).

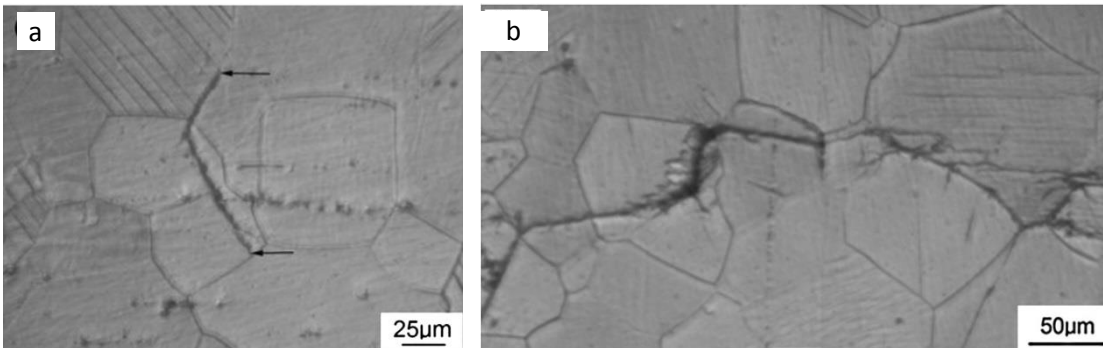


Fig. 69: Immagine SEM di geminti e cricche interne ai grani nella lega Mg-10Gd-3Y-0.5Zr trattata T6 [127].

Ad ulteriore conferma di quanto fin'ora riportato F. Yang et al. [128] hanno studiato il comportamento a fatica delle leghe AZ31 (Mg-3Al-1Zn) e GW123 (Mg-12Gd-3Y-0.5Zr), comparando i diversi meccanismi d'innesco che portano alla nucleazione. Nel caso della lega AZ31 la formazione di geminati viene identificata come meccanismo principale di nucleazione. In figura 70a viene riportata l'immagine in microscopia ottica della microstruttura in un campione sottoposto a prova di fatica a flessione rotante, dalla quale è possibile apprezzare la presenza di strutture di morfologia lamellare omogeneamente distribuite su tutta la superficie. Le successive

analisi TEM, presentate in figura 70b, identificano tali difettosità come geminati, in quanto si sviluppano lungo i piani [1012][1011]. Nelle figure 70 c-d sono riportati ingrandimenti maggiori delle stesse strutture, mentre nelle figure 70 e-f viene esemplificata la modalità di nucleazione, nei due step di formazione dei geminati e successivo sviluppo della cricca. La stessa tipologia di analisi eseguita sulla lega GW123 mostra come la presenza di strutture striate, in contrapposizione alle strutture lamellari, siano uniformemente distribuite all'interno dei grani e con una densità maggiore (fig. 71 a). Le analisi TEM di figura 71 b mostrano come tali striature si sviluppino lungo il piano [0002], e quindi non sono identificabili come geminati ma piuttosto come slip bands. Le successive immagini 71 c- d mostrano la formazione di cricche a partire da slip bands precedentemente formate durante il ciclaggio. Infine In figura 71 e- f è riportata la sequenza in due step di nucleazione della cricca relativa alla lega GW123. Tale sostanziale differenza è spiegata dagli autori come dovuta all'effetto del rinforzo per precipitazione, in grado di inibire la geminazione.

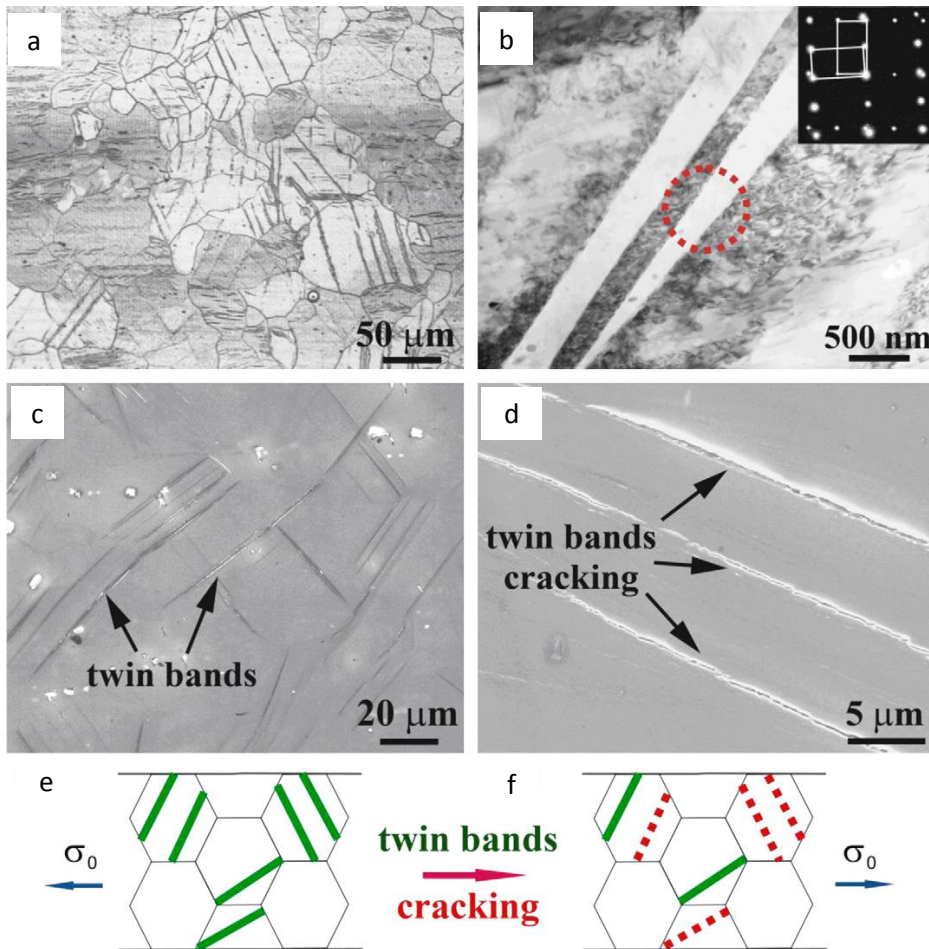


Fig 70: Immagine ottica di un campione della lega AZ31 sottoposto a ciclaggio (a); immagine TEM delle strutture lamellari (b) identificate come geminati; immagini TEM dei geminati (c) e (d); esemplificazione della nucleazione di cricche sviluppatesi da geminati (e) e (f) [128].

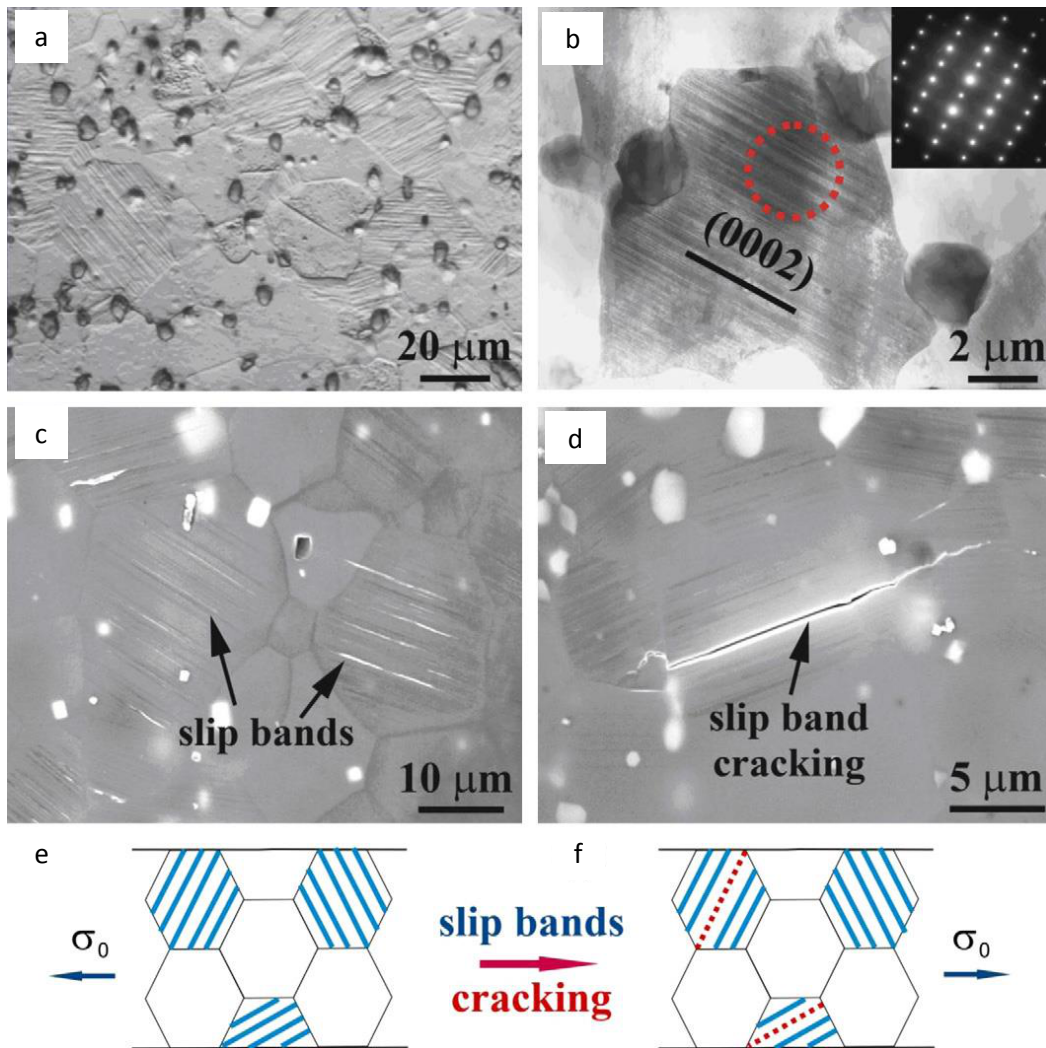


Fig 71: Immagine ottica di un campione della lega GW123 sottoposto a test di fatica (a); immagine TEM delle striature (b) identificate come slip bands; immagini TEM degli slip bands (c) e (d); esemplificazione della nucleazione di cricche sviluppatesi da slip bands (e) e (f) [128].

2.8.2 Zona di propagazione

La fase di propagazione della cricca è la fase immediatamente successiva alla nucleazione e dipende fortemente dai livelli di sollecitazione applicati, dalle dimensioni e geometria della cricca nucleata. Sia nel caso che la nucleazione della cricca sia dovuta alla geminazione o alla formazione di slip bands, la modalità di propagazione avviene in maniera trans-granulare. In entrambi i casi, infatti, le difettosità si sviluppano internamente ai grani per tutta la loro lunghezza, terminando il loro percorso a bordo grano. Una volta raggiunti livelli di sollecitazione sufficienti, si assiste al clivaggio di un'area che può coinvolgere diversi grani (tipicamente uno o due) da cui poi il fronte della cricca propaga con una modalità mista intergranulare e transgranulare [122]. In figura 72 è possibile vedere quanto appena descritto: il clivaggio di un grano nella zona

corticale del campione e la zona di propagazione, immediatamente adiacente, contraddistinta dalla presenza di striature di fatica.

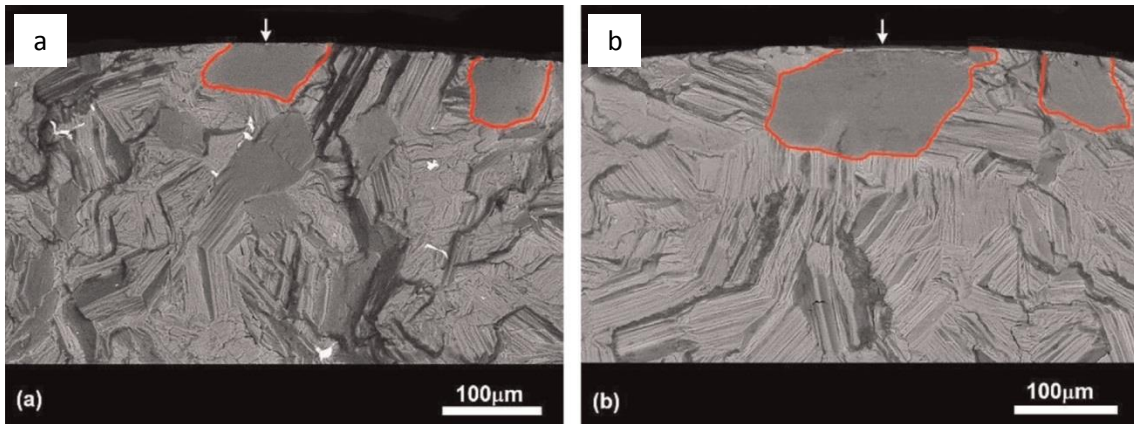


Fig. 72: Zona di innesco della cricca (evidenziata in rosso) con zona di propagazione caratterizzata dalla presenza di striature di fatica [122].

In figura 73 si riportano le superfici di frattura della lega Mg-xGd-3Y-0.5Zr al variare del contenuto di Gd, analizzate da L. Jiang et al. [117]., in cui è possibile osservare le tipiche striature di fatiche presenti nelle leghe di magnesio. Le striature sono originate da micro-intrusioni e micro-estrusioni localizzate nell'area dove si ha una maggior concentrazione degli sforzi.

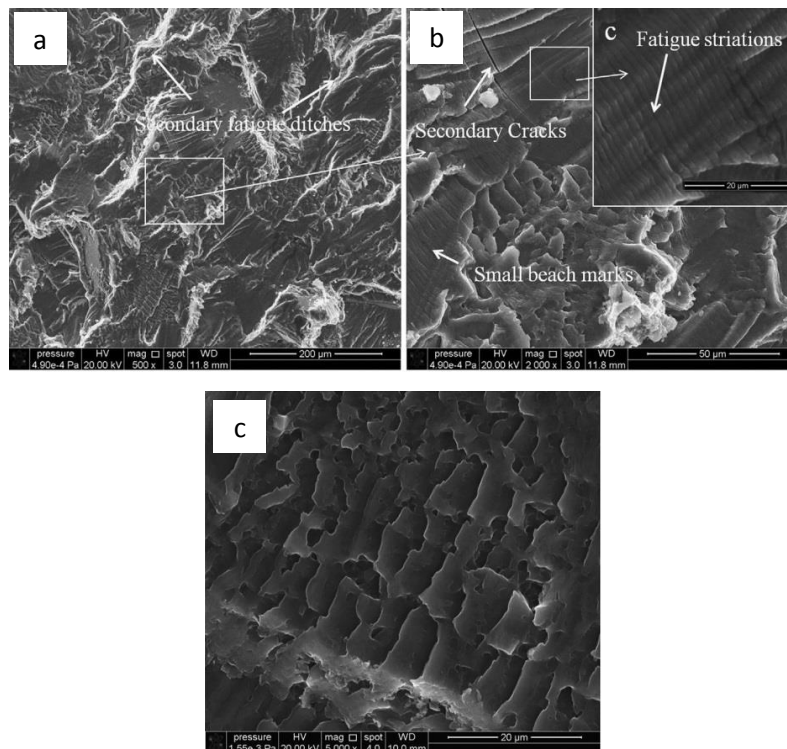


Fig. 73: Immagine SEM della zona di propagazione della cricca, a diversi ingrandimenti, di diverse leghe trattate T6 (a) Mg-9Gd-3Y-0.5Zr; (b) Mg-11Gd-3Y-0.5Zr; (c) Mg-10Gd-3Y-0.3Zr [117].

2.8.3 Zona di rottura di schianto

La rottura di schianto avviene quando l'area resistente non è più in grado di sostenere il carico applicato, portando a una rottura improvvisa del materiale. Nelle leghe di magnesio l'area è caratterizzata da una morfologia fragile, con presenza di numerosi aree di clivaggio e fessurazioni. Quest'area è del tutto simile a quelle analizzate nei paragrafi precedenti nel caso delle proprietà statiche delle leghe di magnesio, con rotture prevalentemente fragili con presenza di cavità prevalentemente localizzate a bordo grano e coincidenti con la presenza della fase eutettica non completamente solubilizzata (fig. 74).

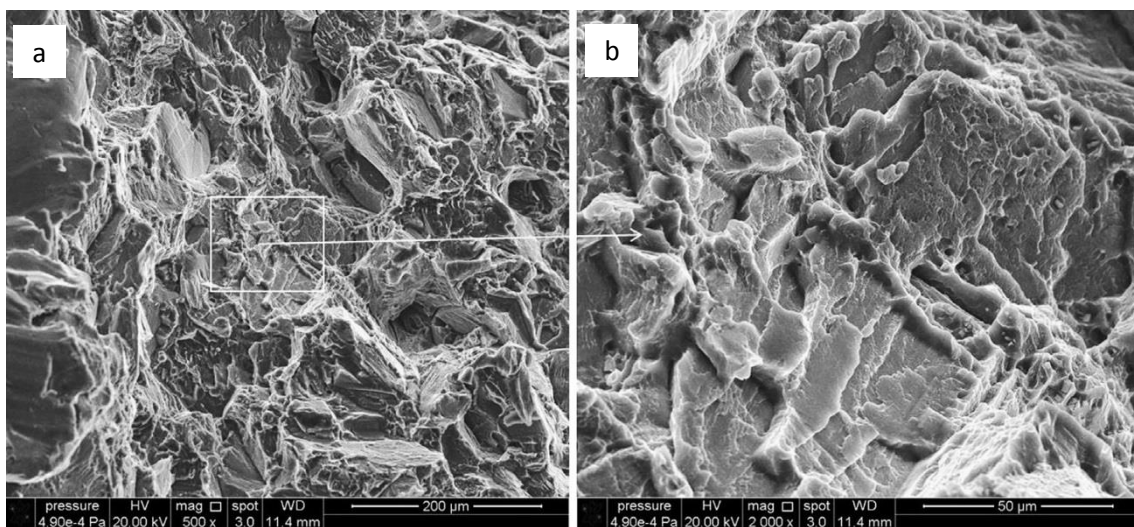


Fig. 74: Immagine SEM della zona di propagazione della cricca con a diversi ingrandimenti della lega T6 $Mg-9Gd-3Y-0.5Zr$ [117].

2.8.4 Resistenza a fatica di leghe Mg-RE

L'incremento di proprietà meccaniche generato dall'aggiunta in lega di terre rare ha permesso di utilizzare queste nuove leghe da fonderia in ambiti prima preclusi, o ad esclusivo impiego di leghe da deformazione plastica. Tuttavia, ad oggi, vi è una sostanziale mancanza di dati in letteratura relativi al comportamento a fatica di leghe di magnesio da fonderia con alto contenuto di terre rare.

L. Jiang et al. [117] hanno studiato le proprietà di una lega $Mg-xGd-3Y-0.5Zr$, al variare del contenuto di Gd (9, 10, 11 wt.%). Le curve Ampiezza della tensione-Numero di cicli mostrano come la resistenza a fatica della lega, circa 110 MPa a 10^7 cicli, non risenta particolarmente del contenuto di Gd.

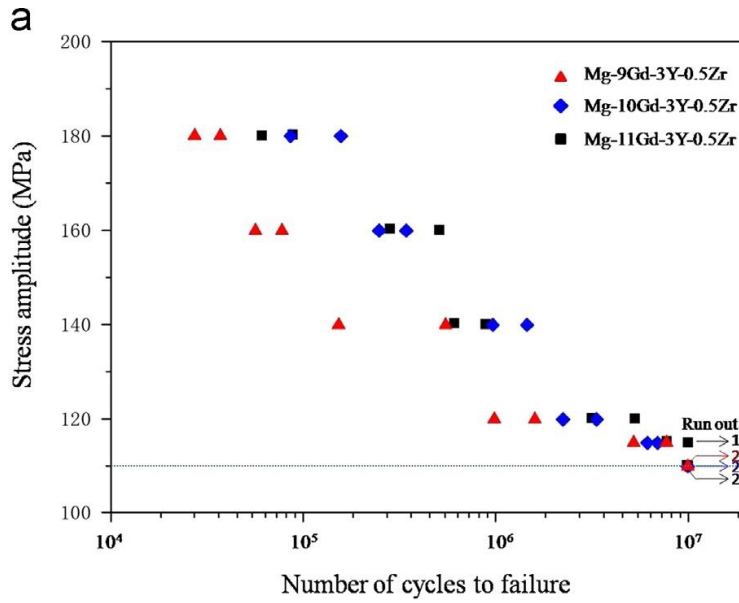


Fig. 75: Curve S-N della lega Mg-xGd-3Y-0.5Zr [117].

Z. li et al. [120] hanno valutato l'Influenza dello zirconio sulla resistenza a fatica della lega Mg-3Nd-0.2Zn-xZr. Gli autori rilevano una notevole influenza di questo elemento, soprattutto legata all'effetto di affinamento del grano. Il massimo valore per la resistenza a fatica è di 100 MPa a 10^7 cicli, per un contenuto di Zr del 2 wt.%.

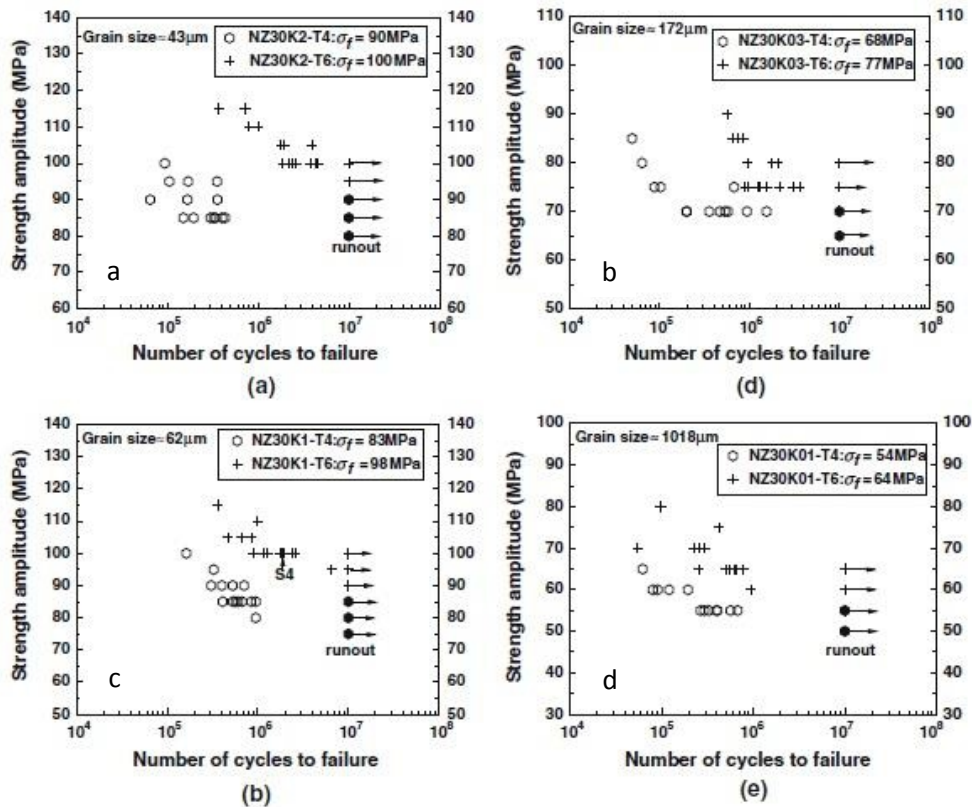


Fig. 76: Curve S-N della lega Mg-3Nd-0.2Zn-xZr al variare del contenuto di Zr [120].

Gli stessi autori, in un altro studio, hanno valutato il comportamento a fatica della lega AM SC1, contenente Nd (1.7 wt%), altre RE (1 wt.%), Zn (0.5 wt.%) e Zr, in diverse condizioni di solubilizzazione (tabella 8) [129].

Condizione	Solubilizzazione	Invecchiamento
AM SC1 T61	540 °C 8h	215 °C 4h
AM SC1 T62	550 °C 8h	215 °C 4h
AM SC1 T63	560 °C 8h	215 °C 4h

Tab. 8: Condizione di trattamento termico della lega AM SC1.

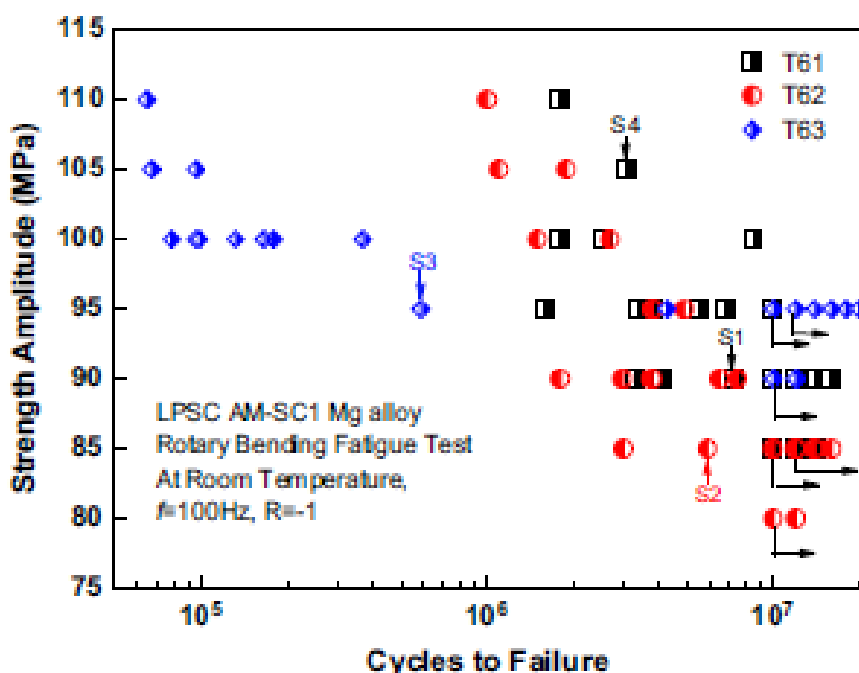


Fig. 77 Curve Stress-Number of cycles della lega AM SC1 al variare del trattamento termico [129].

La lega mostra una forte dipendenza della resistenza a fatica a 10^7 cicli, in funzione delle condizioni di solubilizzazione, a parità di condizione d'invecchiamento, con valori che variano tra 95 e 80 MPa.

A completamento dell'analisi sul comportamento a fatica si riportano in Tabella 9, i dati relativi a studi condotti su leghe da fonderia contenenti RE.

Lega trattata termicamente T6	Resistenza a fatica [MPa]	N° cicli
Mg-3.5Y-2.4Nd-0.5Zr [130]	125	10^4
Mg-7Gd-5Y-1Nd-0.5Zr [131]	120	10^6
Mg-10Gd-3Y-0.5Zr [132]	105	10^7
Mg-3Nd-0.2Zn-1Zr [122]	90	10^7

Tab.9: Comparazione della resistenza a fatica delle leghe di magnesio

2.9 La lega Elektron21[®] (EV31A)

La lega Elektron21[®] è una lega da fonderia, di proprietà della Magnesium Elektron[®], con alto contenuto di terre rare per applicazioni ad alta temperatura. La lega presenta un'ottima colabilità, grazie all'elevato contenuto di Nd (2.6-3.1 wt.%), un'ottima risposta a trattamento termico grazie alla presenza di Gd (1-1.7 wt.%) e Zn (0.2-0.5 wt.%) e una dimensione del grano contenuta grazie alla presenza di Zr (0.5-0.6) [133]. L'analisi bibliografica condotta ha evidenziato una carenza di pubblicazioni scientifiche su questa particolare lega, sia dal punto di vista della caratterizzazione microstrutturale che meccanica.

2.9.1 Caratterizzazione microstrutturale e meccanica

La caratterizzazione microstrutturale della lega eseguita da A. Kielbus et al. [134,135] in diverse pubblicazioni mostra risultati discordanti. Gli autori, analizzando la lega in condizioni as-cast, evidenziano una microstruttura a grano equiassico, con la fase eutettica situata a bordo grano (fig. 78) di composizione $Mg+Mg_{12}(Nd_x, Gd_{1-x})$. Tale fase viene spiegata come una modificazione della fase metastabile $Mg_{12}Nd$, dove atomi di Gd si sostituiscono ad atomi di Nd senza nessuna alterazione del reticolo, a causa della piccola differenza nei raggi atomici tra Nd (0.1821 nm) e Gd (0.1802).

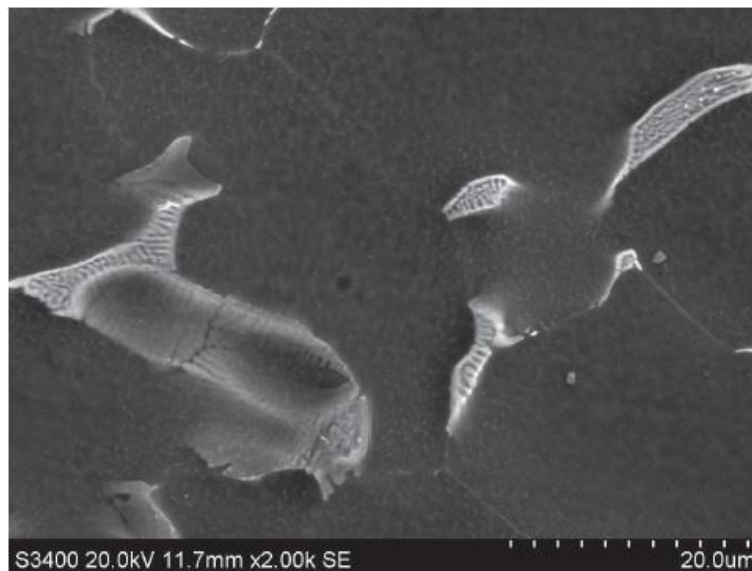


Fig. 78: Immagine SEM della lega Elektron21[®] in condizioni as cast [134].

Gli stessi autori nei successivi lavori [136–140] identificano la fase eutettica come $Mg+Mg_3(Nd,Gd)$ (fig. 79).

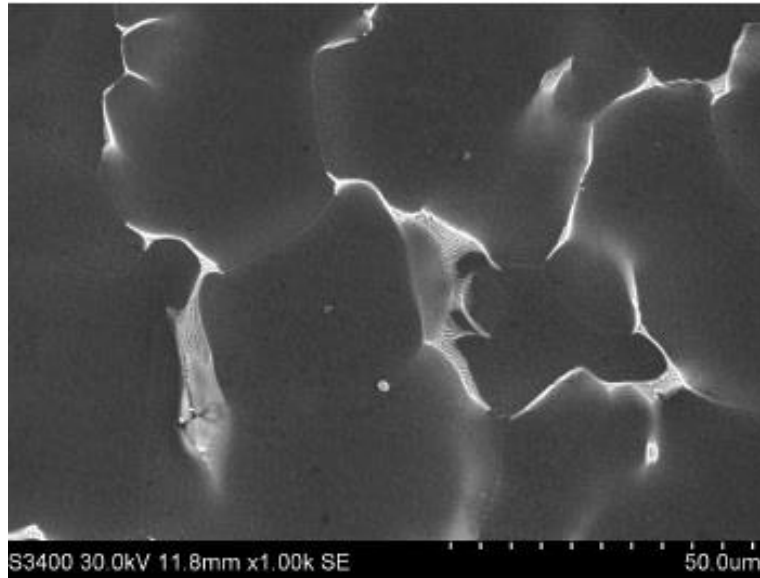


Fig. 79: Immagine SEM della lega Elektron21[®] in condizioni as cast [136].

Nessun'altra considerazione viene fatta sulla lega in condizioni as-cast. Nei diversi lavori sopra citati vengono anche analizzate la risposta a trattamento termico e le proprietà tensili della lega.

Nei lavori [134–136,138,139] la temperatura di solubilizzazione viene fissata a 520 °C per un tempo di 8 h, in accordo con quanto consigliato dalle specifiche dell'azienda produttrice [133], mentre la temperatura di invecchiamento scelta è 200 °C. La sequenza di precipitazione viene individuata come $\beta^{\text{II}} \rightarrow \beta^{\text{I}} \rightarrow \beta$, con il picco di durezza raggiunto dopo 16 ore d'invecchiamento a 200 °C (fig. 80).

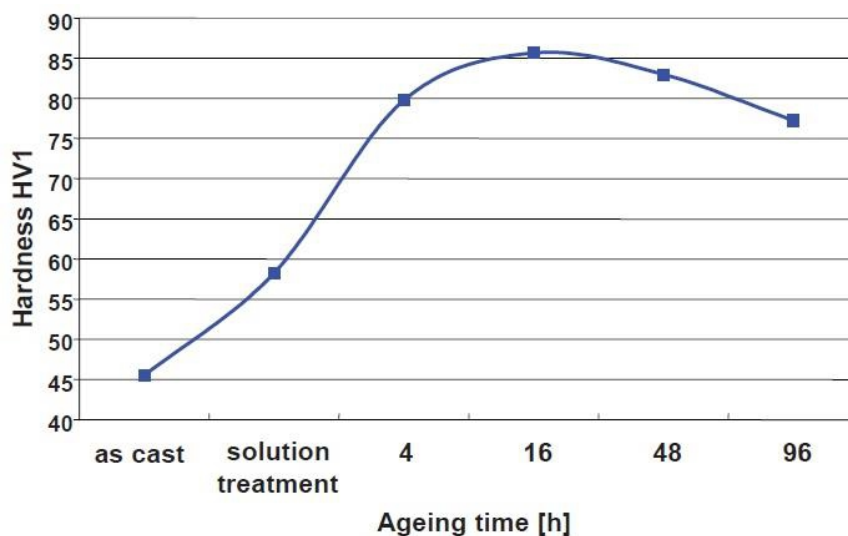


Fig. 80: Curve di degrado della lega Elektron21 solubilizzata 8h 520 °C, temprata in acqua calda, e invecchiata a 200 °C [134].

Nell'indagine condotta tramite TEM [135] la fase β^I viene identificata come la più probabile responsabile dell'effetto indurente. In fig. 81 è possibile apprezzare un'immagine TEM dei precipitati di rinforzo con i rispettivi spettri di diffrazione.

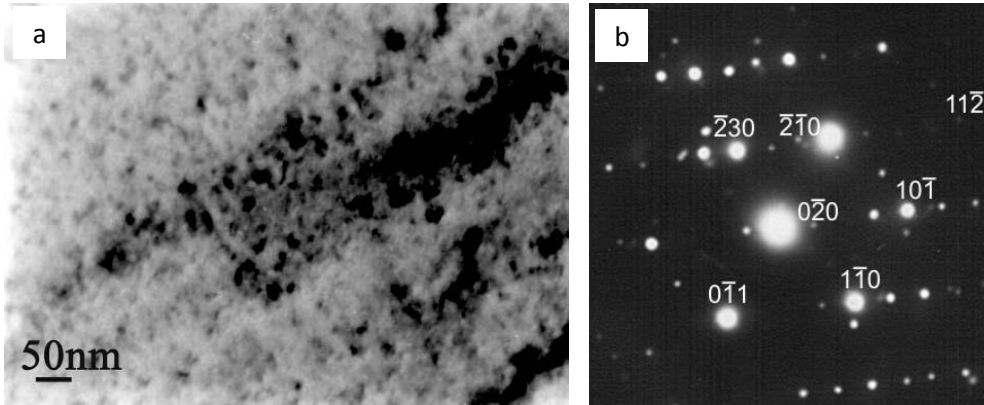


Fig. 81: Immagine TEM della lega Elektron21 invecchiata al picco (a) con i corrispondenti spettri di diffrazione (b) [135].

La risposta a trattamento termico è stata studiata anche da G. Riontino et al. [141], i quali hanno investigato 3 diverse temperature di invecchiamento (150, 200 e 230 °C), avvalendosi di tecniche DSC e TEM. In figura 82a è riportata la curva di invecchiamento a 150 °C, la quale mostra un'elevata stabilità anche per lunghi tempi di esposizione a tale temperatura, mentre in fig. 82b è riportato il termogramma dove sono rappresentate diverse curve relative a tempi differenti di invecchiamento a 150 °C. Dopo 24 ore è possibile notare una prima variazione del segnale, con un debole picco endotermico che gli autori attribuiscono alla dissoluzione o alla redistribuzione delle fasi di precipitazione durante l'invecchiamento. Prolungando i tempi di invecchiamento non vengono rilevati ulteriori variazioni di segnale. Le immagini TEM della lega invecchiata 1 giorno a 150 °C (fig. 83 a e b) mostrano la presenza di precipitati lamellari di dimensione prossime ai 4nm, con una struttura DO_{19} , attribuibili alla presenza della fase β^{II} . Le analisi condotte tramite Positron Annihilation Spectroscopy (PAS) sui medesimi precipitati in un campione invecchiato 7 giorni hanno rilevato un rapporto RE/Mg pari a 1:3 per la fase β^{II} .

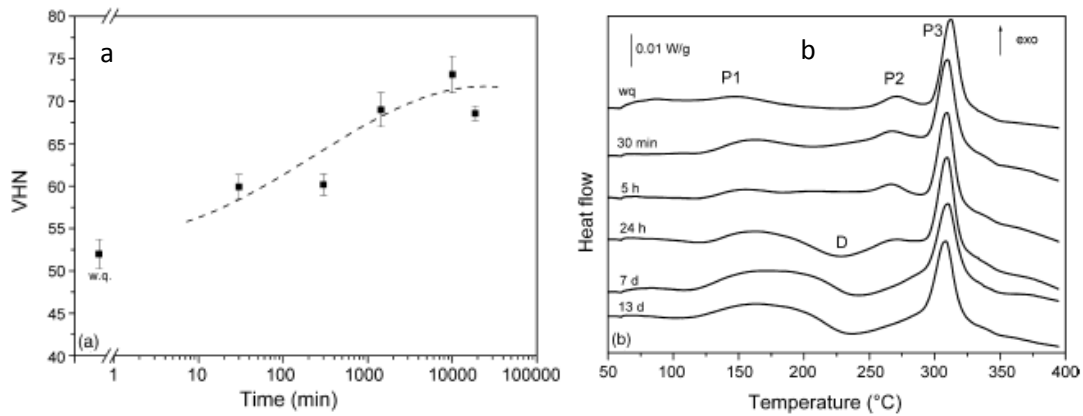


Fig. 82: Curve di invecchiamento della lega Elektron21 solubilizzata 8h a 520 °C ed invecchiata a 150 °C (a) e termogramma (b) della lega in relazione ai diversi tempi di invecchiamento [141].

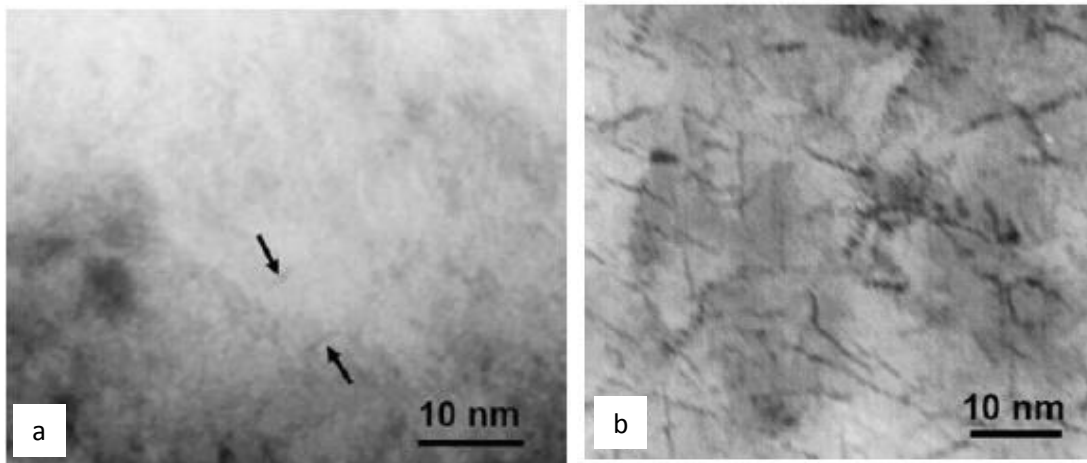


Fig. 83: Immagini TEM della lega invecchiata a 150 °C per i giorni [141].

In figura 84 a è riportata la curva d'invecchiamento relativa alla temperatura di 200 °C. Comparando la curva del termogramma della lega invecchiata a 200 °C (fig. 84 b), con quelle relative a 150 °C (fig 82 b), si può notare come il picco esotermico P2 compaia più rapidamente, e come prolungando i tempi di invecchiamento, si assiste alla progressiva scomparsa del picco P3, a cui è associato un calo della durezza corrispondente ad una condizione di overaging. Le analisi condotte tramite PAS hanno messo in evidenza la comparsa di una nuova fase β^I , con un rapporto RE/Mg pari a 0.45, assieme alla contemporanea presenza della già identificata β^{II} .

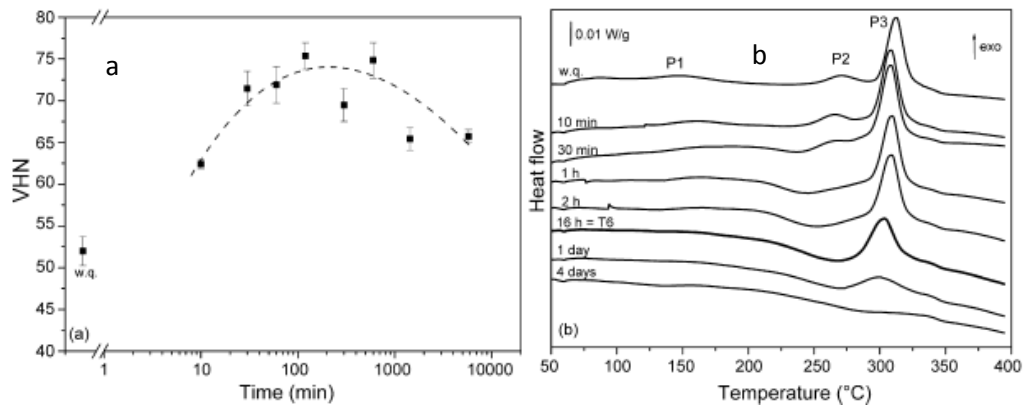


Fig. 84: Curve di invecchiamento della lega Elektron21 solubilizzata 8h a 520 °C ed invecchiata a 200 °C (a) e termogramma (b) della lega in relazione ai diversi tempi di trattamento termico [141].

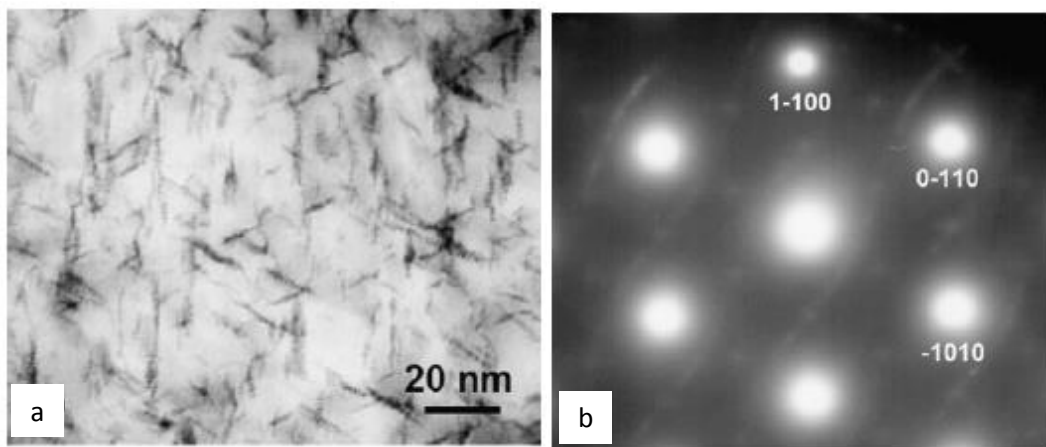


Fig. 85: Immagine TEM e spettri di diffrazione della lega invecchiata 16 h a 200 °C [141].

In figura 86 a è riportata la curva di degrado a 230 °C, mentre in figura 86 b è mostrata l'analisi termica. La lega mostra la scomparsa del picco esotermico P2 già dopo 20 minuti di trattamento e dopo 16 ore scompare completamente anche il picco P3. Le analisi TEM condotte sul campione overaged (16 ore a 230 °C fig. 87 a e b) mettono in luce la formazione della fase intermedia β_1 , già analizzata nei paragrafi precedenti, e la contemporanea presenza della fase d'equilibrio β .

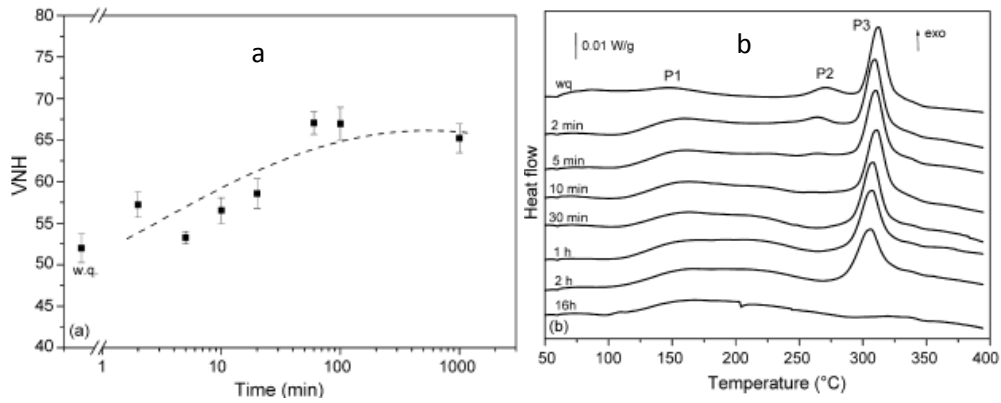


Fig. 86: Curve di invecchiamento della lega Elektron21 solubilizzata 8h a 520 °C ed invecchiata a 230 °C (a) e termogramma (b) della lega in relazione ai diversi tempi di trattamento termico [141].

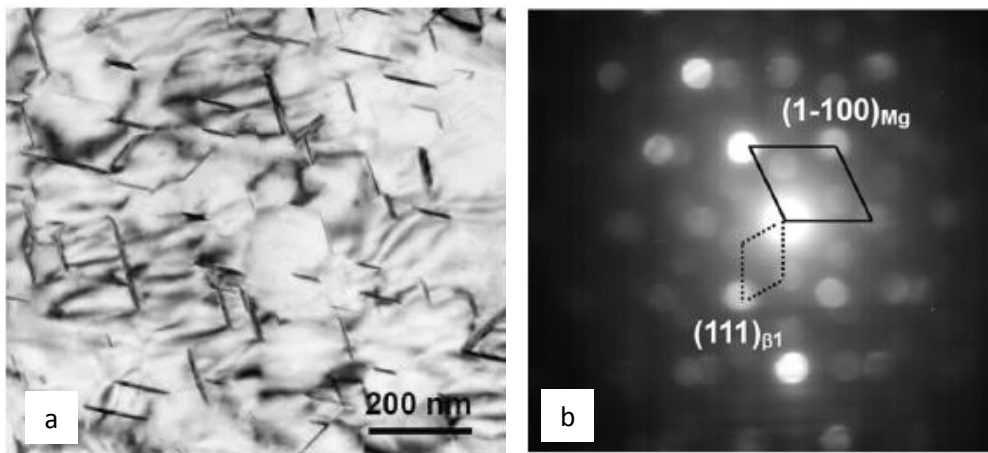


Fig. 87: Immagine TEM e spettri di diffrazione della lega invecchiata 16 h a 230 °C [141].

I dati presenti in letteratura sulle proprietà meccaniche di questa particolare lega sono pochi e relativi alle sole proprietà tensili. Gli unici dati disponibili sono quelli relativi ai lavori pubblicati da A. Kielbus in [134,138,139] e vengono riportati in tabella 10. Nessuna tipologia di analisi è stata eseguita sulle superfici di frattura e sul comportamento a fatica della lega.

Ref.	UTS [MPa]	YS[MPa]	E [%]	Trattamento Termico
[134]	295	160	N.D.	8h. a 520 °C.+ 16h. a 200 °C
[138]	293	163	7	8h. a 520 °C.+ 16h. a 200 °C
[139]	299	170	9	8h. a 520 °C.+ 16h. a 200 °C

Tab. 10: Riepilogo delle proprietà tensili della lega Elektron21 [132,136,137].

CAPITOLO 3

TRATTAMENTI SUPERFICIALI DELLE LEGHE DI MAGNESIO

3.1 Introduzione ai trattamenti superficiali

Negli ultimi decenni le leghe di magnesio hanno visto un notevole incremento delle prestazioni resistenziali anche alle alte temperature, ma senza però che vi sia stato un parallelo progresso per quanto riguarda le proprietà superficiali. Infatti la resistenza a corrosione e le proprietà tribologiche sono, da sempre, il punto debole delle leghe di magnesio e ne hanno condizionato significativamente l'impiego su larga scala. L'impiego di terre rare come elementi alliganti ha sicuramente migliorato la resistenza a corrosione, ma non risulta sufficiente per tutte quelle applicazioni in cui i componenti vengono messe in esercizio in ambienti aggressivi. Diverse tecnologie di modificazione superficiale sono state applicate alle leghe di magnesio nel corso degli anni: processi elettrochimici (rivestimenti e strati di conversione), tecniche di deposizione fisica da fase vapore (CVD, PVD), rivestimenti a base polimerica e verniciatura a polveri, come riportato da J.E. Gray e B. Luan in [36].

Di seguito verranno analizzati due processi innovativi di modifica superficiale: il trattamento di Ossidazione Elettrolitica al Plasma (PEO: *Plasma Electrolytic Oxidation*), e il trattamento di Fusione Superficiale Laser (LSM: *Laser Surface Melting*).

3.2 Trattamento di conversione superficiale PEO

Il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma è un processo di conversione superficiale conosciuto anche come *Micro Arc Oxidation* (MAO), che avviene in un mezzo elettrolitico sotto l'azione di una differenza di potenziale, generando delle microscariche superficiali che fondono localmente il metallo, trasformandone la superficie in uno strato relativamente spesso di ossido (10-200 μm). In figura 88 è riportato lo schema dell'impianto, con i relativi componenti. La vasca contenente l'elettrolita viene raffreddata con un fluido refrigerante, in modo che l'intero processo avvenga a temperatura controllata. Il materiale da trattare rappresenta l'anodo ed è immerso nel mezzo elettrolitico, mentre il catodo è generalmente realizzato in acciaio inox. Il tutto è collegato ad un generatore di corrente che, a seconda delle necessità, è in grado di variare l'intensità di corrente, così come la tipologia di corrente (DC o AC)

[142,143]. La rapida fusione generata da microscariche ad arco e la successiva rapida solidificazione è in grado di generare strutture non di equilibrio e/o fasi amorfe [143].

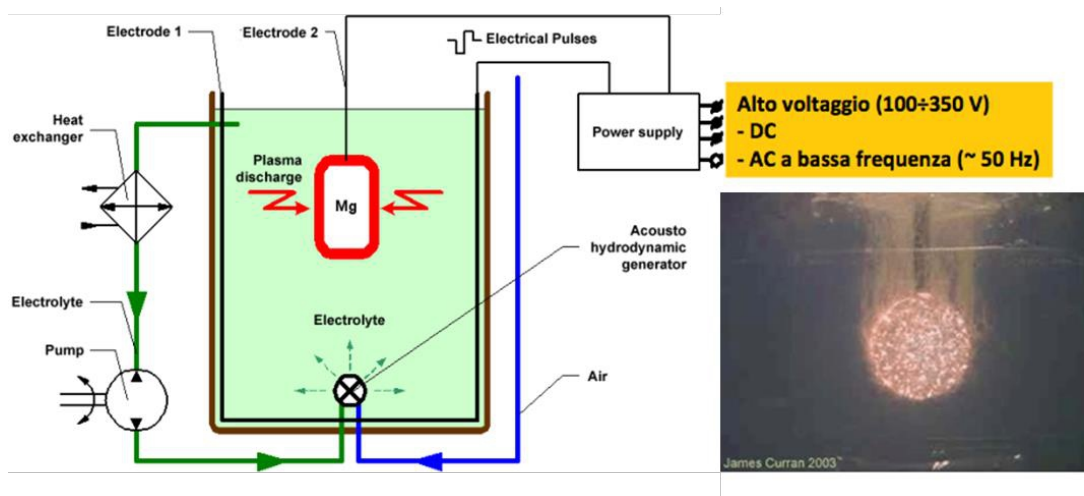


Fig. 88: Schematizzazione strumentale del processo PEO [144].

La formazione dello strato d'ossido può essere suddivisa in 3 step successivi [145]: in una prima fase si assiste alla formazione di un canale di scarica a causa della perdita della stabilità elettrica, indotta dall'elevato voltaggio, nelle regioni a più elevata conduttività. Il forte campo elettrico generato conduce gli elementi anodici presenti nel bagno all'interno del canale creato e, allo stesso tempo, l'elevata temperatura genera la fusione localizzata di materiale, portando la materia nello stato di plasma. Nella seconda fase avvengono le reazioni chimiche nel plasma, che vede un incremento di pressione all'interno del canale. L'ultima fase prevede il raffreddamento e la deposizione degli elementi presenti nel bagno elettrolitico.

