

Indurimento superficiale di leghe di alluminio mediante diffusione di rame

K. Brunelli, I. Rampin, M. Dabalà, M. Magrini

Lo scopo di questo lavoro è quello di sviluppare un processo per incrementare la durezza superficiale delle leghe di alluminio 2024 e 7075 mediante trattamenti di diffusione di rame, depositato elettroliticamente sulla superficie. I trattamenti diffusivi sono stati effettuati in forno in atmosfera inerte a temperature comprese nell'intervallo 470-500 °C per un tempo massimo di 24 h, seguiti da trattamenti di solubilizzazione e invecchiamento. I campioni sono stati caratterizzati mediante analisi al microscopio ottico (OM), microscopia elettronica a scansione (SEM), diffrazione a raggi X (XRD) e misure di microdurezza Vickers. La lega 2024, in seguito ai trattamenti di diffusione del rame condotti a temperature prossime ai 495 °C, raggiunge una durezza superficiale di 500 HV_{0,1}, contro 80 HV_{0,1} del cuore del campione.

Ciò è dovuto alla formazione dell'intermetallico Al₂Cu. Il trattamento di invecchiamento non influenza lo spessore di diffusione che rimane di circa 50 µm, bensì modifica la durezza in maniera diversa a seconda che l'invecchiamento sia naturale o artificiale. I trattamenti di diffusione condotti sulla lega 7075 a temperature prossime a 500 °C provocano la diffusione del rame fino ad una profondità di 600 µm e causano una parziale fusione degli intermetallici superficiali, non permettendo di ottenere un aumento significativo della durezza superficiale. Abbassando la temperatura del trattamento diffusivo (470 °C), la zona interessata dalla diffusione del rame è di circa 100 µm con una durezza di 860 HV_{0,1}, dovuta alla formazione di intermetallici Al-Cu e Zn-Cu. Anche in questo caso, il successivo invecchiamento artificiale non varia lo spessore di diffusione, ma porta ad una diminuzione della durezza superficiale a valori attorno a 500 HV_{0,1}.

PAROLE CHIAVE:

alluminio e leghe, microscopia elettronica, intermetallici, trattamenti termici

INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio sono ampiamente utilizzate nel settore automobilistico ed aeronautico grazie al loro basso peso specifico e all'elevata conducibilità termica. Il loro limite maggiore sono la bassa durezza superficiale e la scarsa resistenza ad usura. Negli ultimi anni sono stati condotti vari studi per sopperire a questo loro limite, ricorrendo a rivestimenti superficiali ottenuti attraverso varie tecniche e con diversi materiali di rivestimento. Le tecniche più usate sono state la deposizione PVD [1,2], CVD [3], la deposizione elettrochimica e l'utilizzo di laser [4,5]. Gli elementi maggiormente utilizzati per i rivestimenti di leghe di alluminio sono nichel [6-9], cromo [10,11], ferro [12].

Le leghe scelte in questo lavoro sono la 2024 e la 7075, due tra le leghe di alluminio più diffuse e di maggiore interesse grazie alle loro elevate proprietà meccaniche, innalzabili con un opportuno trattamento termico. Questo consiste in un trattamento di solubilizzazione seguito da un trattamento di tempra e di invecchiamento [13-19].

Lo scopo di questo lavoro è di innalzare la durezza superficiale delle due leghe di alluminio scelte attraverso deposizione elettrolitica di rame e successiva diffusione mediante trattamenti termici condotti alla massima temperatura utilizzabile, senza arrivare alla fusione dei composti intermetallici. La scelta di depositare rame è legata al fatto che l'interazione di questo elemento

con l'alluminio porta alla formazione di intermetallici con elevata durezza e resistenza ad usura. Il tipo di intermetallici che si formano e lo spessore del loro strato dipende dalla quantità di rame che diffonde nel substrato e dal tipo di lega trattata.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Le composizioni chimiche delle leghe 2024 e 7075 studiate in questo lavoro sono riportate in Tab. 1. Le leghe sono state fornite sotto forma di barra non trattata termicamente da cui sono stati ricavati dei campioni a forma di parallelepipedo, con un'area superficiale di circa 12 cm², che sono stati opportunamente lucidati e rivestiti elettroliticamente con rame.

