

PROPRIETA' MECCANICHE E FUNZIONALI DI FILI DI Al RINFORZATI CON PARTICELLE NANOMETRICHE DI Al₂O₃

R. Casati ^{1,*}, D. Dellasega ², A. Tuissi ³, E. Villa ³, M. Vedani ¹

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

2 Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via Ponzio 34, 20133, Milano.

3 CNR-IENI, Corso Promessi Sposi 29, 23900, Lecco, Italia

* riccardo.casati@polimi.it, tel. +39 02 2399 8638

ABSTRACT

Fili di Al rinforzati con particelle nanometriche di Al₂O₃ sono stati prodotti mediante un processo di metallurgia delle polveri basato sulla macinazione severa e sulla consolidazione di polveri tramite estrusione a caldo. Le billette nanocomposite sono state infine laminate a freddo. Questa procedura si è rivelata capace di preparare nanocompositi privi di porosità e caratterizzati da un rinforzo nanometrico ben disperso in una matrice metallica a grani ultrafini. La macinazione ha provocato la frammentazione dell'ossido superficiale che copriva le particelle di Al e la rottura dei cluster di nano-allumina aggiunti ex-situ. I nanocompositi mostrano proprietà meccaniche migliorate in termini di durezza e resistenza a trazione. Essi esibiscono inoltre eccellenti capacità di damping ad alta temperatura.

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 [1-3]. 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 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]. 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]. Il primo si riferisce a quei processi in cui viene aggiunto il nano-rinforzo (prodotto precedentemente) al metallo liquido o alla polvere metallica, mentre il secondo si riferisce a quei metodi che portano alla formazione di composti nanometrici durante il processo stesso, ad esempio attraverso gas reagenti. Processi di metallurgia delle polveri [5-10], di fusione assistita da ultrasuoni [11,12] e particolari metodi di deposizione [13] 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 [14]. Infatti, i materiali con grani ultrafini (UFG), prodotti mediante metodi di deformazione plastica severa hanno attirato un crescente interesse per le loro proprietà fisiche e meccaniche uniche [15]. 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 percorso 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 NP nella matrice Al. La polvere macinata è stata pressata manualmente all'interno di bussolotti e consolidata mediante estrusione a caldo. Per verificare la formabilità del materiale, le barre ottenute sono state laminate a freddo mediante un laminatoio a gole fino a produrre fili di sezione 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. La maggior parte dei materiali strutturali più comuni, come acciai e leghe di Al, presentano scarse capacità di damping [16,17].

METODI SPERIMENTALI

Polvere di Al con una dimensione media di $20\text{ }\mu\text{m}$ (fornita da ECKA granules) e una soluzione colloidale in alcool isopropilico di particelle di allumina con una dimensione media delle particelle di 50 nm sono stati utilizzati come materiali di partenza. Le particelle di alluminio sono rivestite da un sottile strato di ossido dovuto all'esposizione

all'aria delle stesse. E' stato precedentemente dimostrato [18-23] che lo spessore di questo strato è di circa 2-4 nm. Il contenuto nominale di ossigeno nella polvere di Al era inferiore allo 0,5 % in peso (dati forniti da ECKA Granules). 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. E' 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. L'1,5 % in peso di etanolo è stato utilizzato 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 giri al minuto in senso orario, mentre la velocità dei due pianeti a 200 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 a estrusione a caldo a 400 °C, come descritto in [24]. 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 il nanocomposito è stato laminato a freddo con ricotture intermedie a 400 °C per 5 minuti fino ad ottenere un filo di 1 mm². 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. La microdurezza Vickers (HV) è stata misurata applicando un carico di 2 N per 15 s. Le prove di trazione sono state effettuate con una velocità della traversa di 0,5 mm/min ($d\epsilon/dt = 2.7 \times 10^{-4} s^{-1}$). Poiché i campioni erano troppo corti per adottare appositi morsetti per fili, si sono verificate delle fratture premature occasionalmente in prossimità della posizione di bloccaggio 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 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 spigoli più accentuati (Fig. 1). Anche la polvere composita ha un aspetto simile dopo la macinazione.