3.3 Microstruttura dello strato di conversione PEO

Durante il processo di ossidazione elettrolitica al plasma, l'elevata differenza di potenziale tra anodo e catodo genera delle micro-scariche sulla superficie del metallo, con la conseguente formazione di uno strato d'ossido. Tale meccanismo genera inevitabilmente delle porosità e dei crateri nello strato, le cui dimensioni sono funzione dei parametri di processo. Inoltre la fusione e la rapida solidificazione del materiale genera forti shock termici, tali da indurre delle cricche. In figura 89 è mostrata la tipica microstruttura superficiale indotta dal trattamento PEO. L'immagine mette in evidenza la presenza dei tipici crateri di rifusione, con cricche indotte dallo shock termico che si originano in direzione radiale al cratere. C. Blawert et al. [146] hanno investigato

l'influenza dei parametri di processo PEO sulla resistenza a corrosione della lega BMD 10 (Mg -Y 7.1-7.9 - Zn 0.8 - 0.63 Cd - 0.5% Zr). L'analisi eseguita sulla sezione ha permesso di identificare 4 diversi strati (fig. 90). Il primo strato individuato è quello più esterno ed è caratterizzato dalla presenza di cricche e crateri; il secondo è uno strato relativamente compatto, dove si riscontra la presenza di macroporosità ; il terzo strato è quello che presenta maggior compattezza e solo microporosità; l'ultimo strato identificato è quello all'interfaccia con il metallo base ed ha uno spessore minore di 1 μm .

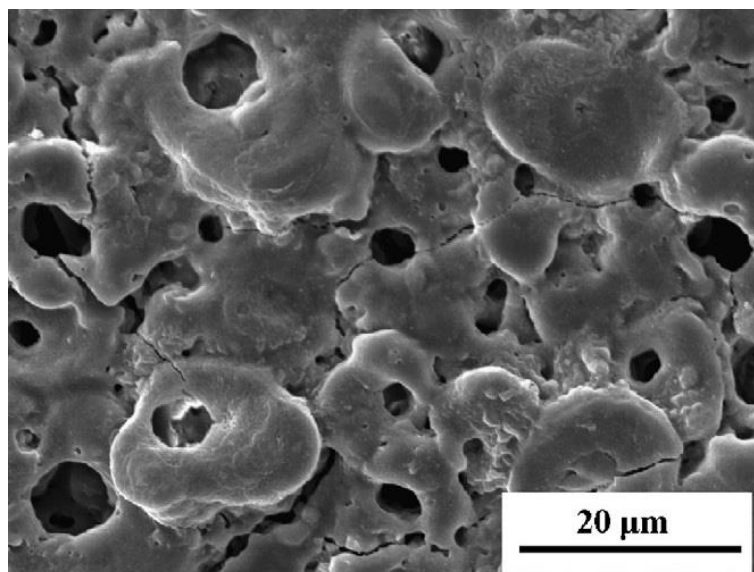


Fig 89: Immagine SEM della superficie della lega ZK60 sottoposta a trattamento PEO [147].

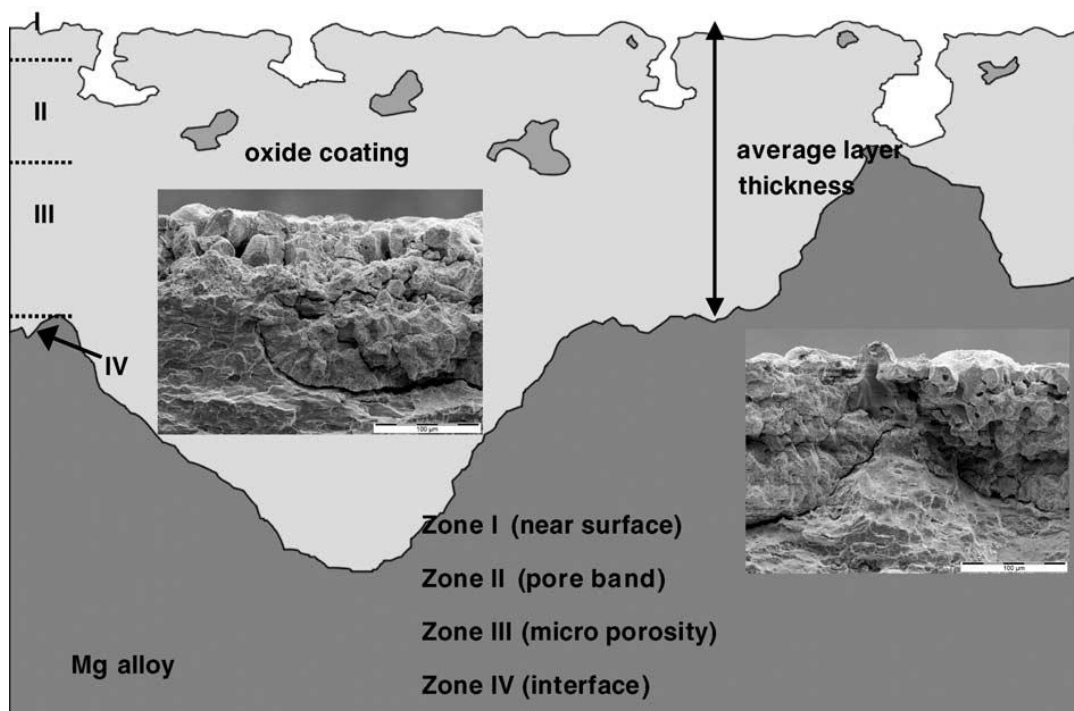


Fig 90: Schematizzazione e immagini SEM dello strato PEO in sezione della lega BMD 10 [146].

R. Arrabal et al. [148] hanno studiato la crescita dello strato di conversione di diverse leghe di magnesio, utilizzando corrente alternata (AC) durante il processo. Gli autori hanno identificato 3 diversi strati derivanti dal processo (fig. 91): un sottile strato di MgO nanocristallino di 200 nm adiacente al substrato che conferisce ottima resistenza a corrosione; uno strato intermedio cristallino di MgO che costituisce la sezione di maggior spessore e conferisce resistenza ad usura; lo strato più esterno costituisce circa il 30% dello spessore totale ed è caratterizzato dalla forte presenza di porosità e cavità.

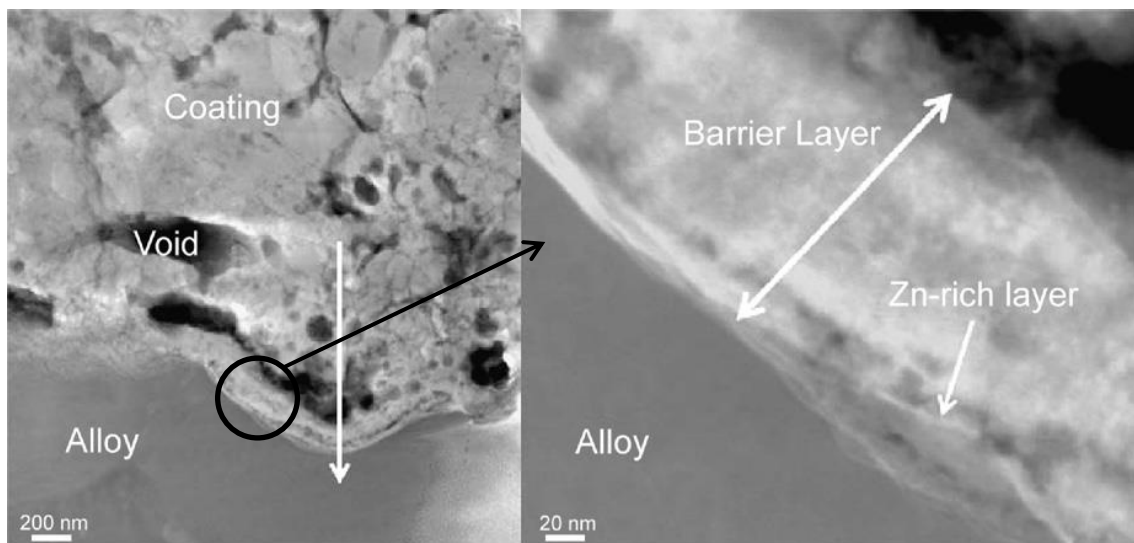


Fig. 91: Immagine TEM della sezione PEO sulla lega AZ91D [148].

Y.G. Ko et al. [149] ha valutato l'influenza della concentrazione di KOH sulle proprietà superficiali dello strato di conversione. Gli autori, in questo caso, evidenziano solamente la presenza di due strati, individuando semplicemente uno strato esterno più poroso e uno strato interno meno poroso e più compatto (Fig. 92).

Le durezze che si ottengono sono funzione della porosità, degli elementi presenti nel mezzo elettrolita e della compattezza dello strato, e si attestano in un range compreso tra 300 e 550 HV [148,150].

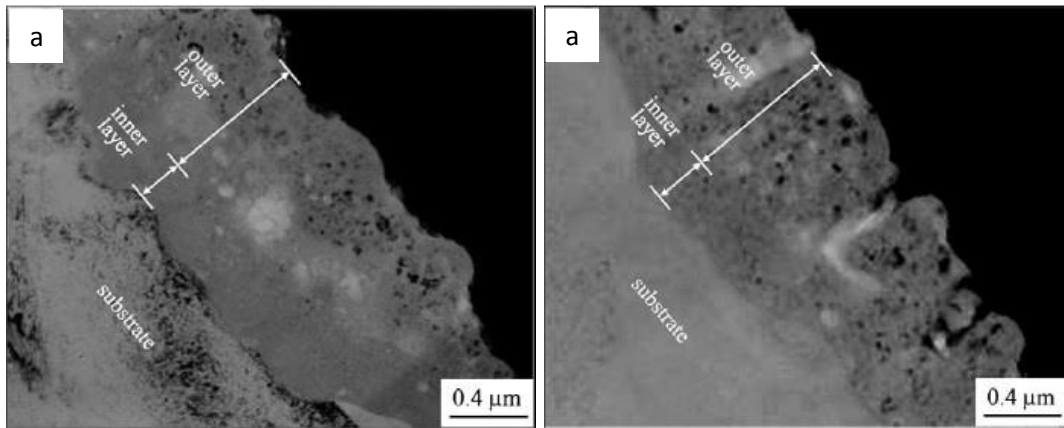


Fig. 92: Immagine TEM della sezione dello strato PEO per diverse concentrazioni di KOH [149].

3.4 Resistenza a corrosione e proprietà tribologiche delle leghe trattate PEO

Le analisi microstrutturali dello strato di ossidazione elettrolitica al plasma sopra descritte mettono in evidenza la formazione di uno strato ceramico, con spessore variabile in funzione dei parametri di processo, del mezzo elettrolita e della lega oggetto di studio. Nonostante le difettosità dello strato più esterno, gli strati interni fungono da barriera protettiva dall'ambiente esterno, risultando ben adesi al metallo base. Ciò porta sicuramente ad un miglioramento della resistenza a corrosione e ad un incremento delle proprietà tribologiche, come riportato da C. Liu et al. [25], i quali hanno applicato il processo PEO alla lega AZ91E. Le curve di polarizzazione potenziodinamica mostrano un notevole incremento a favore della lega sottoposta al trattamento, con una marcata traslazione del ramo anodico della curva verso potenziali meno elettronegativi e minori valori d'intensità di corrente.

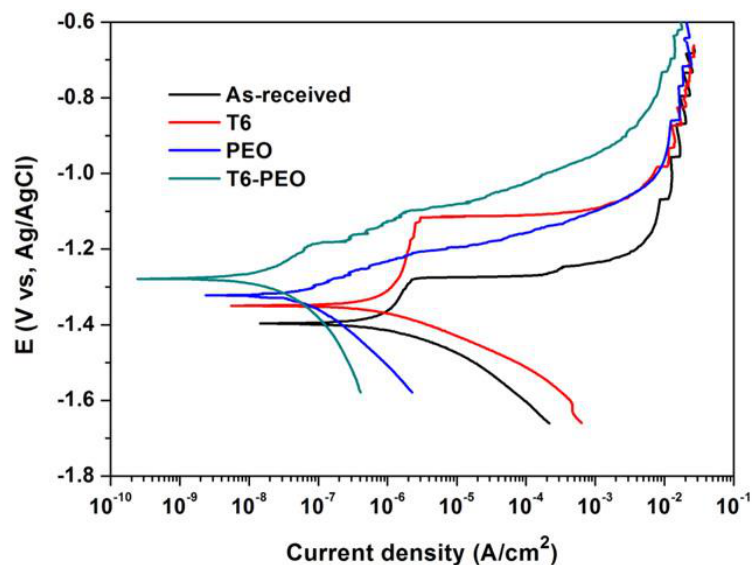


Fig. 93: Curve di polarizzazione potenziodinamica della lega AZ91E in diverse condizioni [25].

Risultati analoghi sono stati ottenuti da P. Su et al. in [147] sulla lega ZK60 e da L. Yu et al. in [151] sulla lega AZ31B.

Per quanto concerne le proprietà tribologiche, il trattamento PEO, conferisce ottime proprietà antiusura, ma incrementa decisamente il coefficiente d'attrito [14][152][153].

Per comprendere il comportamento ad usura in un contatto di strisciamento si può fare riferimento alla relazione d'Archard la quale mette in relazione il tasso d'usura, e di conseguenza il volume d'usura, con la durezza del materiale [154]:

$$W=V/S=k\cdot(L/H)$$

il tasso d'usura (W) è calcolato come il rapporto tra il volume d'usura (V) e la distanza di strisciamento (S). Tale rapporto risulta uguale al prodotto del coefficiente d'usura (k) per il rapporto tra il carico applicato (L) e la durezza del materiale meno duro (H). L'equazione sopra riportata, per quanto basilare e semplificata, mette in luce come un incremento di durezza superficiale del materiale meno duro porti sicuramente a benefici in termini di resistenza ad usura.

L'incremento di durezza che si ottiene dalla formazione di uno strato superficiale d'ossido modifica inevitabilmente il contatto tra i corpi in moto relativo tra loro, cambiando di fatto la condizione di strisciamento. In un contatto tribologico tra una qualsiasi lega di magnesio e un materiale come un acciaio, la differenza di durezza superficiale è tale da lasciare presupporre un attrito dominato da fenomeni adesivi. Il trattamento PEO, modificando di fatto la natura e la durezza dello strato superficiale, influirà in maniera decisa sull'attrito, favorendo le componenti abrasiva e tribossidativa a scapito della componente adesiva.

Coefficiente d'attrito ed usura non sono necessariamente correlati, per cui una diminuzione del coefficiente d'attrito non comporta sempre una corrispondente riduzione dell'usura e viceversa.

P.B. Srinivasan et al. [152] hanno investigato il comportamento tribologico della lega AZ91 sottoposta al processo PEO per diversi tempi. Gli autori evidenziano un incremento del coefficiente d'attrito (fig. 94), assieme ad un notevole incremento della resistenza ad usura (fig. 95).

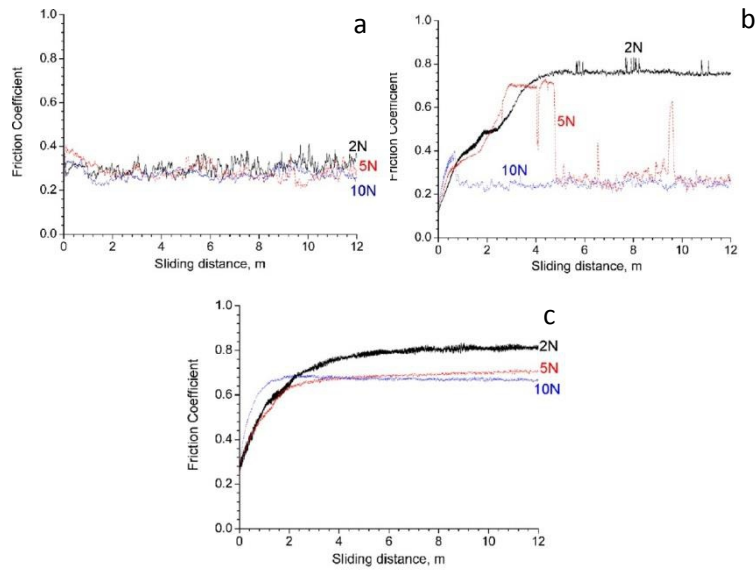


Fig. 94: Andamento del coefficiente d'attrito in funzione della distanza e del carico applicato nelle diverse condizioni di trattamento [152].

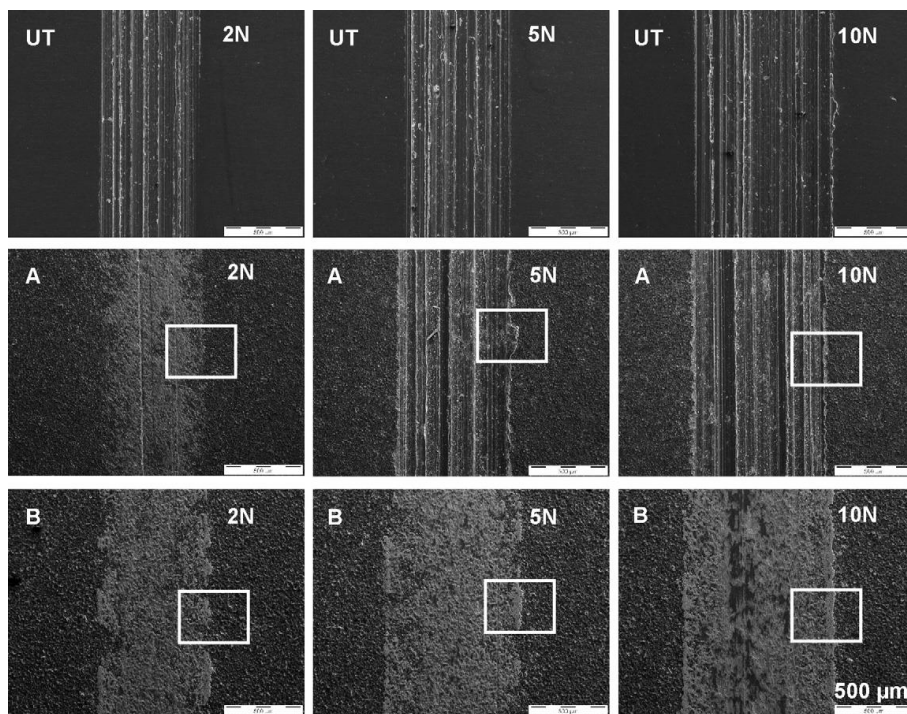


Fig. 95: Analisi SEM delle piste d'usura relativa alla lega non trattata (UT), trattata 10 minuti (A) e 30 minuti (B) a diversi carichi [152].

Dalle immagini SEM delle piste d'usura (fig 95) risulta evidente come nel caso della lega non trattata l'usura sia di tipo adesivo, con coefficienti d'attrito sempre compresi nel range 0.2-0.4. Nel caso della lega trattata PEO per 10 minuti si assiste ad un notevole cambiamento a 2 N, con un'usura di tipo abrasivo, mentre per carichi maggiori, lo strato ossidato non è in grado di sopportare i carichi applicati, giungendo quindi al cedimento

e lasciando di fatto il metallo base senza protezione. Il cedimento è evidenziato anche dal grafico del coefficiente d'attrito di figura 94b, dove si assiste ad una brusca variazione del coefficiente dopo circa 5 m nel caso della prova a 5N, e dopo neanche 1m nel caso della prova a 10N. Nel caso della lega processata per 30 minuti, il PEO resiste a tutti i carichi investigati ed è possibile apprezzare un'usura di tipo abrasivo/tribo-ossidativo (Figure 95B). Il coefficiente d'attrito rimane stabile su valori compresi tra 0.6 e 0.8 per tutte le condizioni investigate.

Quanto sopra riportato è in accordo con i risultati di G. Raphael [153] e dallo stesso P.B. Srinivasan in [14], i quali hanno evidenziato una forte riduzione dell'usura nel caso delle leghe trattate, a fronte di un incremento del coefficiente d'attrito.

3.5 Influenza del PEO sulla resistenza a fatica

L'influenza dei trattamenti superficiali sulla resistenza a fatica è inevitabile, ad esempio il trattamento di anodizzazione convenzionale su leghe di magnesio genera delle tensioni superficiali di trazione, difettosità nello strato anodizzato e degrado termico della lega a causa delle temperature di trattamento [36]. Il processo di ossidazione elettrolitica al plasma risulta particolarmente attraente, migliorando sia la resistenza a corrosione che le proprietà tribologiche, grazie alla formazione di uno strato di ossido ceramico ben adeso al metallo base. La modifica della superficie influenza quindi la resistenza a fatica della lega poichè le zone superficiali e sub-corticali sono le aree maggiormente sollecitate in esercizio. Lo sviluppo di tecnologie di processo ottimizzate, come l'utilizzo di una corrente bipolare pulsata, l'ottimizzazione del bagno salino, consente di limitare i tempi di trattamento, limitando notevolmente il softening della lega e il tensionamento degli strati superficiali, con influenze minime sul comportamento a fatica [150,155,156].

Ne costituisce un esempio applicativo notevole il lavoro di A.L. Yerokhin et al., i quali hanno investigato il comportamento a fatica della lega AZ21 trattata PEO dall'azienda Keronite® [155]. I risultati evidenziano un calo contenuto della resistenza a fatica, valutato nell'ordine dell'8%.

L'influenza dei parametri di processo e quindi delle proprietà dello strato di conversione creato, sulla resistenza a fatica sono evidenti se si confrontano i risultati sopra citati con quelli ottenuti da A. Nemcova et al. [157], i quali hanno evidenziato una riduzione della resistenza a fatica dell'ordine del 40%.

3.6 *Trattamento di Fusione Superficiale Laser (LSM)*

La tecnologia laser si è diffusa su larga scala in quei processi dove è necessaria un elevato apporto termico localizzato. Il laser trova quindi impiego nella formatura a caldo, nella lavorazione di componenti (foratura, taglio, incisioni etc.), così come nelle saldature e nella modifica superficiale. Quest'ultima applicazione sta suscitando un notevole interesse in ambito scientifico, in quanto in grado di migliorare le proprietà superficiali anche delle leghe leggere come il magnesio [158]. Le modificazioni superficiali laser possono essere classificate in 6 macro categorie, in base all'effetto ottenuto tra l'interazione del laser con il metallo: *Laser Surface Heating (LSH)*; *Laser surface Melting (LSM)*; *Laser Surface Alloying (LSA)*; *Laser Composite Surfacing (LCS)*; *Laser Surface Cladding (LSC)*; *Laser Shock Peening (LSP)*.

Il LSM necessita quindi dell'impiego di un laser di sufficiente potenza tale da generare la fusione localizzata del materiale. In figura 96 è riportato lo schema d' impianto e di funzionamento, dove la sorgente laser genera il fascio che viene trasportato (tramite fibra ottica o con l'impiego di specchi riflettenti) in prossimità del materiale e tramite opportuna lente focalizzatrice è concentrato sulla regione d'interesse.

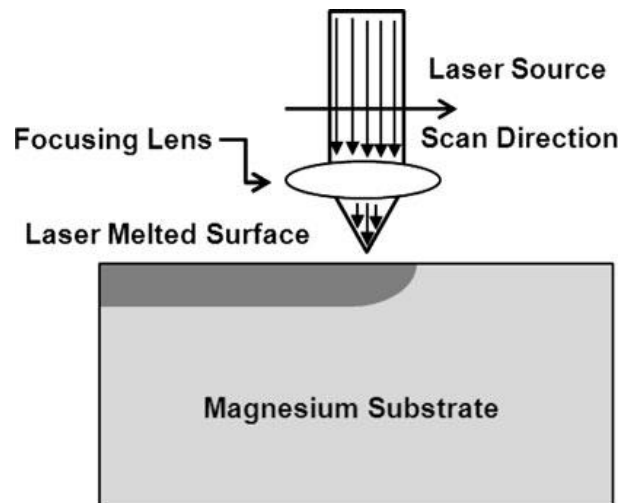


Fig. 96: *Schema di funzionamento del trattamento LSM* [158].

La fusione localizzata e la successiva rapida solidificazione si traduce in un affinamento della microstruttura ed una migliore redistribuzione delle seconde fasi all'interno della matrice [27,159]. La modulazione della potenza irradiata è di fondamentale importanza poichè un eccesso potrebbe provocare l'ablazione degli elementi e dei composti più basso fondenti. Le sorgenti laser comunemente impiegate nel caso di leghe di magnesio sono generalmente laser ad onda continua a CO₂ e Nd :YAG, con spessori interessati dalla fusione di materiale fino a due millimetri.

3.7 Caratterizzazione della zona fusa tramite LSM

Le superfici sottoposte a trattamento di rifusione presentano un primo strato ossidato, dovuto all'interazione del magnesio con l'atmosfera circostante. Per quanto sia consigliato l'impiego di un gas inerte ausiliario, data l'elevata reattività del magnesio con l'ossigeno, difficilmente è evitabile l'ossidazione della superficie. Lo spessore interessato dalla fusione, come detto in precedenza, è funzione dei parametri di processo, come potenza impiegata, velocità di avanzamento, distanza focale, finitura superficiale e distribuzione di potenza del fascio laser. Il trattamento produce un notevole affinamento della microstruttura, con le seconde fasi omogeneamente distribuite a bordo grano.

W. Khalfaoui et al. [160] hanno investigato l'influenza del trattamento superficiale laser sulla microstruttura e sulla resistenza a corrosione della lega ZE41. In figura 97 sono riportate le immagini SEM della lega sottoposta a LSM. Risulta evidente come la distribuzione gaussiana di potenza del fascio porti ad ottenere un profilo curvo della superficie. La differenza tra strato fuso e metallo base risulta chiara e bene delineata, con un'affinamento notevole della microstruttura a favore della zona fusa. Il metallo base presenta una microstruttura a grano equiassico, con una dimensione media di 70 μm e le seconde fasi localizzate a bordo grano, mentre nella zona fusa la struttura cristallina ha dimensioni tali da non essere identificabile con ingrandimenti SEM. Inoltre gli autori sottolineano come non vi sia nessuna zona di transizione tra zona fusa e materiale base. Le microdurezze nella zona trattata mostrano un aumento di durezza di circa 170% (72 $\text{HV}_{0.05}$ lega non trattata; 120 $\text{HV}_{0.05}$ lega LSM).

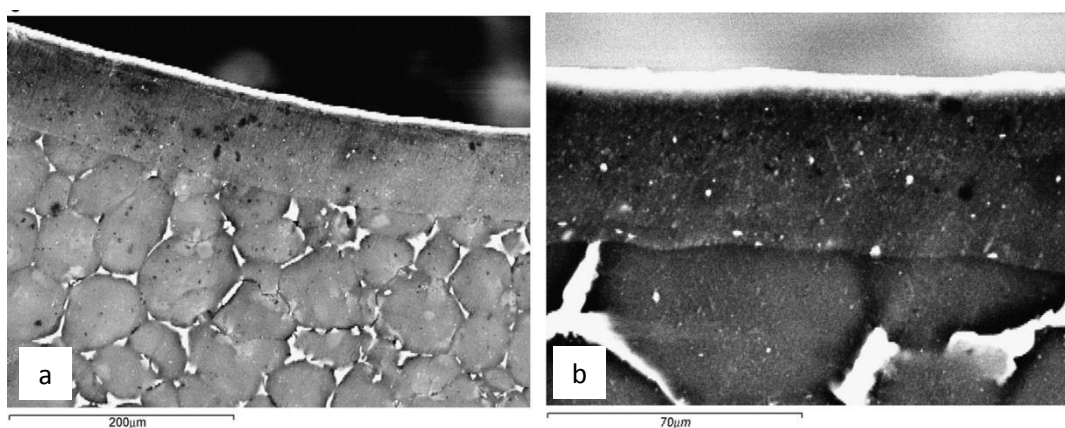


Fig. 97: Immagine SEM della sezione della lega ZE41 sottoposta a trattamento LSM [160]

C. Taltavull et al. [161] hanno ottenuto risultati analoghi in termini di affinamento della microstruttura, applicando il trattamento LSM alla lega AZ91D. Il confronto tra la lega così come ricevuta (fig 98 a) e della lega post trattamento LSM (fig 98 b) mette in luce una microstruttura omogenea, con dendriti di $Mg_{17}Al_{12}$ (fase eutettica) uniformemente distribuite.

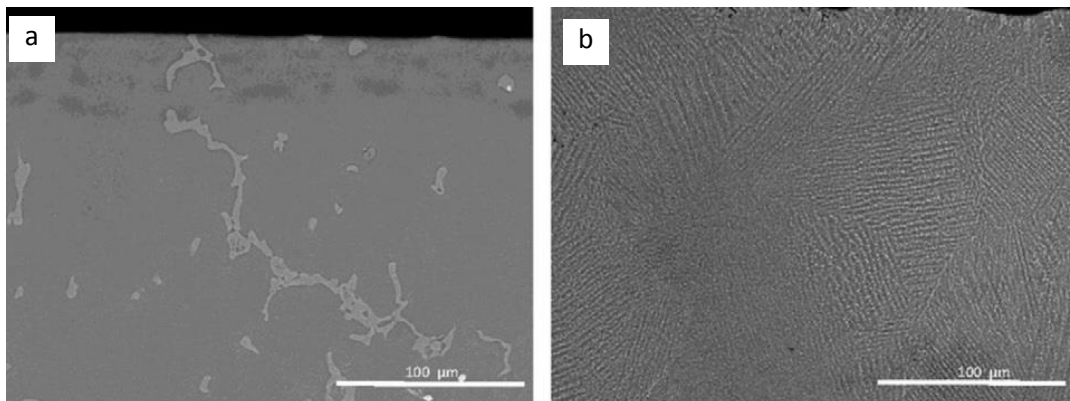


Fig. 98: Immagine SEM della lega AZ91D as received (a), e sottoposta a trattamento LSM (b) [161].

Ad ulteriore conferma di quanto fin'ora analizzato le stesse microstrutture indotte dal trattamento di LSM sono state riscontrate anche nei lavori [27,28,162,163].

3.8 Resistenza a corrosione delle leghe sottoposte a LSM

Le leghe sottoposte a trattamento di fusione superficiale tramite laser mostrano un marcato cambiamento della microstruttura, con un affinamento della struttura cristallina e una migliore dispersione delle seconde fasi. Il meccanismo di corrosione nelle leghe di magnesio è dominato dalla formazione di celle galvaniche tra il magnesio stesso e le seconde fasi presenti all'interno della lega. Come dimostrato da W.C. Ne et al. [164] il processo di corrosione origina dalle fasi presenti a bordo grano, per poi estendersi alle regioni interne dove sono presenti addensamenti di Zr. L'elevato apporto termico generato dal laser, permette di raggiungere localmente temperature elevate e di disciogliere quindi nella matrice una maggior quantità di soluto. Come precedentemente discusso l'aggiunta di terre nobilita la lega, poichè i composti formati fungono da barriera al processo corrosivo. Una migliore distribuzione di questi elementi provoca quindi un miglioramento del comportamento a corrosione, come evidenziato da W. Khalfaoui et al. [160]. G. Abbas et al. Che hanno investigato l'effetto del processo LSM su 3 diverse leghe, WE43, AZ61 e AZ31. In fig. 99 sono riportate le velocità di corrosione per le diverse leghe, pre e post LSM. Gli autori sottolineano come oltre alla

ridistribuzione delle seconde fasi, giochi un ruolo importante anche la redistribuzione delle impurezze, fondamentali nella costituzione di microcelle galvaniche.

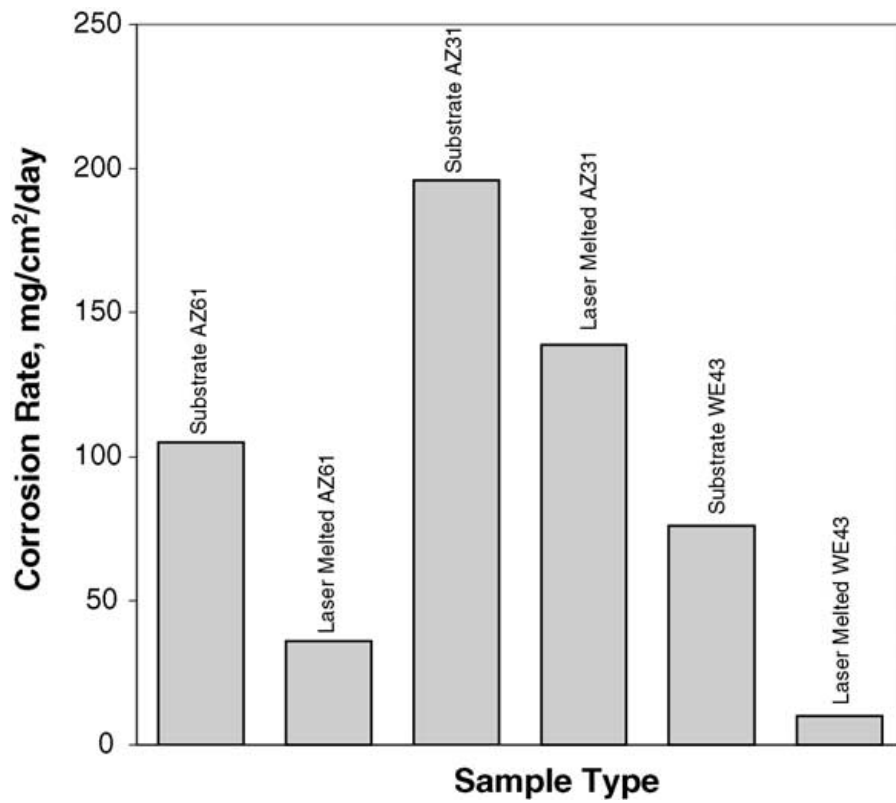


Fig. 99: Velocità di corrosione delle leghe AZ61, AZ31 e WE43 pre e post trattamento LSM [27].

CAPITOLO 4

MATERIALI E METODI

4.1 Attività svolte

L'attività sperimentale svolta nel corso di questa ricerca è stata focalizzata sulla caratterizzazione microstrutturale e meccanica della lega Elektron21[®] (EV31A), con particolare attenzione all'evoluzione microstrutturale indotta dal trattamento termico di tempra di soluzione in funzione dei principali parametri di trattamento. Scopo di questa attività è stato inizialmente quello di ottimizzare il trattamento termico, riducendone la durata, al contempo mantenendo o migliorando le prestazioni meccaniche. Successivamente, la ricerca è stata focalizzata sul miglioramento delle proprietà superficiali sia della lega EV31A che di altre leghe di magnesio largamente impiegate in ambito commerciale, quali AZ80 e AZ91. Le leghe sono state sottoposte a trattamenti di ossidazione elettrolitica al plasma e di fusione superficiale laser e sono state caratterizzate sia microstrutturalmente che dal punto di vista tribologico, di resistenza a fatica e a corrosione.

Di seguito verranno eaminate in dettaglio i materiali e le tecniche di analisi sperimentali impiegate nel corso degli studi.

4.2 Materiali

La lega Elektron21[®] è stata fornita dall'azienda produttrice in piastre colate in sabbia di dimensioni 250x250x30 mm³, sia nella condizione *as-cast*, che trattata termicamente *T6* (solubilizzata 8h a 520 °C, temprata in acqua calda 60-80 °C, invecchiata 16h a 200 °C). La composizione chimica della lega è stata fornita direttamente dalla casa produttrice ed è riportata in tabella 11.

Nd	Gd	Zr	Zn	Cu	Fe	Ni	Si	Mg
2.8	1.5	0.53	0.25	<0.008	<0.003	<0.001	<0.01	Bal.

Tab. 11: Composizione chimica della lega Elektron21[®] (wt.%).

Le leghe AZ80 e AZ91 sono state colate in sabbia e non hanno subito alcun trattamento termico. La composizione chimica è stata determinata tramite spettroscopia di massa presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale di Padova nell'ambito di una collaborazione. Le composizioni chimiche delle due leghe sono riportate in tabella 12.

Lega	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
AZ80	8.0	0.5	0.12	0.1	0.005	0.05	0.005	Bal.
AZ91	9.0	0.65	0.15	<0.10	<0.005	<0.010	<0.002	Bal.

Tab. 12: Composizione chimica delle leghe AZ80 e AZ91 (wt.%).

4.3 Analisi microstrutturale

4.3.1 Simulazione delle fasi di equilibrio tramite Thermocalc[®]

Sulla lega Elektron21[®] sono state eseguite simulazioni di fase, tramite software dedicato Thermocalc[®], al fine di prevedere le fasi presenti nella lega in condizioni as-cast. Due tipologie di analisi sono state condotte per identificare sia le fasi d'equilibrio che le fasi metastabili derivanti dal processo di solidificazione. La valutazione delle fasi metastabili è stata eseguita impedendo la formazione delle fasi d'equilibrio, di conseguenza il software è indotto ad utilizzare gli elementi presenti in lega solo per formare composti metastabili.

4.3.2 Analisi DTA

Le analisi termiche differenziali (DTA) sono state eseguita sulla lega Elektron21[®] utilizzando una Rheometric Scientific STA1500, riscaldando un campione della lega as cast di 20 mg da temperatura ambiente fino a 700 °C, con una velocità di riscaldamento pari 10 °C/min, in atmosfera controllata (Ar), utilizzando alluminio puro come riferimento e un porta campioni in allumina (Al₂O₃).

4.3.3 Preparativa metallografica

I campioni per le analisi metallografiche sono stati ricavati da spezzoni della lega Elektron21[®] provenienti dalle piastre, sia nelle condizioni as cast che nella condizione T6. I risultati delle analisi eseguite su tali campioni sono stati il riferimento per le successive analisi condotte. La preparativa metallografica delle leghe di magnesio risulta particolarmente delicata, soprattutto a causa dell'elevata tendenza all'ossidazione. Per questo motivo è stata messa a punto una procedura dedicata, al fine di evitare la contaminazione e l'ossidazione delle superfici. I campioni metallografici sono stati inglobati a caldo in resina fenolica comune e in resina conduttiva, utilizzando un'inglobatrice Struers LaboPress-3 impostando i seguenti parametri di processo: 35 kN; riscaldamento 12 minuti a 180 °C; raffreddamento 12 minuti. I campioni inglobati

sono stati quindi sottoposti al processo di lucidatura automatica (Struers LaboPol-5), seguendo la procedura di seguito riportata:

- carta abrasiva da 600 grit, utilizzando acqua come lubrificante, velocità pari a 170 rpm e carico applicato 6 N;
- carta abrasiva da 2000 grit, utilizzando acqua come lubrificante, velocità pari a 170 rpm e carico applicato 6 N;
- panno con soluzione diamantata monocristallina da 9 μm , utilizzando alcol denaturato come lubrificante, velocità pari a 170 rpm e carico applicato di 4.6 N;
- panno con soluzione diamantata monocristallina da 3 μm , utilizzando alcol denaturato come lubrificante, velocità pari a 170 rpm e carico applicato di 4.6 N;
- panno con soluzione diamantata monocristallina da 1 μm , utilizzando alcol denaturato come lubrificante, velocità pari a 170 rpm e carico applicato di 4.6 N.

4.3.4 Preparativa TEM

Le analisi in microscopia elettronica in trasmissione eseguite sulla lega Elektron21[®] (TEM) richiedono procedure differenti da quanto sopra descritto, in quanto per renderle possibili il campione deve raggiungere spessori dell'ordine di decine di nanometri. La prima fase prevede di ricavare un campione di dimensione $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ e di fissarlo tramite apposita colla ad un porta campioni in vetro in modo da poterlo maneggiare comodamente. Il campione viene quindi portato ad uno spessore di circa 500 μm tramite l'impiego di carte abrasive e soluzione diamantata con sospensione da 3 e 0.06 μm . L'operazione sopra descritta è stata eseguita tramite apposita macchina semiautomatica Metkon Forcipol[®] con velocità di rotazione pari a 200 rpm. L'operazione deve essere ripetuta su entrambe le superfici del campione al fine di avere una buona qualità d'immagine durante l'analisi TEM. Il campione raggiunge quindi spessori prossimi ai 70-80 μm ed è pronto per essere forato. L'operazione viene eseguita su una macchina dedicata, equipaggiata con una sfera rotante con superficie levigata, che ruota in contatto con il campione. Il contatto avviene in regime controllato e con la continua presenza di una sospensione diamantata (particelle di 1 μm), che ha sia funzione abrasiva che lubrificante. La generazione di un foro in posizione centrale, garantisce che le zone immediatamente adiacenti al foro siano di spessore opportuno da essere analizzate al TEM (< 40 nm). L'operazione è stata eseguita su una macchina foratrice Gatan 656[®], equipaggiata con un supporto ottico per controllare la formazione del foro. Il campione a questo punto è pronto per l'ultimo stage della preparativa che

prevede una finitura della superficie tramite bombardamento ionico, in grado di raggiungere gli spessori richiesti e la finitura ottimale. La macchina utilizzata è stata la Bal-Tec Res 010®, che utilizza Argon come mezzo ionizzante.

Le analisi TEM sono state eseguite per determinare la stechiometria dei composti intermetallici di dimensione nanometrica e la struttura cristallina degli stessi grazie all'analisi degli spettri di diffrazione.

Le attività sono state svolte in collaborazione con il Metal Process Institute (WPI) di Worcester nell'ambito di una collaborazione con il Prof. Diran Apelian.

4.3.5 Attacco chimico

L'attacco chimico ha lo scopo di mettere in evidenza la microstruttura della lega, tramite un attacco selettivo di zone aventi differente reattività, come bordi grano e seconde fasi. Le soluzioni adottate per le analisi metallografiche sono state principalmente 2:

- Nital 2 (98 ml di etanolo; 2 ml di acido nitrico)
- Acetic Picral (5 ml acido acetico; 6 g acido picrico; 10 di acqua distillata; 100 ml etanolo)

L'attacco è stato eseguito per immersione per un tempo pari a 30 secondi nel caso di Nital 2 e di 10 secondi nel caso di Acetic Picral. Una volta eseguito l'attacco, le superfici sono state nuovamente lavate con etanolo e asciugate sotto un getto di aria calda.

Inoltre, al fine di mettere in evidenza le seconde fasi presenti, è stato eseguito un attacco profondo, composto da una soluzione di 80 ml di etanolo e 20 ml di acido nitrico. L'attacco chimico così eseguito risulta molto reattivo e selettivo, permettendo di evidenziare al meglio i composti intermetallici e seconde fasi presenti.

4.3.6 Analisi in microscopia

A seguito di attacco chimico, la microstruttura della lega Elektron21®, è stata dapprima analizzata in microscopia ottica (OM). Le immagini acquisite sono poi state elaborate tramite software Image Pro Plus® al fine di valutare la dimensione media dei grani, secondo quanto riportato nella normativa di riferimento ASTM E112-10 [165].

La composizione chimica delle fasi e dei composti intermetallici presenti è stata analizzata mediante microscopia elettronica in scansione (SEM) equipaggiata con sonda

a dispersione d'energia (EDS). Le analisi chimiche SEM-EDS sono state eseguite su campioni non attaccati chimicamente, al fine di non alterare i dati.

4.3.7 Analisi XRD

La spettrometria a raggi X sono state eseguite sulla lega Elektron21[®], in condizioni as cast, al fine di identificare le fasi presenti in lega. L'analisi XRD è stata effettuata utilizzando la radiazione K α del Cu (1.54060 Å), eseguendo acquisizioni (2 θ) da 10° a 110°, per un tempo di esposizione pari a 2 secondi.

Ulteriori analisi XRD sono state eseguite sulle leghe AZ80, AZ91 ed Elektron21[®] post trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma, al fine di identificare le fasi presenti nello strato di conversione.

4.4 Trattamento termico

Diversi campioni sono stati tagliati dalle piastre della lega as cast fornite dall'azienda produttrice e successivamente trattate in un forno a resistenza. Le fluttuazioni di temperatura sono state limitate a ± 2 °C durante il trattamento di solubilizzazione e ± 1 °C durante la fase di invecchiamento. La tempra post solubilizzazione è stata eseguita in acqua calda ad una temperatura pari a 70 ± 3 °C.

Nessun gas ausiliario è stato impiegato come protezione e lo strato di ossido formatosi a seguito di trattamento termico è stato rimosso tramite carte abrasive.

4.5 Trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma PEO

Nel corso degli studi sono stati investigati due tipologie di rivestimento PEO. Il primo trattamento è stato realizzato sulla lega Elektron21 dall'azienda AHC[®], utilizzando un processo brevettato dalla stessa azienda (MAGOXID-COAT[®]) di cui non sono noti né i parametri di processo, né la composizione del bagno salino.. Sono state eseguite analisi SEM-EDS per caratterizzare la morfologia e la natura dello strato PEO. Tutti i campioni erano stati sottoposti al processo di sabbiatura, al fine di asportare lo strato più esterno. Le superfici di frattura delle prove di fatica sono state analizzate in microscopia SEM e confrontate con le relative non trattate PEO. Infine è stata caratterizzata l'adesione dello strato di conversione al metallo base tramite scratch test secondo quanto riportato nel paragrafo 4.6.

Il secondo trattamento è stato eseguito sulle leghe AZ80 e AZ91 in collaborazione con l'Università di Padova presso il dipartimento di ingegneria industriale e i campioni sono stati sottoposti alla seguente procedura:

- le superfici dei campioni sono state lucidate e pulite in ultrasuoni in acetone
- i campioni sono stati immersi in una soluzione elettrolitica alcalina di composizione 50 g L^{-1} di $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 50 g L^{-1} di Na_2SiO_3 , 40 g L^{-1} di NaOH , con e senza aggiunta di 3 g L^{-1} di nano-particelle di grafite.
- l'alimentatore TDK-Lambda DC di capacità 400V/8A ha fornito un'intensità di corrente costante pari a $0,5 \text{ A/cm}^2$.
- la temperatura del mezzo elettrolita è stata monitorata e mantenuta costante per mezzo di un circuito esterno di raffreddamento
- il trattamento è stato eseguito per un tempo pari 60 e 180 secondi nel caso delle leghe AZ80 e AZ91, mentre per un tempo pari a 30, 60 e 90 secondi nel caso della lega EV31A.
- la differenza di potenziale (d.d.p.) applicata risulta variabile e funzione dell'intensità di corrente imposta. Durante la prova la d.d.p. varia in funzione della conduttività dell'elettrolita in modo da mantenere costante il valore di $0,5 \text{ A/cm}^2$.

La microstruttura ottenuta è stata caratterizzata tramite SEM-EDS e sono state eseguite prove di microdurezza in sezione $\text{HV}_{0.1}$. I campioni ottenuti sono infine stati sottoposti a prove tribologiche e le piste d'usura analizzate nelle modalità descritte nel paragrafo 4.9.

4.6 Scratch test

Il test di adesione/coesione è stato eseguito sui campioni della lega Elektron21® trattati PEO da AHC®, utilizzando un Revetest system (CSM Instruments SA, Switzerland), equipaggiato con un indentatore in diamante del diametro di $200 \mu\text{m}$. Gli scratch test sono stati condotti applicando il carico in maniera progressiva e lineare, da 1 a 20 N, con una velocità di avanzamento costante pari a 10 mm/m , per una lunghezza totale pari a 6 mm. I parametri sopra riportati sono stati ottimizzati in base ai risultati sperimentali in quanto non era possibile applicare la normativa di riferimento ISO 20502 [166], a causa degli spessori eccessivi dello strato di conversione.

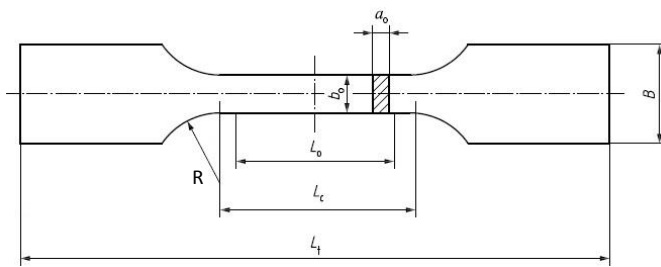
4.7 Caratterizzazione meccanica

4.7.1 Prove di durezza

Le prove di durezza Brinell sono state eseguite in accordo con quanto riportato dalla normativa di riferimento ISO 6506-1 [167], utilizzando una sfera di acciaio di diametro 2,5 mm e un carico di 62,5 kg (HB10).

4.7.2 Prove di trazione

Le prove di trazione sono state eseguite sulla lega Elektron21[®] in accordo con la normativa di riferimento ISO 6892-2 [168], su campioni di geometria a sezione rettangolare (fig. 100), eseguendo la prova in controllo di carico 5 MPa s^{-1} , monitorando la deformazione tramite estensometro. Le diverse condizioni investigate sono riassunte in tabella 13. Le superfici di frattura sono state analizzate tramite SEM-EDS al fine di identificare le modalità di rottura.



Da normativa ISO 6892-2

a_0 (Cross Section Area) = 40 mm^2
 $b_0 = 10 \text{ mm}$
 L_0 (Gauge Length) = 36 mm
 L_c (Parallel Length) = 46 mm
 L_t (Total Length) = 100 mm
 $R = 12 \text{ mm}$
 $B = 25 \text{ mm}$

Fig. 100: Geometria dei campioni di trazione utilizzati secondo ISO 6892-2[168].

Sample	Solubilizzazione		Invecchiamento	
	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Temperatura [°C]	Tempo [h]
A	520	8	190	24
B	520	8	200	8
C	520	8	200	16
D	520	8	210	5
ME	520	8	200	16
LSM	Nessun Trattamento		Nessun Trattamento	
LSM+T6	520	2	200	16

Tab. 13: Condizioni investigate tramite prova di trazione della lega Elektron21[®].

4.7.3 Prove di fatica

Le prove di fatica sono state eseguite in accordo con la normativa di riferimento UNI 3964 [169], utilizzando una macchina di fatica a flessione rotante a 4 punti (schema di riferimento immagine 101), che consente l'applicazione di un momento

flettente costante lungo tutto il tratto utile del provino. La macchina impiegata è dotata di un circuito di lubrificazione/raffreddamento per evitare un riscaldamento eccessivo degli organi in funzionamento.

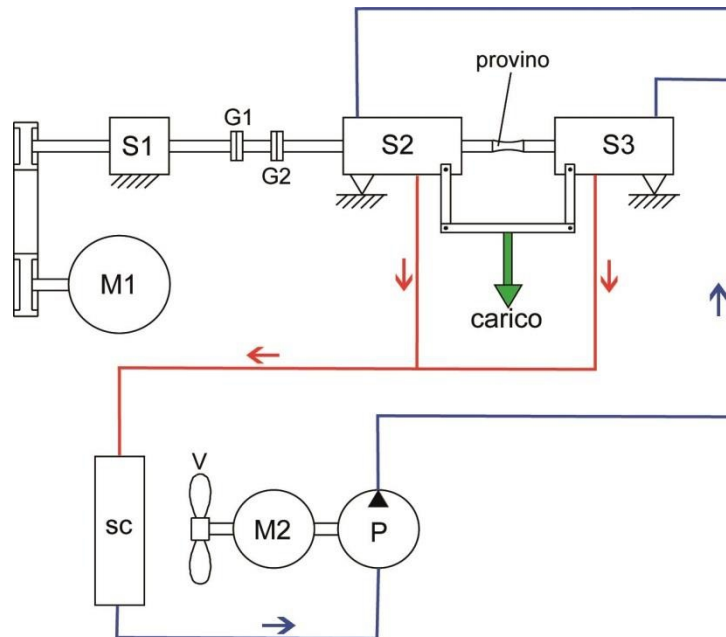


Fig. 101: Schema d'impianto della macchina di fatica a flessione rotante utilizzata

Le prove sono state eseguite utilizzando il metodo stair-case, con una frequenza di 90 Hz, un tasso di carico $R=-1$ e massimo numero di cicli 2×10^6 (run-out). La geometria dei campioni è riportata in figura 102. I test sono stati eseguiti su 3 diverse tipologie di campioni della lega Elektron21[®], con finitura superficiale: R_a 0.6-0.8; R_a 0.2-0.3; superficie trattata PEO. Questi ultimi campioni sono stati sottoposti a trattamento di sabbiatura post trattamento PEO, in modo da asportare lo strato più esterno più fragile. Le superfici di frattura sono state osservate al SEM, con particolare attenzione alla zona di nucleazione, in modo da chiarire i principali meccanismi di innesco propagazione e rottura.

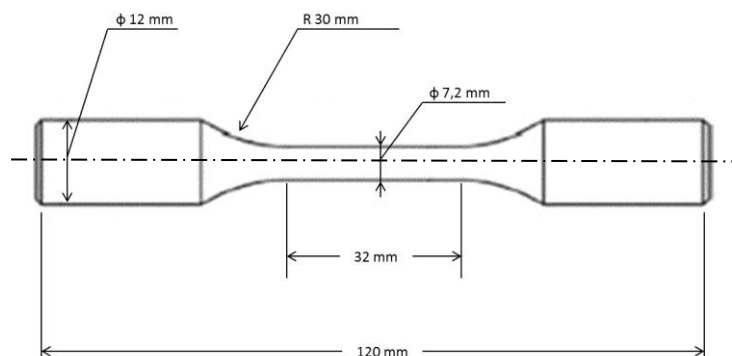


Fig. 102: Geometria dei campioni di fatica in accordo con UNI 3964 [169].

4.8 *Trattamento di fusione superficiale laser (LSM)*

Il trattamento di fusione superficiale laser è stato eseguito sulla lega Elektron21[®], in collaborazione con il Gruppo Laser, Centre for Advanced Laser Manufacturing del Dipartimento di Ingegneria industriale (DIN) della Scuola di Ingegneria di Bologna. Il laser utilizzato nella sperimentazione è un laser a diodi con energia continua.

In tabella 14 sono riassunti i parametri di trattamento impiegati nel laser in continuo a diodi. Va sottolineato come, a causa dell'elevata riflessività delle superfici di magnesio, sia stata applicata una vernice spray a base grafitica, per incrementare l'energia assorbita. Tale procedura è stata utilizzata da diversi autori [159,161,162] per aumentare l'assorbimento della superficie. Gli studi citati mostrano come la grafite non interagisca con il metallo base e nessuna traccia ne è stata rilevata in sede d'analisi.