La ramatura è stata eseguita mediante immersione dei campioni in un bagno al solfato la cui composizione viene riportata in Tab. 2. Data la geometria semplice dei pezzi, il rivestimento ottenuto è di spessore uniforme. I campioni ramati vengono quindi risciacquati in acqua distillata e sottoposti al trattamento termico di diffusione. Il trattamento di diffusione è stato effettuato a temperatura leggermente inferiore a quella di inizio fusione delle leghe. Tale trattamento è stato eseguito in un forno a tubo, in atmosfera resa inerte da un flusso di Ar a diverse temperature (470°C-500°C) e per diversi tempi (8- 24h).

I campioni sono poi stati sottoposti al trattamento di solubilizzazione, tempra ed invecchiamento, sia naturale che artificiale, secondo le modalità indicate in letteratura. La solubilizzazione è stata condotta a 495 °C per la lega 2024 e a 465 °C per la lega 7075 e la tempra è stata fatta in acqua. Alcuni pezzi della lega 2024 sono stati invecchiati naturalmente mantenendoli a temperatura ambiente per alcuni giorni, altri sono stati riscaldati a 190

K. Brunelli, I. Rampin, M. Dabalà, M. Magrini

DPCI, Università degli Studi di Padova,
Via Marzolo 9, 35131 Padova

Lega	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Altri
2024	0,50	0,50	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	0,25	0,1	0,20 Ti+Zr
7075	0,4	0,50	1,2-2,0	0,3	2,1-2,9	5,1-6,1	0,18-0,28	0,25 Ti+Zr

TAB. 1 *Composizione chimica delle leghe in esame (wt.%).*
Chemical composition of Al 2024 and 7075 substrates (wt.%).

Bagno elettrolitico	
Solfato di rame	150 g/l
Acido solforico	30 g/l
Solfato di sodio	20 g/l
Temperatura	50 °C

TAB. 2 *Composizione del bagno di deposizione.*
Composition of the electrolytic bath.

°C per 12 h. La lega 7075 è stata invecchiata con un trattamento di 24 h a 120 °C.

Le due leghe in esame sono anche state sottoposte ad una deposizione spontanea di rame immergendo ed agitando i pezzi in un bagno a base di solfato per pochi minuti.

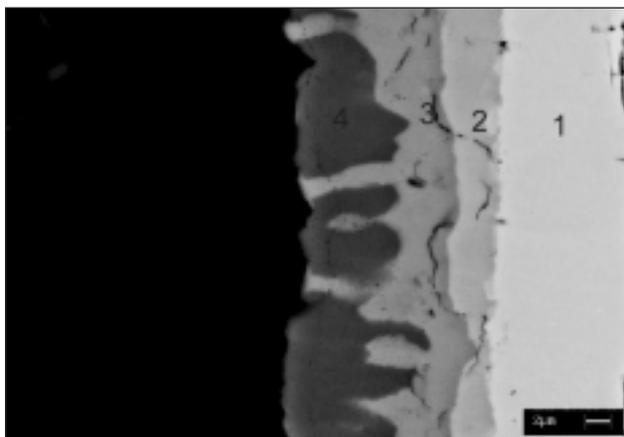
La caratterizzazione morfologica e microstrutturale dei campioni è stata eseguita tramite analisi al microscopio ottico Leitz, microscopia elettronica con un Cambridge Stereoscan 440 SEM, equipaggiato con microsonda Philips PV800 EDS, e mediante diffrazione di raggi X con un diffrattometro SIEMENS D500 (Cu $K\alpha$).

I profili di microdurezza sono stati ottenuti mediante un microduremetro Leitz-Werlag applicando un carico di 100 g.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Lega 7075

