

Sinterizzazione di polveri di alluminio puro e nano-allumina mediante ECAP ed estrusione a caldo

R. Casati, Q. Ge, M. Vedani, D. Dellasega, P. Bassani, A. Tuissi

I nano-compositi a matrice metallica (Metal Matrix nano-Composites, MMnCs) sono una nuova classe di materiali caratterizzati da elevate proprietà meccaniche, tribologiche e di damping. Questi compositi sono costituiti da una matrice metallica duttile e tenace rinforzata con nano particelle ceramiche. Al fine di superare il problema della scarsa bagnabilità delle particelle ceramiche nel metallo liquido e di produrre un composito caratterizzato da una buona dispersione dei rinforzi, diversi metodi non convenzionali sono stati oggetto di studio in ricerche recenti. Il lavoro presentato in questo articolo mira ad esaminare due processi di metallurgia delle polveri per la produzione di MMnCs. In particolare, polvere di dimensioni micrometriche di Al è stata macinata mediante un mulino a sfere ad alta energia (High Energy Ball Milling) e compattata mediante ECAP (Equal Channel Angular Pressing) a 200°C e mediante estrusione a caldo (Hot Extrusion, HE) a 300°C. La microstruttura del materiale è stata monitorata durante le varie fasi del processo produttivo attraverso un'analisi SEM. Misure di densità e durezza Vickers sono state effettuate sui prodotti finali. Il metodo di compattazione via ECAP si è rivelato molto efficiente per la compattazione delle polveri, quindi è stato adottato per la produzione di compositi a base di alluminio rinforzato dal 2% e dal 5% di γ -allumina (20nm). Le analisi al microscopio elettronico hanno rivelato che i rinforzi ceramici sono in parte aggregati in micro-cluster e in parte distribuiti come singole particelle nanometriche all'interno della matrice metallica. Inoltre, un aumento della quantità di Al_2O_3 ha portato ad una riduzione della densità del composito. Nonostante le porosità e i cluster di allumina, i compositi presentano maggiore durezza Vickers (rispettivamente 54.3HV e 58.2HV per il 2% e il 5% di Al_2O_3 contenuta) rispetto al campione di alluminio puro (51.5HV). Possibili soluzioni vengono infine proposte al fine di conseguire una migliore dispersione delle particelle ceramiche.

Parole chiave: Alluminio e leghe - Materiali compositi - Nanomateriali - Sinterizzazione - Estrusione

INTRODUZIONE

I compositi di alluminio rinforzati con particelle ceramiche sono materiali molto interessanti per applicazioni strutturali grazie alla loro leggerezza, alta resistenza meccanica specifica e modulo elastico specifico e grazie alle loro buone proprietà tribologiche e di damping [1,2]. Il loro comportamento meccanico può essere ulteriormente migliorato utilizzando nano-particelle ceramiche in sostituzione ai convenzionali rinforzi di dimensioni micrometriche

[3-6]. Tali particelle nanometriche possono migliorare ulteriormente le prestazioni meccaniche dei metalli di base in quanto interagiscono con le dislocazioni e agiscono da punti di ancoraggio ostacolando il movimento di questi difetti reticolari [7-9]. Recenti studi [3-6] hanno rivelato che il rafforzamento di metalli puri e leghe mediante dispersione di ossidi, carburi, nanotubi di carbonio (CNT) ed altri materiali ceramici può essere raggiunto attraverso diversi metodi di preparazione. Inoltre, i CNT essendo caratterizzati da una elevatissima resistenza, rigidità e conducibilità elettrica si sono rivelati un rinforzo opportuno poiché conferiscono al metallo base interessanti caratteristiche adatte per applicazioni avanzate, per esempio, nel campo dell'elettronica [6, 10-12]. La principale difficoltà da affrontare per la produzione di nano-compositi a matrice metallica (Metal Matrix Nano Composites, MMnCs) consiste nella scarsa bagnabilità delle particelle ceramiche. Per superare questo problema, sono stati proposti in studi recenti alcuni metodi di produzione non convenzionali, come per esempio: ultrasound assisted casting [3,13], disintegrated melt deposition (DMD) [3,14], processi in-situ [3,15-17], metallurgia delle polveri (powder metallurgy, PM) [3,11,12,18-24] ed altri [25,26] che si sono dimostrati

Riccardo Casati

Qiang Ge

Maurizio Vedani

Dipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano
Via La Masa - 20156 Milano

David Dellasega

Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano,
Via Ponzio, 34 - Milano

