

Rassegna critica delle tecniche di produzione di materiali compositi a matrice metallica

F. Bonollo, L. Ceschini

In questo lavoro sono sistematicamente presentate le diverse tecnologie produttive di materiali compositi a matrice metallica, con particolare riferimento a quelli a matrice in lega di alluminio. Partendo dalla suddivisione classica, tra metodi in liquido e in solido, tali tecnologie vengono descritte in termini di schematizzazione dei principi del processo, -caratteristiche principali dei compositi ottenibili, applicazioni industriali.

Parole chiave: compositi, metodi di produzione

INTRODUZIONE

La definizione che meglio descrive un materiale composito è probabilmente quella di combinazione sinergica tra due o più materiali, appartenenti a diverse "macro-famiglie" (metalli, ceramici, vetri, polimeri, elastomeri). Produrre un composito significa pertanto riuscire a "mettere insieme" due o più materiali con caratteristiche fisiche, chimiche, termiche e meccaniche talora completamente diverse. E' quindi ovvio come, a seconda della tipologia di composito da realizzare, le scelte disponibili a livello di processo produttivo, siano molteplici. Con specifico riferimento ai compositi a matrice metallica, si tratta di riuscire ad inglobare (o, addirittura, a "produrre") una fase rinforzante (la cui morfologia può essere estremamente variabile: fibre lunghe, fibre corte, whiskers, particelle, *platelets*) all'interno di una matrice in lega [1-3].

Gli obiettivi da conseguire in sede di processo produttivo sono essenzialmente i seguenti:

- riuscire a incorporare il rinforzo o, in alternativa, ad indurre la formazione nella matrice;
- fare in modo che la distribuzione del rinforzo sia quella desiderata in sede di "progettazione" del materiale (eventuale direzionalità e/o localizzazione del rinforzo, omogeneità microstrutturale,);
- evitare fenomeni di danneggiamento meccanico e/o degradazione chimica del rinforzo;
- assicurare la formazione di una interfaccia stabile e continua tra matrice e rinforzo;
- garantire la riproducibilità del materiale ottenuto;
- minimizzare i costi del prodotto finito.

Su alcuni degli aspetti citati, un ruolo fondamentale è giocato dalle specifiche caratteristiche chimico-fisiche e termiche delle materie prime utilizzate. Per evitare generalizzazioni eccessive e tenendo conto dell'impegno profuso in termini di attività di ricerca a livello internazionale, è certamente opportuno concentrare la trattazione che segue prevalentemente sui compositi a matrice in lega di alluminio. In questa sede sembra poi utile considerare soltanto i processi per la produzione dei compositi, lasciando ad altre pubblicazioni

gli argomenti legati alle lavorazioni secondarie, di trasformazione e ai trattamenti termici di tali materiali. Si considera invece già ampiamente acquisita la distinzione "classica" tra rinforzi "sciolti" e rinforzi già "assemblati" come preforme.

Ciò premesso, una classificazione dei processi di manifattura dei compositi può essere tentata partendo dalla definizione più sopra proposta. Nell'ambito della vastissima letteratura presente su questo argomento [1-3, 5-16], si può cioè distinguere tra processi caratterizzati

- dall'inglobamento del rinforzo nella matrice,
- dalla formazione del rinforzo all'interno della matrice.

PROCESSI PER INGLOBAMENTO DEL RINFORZO

L'introduzione di un rinforzo all'interno della matrice metallica può essenzialmente avvenire mentre questa è in fase liquida o in fase solida.

Processi di inglobamento in fase solida

La matrice e il rinforzo si trovano allo stato solido. Il processo produttivo dovrà assicurare sia l'incorporamento del rinforzo che la formazione di una matrice realmente continua. L'incorporamento del rinforzo avviene sfruttando essenzialmente la deformabilità, a caldo e/o a freddo, della matrice; la continuità di questa è assicurata da processi di diffusione in fase solida. Al di là di queste considerazioni generali, i processi poi si diversificano a seconda che il rinforzo sia continuo (si utilizza la tecnica del *Diffusion Bonding*) o discontinuo (soprattutto particolare: si ricorre alla metallurgia delle polveri).

Diffusion Bonding (DB)

Questo metodo è principalmente utilizzato per compositi a matrice di Titanio, poiché l'elevata reattività di tale materiale rende impossibile l'infiltrazione con metallo fuso, ma non mancano esempi riferiti a leghe d'alluminio [3,9-13,15-16]. La produzione di compositi a matrice metallica mediante *Diffusion Bonding* è effettuata utilizzando strati sovrapposti di rinforzo, alternati a fogli del metallo costituente la matrice, ed applicando una pressione in direzione normale alle superfici, ad una temperatura sufficientemente elevata da innescare fenomeni diffusivi che determinano la "saldatura" tra i fogli (Figura 1). Poiché le temperature di processo sono inferiori a quelle di fusione della matrice, ne risultano conseguentemente limitati i problemi connessi ad eventuali rea-

F. Bonollo

Dipartimento Tecnica e Gestione Sistemi Industriali, Università di Padova

L. Ceschini

Istituto di Metallurgia, Università di Bologna

Memoria presentata al 28° Convegno Nazionale AIM, Milano, 8-11 novembre 2000

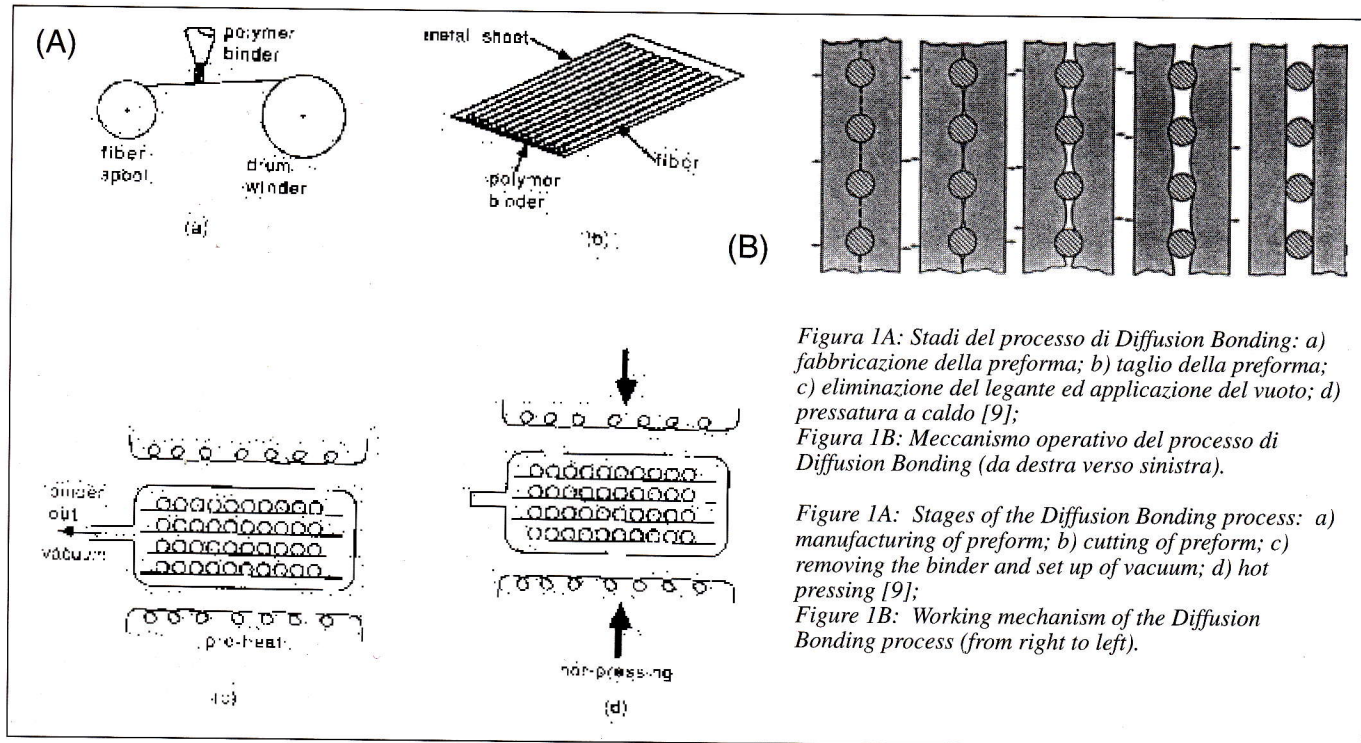


Figura 1A: Stadi del processo di Diffusion Bonding: a) fabbricazione della preforma; b) taglio della preforma; c) eliminazione del legante ed applicazione del vuoto; d) pressatura a caldo [9];

Figura 1B: Meccanismo operativo del processo di Diffusion Bonding (da destra verso sinistra).

Figure 1A: Stages of the Diffusion Bonding process: a) manufacturing of preform; b) cutting of preform; c) removing the binder and set up of vacuum; d) hot pressing [9];

Figure 1B: Working mechanism of the Diffusion Bonding process (from right to left).