L'osservazione al microscopio ottico rivela che già con un trattamento della durata di 8 ore condotto a 470 °C si ha la completa diffusione del rame depositato elettroliticamente. Nel campione così trattato si formano più strati di intermetallici a vario contenuto di rame, come si può osservare in figura 1. Lo strato esterno è composto da Al 41 at.%, Cu 56 at.% e Zn 3 at.%, che presuppone la formazione dei composti θ -Al₂Cu e η -AlCu, ed ha uno spessore di 10 μ m. Vi è poi uno strato di 5 μ m contenente Al 50,5 at. %, Cu 43 at.%, Zn 2 at.% e Mg 4,5 at. %. Il terzo e quarto strato non sono separati tra loro e nel complesso sono spessi 15 μ m. In quello che può essere definito il terzo strato si riscontra la seguente composizione: Al 55 at.%, Cu 32 at.%, Zn 2 at.% e Mg 11 at. %, mentre nel quarto si ha: Al 77 at.%, Cu 19 at.%, Zn 1 at.% e Mg 3 at.%. Lo strato intermetallico è separato dal substrato e ciò rivela che non si ha



diffusione preferenziale lungo i bordi di grano. Come si può notare dalla tabella riassuntiva della composizione degli strati di diffusione (Tab. 3), l'unico elemento in lega che riesce a migrare fino alla superficie del campione è lo zinco e proprio nello strato più esterno è presente in maggiore quantità.

Gli strati intermetallici assumono una morfologia diversa quando viene aumentato da 8 a 16 h il tempo di trattamento termico condotto a 470 °C e raggiungono uno spessore complessivo di 90 μ m. Come si può vedere in Fig. 2 la zona di diffusione è caratterizzata dalla presenza di 4 zone compenetranti tra loro, a diversa composizione.

Dall'analisi EDS emerge che lo strato esterno presenta una quantità di rame pari al 50 at.%, ed è costituito prevalentemente dall'intermetallico AlCu. E' interessante notare che i profili di concentrazione dell'alluminio e del rame sono lineari e decrescono nella direzione opposta, mentre la distribuzione degli alliganti non segue lo stesso andamento (Tab. 4). Infatti, lo zinco è presente in maggiore quantità negli strati di diffusione più esterni rispetto all'interfaccia tra strato di diffusione e substrato. La sua percentuale varia dal 2 al 4 at. %, mentre il magnesio è presente in maggiore quantità negli strati intermedi, dove arriva ad essercene il 15 at.%.

Il trattamento termico condotto a 500 °C per 12 h porta alla totale diffusione del rame in tempi più brevi, ma anche alla parziale fusione dei composti intermetallici. In Fig. 3 è riportata l'immagine SEM di una zona di fusione degli intermetallici, in cui le zone chiare sono più ricche in rame mentre le zone scure presentano solo un modesto aumento di Cu e una scarsa diminuzione di Zn e Mg rispetto alla composizione della lega di partenza.

La durezza superficiale dei campioni trattati a 470 °C assume valori molto elevati con un massimo di 850 HV_{0,1} per il trattamento più lungo. L'aumento della quantità di rame depositato aumenta il picco di durezza superficiale, così come l'innalzamento del tempo di permanenza del pezzo a 470 °C incrementa la profondità di indurimento. I valori di durezza raggiunti si possono collegare alla presenza delle fasi AlCu e Al₂Cu (caratterizzati da durezza tra 600 e 400 HV_{0,1}). Il campione trattato a 470 °C per 16 h mostra valori elevati di durezza (800 HV_{0,1}) nello stato esterno che è caratterizzato da zone più chiare dove è stata registrato un 4 at.% di Zn (Fig. 2-Tab.4). Tale aumento di durezza è imputabile alla pre-

Punto	Al at.%	Cu at.%	Zn at.%	Mg at.%
1	41	56	3	-
2	50,5	43	1,8	4,4
3	54,8	32,3	2,2	10,6
4	77,5	18,8	0,6	3,1

TAB. 3 *Composizione delle zone indicate in fig. 1.*
EDS analysis of the zones that are shown in Fig. 1.

FIG. 1 *Immagine SEM-BSE della sezione del campione trattato a 470 °C per 8 h.*

SEM-BSE cross-section image of the 7075 coated sample after heat treatment at 470 °C for 8 h.

