

Nanotecnologie e nuove prospettive applicative per i materiali metallici

D. Basset

La meccanofabbricazione è una tecnologia di macinazione ad alta energia di materiali in granuli o in polvere che permette la realizzazione di materiali nanofasici in polvere attraverso un combinazione di processi mecano-chimici, quali alligazione meccanica, miscele ad alta energia, fenomeni di frattura e di coalescenza dei prodotti in elaborazione, ecc. Tale processo impiega reattori mecano-chimici nei quali i materiali in polvere introdotti sono assoggettati ad azioni mecano-chimiche ad alta frequenza da parte di mezzi macinanti. Tale tecnologia ha dimostrato la sua idoneità nel sintetizzare sia materiali nano-strutturati (dimensioni delle cristalliti <100 nm) e sia una varietà di leghe in equilibrio e fuori dall'equilibrio termodinamico partendo da miscele di polveri elementari.

I materiali meccanofabbricati spaziano in un range ampio che può andare dagli acciai da utensili alle leghe intermetalliche, dalle matrici nanocomposite ai flakes. Una caratteristica peculiare della tecnologia di meccanofabbricazione è di ampliare le possibilità di 'progettare' un materiale al fine di soddisfare particolari esigenze applicative. MBN ha messo a punto impiantistiche proprie di meccanofabbricazione con capacità produttive che gli permettono di presentarsi nel mercato con quantità di materiali nanostrutturati industrialmente significative.

Parole chiave: nanomateriali, materiali compositi, estrusione, tribologia, sinterizzazione

IL PROCESSO DI PRODUZIONE DEI MATERIALI NANOFASICI E LA CAPACITÀ PRODUTTIVA

Il processo di Mechanomade è un processo che avviene a temperatura ambiente, adatto ad ottenere materiali nanostrutturati. Le attrezzature usate sono dei reattori ad alta energia in cui i materiali di partenza, generalmente in polvere o in pezzature inferiori al centimetro, sono posti in appositi contenitori con dei mezzi macinanti - generalmente sfere - e fatti oscillare ad alta frequenza.

Il principio di base di tali macchine è basato sul concetto di impatti ripetuti dei mezzi macinanti sui materiali da trattare. Gli impianti a disposizione hanno subito un'evoluzione negli anni, passando da attrezzature da laboratorio con capacità produttive quantificabili in pochi kg per anno, fino a diventare negli ultimi anni delle produzioni industriali che a tutti gli effetti possono soddisfare le esigenze di realtà industriali diversificate (l'attuale capacità produttiva installata in MBN di materiali nanostrutturati è di circa 200 t/anno).

I fenomeni che avvengono durante la meccanofabbricazione sono una combinazione di azioni meccaniche sulle particelle (miscelazione meccanica, deformazioni elastoplastiche, microsaldature, fratture, ecc.) e di azioni chimiche (diffusioni, rotture di legami, attivazioni chimiche, reazioni, generazione di stati attivati e radicali liberi ecc.).

Questo permette di "combinare" dei solidi su una scala molto piccola (di alcuni nanometri), modulando fasi e composti anche al di là degli equilibri termodinamici ed eventualmente generando materiali per reazioni in situ. Si ha così a disposizione un processo produttivo che allarga di molto lo spazio accessibile per "creare" nuovi materiali, allentando alcuni vincoli produttivi che le tecnologie tradizionali hanno spesso (ad esempio solubilità solide limitate).

D. Basset - MBN srl, San Vendemiano (TV), www.MBN.it

Memoria presentata al simposio AIM - FAST
"Nanotecnologie e nuove prospettive applicative per i materiali metallici",
Milano 10 giugno 2002

APPLICAZIONI INDUSTRIALI

Il processo di meccanofabbricazione di materiali nanostrutturati diventa quindi una via possibile, flessibile ed efficace per realizzare materiali su misura. Materiali quindi che si adattano alle esigenze industriali ampliando le possibilità di realizzazione di un dato componente e non dovendo scegliere tra un numero finito e a volte limitato che il mercato propone.

