

Compositi a matrice di alluminio rinforzati con nanoparticelle di alumina prodotti mediante un processo di metallurgia delle polveri

R. Casati, D. Dellasega, A. Tuissi, E. Villa, M. Vedani

INTRODUZIONE

I materiali nanocompositi a matrice metallica (metal matrix nanocomposites, MMnC) sono considerati materiali promettenti che mostrano una resistenza meccanica più elevata rispetto i corrispondenti metalli di base, mantenendo comunque una buona tenacità e duttilità. Essi sono in genere costituiti da una matrice metallica duttile rinforzata con nanoparticelle (NP) dure. Al contrario dei precipitati che si formano nelle leghe indurenti per precipitazione, le NP di rinforzo sono termodinamicamente stabili fino ad alte temperature, rendendo i MMnC materiali ideali anche per applicazioni ad alta temperatura [1-3]. Tali

particelle possono ostacolare il moto delle dislocazioni e sono responsabili della formazione di dislocazioni geometricamente necessarie a causa della differenza dei coefficienti di dilatazione termica e dei moduli elastici tra la matrice metallica e le NP stesse [4,5]. La bassa bagnabilità e l'elevato rapporto superficie/volume proprio delle nanoparticelle ceramiche sono i problemi principali da affrontare durante la preparazione di MMnC. Le NP tendono ad agglomerarsi e a formare cluster, perdendo la loro capacità di ostacolare efficacemente il movimento delle dislocazioni. Per questa ragione, i nanocompositi non possono essere preparati mediante le tecnologie tradizionali di fonderia. Per superare questo problema sono stati proposti diversi metodi di produzione non convenzionali che possono essere classificati in due gruppi principali: processi ex situ e processi in situ [1-3]. Con il primo termine ci si riferisce a quei processi in cui viene aggiunto il nano-rinforzo (prodotto precedentemente) al metallo liquido o alla polvere metallica, mentre con il secondo ci si riferisce a quei metodi che portano alla formazione di composti nanometrici durante il processo stesso, ad esempio attraverso gas che per reazione promuovono la formazione di nuove fasi. Processi di metallurgia delle polveri [5-13], di fusione assistita da ultrasuoni [14,15] e particolari metodi di deposizione [16] sono alcuni dei processi comunemente utilizzati per la produzione di MMnC.

L'elevata resistenza dei MMnC può essere ulteriormente migliorata riducendo la granulometria della matrice fino a livelli sub-micrometrici [17]. Infatti, i materiali con grani ultrafini (UFG) prodotti mediante metodi di deformazione plastica severa hanno attirato un crescente interesse per

R. Casati*, M. Vedani

*Dipartimento di Meccanica
Politecnico di Milano
Via La Masa, 1 - 20156 Milano.*

D. Dellasega

*Dipartimento di Energia
Politecnico di Milano
Via Ponzio, 34 - 20133 Milano.*

A. Tuissi, E. Villa

*CNR-IENI
Corso Promessi Sposi, 29
23900 Lecco.*

**Corresponding author:
riccardo.casati@polimi.it*

le loro proprietà fisiche e meccaniche uniche [18]. La combinazione di proprietà di una matrice UFG di alluminio rinforzata con NP sarebbe particolarmente attraente per tutte quelle applicazioni che richiedono elevate proprietà meccaniche e bassa densità.