E'ragionevole quindi supporre che il BM sia stato in grado di rompere i cluster di particelle di allumina e di rompere l'ossido superficiale 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; e
- (b) MMnC rinforzati da una combinazione di particelle di allumina prodotte in situ e particelle di allumina aggiunte ex-situ.

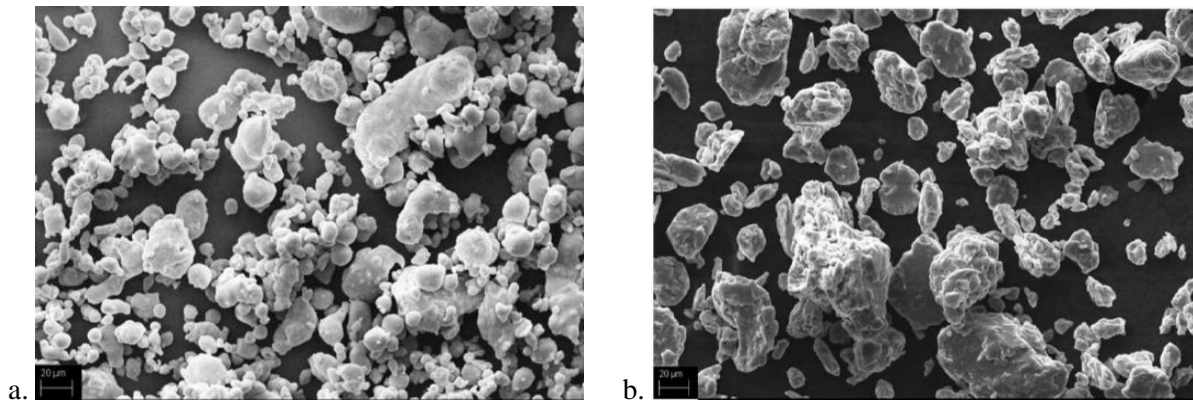


Figura 1 Polveri di Al a. prima e b. dopo la macinazione.

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 mm^2 . 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 (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. I frammenti di ossido allineati alla direzione di laminazione (evidenziati con cerchi rossi in Fig. 2a) sembrano confermare lo spessore dello strato di passivazione misurato in lavori precedenti ($<4 \text{ nm}$) [18-23]. La Fig.2b rappresenta la microstruttura del filo composito rinforzato con Al_2O_3 in-situ e ed ex-situ. La frazione di ossido è ovviamente più elevata e alcuni piccoli cluster sono altresì presenti. In Fig. 3, le immagini HAADF mostrano che entrambe le tipologie di compositi sono caratterizzate da grani ultrafini. La dimensione media dei grani del filo di Al rinforzato con il 2% di NP ex-situ è leggermente inferiore rispetto quella del filo di Al rinforzato con solo NP formate in situ (180 nm vs. 220 nm).