CAMPIONE	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
POTENZA (W)	3225	3225	3225	3225	3225	3225	3225	3225
SPOT (mm)	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6
VELOCITÀ (mm/s)	2	5	8	12	15	18	21	24

Tab. 14: Parametri di processo del trattamento LSM eseguito utilizzando il laser a diodi ad energia continua.

I campioni ottenuti sono stati quindi analizzati mediante le tecniche di analisi metallografiche sopra descritte. Alcuni campioni sono poi stati sottoposti a trattamento termico T6 e la microstruttura, così come le proprietà meccaniche tensili, sono state analizzate e confrontate con il materiale di riferimento. Sono inoltre state condotte prove di corrosione con le modalità descritte nel paragrafo 4.10.

4.9 *Prove tribologiche*

I test tribologici sono stati condotti su campioni a sezione quadrata, trattati PEO in collaborazione con l'università di Padova, di dimensioni 5x5x70 mm³. Le prove sono state eseguite utilizzando un tribometro pattino su cilindro, in accordo con la normativa ASTM G 77-05 [170]. In fig. 103 è riportata la schematizzazione del tribometro utilizzato con la strumentazione relativa. Il cilindro rotante, materiale antagonista, è realizzato in acciaio 100Cr6, con una durezza superficiale pari a 60 HRC, diametro 40 mm e una rugosità superficiale Ra = 0.2 µm. Il carico normale (F_n) viene trasmesso per

gravità direttamente sul campione, il quale sotto l'azione del carico striscia a contatto con il cilindro posto in rotazione. L'afferraggio è collegato ad una cella di carico trasversale e fornisce, durante tutta la prova, il valore della forza tangenziale F_t . La strumentazione, tramite apposito software, registra costantemente i valori di F_t e F_n e tramite il rapporto delle due fornisce in output il valore del coefficiente d'attrito μ in funzione della distanza di strisciamento. La strumentazione fornisce anche l'usura di sistema tramite apposito trasduttore di posizione (LVDT). I test sono stati condotti a temperatura ambiente senza lubrificazione, con una umidità relativa compresa tra il 50 e il 60 %

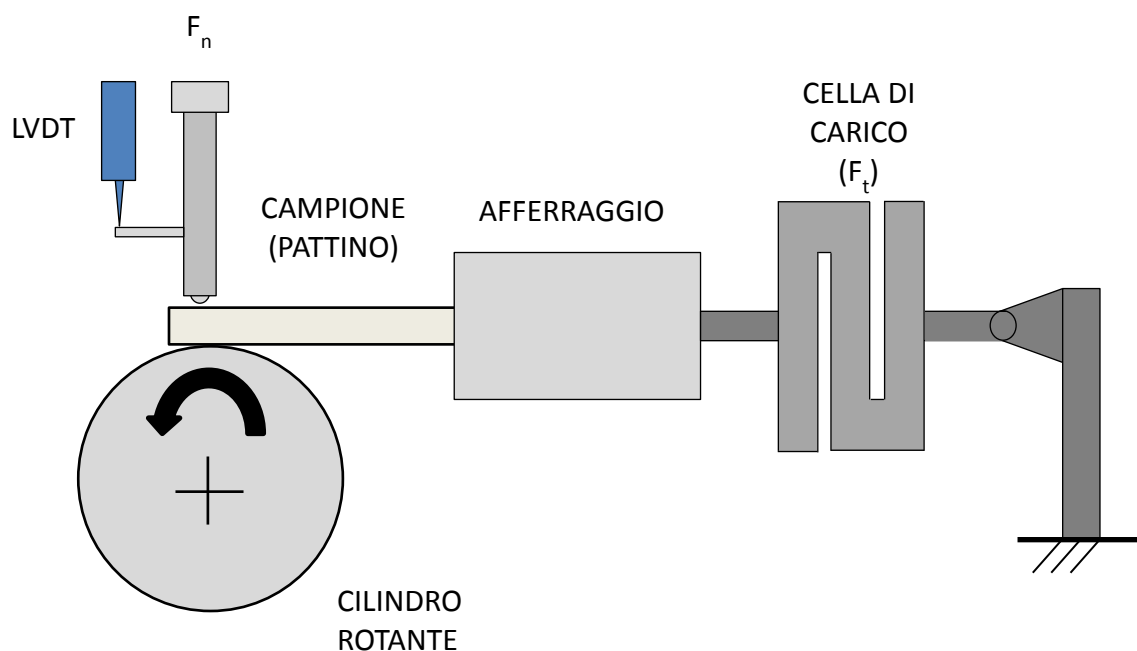


Fig. 103: Schematizzazione dei principali componenti del tribometro pattino su cilindro

La profondità delle piste d'usura e il volume asportato durante la prova sono state successivamente analizzate tramite profilometro a stilo con punta in diamante del diametro di $5 \mu\text{m}$, in accordo con [170]. Le piste e i detriti d'usura sono stati analizzati in microscopia multifocale (Hirox KH 7700) e tramite SEM_EDS.

In tabella 15 sono riportati i campioni soggetti a prove tribologiche.

Lega	Trattamento	Velocità [m/s]	Carico applicato [N]	Distanza [m]
AZ80	Tal quale	0.3	5	500
AZ80	PEO 60 sec	0.3	5	500
AZ80	PEO 60 sec + grafite	0.3	5	500
AZ80	PEO 180 sec	0.3	5	500
AZ80	PEO 180 sec + grafite	0.3	5	500
AZ91	Tal quale	0.3	5	500
AZ91	PEO 60 sec	0.3	5	500
AZ91	PEO 60 sec + grafite	0.3	5	500
AZ91	PEO 180 sec	0.3	5	500
AZ91	PEO 180 sec + grafite	0.3	5	500
EV31A	Tal quale	0.3	5	500
EV31A	PEO 60 sec	0.3	5	500
EV31A	PEO 60 sec + grafite	0.3	5	500
EV31A	PEO 90 sec + grafite	0.3	5	500
EV31A	PEO 60 sec + grafite	0.3	5	500

Tab. 15: Prove tribologiche eseguite.

4.10 Prove di corrosione

I test potenziodinamici sono stati condotti sulla lega Elektron21[®] utilizzando un potenziostato Solartron SI 11280 B accoppiato ad un calcolatore che sfrutta i software Corrware 2.0 e Corrview. La cella elettrolitica è stata realizzata con un recipiente contenente una soluzione al 3,5% in peso di NaCl in H₂O distillata areata. I provini sono stati posizionati sulla cella lasciando una superficie circolare di 1cm² a contatto con la soluzione elettrolitica. L'elettrodo di lavoro utilizzato è stato un elettrodo al platino, in configurazione di elettrodo fermo, mentre come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo al calomelano. I campioni, prima di essere sottoposti alla prova potenziodinamica, sono stati lucidati con carta abrasiva 1200 grit, con lubrificazione ad acqua, puliti con acetone ed asciugati con flusso di aria calda.

Prima di ogni prova potenziodinamica è stato lasciato stabilizzare il potenziale di corrosione per una durata di 600 secondi, per poi procedere con la prova potenziodinamica. L'aumento imposto al potenziale è stato di 1,5V con velocità di scansione di 0,1667mV/s.

Le prove eseguite sono riassunte in tabella 16

Lega	Trattamento
EV31A	Tal quale
EV31A	T6
EV31A	Tal quale + LSM + T6

Tab. 16: Prove potenziodinamiche eseguite.

CAPITOLO 5

CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE E MECCANICA DELLA LEGA ELEKTRON21[®] (EV31A)

La lega Elektron21[®] è una lega innovativa di magnesio, di proprietà della Magnesium Elektron[®], con alte percentuali di Mg (Mg-Nd2.6÷3.1-Gd1.0÷1.7-Zr0.5-Zn-0.2÷0.5) e tipicamente utilizzata per fusioni in sabbia. L'intero processo di fusione è realizzato in atmosfera protetta, con l'impiego di esafluoruro di zolfo (SF₆) come gas ausiliario. Sebbene tale gas sia uno dei maggiori gas serra, risulta ad oggi, il miglior inibitore di ossidazione del bagno fusorio, disponibile sul mercato. La caratterizzazione microstrutturale della lega EV31A ha previsto una prima fase di simulazione tramite software di simulazione termodinamica, per individuare le possibili fasi che si formano durante solidificazione. In un secondo momento la lega in condizioni “*as-cast*” è stata analizzata in microscopia ottica, elettronica in scansione ed elettronica in trasmissione. Sono state inoltre condotte analisi ai raggi X (XRD) per la determinazione delle fasi costituenti. Si è quindi proceduto con l'analisi della lega trattata termicamente (T6) dall'azienda produttrice, studiando attentamente i cambiamenti microstrutturali indotti dal trattamento termico. Lo studio microstrutturale è poi proseguito in fase di ottimizzazione del trattamento termico, nelle diverse condizioni investigate, individuando la sequenza di precipitazione tramite analisi TEM. Infine la lega è stata caratterizzata meccanicamente, eseguendo prove di trazione e prove di fatica a flessione rotante, analizzando con particolare attenzione le rispettive superfici di frattura, al fine di determinare i meccanismi che portano alla rottura.

5.1 Simulazione Thermocalc[®]

5.1.1 Simulazione delle fasi d'equilibrio

La prima fase dell'attività ha previsto la simulazione delle fasi d'equilibrio della lega in funzione della temperatura, nell'ambito di una collaborazione con il Metal Processing Institute WPI Worcester (Prof. Diran Apelian). In Fig. 104 è riportato l'andamento delle fasi in funzione della temperatura. La percentuale degli elementi per la simulazione è stata impostata pari alla percentuale degli elementi presenti in lega (Mg-Nd2.8-Gd1.3-Zr0.56-Zn-0.29). Si può notare come, a temperatura ambiente, le fasi

individuata siano quella della matrice, HCP_A3 per circa il 95 % e le fasi d'equilibrio MG41R5 e GDMG5 per un totale di circa il 5 %. In tabella 18 è riportata l'interpretazione che il software associa alle fasi individuate. Poichè tutti gli elementi Mg, Nd, Gd, Zr e Zn possiedono, a temperatura ambiente, una struttura esagonale compatta, il software associa la struttura HCP_A3 a tutti gli elementi sopra citati, indicando con il pedice uno (Mg, Nd, Gd, Zr, Zn)₁ che la somma delle frazioni molari degli elementi tra parentesi è uguale a 1. La stessa considerazione può essere estesa alla struttura cristallina BCC_B2, cubica a corpo centrato, di composizione (Mg, Nd, Gd, Zr, Zn)_{0.5} (Mg, Nd, Gd, Zr, Zn)_{0.5}. Per quanto concerne la struttura identificata come GDMG5, il software è in grado di determinare la composizione stechiometrica del composto, che risulta identificato come (Nd, Gd)₁ (Mg, Zn)₅. Ad ogni 5 atomo di Mg (o Zn) viene associato 1 atomo di Nd (o Gd). Analogo ragionamento può essere effettuato nel caso della fase identificata come MG41R5.

L'incertezza che il software ha nella determinazione di Mg e Zn (Nd e Gd) indica che atomi di Mg e Zn (Nd e Gd) possono sostituirsi l'un l'altro nel reticolo, senza provocarne distorsioni. Così in una posizione reticolare che dovrebbe essere occupata dal Mg possiamo trovare un atomo di Zn e lo stesso vale per Nd e Gd, in accordo con quanto riportato dalla teoria di Hume-Rothery [171].

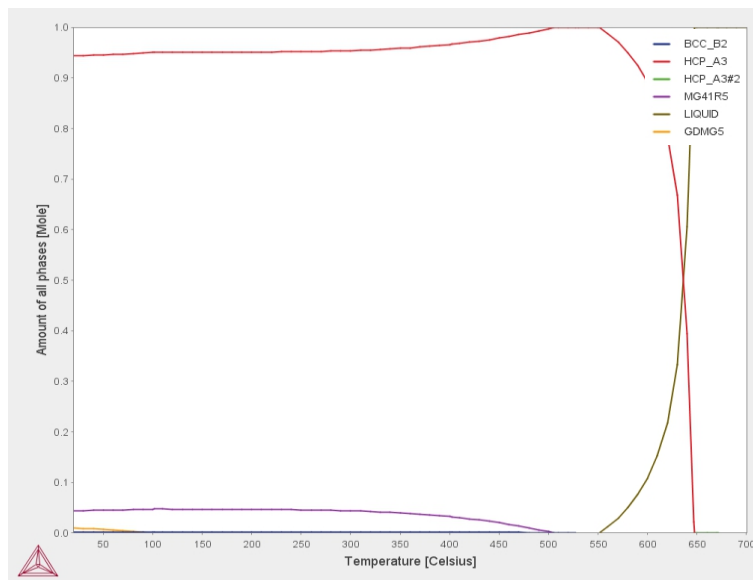


Fig. 104: Simulazione delle fasi d'equilibrio in funzione della temperatura

HCP_A3	(Mg, Nd, Gd, Zr, Zn) ₁
GDMG5	(Nd, Gd) ₁ (Mg, Zn) ₅
BCC_B2	(Mg, Nd, Gd, Zr, Zn) _{0.5} (Mg, Nd, Gd, Zr, Zn) _{0.5}
MG41R5	(Mg, Zn) ₄₁ (Nd, Gd) ₅

Tab. 18: Interpretazione delle fasi individuate dal software

In Fig. 105 viene riportato il diagramma di fase della lega EV31A al variare del contenuto di Neodimio. La simulazione chiarisce come a temperatura ambiente le fasi presenti siano BCC_B2, GDMG5, HCP_A3, MG41R5. Tale simulazione non è tuttavia sufficiente per identificare le frazioni molari costituenti le diverse fasi.

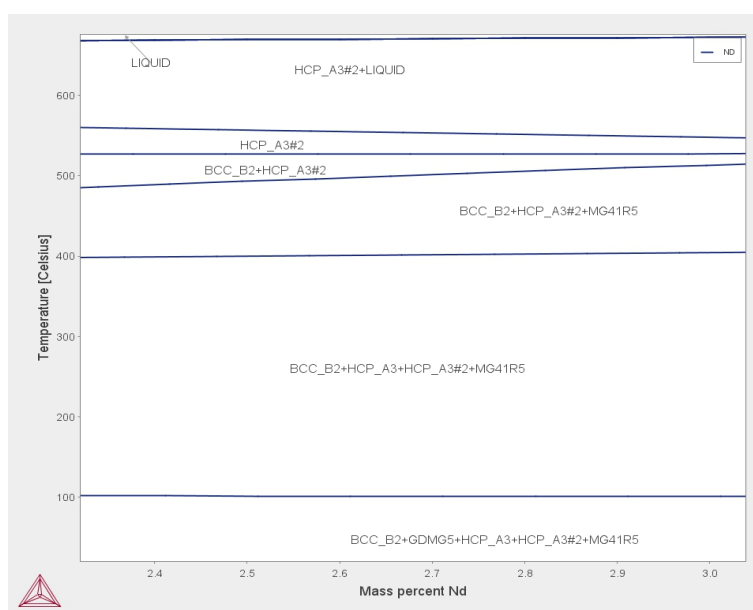


Fig. 105: Diagramma di fase della lega EV31A ottenuto tramite simulazione Thermocalc[®] in funzione del contenuto di Nd.

Per meglio comprendere le composizioni delle fasi sopra descritte è stato simulato il comportamento in funzione della temperatura dei singoli elementi che compongono le fasi. In figura 106 è riportato l'andamento degli elementi che compongono la singola fase HCP_A3, in frazioni molari, al variare della temperatura. Il diagramma mostra con più chiarezza come la struttura esagonale compatta, sia attribuibile quasi totalmente al Mg, rappresentato dalla linea blu prossima al valore 1 della frazione molare. Le stesse analisi condotte in relazione alle fasi MG41R5 e GDMG5 (fig. 107 e 108) mettono in evidenza come, in entrambe le fasi, il magnesio sia l'elemento principale, con una forte presenza di Nd nella prima e di Gd nella seconda. Per quanto concerne la fase BCC_B2 il diagramma di figura 109 mostra come, indipendentemente dalla temperatura, essa sia costituita sempre da 50% di Zr e 50 % di Zn (frazione molare).

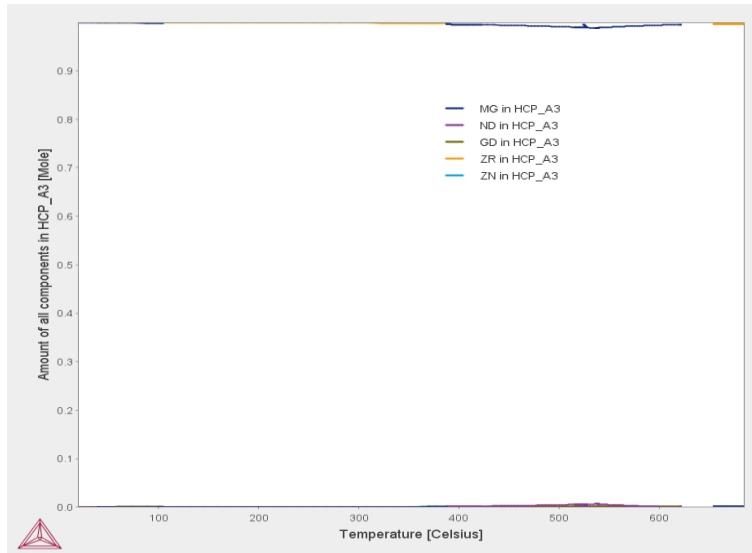


Fig. 106: Percentuali dei singoli elementi nella fase HCP_A3 in funzione della temperatura.

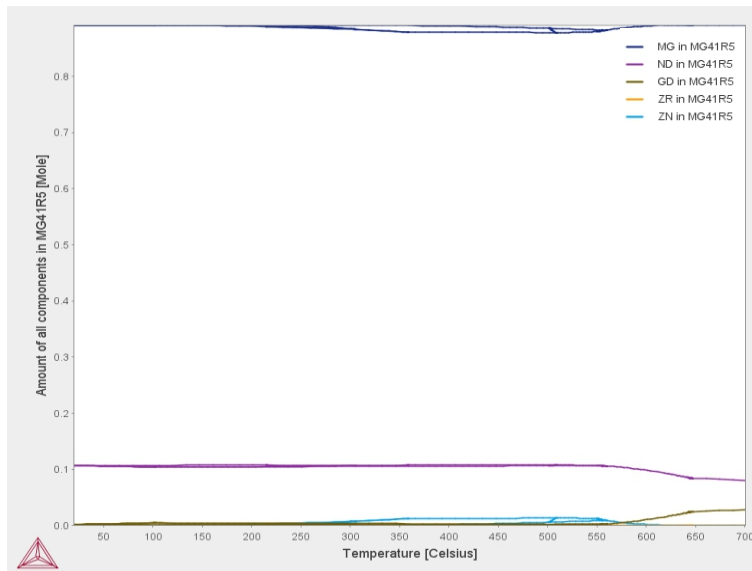


Fig. 107: Percentuali dei singoli elementi nella fase MG41R5 in funzione della temperatura.

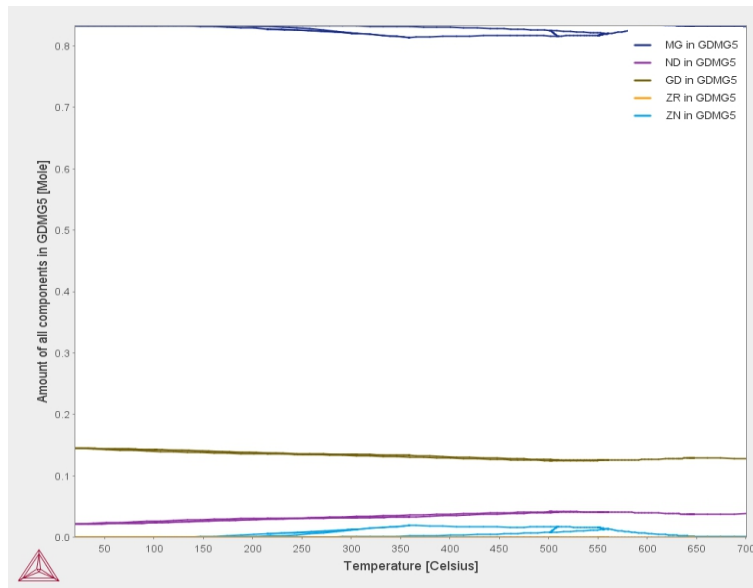


Fig. 108: Percentuali dei singoli elementi nella fase GDMG5 in funzione della temperatura.

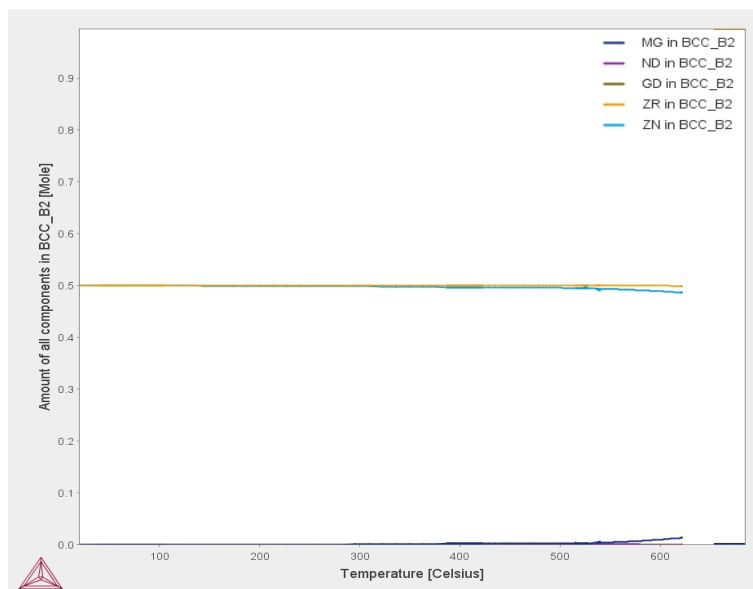


Fig. 109: Percentuali dei singoli elementi nella fase BCC_B2 in funzione della temperatura.

5.1.2 Simulazione delle fasi metastabili

Il software ThermoCalc[®] offre l'opportunità di effettuare simulazione anche sulle fasi metastabili che si formano in fase di solidificazione. Per effettuare questa tipologia di simulazione è necessario sospendere la formazione delle fasi d'equilibrio, lasciando libero il software di riarrangiare la struttura cristallina secondo le fasi di non equilibrio. Le percentuali degli elementi sono state nuovamente impostate pari al contenuto degli stessi in lega. In figura 110 a) è riportato il diagramma relativo alle diverse fasi. Si può notare come, una volta sospesa la fase di equilibrio MG41R5, si assiste alla formazione della fase MG12R, di composizione $(Mg, Zn)_{12} (Nd, Gd)$. Analogamente a quanto

discusso per la fase d'equilibrio MG41R5 sul contenuto dei singoli elementi che la compongono, è possibile affermare che MG12R sia una fase composta da $Mg_{12}(Nd,Gd)$. In figura 110 b) è riportata la concentrazione, espressa in frazione molare, del contenuto della fase MG12R in funzione della temperatura.

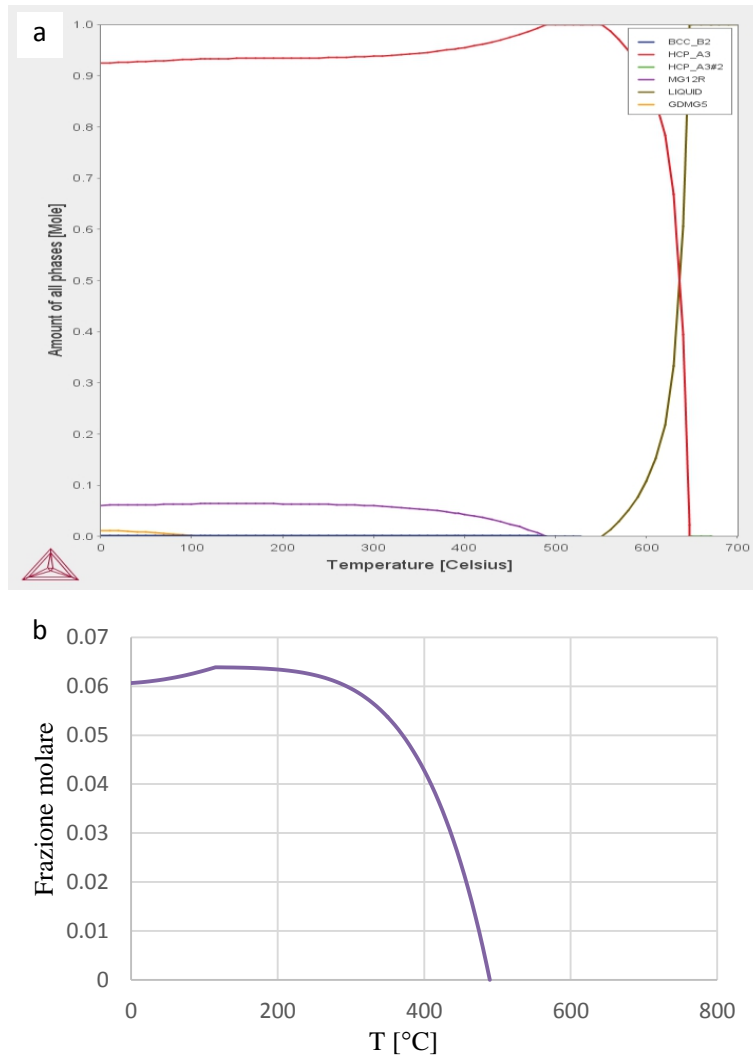


Fig. 110: Simulazione delle fasi metastabili in funzione della temperatura una volta imposta la sospensione della fase d'equilibrio MG41R5 (a), con relativa variazione di concentrazione, espressa in frazione molare, in funzione della temperatura (b).

Il passo successivo è stato quello di imporre al software la sospensione anche della fase metastabile MG12R. Il successivo riarrangiamento degli atomi ha portato alla formazione della fase metastabile identificata come MG3R, come mostrato nel diagramma di figura 111 a). La composizione chimica risulta essere $(Mg, Zn)_3(Mg, Nd, Gd)$, meglio identificata come $Mg_3(Nd,Gd)$. La variazione della concentrazione in funzione della temperatura in frazione molare è mostrata in figura 111 b).

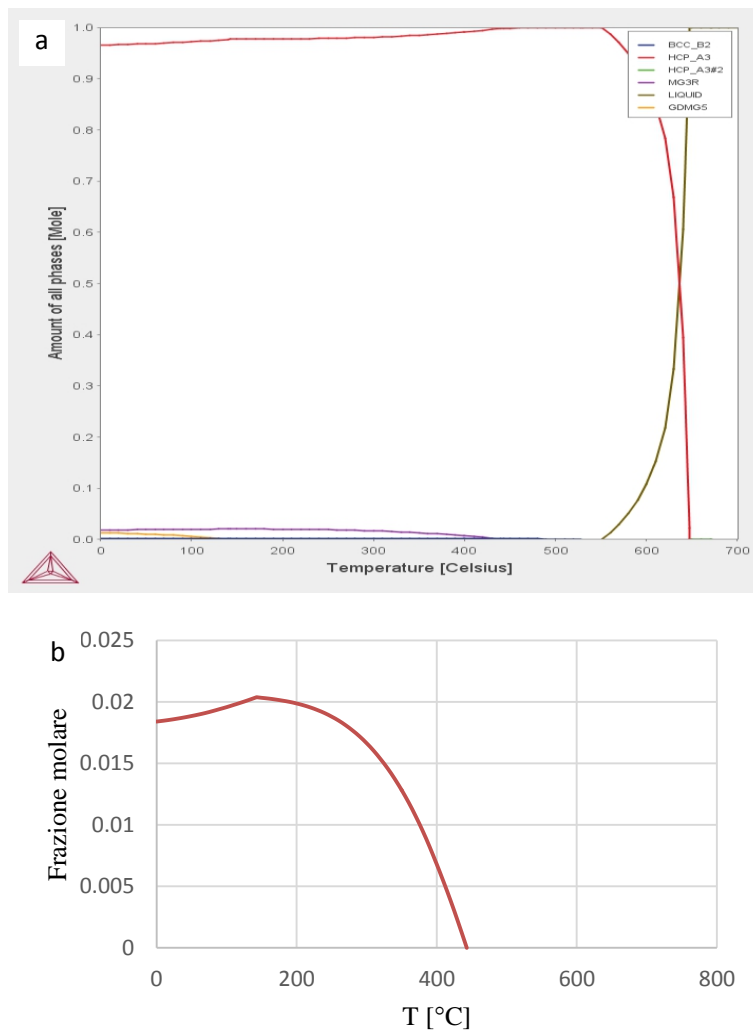


Fig. 111: Simulazione delle fasi metastabili in funzione della temperatura una volta imposta la sospensione della fase d'equilibrio MG41R5 e della fase metastabile MG12R (a), con relativa variazione di concentrazione, espressa in frazione molare, in funzione della temperatura (b).

L'ultima simulazione è stata eseguita imponendo la contemporanea sospensione delle fasi MG41R5, MG12R e MG3R. Il diagramma di figura 112 a) mette in luce la formazione di una nuova fase metastabile MG17SR2, di composizione $(\text{Mg}, \text{Zn})_{17} (\text{Nd}, \text{Gd})_2$, meglio identificata come $\text{Mg}_{17}(\text{Nd}, \text{Gd})_2$. A differenza di quanto visto in precedenza, questa nuova fase, alla temperatura di 155 °C, cambia microstruttura ed evolve nella fase BCC_B2. Ulteriore conferma è fornita dall'analisi del diagramma di figura 112 b), dove la frazione molare della fase raggiunge lo 0 % alla temperatura di 155 °C. Questo risultato non è sufficiente per concludere che tale fase non sarà presente nella lega, poichè le simulazioni eseguite non sono influenzate dalla variabile temporale.

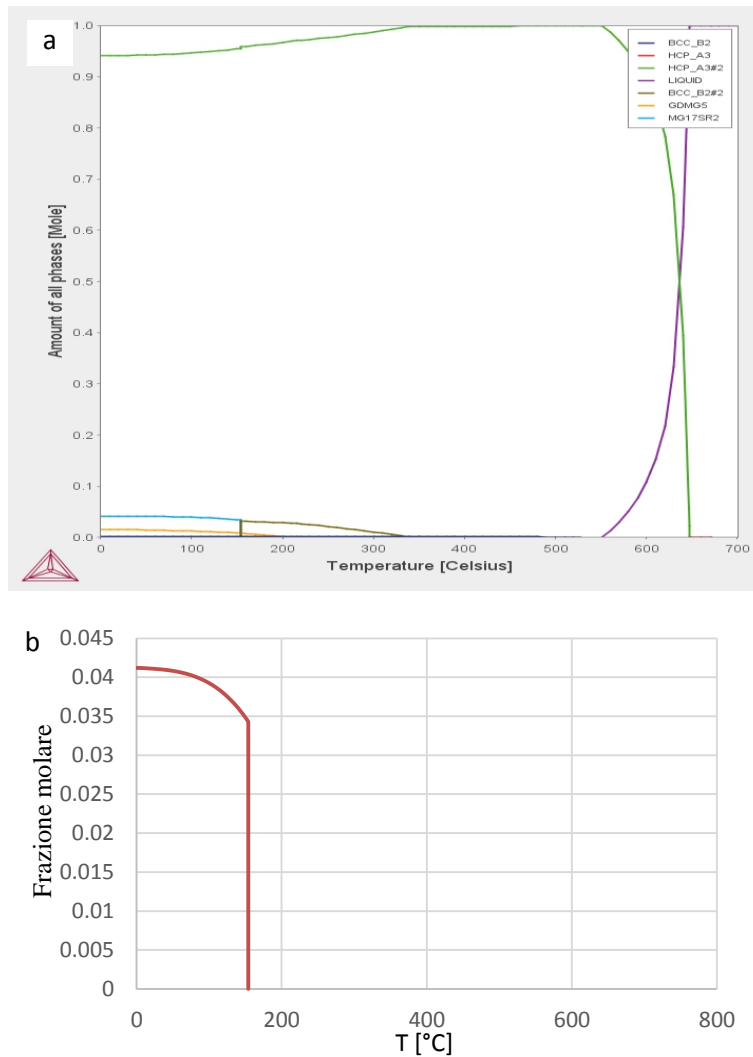


Fig. 112: Simulazione delle fasi metastabili in funzione della temperatura una volta imposta la sospensione della fase d'equilibrio MG41R5, delle fasi metastabili MG12R e MG3R (a), con relativa variazione di concentrazione, espressa in frazione molare, in funzione della temperatura (b).

5.2 Caratterizzazione microstrutturale della lega as cast

Campioni della lega in condizioni as-cast sono stati ricavati dalle piastre fornite dall'azienda produttrice e preparati secondo quanto riportato nel capitolo 4 (paragrafo 4.3.3 e 4.3.4). In figura 113 a) e b) è possibile apprezzare le micrografie ottiche della lega a diversi ingrandimenti, dopo attacco Nital 2. È possibile notare come la microstruttura si presenti con un grano equiassico di dimensione media $48 \pm 2 \mu\text{m}$ [165], con il composto eutettico distribuito omogeneamente a bordo grano (fig 113 b). Sono inoltre presenti numerosi composti intermetallici di forma allungata all'interno dei grani. Non sono state rilevate difettosità connesse al processo fusorio, come porosità, ossidi, micro e macro cavità da ritiro.

Per meglio identificare le fasi presenti nella lega as-cast, sono state condotte analisi XRD. L'analisi spettrale, riportata in figura 114, mostra come le uniche fasi identificate siano quelle relative alla matrice α -Mg e alla fase metastabile Mg_3Gd . Nessun'altra fase è stata identificata, contrariamente a quanto emerso nel lavoro di F. Penghuai et al. (citazione 90 capitolo 2) dove, oltre alla matrice α -Mg, la fase principale risultava essere $Mg_{12}Nd$.

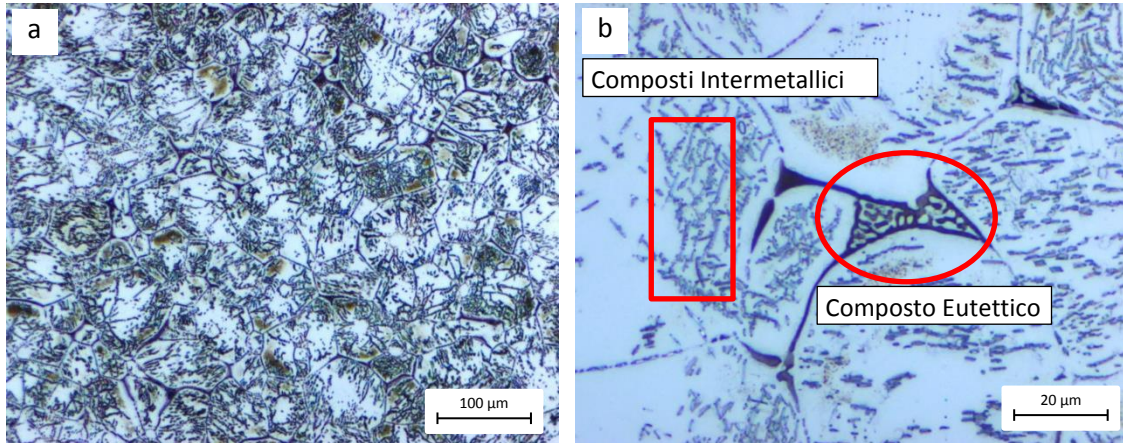


Fig. 113: Immagini OM della lega Elektron21[®] (EV31A) sottoposta ad attacco Nital 2 a bassi i (a) e ad alti ingrandimenti (b), con evidenziati i composti intermetallici (riquadro rosso) e il composto eutettico a bordo grano (cerchio rosso) [119].

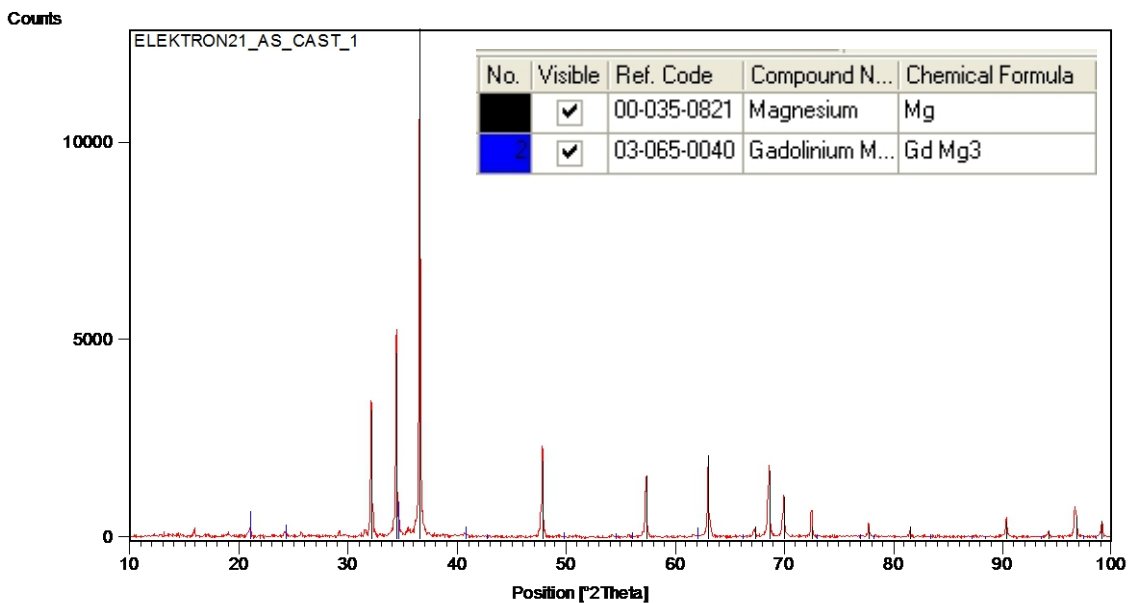


Fig. 114: Analisi XRD condotta sulla lega Elektron21[®] (EV31A) in condizione as cast, con evidenziato gli spettri relativi al Mg e alla fase Mg_3Gd .

La lega è stata quindi analizzata in microscopia ottica in scansione (SEM). Le immagini di figura 115 e 116 mostrano la tipica struttura eutettica, già evidenziata nelle analisi in microscopia ottica, localizzata a bordo grano. Come è possibile notare, i valori del rapporto tra le percentuali atomiche del Mg e di Nd+Gd è prossimo a 12. Ciò porta a identificare la fase eutettica come $Mg_{12}(Nd,Gd)$, dove atomi di Gd si sostituiscono ad atomi di Nd, senza alterare la struttura cristallina.

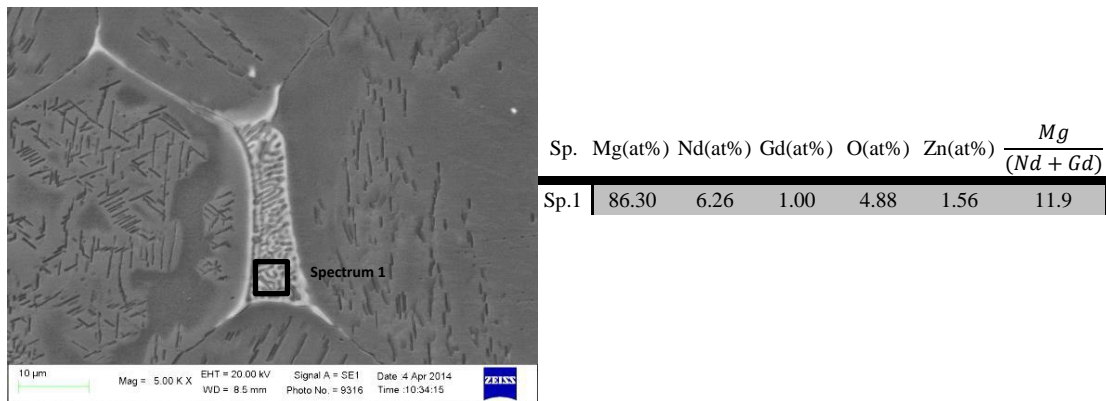


Fig. 115: Immagine SEM-EDS del composto eutettico nella lega as cast con relativa analisi EDS [119]

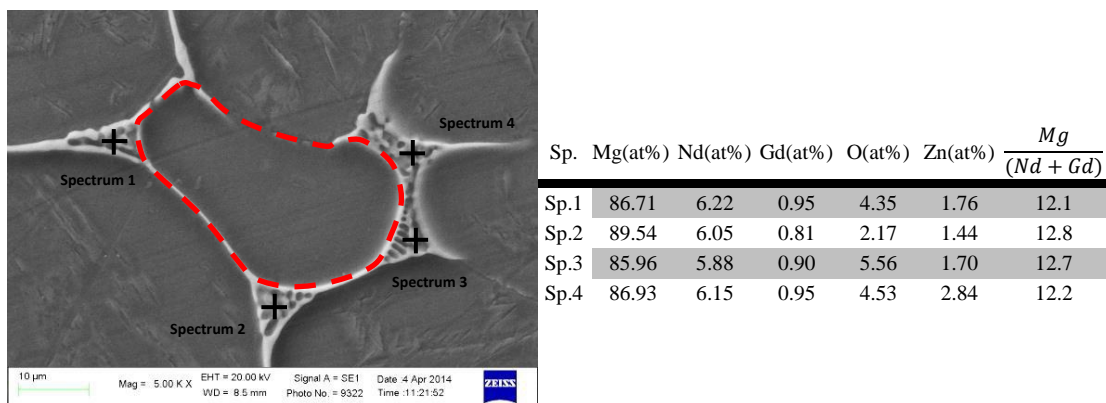


Fig. 116: Immagine SEM-EDS del composto eutettico localizzato a bordo grano (evidenziato in rosso) nella lega as cast con relativa analisi EDS [172].

I risultati sopra riportati sono in accordo con quanto riportato da Rokhlin, L.L in [40], dove si afferma come in un sistema binario Mg-Nd la fase eutettica d'equilibrio sia $Mg_{41}Nd_5$, ma non di raro si assiste alla formazione della fase eutettica metastabile $Mg_{12}Nd$. Inoltre diversi autori, studiando la microstruttura di leghe di Mg-Nd-RE evidenziano la formazione della fase $Mg_{12}Nd$ [15,91,103]. Dalle analisi EDS, si evince anche come lo zinco tenda a segregare a bordo grano, assieme alla fase eutettica.

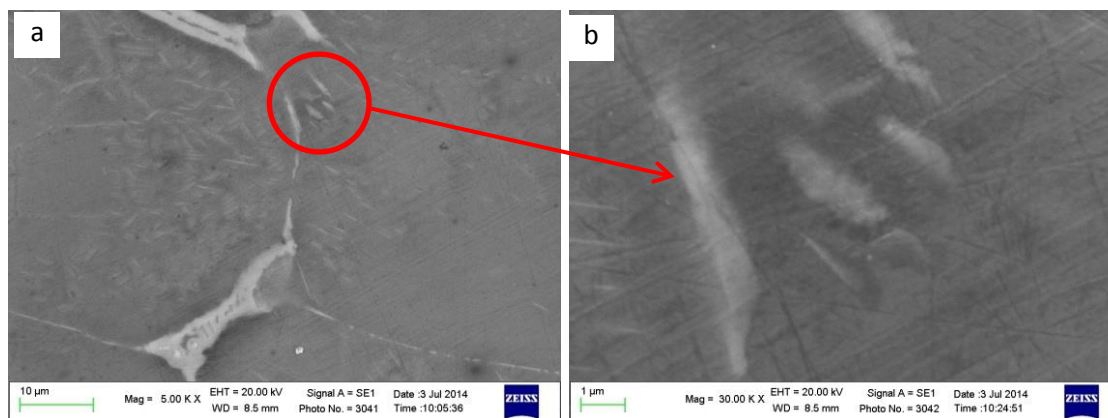


Fig. 117: Immagine SEM dei composti intermetallici interni ai grani [172].

In figura 117 sono mostrati i composti intermetallici intragranulari che si formano in fase di solidificazione, evidenziati dal riquadro rosso in figura 113 b). La morfologia risulta allungata, con dimensioni micrometriche e sub-micrometriche. Le analisi EDS degli spettri 1 e 2, relativi alle particelle di dimensione maggiore, mostrano la forte presenza di Nd e Gd. Determinare con SEM-EDS la stechiometria di tali composti non è possibile, a causa delle dimensioni ridotte degli stessi, che comporta un'inevitabile interferenza della matrice α -Mg. È tuttavia possibile affermare che siano a base di Nd e Gd.

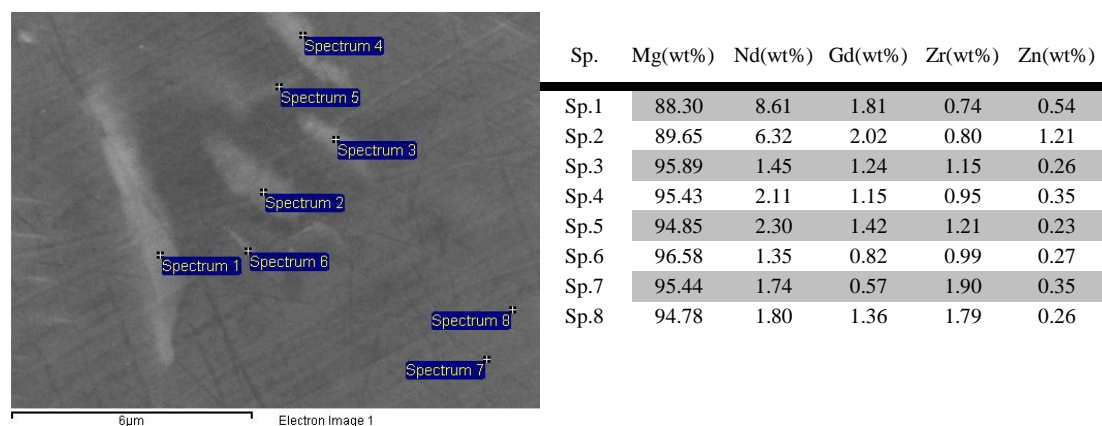


Fig. 118: Immagine SEM-EDS del composto eutettico nella lega as cast con relativa analisi EDS [172].

Le analisi TEM condotte sulla lega as cast presso il il Metal Process Institute (WPI) di Worcester confermano quanto sopra descritto. Apparentemente i composti sopra descritti sembrano avere due morfologie differenti (figure 119 e 120), aciculare e planare, ma più verosimilmente si tratta della medesima morfologia (planare), analizzata secondo diversi piani di visione. Le particelle hanno spessore nanometrico, con larghezza e lunghezza dell'ordine di qualche micron. Gli spettri EDS, riportati in figura

119 e 120, evidenziano la forte presenza di Nd e Gd, ma allo stesso tempo mettono in luce anche una variazione della concentrazione di Zn rispetto al materiale base. Analogamente a quanto succede nel caso del composto eutettico, lo Zn tende ad addensarsi in prossimità delle aree ricche in terre rare. Nessuna considerazione può essere fatta sulla stechiometria dei composti analizzati, a causa della forte interazione con la matrice α -Mg.

Infine, a completamento della caratterizzazione microstrutturale della lega as cast, è stato eseguito un attacco profondo (HNO_3 20%) al fine di mettere in risalto tutti i costituenti microstrutturali presenti. L'immagine SEM presentata in figura 121 mostra la presenza di numerosi addensamenti di forma circolare, in posizione centrale rispetto ai grani, fino ad ora non evidenziati dalle tecniche adottate. Le analisi EDS condotte rivelano come tali microstrutture siano cluster di zirconio, nucleate in fase di solidificazione. Ciò risulta in accordo con quanto riportato in bibliografia [29,55,59] e sembra abbiano origine dalla trasformazione peritettica che presenta il sistema binario Mg-Zr. I nuclei di zirconio fungono poi da centro di nucleazione preferenziale, costituendo così un naturale affinante del grano.

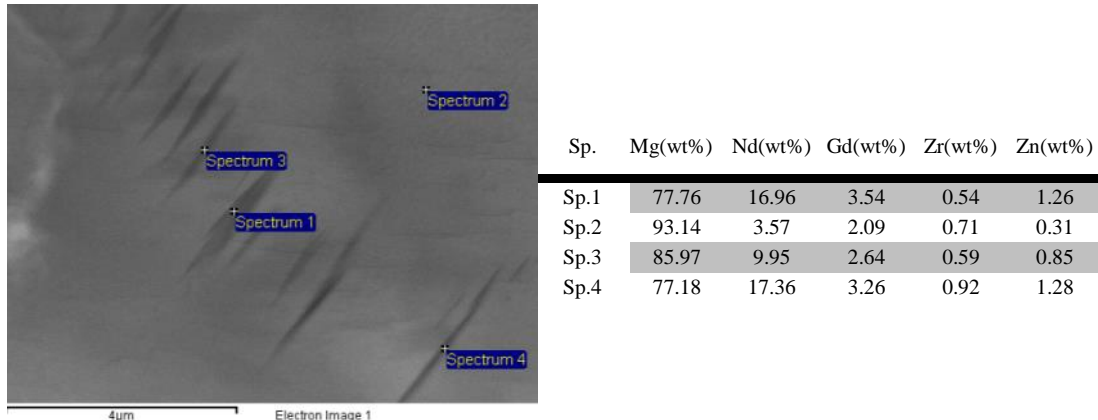


Fig. 119: Immagine TEM dei composti intermetallici nella lega as cast con relativa analisi EDS.

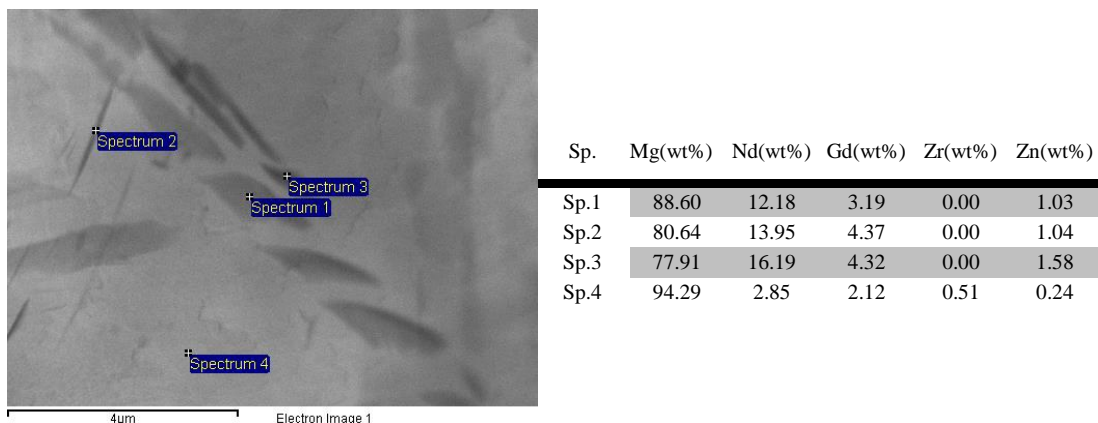
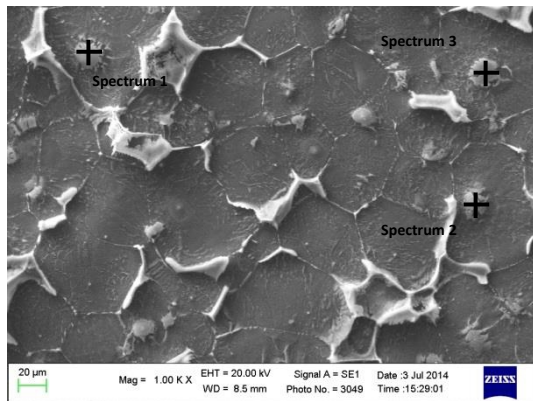


Fig. 120: Immagine TEM dei composti intermetallici nella lega as cast con relativa analisi EDS [119].



Sp.	Mg(wt%)	Zr(wt%)	Nd(wt%)	Gd(wt%)	Zn(wt%)
Sp.1	45.01	47.89	4.48	2.01	0.60
Sp.2	54.59	37.97	4.81	2.37	0.26
Sp.3	43.20	49.16	4.98	1.95	0.71

Fig. 121: Immagine SEM-EDS della lega as cast con relativa analisi EDS dopo attacco HNO_3 20% [172].

La presenza di zirconio, se pur non evidente nella lega non attaccata, viene comunque rilevata eseguendo uno spettro di linea attraverso un grano come mostrato in figura 122, dove, nello spettrogramma relativo, si rileva un picco nel contenuto di Zr a centro grano.

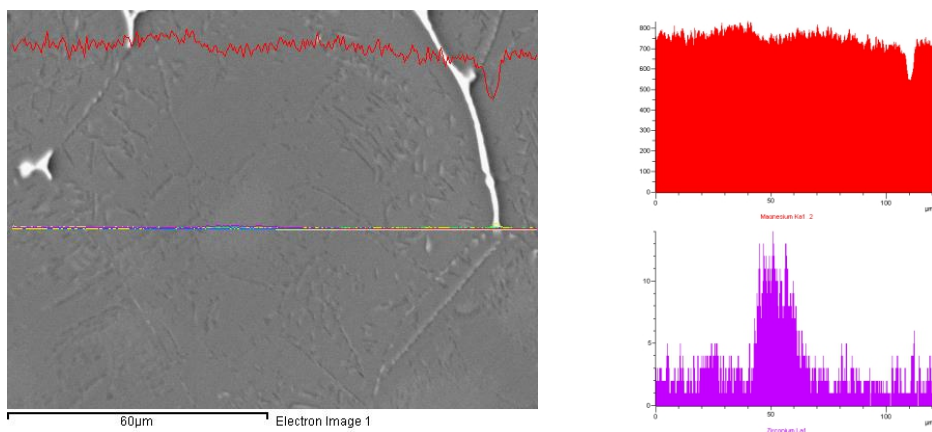


Fig. 122: Immagine SEM della lega as cast non attaccata con relativo spettro di linea attraverso un grano [172].