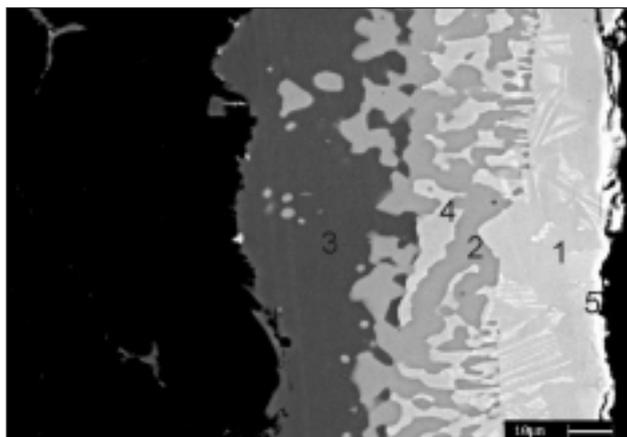


FIG. 2 Immagine SEM-BSE della sezione del campione trattato a 470 °C per 16 h.

SEM-BSE cross-section image of the 7075 coated sample after heat treatment at 470 °C for 16 h.

Punto	Al at.%	Cu at.%	Zn at.%	Mg at.%
1	49,6	48,6	1,8	-
2	44	37,5	3	15,5
3	70,5	29,5	-	-
4	52,6	46	1,4	-
5	48,7	47,4	3,9	-

TAB. 4 Composizione delle zone indicate in fig. 2.

EDS analysis of the zones that are shown in Fig. 2.

senza di un maggiore quantità di zinco presente in soluzione solida o più probabilmente come composto intermetallico $Al_3Cu_5Zn_2$ [20].

L'invecchiamento artificiale porta ad una diminuzione della durezza superficiale che si stabilizza nei primi 50 µm su valori poco superiori ai 500 HV (quasi 5 volte la durezza interna) per poi decrescere rapidamente raggiungendo i valori usuali alla profondità di 100 µm.

In Fig. 4 sono riassunti i profili di microdurezza dei campioni trattati a 470 °C per tempi diversi e del campione successivamente invecchiato.

I trattamenti di diffusione condotti sulla lega 7075 a temperature prossime a 500 °C provocano la diffusione del rame fino ad una profondità di 600 µm e causano una parziale fusione degli intermetallici superficiali, non permettendo di ottenere un aumento significativo della durezza superficiale.

Lega 2024

L'analisi al microscopio ottico rivela che lo strato di rame depositato è uniforme e aderente al substrato. Lo spessore aumenta con l'aumentare del tempo di deposizione ed assume i valori di 20 µm dopo un tempo di deposizione di 20 min, 30 µm dopo 40 min e 50-60 µm dopo 60 min.

Il trattamento termico di diffusione condotto a 495 °C per 24 h induce la migrazione del rame all'interno del substrato e la diffusione dell'alluminio e degli elementi in lega verso la superficie. L'osservazione al SEM con gli elettroni retrodiffusi e l'analisi EDS rivelano che dopo un trattamento di diffusione di 24 h si forma uno strato compatto di 40 µm all'interfaccia tra substrato e strato di rame depositato non diffuso, caratterizzato da una concentrazione del 71 at.% di Al e del 29 at.% di Cu (Fig. 5a, b). Basandosi

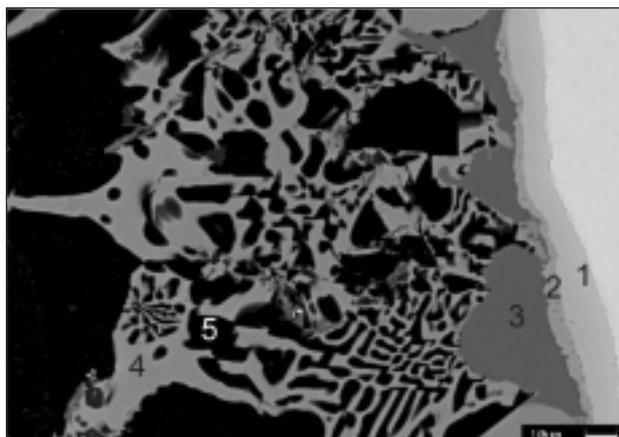


FIG. 3 Immagine SEM-BSE della sezione del campione trattato a 500 °C per 12 h.

SEM-BSE cross-section image of the 7075 coated sample after heat treatment at 500 °C for 12 h.