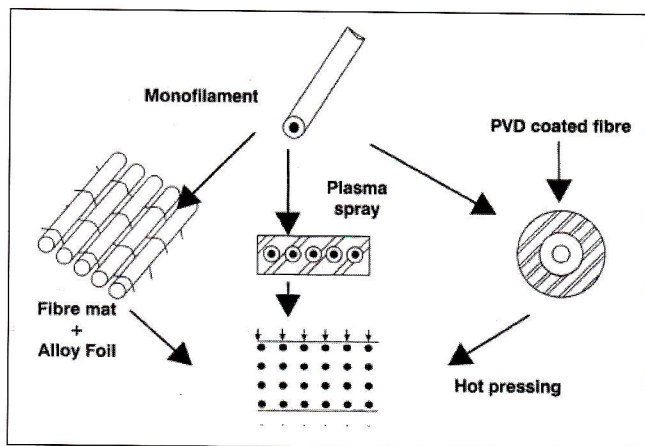


Figura 2: Differenti impostazioni del processo di Diffusion Bonding [16].

Figure 2: Various approaches in the Diffusion Bonding process [16].

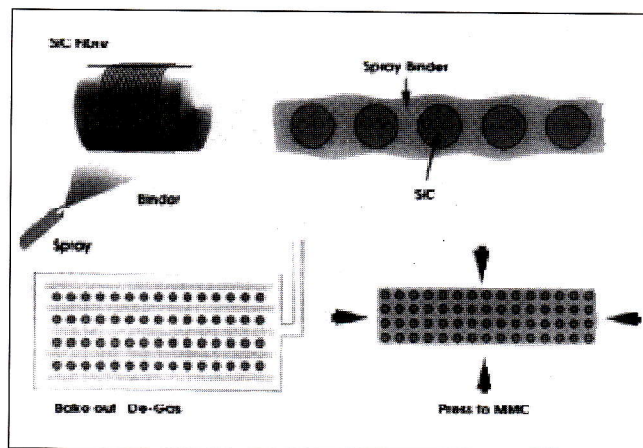


Figura 3: Realizzazione della preforma mediante plasma-spray [13].

Figure 3: Manufacturing of preforms by means of plasma-spray [13].

zioni interfacciali; per contro, le elevate pressioni applicate possono indurre un danneggiamento delle fibre. La fabbricazione di compositi con questo metodo richiede quindi azioni sostanzialmente analoghe a quelle necessarie alla saldatura per diffusione di due parti: preparazione delle superfici che saranno poste in contatto; riscaldamento delle parti; applicazione della pressione. Mentre tuttavia, nella maggioranza dei casi, la tecnica *Diffusion Bonding* di componenti richiede di operare in vuoto, nel caso dei compositi essa può essere effettuata anche in atmosfera inerte (talora in aria) pur risultandone diminuita la qualità del prodotto [9].

Per quanto attiene alla preparazione delle superfici, sia la matrice che il rinforzo sono trattati chimicamente in superficie per favorire l'interdiffusione; talora le fibre sono rivestite mediante *plasma-spray* o *ion-plating* allo scopo di migliorare l'adesione interfacciale tra matrice e rinforzo [10-11].

I metodi per assemblare fibre e matrice dipendono sostanzialmente dal tipo di fibra. Nel caso di monofilamenti e di trefoli di fibre (quali ad esempio C, SiC/W, SiC ed Al₂O₃) esse sono avvolte su cilindri metallici aventi buona conducibilità

termica (ad esempio rame). La preforma viene realizzata applicando i materiali della matrice sul rinforzo attraverso vari metodi di rivestimento quali: *plasma spray*, rivestimenti chimici, placcatura elettro-chimica, CVD e PVD (Figure 2-3).

Tra tutti questi metodi il *plasma-spray* è quello relativamente più semplice e a basso costo e consente la produzione di lamiere di grandi dimensioni con buona adesione tra matrice e rinforzo.

Nel caso di matrici costituite da leghe di alluminio e titanio, sono generalmente impiegati come fibre di rinforzo filamenti di acciaio inossidabile, boro e carburo di silicio.

Il limite principale del processo risiede sicuramente nei costi elevati e nella sua scarsa "flessibilità" dal punto di vista geometrico (si ottengono cioè manufatti tipicamente bidimensionali, adatti quindi solo per la realizzazione di pannelli).

Metallurgia delle polveri (PM)

I "percorsi" utilizzabili per la realizzazione di compositi a matrice metallica con tecniche di metallurgia delle polveri

sono molteplici (in Figura 4 se ne riporta un esempio) [3,6,8-10,12,14-15,17-21]. In genere, le polveri del rinforzo sono incorporate nella matrice dapprima mediante miscelazione (sono varie le tecniche impiegabili: agitazione, mulino, attritore, ecc.) e quindi per compattazione (a caldo o a freddo) in uno stampo. Al fine di ottenere una buona miscelazione, evitando formazione di agglomerati, è necessario scegliere accuratamente le dimensioni delle polveri metalliche e ceramiche. La fase di miscelazione è estremamente importante perché definisce l'omogeneità iniziale del composito. Le polveri vengono quindi compattate a freddo e, al fine di favorire il consolidamento del materiale, si effettua una successiva sinterizzazione.

In certi casi, dopo la miscelazione si effettua direttamente una pressatura isostatica a caldo (HIP), che consente di ottenere densità elevate. Normalmente per ottenere la maggiore densità ed aumentare le proprietà meccaniche si può effettuare un'estrusione, seguita da CIP o HIP, oppure compattare a freddo, sinterizzare ed estrudere con rapporti di estrusione di circa 20:1 o superiori. Rapporti di estrusione così elevati consentono di omogeneizzare la distribuzione del rinforzo e producono inoltre la rottura del film di ossido tra le particelle di polveri metalliche, consentendo un buon legame tra le stesse. E' tuttavia necessario controllare adeguatamente rapporto di estrusione e temperatura, al fine di evitare frattura delle particelle e degrado della matrice, in particolare qualora si utilizzino polveri a solidificazione rapida. Nel processo PM possono essere utilizzati quali materiali di matrice Cu, Ni, Al, Co, Ti, Mo e acciai, mentre i rinforzi più comunemente impiegati sono SiC, Ni, Ti, Mo, B, B₄C, TiC, TiB₂ e grafite [9,17].

Rispetto ai processi in fase liquida e al Diffusion Bonding, i principali vantaggi della PM sono i seguenti:

- consente di utilizzare qualsiasi tipo di lega come matrice e qualsiasi tipologia di rinforzo perché, trattandosi di un processo in fase solida, vengono minimizzate le reazioni interfacciali;
- impiega temperature inferiori a quelle proprie dei processi in fase liquida;
- permette di ottenere percentuali anche molto elevate di rinforzo.

Si tratta pertanto di una metodologia di fabbricazione molto diffusa, anche se possiede alcuni inconvenienti connessi ad una certa porosità residua presente nel materiale prodotto e alla delicatezza della fase di miscelazione, che risulta potenzialmente pericolosa poiché comporta l'elaborazione di quantità considerevoli di polveri reattive e potenzialmente esplosive. Altro limite risulta costituito dalla necessità di operare in ambienti controllati, al fine di evitare inclusioni di particelle estranee nelle polveri, che provocherebbero un calo drastico delle caratteristiche resistenziali del composito.

Processi di inglobamento in fase liquida

L'inglobamento del rinforzo nella matrice può avvenire finché questa si trova allo stato liquido. Un aspetto fondamentale, a questo punto, è quindi la definizione del concetto di bagnabilità. Un liquido (in questo caso la matrice) a contatto con un substrato solido (il rinforzo) tende a spandersi secondo le caratteristiche chimico-fisiche del sistema specificamente considerato (matrice + rinforzo + eventuali fasi gassose, Figura 5).

La tendenza del liquido a bagnare il solido è quantificabile mediante l'angolo di bagnabilità θ (Figura 6), che ovviamente dipende dal sistema preso in esame e dalla temperatura di lavoro [2-3,5,22-27].

Angoli di bagnabilità inferiori a 90° indicano che il liquido è in grado di bagnare spontaneamente il solido; per angoli superiori a 90°, il processo non avviene spontaneamente. Nel primo caso, la capacità di incorporare il rinforzo all'interno

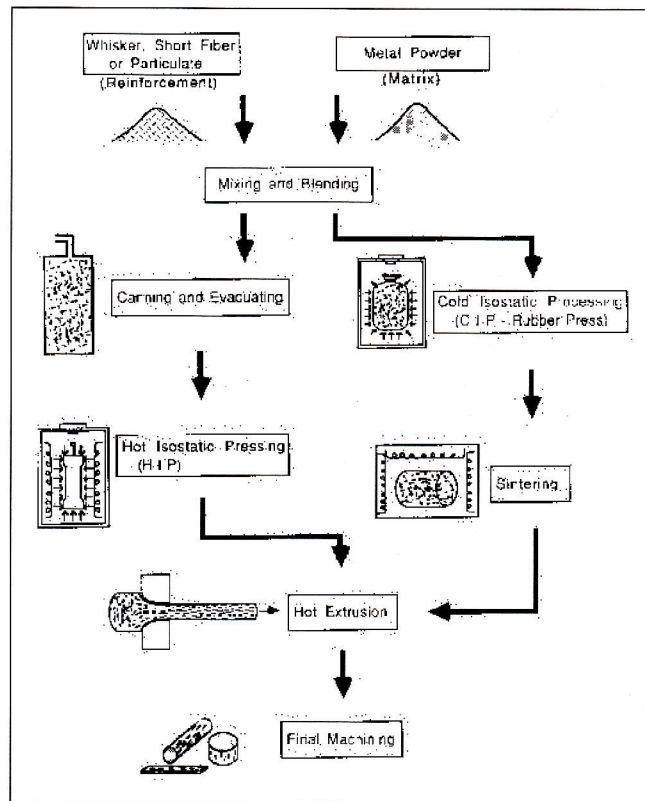


Figura 4: Schema della produzione di compositi a matrice metallica mediante metallurgia delle polveri [9].