In questo lavoro, è stato proposto un innovativo percorso di produzione di MMnC basato sulla metallurgia delle polveri per la produzione di fili nanocompositi a matrice di Al rinforzati con particelle nanometriche di Al_2O_3 . La microstruttura UFG è stata conferita alle polveri di Al mediante un processo di macinazione a sfere ad alta energia (ball milling, BM). Tale microstruttura è stata conservata durante il consolidamento grazie all'effetto degli ossidi dispersi nella matrice che hanno ostacolato la crescita del grano. La macinazione a sfere si è dimostrata una tecnica adatta per rompere lo strato di ossido superficiale che ricopre le particelle di alluminio riducendolo in frammenti di dimensioni nanometriche (produzione in situ di NP). Essa si è anche rivelata in grado di incorporare le NP nella matrice di Al. La polvere macinata è stata pressata all'interno di bussolotti e consolidata mediante estrusione a caldo. Per verificare la formabilità del materiale, le billette campione ottenute sono state laminate a freddo mediante un laminatoio a gole fino a produrre fili di sezione quadra pari a 1 mm^2 . La microstruttura, le proprietà meccaniche e la capacità di smorzamento delle vibrazioni dei fili nanocompositi sono stati studiati rispettivamente mediante microscopia elettronica, prove di trazione e prove di damping. Questi materiali sono possibili candidati per applicazioni in cui viene richiesta la combinazione di buone proprietà meccaniche e una elevata capacità di assorbimento delle vibrazioni. Infatti, le vibrazioni generate in risposta a un carico dinamico sono responsabili di elevati livelli di rumore e rotture premature per fatica e usura, e la maggior parte dei materiali strutturali più comuni, come acciai e leghe di Al, presentano scarse capacità di damping [19,20].

METODI SPERIMENTALI

Come materiali di partenza sono stati utilizzati polvere di Al con una dimensione media di $20 \mu\text{m}$ (fornita da ECKA granules) e una soluzione colloidale di particelle di alluminio in alcool isopropilico con una dimensione media delle particelle di 50 nm . Le particelle di alluminio risultano rivestite da un sottile strato di ossido dovuto all'esposizione all'aria delle stesse. È stato precedentemente dimostrato [21-26] che lo spessore di questo strato è di circa $2-4 \text{ nm}$. Il contenuto nominale di ossigeno nella polvere di Al era inferiore allo $0,5 \%$ in peso (dati forniti dal produttore). La polvere di Al è stata aggiunta alla soluzione colloidale (con il 2% in peso di NP di Al_2O_3), la miscela è stata agitata in un becher e poi essiccata a 50°C . È ragionevole supporre che dopo questa operazione, le particelle di Al erano rivestite superficialmente da cluster di NP. La polvere di Al e quella nanocomposita (Al-2% Al_2O_3) sono state macinate mediante un mulino a sfere planetario (Pulverisette

4) dotato di giare e sfere di 10 mm di diametro in acciaio. È stata utilizzata una frazione pari a $1,5 \%$ in peso di etanolo come lubrificante per evitare l'agglomerazione delle particelle. La macinazione è stata eseguita per 16 ore in argon con un rapporto in peso tra sfere e polvere di $10:1$. Un riscaldamento eccessivo è stato evitato interrompendo la procedura di macinazione per 10 minuti ogni 30 minuti . La velocità del disco principale è stata fissata a $250 \text{ giri al minuto}$ in senso orario, mentre la velocità dei due pianeti a $200 \text{ giri al minuto}$ in senso antiorario. Dopo la macinazione, le polveri sono state pressate all'interno di bussolotti di rame (diametro esterno = 10 mm e spessore = 1 mm). I bussolotti sono stati chiusi mediante spine di rame e poi sottoposti ad estrusione a caldo a 400°C utilizzando un'attrezzatura da laboratorio. La velocità di estrusione è stata impostata a 5 mm/min . Il processo di estrusione ha ridotto il diametro iniziale della billetta da 10 a 4 mm . Dopo la deformazione a caldo, il bussolotto è stato rimosso e la billetta di materiale composito è stata laminata a freddo con ricotture intermedie a 400°C per 5 minuti fino ad ottenere un filo di sezione quadra pari a 1 mm^2 . L'analisi microstrutturale della sezione trasversale dei fili laminati è stata effettuata mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM) - Zeiss Supra 40. Per ottenere un migliore contrasto tra le NP e la matrice, i campioni sono stati attaccati con il reagente di Keller ($1\text{vol.}\% \text{ HF}$, $1,5\text{vol.}\% \text{ HCl}$, $2,5\text{vol.}\% \text{ HNO}_3$, $95\text{vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$). Immagini HAADF (High Angle Annular Dark Field) sono state raccolte mediante un microscopio STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) FEI Tecnai F20 operante a 200kV . I campioni sono stati preparati mediante taglio FIB (Focused Ion Beam) eseguito con un Nova Nanolab 200. La microdurezza Vickers (HV) è stata misurata applicando un carico di 2 N per 15 s . Le prove di trazione sui fili sono state effettuate con una velocità della traversa di $0,5 \text{ mm/min}$ ($d/dt = 2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Poiché i campioni erano troppo corti per adottare appositi morsetti per fili, in alcuni casi si sono verificate delle fratture premature in prossimità della posizione di bloccaggio dei campioni a livelli di deformazione superiori a circa il $4,5\%$. Per questo motivo, le curve sforzo-deformazione sono state riportate in questo lavoro fino solo fino a tale livello di deformazione. Le prove di damping sono state effettuate utilizzando un DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) Q800 TA Instrument dotato di un sistema di raffreddamento ad azoto liquido. I campioni sono stati testati in configurazione *single cantilever* a $0,1$, 1 e 10 Hz , nell'intervallo di temperatura di -130 a 400°C , con una velocità di riscaldamento di 2°C/min .