Punto	Al at.%	Cu at.%	Zn at.%	Mg at.%
1	75	23	2	-
2	32	66	2	-
3	49	48	1,5	1,5
4	30	54	7	9
5	87	4	6	3

TAB. 5 Composizione delle zone indicate in fig. 3.

EDS analysis of the zones that are shown in Fig. 3.

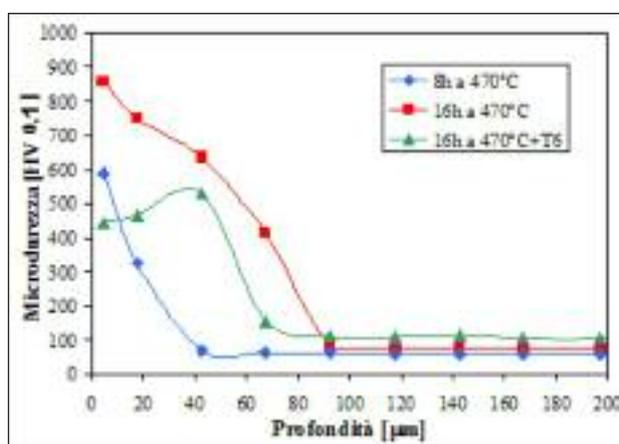


FIG. 4 Confronto tra alcuni profili di microdurezza della lega 7075.

Microhardness profiles of 7075 samples after different heat treatments.

sul diagramma di stato Al-Cu, si può affermare che tale strato è principalmente costituito dall'intermetallico Al_2Cu (θ). Le analisi XRD confermano la presenza di tale intermetallico.

Lungo l'interfaccia tra lo strato costituito dall'intermetallico e il substrato, vi sono alcune zone in cui è stato registrato un arricchimento in Fe, Mn. (Fig. 6a, b). La disomogeneità in prossimità del substrato è dovuta alla diversa diffusione degli elementi. Durante il trattamento termico non si ha solo la diffusione del rame verso l'interno del pezzo ma anche degli elementi in lega anche se presenti in piccole quantità. La diffusione dell'alluminio e la sua

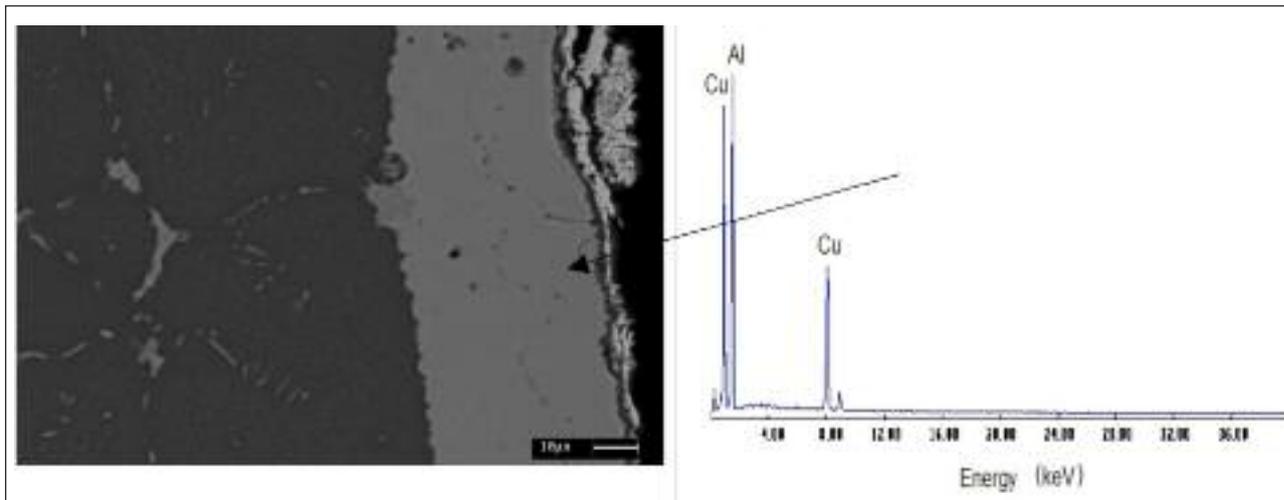


FIG. 5 Immagine SEM (a) dello strato di diffusione del campione trattato a 495 °C per 24h; (b) microanalisi effettuata sullo strato di interdiffusione.