5.3 Caratterizzazione microstrutturale della lega trattata T6

La microstruttura della lega trattata T6 (Solubilizzazione 8 h. a 520 °C; Tempra acqua 70 °C; Invecchiamento 16 h. a 200 °C) è stata investigata prendendo come riferimento spezzoni di materiale dalle piastre fornite dall'azienda produttrice. In figura 123 a) e b) sono riportate le micrografie ottiche della lega T6 a diversi ingrandimenti, sottoposte ad attacco Nital 2. L'evoluzione microstrutturale a seguito di trattamento termico è notevole, si assiste, infatti, alla formazione di cluster a centro grano e ad una densa ramificazione di precipitati di dimensione micrometrica e sub-micrometrica. È inoltre possibile notare la presenza del composto eutettico a bordo grano, anche a seguito di trattamento termico. La presenza di eutettico non è da imputare ad un errato processo di trattamento termico, quanto al limitata solubilità del Nd nel Mg [66].

Percentuali elevati di Nd vengono aggiunte in lega per migliorare la colabilità e ridurre la solubilità del Gd nel Mg, incrementando di conseguenza la risposta a trattamento termico [83,85].

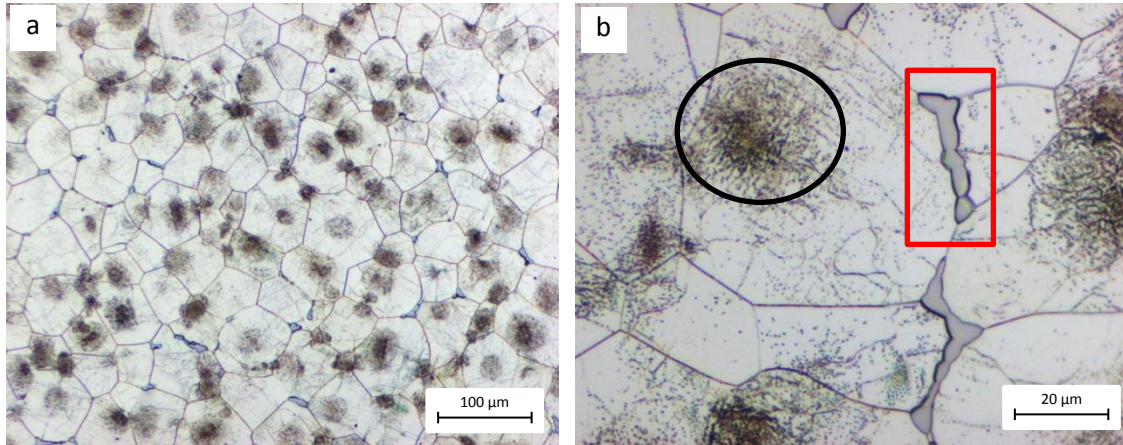


Fig. 123: Immagini OM della lega T6 a basso Ingrandimento (a) e a più alto ingrandimento (b) con evidenziati addensamenti a centro grano (rettangolo rosso) e eutettico residuo(cerchio nero).

Un altro aspetto da sottolineare è la completa solubilizzazione dei composti intermetallici a base Nd, Gd e Zn, presenti nella lega as cast (fig. 113 b). Le analisi SEM-EDS (fig. 124) mostrano la morfologia aciculare dei precipitati evidenziati in figura 123 b) e i relativi spettri EDS rilevano la presenza di Zr e Zn. Effettuando un'analisi EDS per punti attraversando un grano (fig. 125) risulta evidente un aumento del tenore di Zr e Zn in prossimità di tali precipitati. Il trattamento termico innesca quindi meccanismi diffusivi dello zinco, che si lega allo zirconio formando dei cluster a centro grano.

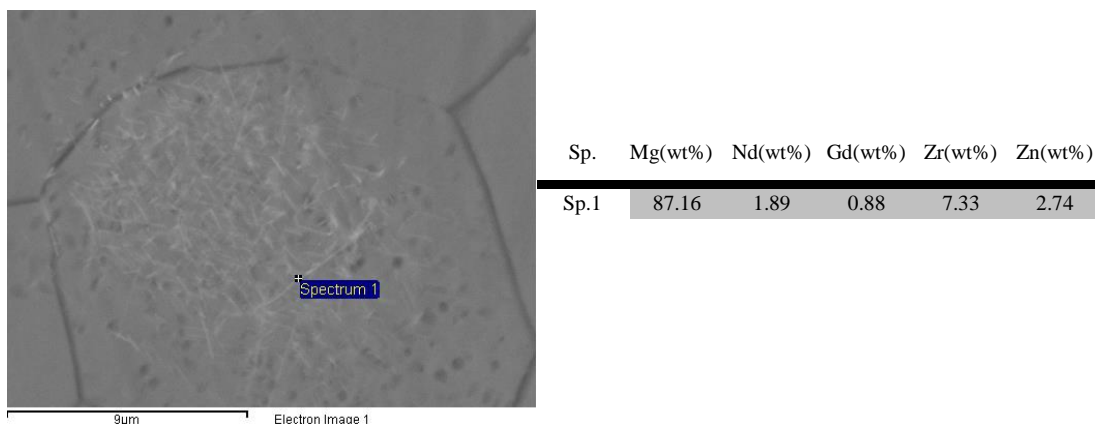


Fig. 124: Immagine SEM dei cluster a centro grano con relativa analisi EDS

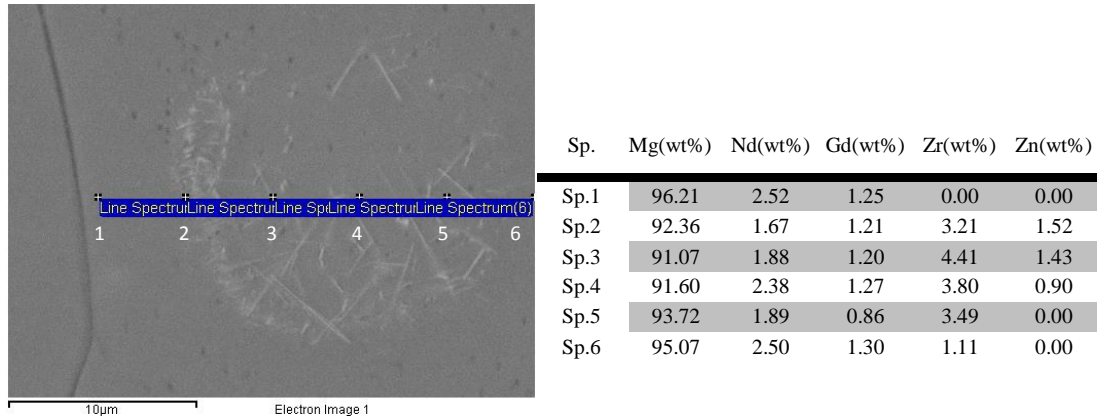


Fig. 125: Immagine SEM dei cluster a centro grano con relativa analisi lineare EDS [119].

Le analisi TEM confermano quanto precedentemente discusso, con la presenza di intermetallici a morfologia aciculare e Zr e Zn come elementi principali (fig. 126 e 127). Le strutture evidenziate sono del tutto simili a quanto riportato da D. Wu et al. [103], dove gli autori identificavano i precipitati come Zr_3Zn_2 . Effettuando il rapporto stechiometrico delle percentuali sopra riportate (convertendo in at. %) si può come notare il rapporto Zr/Zn sia prossimo a 1.8, quindi più simile a Zr_2Zn , come riportato da H.Friedrich e B.Mordike in [173]. L'analisi TEM ha inoltre messo in luce come, nella condizione di invecchiamento al picco di durezza, l'incremento di proprietà meccaniche sia dovuta alla formazione di precipitati di dimensione nanometrica (fig. 128 a). La condizione di peak aging è dovuta alla contemporanea presenza di precipitati a morfologia planare (128 b) e globulare (128 c) di dimensione nanometrica.

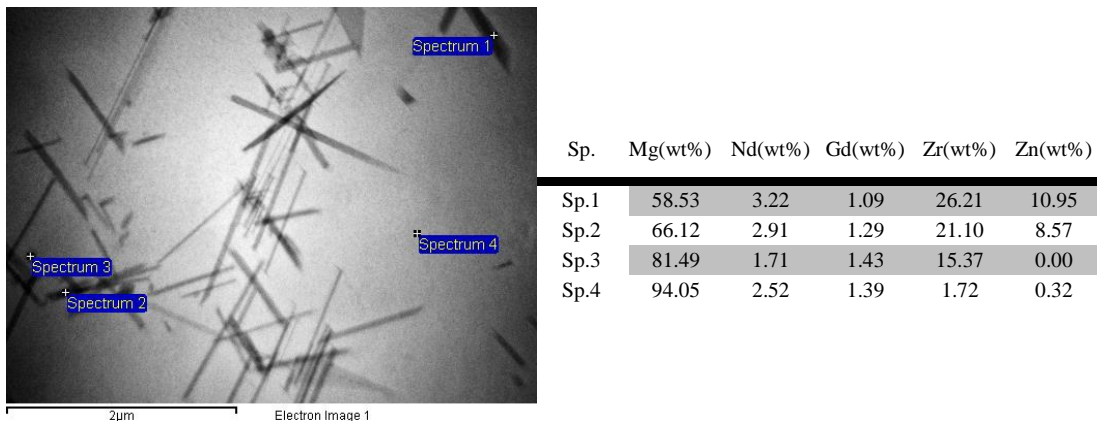


Fig. 126: Immagine TEM dei cluster a centro grano con relativa analisi EDS [119].

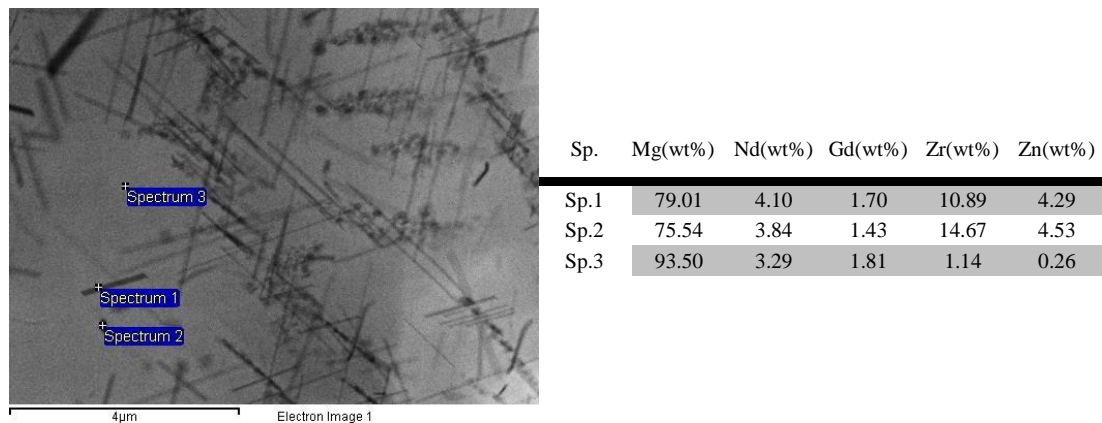


Fig. 127: Immagine TEM dei cluster a centro grano con relativa analisi EDS

Le tipologie identificate, secondo quanto riportato in letteratura, sono ascrivibili rispettivamente alla fase β^{II} e β^{I} . Le immagini sotto riportate mettono in evidenza la fase β^{II} (128 b) e la fase β^{I} (128 c). Un'analisi più dettagliata sui precipitati e rispettivi spettri di diffrazione sarà presentata nei paragrafi seguenti relativi alla fase di ottimizzazione di trattamento termico.

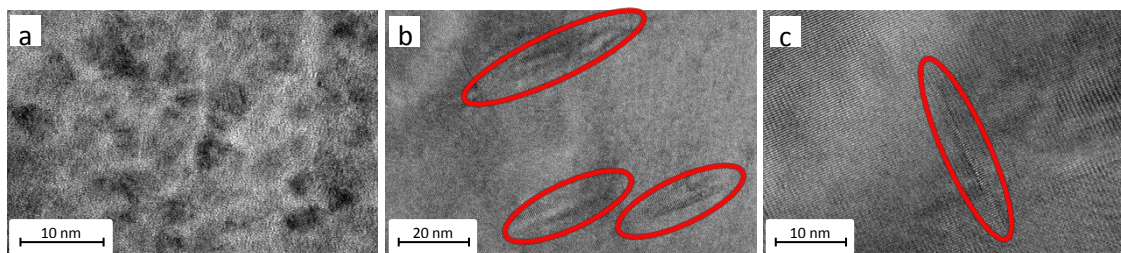


Fig. 128: Immagine TEM della lega T6 (a), con la contemporanea presenza di precipitati di morfologia lamellare (b) e morfologia globulare (c).

5.4 Ottimizzazione del trattamento termico

Al fine di ridurre i tempi di trattamento, mantenendo o migliorando il comportamento meccanico della lega, è stato eseguita una ottimizzazione del trattamento termico sia in termini di tempi che temperature di trattamento. I tempi complessivi di trattamento, suggeriti dalla azienda produttrice, Magnesium Elektron® [133], raggiungono le 24 ore e prevedono 8 ore di solubilizzazione a 520 °C, tempra in acqua calda (60÷70 °C) e invecchiamento per 16 ore a 200 °C. Lo studio è stato condotto investigando in primo luogo la temperatura di solubilizzazione tramite analisi DTA (Differential Thermal Analysis), per poi ottimizzare i tempi di solubilizzazione, variando i tempi di solubilizzazione, mantenendo costante temperatura e tempi di invecchiamento (16 ore a 200°), tramite prove di durezza. In un secondo momento sono state studiate tre diverse temperature d'invecchiamento, variando i tempi

di trattamento e mantenendo costante i parametri di solubilizzazione. La tempra è stata sempre eseguita in acqua calda a 70 °C.

5.4.1 Analisi DTA

L'analisi termica è stata eseguita con tecnica DTA su un campione della lega as cast di massa 20 mg, secondo le modalità descritte nel paragrafo 4.3.2.

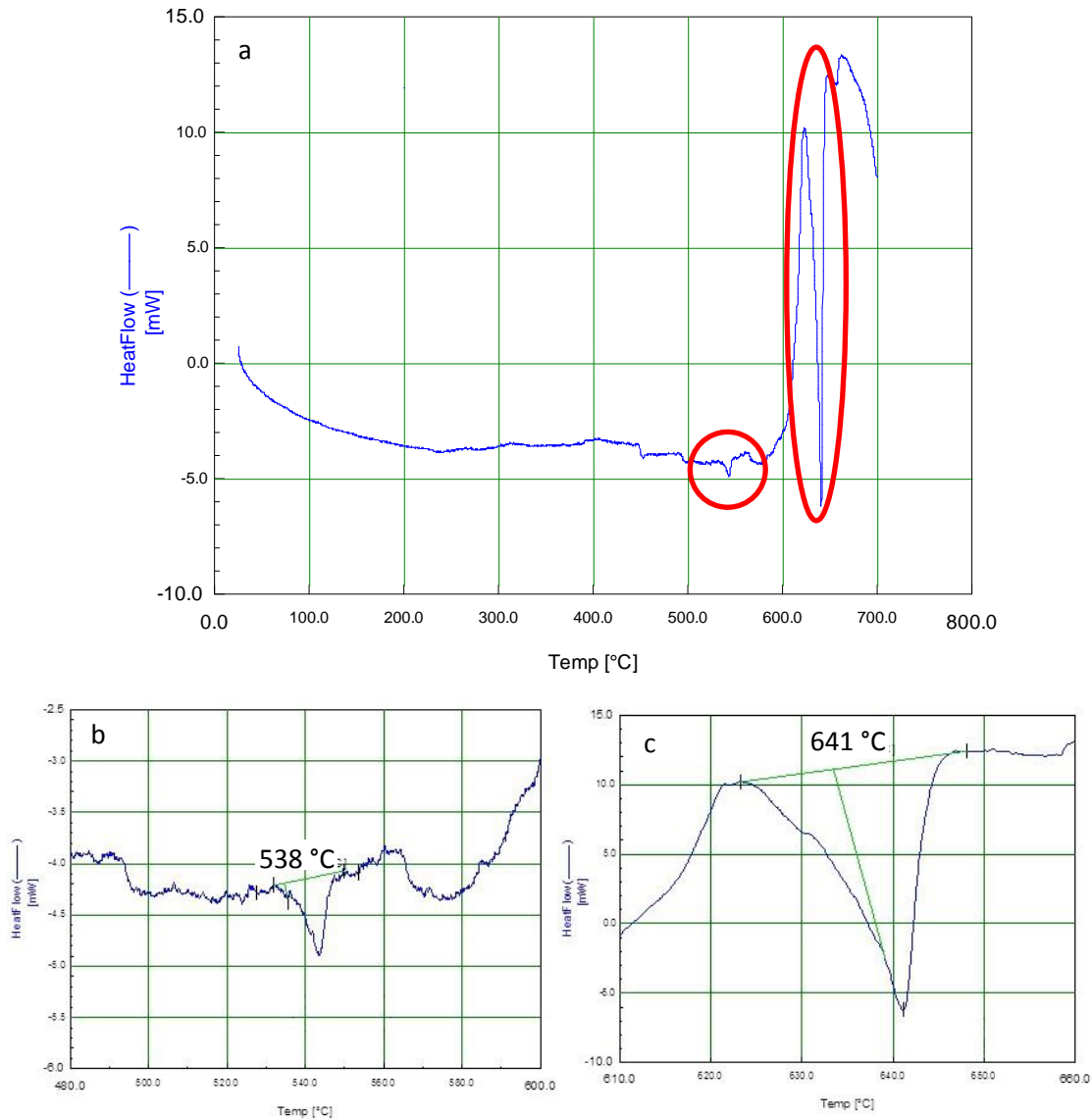


Fig. 129: Termogramma della lega as cast (a), con ingrandimento della curva nell'intervallo di temperatura di fusione dell'eutettico (b) e di fusione della lega (c) [119].

Il termogramma mostra due picchi endotermici in prossimità di 540 °C e di 640 °C (fig. 129 a). Al primo picco endotermico (fig. 129 b) è associata la fusione del composto eutettico $Mg_{12}(Nd,Gd)$. Analizzando attentamente l'immagine di figura 129 b è possibile notare come il picco endotermico inizi a circa 538 °C, raggiungendo il suo apice a 542

°C. Tale risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura [113], dove la temperatura di fusione dell'eutettico del composto binario $Mg_{12}Nd$ si attesta attorno ai 535 °C. Per quanto concerne la temperatura di fusione della lega è stata valutata a 641 °C (fig. 129 c). L'inizio della fusione, come evidenziato, inizia a temperature minori, attorno ai 630 °C. In virtù di quanto sopra riportato, è stato scelto di effettuare il trattamento di solubilizzazione a 520 °C. Tecnicamente sarebbe stato possibile effettuare le prove sperimentali anche a temperature maggiori, ad esempio a 530 °C, ma ciò non sarebbe stato compatibile con le pratiche industriali, dove il controllo delle temperature non può essere effettuato con la precisione di laboratorio. Un eventuale superamento della temperatura di fusione dell'eutettico provocherebbe fusioni localizzate, rendendo di fatto il componente inutilizzabile.

5.4.2 Ottimizzazione dei tempi di solubilizzazione

Una volta scelta la temperatura di solubilizzazione, sulla base di quanto riportato nel paragrafo precedente, è stata indagata l'influenza dei tempi di solubilizzazione da 2 a 16 ore, lasciando inalterate le condizioni di invecchiamento eseguito a 200°C per 16 ore come suggerito dall'azienda produttrice [133]. L'influenza dei parametri di trattamento sono stati valutati tramite prove di durezza Brinell HB10 e confrontati con i valori di riferimento della lega trattata T6 dalla Magnesium Elektron® (77 ± 1.5 HB10)

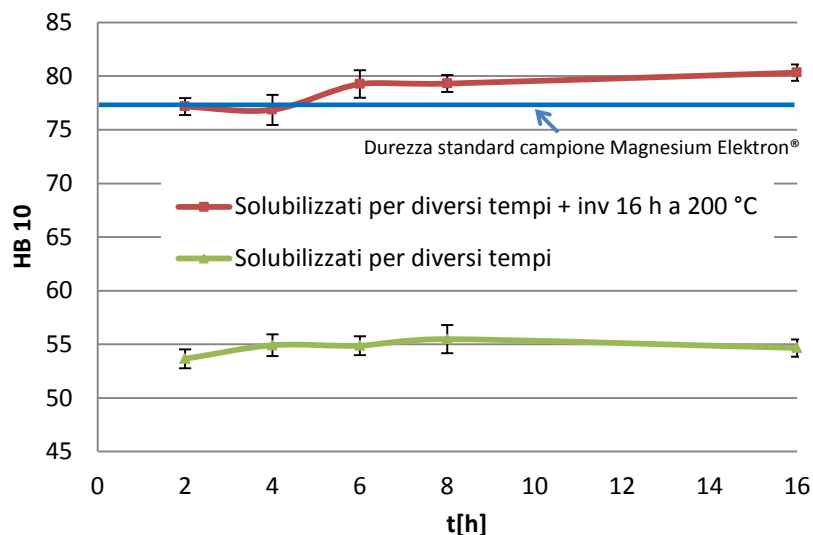


Fig. 130: Andamento delle durezza in funzione di diversi tempi di solubilizzazione (linea verde) e degli stessi campioni a seguito di invecchiamento 16 h a 200 °C (linea rossa), in confronto con i valori di durezza della lega T6 trattata da Magnesium Elektron® (linea blu).

In figura 130 sono riportati gli andamenti delle durezze della lega al variare dei tempi di solubilizzazione. Esaminando l'andamento delle durezze, a seguito di invecchiamento (16 h a 200 °C), risulta evidente come già dopo 2 ore di solubilizzazione la lega raggiunga una durezza paragonabile a quella della lega trattata T6 con il ciclo standard. Dopo 16 ore di solubilizzazione viene raggiunto il picco di durezza, pari a 80 HB10. La ridotta differenza riscontrata fra la durezza dopo 2 e 16 ore d'invecchiamento mette in risalto la possibilità concreta di ridurre notevolmente i tempi di solubilizzazione, senza che questo comporti un decadimento delle proprietà meccaniche. Le immagini sotto riportate (fig 131) mostrano come già dopo 2 ore di solubilizzazione si assista alla solubilizzazione dei composti intermetallici a base Nd,Gd, e alla formazione dei cluster di ZrZn. È invece osservabile la presenza della fase eutettica a bordo grano, in linea con quanto precedentemente discusso nel paragrafo 5.3.

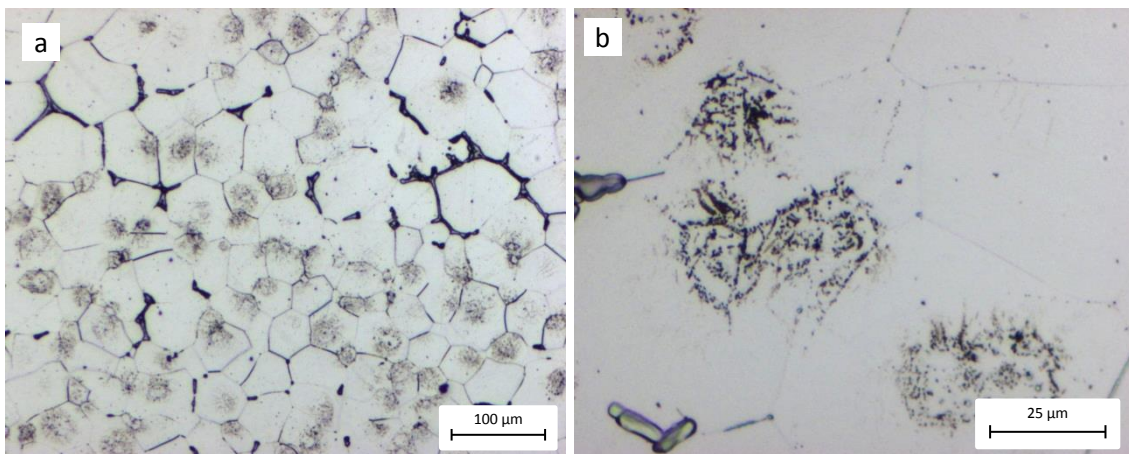


Fig. 131: Immagine OM a basso ingrandimento (a) e ad alto ingrandimento (b), della lega solubilizzata 2 ore dopo attacco Nital 2

5.4.3 Ottimizzazione di temperature e tempi di invecchiamento

L'ottimizzazione della temperatura e dei tempi d'invecchiamento è stata eseguita considerando tre diverse temperature, 190, 200 e 210 °C, per un tempo massimo di 48 ore. Le temperature sono state scelte sulla base dell'analisi bibliografica, con il fine di massimizzare le prestazioni meccaniche e ridurre i tempi di ciclo di trattamento. I parametri di solubilizzazione sono stati mantenuti costanti in tutte le condizioni studiate: 8 ore a 520 °C con tempra in acqua a 70°C.

5.4.3.1 Invecchiamento a 190 °C

In figura 132 è riportata la curva di invecchiamento della lega EV31A alla temperatura di 190 °C. Si può notare come la lega raggiunga il picco di durezza dopo 24 ore d'invecchiamento e tale valore rimanga quasi invariato fino a 48 ore.

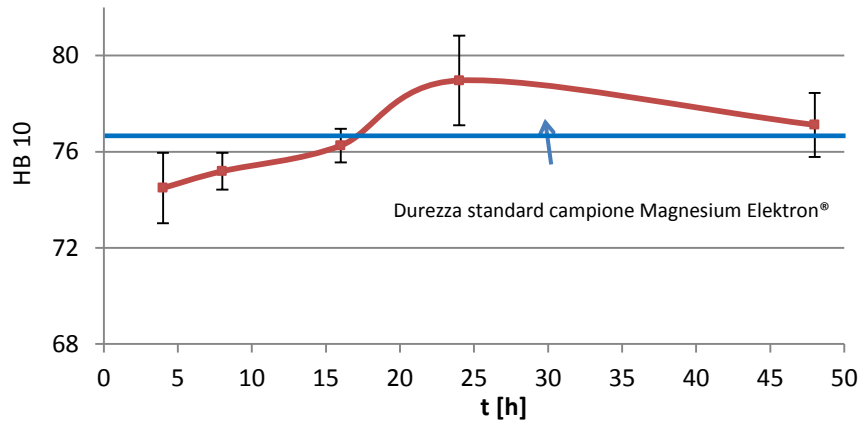


Fig. 132: Curva di invecchiamento ricavata a 190 °C della lega EV31A, con in blu riportata la durezza della lega trattata T6 dall'azienda produttrice.

La durezza registrata è di poco superiore a quella di riferimento della lega trattata T6 (Magnesium Elektron®); si può notare come la lega dimostri un'ottima stabilità alla temperatura investigata, con la perdita di un solo punto Brinell dopo 48 ore di permanenza a 190 °C.

5.4.3.2 Invecchiamento a 200 °C

La seconda curva di invecchiamento è stata ricavata alla temperatura di 200 °C, temperatura alla quale viene consigliato di eseguire il trattamento termico. Come precedentemente descritto la solubilizzazione è stata eseguita a 520 °C per 8 ore, seguita da tempra in acqua a 70 °C.

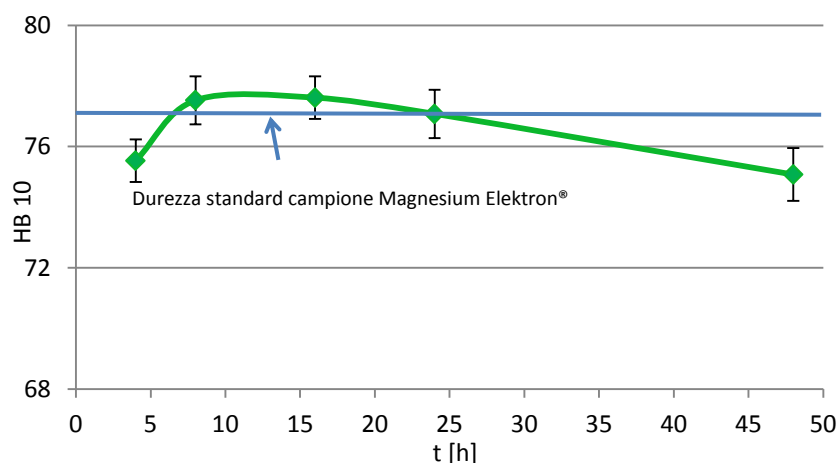


Fig. 133: Curva d'invecchiamento ricavata a 200 °C della lega EV31A, con in blu riportata la durezza della lega trattata T6 dall'azienda produttrice.

La curva di figura 133, mostra come il picco di durezza venga raggiunto dopo 16 ore d'invecchiamento e come la lega mostri un 'ottima stabilità anche a 200 °C. Infatti, dopo 48 ore di permanenza a 200 °C si assiste ad un calo della durezza di soli 2 punti Brinell rispetto a quanto registrato dopo 16 ore. Inoltre, va sottolineato come già dopo 8 ore di invecchiamento, la lega, raggiunga valori di durezza prossimi al valore di picco. I valori rilevati sono del tutto comparabili con quanto riportato in specifica [133].

5.4.3.3 Invecchiamento a 210 °C

L'ultima temperatura studiata è stata 210 °C, utilizzando i medesimi parametri di solubilizzazione e tempra dei casi precedenti. La curva d'invecchiamento di figura 134, mette in luce come il picco di durezza venga raggiunto dopo sole 6 ore, ma evidenzia anche un rapido calo della durezza all'aumentare dei tempi di permanenza in temperatura. Dopo 24 ore il valore rilevato è di circa 65 punti Brinell, con un calo di circa 12 HB10 rispetto al valore di picco. Per tempi maggiori di invecchiamento la lega non subisce ulteriore degrado, come dimostra il valore di durezza registrato dopo 48 ore.

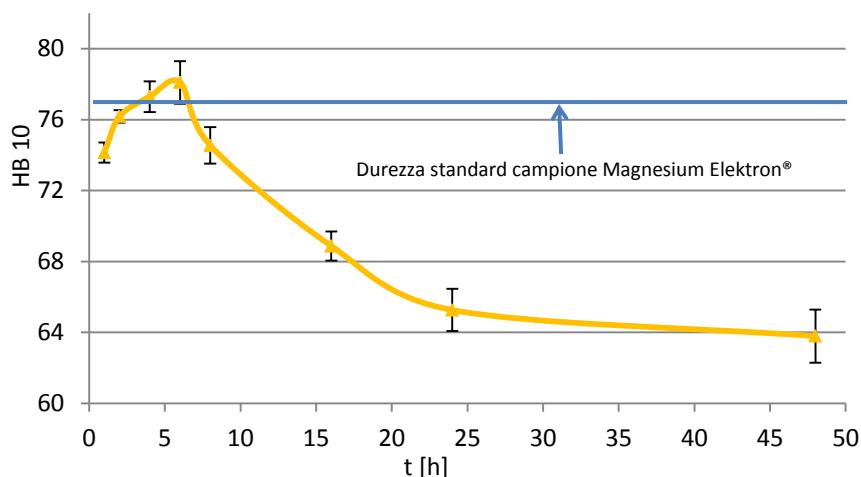


Fig. 134: Curva di invecchiamento - degrado ricavata a 210 °C della lega EV31A, con in blu riportata la durezza della lega trattata T6 dall'azienda produttrice.

5.4.4.4 Nuovo ciclo di trattamento termico

Sulla base degli studi effettuati è emersa la concreta possibilità di ridurre i tempi di ciclo di trattamento termico. È stato quindi ipotizzato un nuovo ciclo di trattamento termico che prevedesse tempi ridotti di solubilizzazione a 520 °C, tempra in acqua a 70 °C, e successivo invecchiamento a 210 °C. La curva d'invecchiamento riportata in figura 135 è relativa ad un trattamento termico con una solubilizzazione di 6 ore e invecchiamento a 210 °C. Come risulta evidente, la lega presenta valori di durezza al picco elevati, leggermente superiori rispetto al valore di riferimento.

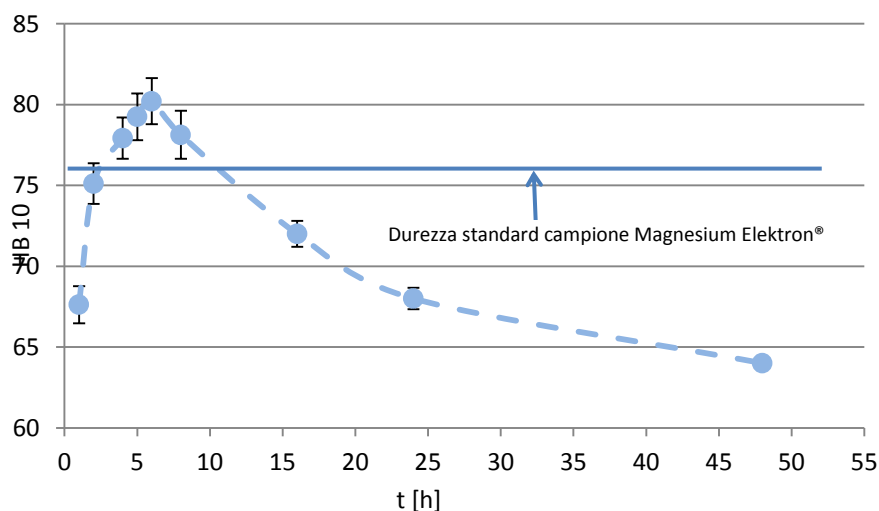


Fig. 135: Curva di durezza della lega EV31A solubilizzata per 6 h a 520 °C, e invecchiata a 210 °C, con in blu riportata la durezza della lega trattata T6 dall'azienda produttrice.

È inoltre possibile osservare un rapido degrado, con un valore di durezza residua di 64 HB10 dopo 48 ore di invecchiamento.

5.4.4.5 Confronto delle curve d'invecchiamento

In figura 136 è riportato il confronto delle curve d'invecchiamento ricavate al variare dei parametri di trattamento. Come si può notare, i valori di durezza al picco delle diverse leghe solubilizzate 8 ore a 520 °C e invecchiate a 190, 200 e 210 °C sono comparabili e tutti compresi nell'intervallo 76÷78 HB10.

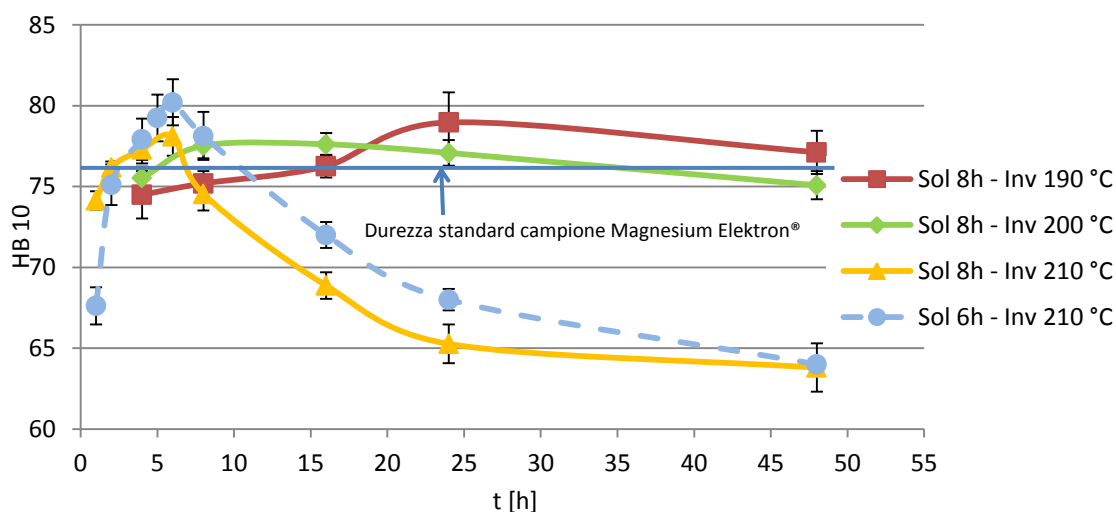


Fig. 136: Confronto delle diverse curve di invecchiamento al variare dei parametri di trattamento termico.

Il trattamento termico di solubilizzazione 6 h 520 °C e invecchiamento a 210 °C ha mostrato i valori massimi di durezza al picco (80 HB10) superiori rispetto alle altre condizioni investigate. Come era lecito attendere, la curva relativa a 190 °C mostra i valori maggiori di durezza residua dopo 48 ore (77 HB10), con un degrado contenuto ed evidenziando un'ottima stabilità alle alte temperature. Un trend analogo è stato rilevato nel caso di invecchiamento a 200 °C, con una durezza residua di poco inferiore ai 76 HB10. La lega solubilizzata 8 ore ed invecchiata 48 ore a 210 °C ha mostrato il degrado termico maggiore, con un rapido calo di durezza ed un valore residuo di 63 HB10. Un andamento simile è stato riscontrato per la lega solubilizzata 6 ore e invecchiata a 210 °C, ma con un valore di durezza residua di poco superiore.

Dalle analisi fin qui condotte è emersa la chiara possibilità di ridurre notevolmente i tempi di trattamento, fino a dimezzarli, senza apprezzabile calo di durezza. Per confermare l'efficacia del nuovo trattamento è però necessario valutare le proprietà

tensili della lega nelle diverse condizioni di trattamento e tale argomento sarà affrontato nel paragrafo 5.6.

5.5 Analisi TEM dei precipitati d'invecchiamento

Lo studio e l'ottimizzazione del trattamento termico ha previsto anche un'attenta analisi dei precipitati e della sequenza di precipitazione indotte dal trattamento stesso. Le analisi TEM sono state eseguite sui campioni solubilizzati 8 ore e invecchiati 2, 6 e 24 ore a 210 °C, al fine di identificare i precipitati nella condizione sottoinvecchiata, invecchiata al picco e sovrainvecchiata (fig 135).

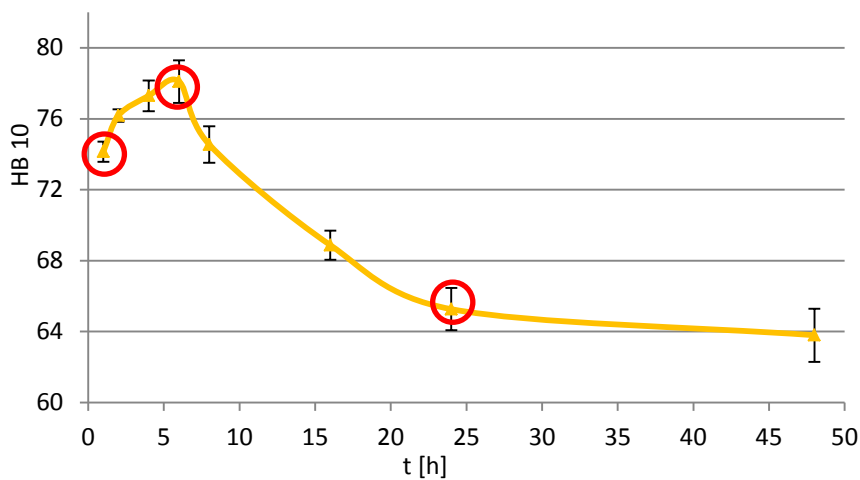
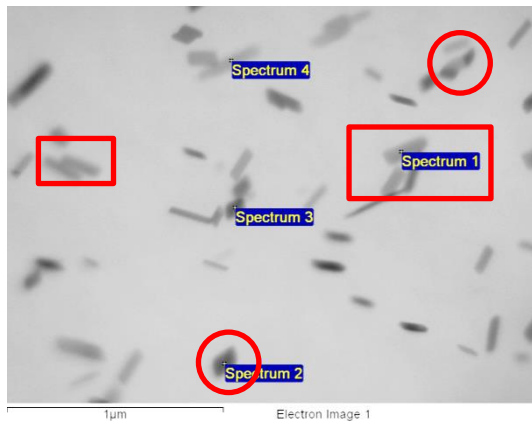


Fig. 135: Curva d'invecchiamento ricavata a 210 °C della lega EV31A, con evidenziate le condizioni investigate al TEM sottoinvecchiata, invecchiata al picco e sovrainvecchiata.

5.5.1 Lega sottoinvecchiata

Campioni della lega invecchiata 2 h a 210 °C sono stati preparati secondo quanto riportato nel paragrafo 4.3.4 e osservati in microscopia elettronica in trasmissione. In figura 136 è riportata un'immagine TEM della lega. Risulta evidente una fine ed omogenea dispersione di precipitati di dimensione nanometrica aventi forma a bastoncino (plate shape) e globulare (globular shape). Da una prima analisi visiva è possibile affermare che i primi siano decisamente più numerosi rispetto ai secondi. La relativa analisi EDS mostra come gli elementi principali di questi precipitati siano Nd e Gd.



Sp.	Mg(wt%)	Nd(wt%)	Gd(wt%)	Zr(wt%)	Zn(wt%)
Sp.1	78.73	12.52	4.82	3.72	0.21
Sp.2	58.83	27.08	10.37	2.56	0.16
Sp.3	63.94	0.18	3.36	23.65	8.87
Sp.4	85.26	6.96	2.94	4.63	0.21

Fig. 136: Immagine TEM della lega sottoinvecchiata 2 h a 210 °C, con evidenziati precipitati nanometrici plate shape (rettangoli rossi) e globular shape (cerchi rossi) [119].

In figura 137 è invece riportata un'immagine TEM, con relativi spettri di diffrazione, della lega sottoinvecchiata. Dall'analisi dei diffraction patterns emerge come, oltre agli spot della matrice di magnesio, siano presenti solamente extra spot in posizione intermedia $1/2(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$. Come riportato in letteratura [105,141,174,175] tali extra spot sono ascrivibili alla fase β^{II} , che risulta la fase dominante nella lega sottoinvecchiata. È pertanto possibile concludere che il rinforzo per precipitazione della lega underaged è imputabile principalmente alla fase β^{II} .

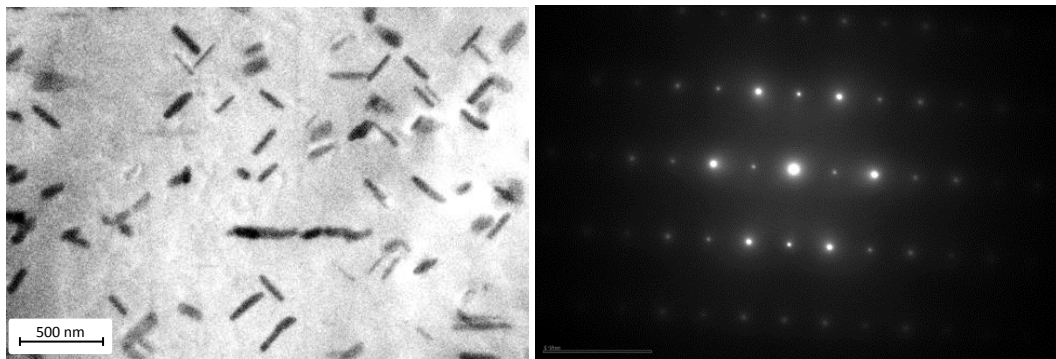


Fig. 137: Immagine TEM della lega sottoinvecchiata 2 h a 210 °C, rispettivi spettri di diffrazione della fase β^{II} [119].

5.5.2 Lega invecchiata al picco

Campioni della lega invecchiata 6 ore a 210 °C sono stati preparati e analizzati al TEM. Le immagini di figura 138 mettono in evidenza come i precipitati di forma globulare siano più numerosi precipitati rispetto a quelli con forma planare. La fase β^{I} , in accordo con quanto riportato in [105,106], si origina dalla fase β^{II} , con un impoverimento di terre rare. Ciò concorda con quanto evidenziato in figura 138 c), dove si assiste alla formazione della fase β^{I} in prossimità della fase β^{II} , dove da una singola β^{II} si originano 3 distinte β^{I} , come osservato da J. Apps et al. hanno in [176].

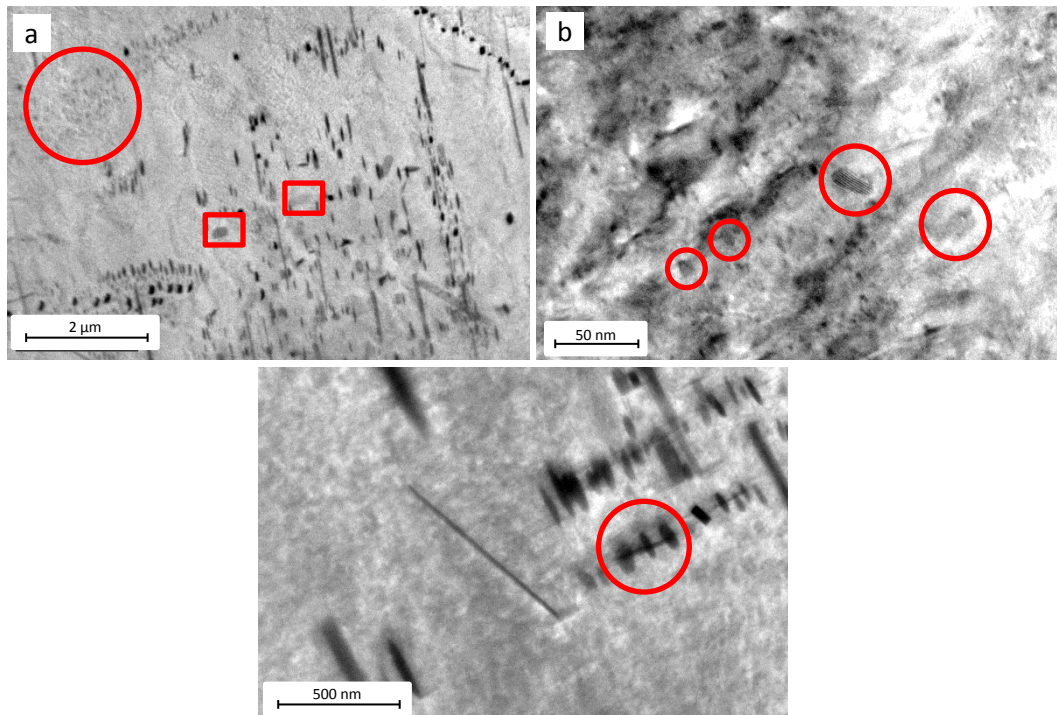


Fig. 138: Immagini TEM della lega invecchiata al picco 6 h a 210 °C, a basso ingrandimento (a) e ad alto ingrandimento (b), con evidenziati precipitati nanometrici plate shape (rettangoli rossi), globular shape (cerchi rossi) e nucleazione della fase β^I dalla fase β^{II} (c) (cerchio rosso) [119].

Dallo studio dei diffraction patterns (fig. 139) è possibile riscontrare la presenza di extra spot in posizione $1/2(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$, insieme alla contemporanea presenza di ulteriori extra spot in posizione $1/4(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$. Dalle analisi comparative con quanto riportato in letteratura [91,105,141], lo spettro di diffrazione di figura 139 è attribuibile alla fase β^I .

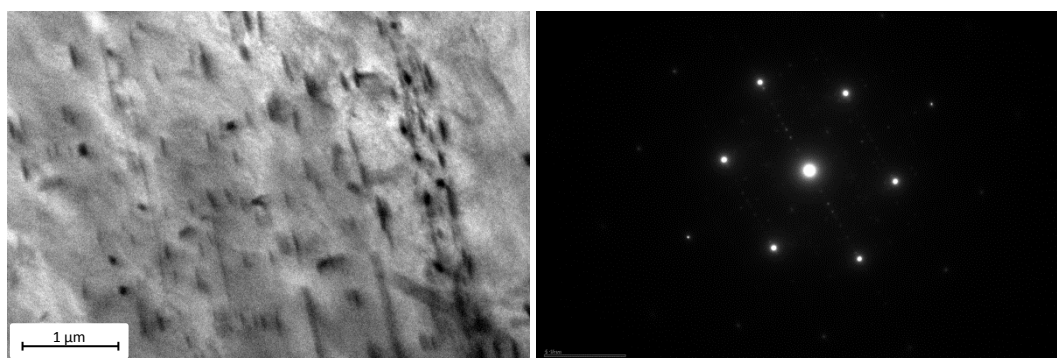


Fig. 139: Immagine TEM della lega invecchiata al picco 6 h a 210 °C, rispettivi spettri di diffrazione della fase β^I .

É quindi possibile affermare come l'effetto indurente a seguito di invecchiamento al picco sia dovuto alla contemporanea presenza di entrambi i precipitati di rinforzo, dove β^I è la fase con maggior concentrazione.

5.5.3 Lega sovrainvecchiata

L'analisi dei precipitati sulla lega sovrainvecchiata è stata eseguita su campioni trattati per 24 ore a 210 °C. L'immagine di figura 140 a) mostra la precipitazione in prossimità di un bordo di grano, dove si nota la presenza di numerosi precipitati di forma allungata, di dimensioni di qualche centinaia di nanometri. In figura 140 b) è invece mostrato la formazione di β_1 , fase intermedia che si origina da due precipitati β^I . Tale meccanismo di formazione è in accordo con quanto osservato precedentemente da T. Honma in [105] e da X. Gao et al. in [106].

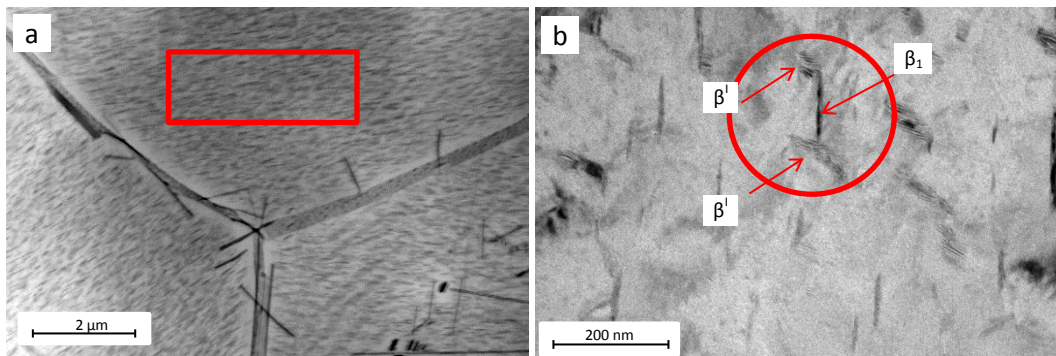


Fig. 140: Immagine TEM della lega sovrainvecchiata 24 h a 210 °C, a basso ingrandimento (a) con precipitati grossolani (riquadro rosso) e ad alto ingrandimento (b) con evidenziato (cerchio rosso) la formazione della fase β_1 dalla fase β^I [119].

Gli spettri di diffrazione mostrano ancora la presenza di extra spot in posizione $1/2(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$ e $1/4(1,-1,0,0)\alpha\text{Mg}$. In accordo con quanto riportato in letteratura non si assiste a cambiamenti rilevabili negli spettri di diffrazione, se non nell'intensità degli spot rispetto alla lega invecchiata al picco, [88,100,105,107]. In base a quanto analizzato è possibile affermare che la microstruttura della lega sovrainvecchiata è principalmente composta dalla contemporanea presenza della fase β_1 e della fase d'equilibrio β . Il decadimento di durezza rilevato è quindi imputabile alla progressiva trasformazione dei precipitati indurenti β^{II} e β^{I} nelle fasi sopra descritte.

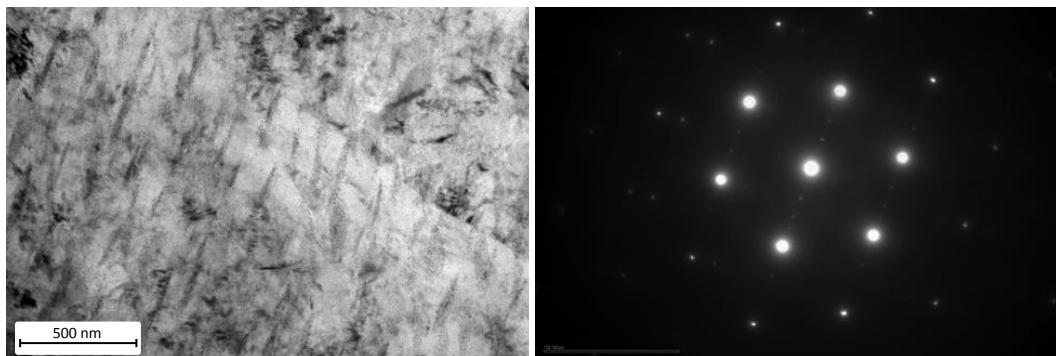


Fig. 141: Immagine TEM della lega sovrainvecchiata 24 h a 210 °C, con relativi spettri di diffrazione [119].

5.6 Prove di trazione e superfici di frattura

5.6.1 Prove di trazione

Sulla base dei risultati ottenuti dallo studio e ottimizzazione del trattamento termico, sono state eseguite prove di trazione in diverse condizioni di trattamento termico. Le diverse condizioni sono raccolte in tabella 19.