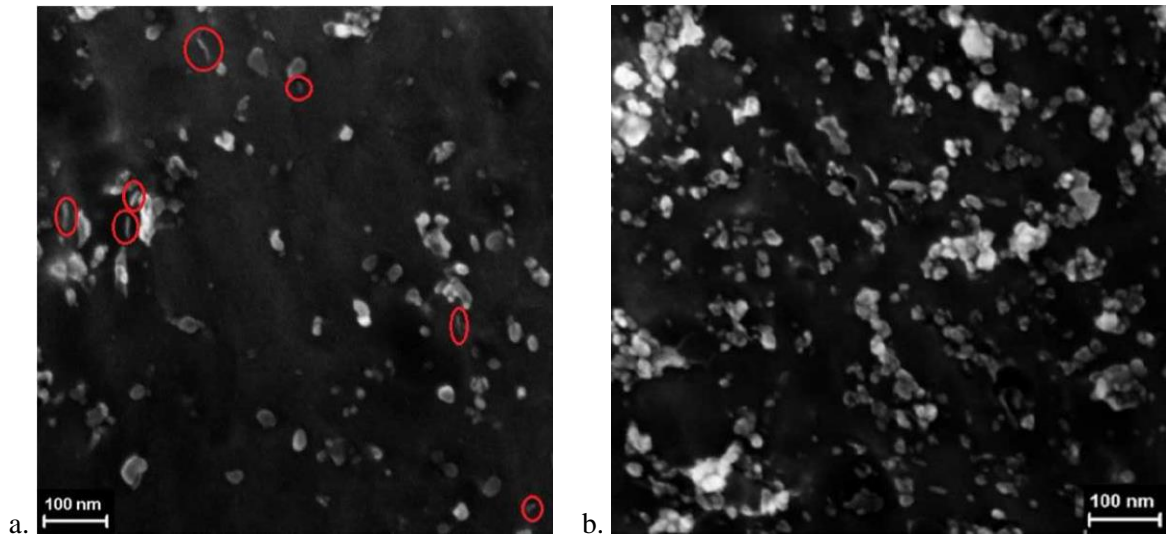


Figura 2 Microstruttura del MMnC a. rinforzato con particelle generate in-situ e b. rinforzato con particelle generate in-situ e aggiunte ex-situ

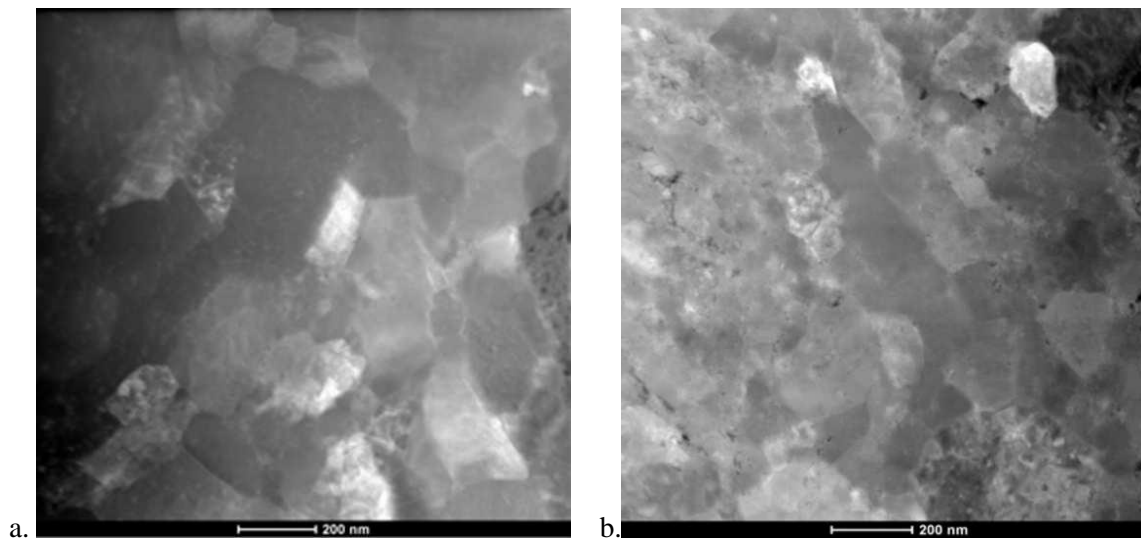
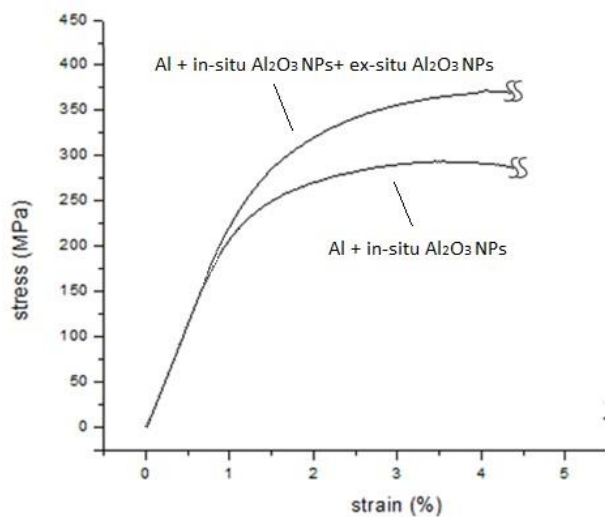