SEM-BSE cross-section image of the 2024 coated sample after heat treatment at 495 °C for 24 h (a); EDS analysis on the compound layer (b).

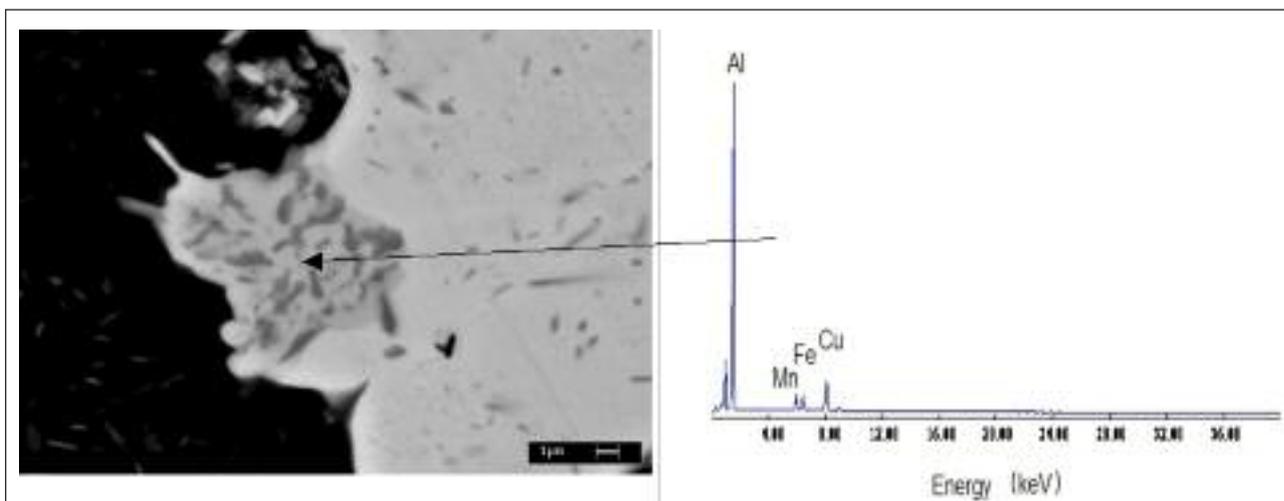


FIG. 6 Immagine SEM (a) dell'interfaccia substrato-strato intermetallico; (b) microanalisi effettuata in corrispondenza della zona indicata.

SEM-BSE cross-section image of the 2024 coated sample at the interface substrate-compound layer (a); EDS analysis performed (b).

elevata affinità con il rame portano alla formazione di uno strato esterno compatto costituito praticamente solo da questi due elementi. Gli elementi manganese e ferro diffondono meno ma vanno pur sempre a creare zone di composti misti.

In questa lega lo strato costituito dall'intermetallico è nettamente separato dal substrato. Mediante indagine EDS si è appurato che non vi è diffusione del rame lungo i bordi di grano e che i precipitati che si trovano sono tipici delle leghe della serie 2000.

Il trattamento termico di invecchiamento eseguito sul campione rivestito porta ad un'affinazione dei precipitati all'interno del substrato, lasciando pressoché invariato lo spessore dello strato di diffusione (Fig. 7).

Le analisi di microdurezza effettuate sui campioni prima e dopo i trattamenti di diffusione e di tempra+invecchiamento sono riportate in Fig. 8.

L'elevata durezza superficiale dello strato ricco in rame si deve alla presenza della fase intermetallica Al_2Cu (caratterizzata da microdurezze dell'ordine di 400-600 $HV_{0,1}$). L'invecchiamento natu-

rale (T4) contribuisce all'indurimento di tale zona.

Per quanto riguarda le prove di microdurezza, come già riscontrato in letteratura, è stato registrato un maggior indurimento nel campione sottoposto ad invecchiamento naturale. Precisamente la durezza della lega è risultata di 78 $HV_{0,1}$ non trattata, 130 $HV_{0,1}$ dopo trattamento T6, 140 $HV_{0,1}$ dopo invecchiamento naturale T4.