Campione	Solubilizzazione		Invecchiamento	
	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Temperatura [°C]	Tempo [h]
A	520	8	190	24
B	520	8	200	8
C	520	8	200	16
D	520	8	210	5
E	520	6	210	6
ME (Magnesium Elektron®)	520	8	200	16

Tab. 19: Trattamento termico dei campioni sottoposti a prove di trazione.

Per rendere di più immediata comprensione le condizioni analizzate si è riportato il diagramma di confronto delle curve d'invecchiamento, con indicato le condizioni studiate (fig. 142). Tutte le prove sono state eseguite secondo quanto riportato nel paragrafo 4.7.2 e i risultati mostrati sono la media di 4 ripetizioni. Prima di effettuare le prove i campioni sono stati caratterizzati tramite prove durometriche (fig. 143). I risultati ottenuti sono in linea con quanto emerso in fase di ottimizzazione di trattamento termico, con tutte le durezze comprese tra i 76 e gli 80 HB10. Nelle figure 144, 145 e 146 sono riportati i valori ottenuti della tensione di snervamento, di rottura e allungamento percentuale. I dati mostrano tensioni di snervamento del tutto simili e comparabili fra loro, con deviazioni standard contenute. Il massimo valore registrato è quello di 162 MPa per la lega solubilizzata 8 h e invecchiata 16 ore a 200 °C, mentre il minimo valore registrato, 155 MPa, è relativo alla lega solubilizzata 8 ore e invecchiata 6 ore a 210 °C. I campioni di riferimento, trattati T6 dall'azienda produttrice, hanno fatto registrare un valor medio pari a 160 MPa. Anche i valori registrati per la resistenza a rottura mostrano equilibrio ridotte differenze (fig. 145), con la massima tensione di rottura raggiunta per il campione solubilizzato 8 ore ed invecchiato 5 ore a 210 °C (275 MPa) ed il minimo per il campione solubilizzato 8 ore e invecchiato 8 ore a 200 °C (258 MPa). Gli allungamenti a rottura sono prossimi al 4% in ogni condizione testata.

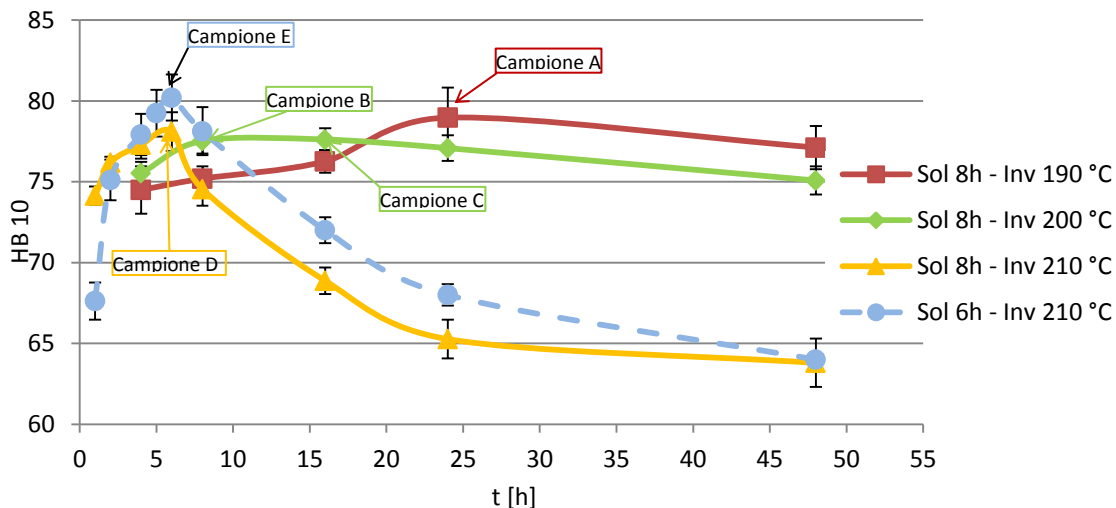


Fig. 142: Curve di degrado della lega EV31A con indicato le condizioni sottoposte a prove tensili.

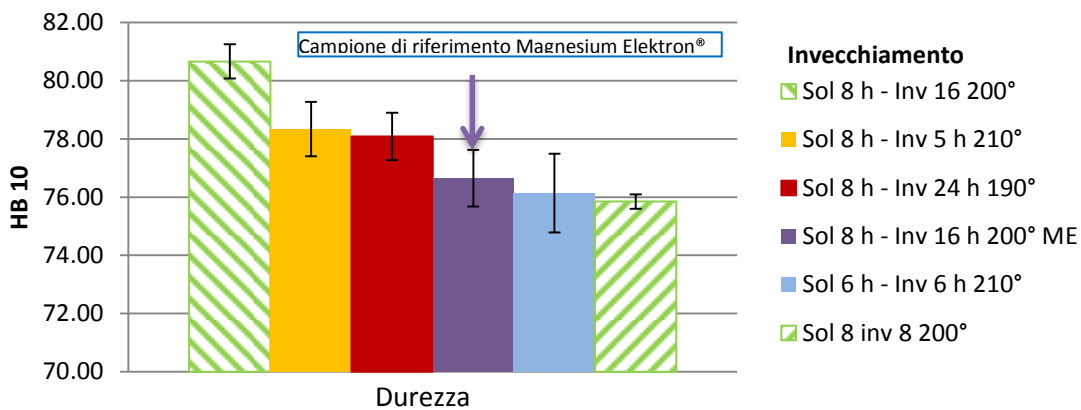


Fig. 143: Durezze medie rilevate sui campioni per prove di trazione, in viola il valore di riferimento della lega T6 Magnesium Elektron®.

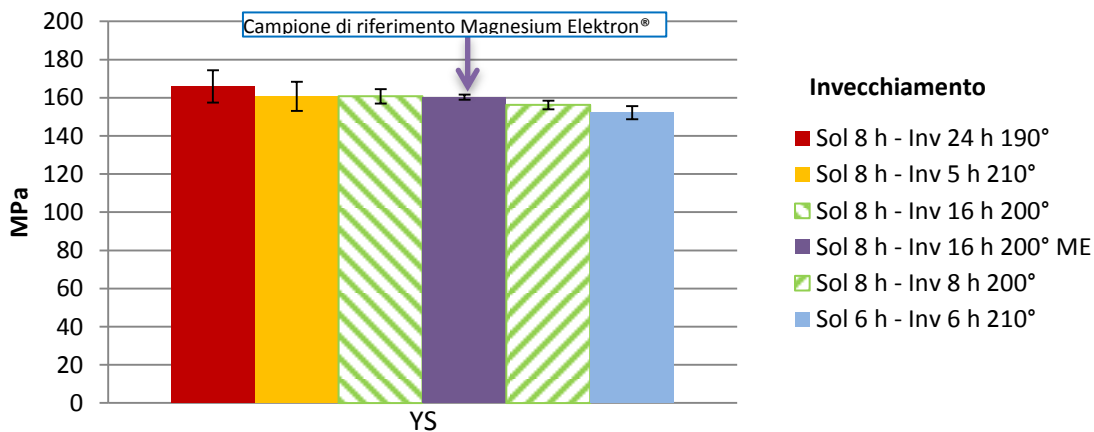


Fig 144: Tensione di snervamento (YS) della lega EV31A nelle diverse condizioni di trattamento termico, in viola il valore di riferimento della lega T6 Magnesium Elektron®

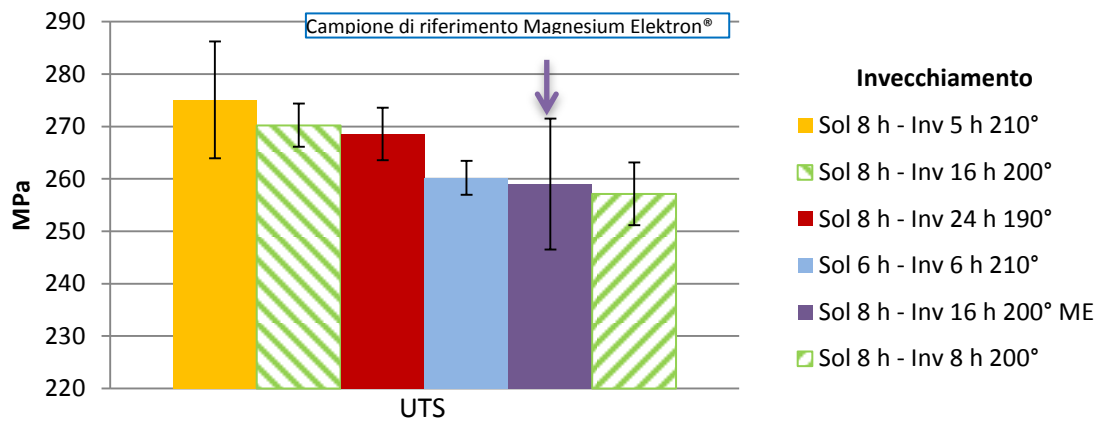


Fig 145: Tensione di rottura (UTS) della lega EV31A nelle diverse condizioni di trattamento termico, in viola il valore di riferimento della lega T6 Magnesium Elektron®

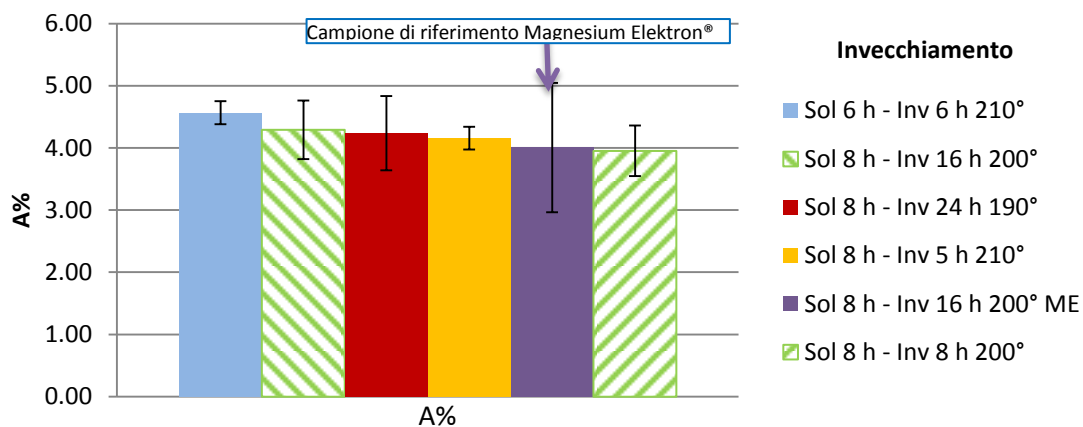


Fig 146: Allungamento percentuale della lega EV31A nelle diverse condizioni di trattamento termico, in viola il valore di riferimento della lega T6 Magnesium Elektron®

I dati sopra presentati sono parzialmente in accordo rispetto a quanto riportato da A. Kielbus et al. in [134,138,139], i quali hanno valutato il comportamento della stessa lega in condizione T6 standard (solubilizzazione 8 h 520 °C; tempra in acqua calda; invecchiamento 16 h 200 °C). Gli autori, nei diversi lavori, hanno riscontrato una resistenza a snervamento di 160÷170 MPa ma valori di resistenza e allungamento a rottura decisamente superiori, rispettivamente 290÷300 MPa e 7÷9 %. Le proprietà tensili presentate nel presente elaborato sono in accordo con quanto riscontrato da L. Peng et al. [16] che, studiando il comportamento meccanico della lega Mg-2.98Nd-0.45Zr-0.19Zn, hanno registrato una tensione di snervamento pari a 145 MPa, una resistenza a rottura di 285 MPa ed un allungamento a rottura del 5 %.

5.6.2 Caratterizzazione delle superfici di frattura

L'analisi della superficie di frattura ha messo in luce una morfologia prevalentemente fragile, con ampie zone di clivaggio e dimples in vicinanza del composto eutettico, che tende invece a fratturarsi, in tutti i campioni analizzati. Le immagini di figura 147 mostrano la tipica superficie di frattura della lega, analizzata tramite elettroni secondari e retrodiffusi. Appare subito evidente come vi sia una alta concentrazione di eutettico a bordo grano anche a seguito di trattamento termico (zone chiare di fig. 147 b).

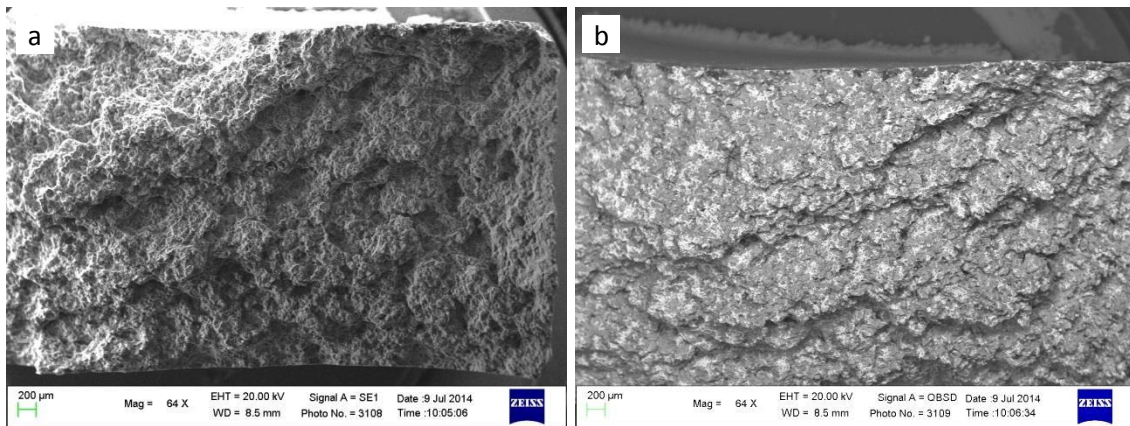


Fig. 147: Immagine SEM a basso ingrandimento della superficie di frattura analizzata tramite elettroni secondari (a) e retrodiffusi (b).

Le immagini SEM a più alto ingrandimento (fig. 148) rivelano come l'eutettico tenda a fratturarsi, rimanendo sempre ben adeso alla matrice α Mg. Inoltre è possibile notare come dalla cricca principale si ramifichino diverse cricche secondarie.

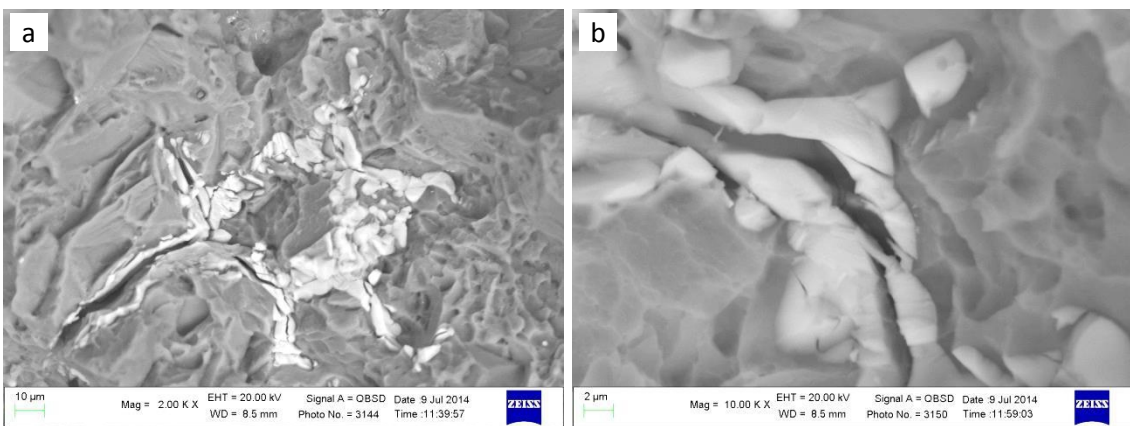


Fig. 148: Immagine SEM ad alto ingrandimento in elettroni retrodiffusi di due diverse zone di fessurazione del composto eutettico [177].

In figura 149 sono riportate due immagini esemplificative di clivaggio di un grano in cui è possibile, però, apprezzare anche la presenza di piccoli dimples. Questa morfologia è tipica di fratture prevalentemente fragili.

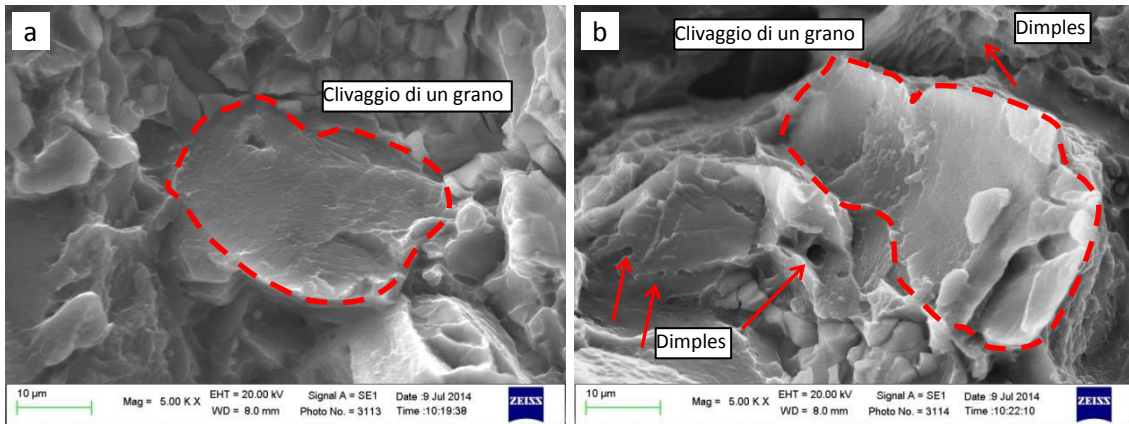


Fig. 149: Immagine SEM ad alto ingrandimento con evidenziato il clivaggio di un grano (linea tratteggiata rossa) e la presenza di dimples (freccie rosse).

Dall'analisi frattografica non sono emersi difetti evidenti connessi al processo fusorio, come ossidi porosità o cavità da ritiro, tali da indurre una diminuzione della sezione resistente. Sono state tuttavia rilevate delle inclusioni di dimensioni micrometriche con un alto contenuto di fluoro e zolfo (fig 150). Tali particelle sono probabilmente imputabili ad una contaminazione della lega durante il processo fusorio, che avviene in atmosfera protetta con esafluoruro di zolfo (SF_6).

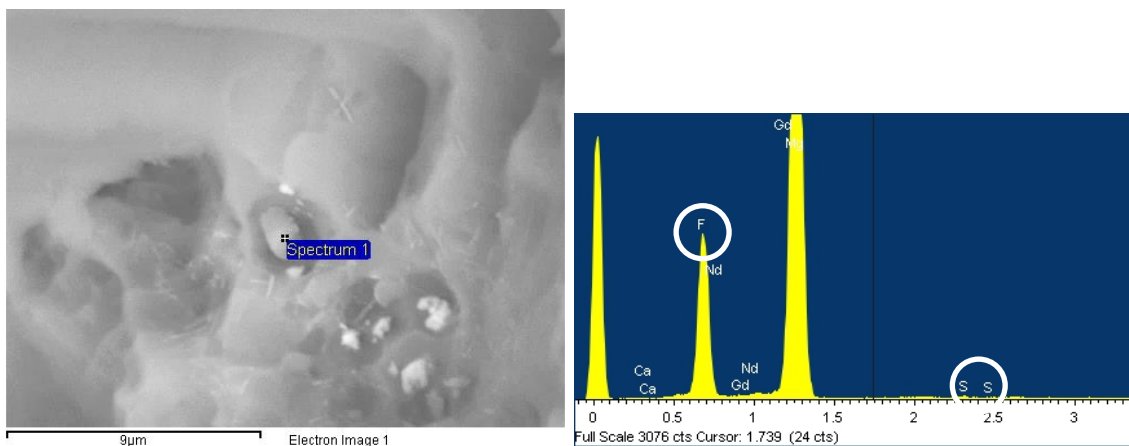


Fig. 150: Immagine SEM-EDS della superficie di frattura, con evidenziato la particella a base di fluoro zolfo.

5.7 Caratterizzazione a fatica e superfici di frattura

Al fine di completare la caratterizzazione meccanica sono state svolte prove di fatica a flessione rotante, in diverse condizione di finitura superficiale, in condizione T6

(solubilizzazione 8h 520 °C; tempra in acqua a 70 °C; invecchiamento 16 h a 200 °C) . Dal momento che, in questa tipologia di prove, le massime tensioni si sviluppano sulla superficie del campione, sono state investigate due diversi gradi di finitura superficiale, $Ra=0.2\div 0.3 \mu\text{m}$, $Ra=0.6\div 0.8$. e campioni sottoposti a trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma PEO, $Ra=1.9\div 2.1$. Le modalità di esecuzione delle prove e la geometria dei campioni sono riportate nel paragrafo 4.7.3.

5.7.1 Caratterizzazione dei campioni trattati PEO

Come descritto nel capitolo 3, il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma porta alla formazione di uno strato di ossido sulla superficie del metallo, in grado di proteggerlo in ambienti particolarmente aggressivi. D'altra parte il processo genera microfusione localizzate di materiale, generando delle tensioni di trazione in fase di solidificazione. Inoltre le microscariche ad arco, tipiche del processo, generano una superficie con crateri e cricche, che senza un attento controllo dei parametri di processo, rischiano di essere deleteri in termini di resistenza a fatica. I campioni, pertanto, sono stati sottoposti al processo di sabbiatura, al fine di rimuovere lo strato esterno più fragile.

Ciò risulta evidente analizzando la superficie di conversione in microscopia elettronica in scansione (fig. 151 a e b), che evidenzia una superficie levigata, con una bassa densità di cricche. Sono comunque visibili i tipici crateri indotti dalle microscariche proprie del processo, con bordi arrotondati.

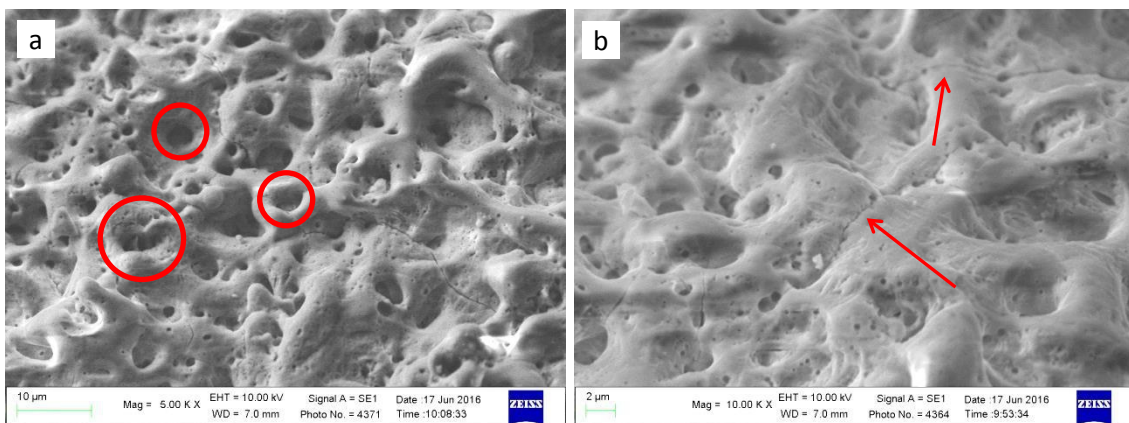


Fig. 150: Immagine SEM della superficie trattata PEO dei campioni per prove di fatica, con evidenziati i tipici crateri derivanti dal processo (cerchi rossi) e cricche superficiali di dimensioni ridotte (freccie rosse)

Questo particolare trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (Magoxid-Coat[®]) è un processo brevettato, per cui non è stato possibile conoscere la composizione del bagno elettrolitico.

Le analisi SEM in sezione hanno comunque permesso di identificare i principali costituenti del bagno e come essi si dispongano all'interno dello strato di conversione. Lo strato PEO risulta avere uno spessore di $23 \pm 3 \mu\text{m}$ e ben adeso al substrato di magnesio (fig 151). Le mappe EDS di figura 152 rivelano un'omogenea distribuzione di fosforo, potassio ed ossigeno, sicuramente dovuti alla presenza di fosfati e fluorati di potassio nel bagno. È stato inoltre rilevato un sottile strato di fluoro all'interfaccia metallo strato PEO. Questo *interlayer* gioca un ruolo molto importante in fase di processo, poichè aumenta la conduttività dell'elettrolita, abbassando la tensione di lavoro, e favorendo lo sviluppo di uno strato più compatto e omogeneo [178].

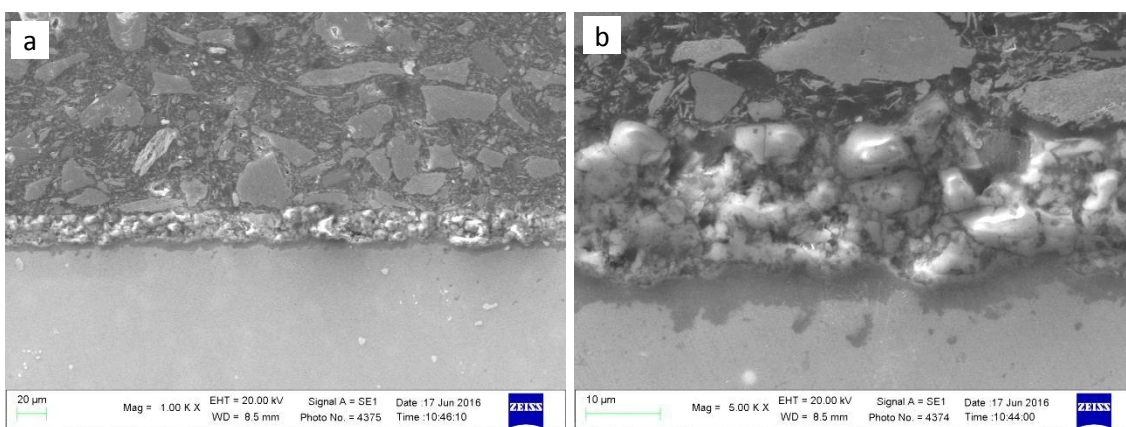


Fig. 151: Immagini SEM in sezione dello strato PEO a diversi ingrandimenti.

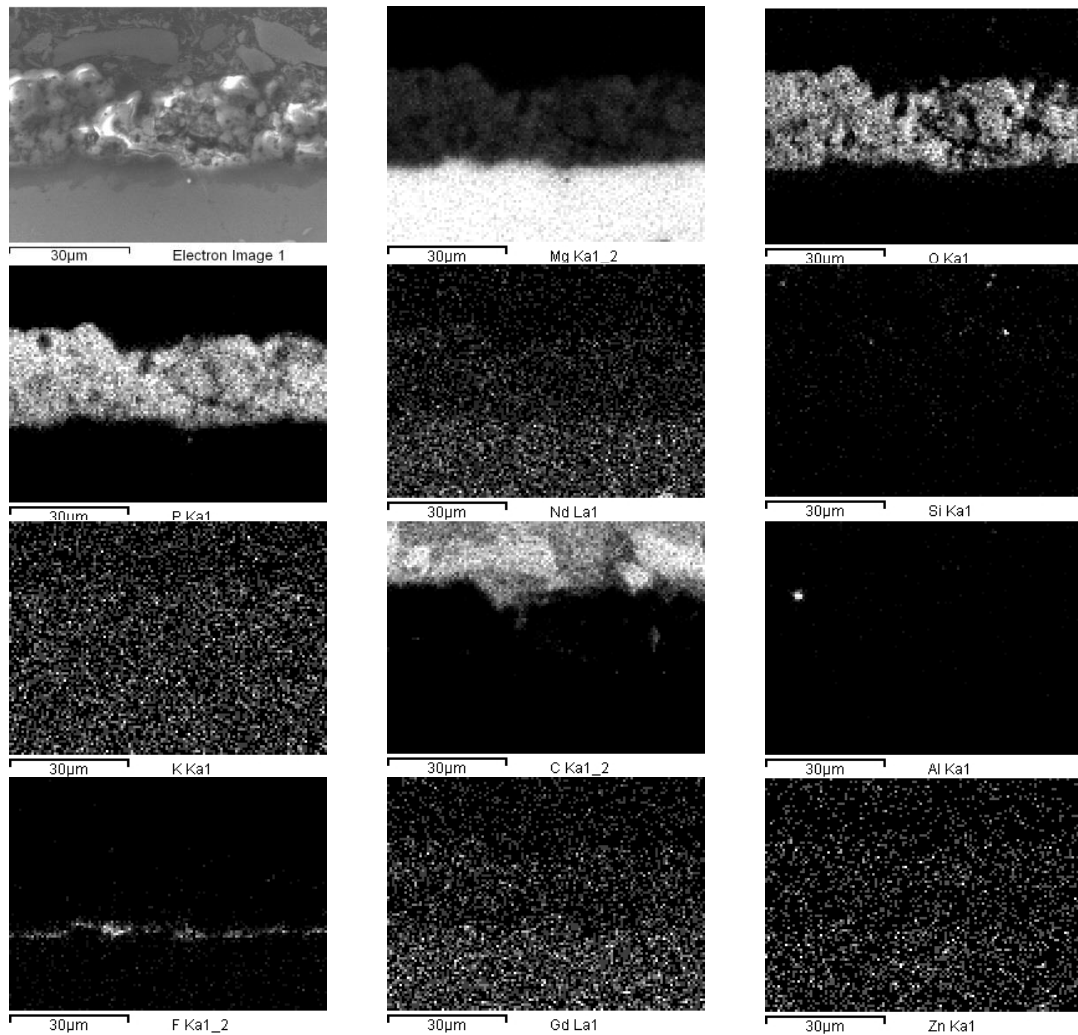


Fig. 152: Mappe EDS dello strato PEO in sezione.

5.7.2 Valutazione dell'adesione e coesione tramite scratch test

Al fine di valutare l'adesione e la coesione dello strato PEO, sono stati eseguiti scratch test secondo quanto specificato nel paragrafo 4.6. I particolari parametri di test adottati non consentono di trarre conclusioni su carichi critici ai quali il rivestimento cede, ma è tuttavia possibile analizzare le modalità di cedimento. In figura 153 a) è mostrata un'immagine esemplificativa in microscopia multifocale da cui è possibile apprezzare il cedimento dello strato PEO, mentre in figura 153 b) è possibile osservare il cedimento dello strato ceramico con relativi carichi critici. Analizzando i dati, emerge come lo strato PEO si distacchi dal substrato per valori compresi tra 13.5 e 13.8 N, indice di un'ottima ripetibilità della prova.

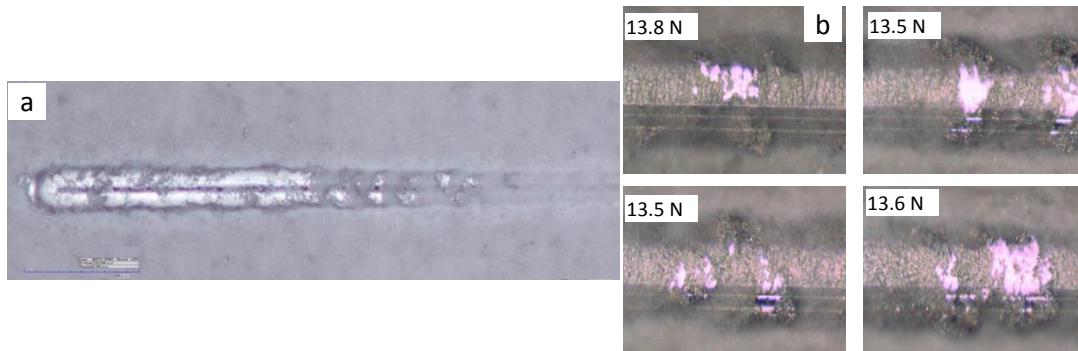


Fig.153: Immagine in microscopia multifocale dello scratch test (a) e immagini ottiche (b) del cedimento dello strato PEO con relativi carichi relativi alle 4 prove eseguite.

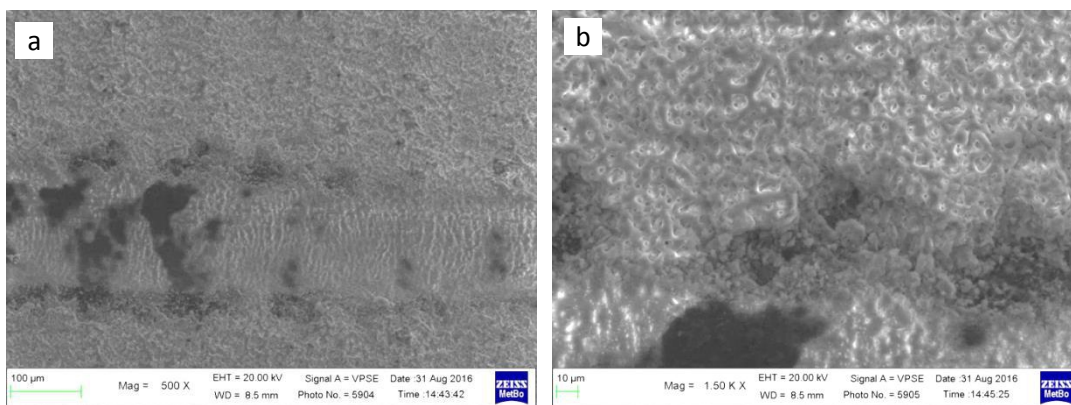


Fig. 154: Immagine SEM della modalità di cedimento dello strato di conversione PEO.

Le immagini SEM della pista evidenziano le modalità di cedimento, con una contemporanea presenza di *buckling* e *spallation*. Il primo avviene a causa delle forze di compressione generate dal penetratore durante il moto di avanzamento, mentre il secondo è causato dalle forze tangenziali sempre generate dal penetratore [179].

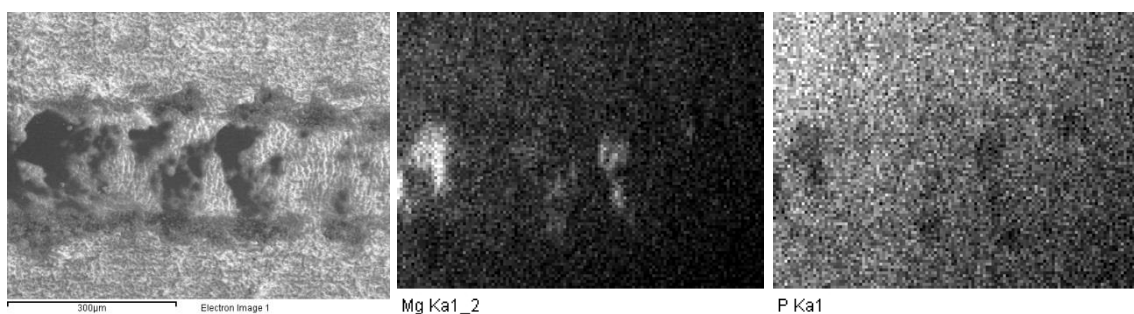


Fig. 154: Mappe EDS relativa alla zona di cedimento con in vista il substrato di magnesio

Le mappe EDS eseguite sulla pista dello scratch test mettono in luce in prossimità del carico critico sopra evidenziato, l'affioramento del substrato di Mg. La contemporanea presenza delle due modalità di cedimento dello strato PEO sono imputabili alla presenza

di un rivestimento spesso e duro, su un substrato tenero. Il materiale base non è infatti in grado di sostenere il carico applicato, portando alla nucleazione e propagazione di cricche nello strato PEO e infine al cedimento.

5.7.3 Resistenza a fatica della lega Elektron21® (EV31A)

I campioni per le prove di fatica sono stati finiti superficialmente tramite carte abrasive al fine di ottenere le rugosità di $0.2\div 0.3 \mu\text{m}$ e $0.6\div 0.8 \mu\text{m}$. Nessun trattamento è stato eseguito sui campioni trattati PEO, che, a seguito di sabbiatura, presentavano una R_a compresa tra 1.9 e $2.1 \mu\text{m}$. Ogni condizione investigata ha previsto test su 15 campioni secondo il metodo *stair case*. A titolo esemplificativo si riporta l'andamento delle tensioni per i campioni relativi alla condizione $R_a 0.6\div 0.8$ (fig. 155).

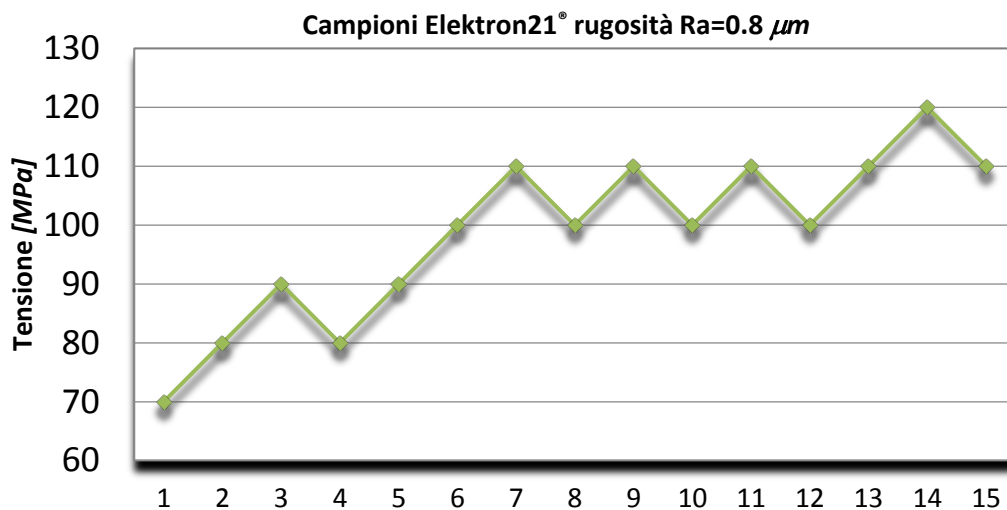


Fig. 155: Andamento delle tensioni per i campioni $R_a=0.6\div 0.8$ secondo il metodo *stair case*.

Il metodo *stair case* prevede di esprimere la resistenza a fatica in funzione della probabilità di non rottura a tale tensione pari al 50%. Il valore di run-out, ovvero il numero di cicli oltre il quale si ritiene che il campione abbia superato la prova, è stato scelto pari a 2×10^6 cicli. Il valore di resistenza a fatica viene valutato prendendo in considerazione l'evento meno frequente verificatosi durante le prove, rottura o non rottura, secondo la formula:

$$\sigma_{D(50\%)} = \sigma_0 + d \left(\frac{A}{N} \pm 0,5 \right)$$

dove σ_0 è il livello di ampiezza di sollecitazione più basso, d è la spaziatura scelta tra i vari livelli, $N = \sum_i n_i$ è il numero totale degli eventi meno frequenti, $A = \sum_i n_i * i$ è la

somma dei prodotti del numero di eventi meno frequenti presenti in ciascun livello per il numero d'ordine del livello stesso. Una più dettagliata trattazione della metodologia di analisi è riportata nella normativa di riferimento UNI 3964 [169]. Il valore della tensione σ_0 e dell'intervallo d sono stati scelti rispettivamente pari a 70 MPa (≈ 0.25 UTS) e 10 MPa. La valutazione dello scarto tipo s rappresenta la deviazione standard rispetto al valore $\sigma_D(50\%)$. In tabella 20 vengono riportati i valori ottenuti per le diverse condizioni investigate. Emerge chiaramente come la finitura superficiale non influenzi sostanzialmente i valori di resistenza a fatica, mentre un calo dell'ordine del 12 % è stato registrato per la lega trattata PEO. I risultati ottenuti sono comparabili rispetto a quanto riportato da Z. Li et al. (98 MPa) studiando la lega AM-SC1 (Mg-Nd 1.7-altre terre rare 1.0-Zn 0.5-Zr 0.50) [129] e superiori del 15% rispetto a quanto trovato da L. Peng et al. (84 MPa) per la lega NZ30K2 (Mg-Nd 2.8-Zn 0.19-Zr 0.50) [180].

Per quanto concerne i campioni trattati PEO è possibile notare come il calo della resistenza a fatica sia contenuto ($\approx 12\%$). Ciò è imputabile alle tensioni residue di trazione generate dal trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma che fonde localmente il materiale base per risolidificare in tempi brevissimi [178]. I risultati trovati sono in accordo con quanto riscontrato da Yerokhin et al. [155] che hanno rilevato un calo compreso tra il 3 e il 10 % per la lega AZ21 estrusa, sottoposta al trattamento PEO Keronite®. A. Nemcova et al. [157] riportano, invece, un calo dell'ordine del 40÷50% per la lega per la lega AZ61 estrusa sottoposta a trattamento PEO.

	Ra=0.2÷0.3	Ra=0.6÷0.8	PEO
$\sigma_{D(50\%)} [MPa]$	100.6	103.3	87.9
$s [MPa]$	12.6	17.5	12.6

Tab. 20: Limite di fatica ($\sigma_{D(50\%)}$) e scarto tipo (s) per le diverse condizioni investigate secondo metodo stair case.

5.7.4 Analisi delle superfici di frattura di fatica

Le superfici di frattura dei campioni nelle diverse condizioni di finitura e trattamento superficiale sono state analizzate tramite SEM. É noto come nella fatica ad alto numero di cicli il periodo di nucleazione della cricca richieda circa il 90 % della vita totale, ragion per cui, particolare attenzione è stata prestata al meccanismo di nucleazione. In figura 156 è riportata l'immagine SEM a basso ingrandimento

rappresentativa delle diverse condizioni analizzate, in cui è possibile identificare 3 diverse aree: di nucleazione; di propagazione; di rottura di schianto.

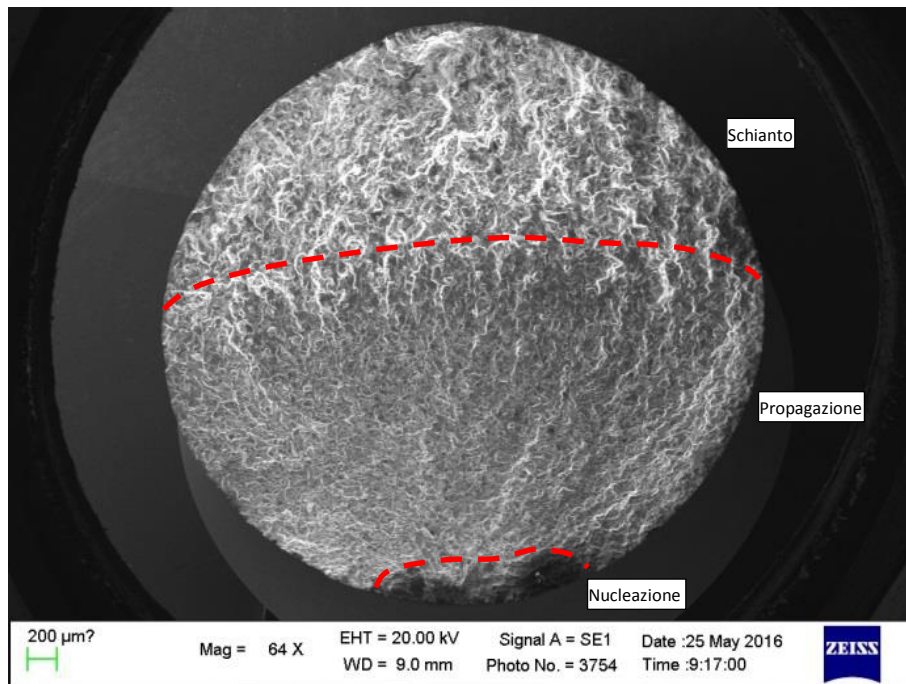


Fig. 156: Immagine SEM della superficie di frattura rappresentativa delle diverse condizioni studiate con evidenziata l'area di nucleazione, di propagazione e di rottura di schianto.

In figura 157 è mostrata la zona d'innescò della cricca, relativa alle condizioni $Ra=0.2\div0.3$ e $Ra=0.6\div0.8$, in cui è possibile chiaramente vedere come l'innescò sia in prossimità della superficie libera del campione e si origina dal clivaggio isolato di un singolo grano. La superficie del grano appare levigata e liscia ed il clivaggio è indotto dal limitato numero di sistemi di scorrimento tipico delle strutture esagonali compatte. Come precedentemente discusso, nel caso di leghe trattate termicamente il clivaggio avviene conseguentemente alla formazione di *slip bands*, le quali agiscono da intensificatore locali degli sforzi [122,128]. Una volta che la cricca è nucleata propaga rapidamente nel materiale, come testimoniano le striature di fatica che circondano il grano (fig 157 a e b).

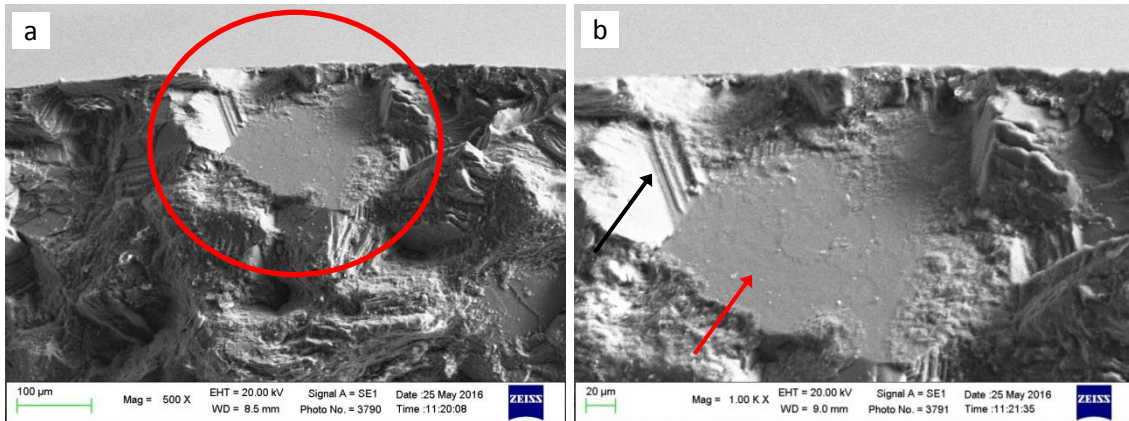


Fig. 157: Immagini SEM a basso ingrandimento (a) e ad alto ingrandimento (b) rappresentative delle condizioni $Ra=0.2\div0.3$ e $Ra=0.6\div0.8$ della zona di nucleazione della lega EV31A, con evidenziato l'innesco della cricca (cerchio rosso), dal clivaggio di un singolo grano (freccia rossa) circondato da striature di fatica (freccia nera).

Sono state inoltre eseguite delle analisi in sezione assiale, come mostrato in figura 158 a), nella zona di innesco e propagazione. Le immagini di figura 158 b) mostrano chiaramente la formazione di numerosi *slip bands* interni ai grani, che agiscono da intensificatore degli sforzi e quindi da sito preferenziale per la nucleazione della cricca.

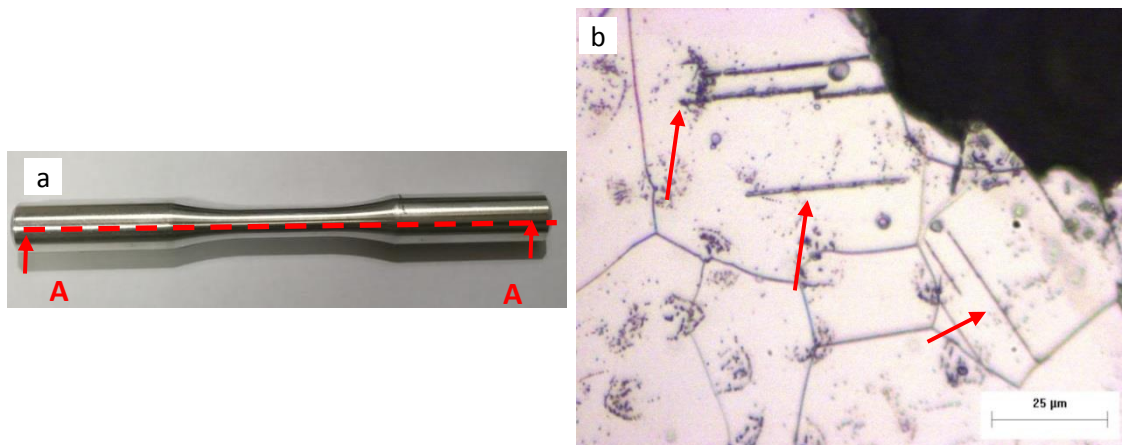


Fig. 158: Immagine rappresentativa dell'analisi eseguita in sezione sezione sui campioni nella zona di innesco e propagazione (a) e immagine ottica, attaccata con Nital2, della lega nella zona di innesco/propagazione con evidenziati numerosi *slip bands* interni ai grani (freccie rosse).

Analoghi meccanismi d'innesco sono stati riportati da Z. Li et al. [122], da C. Caceres in [125] e da J. Polak et al. in [126]. I campioni sottoposti a trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma hanno messo in luce i medesimi meccanismi di nucleazione, come mostrato nell'immagine 159, dove appare evidente come l'innesco sia dovuto al clivaggio di un grano. Ciò conferma come il trattamento Magoxid-Coat[®] non modifichi

i meccanismi di nucleazione ma, generando tensioni di trazione in superficie, provochi una diminuzione della resistenza a fatica.

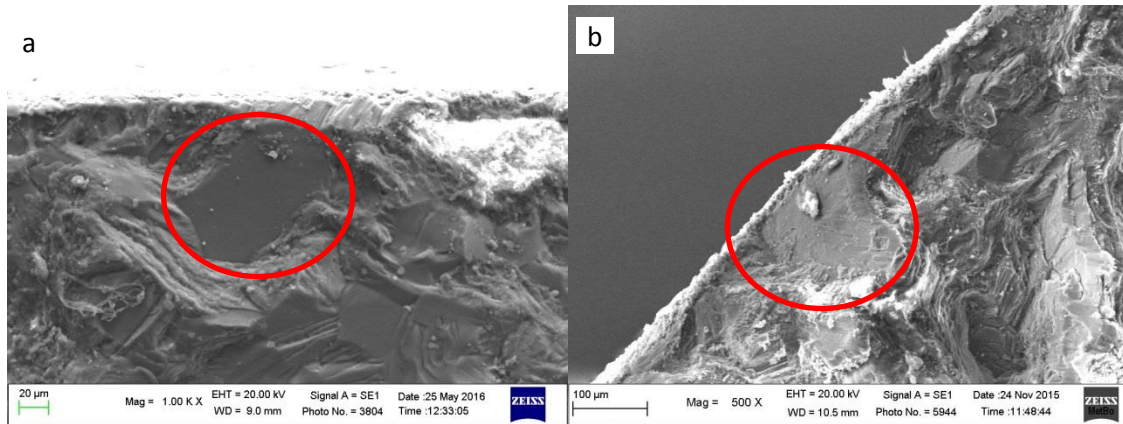


Fig. 159: Immagini SEM della zona d'innescò nei campioni trattati PEO, con evidenziato il clivaggio di un grano (cerchi rossi)

La zona di propagazione della cricca è caratterizzata dalla presenza di striature di fatica, come mostrato in figura 160 a) e b). La modalità di propagazione risulta essere sia intergranulare, sia transgranulare come risulta chiaro dalle immagini in microscopia ottica di figura 161, dove il campione è stato sezionato lungo la direzione assiale. Le immagini evidenziano la presenza di numerose cricche secondarie che propagano dalla superficie di frattura verso l'interno del campione, con una modalità mista, prevalentemente transgranulare.

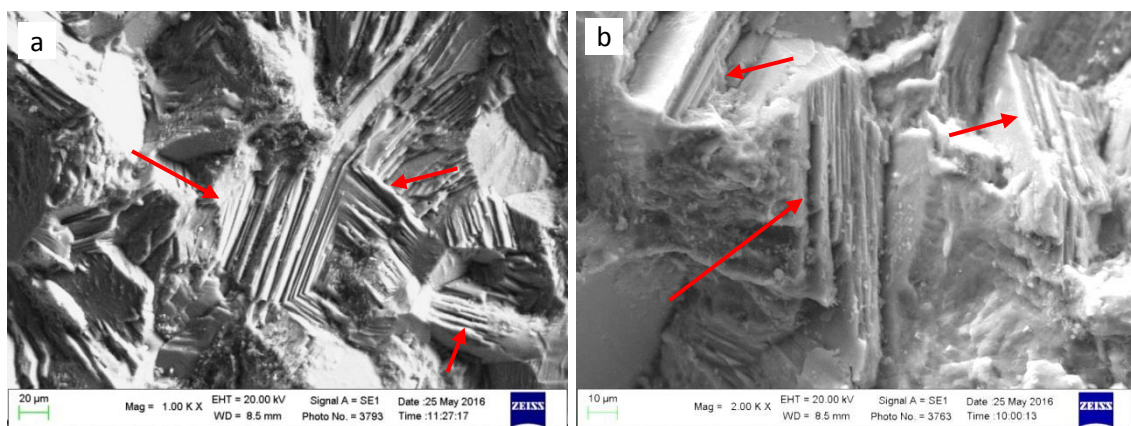


Fig. 160: Immagine SEM a diversi ingrandimenti della zona di propagazione della cricca con in evidenza le tipiche striature di fatica.