Figura 3 le immagini HAADF del MMnC a. rinforzato con particelle generate in-situ e b. rinforzato con particelle generate in-situ e aggiunte ex-situ

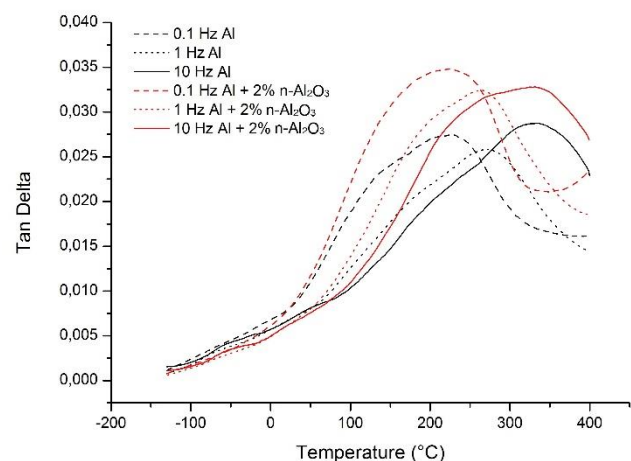
Anche se i campioni sono stati estrusi e poi trattati termicamente a temperatura elevata (400 ° C), si può ipotizzare che la crescita del grano è stata limitata dalle NP che hanno ostacolato il movimento dei bordi di grano. Prove di durezza Vickers e di trazione sono state effettuate per valutare le proprietà meccaniche dei fili nanocompositi. Il filo di Al rinforzato con particelle in-situ e ex-situ è caratterizzato da una durezza maggiore rispetto il filo rinforzato solo con le particelle in situ (106 ± 1 HV vs. 96 ± 1 HV). Questi valori sono notevolmente superiori a quelli

normalmente mostrati dall'Al CP commercialmente puro (~ 20 HV), anche con grano ultrafine (40 HV) [25]. Le curve di trazione sono mostrate in Fig. 4a. Il filo rinforzato ex situ mostra un più alto carico di snervamento (YS) e carico di rottura (UTS). Anche i valori di YS e UTS sono molto più elevati di quelli generalmente mostrati dall'alluminio commercialmente puro UFG [26]. In particolare, il materiale rinforzato con il 2 % in peso di allumina ex-situ ha raggiunto un YS e un UTS rispettivamente di 282 MPa e 373 MPa, mentre il composito rinforzato con particelle in-situ ha raggiunto YS e UTS rispettivamente di 225 MPa e 302 MPa. In confronto, l'Al CP e l'Al UFG CP Al mostrano valori molto più bassi, rispettivamente: YS di 20 MPa e 110 MPa e UTS di 30 MPa e 120 MPa [24]. Il miglioramento è probabilmente dovuto all'azione congiunta delle nanoparticelle disperse, dei grani ultrafini e della differenza in coefficiente di espansione termica (CTE) tra particelle ceramiche e matrice che genera maggiore densità di dislocazioni [5,14,25,27].