CONCLUSIONI

Nel caso della lega 7075 il trattamento termico a 470 °C induce la formazione di una zona di diffusione pluristratificata composta da $AlCu$, Al_2Cu . Trattando i campioni per 8 ore lo strato di diffusione è dello spessore di circa 30 μm e ha una durezza superficiale di circa 600 $HV_{0,1}$, attribuibile ai composti intermetallici Al-Cu. Il trattamento di 16 ore porta alla formazione di uno strato di diffusione di 90 μm. In questo caso la durezza superficiale arriva a 850 $HV_{0,1}$, un valore decisamente superiore ai 600 $HV_{0,1}$ tipici degli intermetallici Al-Cu. Questo fenomeno può essere spiegato con la presenza di una maggiore quantità di Zn in solu-

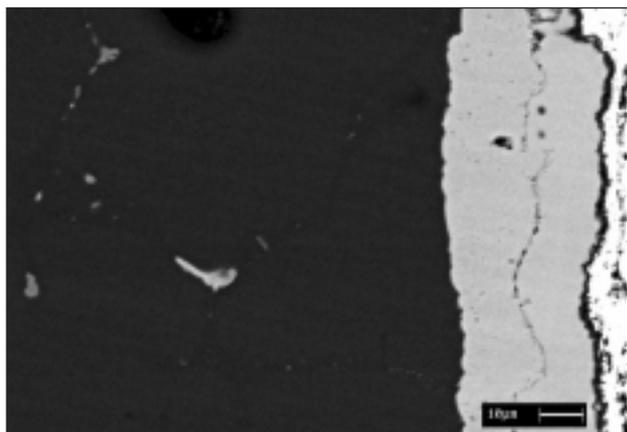


FIG. 7 Immagine SEM del campione dopo trattamento termico di diffusione e T6.

SEM image of the 2024 sample after diffusion and T6 treatments.

zione solida o, più probabilmente, come composto intermetallico $Al_3Cu_5Zn_2$, favorita dal maggior tempo di diffusione degli elementi in lega verso l'interfaccia con lo strato di rame depositato. Il trattamento di invecchiamento induce una diminuzione della durezza massima raggiunta (530 $HV_{0,1}$ contro 850 $HV_{0,1}$ rilevati prima dell'invecchiamento).

Per quanto riguarda la lega 2024 lo strato di rame depositato è uniforme, ben aderente al substrato e di spessore crescente all'aumentare del tempo di deposizione. Nel caso del rivestimento più spesso, il successivo trattamento diffusivo in forno a 495 °C porta alla formazione di uno strato costituito principalmente dall'intermetallico Al_2Cu (θ) in cui si raggiunge una durezza di 500 $HV_{0,1}$. Il trattamento di invecchiamento non modifica lo spessore dello strato intermetallico bensì influenza la durezza (500 $HV_{0,1}$ dopo trattamento di diffusione; 300 $HV_{0,1}$ dopo trattamento di invecchiamento).

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. LUGSCHEIDER, G. KRAMER, C. BARIMANI, H. ZIMMERMANN, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995), p.497.
- [2] M. H. STAIA, Y. Y. SANTANA, Z. DEL V. MARCANO, Surf. Eng. 20 (2004), p.128.
- [3] K. T. RIE, A. GEBAUER, J. WOHLER, Surf. Coat. Technol. 86-87 (1996), p.498.
- [4] L. DUBOURG, H. PELLETIER, D. VAISSIERE, F. HLAWKA, A. CORNAT, Wear 253 (2002), p.1077.
- [5] L. DUBOURG, F. HLAWKA, A. CORNAT, Surf. Coat. Technol. 151-152 (2002), p.329.
- [6] K. BRUNELLI, M. DABALA, C. MARTINI, Metallurgia Italiana 7-8 (2006), p.37.
- [7] I. APACHITEL, J. DUSZCZYK, Surf. Coat. Technol. 132 (2000), p.89.
- [8] J. ALEXIS, D. ADRIAN, T. MASRI, J. A. PETIT, Surf. Eng. 20 (2004), p.121.
- [9] D. VOJTECH, M. NOVAK, M. ZELINKOVA, P. NOVAK, A. MICHALCOVA, T. FABIAN, Appl. Surf. Sci. 255 (2009), p.3745.
- [10] A. ALMEIDA, M. ANJOS, R. VILAR, R. LI, M.G.S. FERREIRE, W.M. STEEN, K.G. WATKINS, Surf. Coat. Technol. 70 (1995), p.221.
- [11] Y.Y. QUI, A. ALMEIDA, R. VILAR, Scripta Metall. Mater. 33(6) (1995), p.863.
- [12] W.J. TOMLINSON, A.S. BRANSDEN, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994), p.1086.
- [13] L. LASA, J. M. RODRIGUEZ-IBABE, Mat. Charact. 48 (2002), p.371.
- [14] M. ARAVIND, P. YU, M. Y. YAU, DICKON H. L. NG, Mat. Sci. Eng. A 380 (2004), p.384.
- [15] I.N. KHAN, M. J. STARINK, J. L. YAN, Mat. Sci. Eng. A 472 (2008), p.66.
- [16] S. C. WANG, M. J. STARINK, Acta Mat. 55 (2007), p.933.