Figure 4: Schematic view of the powder metallurgy manufacturing routes for the production of metal matrix composites [9].

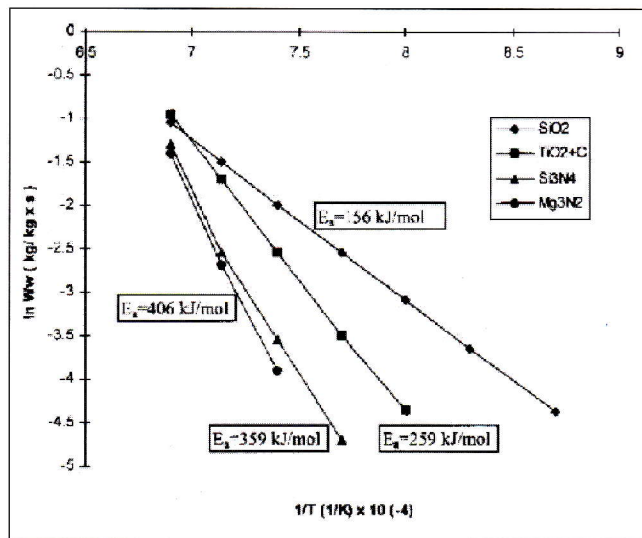


Figura 5: Cinetica di bagnabilità, da parte dell'alluminio liquido, di diversi substrati ceramici [27].

Figure 5: Wettability kinetics of Aluminium on various ceramic substrates [27].

della matrice è agevolata: il fronte di avanzamento della fase solida "assorbirà" in maniera omogenea le particelle o le fibre di rinforzo, dando luogo ad una interfaccia continua e a buone caratteristiche di adesione (Figure 7-8) [28].

Se, invece, la bagnabilità è scarsa, si avranno:

- la "segregazione" del rinforzo con fenomeni di addensamento, la cui entità può dipendere ovviamente anche dalle velocità di raffreddamento e quindi dalle dimensioni delle dendriti (Figure 8-10);
- una perdita di omogeneità microstrutturale;

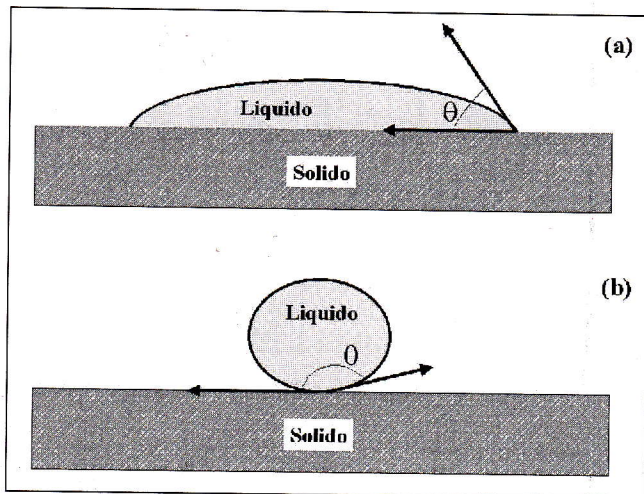


Figura 6: Condizioni favorevoli (a) e sfavorevoli (b) di bagnabilità: definizioni.

Figure 6: Definition of good (a) and bad (b) wettability conditions.

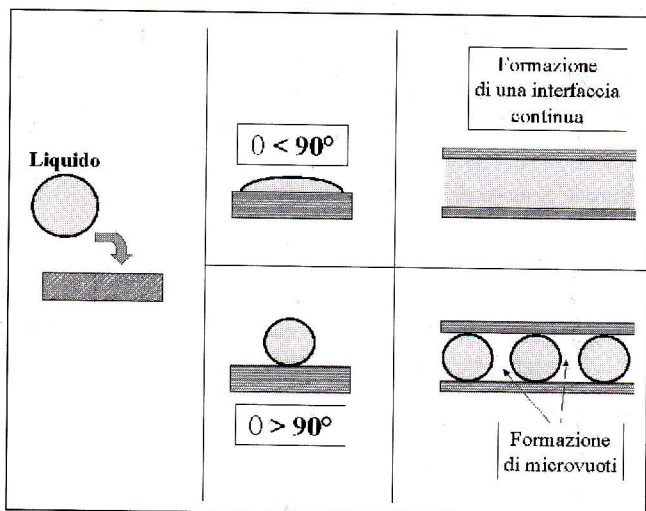
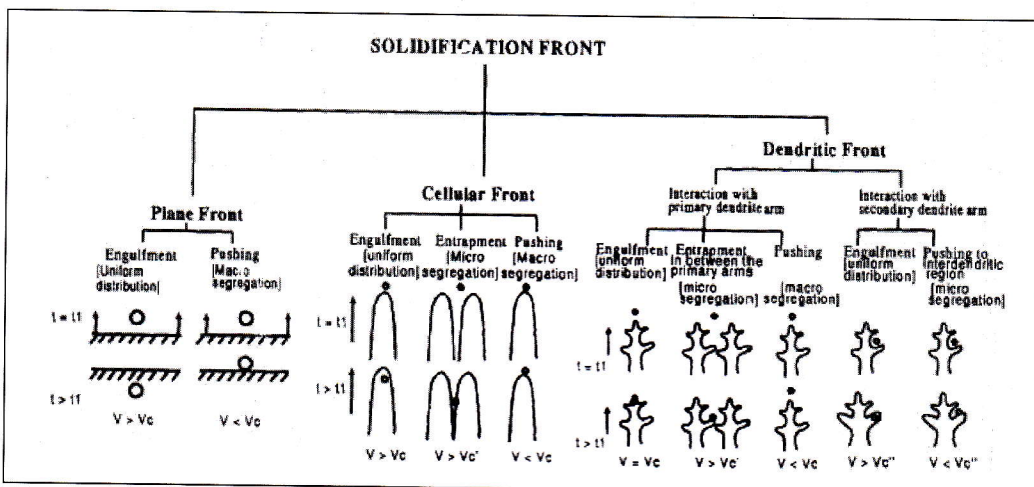


Figura 7: Effetto della bagnabilità sulla qualità finale del composito.

Figure 7: Effect of wettability on the final quality of composite.

Figura 8: Schematizzazione delle interazioni tra il fronte di solidificazione della matrice e le particelle di rinforzo [28].

Figure 8: Schematic view of the interactions between the matrix solidification front and the reinforcement particles [28].



- una scarsa adesione interfacciale, con probabile presenza di microvuoti.

Tutti questi aspetti conducono, sostanzialmente, ad un peggioramento delle caratteristiche meccaniche finali del composito [28-31].

Dal punto di vista del processo produttivo, il fatto che la bagnabilità matrice-rinforzo non sia spontanea, implica la necessità di fornire al sistema l'energia necessaria per ottenere la formazione di un'interfaccia stabile. Tale energia è, in ef-

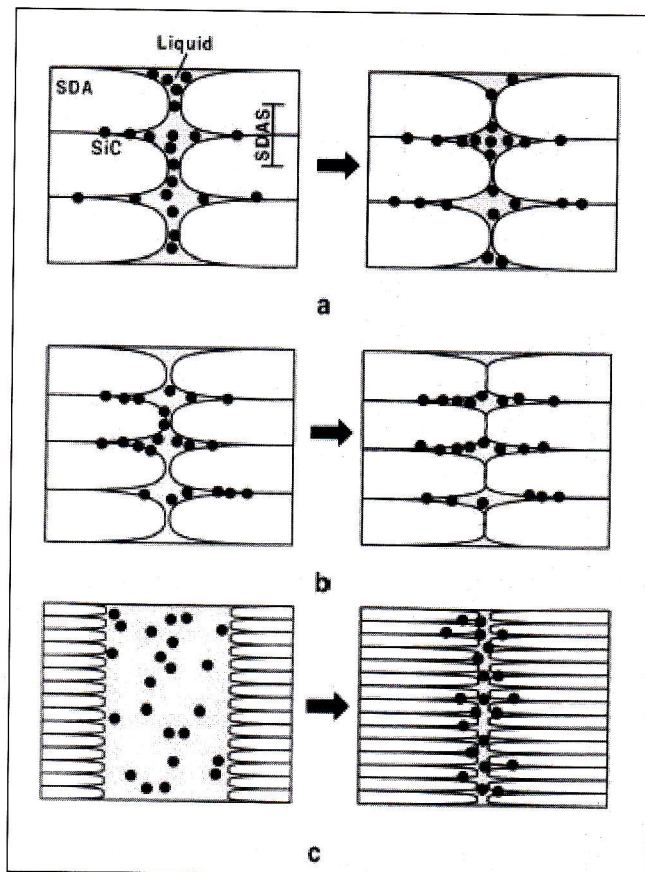


Figura 9: Schematizzazione dell'effetto della spaziatura dendritica secondaria (e quindi della velocità di raffreddamento) sull'interazione tra il fronte di solidificazione della matrice e le particelle di rinforzo [30].