La progettazione del materiale passa attraverso più fasi che combinano e ottimizzano quelle che sono le esigenze di mercato e le possibilità realizzative del materiale/componente. Queste fasi sono individuabili sinteticamente in:

- Definizione delle prestazioni richieste dal materiale.
- Progettazione del materiale (composizione, assetto di fase, processabilità industriale).
- Meccanofabbricazione delle polveri nanostrutturate.
- Classificazione delle polveri.
- Formatura dei solidi.
- Trattamenti e lavorazioni.

Per quanto riguarda la utilizzazione dei materiali nanostrut-

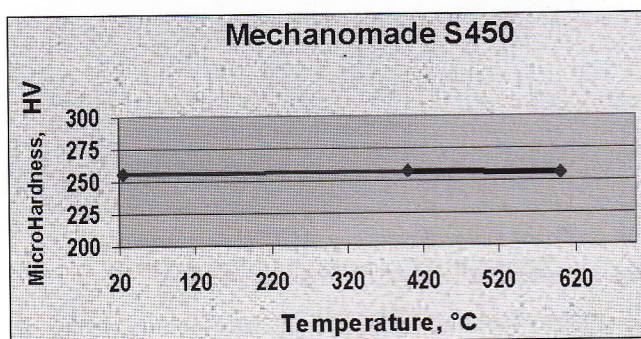


Fig 1: Microdurezza in funzione della temperatura di ricottura dopo estrusione (matrice metallica Cu-Al₂O₃)