RISULTATI

L'analisi morfologica delle polveri, effettuata prima e dopo la macinazione, mostra che le particelle hanno radicalmente modificato la loro morfologia durante il BM. Le particelle della polvere di alluminio prima della macinazione sono pressoché sferiche, lisce e separate tra loro; dopo il BM esse appaiono invece agglomerate, più piatte e con

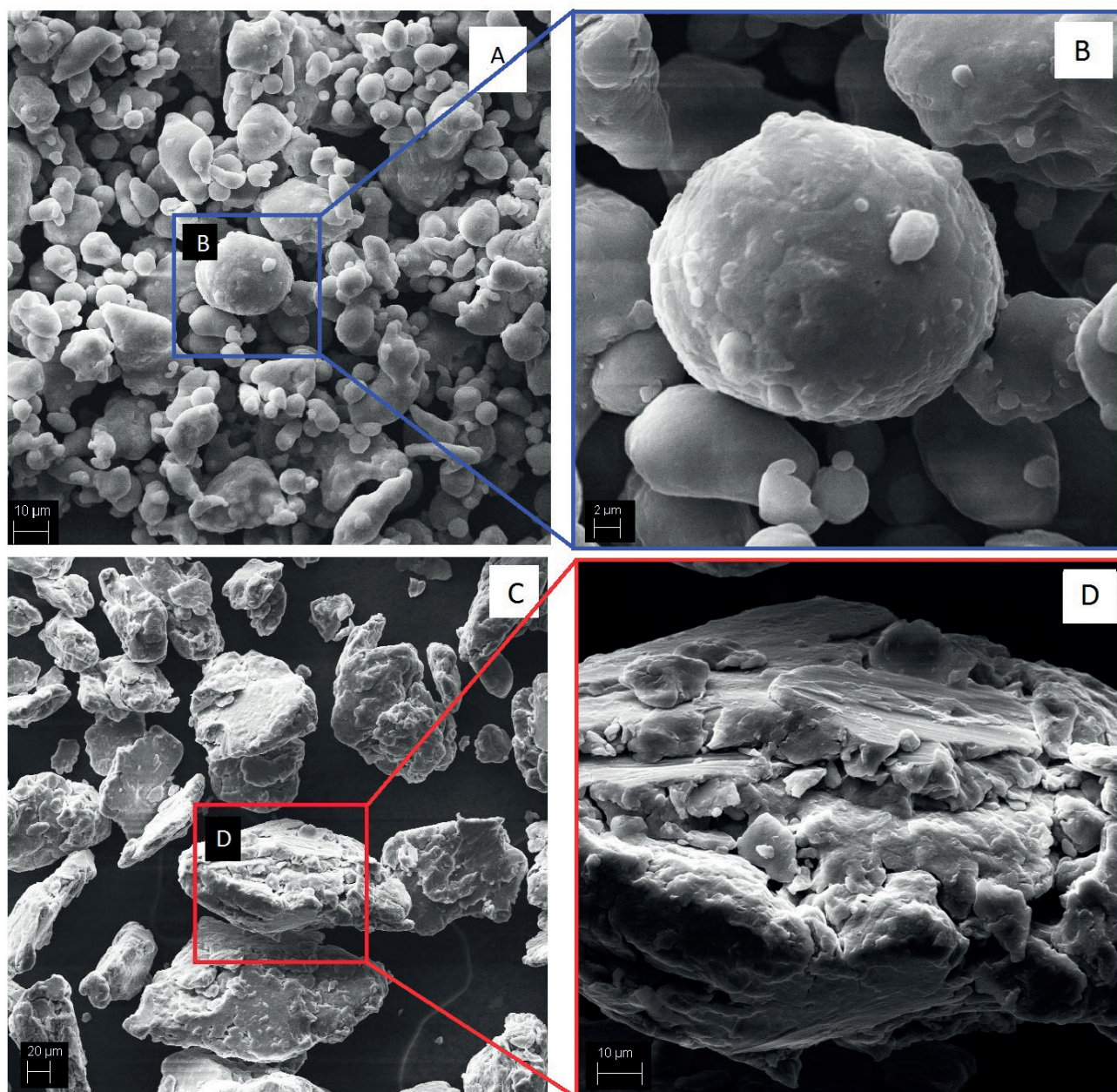


Fig. 1 - Morfologia delle polveri di Al: prima della macinazione a (a) basso e (b) alto ingrandimento e dopo la macinazione (c) a basso e (d) alto ingrandimento.

Fig. 1 - Al powder morphology: before ball milling at (a) low and (b) high

spigoli più accentuati (Fig. 1). Anche la polvere composita ha un aspetto simile dopo la macinazione. È ragionevole quindi supporre che il BM sia stato in grado di rompere i cluster di particelle di allumina e di frantumare l'ossido superficiale presente sulla superficie dell'Al in piccoli frammenti, generando così particelle prodotte in situ di allumina. Di conseguenza, la macinazione può portare a due tipi di nanocompositi:

- (a) MMnC rinforzati con particelle di ossido formate dalla frammentazione degli strati di ossido superficiale, cioè prodotte in situ;
- (b) MMnC rinforzati da una combinazione di particelle di allumina prodotte in situ e particelle di allumina aggiunte ex situ.

Dopo la macinazione, le polveri sono state consolidate attraverso estrusione a caldo e poi laminate a freddo fino ad ottenere fili di lunghezza 300 mm e sezione quadrata di 1 mm². Il processo di consolidazione aveva l'obiettivo di produrre materiali compositi senza porosità e con particelle in situ ed ex situ omogeneamente disperse all'interno della matrice di alluminio. Dopo la consolidazione, il valore di densità dei fili compositi rinforzati con particelle in situ è pari a 2.708 ± 0.008 g/cm³, mentre quello dei fili rinforzati anche con particelle ex situ è pari a 2.716 ± 0.008 g/cm³. La dispersione delle particelle nella matrice dei fili nanocompositi è stata valutata mediante SEM. In Fig. 2a è rappresentata la microstruttura del filo di Al