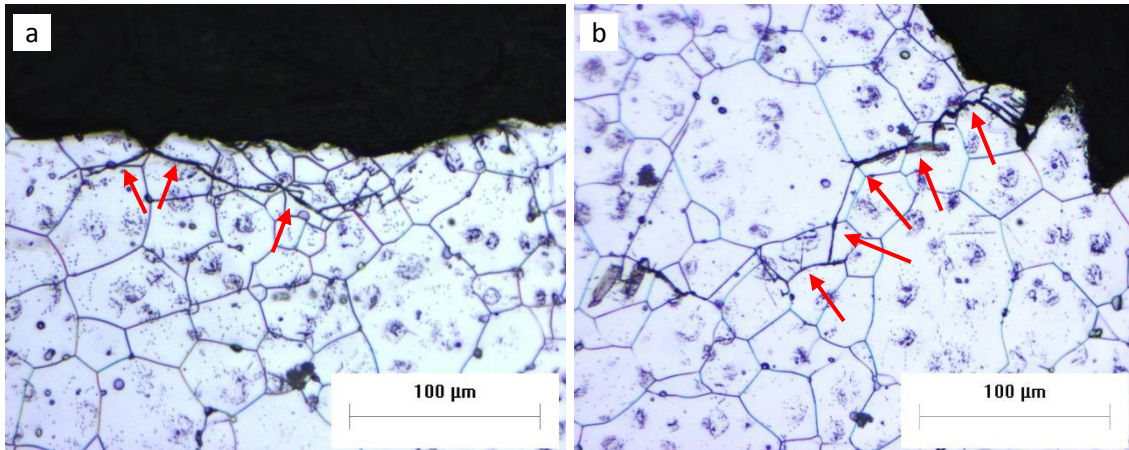


Fig. 161: Immagine OM a basso ingrandimento (a) e ad alto ingrandimento (b) della sezione assiale della superficie di frattura nella zona di propagazione della cricca vista in sezione assiale, con evidenziate le cricche secondarie che propagano dalla superficie di frattura (freccie rosse).

Per quanto concerne la zona di rottura di schianto è stata riscontrata una morfologia prevalentemente fragile, molto simile a quanto osservato nelle superfici di frattura delle prove di trazione, con numerose zone di clivaggio ed alcune zone con presenza di dimples (figura 162).

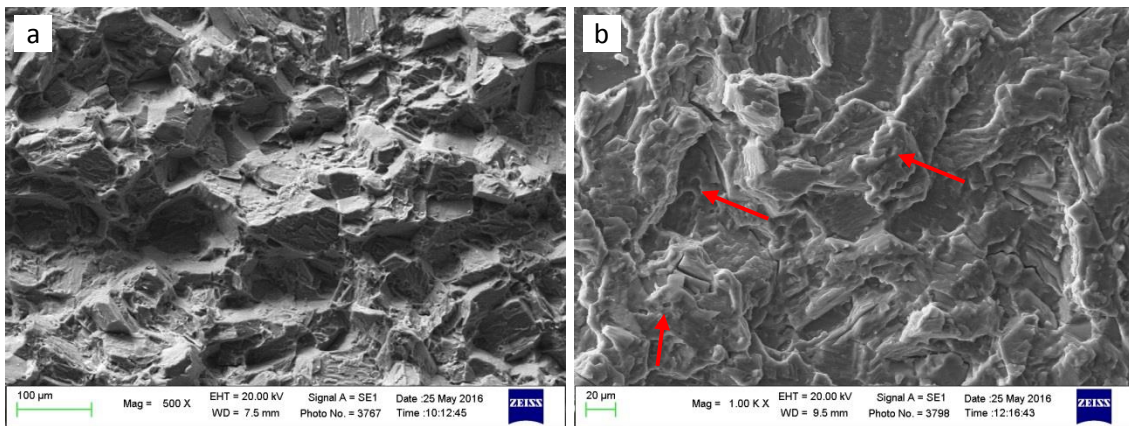


Fig. 162: Immagini SEM a basso ingrandimento (a) e ad alto ingrandimento (b) della zona di rottura di schianto, con evidenziati numerosi piani di clivaggio e dimples (freccie rosse).

5.8 Conclusioni

Le analisi microstrutturali condotte sulla lega Elektron21[®] hanno permesso di identificare le fasi, i costituenti microstrutturali e i composti intermetallici presenti nella lega as cast e dopo trattamento termico.

Le simulazioni condotte tramite software Thermocalc[®] sono state di fondamentale importanza per un'analisi preliminare delle fasi presenti nella lega as cast. Il software ha evidenziato come la matrice sia composta da αMg , con la possibile presenza della fase

metastabile $Mg_{12}Nd$ e la contemporanea formazione di composti intermetallici a base $ZrZn$ e $Mg(Nd,Gd)$.

Le successive analisi in microscopia ottica della lega *as cast* hanno evidenziato una microstruttura fine a grano equiassico, con il composto eutettico localizzato a bordo grano e la presenza di numerosi composti intermetallici in posizione interna ai grani. Lo studio tramite SEM e TEM ha permesso d'identificare la fase eutettica come $Mg_{12}(Nd,Gd)$ ed i composti intermetallici come composti a base Nd e Gd, con la contemporanea presenza di cluster di Zr a centro grano.

Le stesse analisi condotte sulla lega trattata T6 hanno mostrato una marcata evoluzione microstrutturale, con la formazione di precipitati Zr_2Zn che tendono ad addensarsi a centro grano. Sono stati inoltre identificati mediante TEM i precipitati nanometrici di rinforzo indotti da trattamento termico: la fase β^{II} , di morfologia planare; e la fase β^I , di morfologia globulare.

Lo studio e l'ottimizzazione del trattamento termico ha portato a identificare un nuovo ciclo, in grado di dimezzare i tempi, a parità di proprietà meccaniche. Sulla base dei risultati dell'analisi DTA sulla lega *as cast* è stata scelta la temperatura di solubilizzazione. In un secondo momento è stata studiata l'influenza dei tempi di solubilizzazione sulle proprietà della lega, mantenendo costanti i parametri di invecchiamento. I dati sperimentali hanno mostrato una chiara possibilità di riduzione dei tempi di solubilizzazione rispetto alla condizione di trattamento proposta dalla casa produttrice. Lo studio è poi proseguito ricavando le curve d'invecchiamento per 3 diverse temperature, mantenendo costanti i parametri di solubilizzazione. Le curve d'invecchiamento ricavate hanno mostrato come, incrementando la temperatura d'invecchiamento, sia possibile ridurre i tempi di circa il 60% rispetto al trattamento standard proposto dall'azienda produttrice, senza nessun calo delle proprietà meccaniche.

Parallelamente sono state condotte analisi TEM nelle diverse condizioni di invecchiamento (lega sottoinvecchiata, invecchiata al picco, sovrainvecchiata) identificando la sequenza di precipitazione come $\beta^{II} \rightarrow \beta^I \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$.

Le prove di trazione hanno evidenziato ottime proprietà meccaniche in termini di tensione di snervamento e di rottura, ma allungamenti percentuali ridotti. I dati hanno mostrato che a parità di durezza, indipendentemente dal trattamento termico applicato, le proprietà tensili della lega sono del tutto confrontabili. Ciò ha confermato quanto emerso dallo studio delle curve d'invecchiamento ed evidenziato la concreta possibilità

di ridurre i tempi totali di trattamento termico mantenendo inalterate le proprietà meccaniche. L'analisi delle superfici di frattura ha messo in luce una morfologia prevalentemente fragile, con numerosi piani di clivaggio e fessurazioni del composto eutettico che rimane ben adeso alla matrice metallica. Non sono stati riscontrati difetti derivanti dal processo di fusorio, se non rare particelle micrometriche di SF₆, gas ausiliario utilizzato come gas protettivo.

Lo studio a fatica a flessione rotante ha messo in luce come la finitura superficiale, nelle condizioni investigate, non porti ad un significativo calo delle prestazioni, mentre nel caso della lega sottoposta ad ossidazione elettrolitica al plasma è stato registrato un calo dell'ordine del 15 %. L'analisi delle superfici di rottura ha permesso di identificare i meccanismi che portano alla nucleazione e alla propagazione della cricca che, in assenza di difetti, si origina in prossimità della superficie libera a causa del clivaggio di singoli grani. La zona di propagazione è risultata contraddistinta dalla presenza delle classiche striature di fatica, mentre la zona di rottura di schianto da una morfologia fragile, simile a quanto rilevato nel caso delle prove di trazione.

CAPITOLO 6

INFLUENZA DEL TRATTAMENTO PEO SULLE PROPRIETÀ TRIBOLOGICHE DELLE LEGHE AZ80 AZ91 ED ELEKTRON21® (EV31A) CON E SENZA AGGIUNTA DI NANOPARTICELLE DI GRAFITE

Le scarse proprietà tribologiche e di resistenza a corrosione delle leghe di magnesio, hanno limitato l'impiego di questo materiale come elemento strutturale. Studi recenti hanno mostrato come il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) possa migliorare notevolmente le proprietà superficiali di leghe leggere come il magnesio [14,36,181]. Il trattamento PEO è stato eseguito dall'Università di Padova su diverse leghe di magnesio (AZ80, AZ91 ed Elektron21®) e, in primo luogo, è stata valutata l'influenza dei diversi parametri di processo sulle caratteristiche microstrutturali e di durezza dello strato di conversione. Successivamente sono state eseguite prove tribologiche di strisciamento a secco, con geometria pattino su cilindro, contro acciaio 100 Cr6, valutando coefficiente d'attrito e resistenza ad usura. Sono poi state analizzate le piste e i detriti d'usura, al fine di identificare i principali meccanismi d'usura attivi nelle diverse condizioni di trattamento.

6.1 Caratterizzazione dello strato PEO sulle leghe AZ80 e AZ91

Le leghe AZ80 e AZ91 sono state sottoposte a trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma, secondo quanto riportato nel paragrafo 4.5. I campioni sono stati trattati in una soluzione elettrolitica alcalina, di composizione 50 g L⁻¹ di Na₅P₃O₁₀, 50 g L⁻¹ di Na₂SiO₃, 40 g L⁻¹ di NaOH, con e senza aggiunta di 3g L⁻¹ di nano-particelle di grafite sotto l'effetto di un'intensità di corrente di 0,5 A/cm². Il trattamento è stato eseguito per diversi tempi di processo, come riassunto in tabella 21.

Materiale	Tipo di trattamento	Durata di trattamento
AZ80	senza grafite	1 minuto
	con nano particelle di grafite	1 minuto
AZ80	senza grafite	3 minuti
	con nano particelle di grafite	3 minuti
AZ91	senza grafite	1 minuto
	con nano particelle di grafite	1 minuto
AZ91	senza grafite	3 minuti
	con nano particelle di grafite	3 minuti

Tab. 21: Condizioni di trattamento sottoposte a prove tribologica.

In figura 163 a) e b) sono riportate immagini SEM rappresentative delle superfici trattate PEO relative alla lega AZ80 , trattate 3 minuti senza (fig.163 a) e con aggiunta di nano-particelle di grafite (fig.163 b). É possibile notare come lo strato di ossido ricopra tutta la superficie in maniera continua in entrambi i campioni analizzati. Inoltre si osserva la tipica microstruttura superficiale indotta dal processo PEO, composta da numerosi crateri generati dalle microscariche ad arco.

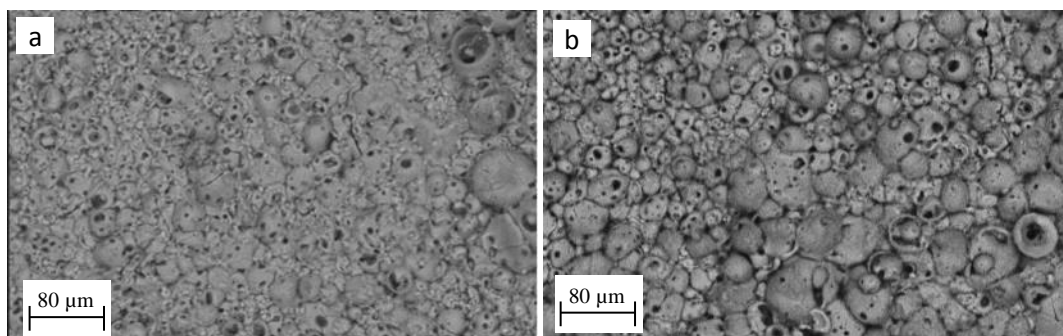


Fig. 163: Immagini SEM della superficie della lega AZ80 trattata 3 minuti senza (a) e con(b) aggiunta di nano particelle di grafite.

Gli spessori medi rilevati in sezione nelle diverse condizioni sono riportati in tabella 22. É possibile notare come lo spessore dello strato PEO cresca in funzione del tempo di processo, in accordo con quanto riportato in letteratura [182–184]. Inoltre anche la grafite influenza lo spessore massimo raggiunto, in accordo con lo studio di G. Lv [185]. L'aumento della velocità di accrescimento nella soluzione con presenza di nano particelle è spiegabile con il fatto che la grafite incrementa la conducibilità del bagno elettrolitico, influenzando il processo di microscarica sulla superficie.

Materiale	Trattamento	Spessore PEO [μm]
AZ80	1 min senza grafite	30 ± 3
	1 min con grafite	60 ± 6
AZ80	3 min senza grafite	50 ± 5
	3 min con grafite	60 ± 5
AZ91	1 min senza grafite	20 ± 4
	1 min con grafite	35 ± 5
AZ91	3 min senza grafite	30 ± 4
	3 min con grafite	70 ± 5

Tab. 22: Spessori dello strato PEO in funzione dei parametri di trattamento

In figura 164 sono riportate immagini SEM in sezione trasversale, rappresentative del trattamento PEO, relative alla lega AZ91 trattata 3 minuti, con aggiunta di nano

particelle (164 a) e senza aggiunta di particelle (fig 164 b). A causa delle dimensioni nanometriche le nano particelle di grafite non sono identificabili. Tuttavia è possibile notare come il trattamento con grafite produca uno strato più compatto e omogeneo a parità di condizioni di processo [185]. Ciò si traduce in una maggiore durezza, come emerge dalle microdurezze $HV_{0.1}$ eseguite in sezione riportate, a metà dello strato PEO, in tabella 23.

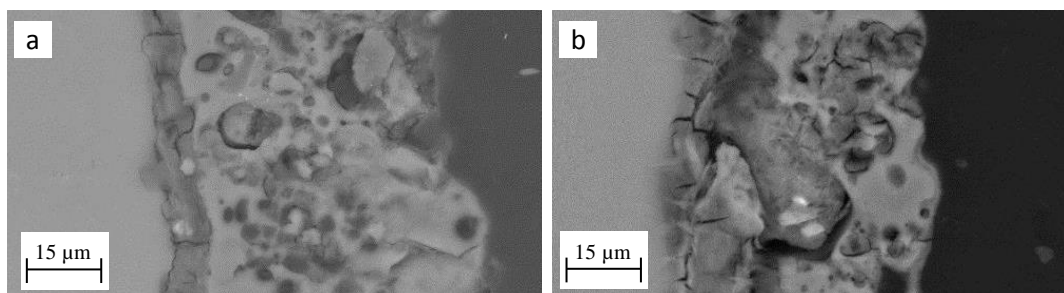


Fig. 164: Immagine SEM in sezione della lega AZ91 trattata 3 minuti con grafite (a) e senza grafite (b).

Materiale	Trattamento	Durezza $HV_{0.1}$
AZ80	1 min senza grafite	370±4
	1 min con grafite	400±5
AZ80	3 min senza grafite	437±5
	3 min con grafite	468±4
AZ91	1 min senza grafite	320±5
	1 min con grafite	450±6
AZ91	3 min senza grafite	333±6
	3 min con grafite	566±7

Tab. 23: Microdurezze in sezione dello strato PEO nelle diverse condizioni testate.

Le analisi XRD effettuate hanno permesso di identificare le fasi presenti nello strato PEO nelle due leghe trattate. Le analisi mettono in luce come, indipendentemente dai tempi e dall'aggiunta di grafite, le fasi presenti nello strato di conversione siano le medesime, con la forte presenza di MgO , Mg_2SiO_4 and $Mg_3(PO_4)_2$. In figura 165 è riportato lo spettro di diffrazione, rappresentativo delle diverse condizioni investigate, per la lega AZ91 trattata 3 minuti con aggiunta di nano particelle. L'analisi spettrale mostra come nessun spettro possa essere attribuito alla presenza di grafite.

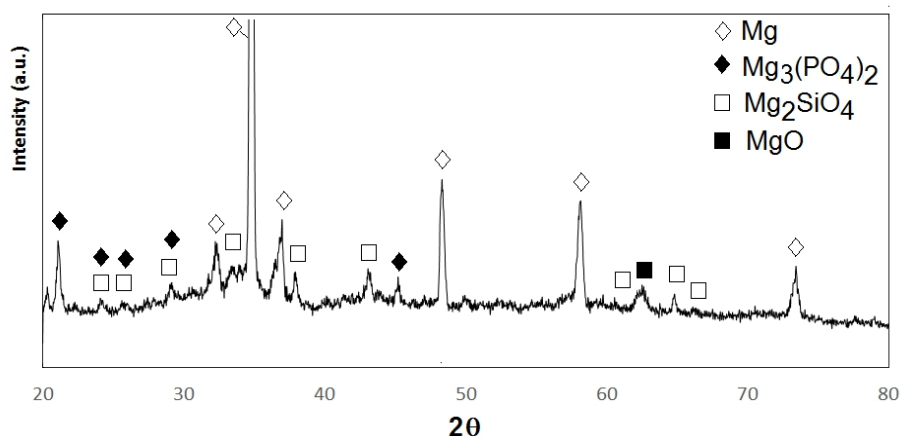


Fig. 165: Analisi XRD dello strato PEO per la lega AZ91 trattata 3 minuti con aggiunta di nano particelle di grafite

6.2 Proprietà tribologiche delle leghe AZ80 e AZ91 trattate PEO

Le prove tribologiche sono state condotte su pattini aventi dimensione $5 \times 5 \times 70 \text{ mm}^3$, contro un cilindro antagonista in acciaio 100Cr6, con una durezza superficiale di 60 HRC, secondo le modalità esposte nel paragrafo 4.9. Per chiarezza, le condizioni investigate sono riassunte in tabella 24, con evidenziato i parametri di trattamento e di prova. Test tribologici sono stati condotti anche sulle leghe non trattate come riferimento.

Legha	Trattamento	Velocità [m/s]	Carico applicato [N]	Distanza [m]
AZ80	Tal quale	0.3	5	500
AZ80	PEO 1 min	0.3	5	500
AZ80	PEO 1 min + grafite	0.3	5	500
AZ80	PEO 3 min	0.3	5	500
AZ80	PEO 3 min + grafite	0.3	5	500
AZ91	Tal quale	0.3	5	500
AZ91	PEO 1 min	0.3	5	500
AZ91	PEO 1 min + grafite	0.3	5	500
AZ91	PEO 3 min	0.3	5	500
AZ91	PEO 3 min+ grafite	0.3	5	500

Tab. 24: Condizioni sottoposte a prove tribologiche in funzione dei parametri di trattamento e di prova.

In figura 165 a) è riportato lo schema del tribometro utilizzato nelle prove, mentre in figura 165 b) sono schematizzati gli elementi principali che costituiscono il sistema. Il tribometro pattino su cilindro utilizzato è dotato di una cella di carico che misura la forza normale che agisce sul provino, una cella di carico orizzontale che rileva la forza tangenziale, e di un trasduttore di spostamento induttivo che fornisce un segnale elettromagnetico proporzionale all'usura di sistema. Tramite software dedicato,

realizzato in ambiente LabVIEW[®], il segnale viene elaborato, filtrato e dal rapporto tra F_t e F_N si ricava il valore del coefficiente d'attrito μ (COF).

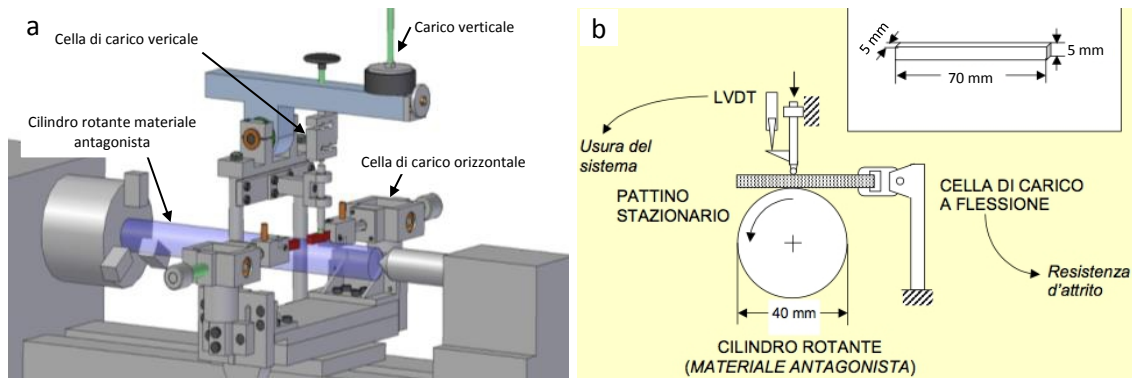


Fig. 165: Schema del tribometro pattino su cilindro (a), con rappresentati gli elementi principali costituenti il sistema utilizzato (b).

In figura 166 è possibile osservare un tipico diagramma del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema, in funzione della distanza di strisciamento. È possibile notare come la curva relativa al coefficiente d'attrito sia suddivisa in due fasi distinte, la fase di rodaggio (*run in*) e la fase di regime (*steady state*). L'andamento dell'usura di sistema fornisce un'indicazione qualitativa dell'usura della prova, in quanto non è possibile discriminare l'usura relativa al pattino e quella del materiale antagonista. Le piste d'usura sono state successivamente analizzate tramite profilometro a stilo, per valutare la profondità massima d'usura. In figura 167 è riportato, a titolo esemplificativo, il profilo tipico ricavato tramite profilometria a stilo.

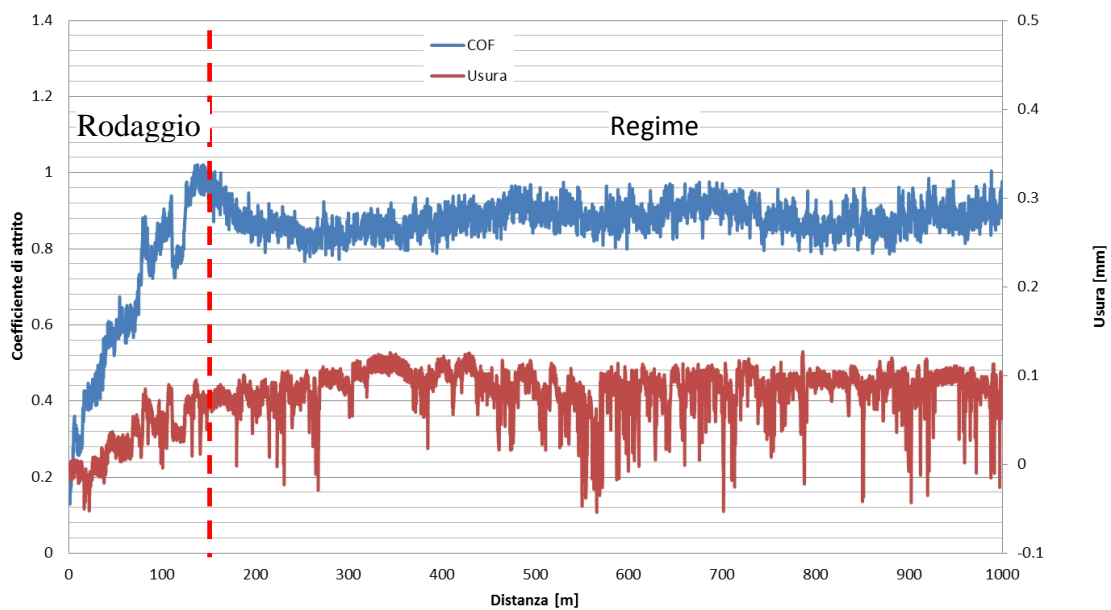


Fig. 166: Tipico diagramma ricavato da una prova tribologica, con in blu l'andamento del coefficiente d'attrito, suddiviso nella fase di run-in e steady state, e in rosso l'usura di sistema.

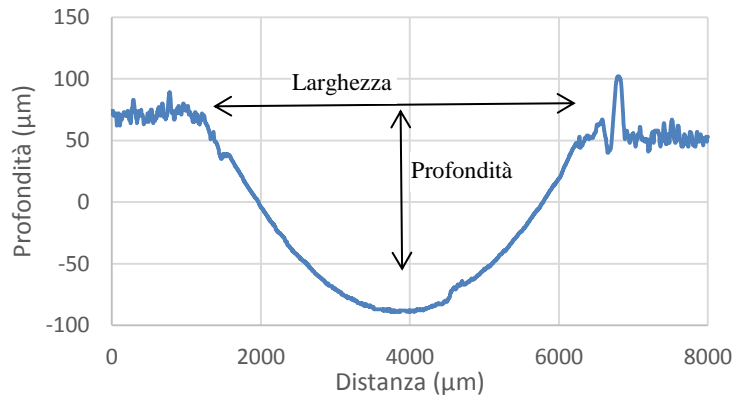


Fig. 167: Tipico profilo di una pista d'usura, ricavata tramite profilometro a stilo.

In figura 168 viene riportato un confronto dell'andamento del coefficiente d'attrito, relativo alle prove condotte su campioni della lega AZ80 non trattata, trattata un minuto con nano particelle di grafite e della lega AZ91 trattata un minuto con aggiunta di nano particelle di grafite. È possibile osservare come le leghe trattate PEO mostrino un incremento notevole del coefficiente d'attrito, rispetto alla lega non trattata. I risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura da diversi autori [14,153,186], a causa dell'aumento della componente abrasiva a scapito della componente adesiva. Tale fenomeno sarà approfondito in fase di analisi delle piste d'usura. Inoltre emerge chiaramente come entrambe le leghe trattate 1 minuto con aggiunta di nano particelle di grafite presentino una netta transizione del coefficiente d'attrito, dopo circa 150÷200 metri per la lega AZ80 e 200÷250 metri per la lega AZ91. Il netto calo del COF è associato al danneggiamento dello strato di conversione PEO e al conseguente contatto del materiale base con il materiale antagonista. Infatti, i valori registrati, mostrano come dopo tale transizione, il coefficiente d'attrito tenda verso valori tipici registrati nel caso della lega non trattata. La maggior resistenza alla transizione, mostrata dalla lega AZ80 rispetto alla lega AZ91 è spiegabile con il maggior spessore dello strato PEO, rispettivamente 50 µm e 30 µm. Per quanto concerne l'influenza delle nano particelle di grafite sulle proprietà tribologiche, l'effetto benefico risulta chiaro analizzando i diagrammi di figura 169, che riportano l'andamento del COF per la lega AZ80 trattata 3 minuti con e senza aggiunta di nano particelle. Le particelle di grafite, infatti, fungono da lubrificante solido, abbassando il coefficiente d'attrito, come risulta chiaramente una volta raggiunto il valore di regime (dopo circa 150 m), con un calo di circa il 20 %. Infine è possibile notare come, in entrambi i casi, non si assista ad una transizione del coefficiente d'attrito, indice del fatto che lo strato PEO non ha subito un

danneggiamento tale da portare al cedimento completo del coating. Ciò evidenzia come tempi prolungati di trattamento portino ad un incremento della resistenza ad usura. In figura 170 *a*) e *b*) sono riportati gli andamenti medi del coefficiente d'attrito relativo a tutte le condizioni testate. È possibile notare come l'aggiunta di nano particelle di grafite influenzi maggiormente il COF nel caso della lega AZ91 rispetto alla lega AZ80. Ciò può essere dovuto alla maggior presenza di alluminio in lega (9 wt % nella AZ91 e 8 wt. % nella lega AZ80), che condiziona la crescita dello strato PEO sia dal punto di vista dello spessore che della durezza. In figura 170 *a*) e *b*) sono riportate le profondità massime d'usura delle piste. Come precedentemente puntualizzato in fase di discussione del coefficiente d'attrito, un incremento dei tempi di trattamento da 1 a 3 minuti comporta un miglioramento della resistenza ad usura, dovuto sia all'incremento dello spessore che della durezza dello strato PEO. Ciò risulta chiaro analizzando le profondità massime delle leghe trattate 3 minuti, dove le profondità massima delle piste d'usura sono risultate trascurabili.

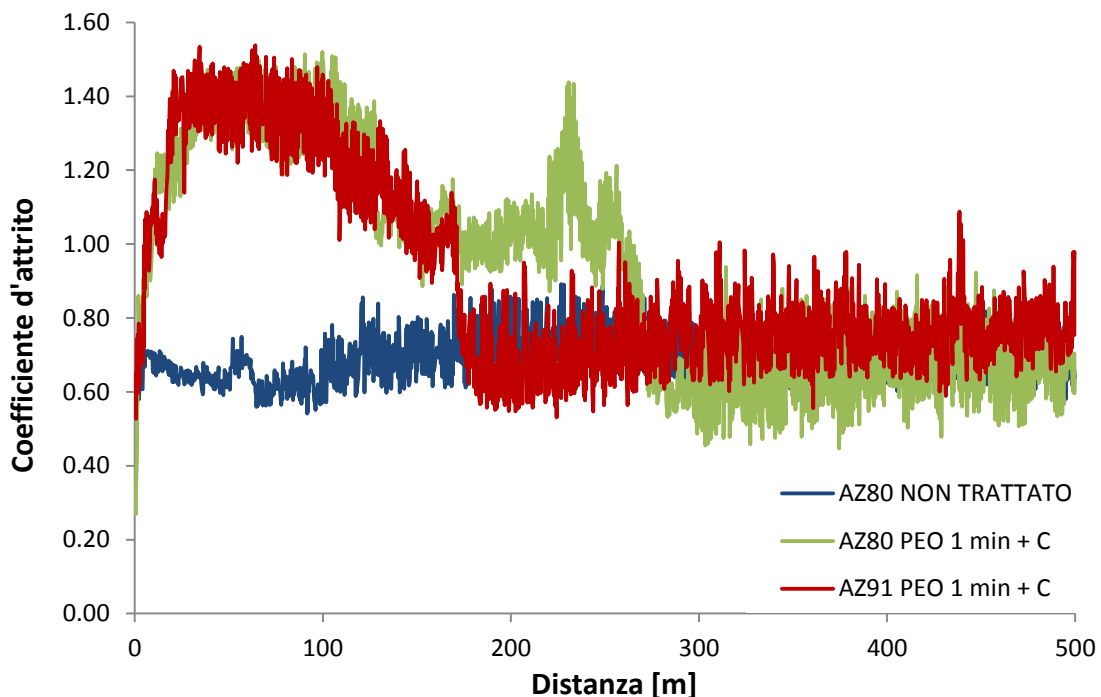


Fig. 168: Andamento del coefficiente d'attrito in funzione della distanza di strisciamento per le leghe AZ80 e AZ91 trattate con nanoparticelle e della lega AZ80 non trattata.

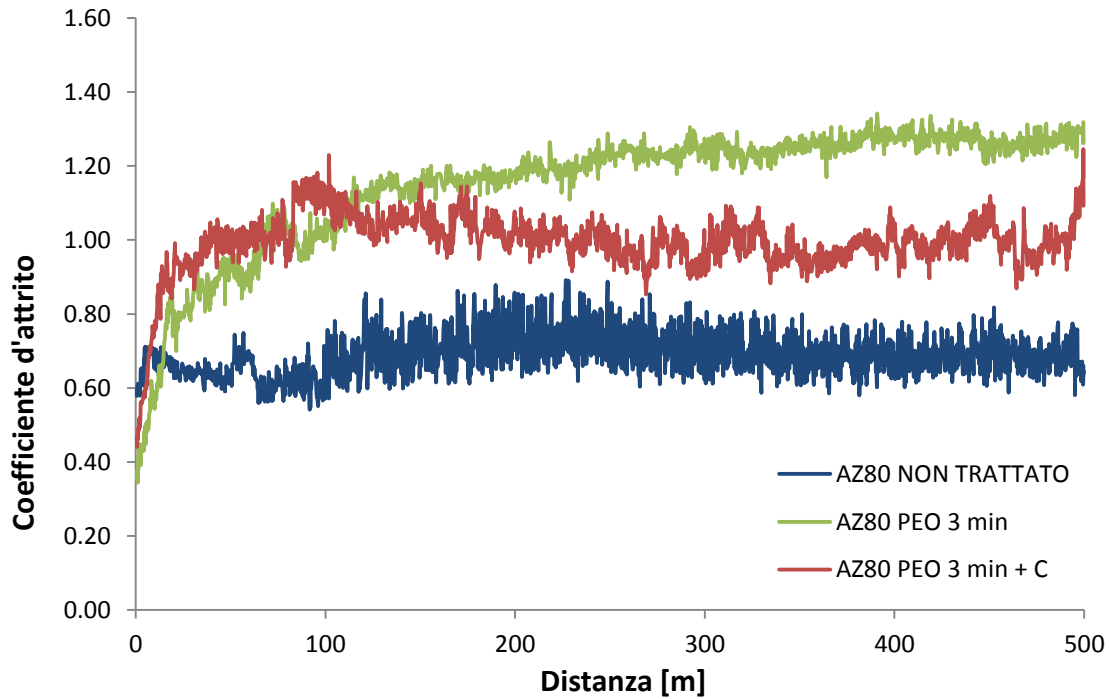


Fig. 169: Andamento del coefficiente d'attrito in funzione della distanza di strisciamento per lega AZ80 non trattata, trattata PEO 3 minuti con e senza aggiunta di nano particelle di grafite.

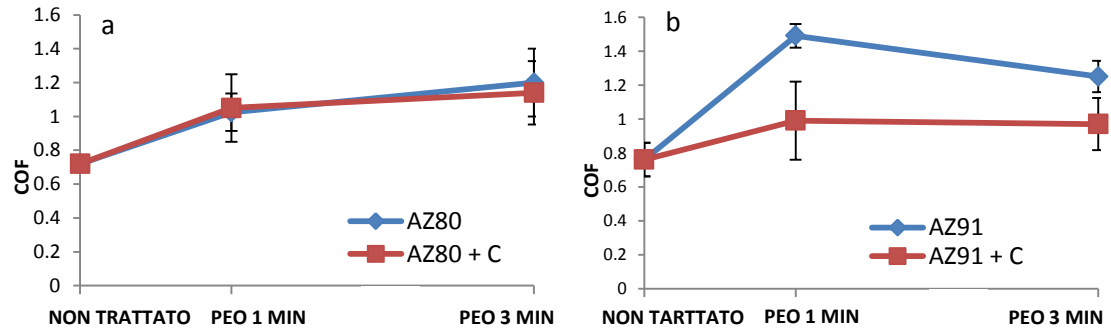


Fig. 170: Coefficiente d'attrito medi relativi alla lega AZ80 (a) e AZ91 (b) nelle diverse condizioni investigate.

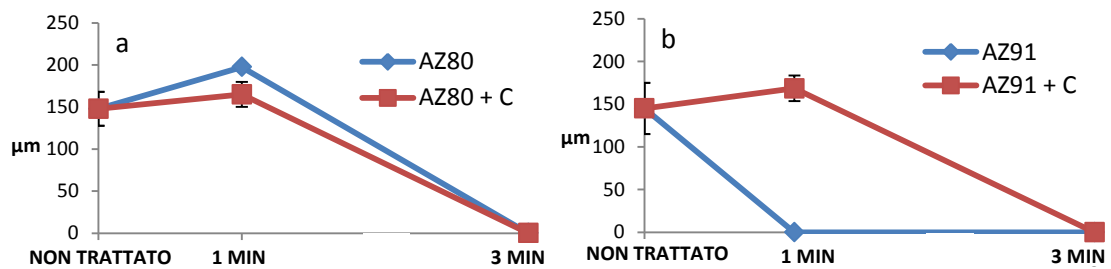


Fig 171: Profondità media delle piste d'usura della lega AZ80 (a) e AZ91 (b) nelle diverse condizione investigate.

6.3 Analisi delle piste e detriti d'usura delle leghe AZ80 e AZ91

In figura 172 sono riportate le immagini in microscopia multifocale (a) e SEM (b) della pista di usura sulla lega AZ80 tal quale. L'immagine di figura 172 b) mostra come il meccanismo d'usura dominante sia di tipo adesivo, con evidenti segni di solcatura e deformazione plastica, tipici di un regime d'usura severa.

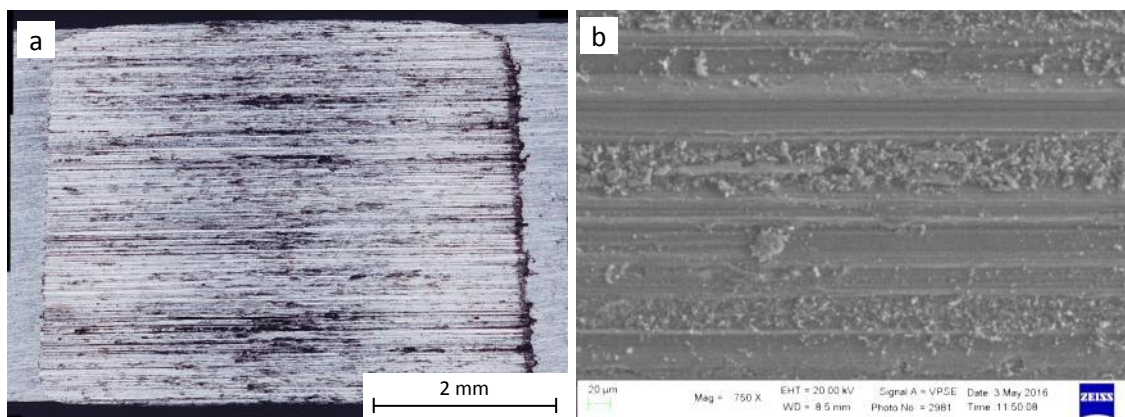


Fig. 172: Immagine in microscopia multifocale (a) e SEM (b) della pista d'usura della lega AZ80 tal quale sottoposta a prova tribologica (5N - 0.3 m/s)

In figura 173 sono riportate le immagini in microscopia multifocale della lega AZ80 trattata 1 minuto con aggiunta di nano particelle di grafite pre e post prova tribologica. In figura 173 b) è possibile apprezzare come lo strato PEO abbia ceduto e come il danneggiamento abbia interessato il metallo base. L'immagine SEM di figura 174 a), relativa alla zona di confine della pista, mette in luce come il meccanismo dominante d'usura sia riconducibile a fenomeni adesivi. Infatti, una volta avvenuto il cedimento dello strato PEO, il contatto tribologico avviene tra materiale base e materiale antagonista, similmente a quanto visto nel caso della lega non trattata. Le analisi EDS condotte sui detriti d'usura, mostrano come essi siano composti principalmente da polveri finemente macinate di ossido di magnesio (figura 174 b e c), con tracce di ferro, derivanti dal materiale antagonista. La forte presenza di carbonio rilevata è imputabile all'interazione con la superficie del porta campioni, che essendo realizzato in materiale conduttivo (grafite) interferisce con le analisi EDS. Le considerazioni sopra fatte possono essere estese alle leghe AZ80 e AZ91 aventi rivestimento PEO con aggiunta di nano particelle, che hanno mostrato un cedimento dello strato di conversione e meccanismi d'usura simili.

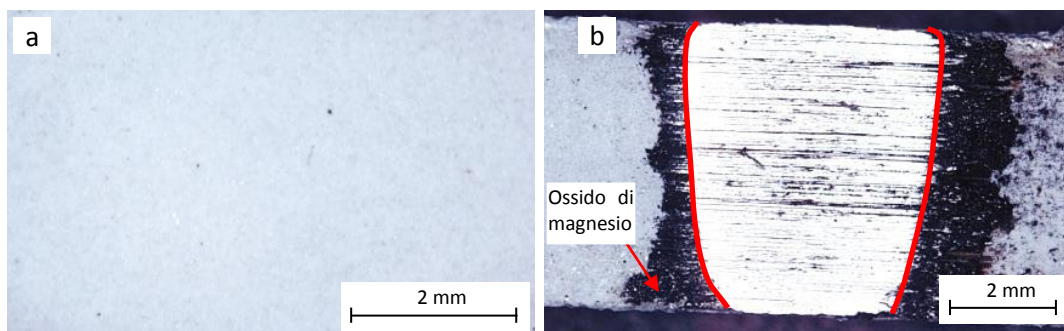


Fig. 173: Immagini in microscopia multifocale della lega AZ80 trattata PEO 1 min con nano particelle di grafite pre (a) e post prova (b), con evidenziato la pista d'usura e i dritti d'usura ai margini della pista .

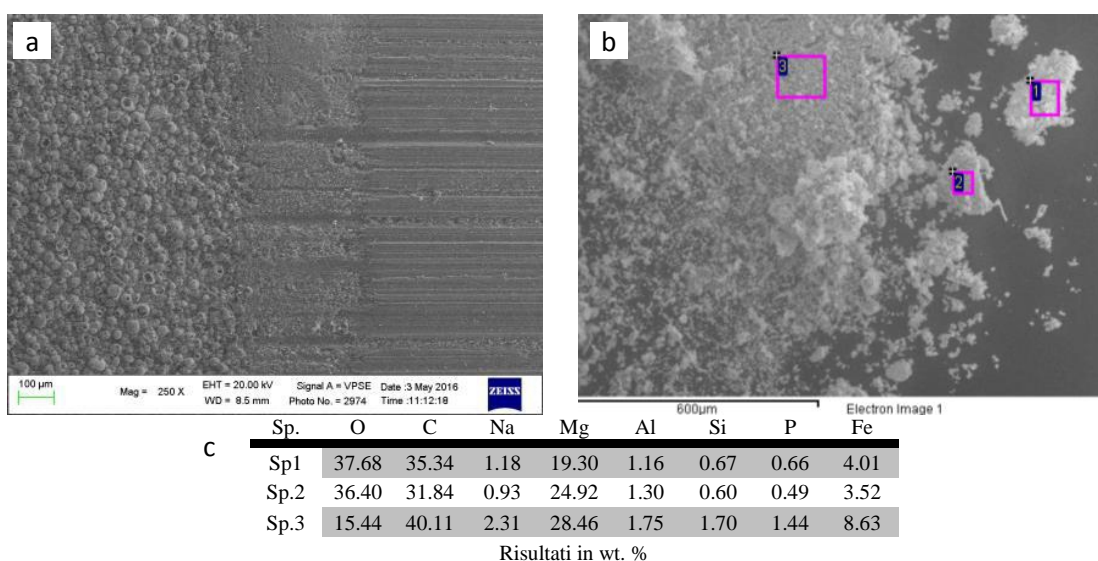


Fig. 174: Immagine SEM della zona di confine della pista (a) e detriti d'usura (b) con relativa analisi EDS (c) della lega AZ80 trattata PEO 1 minuto con grafite.

In figura 175 sono riportate le immagini in microscopia multifocale relative alla lega AZ80 trattata 3 minuti senza aggiunta di nano particelle di grafite pre (a) e post prova tribologica (b). Le immagini sono rappresentative per le condizioni in cui il rivestimento è arrivato a fine prova senza un cedimento gravoso. Appare da subito evidente una forte differenza con quanto precedentemente analizzato in figura 172 a) e 173 b), con la forte presenza di uno strato di color rosso-marrone in superficie. Tale strato, come dimostrato tramite analisi SEM-EDS dei detriti d'usura (fig. 176 b e c), è riconducibile a ossido di ferro, generato dall'azione abrasiva dei duri frammenti dello strato PEO. L'immagine 176 a) evidenzia un cambiamento nel meccanismo d'usura, rispetto a quanto fin'ora riscontrato, con la presenza di un fine strato di ossidi di ferro disposto sulla pista d'usura, caratteristico di un meccanismo d'usura ossidativo.

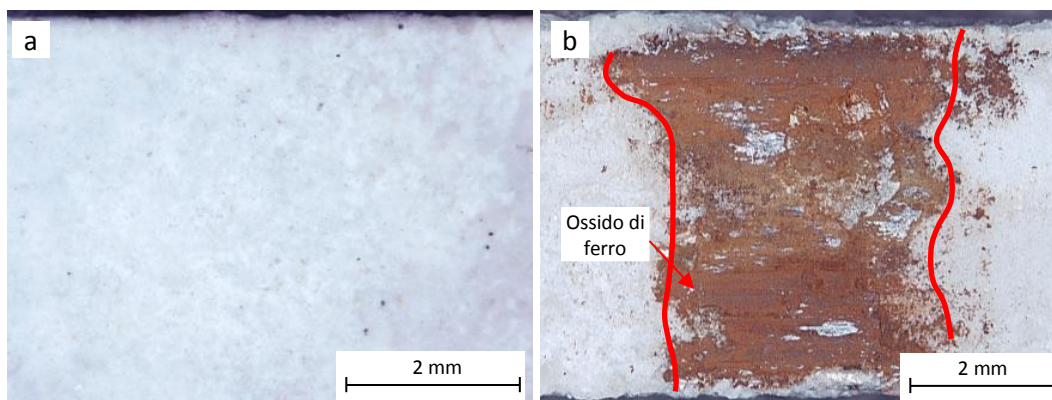


Fig. 175: Immagine in microscopia multifocale della lega AZ80 trattata 3 minuti senza aggiunta di nano particelle di grafite, pre (a) e post (b) prova tribologica.

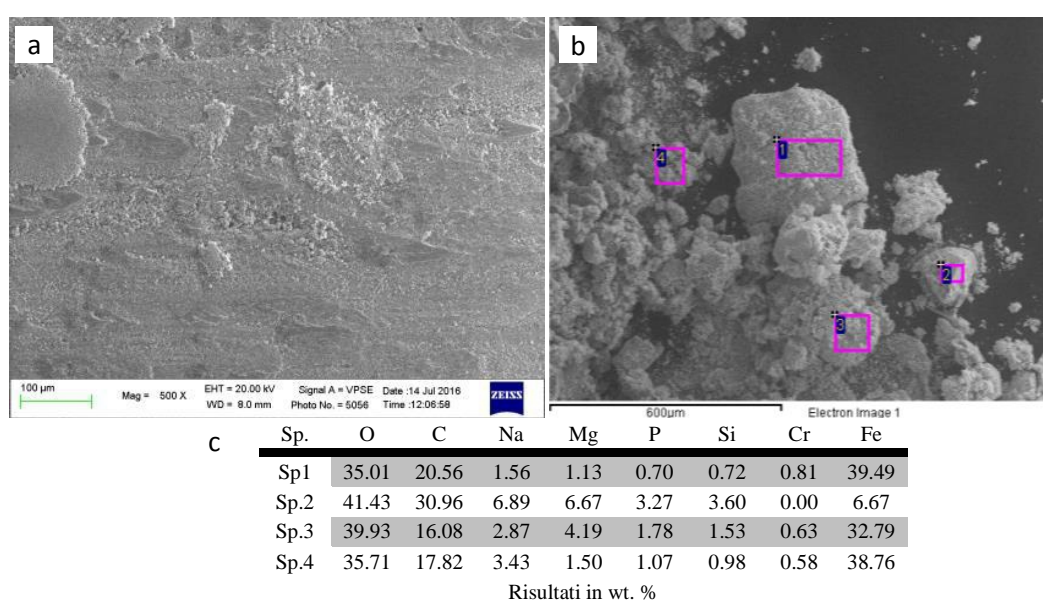


Fig. 176: Immagine SEM della pista (a) e dei detriti d'usura (b) con relativa analisi EDS (c) della lega AZ80 trattata 3 minuti senza aggiunta di grafite.

Le analisi profilometriche, in questo caso, non hanno riscontrato variazioni rilevanti, se non una generale e omogenea levigatura delle superfici. Dall'analisi dei risultati sopra presentati relativi al coefficiente d'attrito, piste e detriti d'usura appare evidente come il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma produca un notevole cambiamento nei meccanismi d'usura. La lega non trattata presenta una bassa durezza, se confrontata con il materiale antagonista, generando un usura severa di tipo adesiva, caratterizzata dalla presenza di solcature e segni di deformazione plastica severa. Al contrario le leghe sottoposte a trattamento PEO sono caratterizzate da un usura moderata di tipo tribo-ossidativa. Ciò è dovuto al fatto che lo strato PEO, un ossido ceramico di elevata durezza, abrade il materiale antagonista, formando dei detriti di ossido di ferro che si trasferiscono sulle superfici, proteggendo di fatto lo strato di conversione e la lega stessa

dall'usura. La capacità dello strato PEO di proteggere la lega dipende fortemente dalle proprietà dello strato stesso. Per questo motivo, nei campioni trattati 1 minuto con e senza aggiunta di nano particelle, lo strato PEO non mostra spessori e durezze sufficienti a garantire un'efficace protezione contro l'usura. In questo caso il PEO viene facilmente avulso e la lega trattata assume il medesimo comportamento tribologico della non trattata

6.4 Caratterizzazione dello strato PEO sulla lega Elektron21[®] (EV31A)

Campioni della lega Elektron21[®] (EV31A) sono stati sottoposti a trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma, utilizzando la stessa soluzione elettrolitica alcalina impiegata nel caso delle leghe AZ80 e AZ91, (50 g L⁻¹ di Na₅P₃O₁₀, 50 g L⁻¹ di Na₂SiO₃, 40 g L⁻¹ di NaOH, con e senza aggiunta di 3g L⁻¹ di nano-particelle di grafite) sotto l'effetto di un'intensità di corrente di 0,5 A/cm². Alla luce dei risultati ottenuti nel caso di studio delle leghe AZ80 e AZ91, è stato scelto di effettuare il primo trattamento per una durata di 1 minuto, con e senza aggiunta di nano particelle di grafite. Sulla base dei dati preliminari dei test tribologici condotti, sono state poi investigate altre due condizioni di trattamento, entrambe con aggiunta di nano particelle di grafite per un durata di trattamento pari a 30 e 90 secondi. In tabella 25 sono riassunte le diverse condizioni investigate, al variare dei parametri di trattamento.

Materiale	Tipo di trattamento	Durata di trattamento
EV31A	senza grafite	60 sec.
	con nano particelle di grafite	60 sec.
	con nano particelle di grafite	30 sec.
	con nano particelle di grafite	90 sec.

Tab. 25: Condizioni di trattamento sottoposte a prova tribologica.

In figura 177 sono riportate due immagini SEM rappresentative delle condizioni studiate, relative alla lega trattata un minuto senza aggiunta di nano particelle di grafite. Analogamente a quanto visto nel caso delle leghe AZ80 e AZ91, lo strato PEO ricopre interamente la superficie trattata, con la classica morfologia a crateri generata dalle microscariche ad arco. Inoltre sono chiaramente visibili numerose cricche radiali che originano dal centro dei crateri. Gli spessori ottenuti, a parità di trattamento, risultano influenzati dalla presenza della grafite, che modifica la conduttività del bagno elettrolitico, incrementando la velocità di accrescimento. I valori rilevati sono di 50 ± 6 e $32 \pm 4 \mu\text{m}$, rispettivamente per la lega trattata 1 minuto con aggiunta di nano particelle e

e senza aggiunta di nano particelle. Analogamente a quanto già osservato per le leghe AZ80 e AZ91, a parità di parametri di processo, il trattamento con aggiunta di grafite produce uno strato con una durezza maggiore (452 ± 8 HV_{0.1}), rispetto al trattamento classico (378 ± 10 HV_{0.1}). In tabella 26 sono riportati i dati relativi agli spessori e alle microdurezze dello strato PEO, nelle diverse condizioni di trattamento investigate.

Materiale	Tipo di trattamento	Spessore [μm]	Microdurezza [HV_{0.1}]
EV31A	60 sec. senza grafite	32 ± 4	378 ± 10
	60 sec. con grafite	50 ± 6	452 ± 8
	30 sec. con grafite	27 ± 5	431 ± 8
	90 sec. con grafite	50 ± 11	483 ± 9

Tab. 26: Variazione degli spessori e delle durezza in funzione dei parametri di processo.

Le immagini SEM in sezione di figura 178 mostrano un confronto dello strato PEO in sezione, relativo alla lega Elektron21® trattata un minuto con e senza aggiunta di nano particelle di grafite, da cui emerge come lo strato PEO sia adeso alla matrice di magnesio, con la presenza di numerose porosità e cavità

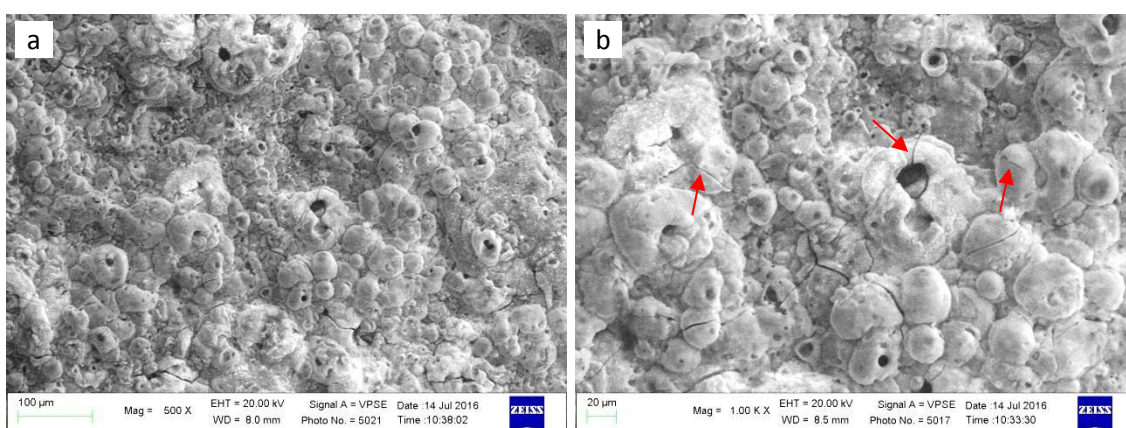


Fig. 177: Immagine SEM della superficie trattata PEO 1 minuto senza aggiunta di nano particelle a basso ingrandimento (a) e ad alto ingrandimento (b), con evidenziate le cricche radiali.