Figure 9: Schematic view of the effect of secondary dendrite arm spacing (and then of the cooling rates) on the interaction between the matrix solidification front and the reinforcement particles [30].

fetti, prodotta dall'applicazione di una pressione sulla lega costituente la matrice.

Appare quindi abbastanza naturale, a questo punto, distinguere i processi di produzione dei compositi in funzione del livello di energia che essi sono in grado di apportare alla matrice, per superare i problemi di bagnabilità.

Compocasting

Il Compocasting costituisce certamente uno dei metodi più

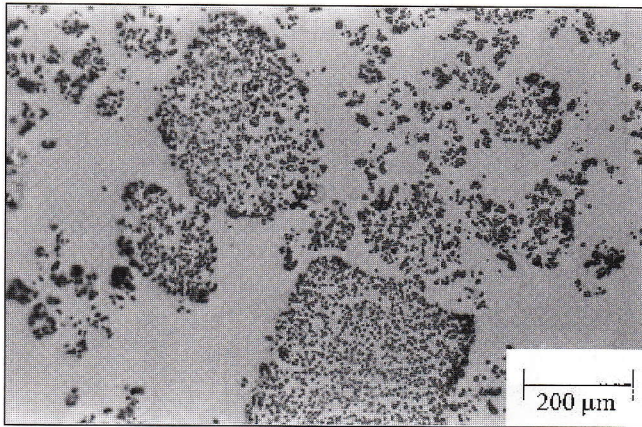


Figura 10: Esempio di distribuzione disomogenea del rinforzo [29].

Figure 10: Example of a poor reinforcement distribution [29].

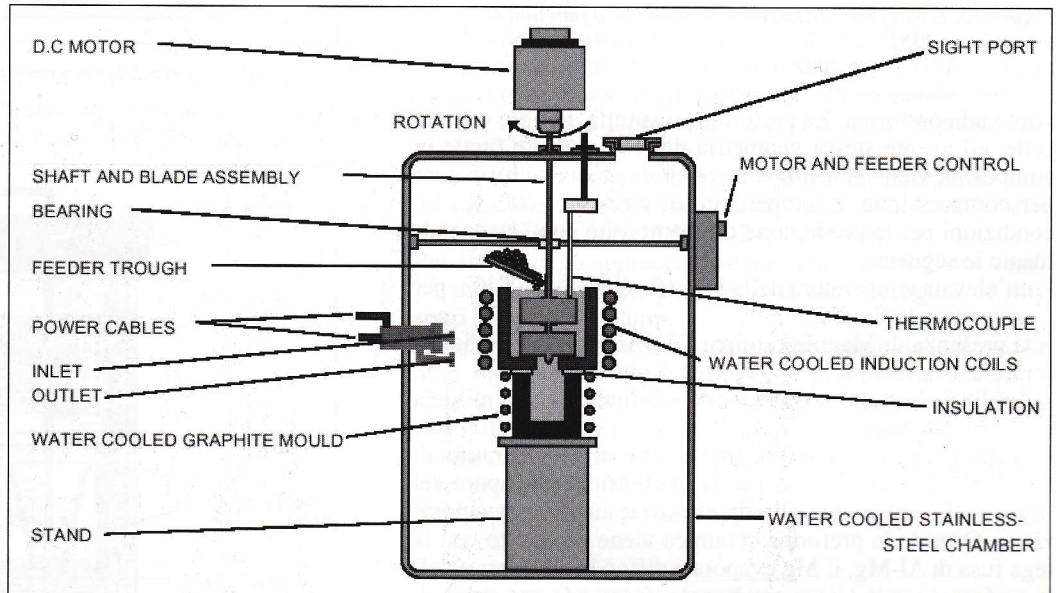
Durezza	87 HV
Modulo Elastico	63 GPa
Densità	2 g·cm ⁻³
Coeff. Espansione Termica	18.5·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Resistenza a Trazione	398 MPa
Resistenza a Snervamento	370 MPa
Allungamento a rottura	0.8%
Resistenza a Fatica (flessione rotante, 5 10 ⁷ cicli)	125 MPa

Tabella 1: Caratteristiche del composito MELRAM.

Table 1: Characteristics of the MELRAM composite.

Figura 11: Attrezzatura per la produzione di compositi mediante compocasting [15].

Figure 11: Equipment for the composites production by the compocasting route [15].



economici per la produzione di compositi con rinforzo discontinuo (soprattutto particolato) [3,5,7-10,14-15,22,25-27,32-37]. Il principio di funzionamento dell'attrezzatura, costituita essenzialmente da un forno ad induzione, una camera da vuoto raffreddata ad acqua, un crogiolo, un sistema di mescolamento e una camera esterna di tenuta, è illustrato in Figura 11.

La lega, posta inizialmente nel crogiolo, viene portata a fusione in vuoto; il sistema di miscelazione provvede a rendere omogenea la distribuzione di temperatura. Viene quindi addizionato il rinforzo: la temperatura viene aumentata e si incrementa la velocità del sistema di mescolamento. Si lavora in modo tale che la quantità di fase solida (rinforzo + matrice solida) non superi comunque il 50%. La fase di miscelazione viene protratta affinché, grazie ad una bagnabilità favorevole, si formi una buona interfaccia tra rinforzo e matrice. Il composito viene quindi surriscaldato e, una volta estratto l'agitatore, si provvede alla colata in uno stampo. Tale colata può servire per produrre billette o pani (da sottoporre a successivi, tradizionali, processi di deformazione plastica o di fonderia) o direttamente per realizzare un manufatto.

Il processo di Compocasting si caratterizza per alcuni aspetti salienti:

- la miscelazione dev'essere opportunamente ottimizzata (esistono al riguardo svariati brevetti), per evitare fenomeni di sedimentazione e per ottenere una soddisfacente distribuzione del rinforzo;
- il contatto lega liquida-rinforzo deve essere attentamente studiato, per evitare il verificarsi di reazioni interfacciali che portino a composti infragilenti (l'esempio tipico è la

reazione tra Al e SiC per formare Al₄C₃ e Si): vanno scelte opportune combinazioni matrice-rinforzo e quest'ultimo deve essere eventualmente ricoperto;

- è comunque fondamentale che la bagnabilità matrice-rinforzo sia favorevole;
- se il composito ottenuto deve essere rifuso, per la realizzazione di un componente, vanno seguite opportune procedure (controllo dei tempi e delle temperature, sistemi di agitazione, ecc.) per evitare degrading o segregazioni;
- se si ottiene direttamente il pezzo finale, si utilizza, in effetti, un processo near-net-shape di formatura in semisolido, e quindi con un eccellente livello qualitativo.

Si segnala anche che la tecnica del Compocasting, oltre che per la produzione dei ben noti compositi a base alluminio della "famiglia" Duralcan, è stata impiegata anche per la realizzazione di compositi a matrice di magnesio [38]. Si tratta del MELRAM, prodotto dall'inglese MEL e la cui matrice è costituita dalla lega ZC71 (Mg-6.5%Zn-1.5%Cu), mentre il rinforzo è sotto forma di particelle di SiC (frazione volumetrica: 0.12, dimensioni medie 10 μm). Questo composito presenta le caratteristiche illustrate nella Tabella 1 e nella Figura 12.

Processo Lanxide

(PRIMEX - pressureless metal infiltration)

Il processo PRIMEX™ (pressureless metal infiltration) è stato messo a punto dalla LANXIDE Corp. per la produzione di compositi a matrice in lega di Al rinforzati tipicamente con particelle di SiC e Al₂O₃ [5,8,15,39-41]. In tale tecnologia una preforma ceramica è infiltrata con una lega fusa di Al, senza applicazione di pressione esterna alla lega o di

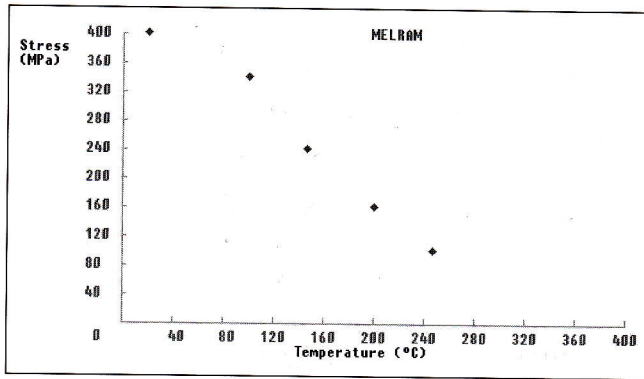


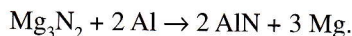
Figura 12: Tensione di rottura del composito MELRAM in funzione della temperatura [38].

Figure 12: UTS of the MELRAM composite as a function of temperature [38].

vuoto alla preforma. La preforma, costituita da fibre o particelle, ed avente stessa geometria del componente finale in composito, viene generalmente ottenuta mediante formatura per compressione, a temperature di circa 150-200 °C. Le condizioni per la produzione del composito sono essenzialmente le seguenti:

- un'elevata temperatura della lega (fino a 900-1000°C), per aumentare la fluidità;
- la presenza di Magnesio (circa l'1% in peso), per migliorare la bagnabilità;
- l'utilizzo di una atmosfera inerte, costituita da una miscela di Argon e Azoto.