Fig 1: Microhardness versus annealing temperature for Cu-Al₂O₃ after extrusion

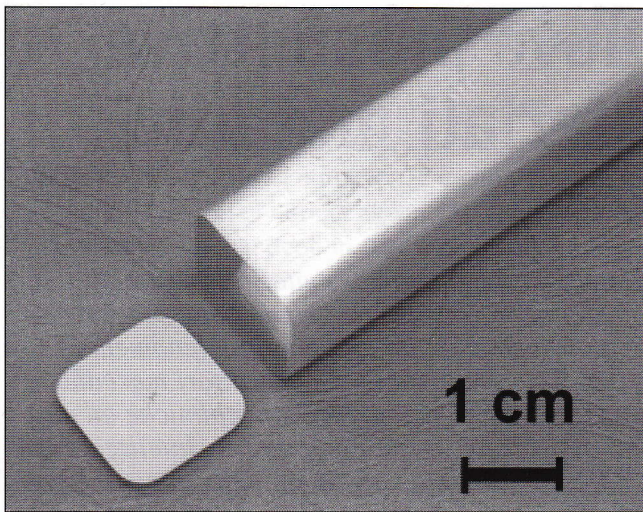


Fig 2: Estruso da polveri di matrice metallica nanocomposita Cu-Al₂O₃

Fig 2: Extruded Cu/Al₂O₃ nanocomposite



Fig 3: Recess tool realizzato con AISI M2 nanostrutturato

Fig 3: Nanosstructured AISI M2 recess tool

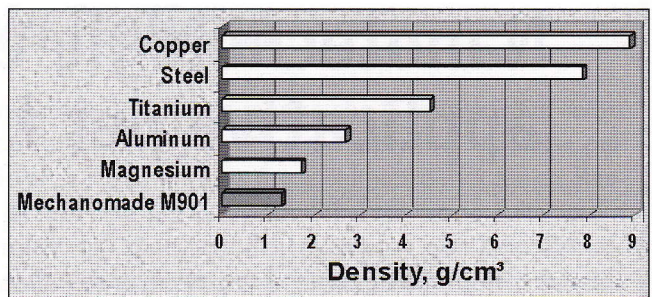


Fig 4: Densità a confronto tra leghe metalliche

Fig 4: Densities of alloys

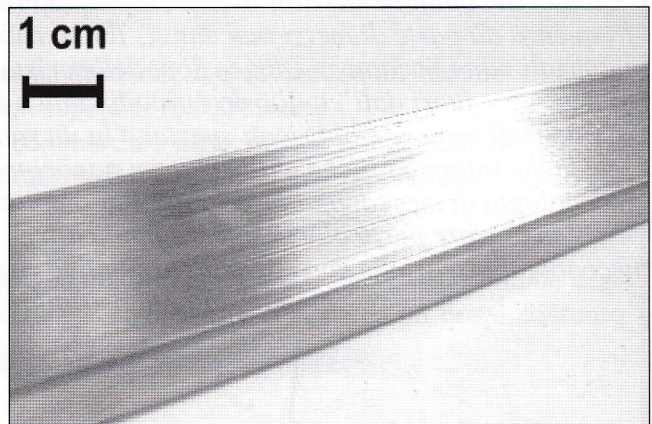


Fig 5: Esempio di estruso diretto da polveri di lega Mg-Li (Mechanomade M 901) nanostrutturata- barra di sezione rettangolare 35x10 mm

Fig 5: Extruded Mg-Li nanostructured alloy

turati in polvere prodotti con tecnica di meccanofabbricazione è da sottolineare che sono impiegate tecnologie di consolidamento sia tradizionali che innovative.

Per quanto riguarda le tecniche produttive tradizionali si utilizzano la sinterizzazione (formatura del verde e cottura in forno) e la pressatura isostatica a caldo (HIP).

Per quanto riguarda le metodologie di recente introduzione nel mondo industriale o addirittura completamente nuove sono da ricordare lo spray termico (sia al plasma sia HVOF sia il detonation gun), l'estrusione diretta di polveri, la formatura di polveri.

In questo secondo gruppo si intravedono dei cammini di applicazione industriale con potenzialità di sviluppo molto elevate.

MATRICI METALLICHE RINFORZATE

Un'esemplificazione di progetto di un materiale in cui si è studiata l'ottimizzazione tra conducibilità elettrica e limite elastico si è verificata nell'ambito dei conduttori elettrici per applicazioni gravose, in cui sostituire il Berillio per motivi di impatto ambientale (conduttori per blindosbarre, gabbie per motori di treni, contatti elettrici ecc.).

In tal caso è stata sviluppata una matrice metallica nanocomposita Cu-Al₂O₃, ottenendo profili estrusi nanostrutturati con durezza di 250 HV, circa 800 MPa di limite elastico e conducibilità elettrica al 79 % IACS.

Le tecnologie di consolidamento principalmente usata è stata l'estrusione diretta da polveri, è stata dimostrata l'utilizzabilità di tali materiali anche per la sinterizzazione classica.

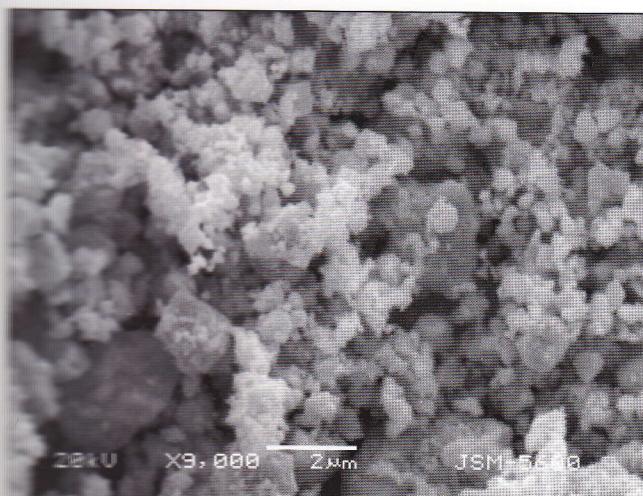


Fig. 6: Mechanomade T301 (WC/Co 88/12)

Fig. 6: Mechanomade T301 (WC/Co 88/12)