Paola Bassani, Ausonio Tuissi

CNR-ENI

Corso Promessi Sposi, 29 - 23900 Lecco

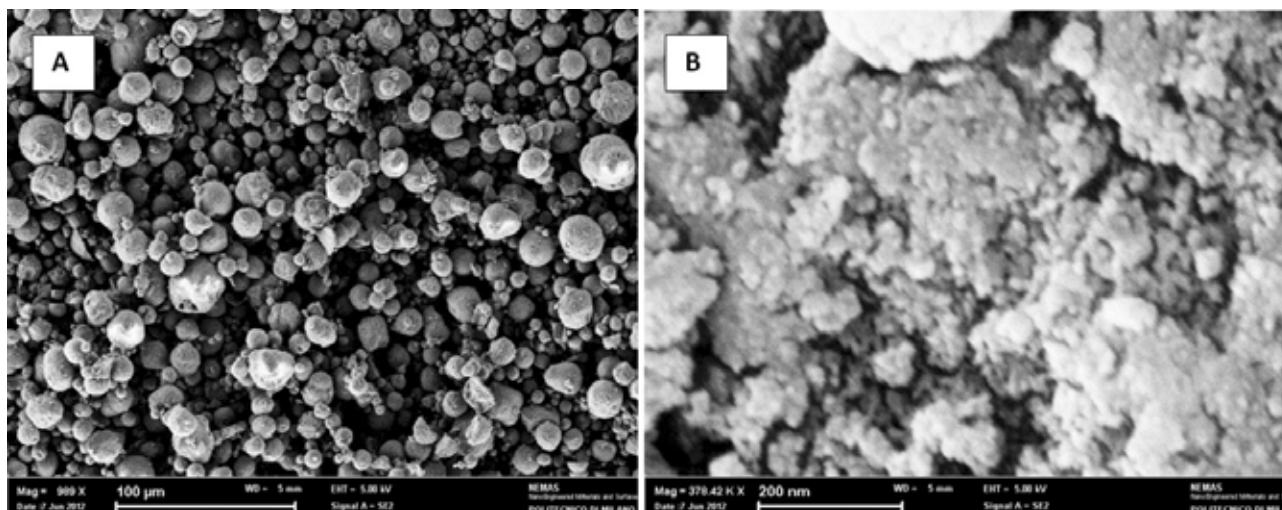


Fig. 1 - a) Micrografia SEM dei cluster di Al_2O_3 nanometrica. b) Superficie dei cluster di Al_2O_3 nanometrica

Fig. 1 - a) SEM micrograph of Al_2O_3 in as received condition. b) Surface of nano- Al_2O_3 cluster.

essere possibili soluzioni per ottenere una buona dispersione delle particelle all'interno della matrice. Il presente lavoro si concentra sulla preparazione di MMNCs di alluminio rinforzato con diverse quantità di $\gamma-Al_2O_3$ mediante processi di metallurgia delle polveri. Diversi lavori affrontano il tema della miscelazione e del consolidamento di polveri; le tecniche comunemente utilizzate per la sinterizzazione sono: hot isostatic pressing (HIP), stampaggio a caldo e estrusione a caldo [3,11,12,18-24]. Nel lavoro presentato in questo articolo, le polveri sono state mescolate mediante high energy ball milling e poi compattate tramite ECAP (Equal Channel Angular Pressing) o estrusione a caldo (Hot Extrusion, HE). Le indagini sulla microstruttura sono state eseguite mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) e diffrazione di raggi X (XRD) durante le diverse fasi di lavorazione. Le proprietà fisiche dei compositi e dell'alluminio puro non rinforzato, preso come riferimento, sono state stimate in termini di densità e durezza Vickers.

PARTE SPERIMENTALE

Per le attività sperimentali sono state utilizzate polveri di alluminio puro (fornite da ECKA Granules GmbH) e di allumina cubica $\gamma-Al_2O_3$ (fornite da COMETOX Srl), con dimensione medie di 20 μm e 20 nm rispettivamente. Il processo di macinazione ad alta energia, effettuato mediante un mulino planetario Pulverisette 4 dotato di giare e sfere (10 mm di diametro) in acciaio temprato, è stato eseguito al fine di miscelare il 2% e il 5% (in peso) di allumina con la polvere di alluminio e per rompere i cluster di Al_2O_3 . È stato scelto un rapporto sfere/polvere di 5:1 (in peso) ed è stato aggiunto l'1% in volume di alcol etilico come agente di controllo del processo (PCA) per evitare una eccessiva saldatura a freddo con la conseguente formazione di agglomerati. Le giare sono state riempite e chiuse in una camera a guanti in atmosfera di argon per prevenire l'ossidazione della polvere durante l'intero processo. La