E' stato osservato sperimentalmente che, alla temperatura di circa 800 °C e in atmosfera di N₂, la tensione di vapore del Mg è sufficientemente alta da causarne una lenta evaporazione. Quando la preforma ceramica viene a contatto con la lega fusa di Al-Mg, il Mg evapora e diffonde all'interno della preforma ove reagisce con l'azoto, formando uno strato di nitrato di magnesio (Mg₃N₂) sul rinforzo ceramico che, reagendo con l'Al fuso, viene ridotto ad AlN secondo la reazione:



Il Mg diffonde nella lega e ri-evapora; lo strato di AlN migliora la bagnabilità del sistema, favorendo, in ultima analisi, l'infiltrazione della lega nelle preforme ceramiche senza l'ausilio di pressione.

La cinetica di infiltrazione dipende comunque dalla permeabilità della preforma, dalla percentuale di Mg nella lega, dal rapporto Azoto/Argon nell'atmosfera di lavoro e dalla temperatura di processo. Il tempo di infiltrazione normalmente è di alcune ore per preforme dello spessore di 10 mm, ma può essere accelerato aggiungendo alla preforma ceramica particelle sciolte di Mg. A seguito di riscaldamento alla temperatura di infiltrazione, in ambiente di N₂, le particelle di Mg evaporano, reagiscono con N₂ e formano il rivestimento di Mg₃N₂ sulle particelle della preforma, accelerando quindi l'infiltrazione (la velocità di infiltrazione arriva ad alcuni cm/h).

I compositi prodotti con questo processo (PRIMEX CONCENTRATE™) contengono in genere un'elevata percentuale di rinforzo (fino al 70%, in relazione alle modalità di preparazione della preforma). Essi possono essere utilizzati tal quali (ad esempio per la produzione di packages per l'industria elettronica), o venire rifusi, opportunamente diluiti con una lega di alluminio (processo PRIMEX CAST™) e quindi colati in uno stampo permanente o in una forma, per ottenere componenti con percentuali di rinforzo comprese tra il 10 ed il 30% in vol. Lo schema complessivo del processo è illustrato in Figura 13.

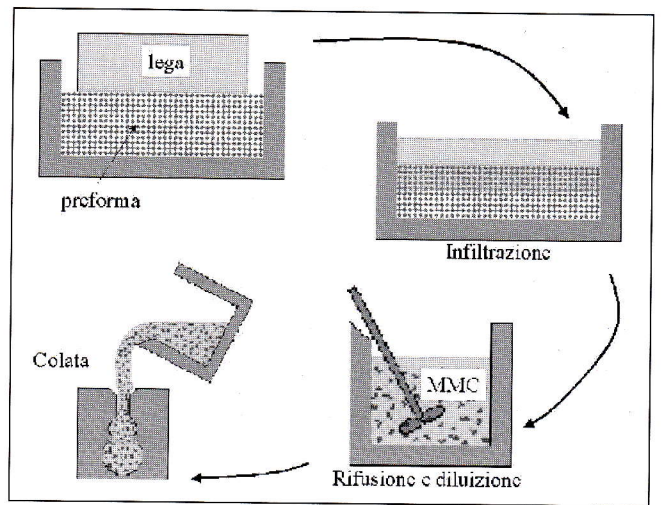


Figura 13: Schema del processo PRIMEX.

Figure 13: Schematic view of the PRIMEX process.

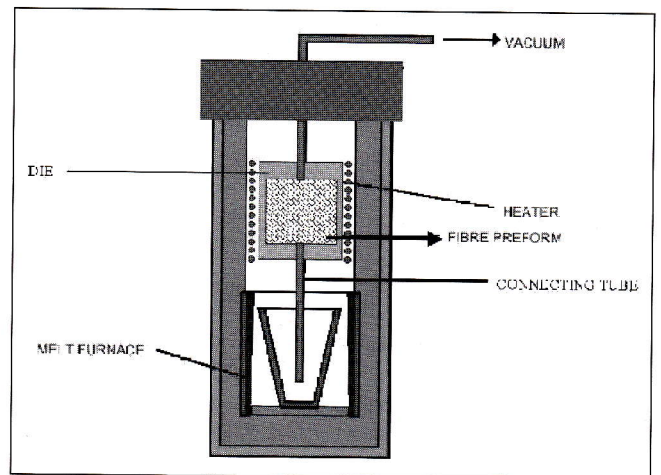


Figura 14: Schematizzazione del processo di infiltrazione sotto vuoto (adattata da [15]).

Figure 14: Schematic view of the vacuum infiltration process (adapted from [15]).

Tra le peculiarità di questo processo vi sono certamente la semplicità impiantistica ed esecutiva e la possibilità di ottenere manufatti anche di dimensioni considerevoli. L'utilizzo di alte temperature di lavoro, d'altro canto, può determinare danneggiamenti del rinforzo o reazioni indesiderate tra rinforzo e matrice. Il fatto di dover comunque utilizzare leghe contenenti magnesio limita inoltre le possibilità di scelta della matrice.

Infiltrazione sotto vuoto

Una certa diffusione, anche se prevalentemente a livello di laboratorio, ha trovato il processo di infiltrazione sotto vuoto [5]. Lo schema del processo è relativamente semplice, come illustrato in Figura 14.

La preforma con le fibre viene posta all'interno di uno stampo, collegato, solitamente mediante un tubo in quarzo, con il crogiolo contenente la lega fusa e con un sistema da vuoto. Se le condizioni di bagnabilità sono favorevoli, il vuoto prodotto nella preforma consente la risalita del metallo liquido lungo il tubo di quarzo e la seguente infiltrazione.

La qualità del composito prodotto è in genere buona (il vuoto consente l'eliminazione dei gas presenti nella preforma), mentre il fatto di impiegare un differenziale di pressione comunque limitato ($\Delta P_{\text{max}} = 1 \text{ atm}$) diminuisce il numero di possibili combinazioni matrice-rinforzo.

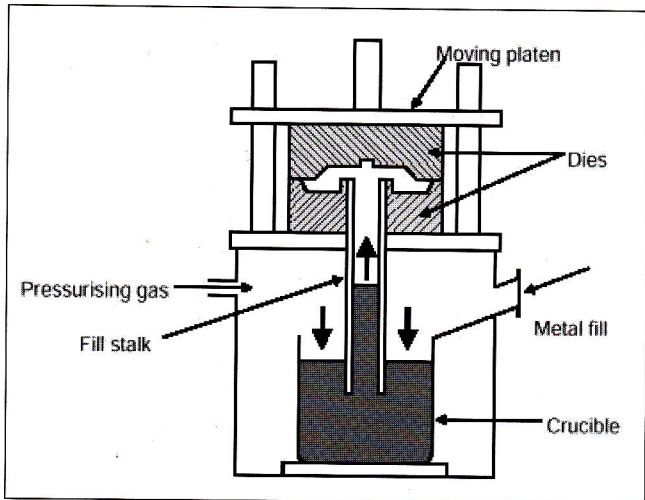


Figura 15: Schematizzazione del processo di colata in bassa pressione [42].

Figure 15: Schematic view of the low-pressure diecasting process [42].

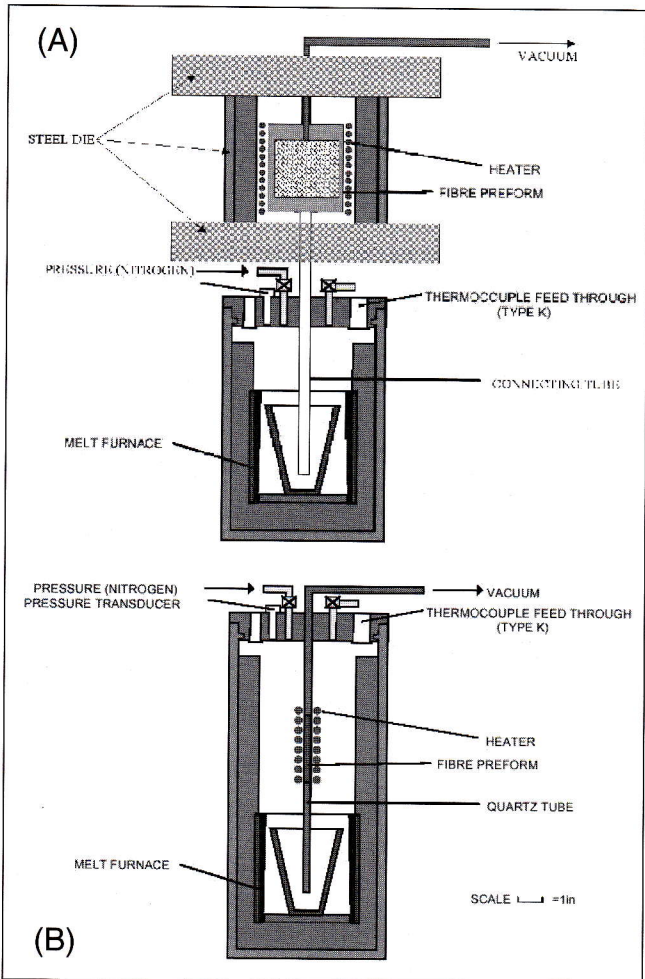


Figura 16: Possibili metodologie di infiltrazione sotto pressione: crogiolo e stampo in zone separate (a); crogiolo e stampo nella stessa camera a pressione (b) (adattata da [15]).