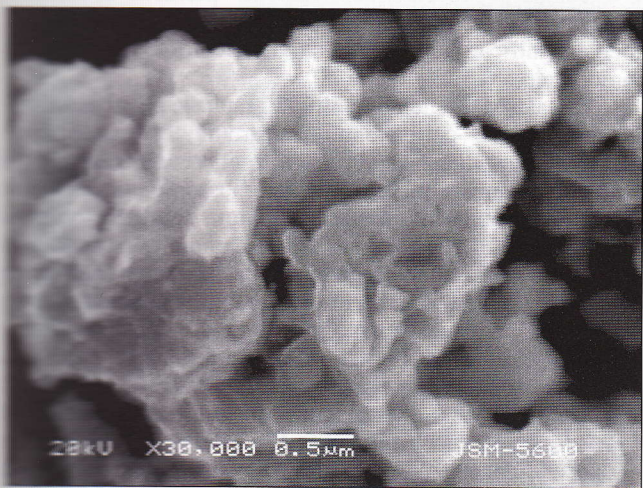


Fig. 7: Mechanomade T301 (WC/Co 88/12)

Fig. 7: Mechanomade T301 (WC/Co 88/12)

ACCIAI PER UTENSILI

Sviluppo di leghe per "recess tools"

Il recess tools sono utensili impiegati per lo stampaggio a freddo delle teste delle viti. La stessa lega industrialmente impiegata (l'acciaio rapido AISI M2) è stato ottenuta per meccanofabbricazione.

Composizione di partenza delle polveri (wt%):

C 0.88, Si 0.40, Mn 0.40, Cr 4.50, Mo 5.50, V 2.20, W 6.75, Fe resto.

Le particelle di polvere ottenute da Meccanofabbricazione sono costituite da agglomerati di cristalli, della dimensione media di 10 micron o meno.

Le polveri nello stato Meccanofabbricato sono costituite da una matrice (soluzione solida nel Ferro di elementi in lega e carbonio) e da carburi misti.

L'allargamento delle linee di diffrazione è stato utilizzato per valutare le dimensioni dei cristalli, in questo caso con dimensioni medie delle cristalliti di 10 nm.

Barre del diametro di 20 mm sono state prodotte tramite pressatura isostatica a caldo (HIP) a 1050 °C in atmosfera di argon a 200 MPa di pressione. Lo studio della microstruttura è stato effettuato sullo stesso campione HIPpato. L'osservazione attraverso TEM rivela una struttura che consiste in cristalliti più grandi (sotto 50 nm) costituiti da carburi e da una disposizione estremamente fine di cristalliti appartenenti principalmente alla matrice, con dimensioni che possono es-

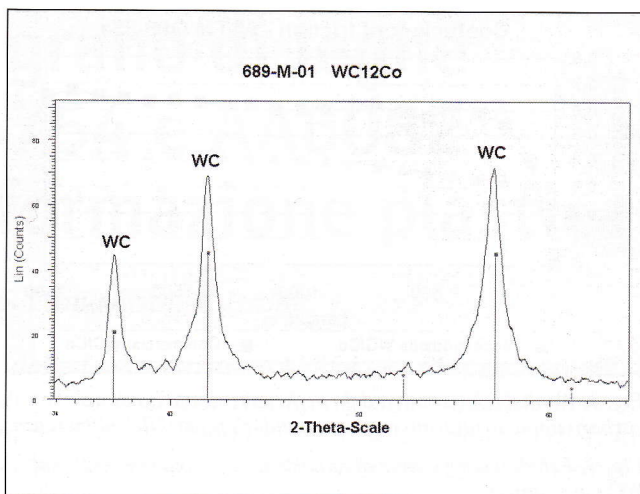


Fig 8: Diffrazione ai raggi X di WC/Co 88/12

Fig 8: X-ray diffraction of WC/Co 88/12

sere difficilmente valutate e, in ogni caso, circa sotto 10 nm. Prove di trazione eseguite mostrano quasi lo stesso carico massimo (Rm) come ASP23 (più ricco in C (1.3 %), e V (3.1 %) e 4 % di allungamento (2 % in ASP23).