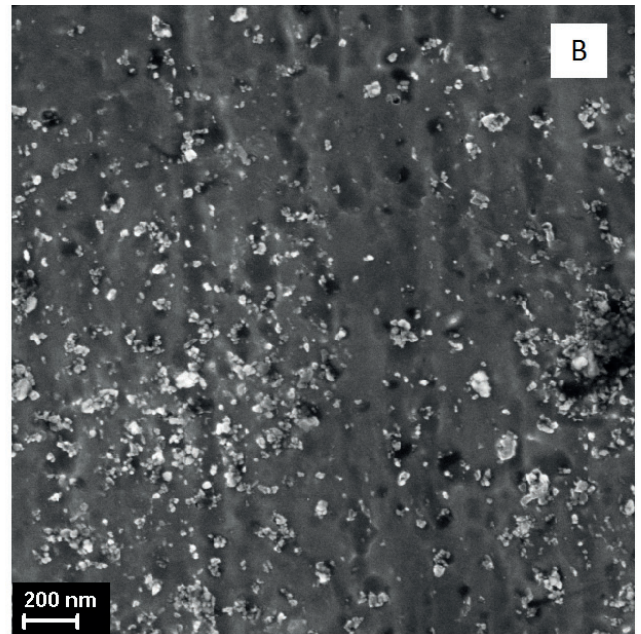
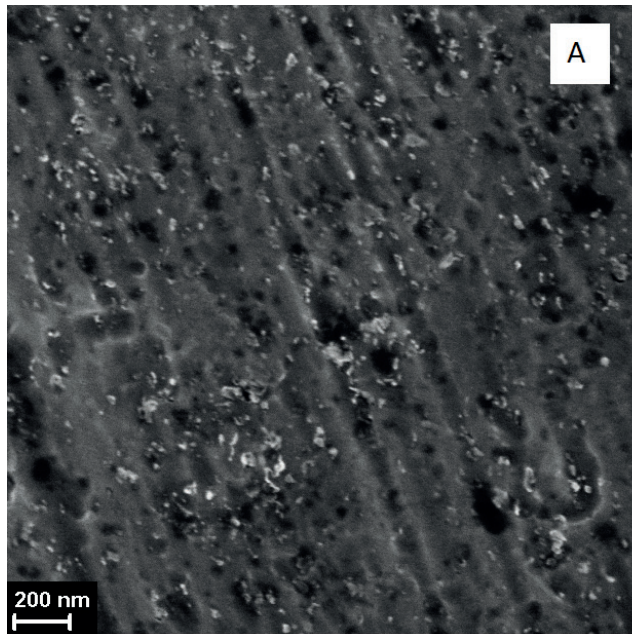


Fig. 2 - Microstruttura del MMnC (a) rinforzato con particelle generate in situ e (b) rinforzato con particelle generate in situ e aggiunte ex situ.

Fig. 2 - Microstructure of the MMnC (a) reinforced with in situ NPs and (b) reinforced with in situ and ex situ nanoparticles.

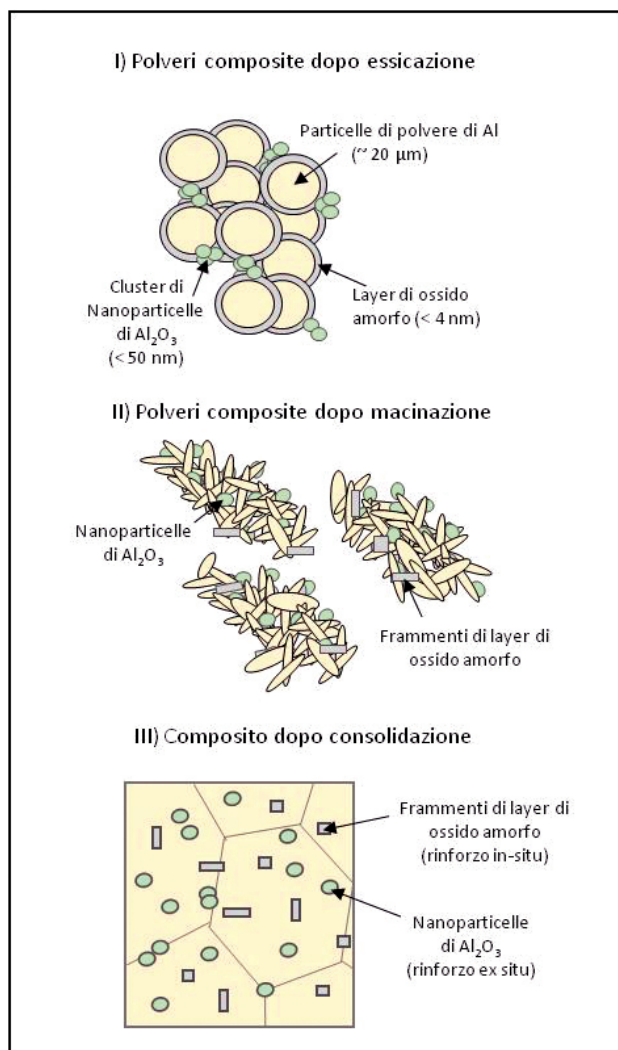


Fig. 3 - Schema dell'effetto del ball milling e del processo di consolidazione I) dopo asciugatura, le particelle di alluminio ricoperte da un ossido amorfo passivante sono rivestite da cluster di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, II) dopo la macinazione severa questi cluster e il layer di ossido passivante vengono rotti in particelle discrete, III) dopo compattazione mediante estrusione i frammenti di layer di ossido e le NP di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono dispersi all'interno della matrice di alluminio.