Figure 16: Possible methods for pressure infiltration: crucible and mold in different sites (a); crucible and mold in the same pressure chamber (b) (adapted from [15]).

Infiltrazione mediante gas inerte sotto pressione
 Nel caso di sistemi con scarse caratteristiche di bagnabilità, processi quali il Lanxide o l'infiltrazione sotto vuoto non

riescono a fornire la pressione sufficiente all'incorporamento del rinforzo nella matrice. Serve un ausilio "esterno", che può essere costituito, ad esempio, da un gas inerte opportunamente pressurizzato [5,7,23-24]. Il principio che si utilizza è, in sostanza, quello che sta alla base dei processi di colata dell'alluminio in bassa pressione (Figura 15) che trovano già una significativa applicazione, in particolare nella produzione di cerchi in lega [42]. Un gas inerte (solitamente azoto o argon) viene iniettato sotto pressione nella camera contenente il crogiolo, inducendo la risalita della lega fusa attraverso un canale di colata, collegato con lo stampo in acciaio. Nel caso della produzione di compositi, lo stampo deve preventivamente contenere il rinforzo, allo stato sciolto o come preforma.

Gli approcci costruttivi, adottati per la produzione di compositi mediante infiltrazione sotto pressione, sono essenzialmente due, entrambi, ovviamente, con svantaggi e vantaggi:
 A) il sistema fusorio si trova all'interno di una camera a pressione, che non contiene lo stampo: il collegamento tra crogiolo e stampo è assicurato da un canale verticale (lo schema di principio è illustrato in Figura 16a) [5,15,43-44];
 B) crogiolo e stampo si trovano entrambi all'interno della camera a pressione, sempre collegati da un canale verticale (Figura 16b) [5,15,23-24,43, 45-49].

Per ambedue gli approcci sono tra l'altro possibili due configurazioni di riferimento, a seconda che il crogiolo si trovi sotto o sopra allo stampo.

L'approccio A) è quello adottato a suo tempo dalla Cray (Liquid Pressure Forming, [5]), per la produzione di componenti in composito di significative dimensioni: la sezione infiltrabile giungeva fino a 900mm x 900mm. Più recentemente una configurazione sperimentale di questo genere è stata proposta in [44] (Figura 17).

Nel dispositivo si individuano 4 parti principali:

1. la camera di fusione,
2. la camera per il vuoto,
3. la camera di iniezione, all'interno della camera per il vuoto,

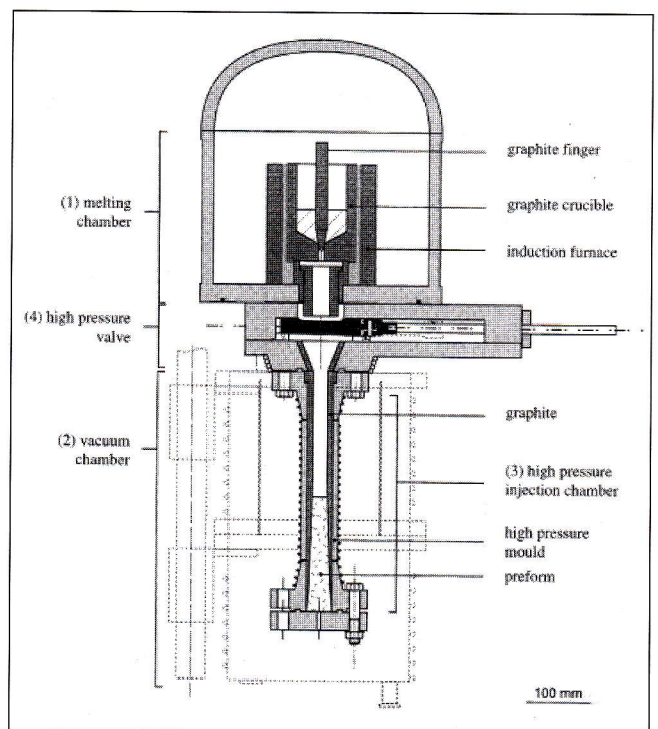


Figura 17: Schema di macchina per infiltrazione sotto pressione [44].

Figure 17: Scheme of a pressure infiltration machine [44].

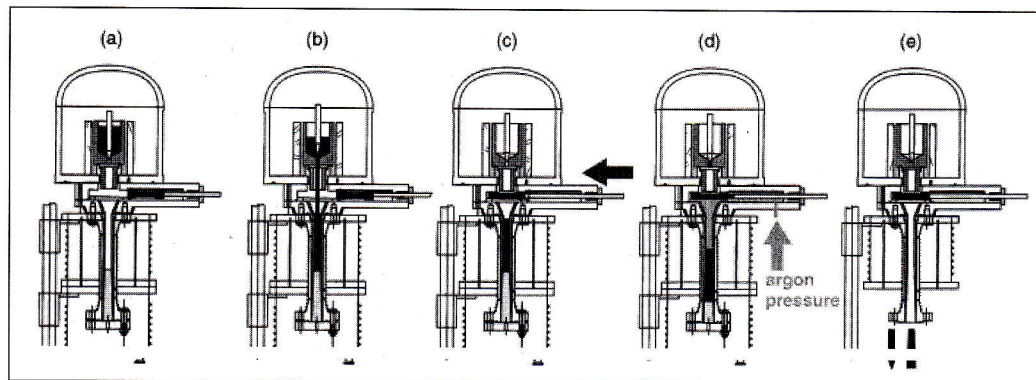


Figura 18: Sequenza operativa della macchina di infiltrazione descritta in Figura 17 [44].

Figure 18: Working sequence of the infiltration machine described in Figure 17 [44].

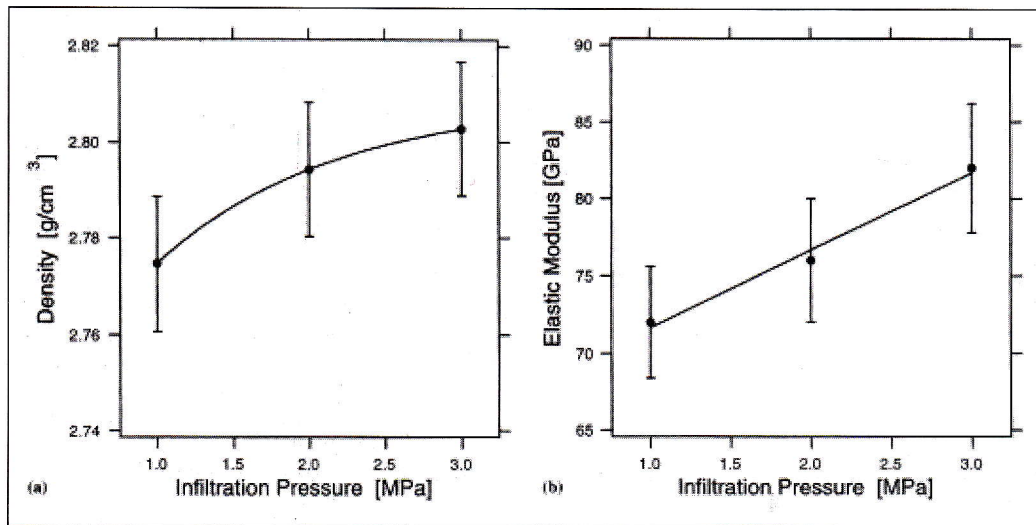


Figura 19: Correlazione tra pressione di infiltrazione e densità e modulo elastico di compositi prodotti con il dispositivo illustrato nelle Figure 17-18 [44].

Figure 19: Density vs pressure infiltration and elastic modulus vs pressure infiltration for composites produced by means of the process described in Figs 17-18 [44].

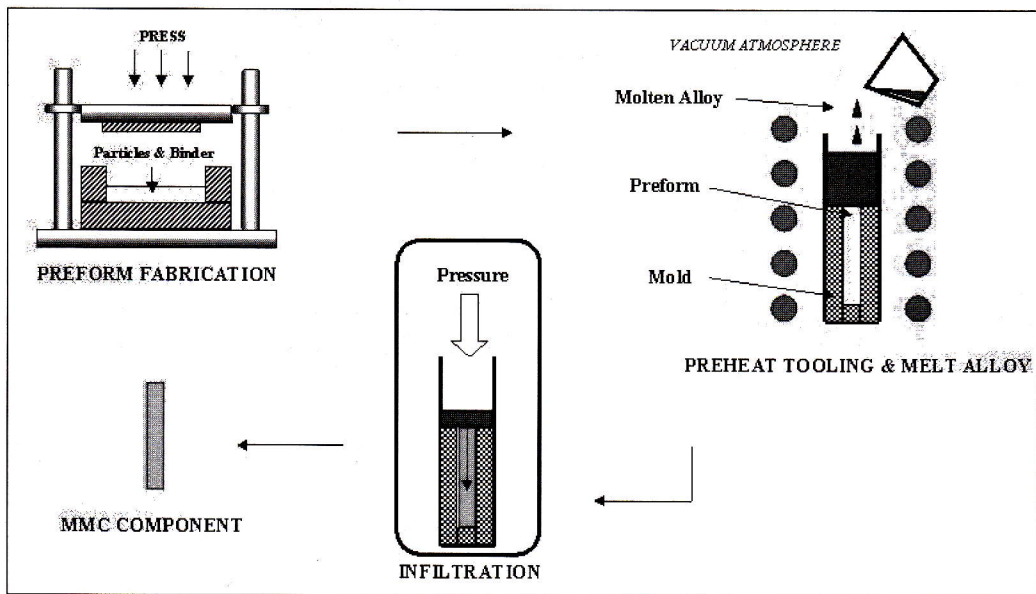


Figura 20: Schematizzazione del processo Applied Pressure Infiltration [46].