I test di resistenza all'usura effettuati su un cilindro tribometrico hanno rivelato un valore più alto di resistenza all'usura del materiale nanofasico, se comparato al materiale commerciale (entrambi con analogo trattamento termico). Il materiale nanofasico ha inoltre mostrato dei coefficienti di attrito significativamente più bassi.

Prove estensive sull'uso dell'M2 nanofasico nei recess tools per la formatura delle viti hanno rivelato un aumento delle prestazioni dal 100 al 200 % (numero di viti prodotte con singolo utensile).

MATERIALI A BASSISSIMA DENSITÀ

I materiali a bassa densità ed elevata resistenza meccanica sono stati sviluppati per applicazioni nell'ambito dell'occhialeria e della motoristica endotermica. Gli obiettivi prefissati sono stati di ottimizzare il rapporto densità/resistenza meccanica, mantenendo comunque un livello delle caratteristiche meccaniche - ed in modo particolare della resistenza a fatica - non inferiore a quello dei materiali tradizionali.

I sistemi sviluppati sono stati: le leghe di magnesio e leghe di alluminio nanostrutturate.

La formatura di tali materiali è stata ottenuta anche attraverso estrusione a caldo. Tale processo risulta particolarmente indicato anche per l'estrusione diretta di polveri evitando il processo di pre-sinterizzazione, effettuandola direttamente durante la fase di estrusione con vantaggi sui costi di trasformazione.

Per quanto riguarda specificatamente la lega nanostrutturata magnesio-litio (Mechanomade M901) si sono ottenuti i seguenti obiettivi quantitativi: densità inferiore a 1.4, limite elastico superiore a 150 MPa e formabilità per deformazione plastica.

METALLO DURO (CARBURO DI TUNGSTENO)

Il carburo di tungsteno viene prodotto da MBN come materiale nanostrutturato. Esso può essere fornito puro, come WC, oppure premiscelato con la quantità desiderata di cobalto o di altri composti come carburo di titanio, di tantalio e così via. Oltre alla composizione, anche la distribuzione granulometrica può essere calibrata a seconda delle esigenze.

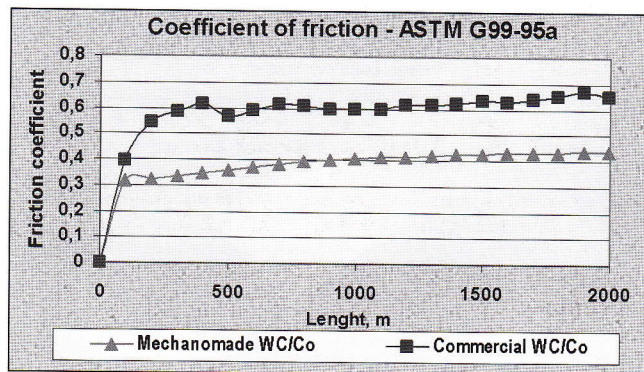


Fig. 9: Analisi comparativa del coefficiente di attrito di un carburo nano-strutturato con uno standard reperibile sul mercato

Fig. 9: Friction coefficients of nanostructured and conventional WC/Co coatings

Nelle figg. 6 e 7 è messa in evidenza la struttura della polvere prodotta: le foto SEM mostrano come le particelle, molto fini, siano a loro volta degli agglomerati di particelle più fini. Questa particolare struttura agglomerata è il risultato della macinazione ad alta energia.

La struttura nanofasica delle polveri prodotte da MBN è evidenziata nella figura successiva (fig. 8) dove viene mostrata l'analisi in diffrazione di raggi X di polveri meccanofabbricate. I picchi allargati rispetto ad un normale prodotto commerciale danno una misura della dimensione dei cristalli che è di circa 15 nm.

Particolarmente interessante è risultata l'applicazione dei carburi di tungsteno e cobalto nanostrutturati (Mechanomade serie T300) nei sistemi di metallizzazione tramite spray termico, sia con le tecnologie a plasma che con quelle più evolute (HP HVOF).

Tali applicazioni sono usate principalmente come rivestimenti antiusura su componenti meccanici anche di grandi dimensioni.