macinazione delle polveri è stata eseguita per 5 ore, interrompendo la procedura ogni 30 minuti per 15 minuti per evitare un eccessivo aumento di temperatura. La velocità del disco principale è stata impostata a 250 rpm in senso orario, mentre la velocità dei due pianeti è stata impostata a 200 rpm in senso antiorario. Polveri di alluminio puro e polveri composite di Al/Al_2O_3 sono state compattate mediante ECAP o estrusione a caldo (HE). Bussolotti con diametro esterno $D_{est} = 10$ mm e diametro interno $D_{int} = 8$ mm sono stati riempiti con la polvere, chiusi per mezzo di una spina e quindi sottoposti a ECAP e HE. Lo stampo ECAP utilizzato per gli esperimenti è caratterizzato da un angolo di intersezione tra i canali di 110° e da un diametro dei canali di 10 mm. Lo stampo ECAP è stato riscaldato a $200^\circ C$ utilizzando quattro riscaldatori a resistenza (800W ciascuno). Il processo ECAP è stata effettuato seguendo la route Bc (rotazione del campione di 90° sempre nello stesso verso ad ogni passaggio) per tre passaggi. Il processo di HE è stato condotto per mezzo di uno stampo con diametro di ingresso di 10 mm e diametro di uscita di 4 mm ($A_i/A_o = 6,25$). Esso è stato riscaldato mediante induzione magnetica e mantenuto a $300^\circ C$ durante tutto il processo di deformazione della billetta [27].

Non è stato possibile effettuare HE a temperature più basse in quanto il carico richiesto si è rivelato superiore al carico massimo della pressa da laboratorio utilizzata (100kN). Entrambi i processi sono stati eseguiti a velocità costante di 5 mm/min. Un processo secondario di estrusione a caldo è stato eseguito su campioni ECAP usando gli stessi parametri utilizzati per il processo di compattazione via HE. La densità dei materiali è stata stimata mediante una bilancia idrostatica di Archimede. La microdurezza Vickers (HV) è stata misurata per mezzo di un tester Future Tech Corp. FM-700 applicando un carico di 1 N per 15 s. Le indagini di diffrazione di raggi X (XRD) sono state eseguite per mezzo di un diffrattometro PANalytical X'pert Pro. L'analisi microstrutturale è stata eseguita mediante un microscopio elettronico a scansione SEM Zeiss Supra 40 3.

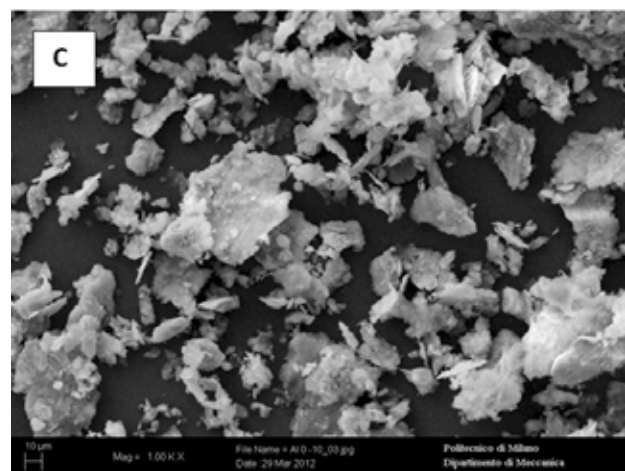
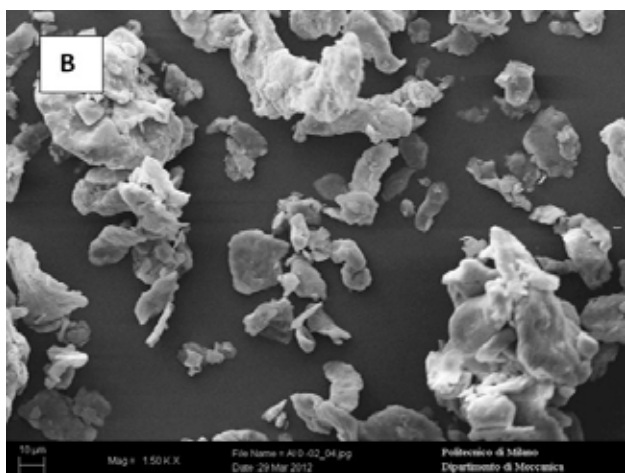
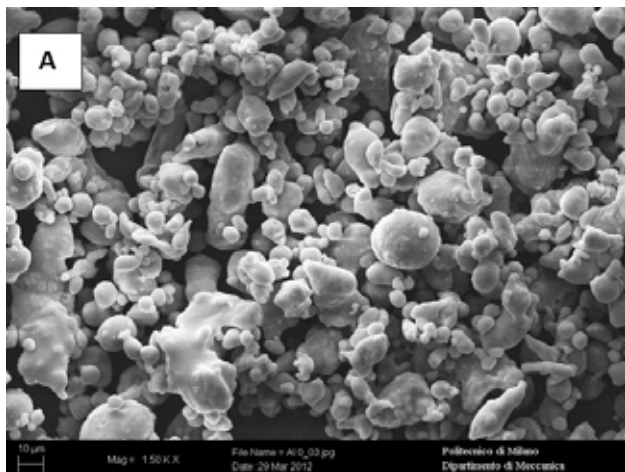