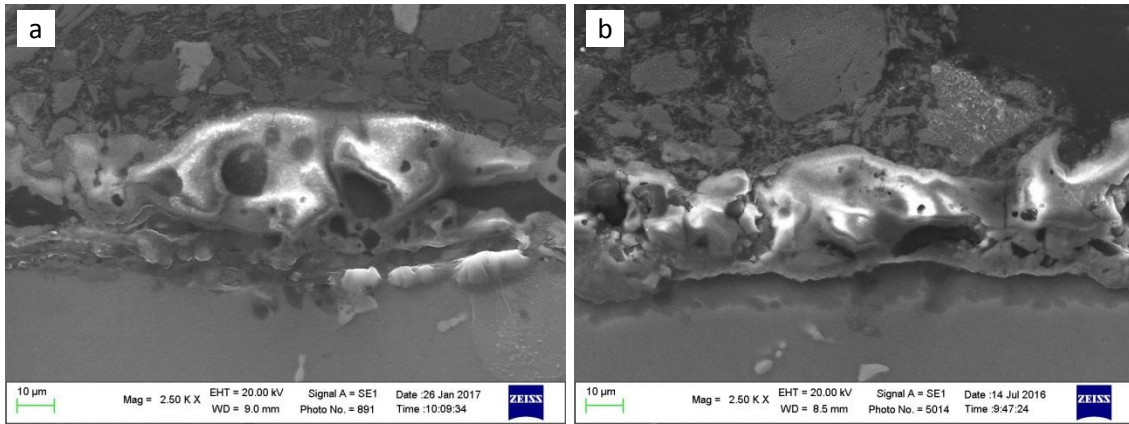


Fig. 178: Immagini SEM della lega Elektron21® trattata 1 minuto con (a) e senza (b) aggiunta di nano particelle di grafite.

L'analisi XRD riportata in figura 179 è esemplificativa delle condizioni investigate ed è relativa alla lega trattata un minuto con aggiunta di nano particelle di grafite. Come si può notare le uniche fasi evidenziate sono MgO, Mg₂SiO₄ and Mg₃(PO₄)₂ e Mg a causa dell'interferenza con la matrice del materiale base. Nessun picco può essere attribuito alla presenza di grafite, analogamente a quanto rilevato nel caso delle leghe AZ80 e AZ91.

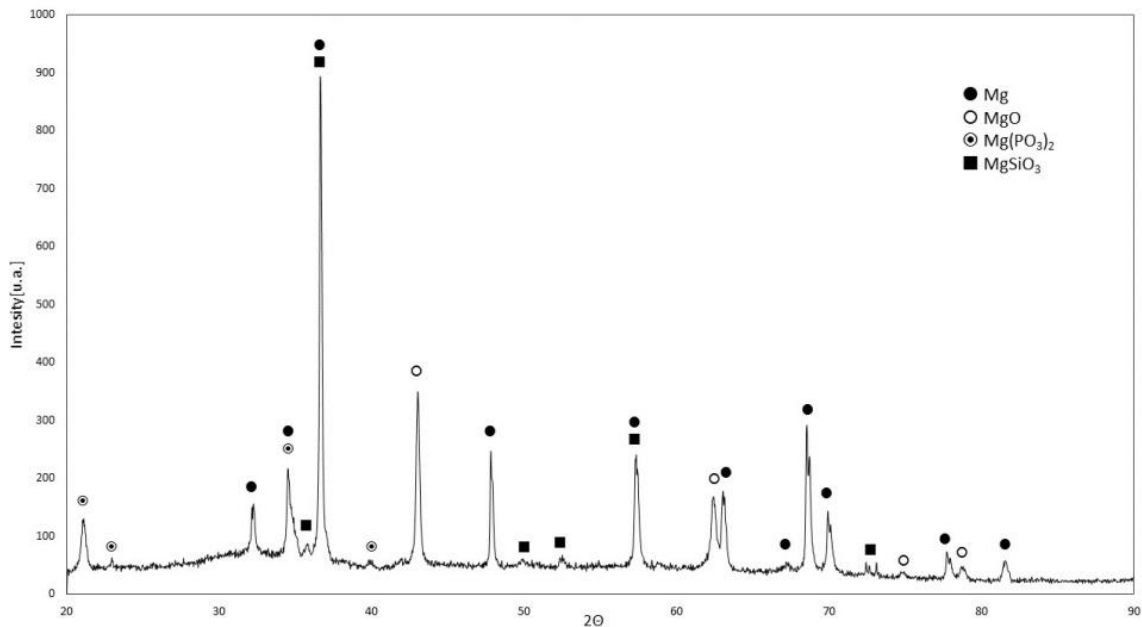


Fig. 179: Analisi XRD dello strato PEO trattato 1 minuto con aggiunta di nano particelle di grafite

6.5 Proprietà tribologiche della lega Elektron21® (EV31A) trattata PEO

I campioni sottoposti a trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma sono stati sottoposti a prove tribologiche, utilizzando come materiale antagonista l'acciaio 100Cr6 (60 HRC), secondo le modalità discusse nel paragrafo 4.9. In tabella 27 sono riportate le diverse condizioni di trattamento investigate.

Lega	Trattamento	Velocità [m/s]	Carico applicato [N]	Distanza [m]
Elektron21®	Tal quale	0.3	5	500
	PEO 60 sec.	0.3	5	500
	PEO 60 sec. + grafite	0.3	5	500
	PEO 30 sec. + grafite	0.3	5	500
	PEO 90 sec. + grafite	0.3	5	500

Tab. 27: Condizioni sottoposte a prove tribologiche in funzione dei parametri di trattamento e di prova.

In figura 180 è riportato il confronto dell'andamento del coefficiente d'attrito in funzione della distanza di strisciamento, tra la lega trattata un minuto con e senza aggiunta di nano particelle di grafite e la lega tal quale. Analizzando la curva della lega non trattata appaiono evidenti le oscillazioni del COF molto ampie attorno al valor medio. Ciò è imputabile al fenomeno dello *stick-slip*, dove l'elevato lavoro di adesione e la bassa velocità di strisciamento, aumentano la durata dei contatti tra le asperità, favorendo la formazione di giunzioni tenaci che inducono un attrito elevato (il coefficiente di attrito dinamico si avvicina a quello statico). Sotto l'azione della forza tangenziale applicata, le giunzioni si staccano e la velocità di strisciamento aumenta improvvisamente. A questo punto il sistema decelera, al fine di mantenere la velocità di strisciamento costante, dando origine così alla formazione di nuove micro giunzioni, ripetendo così il fenomeno dal principio [187]. Per quanto concerne le leghe trattate PEO è possibile notare come, una volta raggiunto il valore di regime (dopo circa 100 m), la lega trattata con grafite, presenti un valore del coefficiente d'attrito inferiore di circa il 20 %. Ciò è sicuramente dovuto all'effetto delle nano particelle di grafite, che agiscono come lubrificante allo stato solido. Entrambe le condizioni investigate mostrano tuttavia un netto incremento del coefficiente d'attrito rispetto alla lega tal quale, in accordo con quanto riportato in letteratura [14,153,186].

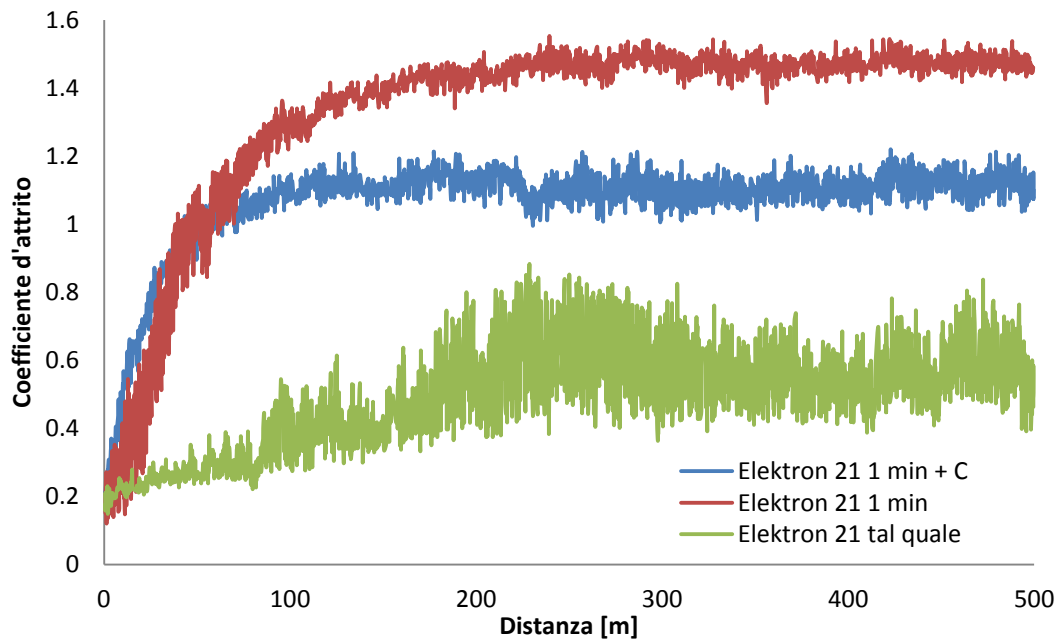


Fig. 180: Andamento del coefficiente d'attrito in funzione della distanza di strisciamento relativo alle condizioni di trattamento PEO 1 minuto con e senza aggiunta di particelle di grafite della lega tal quale.

In figura 181 a) e b) sono riportati i valori medi del coefficiente d'attrito e delle profondità massime delle piste d'usura rispettivamente della lega non trattata, trattata un minuto con e senza grafite. Come già discusso sopra, il trattamento PEO genera un notevole incremento del coefficiente d'attrito, a causa dell'incremento della componente abrasiva dell'attrito. Analizzando le profondità massime delle piste d'usura appare chiaro come il trattamento PEO produca un netto miglioramento, con una riduzione di circa il 70 % per la lega trattata un minuto senza grafite e nel caso della lega trattata con nano particelle non sono state riscontrate profondità rilevanti.

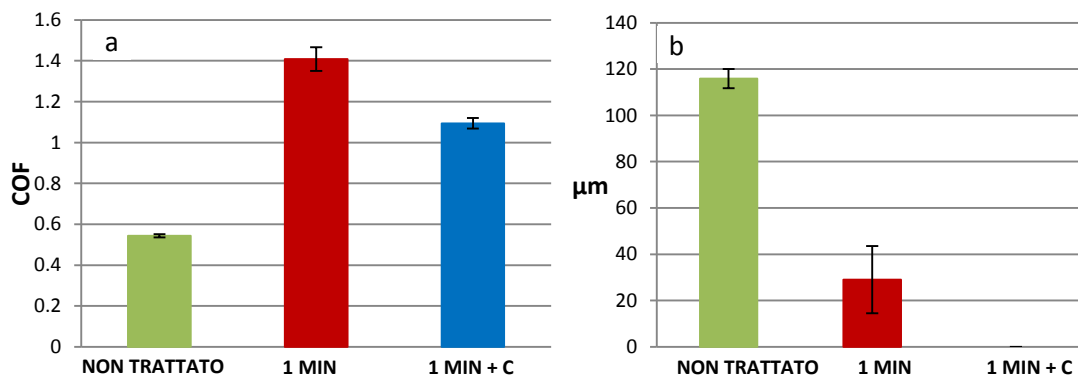


Fig. 181: Istogrammi di confronto dei coefficienti di attrito medi (a) e delle profondità massime delle piste di usura (b) per il campione non trattato, trattato senza grafite e trattato con grafite.

Alla luce dei risultati sopra ottenuti, sono state investigate due ulteriori condizioni di trattamento, entrambe con aggiunta di nano particelle per una durata di 30 e 90 secondi, secondo quanto riportato in tabella 27. In figura 182 a) sono riportati i valori medi del coefficiente d'attrito per la lega non trattata, trattata 30, 60 e 90 secondi con grafite. La lega tal quale ha mostrato nuovamente i valori più bassi del coefficiente d'attrito ($0.5 \div 0.6$). Per quanto concerne le leghe sottoposte ad ossidazione elettrolitica al plasma la lega trattata 30 secondi ha mostrato i valori minori di COF (0.85), mentre le leghe trattate 60 e 90 secondi hanno mostrato valori superiori ($1.1 \div 1.2$). Ciò è dovuto al fatto che nel caso del trattamento di 30 secondi, lo strato PEO ha ceduto prima della fine della prova, influenzando di fatto il valor medio del COF a regime, come è possibile apprezzare in figura 183. Inoltre, l'analisi delle profondità media delle piste d'usura (fig. 183 b), conferma il cedimento del PEO per la lega trattata 30 secondi con grafite. Quanto appena affermato sarà più chiaro una volta analizzate le piste d'usura. La lega non trattata ha mostrato la massima profondità di usura ($120 \pm 4.5 \mu\text{m}$), mentre entrambe le leghe trattate 60 e 90 secondi hanno superato la prova senza cedimenti dello strato PEO.

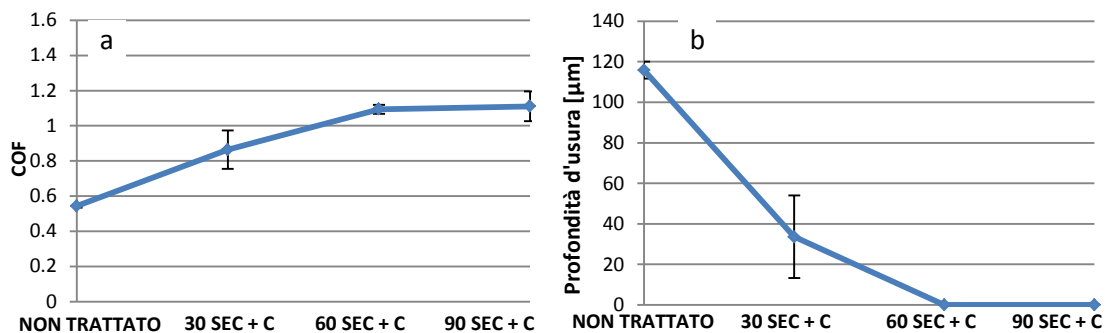


Fig. 182: Andamento del coefficiente d'attrito (a) e della profondità massima delle piste d'usura (b) al variare dei tempi di trattamento con aggiunta di nano particelle di grafite.

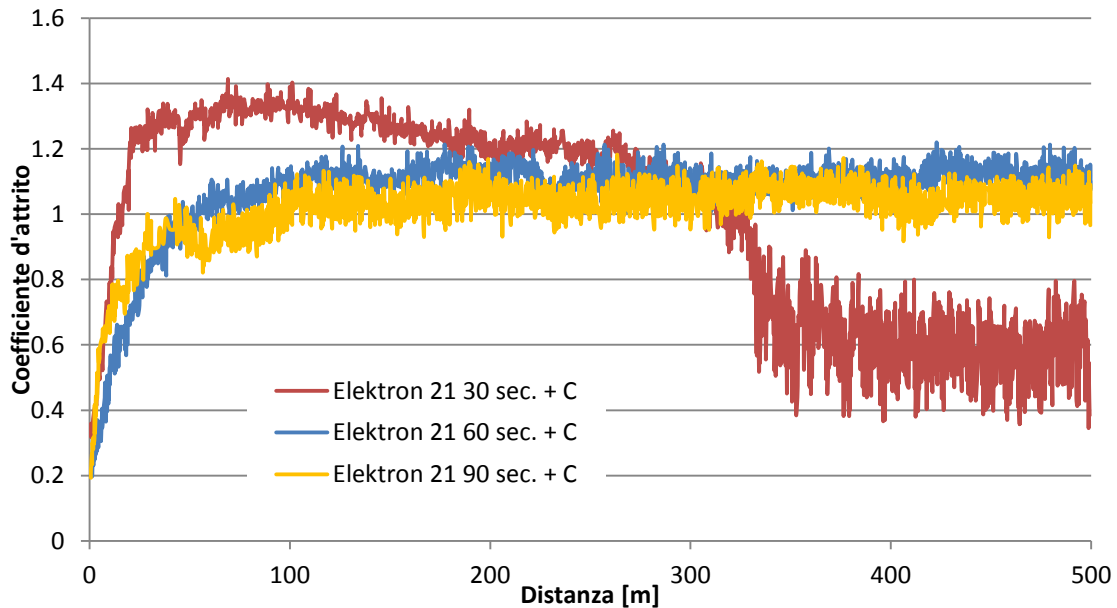


Fig. 183: Andamento del coefficiente d'attrito della lega Elektron21® trattata 30, 60 e 90 secondi con aggiunta di nano particelle di grafite.

6.6 Analisi delle piste e dei detriti d'usura della lega Elektron21®

In figura 184 sono riportate le immagini in microscopia multifocale (a) e SEM (b) della pista d'usura della lega Elektron21® non trattata. L'immagine SEM (fig. 184 b) mette in evidenza la classica morfologia di un meccanismo di usura adesivo, con solcature e chiari segni di deformazione plastica.

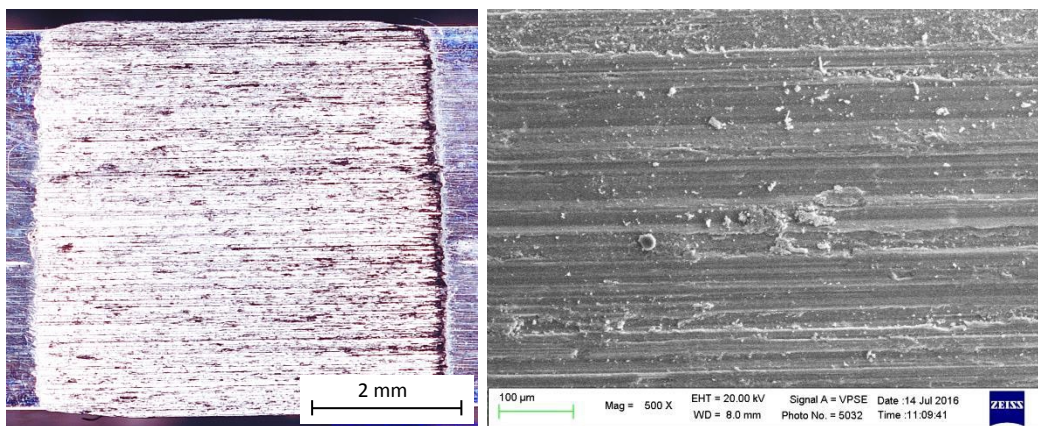


Fig. 184: Immagine in microscopia multifocale (a) e SEM (b) della pista d'usura della lega non trattata

In figura 185 sono riportate le immagini in microscopia multifocale delle piste d'usura relative alle condizioni trattate 30, 60 e 90 secondi con aggiunta di nano particelle di grafite. Come già evidenziato dall'analisi dell'andamento del coefficiente d'attrito, la lega trattata 30 secondi mostra un evidente cedimento dello strato PEO, con affioramento del metallo base. Inoltre è possibile notare la presenza di uno strato di

ossido ferroso, prevalentemente situato ai margini della pista, prodotto dall'azione abrasiva dei frammenti del PEO sul materiale antagonista 100Cr6. Entrambe le leghe trattate 60 e 90 secondi mostrano invece come lo strato PEO abbia resistito fino al termine del test tribologico, con una più marcata presenza di ossido ferroso, uniformemente distribuito su tutta la pista d'usura, caratteristico di un regime di usura moderata tribossidativa.

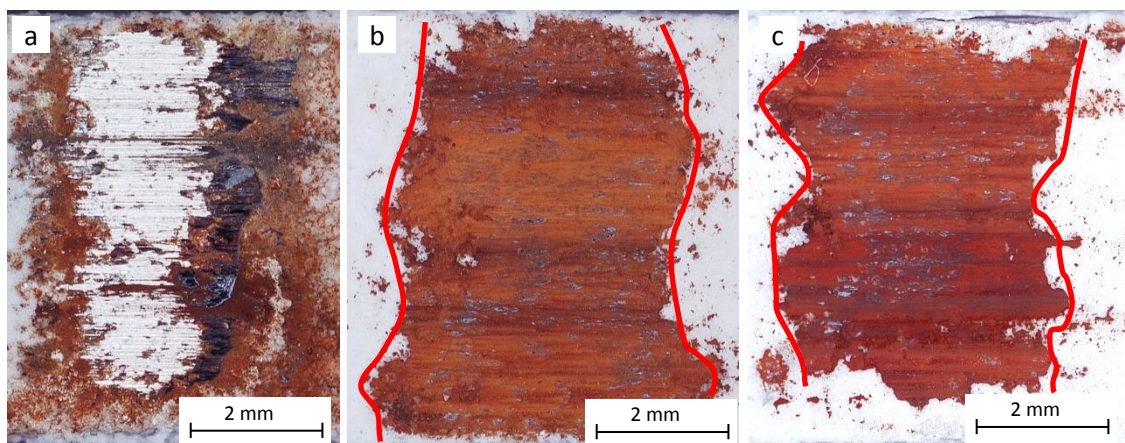


Fig. 185: Immagini in microscopia multifocale della lega trattata 30 (a), 60 (b) e 90 (c) secondi post prova tribologica.

L'immagine di figura 186 a) mostra un'immagine SEM del margine della pista relativa alla lega trattata 30 secondi con grafite, da cui emerge la chiara transizione tra il materiale base e il rivestimento PEO al margine della pista. L'analisi dei detriti con relative analisi EDS evidenziano la contemporanea presenza sia di ossido di ferro, che di magnesio. Inoltre è possibile riscontrare tracce di Na, P e Si, derivanti dall'usura dello strato PEO. L'elevato valore di carbonio rilevato è da imputare all'interferenza con la matrice del porta campioni realizzato in grafite. In figura 187 (a) è invece possibile osservare la tipica morfologia delle piste d'usura nel caso delle lega trattata 60 e 90 secondi con grafite. Si osserva come si assista ad una levigatura dello strato PEO, con la formazione di una fine dispersione di detriti d'usura che si dispongono omogeneamente su tutta la superficie di contatto.

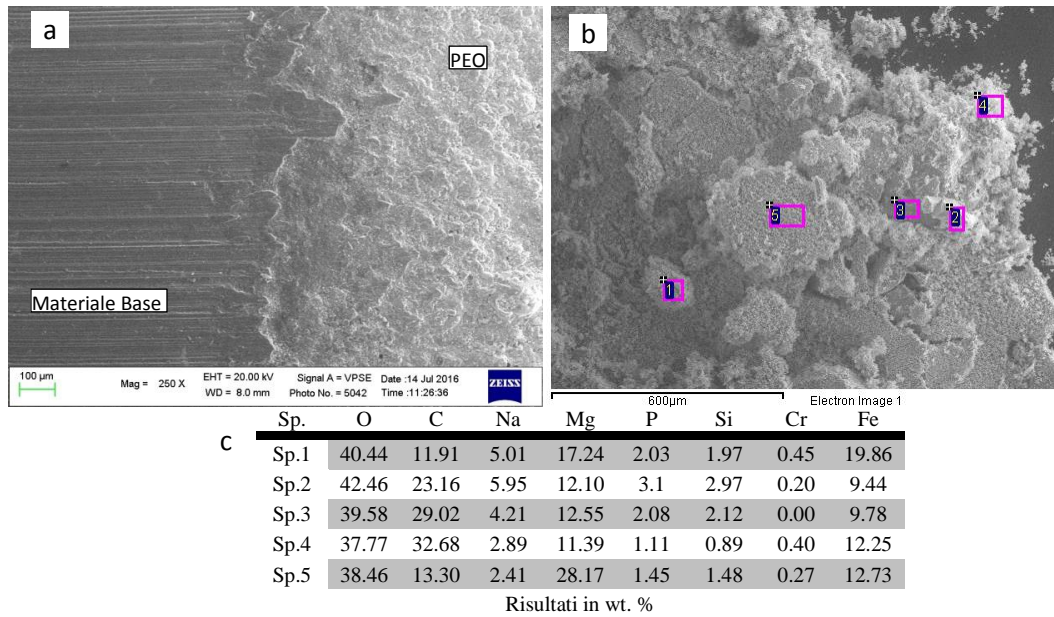


Fig. 186: Immagine SEM della pista (a) e dei detriti d'usura (b) con relativa analisi EDS (c) della lega Elektron21® trattata 30 secondi con aggiunta di grafite.

Le analisi EDS mostrano (fig 187 b) la forte presenza di ossido di ferro, derivante dal meccanismo abrasivo ai danni del materiale antagonista 100Cr6.

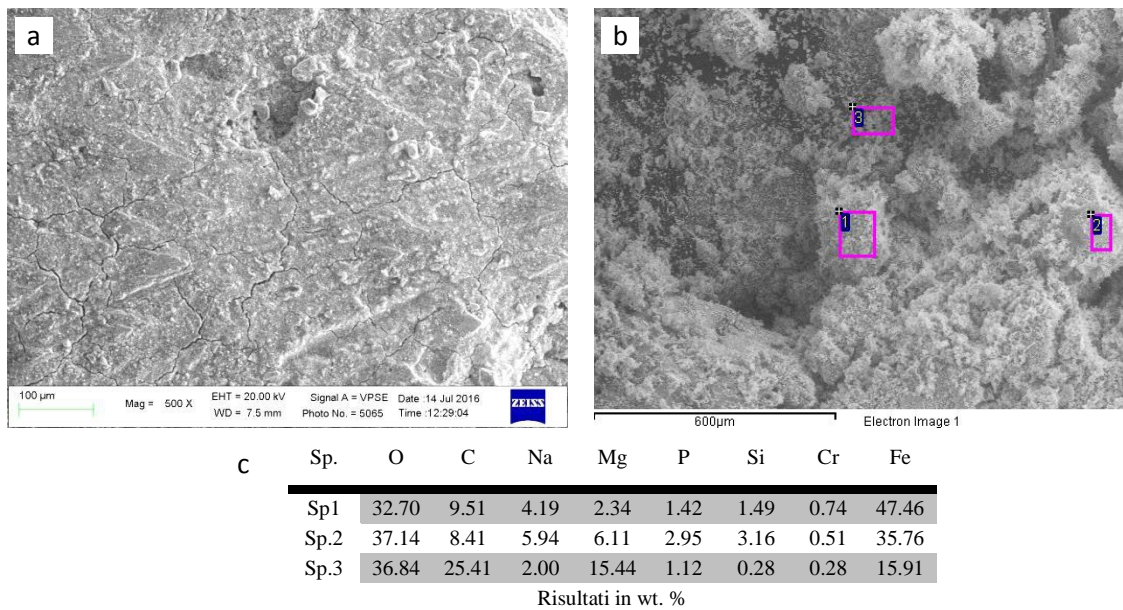


Fig. 187: Immagine SEM della pista (a) e dei detriti d'usura (b) con relativa analisi EDS (c) rappresentativa della lega Elektron21® trattata 60 e 90 secondi con aggiunta di grafite.

6.7 Conclusioni

Nel corso di questo studio è stata valutata l'influenza del trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma sulle proprietà tribologiche di 3 diverse leghe AZ80, AZ91 ed Elektron21®. Inoltre è stata valutata anche l'influenza dell'aggiunta di nano particelle di grafite al bagno elettrolitico sul coefficiente d'attrito.

In primo luogo è stato caratterizzato lo strato PEO sia dal punto di vista microstrutturale che meccanico, nel caso delle leghe AZ80 e AZ91 trattate 1 e 3 minuti con e senza aggiunta di particelle di grafite e nel caso della lega Elektron21[®] trattata 60 secondi con e senza e aggiunta di grafite e 30 e 90 secondi con aggiunta di nano particelle di grafite. I risultati mostrano come lo spessore e la durezza dello strato di conversione aumenti all'aumentare dei tempi di trattamento. È stato osservato come l'aggiunta di nanoparticelle di grafite al bagno elettrolitico influenzi in maniera marcata la velocità e le modalità di crescita dello strato PEO, modificando la conduttività del bagno elettrolitico stesso. A parità di condizioni di trattamento, l'aggiunta di nano particelle di grafite, produce uno strato PEO più spesso e denso e di conseguenza con una durezza superiore. I dati tribologici mostrano chiaramente un aumento al coefficiente d'attrito delle leghe trattate PEO rispetto alle condizioni non trattate, a causa del forte aumento della componente abrasiva a scapito di quella adesiva. Inoltre, a parità di altri parametri di processo, l'aggiunta di nano particelle di grafite, produce un calo del coefficiente d'attrito di circa il 20 %. Le analisi delle piste d'usura mettono in evidenza un netto aumento della resistenza all'usura di tutti campioni trattati PEO rispetto alla lega tal quale. Le analisi in microscopia multifocale e SEM hanno inoltre rilevato la presenza di ossido di ferro, generato dall'azione abrasiva dei frammenti di PEO nei confronti del materiale antagonista 100Cr6.

CAPITOLO 7

TRATTAMENTO DI MODIFICA SUPERFICIALE LASER SULLA ELEKTRON21[®] (EV31A)

La tecnologia laser è ampiamente impiegata in ambito industriale in tutte quelle applicazioni in cui è necessario un elevato apporto termico localizzato. Negli ultimi anni l'impiego di tale tecnologia, come strumento di modificazione superficiale, sta suscitando un notevole interesse in ambito scientifico [158]. Ciò è dovuto allo sviluppo di nuove sorgenti laser, in grado di soddisfare le potenze richieste a costi sempre più accessibili. In collaborazione con il Gruppo Laser, Centre for Advanced Laser Manufacturing del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIN) della Scuola di Ingegneria di Bologna, è stato condotto uno studio preliminare sugli effetti del trattamento di fusione superficiale laser (*Laser Surface Melting LSM*) della lega Elektron21[®]. Particolare attenzione è stata posta ai cambiamenti microstrutturali e di proprietà meccaniche della lega a seguito di fusione superficiale, per concludere lo studio con test potenziometrici di resistenza a corrosione.

7.1 *Trattamento di fusione superficiale laser della lega Elektron21[®]*

Il trattamento di fusione superficiale laser è stato condotto su campioni della lega Elektron21[®] in condizione *as cast*, tagliati dalle piastre fornite dalla azienda produttrice Magnesium Elektron[®]. Al fine di fondere un sottile strato superficiale, è stata impiegata una sorgente laser a diodi con una potenza di 3,3 kW, con una lunghezza d'onda di 930 nm e una distanza focale di 150 mm, raggiungendo uno spot sul campione di dimensioni 6x6 mm². La strumentazione è dotata di un robot antropomorfo e di un posizionatore rotativo per lavorazioni 3D (fig. 188). Nessun gas ausiliario è stato impiegato durante il trattamento. Test preliminari hanno mostrato una potenza non sufficiente per generare la fusione del metallo, a causa dell'elevata riflessività del magnesio. I campioni sono stati quindi rivestiti con un sottile strato di grafite spray in modo da incrementare l'assorbimento d'energia. Tale procedura, come mostrato da C. Taltavull et al. in [159,161], aumenta l'assorbività della superficie, senza che la grafite entri in soluzione nella lega.

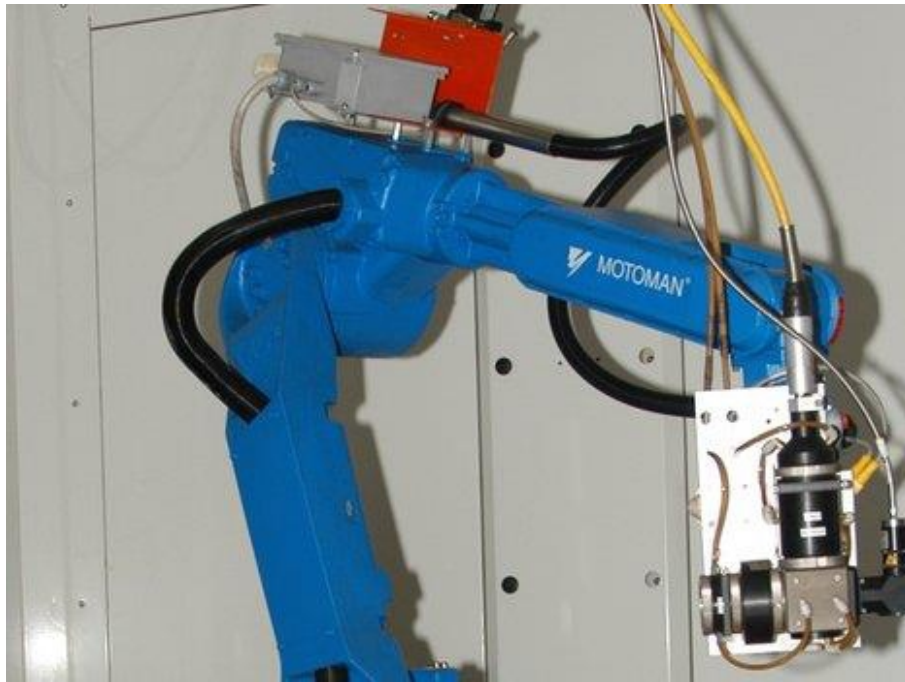


Fig. 188: Immagine della strumentazione laser impiegata [188].

In tabella 28 sono riportati i diversi trattamenti eseguiti al variare dei parametri di processo. Come è possibile notare è stato scelto di mantenere costante la potenza e lo spot, variando la velocità di avanzamento del laser.

CAMPIONE	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
POTENZA [W]	3225	3225	3225	3225	3225	3225	3225	3225
SPOT [mm]	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6
VELOCITÀ [mm/s]	2	5	8	12	15	18	21	24

Tab. 28: Trattamenti laser eseguiti al variare dei parametri di processo

7.2 Analisi microstrutturale della lega Elektron21 sottoposta a fusione superficiale

In figura 189 è riportata una composizione d'immagine della zona sottoposta a fusione superficiale laser relativa alla condizione con velocità di avanzamento pari a 2mm/s (campione C1) attaccata con reagente Nital 2. È possibile identificare 4 diverse aree: zona fusa; zona di transizione; zona termicamente alterata; materiale base. La zona fusa presenta una profondità massima di circa 2 mm ed è caratterizzata da una fine microstruttura a grano molto fine ed equiassico, con una dimensione media del grano di $5 \pm 0.4 \mu\text{m}$, a fronte di una dimensione media iniziale di $48 \pm 2 \mu\text{m}$ (fig. 190 a).

L'affinamento del grano ottenuto a seguito di trattamento di fusione superficiale appare ancora più evidente dal confronto con la lega as cast, riportato in figura 191. La zona di transizione è la porzione di materiale adiacente alla zona fusa ed è caratterizzata dalla parziale fusione del composto eutettico (fig. 190 b). La zona termicamente alterata presenta la stessa dimensione media dei grani della lega non trattata, ma mostra la completa solubilizzazione dei composti intermetallici, a base Neodimio e Gadolinio, presenti all'interno dei grani (fig. 190 c). Il materiale base identifica l'area in cui il trattamento di fusione superficiale non ha indotto alcuna modifica microstrutturale.

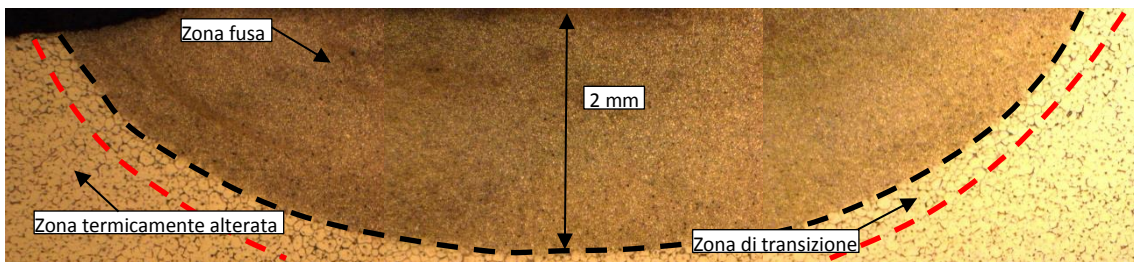


Fig. 189: Fotocomposizione della zona sottoposta a fusione laser dopo attacco Nital 2.

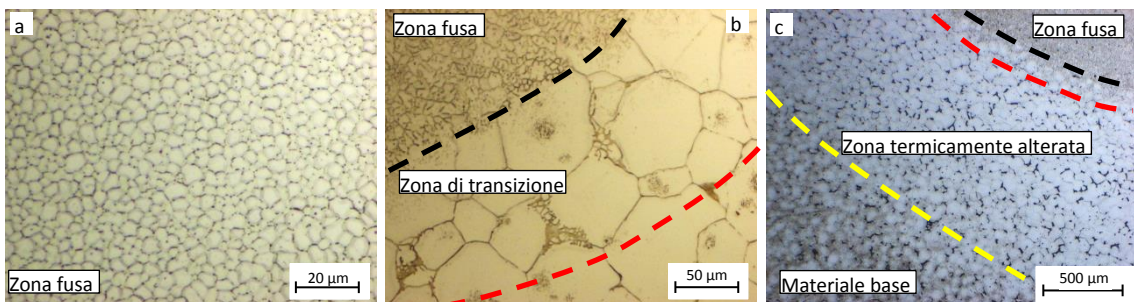


Fig. 190: Immagine in microscopia ottica dopo attacco Nital 2 della zona fusa (a), della zona di transizione (b), e della zona termicamente alterata (c) [189].

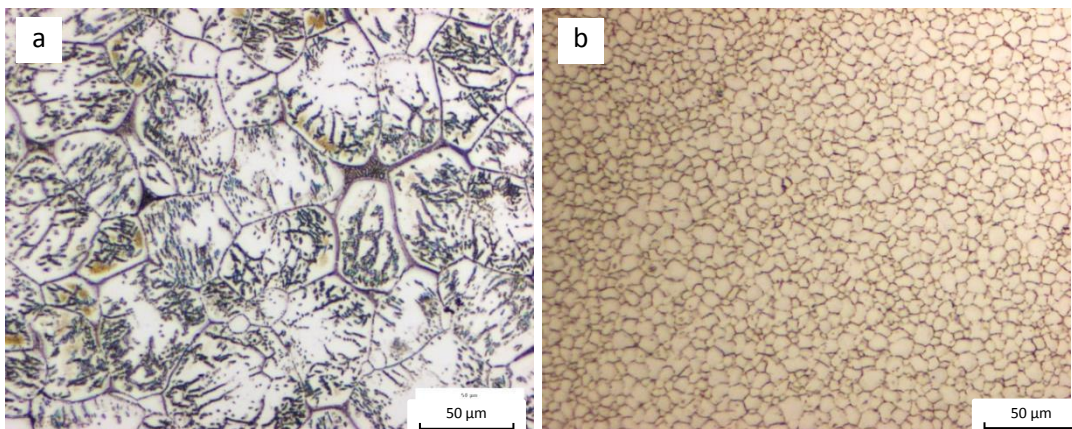


Fig. 191: Immagine in microscopia ottica della lega in condizioni as cast (a) e post trattamento di fusione superficiale laser (b) dopo attacco Nital 2.

In figura 192 a) è possibile osservare un'immagine SEM della zona fusa, rappresentativa delle diverse condizioni analizzate.. É possibile apprezzare la fine microstruttura a grano equiassico, con l'eutettico disposto in maniera omogenea a bordo grano e come non siano presenti seconde fasi o composti intermetallici al centro del grano, tipici della lega *as cast*. L'immagine SEM, riportata in figura 192 b), evidenzia come nella zona di transizione si assista alla parziale fusione del composto eutettico, indice del fatto che le temperature raggiunte in tale zona sono state sufficientemente alte da indurre la fusione dell'eutettico, ma non della matrice.

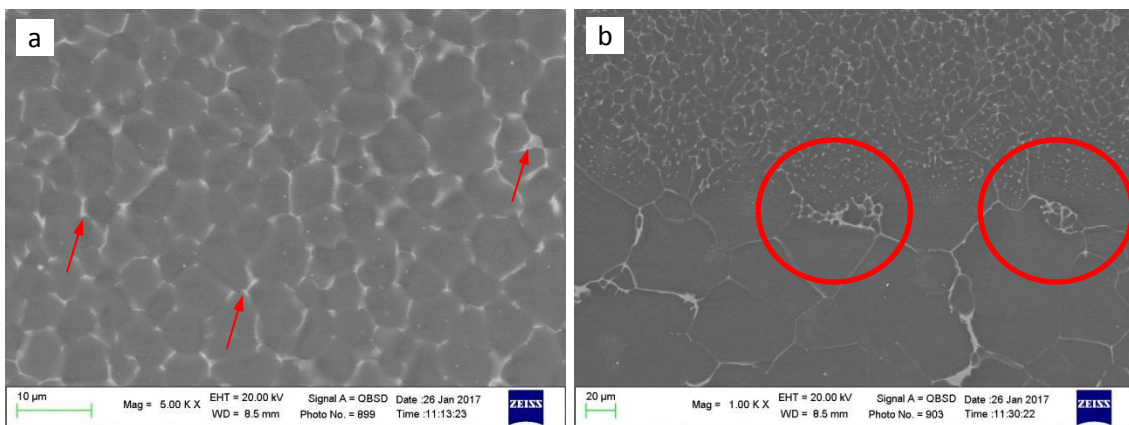


Fig. 192: Immagine SEM della zona fusa (a) con in evidenza il composto eutettico a bordo grano (freccie rosse) e della zona di transizione (b) con in evidenza la fusione parziale del composto eutettico (cerchi rossi).

Le diverse velocità di avanzamento della sorgente laser hanno prodotto microstrutture analoghe a quelle sopra descritte, ma con spessori della zona fusa differenti. Per completezza, in tabella 29, sono riportati gli spessori della zona fusa al variare della velocità di avanzamento.

CAMPIONE	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
POTENZA [W]	3225	3225	3225	3225	3225	3225	3225	3225
SPOT [mm]	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6	6x6
VELOCITÀ [mm/s]	2	5	8	12	15	18	21	24
SPESSORE MAX ZONA FUSA [mm]	≈ 2	≈ 1.9	≈1.7	≈1.7	≈ 1.7	≈ 1.6	≈ 1.5	≈ 1.5

Tab. 29: Variazione dello spessore della zona fusa in funzione dei parametri di processo.

I campioni sottoposti a trattamento di fusione superficiale laser sono stati quindi trattati termicamente, secondo i parametri suggeriti dall'azienda produttrice: solubilizzazione 8 h a 520 °C; tempra in acqua a 70 °C; invecchiamento 16 h a 200 °C. In figura 193 è possibile apprezzare la notevole variazione microstrutturale indotta dal trattamento termico, della zona trattata laser. Si assiste ad un notevole ingrossamento del grano della zona fusa, con una dimensione media di $80\pm 20\ \mu\text{m}$ (fig. 194), a fronte dei $5\pm 0.4\ \mu\text{m}$ della lega non trattata termicamente.

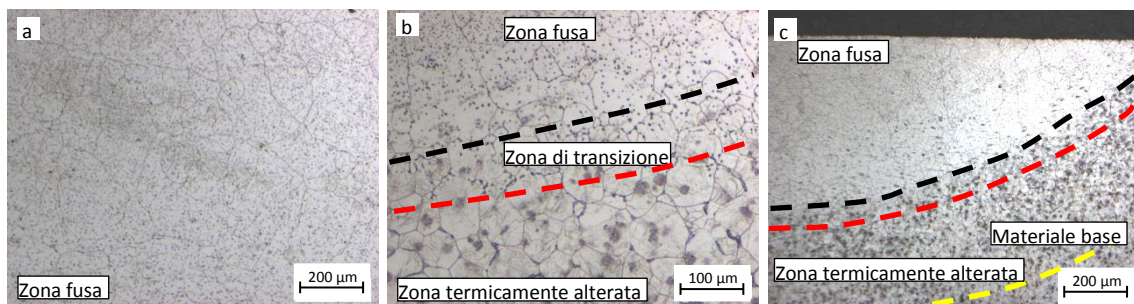


Fig. 193: Immagine ottica dopo attacco Nital 2 della zona fusa (a), della zona di transizione (b), e della zona termicamente alterata (c), post trattamento termico di tempra di soluzione [189].

In figura 195 a) e b) sono riportate le immagini ottiche della lega Elektron21® in condizioni as cast (a) e trattata T6 (b) pre trattamento laser, mentre in figura 195 c) e d) è possibile apprezzare immagini ottiche, allo stesso ingrandimento, della lega sottoposta a fusione superficiale (c) e successivo trattamento termico (d).

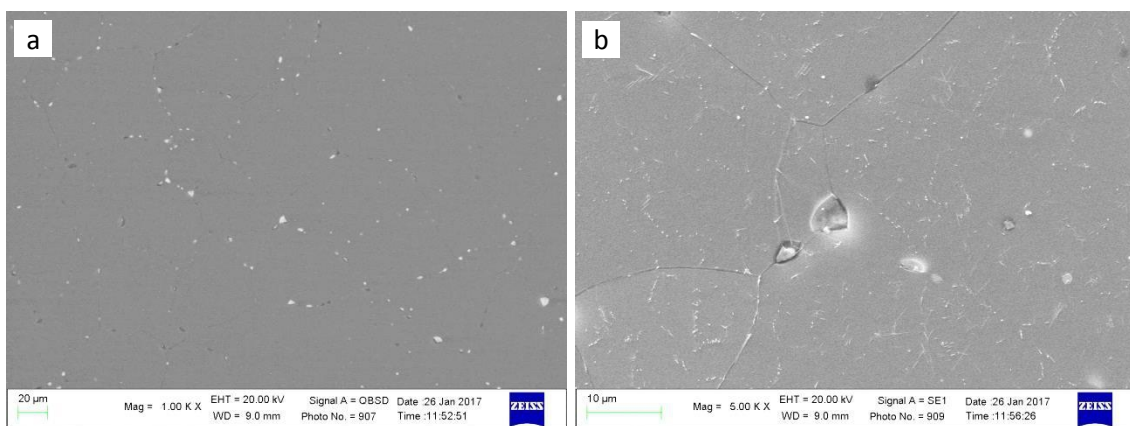


Fig. 194: Immagine SEM a basso (a) e ad alto (b) ingrandimento della lega Elektron21® sottoposta a fusione superficiale laser e trattata termicamente T6.

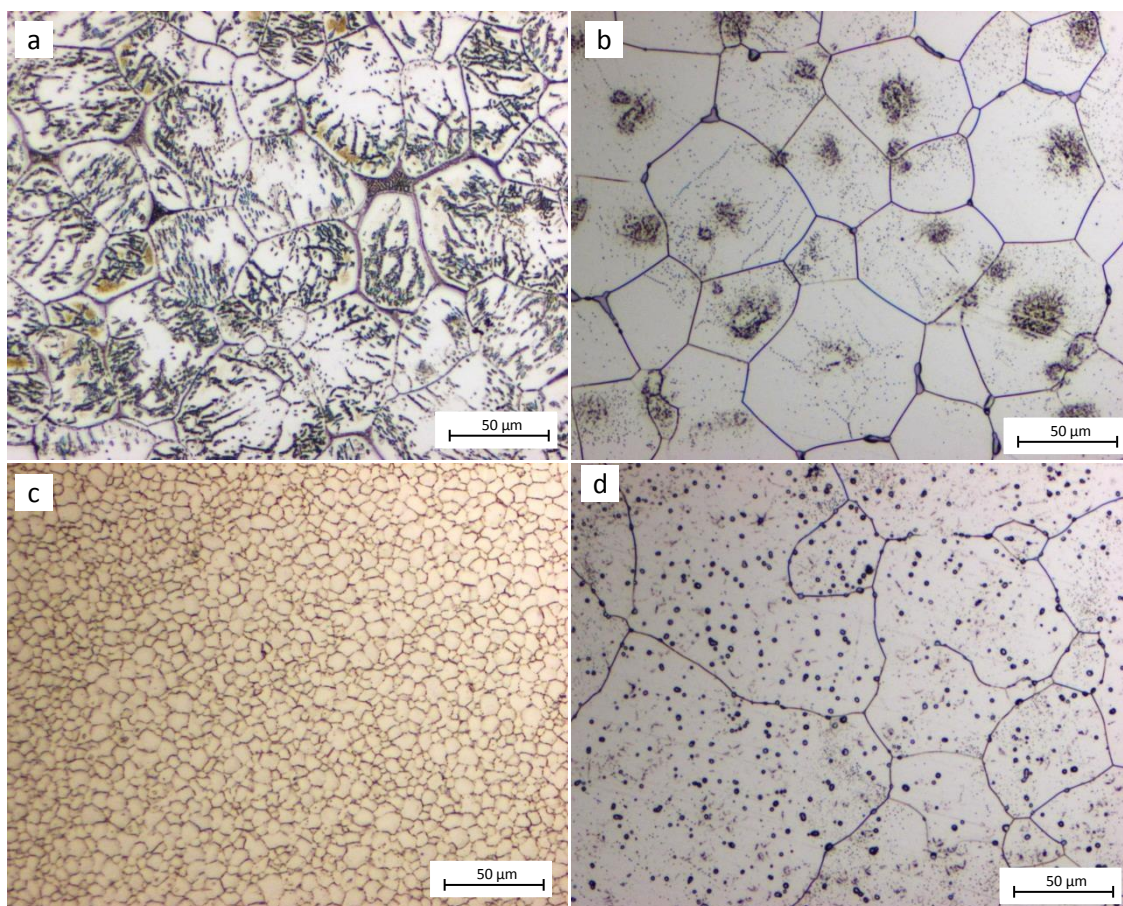
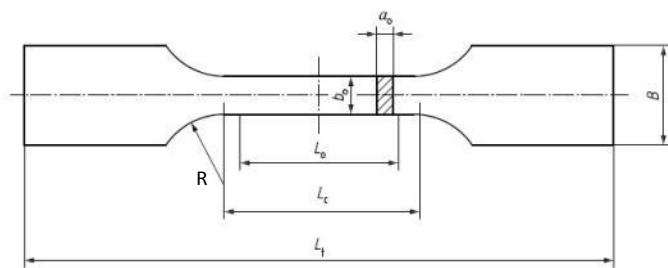


Fig. 195: Immagini ottiche della lega Elektron21[®] pre trattamento laser in condizioni as cast (a), trattata T6 (b), post trattamento laser (c) e trattata T6 trattamento laser (d).

7.3 Caratterizzazione meccanica e analisi delle superfici di frattura

Alla luce dei risultati sopra ottenuti, sono state studiate le proprietà meccaniche della lega Eletron 21[®], sottoposta a trattamento di fusione superficiale laser. Sono stati quindi realizzati campioni per prove di trazione, la cui geometria è riportata in figura 196. Al fine di garantire un zona di fusione omogenea ed evitare zone di sovrapposizione, è stata utilizzata una lente focale tale da produrre una dimensione dello spot rettangolare pari $34 \times 2 \text{ mm}^2$. I parametri di processo sono stati ottimizzati in modo da mantenere l'intensità di energia uguale alla condizione di riferimento del campione C1.



Da Normative ISO 6892-2

a_0 (Area della sezione) = 25 mm²
 b_0 = 12.5 mm
 L_0 (Tratto utile) = 50 mm
 L_c (Tratto calibrato) = 60 mm
 L_t (Lunghezza totale) = 90 mm
 R = 30 mm
 B = 25 mm

Fig. 196: Geometria dei campioni per prove di trazione secondo normativa ISO 6892-2 [168].

Successivamente al trattamento di fusione superficiale laser, i campioni sono stati trattati termicamente secondo quanto suggerito dalla azienda produttrice e le proprietà meccaniche ottenute sono state confrontate con il materiale di riferimento T6 standard. Le durezze HB10 eseguite post trattamento termico hanno mostrato valori del tutto comparabili con quelli relativi alla lega T6 standard, con un valor medio di 80 ± 0.4 HB10. Gli istogrammi di confronto delle proprietà tensili, mostrano invece un peggioramento sia in termini di resistenza a snervamento, che di resistenza a rottura e allungamento percentuale nei confronti della lega T6 standard. Il calo delle proprietà meccaniche riscontrato è spiegabile con la differente microstruttura evidenziata nei paragrafi precedenti. Infatti, il trattamento T6 a seguito di *laser surface melting*, induce un notevole ingrossamento del grano cristallino, che passa da una dimensione media di 48 ± 2 nella lega as-cat-T6 a 80 ± 20 μm nella lega sottoposta a LSM e trattata T6.

L'analisi SEM delle superfici di frattura di figura 198 mette in luce una differente morfologia di frattura nelle due condizioni. In particolare, nella lega trattata laser, si osservano ampie zone di clivaggio, caratterizzate da superfici lisce, con particelle d'eutettico disposte in maniera omogenea all'interno delle zone di clivaggio assieme a numerosi dimples (fig. 198 a e b). Anche nella lega trattata T6 standard si osserva una morfologia prevalentemente fragile, ma le zone di clivaggio hanno una minore estensione, interessando i singoli grani. Nel caso della lega T6 standard era chiaramente visibile come il composto eutettico a bordo grano tendesse a fessurarsi rimanendo ben adesivo alla matrice, fenomeno non riscontrato nella lega trattata laser. Ciò è imputabile alla diversa distribuzione delle seconde fasi, che sono disposte all'interno della matrice a seguito della fusione e la successiva rapida solidificazione.