Figure 20: Schematic view of Applied Pressure Infiltration [46].

4. la valvola per l'alta pressione, che consente di isolare la camera di fusione e quella di iniezione.

La camera da vuoto ha lo scopo di isolare la camera di iniezione durante il preriscaldamento della preforma, la colata e la solidificazione, oltre che di eliminare i fenomeni di intrappolamento di gas nella preforma. Vi è inoltre la possibilità di controllare le condizioni di raffreddamento.

Il principio di funzionamento è schematizzato in Figura 18:

- a) ottenimento di condizioni di vuoto (pressione assoluta: circa 1 Pa) sia nella camera di fusione che in quella di iniezione; fusione mediante induzione della carica di lega; preriscaldamento e degasaggio della preforma;
- b) apertura della valvola di separazione e flusso della lega

verso la camera di iniezione;

- c) chiusura della valvola;
- d) introduzione nella camera di iniezione di argon, fino alla pressione necessaria per assicurare l'infiltrazione nella preforma;
- e) attivazione del circuito di raffreddamento, solidificazione ed estrazione del composito.

A parità di caratteristiche della preforma, l'entità della penetrazione della fase liquida (quindi del legame che si viene a creare tra matrice e rinforzo) e le proprietà finali del composito sono fortemente dipendenti dalle condizioni operative con cui si esegue l'infiltrazione (temperatura, pressione, tempo di applicazione della pressione di infiltrazione, Fig-

ra 19), oltreché dal grado di bagnabilità e dalle tensioni superficiali presenti nel sistema.

L'approccio B), che ha trovato significative applicazioni anche a livello italiano [43], è stato industrialmente diffuso con il brevetto P-Cast (Pressure Infiltration Process, [45]), ed è attualmente proposto dalla MMCCs con la denominazione di Processo APIC (Applied Pressure Infiltration Composites, Figura 20) [46].

Il ciclo prevede, una volta realizzata la preforma, la fusione, in vuoto, della lega e la successiva infiltrazione sotto pressione di gas. Il crogiolo e lo stampo contenente la preforma si trovano nella stessa camera a pressione. Questo limita le dimensioni dei componenti ottenibili (il diametro della sezione infiltrabile è, orientativamente, intorno ai 300-400 mm), ma non rende necessari stampi di elevate dimensioni (la chiusura dello stampo è assicurata dallo stesso gas pressurizzato impiegato per l'infiltrazione) e assicura un più agevole controllo delle condizioni di solidificazione.

L'ausilio della pressione consente l'ottenimento di interfacce particolarmente buone, che assicurano efficaci meccanismi di trasferimento del carico, una volta che il materiale venga sollecitato. La micrografia di Figura 21 illustra chiaramente questo concetto: l'adesione matrice-rinforzo è eccellente, ed il composito si frattura come se si trattasse di un materiale monolitico.

Squeeze Casting

Nei casi in cui il sistema matrice-rinforzo, pur avendo notevoli potenzialità in termini di caratteristiche finali, presenti scarsa bagnabilità, l'infiltrazione non avviene spontanea-

mente o richiede pressioni di gas inerte troppo elevate. La soluzione consiste nell'applicare "meccanicamente" la pressione necessaria alla formazione del composito. E' il concetto base del processo Squeeze Casting, schematicamente illustrato (nella cosiddetta configurazione diretta) in Figura 22 [5,8,15,24,50-53].

L'infiltrazione del metallo fuso nella preforma avviene con pressioni di iniezione particolarmente elevate, così da assicurare il perfetto riempimento degli spazi tra le fibre o le particelle di rinforzo. Viene solitamente impiegata una preforma, realizzata mediante assemblaggio di fibre corte, che deve essere preriscaldata (a temperature di alcune centinaia di gradi) prima del posizionamento all'interno dello stampo. Il sistema di pressatura idraulica provvede quindi all'infiltrazione della lega liquida; va evidenziato come, una volta infiltrata la preforma, la pressione venga mantenuta, direttamente sulla lega, anche nel corso della solidificazione (una definizione efficace del processo di Squeeze Casting è quella di "forgiatura di una lega allo stato liquido"). Questo consente l'ottenimento di una matrice (e quindi di un composito) virtualmente esente da difetti di solidificazione, con eccellenti caratteristiche meccaniche.

E' ovviamente fondamentale il controllo dei parametri di processo (temperatura di preriscaldamento delle fibre e del metallo fuso, elementi di lega del metallo, temperatura degli stampi, tempo di ritardo tra la chiusura dello stampo e l'applicazione della pressione, valore della pressione e del tempo di applicazione della stessa), che influiscono direttamente sulla microstruttura finale del composito.

Dato che la solidificazione avviene in tempi molto rapidi e

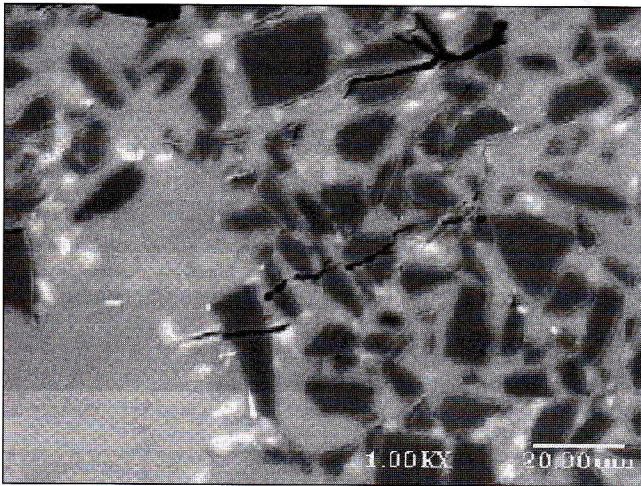


Figura 21: Microstruttura di un composito prodotto mediante Applied Pressure Infiltration [46].

Figure 21: Microstructure of a composite produced by Applied Pressure Infiltration [46].

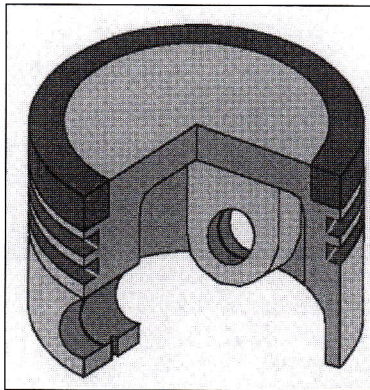


Figura 23: Schema del pistone in lega di alluminio rinforzata con fibre corte di allumina, prodotto per Squeeze Casting dalla Toyota [15].

Figure 23: Scheme of the composite (Aluminium alloy reinforced by Alumina short fibers) piston produced by Toyota using the Squeeze Casting process [15].

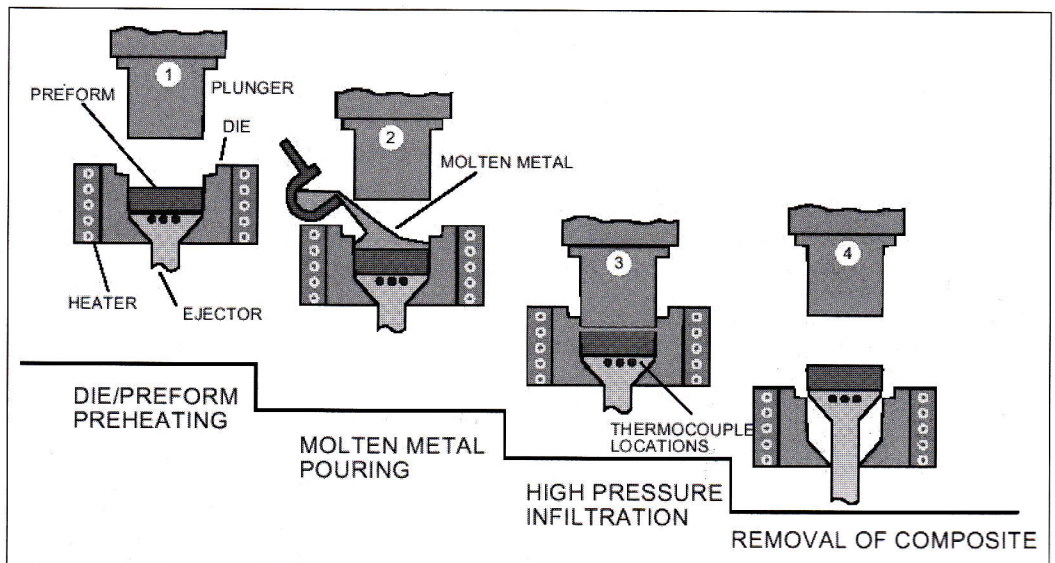


Figura 22: Schematizzazione del processo di Squeeze Casting diretto [15].