Fig. 2 - Micrografia SEM di polvere di Al a) tal quale, b) dopo 2 ore di macinazione e c) dopo 5 ore di macinazione.

Fig.2 - SEM micrograph of pure aluminum powder a) as received, b) after 2 hours of ball milling and c) after 5 h of ball milling.

	Densità (g/cm ³)	Durezza Vickers (HV)
ECAP Al puro tal quale	2.69	48.8
ECAP Al puro macinato	2.67	51.5
HE Al puro tal quale	2.67	42.6
HE Al puro macinato	2.66	43.3
ECAP+HE puro tal quale	2.68	43.0
ECAP+HE Al puro macinato	2.68	43.6

La densità teorica dell'alluminio è 2,7 g/cm³.

Tab. 1 - Densità e microdurezza Vickers di polveri compattate di alluminio puro mediante ECAP a 200°C e HE a 300°C.

Table 1 - Density and Vickers hardness of pure Aluminum prepared by ECAP at 200°C and HE at 300°C.

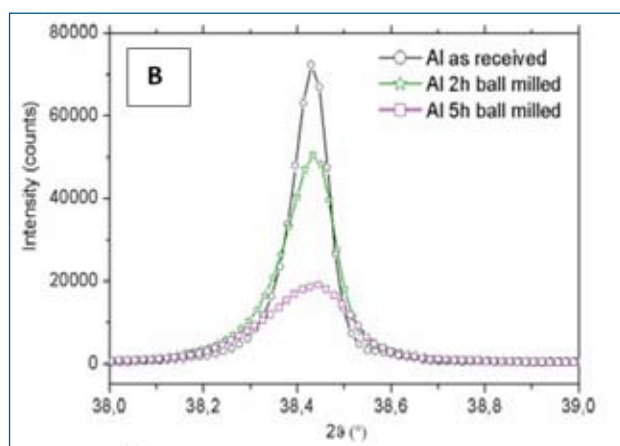
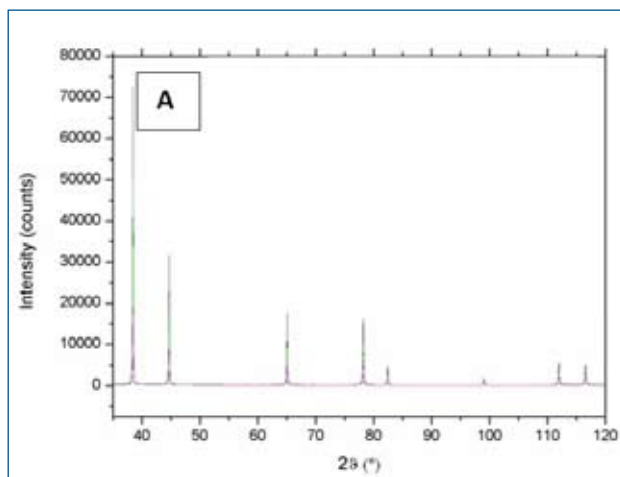


Fig. 3 - a) Spettro XRD di polveri di Al tal quale e dopo 2 e 5 ore di macinazione, a) ingrandimento del picco a 38,4° (piani (111))

Fig. 3 - a) XRD spectrum of Al powder in as received condition and after 2 and 5 hours of high energy ball milling. b) A magnification of the peak at 38,4° (111)

	Densità (g/cm ³)	Durezza Vickers (HV)
ECAP Al+2%Al ₂ O ₃ macinato	2,63	54.3
ECAP Al+5%Al ₂ O ₃ macinato	2,53	58.2

La densità teorica dell'alluminio è 2,7 g/cm³. La densità teorica dell'allumina è 3,9 g/cm³.

Tab. II - Densità e microdurezza Vickers delle polveri compattate di Al/Al₂O₃ mediante ECAP a 200 °C.