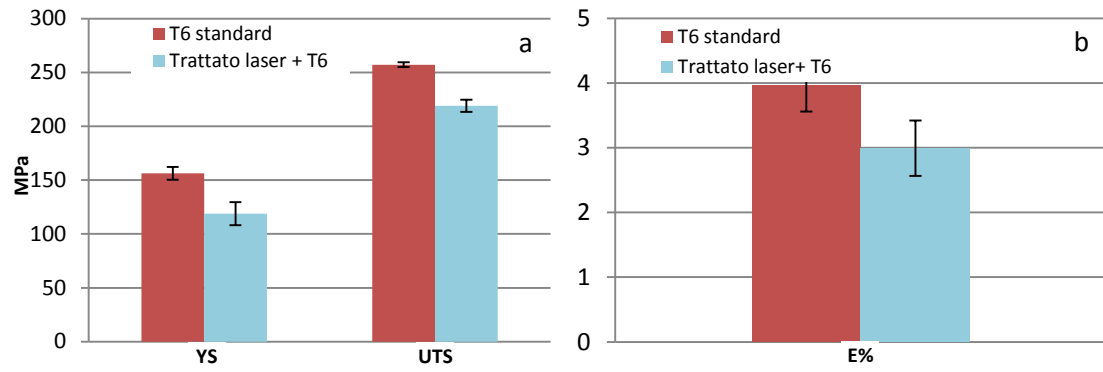


Fig. 197: Istogrammi di confronto delle proprietà tensili della lega Elektron21® T6 standard e trattata T6 a seguito di trattamento di fusione superficiale laser.

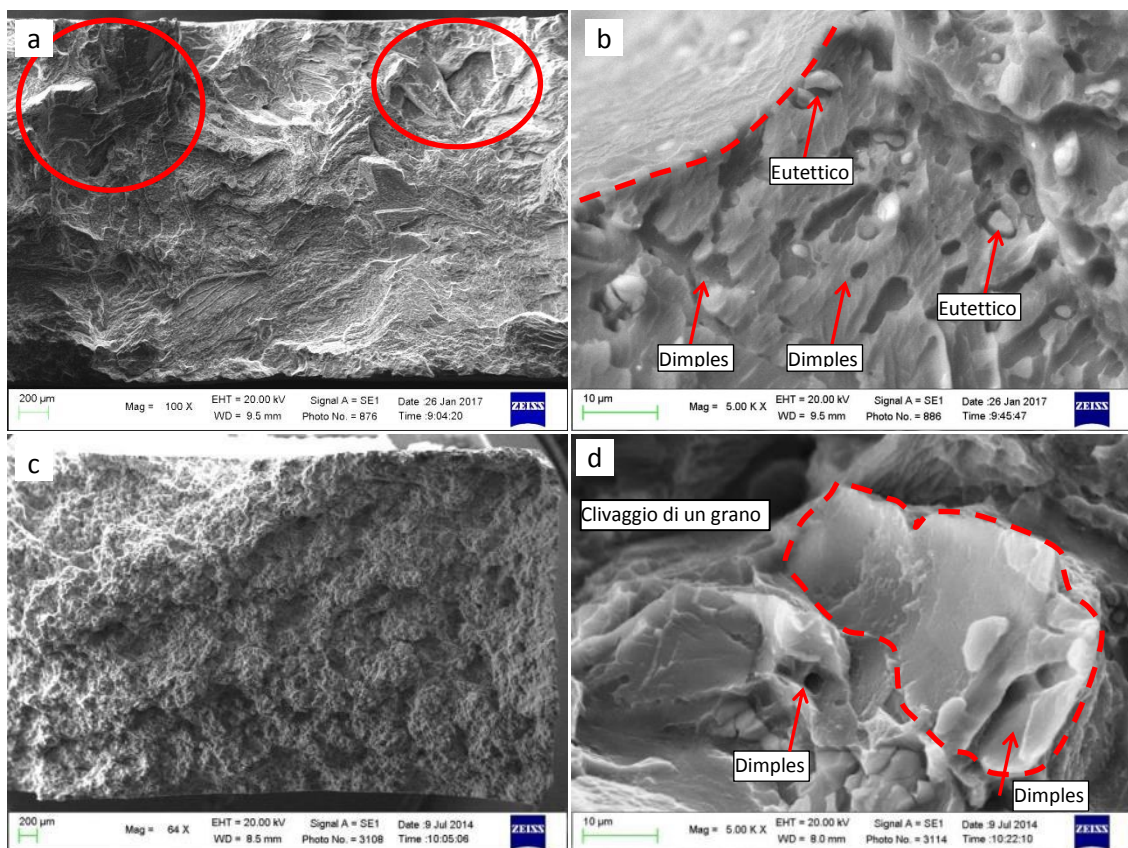


Fig. 198: Immagini SEM delle superfici di frattura dei campioni trattati laser e successivamente trattati termicamente T6 (a e b) e della lega di riferimento T6 standard

7.4 Prove di corrosione

I campioni trattati laser e trattati termicamente post trattamento laser sono stati sottoposti a test preliminari di corrosione al fine di studiare l'effetto dei cambiamenti microstrutturali sulla resistenza a corrosione della lega Elektron21®. Le superfici sono state preparate tramite carte abrasive, al fine di ottenere una finitura superficiale con una rugosità, Ra, pari a 0.3 µm. Anche la lega trattata T6 standard è stata sottoposta a test di

corrosione come riferimento. Studi recenti hanno messo in luce un marcato incremento della resistenza a corrosione a seguito di fusione superficiale [27,160]. I parametri di processo sono stati impostati per ottenere un'intensità d'energia pari a quelle del campione C1 (tab. 29), utilizzando una focale con uno spot di 34x2 mm². Le prove potenziodinamiche sono state svolte utilizzando un potenziostato Solatron SI 11280 B e software dedicato Corrview[®] ed una cella elettrolitica contenente una soluzione di 3,5% di NaCl in peso in H₂O distillata areata. Una volta posizionato il campione si sono attesi 10 minuti affinché il potenziale di corrosione libera (E_{corr}) si stabilizzasse, per poi imporre un incremento di potenziale di 1.5 V con step di 0.1667 mV/s, ricavando la curva di polarizzazione anodica. Contrariamente a quanto evidenziato in letteratura, i test preliminari non mostrano un miglioramento della resistenza a corrosione della lega trattata laser rispetto alla lega standard. Analizzando i grafici potenziodinamici del ramo anodico di figura 199, relativi alla lega T6 standard, trattata laser e trattata T6 post fusione superficiale laser, è possibile notare una sostanziale sovrapposizione delle curve, indice che nessun sostanziale incremento di resistenza alla corrosione è stato apportato dal trattamento di fusione superficiale laser.

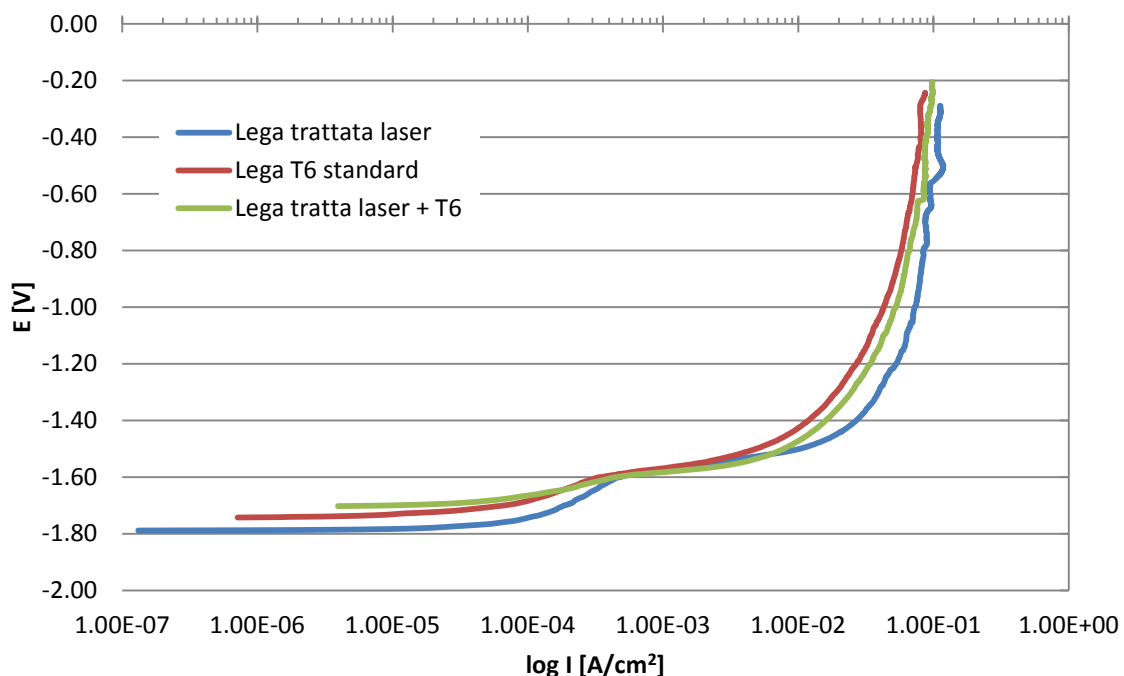


Fig. 199: Grafici potenziodinamici del ramo anodico relativi alla lega T6 standard (linea rossa), alla lega trattata laser (linea viola) e alla lega trattata laser e successivamente trattata T6 (linea verde).

I dati qui presentati sono relativi a test preliminari e sono sicuramente necessarie ulteriori analisi sui meccanismi di corrosione e sui prodotti di corrosione.

7.5 Conclusioni

Nel corso di questo studio è stata valutata l'influenza di un processo innovativo di modifica superficiale laser sulla lega di magnesio Elektron21[®], analizzando i cambiamenti microstrutturali, le proprietà meccaniche e la resistenza a corrosione indotte dal trattamento di fusione superficiale laser.

Le analisi microstrutturali in sezione hanno permesso di identificare 4 distinte zone nell'area trattata: la zona fusa, caratterizzata da microstruttura a grano molto fine ed equiassico, con le seconde fasi omogeneamente distribuite; la zona di transizione dove si assiste alla fusione del solo composto eutettico; la zona termicamente alterata, caratterizzata dalla solubilizzazione delle seconde fasi presenti all'interno del grano; il metallo base, dove il trattamento non ha indotto alcun effetto. In tutte le condizioni studiate lo spessore della zona fusa è stato superiore a 1.5 mm, con un valore massimo di 2 mm.

Successivamente è stato valutato l'effetto del trattamento termico T6 successivo al trattamento laser. Le analisi hanno evidenziato un notevole ingrossamento del grano, principalmente dovuto alle tensioni residue a seguito della fusione laser, rapida solidificazione e ricristallizzazione durante il trattamento termico.

La caratterizzazione meccanica della lega (dopo laser e T6) ha messo in luce un calo di tutte le proprietà tensili, con una diminuzione di oltre il 20 % per la resistenza a snervamento, oltre il 15 % per la resistenza a rottura e circa il 25 % per l'allungamento percentuale rispetto alla lega T6 standard.

L'analisi delle superfici di frattura ha evidenziato una morfologia di rottura fragile con ampie zone di clivaggio.

I test preliminari di corrosione, contrariamente a quanto riportato in letteratura, non hanno messo in luce un miglioramento delle curve di polarizzazione anodica, mostrando nella lega trattata laser un comportamento del tutto simile a quello della lega T6 standard.

CONCLUSIONI

La crescente necessità di ridurre i consumi e le emissioni inquinanti imposta dalle sempre più stringenti regolamentazioni del settore automotive, ha portato negli ultimi anni ad un rinnovato interesse verso lo sviluppo di leghe leggere alto resistenziali.

Alla luce di ciò, le attività di ricerca condotte nel corso dei tre anni di Dottorato sono state focalizzate sullo studio di una lega di magnesio da fonderia alto-resistenziale di recente sviluppo, la Elektron21[®] (EV31A). Su tale lega sono state svolte attività di caratterizzazione microstrutturale e meccanica, anche allo scopo di studiarne il trattamento termico, e sono stati applicati trattamenti superficiali innovativi, quali il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (*PEO*) e il trattamento di fusione superficiale laser (*LSM*), nell'ottica di applicazioni nel settore dei trasporti ed aerospaziale.

La lega oggetto di studio, la Elektron21[®], è una lega di magnesio da fonderia alto-resistenziale tipicamente utilizzata per la produzione di getti tramite fusione in sabbia, ed è caratterizzata da un elevato tenore di terre rare (Nd, Gd), superiore al 4%. Al fine di ottimizzarne le proprietà meccaniche, è stato analizzata la microstruttura della lega tramite microscopia ottica (OM), elettronica in scansione (SEM) e trasmissione (TEM); particolare attenzione è stata rivolta allo studio dell'evoluzione microstrutturale a seguito di trattamento termico T6. È stata innanzitutto studiata la microstruttura nella condizione *as cast*: combinando i risultati delle analisi condotte tramite software di simulazione termodinamica a quelli ottenuti in microscopia, è stato possibile identificare la composizione della fase eutettica ($Mg_{12}(Nd,Gd)$) e dei composti intermetallici a base Nd e Gd; sono stati inoltre rilevati cluster di Zr al centro del grano. A seguito di trattamento T6 è stata osservata una marcata evoluzione microstrutturale, con la formazione di precipitati Zr_2Zn che tendono ad addensarsi al centro del grano. Sono stati identificati mediante TEM i precipitati nanometrici di rinforzo indotti da trattamento termico: la fase β^{II} , di morfologia planare; e la fase β^I , di morfologia globulare.

È stato inoltre condotto uno studio di ottimizzazione del trattamento termico, analizzando l'influenza di temperatura e tempo nelle fasi di solubilizzazione e invecchiamento sulle proprietà meccaniche della lega. Sulla base dei risultati dell'analisi DTA sulla lega *as cast* è stata scelta la temperatura di solubilizzazione, per poi valutare l'influenza dei tempi di solubilizzazione sulle proprietà meccaniche,

mantenendo costanti i parametri di invecchiamento. Lo studio è proseguito ricavando le curve d'invecchiamento per 3 diverse temperature, mantenendo costanti i parametri di solubilizzazione. I dati sperimentali hanno evidenziato la concreta possibilità di ridurre i tempi complessivi di trattamento termico di circa il 60 % rispetto al corrente trattamento industriale, mantenendo inalterate le proprietà meccaniche. Inoltre, le prove di trazione hanno evidenziato che, nelle condizioni di trattamento ottimali individuate in fase di ottimizzazione del trattamento termico, la lega presenta elevate tensioni di snervamento e di rottura, ma allungamenti percentuali ridotti a causa della struttura cristallina esagonale compatta.

Al fine di comprendere i meccanismi di rottura sono state svolte analisi frattografiche tramite SEM, mettendo in luce una morfologia prevalentemente fragile, riconducibile alla struttura EC, con numerosi piani di clivaggio e fessurazioni del composto eutettico, rimasto generalmente ben adeso alla matrice α -Mg. Non sono stati evidenziati difetti fusori sulle superfici di frattura, se non la presenza di micro particelle isolate contenenti zolfo e fluoro, derivanti dalla contaminazione del bagno fusorio con SF₆, gas ausiliario utilizzato come gas protettivo.

Parallelamente all'ottimizzazione del trattamento termico, sono state condotte analisi TEM sulle lega in condizioni di sottoinvecchiamento, invecchiamento al picco e sovrainvecchiamento. Le indagini svolte hanno permesso di identificare la sequenza di precipitazione propria della lega come $\beta^{II} \rightarrow \beta^I \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$.

La caratterizzazione meccanica della lega Elektron21® si è conclusa analizzando il comportamento a fatica della lega, valutando l'influenza della finitura superficiale e del trattamento PEO sulla resistenza a fatica. Le prove di fatica a flessione rotante hanno mostrato come l'aumento della rugosità superficiale, nelle condizioni investigate, non porti ad un significativo calo delle prestazioni; al contrario, nel caso della lega sottoposta ad ossidazione elettrolitica al plasma è stato registrato un calo della resistenza a fatica di circa il 15 %. L'analisi frattografica ha evidenziato come, in assenza di difetti, la cricca si origini in prossimità della superficie del campione, a causa del clivaggio di singoli grani. La zona di propagazione è risultata contraddistinta dalla presenza delle classiche striature di fatica, mentre la zona di rottura di schianto da una morfologia fragile, simile a quanto rilevato nel caso delle prove di trazione.

Al fine di migliorare le proprietà superficiali delle leghe di magnesio, è stata studiata l'influenza del trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma sulle proprietà tribologiche delle leghe di magnesio AZ80, AZ91 ed Elektron21®. È stata inoltre studiata l'influenza dell'aggiunta di nanoparticelle di grafite sul coefficiente d'attrito. Il trattamento PEO induce la formazione di uno strato di conversione superficiale di ossido, dell'ordine di decine di micron, di durezza elevata. Tale strato è stato caratterizzato sia dal punto di vista microstrutturale che meccanico, al variare dei tempi di trattamento e all'aggiunta di grafite al bagno elettrolitico. I risultati hanno mostrato come lo spessore e la durezza dello strato di conversione aumentino all'aumentare dei tempi di trattamento; inoltre, è stato possibile valutare che, modificando la conduttività del bagno elettrolitico, l'aggiunta di nanoparticelle di grafite generi uno strato di conversione più spesso, denso e di maggiore durezza, a parità di condizioni di trattamento. I dati tribologici hanno mostrato un marcato incremento del coefficiente d'attrito delle leghe trattate PEO rispetto alle leghe non trattate, dovuto al forte aumento della componente d'attrito abrasiva a scapito di quella adesiva. Allo stesso tempo è stato evidenziato come, a parità dei parametri di trattamento, l'aggiunta di grafite al bagno elettrolitico produca un calo del coefficiente d'attrito dell'ordine del 20 %. Ciò è dovuto al fatto che le nanoparticelle di grafite, incorporate nello strato di conversione durante il trattamento PEO, agiscono da lubrificante allo stato solido, riducendo dunque il coefficiente d'attrito. Le analisi profilometriche delle piste d'usura hanno mostrato un netto aumento della resistenza all'usura da parte di tutti i campioni trattati PEO rispetto ai corrispettivi non trattati. L'analisi in microscopia multifocale e SEM delle piste ha permesso di identificare i principali meccanismi d'usura, identificando rispettivamente nell'usura adesiva ed abrasiva il meccanismo dominante per le leghe non trattate e trattate PEO. Le indagini SEM-EDS dei detriti d'usura hanno sottolineato la presenza di ossido di ferro in tutte le leghe analizzate, generato dall'azione abrasiva dei frammenti di PEO nei confronti del materiale antagonista (100Cr6).

La fusione superficiale laser (LSM) rappresenta un'ulteriore possibilità per migliorare le proprietà superficiali dei materiali metallici ed è già ampiamente utilizzata sulle leghe ferrose. In questa attività di ricerca tale tecnica è stata applicata sulla lega Elektron21®, tramite l'uso di laser a diodi, al fine di migliorare la distribuzione delle seconde fasi ed aumentare la resistenza a corrosione della lega stessa. Lo studio è stato quindi focalizzato sulle variazioni microstrutturali indotte dal trattamento laser; sono state

identificate quattro distinte zone: (i) la zona fusa, caratterizzata da una fine microstruttura a grano equiassico, contenente seconde fasi omogeneamente distribuite; (ii) la zona di transizione, dove si assiste alla fusione del solo composto eutettico; (iii) la zona termicamente alterata, caratterizzata dalla solubilizzazione delle seconde fasi presenti all'interno del grano e (iv) il metallo base, in cui il trattamento non ha indotto alcun effetto. E' stato successivamente valutato l'effetto del trattamento termico T6 sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche della lega trattata laser. A seguito di T6, è stato riscontrato un notevole ingrossamento del grano nella zona fusa, mentre nessun cambiamento microstrutturale è stato riscontrato nelle zone di transizione e termicamente alterata. La lega trattata LSM, a seguito di trattamento T6, ha mostrato un decremento di oltre il 20% della resistenza a snervamento, di oltre il 15 % della resistenza a rottura e di circa il 25 % dell'allungamento a rottura rispetto alla lega T6 standard.

I test preliminari di corrosione, infine, contrariamente a quanto riportato in letteratura, a seguito di LSM e trattamento T6 post LSM, non hanno evidenziato un miglioramento delle curve di polarizzazione anodica, mostrando di fatto un comportamento del tutto simile a quello della lega T6 standard.

Pubblicazioni

- [1] V. Angelini, I. Boromei, L. Ceschini, A. Morri, Microstructure and mechanical properties of a rare earth rich magnesium casting alloy, *La Metallurgia Italiana* - n. 9 (2015), 31-36.
- [2] 24-26/06/2015 - Ischia N. Pagano, V. Angelini, L. Ceschini, G. Campana; “Laser remelting for enhancing tribological performances of a ductile cast iron”. *Procedia CIRP* 41 2016, 987-991
- [3] V. Angelini, L. Ceschini, A. Morri, D. Apelian “Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of rare earth rich magnesium alloy EV31A” *International Journal of Metalcasting* 2016
- [4] L. Ceschini, V. Angelini, A. Morri, F. Tarterini, A. Fortunato, E. Liverani “ Effect of surface laser melting on microstructure and mechanical properties of the rare earth rich mg alloy EV31a “ *La Metallurgia Italiana* - n. 6 – 2016
- [5] L. Pezzato, V. Angelini, K. Brunelli, M. Dabalà “Corrosion and wear resistance of PEO coatings containing graphite nanoparticles produced on magnesium alloys “ *5th World Congress on Materials Science & Engineering* 2016, Vol. 5, 69
- [6] V. Angelini, I. Boromei, C. Martini, C.J. Sheuer, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto, L. Ceschini “ Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing “ *Tribology International* Vol. 103 (2016), 555–565
- [7] L. Ceschini, G. Campana, N. Pagano, V. Angelini “ Effect of laser surface treatment on the dry sliding behaviour of the ENGJS400-12 ductile cast iron ” *Tribology International* 104 (2016) 342–351
- [8] L. Pezzatto, V. Angelini, K. Brunelli, C. Martini, M. Dabalà, “PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80: corrosion and tribological behaviour” Under review by *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*
- [9] L. Ceschini, A. Morri, V. Angelini “Fatigue behaviour of the rare earth rich ev31a mg alloy: influence of plasma electrolytic oxidation” Under review by *Journal of Materials Engineering and Performance*

Bibliografia

- [1] Mordike BL, Ebert T. Magnesium Properties — applications — potential. *Mater Sci Eng A* 2001;302:37–45.
- [2] Fleming S. An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications by 2012:1–36.
- [3] Friedrich H, Schumann S. Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry. *J Mater Process Technol* 2001;117:276–81.
- [4] Pantelakis SG, Alexopoulos ND, Chamos a. N. Mechanical Performance Evaluation of Cast Magnesium Alloys for Automotive and Aeronautical Applications. *J Eng Mater Technol* 2007;129:422.
- [5] Mirza FA, Chen DL, Li DJ, Zeng XQ. Cyclic Deformation Behavior of a Rare-Earth Containing Extruded Magnesium Alloy: Effect of Heat Treatment. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2014;46:1168–87.
- [6] Yang Z, Li J, Zhang J, Lorimer G, Robson J. Review on Research and Development of Magnesium Alloys. *Acta Metall Sin (English Lett)* 2008;21:313–28.
- [7] Pan F, Yang M, Chen X. A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys. *J Mater Sci Technol* 2016:1–11.
- [8] James M, Kihui JM, Rading GO, Kimotho JK. Use of magnesium alloys in optimizing the weight of automobile : Current trends and opportunities. *Sustain Res Innov Proc* 2011;3:4–6.
- [9] Joost WJ, Krajewski PE. Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications. *Scr Mater* 2016;128:107–12.
- [10] Liu LJ, Schlesinger M. Corrosion of magnesium and its alloys. *Corros Sci* 2009;51:1733–7.
- [11] Smola B, Stuli I, von Buch F, Mordike BL. Structural aspects of high performance Mg alloys design. *Mater Sci Eng A* 2002;324:113–7.
- [12] Guo KW. A Review of Magnesium / Magnesium Alloys Corrosion and its Protection. *Recent Patents Corros Sci* 2010;2:13–21.

- [13] An J, Li RG, Lu Y, Chen CM, Xu Y, Chen X, et al. Dry sliding wear behavior of magnesium alloys. *Wear* 2008;265:97–104.
- [14] Bala Srinivasan P, Liang J, Blawert C, Dietzel W. Dry sliding wear behaviour of magnesium oxide and zirconium oxide plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloy. *Appl Surf Sci* 2010;256:3265–73.
- [15] Yongdong X, Shengsun H, Song L, Donglang C, Xiurong Z. Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Property of Mg-Nd-Gd-Zn-Zr Alloy. *Rare Met Mater Eng* 2011;40:1133–7.
- [16] Peng L, Fu P, Li Z, Wang Y, Jiang H. High cycle fatigue properties of cast Mg-xNd-0.2Zn-Zr alloys. *J Mater Sci* 2014;49:7105–15.
- [17] Le Q, Zhang Z, Shao Z, Cui J, Xie Y. Microstructures and mechanical properties of Mg-2%Zn-0.4%RE alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2010;20:s352–6.
- [18] Mordike BL. Creep-resistant magnesium alloys. *Mater Sci Eng A* 2002;324:103–12.
- [19] E.D. Morales, E. Ghali, N. Hort, W. Dietzel, K.U. Kainer MS, 419–422 F. Corrosion behaviour of magnesium alloys with RE additions in sodium chloride solutions. *Mater Sci Forum* 2003;419–422:867–72.
- [20] Wu G, Fan Y, Gao H, Zhai C, Zhu YP. The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D. *Mater Sci Eng A* 2005;408:255–63.
- [21] Xiao W, Shen Y, Wang L, Wu Y, Cao Z, Jia S, et al. The influences of rare earth content on the microstructure and mechanical properties of Mg–7Zn–5Al alloy. *Mater Des* 2010;31:3542–9.
- [22] Song G, Stjohn D. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behavior magnesium-rare earth alloy MEZ. *J Light Met* 2000;2:1–16.
- [23] Khan SA, Miyashita Y, Mutoh Y, Koike T. Effect of anodized layer thickness on fatigue behavior of magnesium alloy. *Mater Sci Eng A* 2008;474:261–9.
- [24] Song Y, Han EH, Shan D, Yim CD, You BS. The role of second phases in the corrosion behavior of Mg-5Zn alloy. *Corros Sci* 2012;60:238–45.
- [25] Liu C, Liang J, Zhou J, Li Q, Peng Z, Wang L. Characterization and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated AZ91-T6 magnesium alloy. *Surf Coatings Technol* 2016;304:179–87.

- [26] Durdu S, Usta M. Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation. *Appl Surf Sci* 2012;261:774–82.
- [27] Abbas G, Liu Z, Skeldon P. Corrosion behaviour of laser-melted magnesium alloys. *Appl Surf Sci* 2005;247:347–53.
- [28] Mondal AK, Kumar S, Blawert C, Dahotre NB. Effect of laser surface treatment on corrosion and wear resistance of ACM720 Mg alloy. *Surf Coatings Technol* 2008;202:3187–98.
- [29] Avedesian MM; Baker H. *ASM specialty handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*: American Society for Metals, Materials Park. 1999.
- [30] AIST. *A New Rolled Magnesium Alloy with excellent formability at Room Temperature* 2008.
- [31] Lee J-K, Kim SK. Effect of CaO composition on oxidation and burning behaviors of AM50 Mg alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2011;21:s23–7.
- [32] Tekumalla S, Gupta M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. *Mater Des* 2017;113:84–98.
- [33] Sugimoto K, Niiya K, Okamoto T, Kishitake K. Study of Damping Capacity in Magnesium Alloys. *Trans Japan Inst Met* 1977;18:277–88.
- [34] Hazeli K, Sadeghi A, Pekguleryuz MO, Kontsos A. Damping and dynamic recovery in magnesium alloys containing strontium. *Mater Sci Eng A* 2014;589:275–9.
- [35] Shreir LL, Jarman RA, Burstein GT. *Corrosion: Metal/Environment Reaction* 2000.
- [36] Gray JE, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *J Alloys Compd* 2002;336:88–113.
- [37] *Magnesio - Dizionario di ingegneria*, UNIONE TIPOGRAFICA EDITRICE TORINESE. 1971.
- [38] ASTM International. *Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys , Cast and Wrought*: ASTM B 275-05 2014.
- [39] Prasad NE, H. RJW. *Aerospace Materials and Material Technology Vol. 1*. 2016.
- [40] Rokhlin LL. *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals* 2003:256.
- [41] Lu YZ, Wang QD, Zeng XQ, Ding WJ, Zhu YP. Effects of silicon on microstructure,

fluidity, mechanical properties and fracture behaviour of Mg-6Al alloy. Mater Sci Technol 2001;17:207–14.

- [42] Luo A a. Magnesium casting technology for structural applications. J Magnes Alloy 2013;1:2–22.
- [43] Lee DB. High temperature oxidation of AZ31+0.3wt.%Ca and AZ31+0.3wt.%CaO magnesium alloys. Corros Sci 2013;70:243–51.
- [44] Holtzer M, Bobrowski a. Magnesium melt protection by covering gas. Arch Foundry Eng 2008;8:131–6.
- [45] INTECH. Light Alloys — From Traditional to Innovative Technologies 2015.
- [46] Watch G, Report M. MAG TECH 1 : Magnesium alloys and processing technologies for lightweight transport applications – a mission to Europe 2004.
- [47] CustomPartNet. Die casting process 2009.
- [48] Elektron M. Magnesium Elektron Casting 2016.
- [49] Gatonbrass.Inc. Die Casting : Complete Handbook For All Metal Die Casting n.d.
- [50] Kikuwa. Vacuum die casting equipment 2013.
- [51] Hu H. Squeeze casting of magnesium alloy and their composites. J Mater Sci 1998;33:1579–89.
- [52] AIST. Development of a New Rolling Process for Commercial Magnesium Alloy Sheets with High Room-temperature Formability n.d.
- [53] Kulekci MK. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. Int J Adv Manuf Technol 2008;39:851–65.
- [54] Qian M, Stjohn DH, Frost MT. Zirconium Alloying and Grain Refinement of Magnesium alloys. Magnes Technol 2003 2003:209–14.
- [55] Emley EF. Principles of magnesium technology. Pergamon Press; 1966.
- [56] Gruzleski JE. Microstructure Development During Metalcasting. American Foundrymen’s Society; 2000.
- [57] StJohn DH, Easton MA, Qian M, Taylor JA. Grain Refinement of Magnesium

- Alloys: A Review of Recent Research, Theoretical Developments, and Their Application. *Metall Mater Trans A* 2013;44:2935–49.
- [58] Lee YC, Dahle a. K, StJohn DH. The role of solute in grain refinement of magnesium. *Metall Mater Trans A* 2000;31:2895–906.
- [59] Stjohn DH, Qian MA, Easton MA, Cao P, Hildebrand ZOË. Grain Refinement of Magnesium Alloys 2005;36:1669–79.
- [60] Diagram E. The Mg-Zr (Magnesium-Zirconium) System 1985;6:246–50.
- [61] Cao P, Qian M, StJohn DH. Mechanism for grain refinement of magnesium alloys by superheating. *Scr Mater* 2007;56:633–6.
- [62] Liu Y, Liu X, Xiufang B. Grain refinement of Mg-Al alloys with Al₄C₃-SiC/Al master alloy. *Mater Lett* 2004;58:1282–7.
- [63] Qian M, Cao P. Discussions on grain refinement of magnesium alloys by carbon inoculation. *Scr Mater* 2005;52:415–9.
- [64] Shao Z, Le Q, Zhang Z, Cui J. Effect of ultrasonic power on grain refinement and purification processing of AZ80 alloy by ultrasonic treatment. *Met Mater Int* 2012;18:209–15.
- [65] Qian M, Ramirez A. Ultrasonic Grain Refinement of Magnesium and Its Alloys. *Magnes. Alloy. - Des. Process. Prop.*, 2006, p. 163–86.
- [66] Nie J-F. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys. *Metall Mater Trans A* 2012;43:3891–939.
- [67] Zeng R, Zhang J, Huang W, Dietzel W, Kainer KU, Blawert C, et al. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2006;16:s763–71.
- [68] Bobby Kannan M, Dietzel W, Blawert C, Atrens a., Lyon P. Stress corrosion cracking of rare-earth containing magnesium alloys ZE41, QE22 and Elektron21 (EV31A) compared with AZ80. *Mater Sci Eng A* 2008;480:529–39.
- [69] Easton M, Beer A, Barnett M, Davies C, Dunlop G, Durandet Y, et al. Magnesium alloy applications in automotive structures. *Jom* 2008;60:57–62.
- [70] Cole GS, Sherman a. M. Light weight materials for automotive applications. *Mater Charact* 1995;35:3–9.

- [71] E. Lee Bray, Survey USG. Mineral Commodity Summaries. 2016.
- [72] Froes FH, Eliezer D, Aghion E. The Science , Technology , and Applications of Magnesium 1998.
- [73] Luo A a. Magnesium: Current and potential automotive applications. *Jom* 2002;54:42–8.
- [74] Pekguleryuz MO, Karl Kainer A, Kaya A. Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy. 2013.
- [75] Gwynne B, Lyon P. Magnesium Alloys in Aerospace Applications, Past Concerns, Current Solutions. In: *Elektron M*, editor. *Solut. Int. Aircr. Fire Cabin Saf. Res. Conf.*, 2007.
- [76] He SM, Zeng XQ, Peng LM, Gao X, Nie JF, Ding WJ. Microstructure and strengthening mechanism of high strength Mg–10Gd–2Y–0.5Zr alloy. *J Alloys Compd* 2007;427:316–23.
- [77] Zhang J, Yuan F, Du Y. Enhanced age-strengthening by two-step progressive solution treatment in an Mg–Zn–Al–Re alloy. *Mater Des* 2013;52:332–6.
- [78] Dybowski B, Kielbus a., Jarosz R. Mould Components Impact on Structure and Quality of Elektron21 Alloy. *Arch Foundry Eng* 2013;13:17–23.
- [79] Li ZM, Wang QG, Luo a. a., Peng LM, Fu PH, Wang YX. Improved high cycle fatigue properties of a new magnesium alloy. *Mater Sci Eng A* 2013;582:170–7.
- [80] Tekumalla S, Seetharaman S, Almajid A, Gupta M. Mechanical Properties of Magnesium-Rare Earth Alloy Systems: A Review. 2014.
- [81] Peng Q, Hou X, Wang L, Wu Y, Cao Z, Wang L. Microstructure and mechanical properties of high performance Mg–Gd based alloys. *Mater Des* 2009;30:292–6.
- [82] Mirza FA, Chen DL. Fatigue of rare-earth containing magnesium alloys: A review. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2014;37:831–53.
- [83] Lyon P. New magnesium alloy for aerospace and speciality applications. In: Luo AA, editor. *Magnes. Technol.* 2004, TMS; 2004, p. 311–5.
- [84] Okamoto H. Mg-Y (magnesium-yttrium). *J Phase Equilibria Diffus* 2010;31:199.
- [85] Lyon P, Syed I, Heaney S. Elektron21 – An Aerospace Magnesium Alloy for Sand Cast and Investment Cast Applications. *Adv Eng Mater* 2007;9:793–8.

- [86] Okamoto H. Mg-Nd. *J Phase Equilibria Diffus* 2007;28:405.
- [87] Okamoto H. Gd-Mg (Gadolinium-Magnesium). *J Phase Equilibria* 1993;14:534–5.
- [88] Mengucci P, Barucca G, Riontino G, Lussana D, Massazza M, Ferragut R, et al. Structure evolution of a WE43 Mg alloy submitted to different thermal treatments. *Mater Sci Eng A* 2008;479:37–44.
- [89] Kang YH, Wu D, Chen RS, Han EH. Microstructures and mechanical properties of the age hardened Mg-4.2Y-2.5Nd-1Gd-0.6Zr (WE43) microalloyed with Zn. *J Magnes Alloy* 2014;2:109–15.
- [90] Yan J, Sun Y, Xue F, Xue S, Tao W. Microstructure and mechanical properties in cast magnesium–neodymium binary alloys. *Mater Sci Eng A* 2008;476:366–71.
- [91] Penghuai F, Liming P, Haiyan J, Jianwei C, Chunquan Z. Effects of heat treatments on the microstructures and mechanical properties of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy. *Mater Sci Eng A* 2008;486:183–92.
- [92] Peng Q, Ma N, Li H. Gadolinium solubility and precipitate identification in Mg-Gd binary alloy. *J Rare Earths* 2012;30:1064–8.
- [93] Yuan L, Shi W, Jiang W, Zhao Z, Shan D. Effect of heat treatment on elevated temperature tensile and creep properties of the extruded Mg-6Gd-4Y-Nd-0.7Zr alloy. *Mater Sci Eng A* 2016;658:339–47.
- [94] Li ZM, Wang QG, Luo AA, Peng LM, Fu PH, Wang YX. Improved high cycle fatigue properties of a new magnesium alloy. *Mater Sci Eng A* 2013;582:170–7.
- [95] Ma L, Mishra RK, Balogh MP, Peng L, Luo A a., Sachdev AK, et al. Effect of Zn on the microstructure evolution of extruded Mg–3Nd (–Zn)–Zr (wt.%) alloys. *Mater Sci Eng A* 2012;543:12–21.
- [96] Honma T, Ohkubo T, Kamado S, Hono K. Effect of Zn additions on the age-hardening of Mg–2.0Gd–1.2Y–0.2Zr alloys. *Acta Mater* 2007;55:4137–50.
- [97] Su Z, Liu C, Wan Y. Microstructures and mechanical properties of high performance Mg–4Y–2.4Nd–0.2Zn–0.4Zr alloy. *Mater Des* 2013;45:466–72.
- [98] Wang L, Xing C, Hou X, Wu Y, Sun J, Wang L. Microstructures and mechanical properties of as-cast Mg–5Y–3Nd–Zr–xGd (x=0, 2 and 4wt.%) alloys. *Mater Sci Eng A* 2010;527:1891–5.

- [99] Antion C, Donnadiou P, Perrard F, Deschamps a., Tassin C, Pisch a. Hardening precipitation in a Mg–4Y–3RE alloy. *Acta Mater* 2003;51:5335–48.
- [100] Nie JF, Muddle BC. Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg–Y–Nd alloy. *Acta Mater* 2000;48:1691–703.
- [101] Zhang Z, Liu X, Wang Z, Le Q, Hu W, Bao L, et al. Effects of phase composition and content on the microstructures and mechanical properties of high strength Mg–Y–Zn–Zr alloys. *Jmade* 2015;88:915–23.
- [102] Elektron M. Data Sheet Product n.d.
- [103] Wu D, Chen RS, Ke W. Microstructure and mechanical properties of a sand-cast Mg–Nd–Zn alloy. *Mater Des* 2014;58:324–31.
- [104] Cao Liang, Wen Liu, Li Zhong, Wu G, Xiao L, Wang S, et al. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of sand-cast Mg–10Gd–3Y–0.5Zr magnesium alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2014;24:611–8.
- [105] Honma T, Ohkubo T, Hono K, Kamado S. Chemistry of nanoscale precipitates in Mg–2.1Gd–0.6Y–0.2Zr (at.%) alloy investigated by the atom probe technique. *Mater Sci Eng A* 2005;395:301–6.
- [106] Gao X, He SM, Zeng XQ, Peng LM, Ding WJ, Nie JF. Microstructure evolution in a Mg–15Gd–0.5Zr (wt.%) alloy during isothermal aging at 250°C. *Mater Sci Eng A* 2006;431:322–7.
- [107] He SM, Zeng XQ, Peng LM, Gao X, Nie JF, Ding WJ. Precipitation in a Mg–10Gd–3Y–0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250°C. *J Alloys Compd* 2006;421:309–13.
- [108] Liu Z, Wu G, Liu W, Pang S, Ding W. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of sand-cast Mg–4Y–2Nd–1Gd–0.4Zr magnesium alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2012;22:1540–8.
- [109] Li J, Jie W, Yang G. Effect of gadolinium on aged hardening behavior, microstructure and mechanical properties of Mg–Nd–Zn–Zr alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2008;18:s27–32.
- [110] Zhang H, Fan J, Zhang L, Wu G, Liu W, Cui W, et al. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and fracture behaviors of sand-cast Mg–4Y–

3Nd-1Gd-0.2Zn-0.5Zr alloy. *Mater Sci Eng A* 2016;677:411–20.

- [111] Li J, Chen R, Ma Y, Ke W. Effect of Zr modification on solidification behavior and mechanical properties of Mg-Y-RE (WE54) alloy. *J Magnes Alloy* 2013;1:346–51.
- [112] Jiang HS, Zheng MY, Qiao XG, Wu K, Peng QY, Yang SH, et al. Microstructure and mechanical properties of WE43 magnesium alloy fabricated by direct-chill casting. *Mater Sci Eng A* 2016;684:158–64.
- [113] Liu SJ, Yang GY, Luo SF, Jie WQ. Microstructure evolution during heat treatment and mechanical properties of Mg–2.49Nd–1.82Gd–0.19Zn–0.4Zr cast alloy. *Mater Charact* 2015;107:334–42.
- [114] Wu D, Ma YQ, Chen RS, Ke W. Effect of heat treatment on the microstructures and mechanical properties of the sand-cast Mg–2.7Nd–0.6Zn–0.5Zr alloy. *J Magnes Alloy* 2014;2:20–6.
- [115] Jafari Nodooshan HR, Wu G, Liu W, Wei G, Li Y, Zhang S. Effect of Gd content on high temperature mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloy. *Mater Sci Eng A* 2016;651:840–7.
- [116] Wang J, Meng J, Zhang D, Tang D. Effect of Y for enhanced age hardening response and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Zr alloys. *Mater Sci Eng A* 2007;456:78–84.
- [117] Jiang L, Liu W, Wu G, Ding W. Effect of chemical composition on the microstructure, tensile properties and fatigue behavior of sand-cast Mg-Gd-Y-Zr alloy. *Mater Sci Eng A* 2014;612:293–301.
- [118] Li J, He Z, Fu P, Wu Y, Peng L, Ding W. Heat treatment and mechanical properties of a high-strength cast Mg-Gd-Zn alloy. *Mater Sci Eng A* 2016;651:745–52.
- [119] Angelini V, Ceschini L, Morri A, Apelian D. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of rare earth rich magnesium alloy. *Int J Met Cast* 2016.
- [120] Li Z, Wang Q, Luo AA, Fu P, Peng L, Wang Y, et al. High cycle fatigue of cast Mg-3Nd-0.2Zn magnesium alloys. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2013;44:5202–15.
- [121] Wang, Q. and Jones P. Fatigue Behavior and Life Prediction for Aluminum Castings in the Absence of Casting Flaws. *SAE Int J Mater Manuf* 2011;4:289–97.
- [122] Li Z, Wang Q, Luo AA, Peng L, Zhang P. Fatigue behavior and life prediction of cast

- magnesium alloys. *Mater Sci Eng A* 2015;647:113–26.
- [123] Yang F, Yin SM, Li SX, Zhang ZF. Crack initiation mechanism of extruded AZ31 magnesium alloy in the very high cycle fatigue regime. *Mater Sci Eng A* 2008;491:131–6.
- [124] Yin SM, Yang F, Yang XM, Wu SD, Li SX, Li GY. The role of twinning-detwinning on fatigue fracture morphology of Mg-3%Al-1%Zn alloy. *Mater Sci Eng A* 2008;494:397–400.
- [125] Cáceres CH, Davidson CJ, Griffiths JR, Newton CL. Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy. *Mater Sci Eng A* 2002;325:344–55.
- [126] Polák J, Man J, Vystavěl T, Petrevec M. The shape of extrusions and intrusions and initiation of stage I fatigue cracks. *Mater Sci Eng A* 2009;517:204–11.
- [127] Liu W, Jiang L, Cao L, Mei J, Wu G, Zhang S, et al. Fatigue behavior and plane-strain fracture toughness of sand-cast Mg-10Gd-3Y-0.5Zr magnesium alloy. *Mater Des* 2014;59:466–74.
- [128] Yang F, Lv F, Yang XM, Li SX, Zhang ZF, Wang QD. Enhanced very high cycle fatigue performance of extruded Mg-12Gd-3Y-0.5Zr magnesium alloy. *Mater Sci Eng A* 2011;528:2231–8.
- [129] Li Z, Fu P, Peng L, Becker EP, Wu G. Influence of solution temperature on fatigue behavior of AM-SC1 cast magnesium alloy. *Mater Sci Eng A* 2013;565:250–7.
- [130] Li H, Lv F, Xiao Z, Liang X, Sang F, Li P. Low-cycle fatigue behavior of a cast Mg–Y–Nd–Zr alloy by T6 heat treatment. *Mater Sci Eng A* 2016;676:377–84.
- [131] Wang SD, Xu DK, Wang BJ, Han EH, Dong C. Effect of corrosion attack on the fatigue behavior of an as-cast Mg-7%Gd-5%Y-1%Nd-0.5%Zr alloy. *Mater Des* 2015;84:185–93.
- [132] Liu WC, Dong J, Zhang P, Korsunsky AM, Song X, Ding WJ. Improvement of fatigue properties by shot peening for Mg-10Gd-3Y alloys under different conditions. *Mater Sci Eng A* 2011;528:5935–44.
- [133] Elektron M. Elektron21 data sheet. n.d.
- [134] Kielbus A. Microstructure and mechanical properties of Elektron21 alloy after heat treatment. *J Achiev Mater Manuf Eng Achiev Mater Manuf Eng* 2007;20:127–30.

- [135] Kielbus A. TEM Investigations of Elektron21 Magnesium Alloy. *Solid State Phenom* 2007;130:175–80.
- [136] Kielbus A, Rzychon T, Przeliorz R. DSC and Microstructural Investigations of the Elektron21 Magnesium Alloy. *Mater Sci Forum* 2010;638–642:1447–52.
- [137] Kielbus A. The influence of pouring temperature on the microstructure and fluidity of Elektron21 and we54 magnesium alloy 2010.
- [138] Kielbus A, Rzychon T. Mechanical and creep properties of Mg-4Y-3RE and Mg-3Nd-1Gd magnesium alloy. *Procedia Eng* 2011;10:1835–40.
- [139] Kielbus A. Microstructure and Properties of Sand Casting Magnesium Alloys for Elevated Temperature Applications. *Solid State Phenom* 2011;176:63–74.
- [140] Stopyra M, Jarosz R, Kielbus A. The Influence of Section Thickness on Microstructure of Elektron21 and QE22 Magnesium Alloys. *Solid State Phenom* 2012;191:145–50.
- [141] Riontino G, Lussana D, Massazza M, Barucca G, Mengucci P, Ferragut R. Structure evolution of EV31 Mg alloy. *J Alloys Compd* 2008;463:200–6.
- [142] Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf Coatings Technol* 1999;122:73–93.
- [143] Snizhko LO, Yerokhin AL, Pilkington A, Gurevina NL, Misnyankin DO, Leyland A, et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochim Acta* 2004;49:2085–95.
- [144] Martini C. *Trattamenti superficiali e rivestimenti ceramici* 2013.
- [145] Yerokhin AL, Lyubimov V V., Ashitkov R V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. *Ceram Int* 1998;24:1–6.
- [146] Blawert C, Heitmann V, Dietzel W, Nykyforchyn HM, Klapkiv MD. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys. *Surf Coatings Technol* 2005;200:68–72.
- [147] Su P, Wu X, Guo Y, Jiang Z. Effects of cathode current density on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on ZK60 Mg alloy. *J Alloys Compd* 2009;475:773–7.
- [148] Arrabal R, Matykina E, Hashimoto T, Skeldon P, Thompson GE. Characterization of

- AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surf Coatings Technol* 2009;203:2207–20.
- [149] Ko YG, Namgung S, Shin DH. Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Surf Coatings Technol* 2010;205:2525–31.
- [150] Keronite. Homepage of Keronite International Ltd n.d.
- [151] Yu L, Cao J, Cheng Y. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate-hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. *Surf Coatings Technol* 2015;276:266–78.
- [152] Srinivasan PB, Blawert C, Dietzel W. Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy. *Wear* 2009;266:1241–7.
- [153] Rapheal G, Kumar S, Blawert C, Dahotre NB. Wear behavior of plasma electrolytic oxidation (PEO) and hybrid coatings of PEO and laser on MRI 230D magnesium alloy. *Wear* 2011;271:1987–97.
- [154] Hutchings IM. *Tribology: Friction and wear of engineering materials*. 1992.
- [155] Yerokhin AL, Shatrov A, Samsonov V, Shashkov P, Leyland A, Matthews A. Fatigue properties of Keronite?? coatings on a magnesium alloy. *Surf Coatings Technol* 2004;182:78–84.
- [156] Ross PN. Corrosion fatigue of anodized am50a magnesium die ment and coating method. SAE 2000 World Congr. Sess. Magnes., 2000.
- [157] Nemcova A, Skeldon P, Thompson GE, Morse S, Cizek J, Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy. *Corros Sci* 2014;82:58–66.
- [158] Singh A, Harimkar SP. Laser surface engineering of magnesium alloys: A review. *Jom* 2012;64:716–33.
- [159] Taltavull C, Torres B, Lopez AJ, Rodrigo P, Otero E, Atrens A, et al. Corrosion behaviour of laser surface melted magnesium alloy AZ91D. *Mater Des* 2014;57:40–50.
- [160] Khalfaoui W, Valerio E, Masse JE, Autric M. Excimer laser treatment of ZE41

- magnesium alloy for corrosion resistance and microhardness improvement. *Opt Lasers Eng* 2010;48:926–31.
- [161] Taltavull C, Torres B, Lopez AJ, Rodrigo P, Otero E, Rams J. Selective laser surface melting of a magnesium-aluminium alloy. *Mater Lett* 2012;85:98–101.
- [162] Osório WR, Cheung N, Spinelli JE, Cruz KS, Garcia A. Microstructural modification by laser surface remelting and its effect on the corrosion resistance of an Al-9 wt%Si casting alloy. *Appl Surf Sci* 2008;254:2763–70.
- [163] Liu SY, Hu JD, Yang Y, Guo ZX, Wang HY. Microstructure analysis of magnesium alloy melted by laser irradiation. *Appl Surf Sci* 2005;252:1723–31.
- [164] Neil WC, Forsyth M, Howlett PC, Hutchinson CR, Hinton BRW. Corrosion of magnesium alloy ZE41 - The role of microstructural features. *Corros Sci* 2009;51:387–94.
- [165] Astm E112-10 - Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. 2012.
- [166] International Organization for Standardization. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing 2006.
- [167] International Organization for Standardization. ISO 6506-1 2014.
- [168] International Organization for Standardization. ISO 6892-2 2013.
- [169] UNI 3964 – 85, Mechanical Testing of Metallic Materials Fatigue Testing at RoomTemperature, 1985 2010.
- [170] ASTM G77-05, Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear using Block on Ring Wear Test. 2005.
- [171] Zhang YM, Yang S, Evans JRG. Revisiting Hume-Rothery’s Rules with artificial neural networks. *Acta Mater* 2008;56:1094–105.
- [172] Angelini V, Boromei I, Ceschini L, Morri A. Magnesio e leghe Microstructure and mechanical properties of a rare earth rich magnesium casting alloy *Memorie. La Metall Ital* 2015;9:37–42.
- [173] Friedrich H, Mordike B. *Magnesium Technology*. 2006.
- [174] Liang M, Liao H, Ding W, Peng L, Fu P. Microstructure characterization on Mg-2Nd-4Zn-1Zr alloy during heat treatment. *Trans Nonferrous Met Soc China*

2012;22:2327–33.

- [175] Smola B, Stulíková I, Pelcová J, Mordike BL. Significance of stable and metastable phases in high temperature creep resistant magnesium–rare earth base alloys. *J Alloys Compd* 2004;378:196–201.
- [176] Apps PJ, Karimzadeh H, King JF, Lorimer GW. Phase compositions in magnesium–rare earth alloys containing yttrium, gadolinium or dysprosium. *Scr Mater* 2003;48:475–81.
- [177] Angelini V, Boromei I, Ceschini L, Morri A. Microstructure and mechanical properties of a rare earth rich magnesium casting alloy. *La Metall Ital* 2015:37–42.
- [178] Dong H. Plasma electrolytic oxidation treatment of magnesium alloy. *Surf. Eng. Light Alloy.*, 2010, p. 155–79.
- [179] Bull SJ, G.-Berasetegui E. Chapter 7 An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribol Interface Eng Ser* 2006;51:136–65.
- [180] Peng LM, Fu PH, Li ZM, Yue HY, Li DY, Wang YX. High cycle fatigue behaviors of low pressure cast Mg-3Nd-0.2Zn-2Zr alloys. *Mater Sci Eng A* 2014;611:170–6.
- [181] Chen F, Zhou H, Yao B, Qin Z, Zhang Q. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces. *Surf Coatings Technol* 2007;201:4905–8.
- [182] Ayday A, Durman M. Growth Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys. *Acta Phys Pol A* 2015;127:886–7.
- [183] S FS, C BP, S. GV. Growth of PEO ceramic coatings on AA2024-T3 aluminium alloy. *J Physics, Conf Ser* 2016;687:1–4.
- [184] L P, K B, S G, M M, M D. Effect of process parameters of plasma electrolytic oxidation on microstructure and corrosion properties of magnesium alloys. *J Appl Electrochem* 2014;44:567879.
- [185] Lv GH, Chen H, Gu WC, Feng WR, Li L, Niu EW, et al. Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings. *Curr Appl Phys* 2009;9:324–8.
- [186] C. Blawert PBS. Plasma electrolytic oxidation treatment of magnesium alloys. *Surf. Eng. Light Alloy.*, 2010, p. 155–83.

- [187] G. Straffelini. *Attrito e usura*. Milano: 2005.
- [188] Gruppo Laser C for ALM. Robot antropomorfo Motoman-Yaskawa HP-20 a 6 assi controllati 2016.
- [189] Ceschini L, Morri A, Angelini V, Tarterini F, Fortunato A, Liverani E. Effect of surface laser melting on microstructure and mechanical properties of the rare earth rich Mg alloy EV31A. *LA Metall Ital* 2016;6:13–6.