In Fig. 4b, i risultati delle prove di *internal friction* sono raffigurati in termini di $\tan \delta$ in funzione della temperatura. A 0,1, 1 o 10 Hz un picco $\tan \delta$ si osserva per entrambi i tipi di MMnC. La maggiore quantità di Al_2O_3 ha portato a migliori prestazioni smorzamento a temperature superiori a 50°C per una frequenza di 0,1 Hz, a 70°C per una frequenza di 1 Hz ed a 100°C per una frequenza di 10 Hz. Il valore di $\tan \delta$ a 1 Hz per l'alluminio CP è ~ 0,001 a 25°C e ~ 0,007 a 275°C [28]. Pertanto, un aumento significativo della capacità di damping è stato registrato per entrambi i MMnC. L'*internal friction* dei materiali è fortemente sensibile ai difetti reticolari (difetti di punto, dislocazioni, bordi di grano e interfacce) [32]. 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 [16,32,33]. La maggiore densità di difetti e di interfacce nella microstruttura del filo rinforzato con Al_2O_3 ex-situ sono ritenuti la causa dell'aumento della capacità di smorzamento dei materiali alle alte temperature.



a.



b.

Figura 4 a. Curva stress-strain b. Curva Tan (δ)-Temperatura

CONCLUSIONI

Fili nanocompositi di alluminio rinforzati con nanoparticelle di allumina ben disperse all'interno della matrice metallica sono stati prodotti con successo attraverso un processo di metallurgia delle polveri basato sul ball milling, il consolidamento della polvere per estrusione a caldo e il 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 aggiunti ex-situ in particelle di allumina di dimensioni nanometriche. E 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 ultrafined 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] Omya 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] X. Li, Y. Yang and X. Cheng, “Ultrasonic-assisted fabrication of metal matrix Nanocomposites”, *Journal of Materials Science*, 39 (2004), 3211-3212.
- [12] Z. Liu, Q. Han, J. Li. “Ultrasound assisted in situ technique for the synthesis of particulate reinforced aluminum matrix composites”, *Composites: Part B* 42 2080–2084, 2011
- [13] 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
- [14] 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.
- [15] Yi Huang Terence G. Langdon “Advances in ultrafine-grained materials” *Materials today* 16 (2013) 85–93
- [16] 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.
- [17] 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
- [18] M.A. Trunoc, M. Schoenitz, X. Zhu, E.L. Dreizin, “Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders”, *Combust. Flame*, 140 (2005) 310-318.
- [19] 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.
- [20] M. Balog, F. Simancik, M. Walcher, W. Rajner, C. Poletti, “Extruded Al–Al₂O₃ composites formed in situ during consolidation of ultrafine Al powders: Effect of the powder surface area” *Mater. Sci. Eng., A* 529 (2011) 131- 137
- [21] K. Wafers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Technical Report No. 19 Revised, Alcoa Laboratories (1987) p. 64.
- [22] B. Rufino, F. Boulch, M.-V. Coulet, G. Lacroix, R. Denoyel, “Influence of particles size on thermal properties of aluminium powder” *Acta Mater.* 55 (2007) 2815-2827.
- [23] 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 Al₂O₃ skeleton” *Material Science and Engineering A* 613 (2014) 82-90
- [24] Q. Ge, M. Vedani, G. Vimercati. *Extrusion of Magnesium Tubes for Biodegradable Stent Precursors*. *Materials and Manufacturing Processes*. Volume 27, Issue 2, 2012, p140-146

- [25] 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
- [26] "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 1 Equal-Channel Angular Pressing and Creep in Ultrafine-Grained Aluminium and Its Alloys By Vaclav Sklenicka, Jiri Dvorak, Milan Svoboda, Petr Kral and Marie Kvapilova
- [27] Praveennath G. Koppad, H.R. Aniruddh Ram, K.T. Kashyap On shear-lag and thermal mismatch model in multiwalled carbon nanotube/copper matrix nanocomposites JALCOM 549, 2013, 82-87.
- [28] 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
- [32] M.S. Blanter I.S. Golovin H. Neuhauser H.-R. Sinning Internal Friction in Metallic Materials Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007
- [33] 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