Table II - Density and Vickers hardness of Al/Al₂O₃ composites prepared ECAP at 200 °C.

RISULTATI

Materiale

Prima del processo di ball milling è stata effettuata un'indagine SEM preliminare sulle polveri nanometriche di allumina e su quelle micrometriche di alluminio.

Le particelle di allumina risultano aggregate sotto forma di micro-cluster di forma sferica (Fig. 1). Viceversa le polveri di alluminio appaiono fra loro separate e di forma arrotondata (Fig. 2a). Il processo di macinazione è stato eseguito su una miscela di polveri di Al/Al₂O₃ con l'obiettivo di rompere gli aggregati di polveri ceramiche e di disperderle nelle particelle metalliche (o sulla superficie delle stesse).

Ball milling

In Fig. 2 sono rappresentate le micrografie di particelle di alluminio puro prima e dopo il processo di macinazione (2 e 5 ore). Le continue collisioni tra le sfere e le polveri causano una severa deformazione plastica delle particelle di metallo. Inoltre la rottura ripetuta e la saldatura a freddo delle particelle conducono alla formazione di scaglie metalliche dalla forma schiacciata e irregolare (flakes). L'accumulo di difetti reticolari nel materiale, probabilmente sotto forma di dislocazioni, è confermato dall'analisi XRD. In Fig.3 è riportato l'intero spettro e, come esempio, un ingrandimento del picco a 38,4 ° (piani (111)) entrambi relativi alla polvere di Al prima e dopo la macinazione. Le polveri macinate sono caratterizzate da picchi allargati che sono indicativi di dimensione molto ridotte dei cristalliti e di una elevata densità di difetti. L'analisi SEM effettuata su polveri composite (Al/Al₂O₃) macinate per 2 e 5 ore ha mostrato una evoluzione morfologica delle particelle analoga a quella manifestata dalle polveri di Al puro.

Compattazione di alluminio puro

Le prove di compattazione sono state inizialmente effettuate su polveri di alluminio puro prima e dopo il processo di macinazione (2 ore). La tabella I riassume i risultati in termini di densità e durezza Vickers ottenuti su campioni sinterizzati mediante ECAP a 200 ° C, HE a 300 ° e da campioni prima consolidati mediante ECAP e quindi sottoposti a HE.

Le polveri deformate plasticamente durante il ball milling si sono dimostrate più difficili da consolidare (come si evince

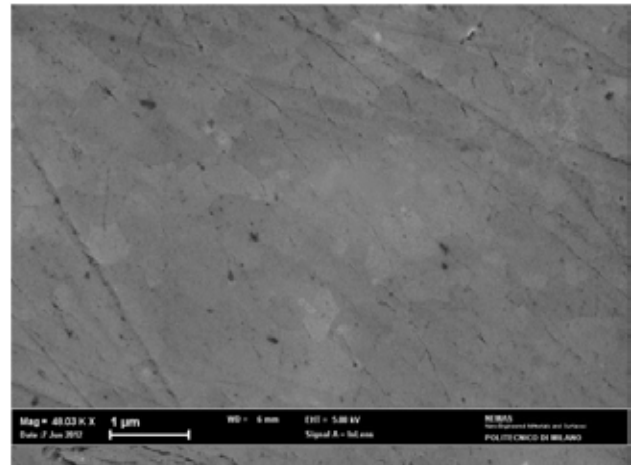


Fig. 4 - Micrografia SEM di polveri di alluminio sinterizzate.

Fig.4 - SEM micrograph of compacted Al powders.

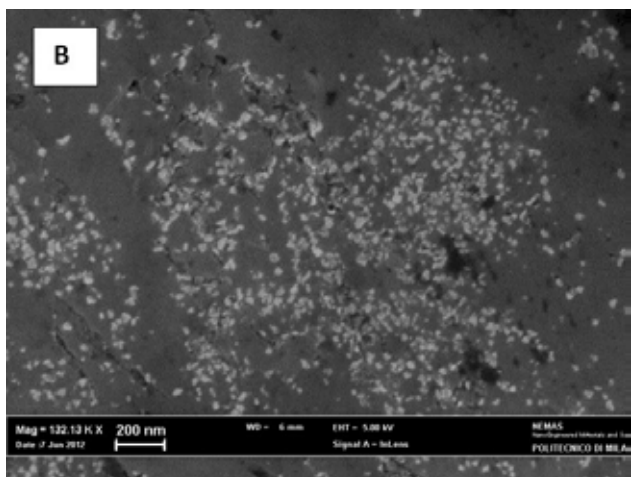
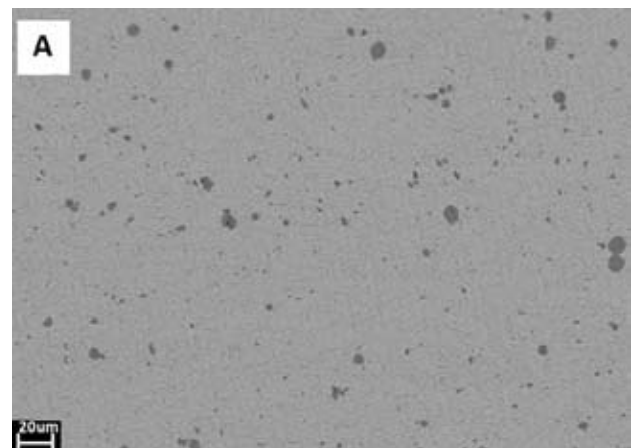