Fig. 3 - Schematic of the effects of the milling and consolidation processes: I) after drying, the aluminum particles covered by an amorphous oxide layer are supposed to be surrounded by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ clusters, II) after milling the clusters and the oxide layer are broken up into small debris, III) after compaction the fragments of passivation layer and the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ NPs are dispersed in the Al matrix.

(senza particelle ex situ). Come previsto, il BM porta alla rottura in piccoli frammenti degli strati di ossido superficiale. Queste particelle formate in situ si sono rivelate di dimensioni nanometriche ($< 50 \text{ nm}$) e omogeneamente distribuite nella matrice di Al. Le particelle di rinforzo, grazie alle loro dimensioni nanometriche, vengono ritenute capaci di ostacolare lo scorrimento delle dislocazioni principalmente secondo il noto meccanismo di rinforzo di Orowan, aumentando la durezza e la resistenza del materiale. La Fig.2b rappresenta la microstruttura del filo composito rinforzato con NP di Al_2O_3 sia prodotte in situ che aggiunte ex situ. La frazione di ossido è ovviamente più elevata e alcuni piccoli cluster sono altresì presenti. Lo schema di

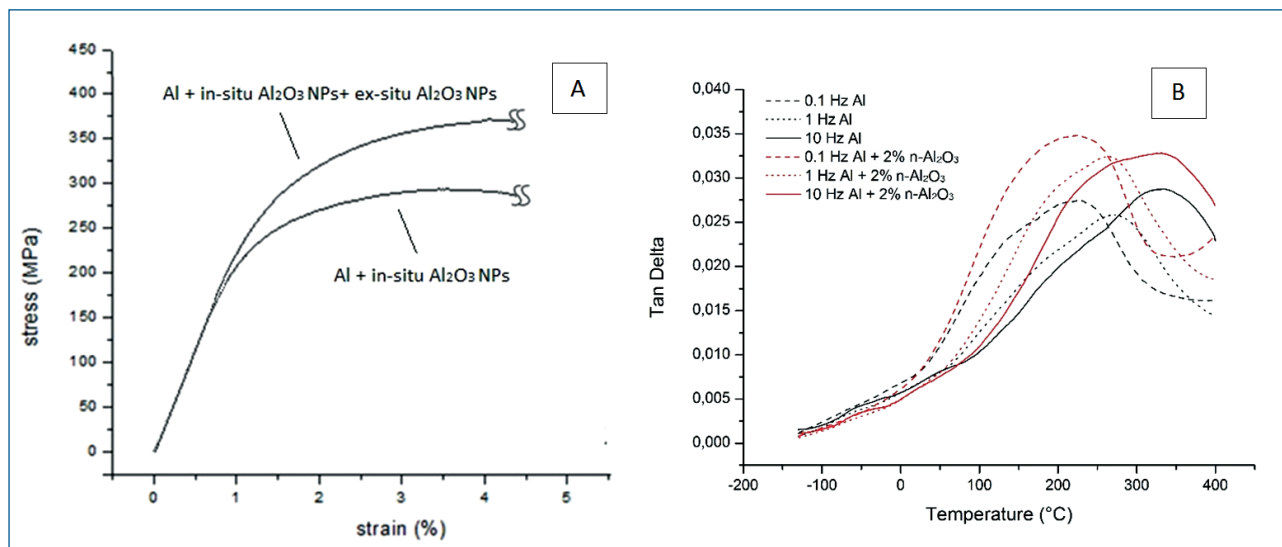


Fig. 5 - (a) Curva stress-strain e (b) curva $\tan \delta$ -Temperatura.