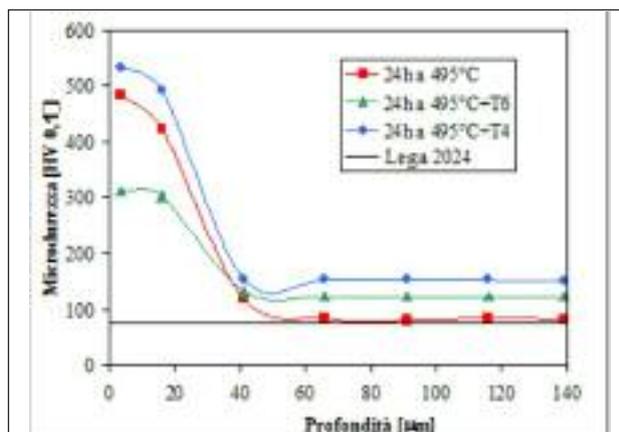


Fig. 8 Confronto tra alcuni profili di microdurezza della lega.

Microhardness profiles of 2024 samples after different heat treatments.

- [17] T. J. BASTOW, S. CELOTTO, Acta Mat. 51 (2003), p.4621.
- [18] S. W. KIM, D. Y. KIM, W. G. KIM, K. D. WOO, Mat. Sci. Eng. A 304-306 (2001), p.721.
- [19] S.C. WANG, M. J. STARINK, N. GAO, Scripta Mat. 54 (2006), p.287.
- [20] H. LIANG, Y.A.CHANG, J. Phase, Eq., 19 (1998) p. 25

Abstract

Surface hardening of aluminium alloys through Cu electrolytic coating

Key words: aluminium and alloys, electronic microscopy, intermetallics, heat treatments

Aluminium and its alloys are attractive for many applications in chemical, automotive and aerospace industries because of their excellent properties as height- to- weight ratio, high electrical and thermal conductivities and good formability. However their hardness and wear resistance are poor in comparison to steels. Continuous efforts are made in order to preserve the mechanical characteristics of the aluminium substrate while improving coating performance [1-12].

In this work, a surface hardening process based on Cu electrolytic coating and subsequent diffusion heat treatments was studied for 7075 and 2024 aluminium alloys (Tab. 1, 2). Heat treatments in furnace at temperatures ranging between 470 °C and 500 °C for different times were performed in order to obtain surface hardening of the aluminium alloy by diffusion of Cu into the substrate. The effect of temperature and time on the microstructure and the depth of hardening was studied by SEM, EDS, XRD and microhardness tests.

The heat treatments at 470° C for 8 and 16 h carried out on the Cu coated - 7075 AA samples induced principally the formation of AlCu and Al_2Cu intermetallic phases characterised by hardness values of 600-850 $HV_{0,1}$ (Fig.1, 2, 4). The higher values (850 $HV_{0,1}$) are due to the presence of Zn in solid solution or probably in form of intermetallic phase $Al_3Cu_5Zn_2$ [20] (Tab. 3, 4).

The heat treatments at 495° C for 24 h carried out on the Cu coated - 2024 AA samples induced principally the formation of a surface layer constituted of Al_2Cu intermetallic phase, characterised by the hardness of about 500 $HV_{0,1}$ (Fig. 5, 8).