Fig. 5 - Micrografie SEM di Al-2%Al₂O₃: a) presenza di cluster di allumina di dimensioni micrometriche (elettroni retrodiffusi, BSE), b) nano-allumina dispersa all'interno della matrice di alluminio (elettroni secondari, SE).

Fig. 5 - SEM micrographs of Al-2%Al₂O₃ composite a) micro-sized alumina clusters (back scattered electrons, BSE), b) nano-alumina dispersed within the aluminium matrix (secondary electrons, SE).

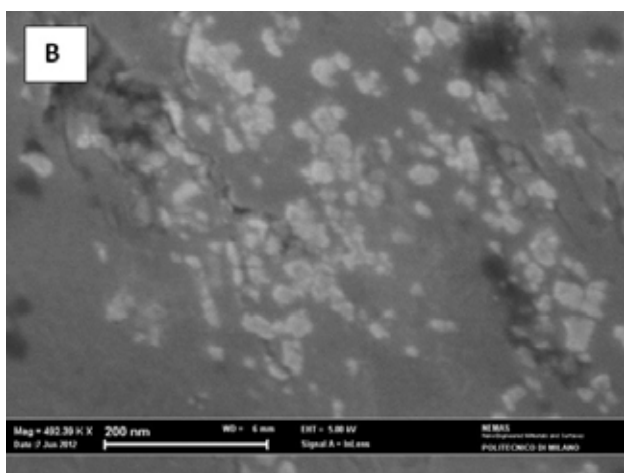
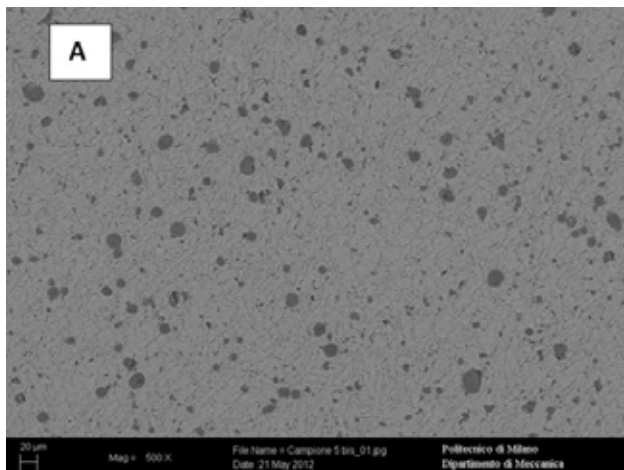


Fig. 6 - Micrografie SEM di Al-5%Al₂O₃ a) presenza di cluster di allumina di dimensioni micrometriche (BSE), b) nano-allumina dispersa all'interno della matrice di alluminio (SE).

Fig. 6 - SEM micrographs of Al-5%Al₂O₃ composite a) micro-sized alumina clusters (BSE), b) nano-alumina dispersed within aluminium matrix (SE).

dalla più bassa densità del sinterizzato). Esse possono sopportare una minore quantità di deformazione e più frequentemente portano alla formazione di ponti tra le particelle e quindi di pori: la micrografia riportata in Fig.4 mostra la porosità sub-micrometrica che caratterizza la struttura del campione compattato mediante ECAP partendo da polveri macinate. Inoltre, la stessa figura consente di definire la dimensione dei grani (inferiore a 1μm) grazie alla loro differente orientazione cristallografica. Nonostante la minore densità, i campioni sottoposti a 2 ore di macinazione mostrano una maggiore durezza Vickers rispetto ai campioni provenienti dalla polvere tal quale. Questo è probabilmente dovuto al contributo di incrudimento e di affinazione del grano conferito dalla macinazione al materiale. Le particelle sinterizzate con il metodo ECAP esibiscono migliori risultati in termini di durezza Vickers rispetto quelli mostrati dalla polvere compattata mediante HE. Inoltre, presentano anche migliori proprietà rispetto ai campioni che hanno subito dopo la compattazione via ECAP un ulteriore processo di deformazione mediante estrusione a caldo. Ciò

è probabilmente dovuto alle temperature più elevate a cui si sono svolti i processi di HE. Infatti, l'estrusione a caldo è stata eseguita a 300°C, mentre l'ECAP a 200°C.