Fig. 5 - (a) Stress-strain curve and (b) $\tan \delta$ -Temperature curve.

temperature. Ciononostante, quando la temperatura viene ulteriormente incrementata, la mobilità delle dislocazioni aumenta, portando a un fenomeno di annichilimento delle dislocazioni stesse ed eventualmente ad una diminuzione del $\tan \delta$ [30,31]. L'IF dei materiali è fortemente sensibile ai difetti reticolari (difetti di punto, dislocazioni, bordi di grano e interfacce). Per entrambi i materiali, quando la frequenza di carico aumenta, i picchi si spostano verso temperature più elevate. Questo fenomeno è generalmente correlato a processi di rilassamento [30,31]. La maggiore densità di difetti e di interfacce nella microstruttura del filo rinforzato con Al₂O₃ ex situ sono ritenuti la causa dell'aumento della capacità di smorzamento dei materiali alle alte temperature.

CONCLUSIONI

Sono stati prodotti con successo fili nanocompositi di alluminio rinforzati con nanoparticelle di allumina ben disperse all'interno della matrice metallica attraverso un processo di metallurgia delle polveri basato su: ball milling, consolidamento della polvere per estrusione a caldo e processo di laminazione a freddo. La macinazione ha portato alla frammentazione degli strati superficiali di ossido presente sulle particelle di Al e alla rottura dei cluster di allumina eventualmente aggiunti ex situ sotto forma di particelle di allumina di dimensioni nanometriche. La macinazione stessa è stata anche in grado di incorporare in maniera omogenea queste nanoparticelle nella matrice di Al, producendo precursori ottimali per il successivo consolidamento. I MMnC così preparati hanno mostrato eccellenti proprietà meccaniche e di damping.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.C. Tjong, "Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties", *Advanced Engineering Materials*, 9 (2007), 639-652.
- [2] S.R. Bakshi, D.Lahiri and A.Agarwal, "Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review", *International Materials Reviews*, 55 (2010), 41-64.
- [3] R. Casati, M. Vedani *Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review*, *Metals*, 2014, 4 (1), 65-83;
- [4] R.J. Arsenault and N. Shi, "Dislocation Generation Due to Differences between the Coefficients of Thermal Expansion", *Materials Science and Engineering*, 81 (1986), 175-187.
- [5] R. Casati, M. Amadio, C.A. Biffi, D. Dellasega, A. Tuissi and M. Vedani, "Al/Al₂O₃ nano-composite produced by ECAP", *Materials Science Forum*, 762 (2013), 457-464.
- [6] R. Casati, M. Vedani, A. Tuissi, E. Villa, D. Dellasega, X. Wei, K. Xia "Microstructure and damping properties of ultrafine grained Al wires reinforced by Al₂O₃ nanoparticles" *Light metals 2014*, pp. 1347-1351, Edited by John Grandfield, San Diego, California, USA.
- [7] R. Casati, Q. Ge, M. Vedani, D. Dellasega, P. Bassani, A. Tuissi "Sintering of pure aluminum and nano-alumina powders by ECAP and hot extrusion" *Met. Ital.* 4 (2013) 25-30.
- [8] M. Balog, C. Poletti, F. Simancik, M. Walcher, W. Rajner The effect of native Al₂O₃ skin disruption on properties of fine Al powder compacts *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) S235-S238.
- [9] Omyma El-Kady, A. Fathy "Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites" *Materials & Design* 54 (2014) 348-353.
- [10] D. Jeyasimman, S. Sivasankaran, K. Sivaprasad, R. Narayanasamy, R.S. Kambali "An investigation of the synthesis, consolidation and mechanical behaviour of Al 6061 nanocomposites reinforced by TiC via mechanical alloying" *Materials & Design* 57 (2014) 394-404.
- [11] R. Casati, M. Vedani, D. Dellasega, P. Bassani, A. Tuissi "Consolidated Al/ Al₂O₃ Nano-Composites by Equal Channel Angular Pressing and Hot Extrusion" *Materials and Manufacturing Processes*, 2014.