In particolare, se pur in fase di valutazione applicativa, sono risultate interessanti le caratteristiche di compromesso tra la resistenza all'abrasione e basso coefficiente di attrito che dai primi dati sperimentali risulta essere inferiore a 0,4 (fig. 9, 10).

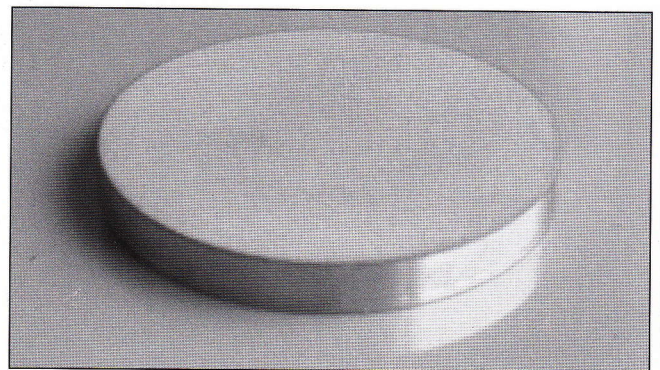


Fig. 10 : Esempio di rivestimento antiusura con Plasma Spray di Mechanomade WC/Co

Fig. 10 : Nanostructured WC/Co coating by Plasma Sraying

CONCLUSIONI

La tecnica di Meccanofabbricazione® permette di ottenere materiali nanostrutturati in polvere in quantità industrialmente significative, partendo da materie prime in granuli od in polvere.

La tecnica di Meccanofabbricazione amplia le possibilità di ingegnerizzazione dei materiali nanostrutturati permettendo di ottenere composti anche fuori dagli equilibri termodinamici.

I materiali nanostrutturati in polvere possono essere consolidati in più modi, tra questi la forgiatura diretta di polveri e la formatura in stampo hanno delle ampie potenzialità di sviluppo e permettono di mantenere la struttura nanofasica.

Tra gli esempi più significativi di prodotti solidi nanostrutturati sono da evidenziare:

- le matrici di rame con nanodispersioni di Al₂O₃ (durezza di 250 HV, 800 MPa di limite elastico e 89 % IACS),
- la lega nanostrutturata magnesio-litio (densità inferiore a 1.4, limite elastico superiore a 150 MPa),
- l'acciaio da utensili M2 (Elevata resistenza tribologica a parità di altre caratteristiche meccaniche),
- il metallo duro WC-Co per spray termico (ridotto coefficiente d'attrito).

A B S T R A C T

MECHANOMADE® NANOSTRUCTURED METALS: POTENTIALITIES AND APPLICATIONS IN THE MECHANICAL INDUSTRY

The mechanomaking process is a high-energy milling technology for powder materials. This flexible process allows to manufacture nanophased materials (crystal size <100nm) by means of a combination of different mechano-chemical processes, such as mechanical alloying, high energy mixing, fracture and welding of the processed materials, etc.

The process makes use of mechano-chemical reactors in which the milling means subject the powders to high frequency mechano-chemical actions. This technology has proved to be able to synthesize both thermodynamics equilibrium and non-equilibrium nanostructured materials, starting from their elemental powders.

The range of the mechanomade® materials is wide, going for example from tools steels to intermetallic alloys, from nanocomposite matrixes to flakes.

A peculiar characteristic of the mechanomaking technology is to increase the possibility of "engineering" a material in order to fulfill special application requirements.

MBN has developed proprietary mechanomaking equipment with a production capacity which allows to supply the market with industrially significant nanostructured materials.

The main operating areas with the most interesting applications – both potential and existing – are the following:

- Low and very low density alloys
 - Automotive industry
 - Eyeglasses industry
 - Biomedical prosthesis
- Tools steels
 - Highly stressed mechanical components, tools
- Strengthened metal matrixes (Cu-, Co-, Ti-based etc)
 - Abrasive tools
 - Anti-wear materials
- Cemented carbides
 - Hard metal, tools, thermal spray