Compattazione di polveri composite

Poiché i migliori risultati in termini di densità e durezza sono stati ottenuti compattando le polveri di Al puro tramite il solo processo ECAP, questa tecnica è stata scelta al fine di produrre compositi di alluminio rinforzati con il 2 e 5% (in peso) di allumina. In Fig.5 e in Fig.6 sono mostrate le micrografie SEM dei due compositi al termine del processo di compattazione. In entrambi i casi le nano-particelle ceramiche risultavano in parte aggregate in cluster di dimensioni micrometriche (Fig.5a e Fig.6a) e in parte ben distribuite come singole particelle nanometriche all'interno della matrice metallica (Fig.5b e Fig.6b). Inoltre, l'aumento della quantità di Al₂O₃ ha provocato la riduzione della densità del composito (Tabella II) a causa delle porosità presenti nei cluster di allumina.

È ben noto che per ottenere le migliori performance meccaniche, le particelle devono essere ben disperse nell'intero volume del materiale composito. In questo modo i rinforzi possono interagire più facilmente con le dislocazioni impedendone il moto. Una preliminare rottura dei cluster di allumina attraverso un dispositivo di generazione di onde ultrasoniche o attraverso tempi di macinazione più elevati potrebbe agire nella giusta direzione per ottenere una migliore dispersione delle particelle ceramiche all'interno della matrice metallica.

Nonostante la presenza di pori e di cluster di allumina, i compositi raggiungono una maggiore durezza Vickers, se confrontati con i campioni di alluminio puro (tabelle I e II). In particolare, l'aggiunta del 2% e del 5% di allumina comporta un aumento del 6% e 12% rispettivamente della durezza Vickers.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti possono essere così riassunti:

1. Il processo di ball milling eseguito per mischiare le polveri di Al con quelle di Al₂O₃ e per distruggere gli aggregati di particelle ceramiche provoca una deformazione severa delle polveri metalliche e induce un elevato numero di difetti al loro interno. Esse acquisiscono una forma schiacciata e irregolare a scaglie (flakes).
2. La compattazione di polveri in condizioni tal quali e dopo essere macinate è stata conseguita con successo mediante estrusione a caldo a 300°C e mediante ECAP a 200°C. Un processo secondario di estrusione è stato effettuato sui campioni sottoposti a sinterizzazione via ECAP. Il più alto valore di durezza Vickers è stato raggiunto dal campione derivante da polveri macinate e compattate mediante ECAP (51.5 HV). Questo processo permette inoltre di avere una minore porosità all'interno dei campioni.
3. Compositi a base alluminio e rinforzati con il 2% and 5% di allumina di dimensione nanometrica sono stati prepa-

rati mediante tecnica ECAP a 200°C. I rinforzi risultano parzialmente aggregati in micro-cluster e parzialmente distribuiti come singole particelle nanometriche disperse nella matrice metallica. L'incremento della quantità di Al_2O_3 comporta una riduzione della densità del composito a causa delle presenza di vuoti nei cluster di allumina.

4. Nonostante la più alta quantità di pori e di aggregati micrometrici di allumina, i compositi raggiungono durezza Vickers più elevate di quelle ottenute compattando Al puro. L'aggiunta del 2 e 5% di allumina comporta un incremento della durezza del 6 e del 12 % rispettivamente.
5. Una preliminare rottura dei cluster di allumina attraverso un dispositivo di generazione di onde ultrasoniche o attraverso tempi di macinazione più elevati potrebbe consentire di ottenere una migliore dispersione delle particelle ceramiche all'interno della matrice metallica.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la ditta ECKA Granules GmbH nella persona del Dr. Antonio Gandin per avere fornito le polveri di alluminio utilizzate per la ricerca.

Si ringrazia inoltre il Sig. Giordano Carcano per il supporto tecnico.