- [12] R. Casati, F. Bonollo, D. Dellasega, A. Fabrizi, G. Timelli, A. Tuissi, M. Vedani "Ex Situ Al- Al_2O_3 Ultrafine grained Nanocomposites Produced Via Powder Metallurgy" *Journal of Alloys and Compounds*, 2013.
- [13] R. Casati, X. Wei, K. Xia, D. Dellasega, A. Tuissi, E. Villa, M. Vedani "Mechanical and functional properties of ultrafine grained Al wires reinforced by nano- Al_2O_3 " *Materials and design*, vol. 64 (2014) 102–109.
- [14] X. Li, Y. Yang and X. Cheng, "Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix Nanocomposites", *Journal of Materials Science*, 39 (2004), 3211-3212.
- [15] Z. Liu, Q. Han, J. Li. "Ultrasound assisted in situ technique for the synthesis of particulate reinforcedaluminum matrix composites", *Composites: Part B* 42 2080–2084, 2011
- [16] M. Gupta, M.O. Lai, D. Saravanaranganathan "Synthesis, microstructure and properties characterization of disintegrated melt deposited Mg/SiC composites" *Journal of Materials Science* 35, (2000) 2155-2165
- [17] A. Sanaty-Zadeh and P.K. Rohatgi "Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect", *Materials Science and Engineering A*, 531 (2012), 112-118.
- [18] Yi Huang Terence G. Langdon "Advances in ultrafine-grained materials" *Materials today* 16 (2013) 85–93
- [19] J. Zhang, R.J. Perez, C.R. Wong and E.J. Lavernia, "Effect of secondary phases on the damping behavior of metals, alloys and metal matrix composites", *Material Science and Engineering R*, 13 (1994), 325-390.
- [20] H. Lu, X. Wang, T. Zhang, Z. Cheng and Q. Fang, "Design, Fabrication, and Properties of High Damping Metal Matrix Composites—A Review", *Materials*, 2 (2009), 958-977
- [21] M.A. Trunoc, M. Schoenitz, X. Zhu, E.L. Dreizin, "Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders", *Combust. Flame*, 140 (2005) 310-318.
- [22] X. Phung, J. Groza, E. A. Stach, L. N. Williams, S. B. Ritchey, "Surface characterization of metal nanoparticles" *Mater. Sci. Eng, A* 359 (2003) 261-268.
- [23] M. Balog, F. Simancik, M. Walcher, W. Rajner, C. Poletti, "Extruded Al- Al_2O_3 composites formed in situ during consolidation of ultrafine Al powders: Effect of the powder surface area" *Mater. Sci. Eng., A* 529 (2011) 131- 137
- [24] K. Wafers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Technical Report No. 19 Revised, Alcoa Laboratories (1987) p. 64.
- [25] B. Rufino, F. Boulc'h, M.-V. Coulet, G. Lacroix, R. Denoyel, "Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder" *Acta Mater.* 55 (2007) 2815-2827.
- [26] M. Balog, P. Krizik, M. Nosko, Z. Hajovska, M.V. Castro Riglos, W. Rajner, D.-S. Liu, F. Simancik "Forged HITEMAL: Al-based MMCs strengthen with nanometric thick Al_2O_3 skeleton" *Material Science and Engineering A* 613 (2014) 82-90
- [27] M. Saravanan, R. M. Pillai, B.C. Pai, M. Brahmakumar, K.R. Ravi Equal channel angular pressing of pure aluminium—an analysis *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29, No. 7, 2006, pp. 679–684
- [28] "Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications", book edited by Zaki Ahmad, ISBN 978-953-51-0861-0, Published: December 5, 2012 under CC BY 3.0 license Chapter 1Equal-Channel Angular Pressing and Creep in Ultrafine-Grained Aluminium and Its Alloys By Vaclav Sklenicka, Jiri Dvorak, Milan Svoboda, Petr Kral and Marie Kvapilova
- [29] J.N. Wei, C.L. Gong, H.F. Cheng, Z.C. Zhou, Z.B. Li, J.P. Shui, F.S. Han Low-frequency damping behavior of foamed commercially pure aluminum *Mat Sci Eng A* 332 2002 375–381
- [30] M.S. Blanter I.S. Golovin H. Neuhauser H.-R. Sinning *Internal Friction in Metallic Materials* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007
- [31] E Carreño-Morelli, S.E Urreta, R Schaller Mechanical spectroscopy of thermal stress relaxation at metal–ceramic interfaces in Aluminium-based composites *Acta mater.* 48 (2000) 4725–4733.