BIBLIOGRAFIA

- 1] Karl U. Kainer Editor, Metal Matrix Composites. Custommade Materials for Automotive and Aerospace Engineering, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006)
- 2] Nikhilesh Chawla, and Yu-Lin Shen, Advanced Engineering Materials. 3, 6 (2001)
- 3] Sie Chin Tjong, Advanced Engineering Materials. 9, 8 (2007)
- 4] F. He, Q. Han, M. J. Jackson, Int. J. Nanoparticles. 1, 4 (2008)
- 5] P. H. Cury Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, Materials Research. 12, 1 (2009)
- 6] S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, International Materials Reviews. 55, 1 (2010)
- 7] Sung-In Hahn, Seung J. Hwang, Journal of Alloys and Compounds. 483 (2007)
- 8] A. Sanaty-Zadeh, Materials Science and Engineering A. 531 (2012)
- 9] Z. Zhang, D.L. Chen, Materials Science and Engineering A. 483 (2008)
- 10] S. Yamanaka, R. Gonda, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno, T. Tsukada, Materials Transactions. 48, 9 (2007)
- 11] C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, Y. X. Ma, Materials Letters. 61, 14-15 (2007)
- 12] C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, A. B. Li, Materials Science and Engineering A. 444 (2007)
- 13] X. Li, Y. Yang, X. Cheng, Journal of Material Science, 39 (2004)
- 14] N. Srikanth, H.K. F. Calvin, M. Gupta. Materials Science and Engineering: A, 423, 1-2 (2006)
- 15] L. Lu, M. O. Lai, Y. Su, H. L. Teo, C. F. Feng, Scripta Materialia. 45 (2001)
- 16] L. Lu, M. O. Lai, J. L. Yeo, Composite Structures. 47 (1999)
- 17] M. O. Lai, L. Lu, W. Laing, Composite Structures. 66 (2004)
- 18] S. Goussous, W. Xu, X. Wu, K. Xia, Composite Science and Technology. 69 (2009)
- 19] M. Huller, G. G. Chernik, E. L. Fokina, N. I. Budim, Rev. Adv. Mater. Sci. 18 (2008)
- 20] H. Mahboob, S. A. Sajjadi, S. M. Zebarjad. Synthesis of Al- Al_2O_3 nano-composite by mechanical alloying and evaluation of the effect of ball milling time on the microstructure and mechanical properties. Proceedings of the international conference on MEMS and nanotechnology, ICMN (2008) 1-15 may; Kuala Lumpur, Malaysia.
- 21] H. Ferkel, F. L. Mordike, Material Science and Engineering A. 298 (2001)
- 22] A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A. Abdel Gawad, P. Borah, Material science and engineering A. 508 (2009)
- 23] R.D. Haghighi, S.A. J. Jahromi, A. Moresedgh M. T. Khorshid, JMEPEG (2011)
- 24] S. Goussous, W. Xu, K. Xia, Journal of Physics, Conference series 240 (2010)
- 25] K. B. Nie, X. J. Wang, L. Xu, K. Wu, X. S. Hu, M. Y. Zheng, Materials and Design. 36 (2012)
- 26] M. De Cicco, Lih-Sheng Turng, Xiaochun Li, J. H. Perepezko, Journal of Materials Processing Technology. 209, 18-19 (2009)
- 27] Q. Ge, M. Vedani, G. Vimercati, Materials and Manufacturing Processes. 27, 2 (2012)

Sintering of pure aluminum and nano-alumina powders by ECAP and hot extrusion

Keywords: Al, Al_2O_3 , MMNC, Metal Matrix Nano-Composite, ECAP, extrusion, ball milling

Metal matrix nano-composites (MMNCs) are a new class of materials which exhibit high mechanical performance combined with good tribological and damping properties. They are constituted by a ductile metal matrix reinforced by hard nano-particles. In order to overcome the poor wettability of the small ceramic compound in the molten metal and to achieve a good dispersion of the reinforcements into the matrix, several unconventional fabrication processes were proposed in recent studies. This research is aimed at investigating two powder metallurgy synthesis routes for the production of MMNCs. A preliminary study on pure aluminum powder was performed to analyze the performance of the two processing for the production of full compacted billets. Aluminum micro-powder was attritioned by high energy ball milling and sintered by Equal channel angular pressing (ECAP) at 200°C and hot extrusion at 300°C. SEM analysis was carried out in order to monitor the microstructure of the material at different stages of the whole process. Density measurements and Vickers hardness tests were also carried out on final products. ECAP revealed a very efficient method for powder compaction and it was adopted for the preparation of Al composites reinforced by 2% and 5% of 20nm -alumina. The reinforcements resulted partially aggregated in micro-clusters and partially distributed as single nano-particles within the metal matrix. Nonetheless, the composites exhibit higher Vickers hardness if compared with the pure aluminum compacted sample.