Figure 22: Schematic view of the direct Squeeze Casting process [15].

sotto pressioni elevate (70-100 MPa), si ottiene un'interfaccia fibra-matrice con ottime caratteristiche di adesione e, soprattutto, senza reazioni che portino a prodotti infragilenti. Il processo è applicabile a qualsiasi tipo di rinforzo ma risulta particolarmente vantaggioso per compositi Al_2O_3/Al , C/Mg , SiC/Al , Si_3N_4/Al . Tra i vantaggi principali dello Squeeze Casting vi sono

- la possibilità di utilizzare, con una tecnica che è tipicamente di fonderia, leghe tradizionalmente da deformazione plastica (2000, 6000, 7000), cui il trattamento termico (realizzabile con sicurezza grazie all'assenza di porosità) è in grado di conferire eccellenti caratteristiche meccaniche;
- la sua assimilabilità, sia pure con un certo grado di approssimazione, ad un processo di pressocolata tradizionale, e quindi la disponibilità di un sufficiente background "culturale";
- l'elevata produttività, che ovviamente deve essere giustificata dall'applicazione finale, di componenti anche di forma complessa.

Il limite principale del processo di Squeeze Casting è costituito dalle dimensioni dei componenti finali, forzatamente contenute (limitazioni dovute alle pressioni utilizzabili), dagli elevati costi di impianto, dalla complessità (e quindi dal costo) degli stampi.

E' il processo "storicamente" impiegato dalla Toyota (1982)

per la produzione di pistoni per motori diesel, con rinforzo localizzato (Figura 23).

Processo Osprey

Il metodo della deposizione spray consente di produrre compositi rinforzati con particelle, principalmente di SiC [3,5,8-9,15,54-55]. La lega metallica costituente la matrice viene fusa mediante riscaldamento ad induzione all'interno di un crogiolo pressurizzato. Il metallo liquido viene iniettato, attraverso un ugello, in un atomizzatore, nel quale vengono contemporaneamente immesse le particelle di rinforzo. Le possibilità sono, a questo punto, due:

- depositare la "miscela" composita, costituita da goccioline fuse di lega e da particelle di rinforzo, su di un substrato preriscaldato, opportunamente posto in linea con la direzione del flusso di atomizzazione; raggiunto lo spessore desiderato, il substrato, ora rivestito con il composito, viene rimosso e passa a successive lavorazioni (Figura 24);
- depositare la "miscela" composita su supporti assial-simmetrici, posti in rotazione; si procede fino al raggiungimento di spessori significativi: il prodotto finale si presenta sotto forma di billetta, con ottime caratteristiche di compattezza e densità, eventualmente sottoponibile a ulteriori lavorazioni (pressatura, estrusione, ecc.); il processo è applicabile, oltre che alla produzione di compositi (Figura 25a), anche alla produzione di leghe (Figura 25b).

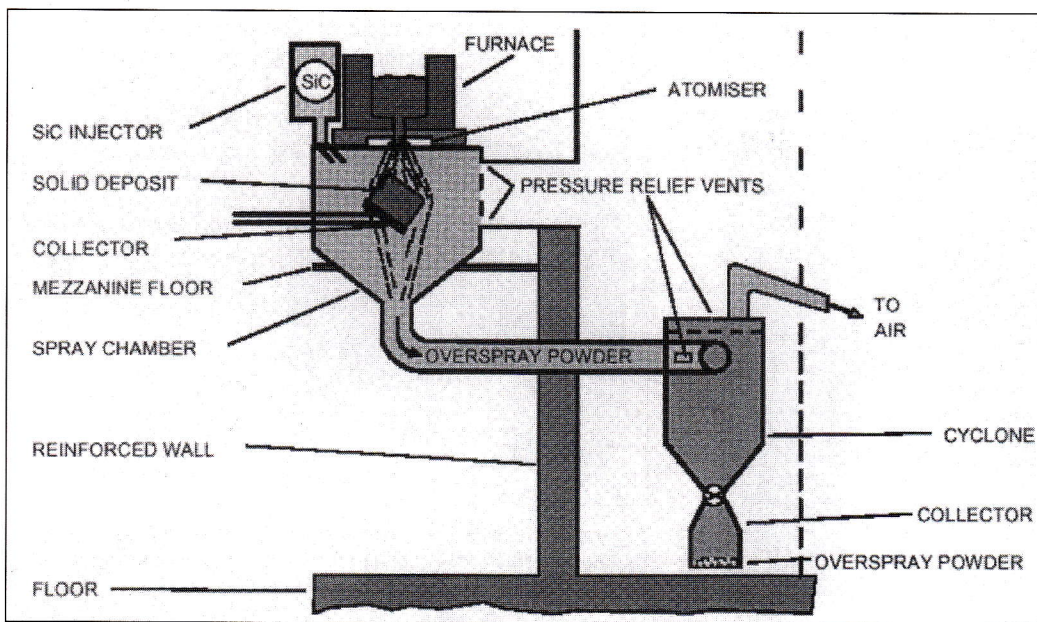


Figura 24: Schema del processo Osprey per il ricoprimento di substrati con compositi [15].

Figure 24: Schematic view of the Osprey process for composite coating on substrates [15].

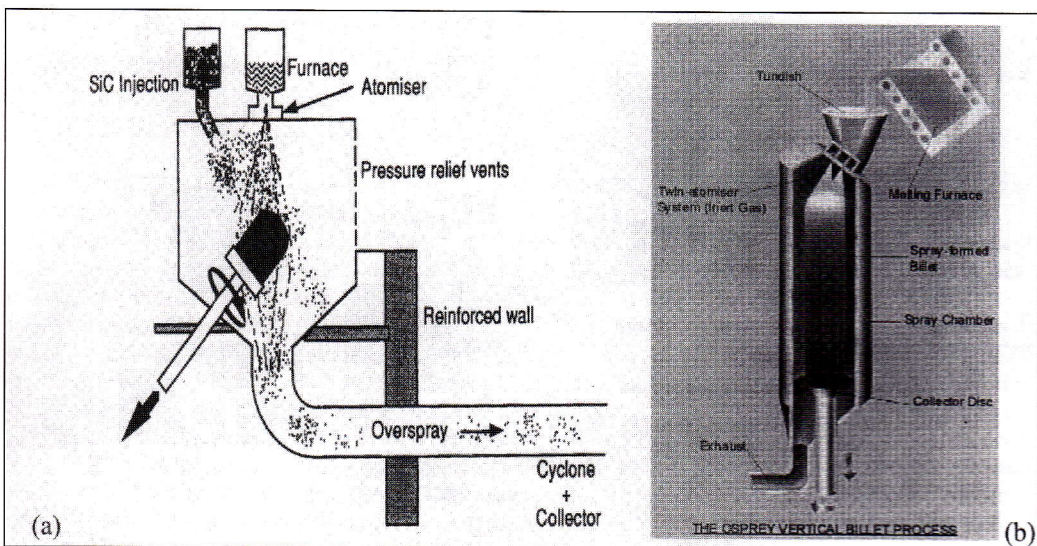


Figura 25: Applicazione del processo Osprey alla produzione di compositi (a) e di leghe (b) [9].

Figure 25: Application of the Osprey process to the production of composites (a) and alloys (b) [9].

Nel processo Osprey è richiesto, in generale, un controllo severo dei parametri di processo (temperatura di surriscaldamento della fase liquida da atomizzare, temperatura del substrato; quantità di calore rimosso alla fase liquida durante l'atomizzazione, pressione di atomizzazione, dimensioni massime delle particelle atomizzate in sospensione, dimensioni delle particelle di rinforzo, condizioni di movimentazione del substrato, ecc.).

Il fatto che il composito venga realizzato all'interno di una camera stagna contenente gas inerte permette elevati livelli di purezza e di omogeneità. E' stata documentata la produzione di compositi con matrice in lega di Al, con tenori di rinforzo (SiC e Al₂O₃) fino ad oltre il 36%, sia pure di dimensioni grossolane (75-120 µm).

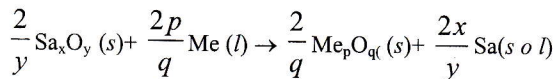
Un aspetto caratteristico del processo, nelle sue diverse versioni, è costituito dai limitatissimi tempi di contatto tra rinforzo e lega fusa (con minimizzazione quindi delle reazioni interfacciali) e dalle elevate velocità di solidificazione di quest'ultima (con ottenimento di una grana decisamente fine).

I compositi prodotti con tale tecnologia presentano ottime caratteristiche resistenziali e trovano applicazione in componenti di motori elettrici operanti in ambienti corrosivi e in particolari soggetti ad usura, quali utensili per operazioni di taglio e rettifica.

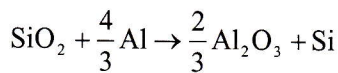
PROCESSI PER FORMAZIONE DEL RINFORZO

Reactive Metal Penetration (RMP)

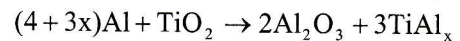
Mediante infiltrazione reattiva è possibile produrre materiali compositi a fasi interpenetranti, o co-continue, a seguito di una semplice reazione di spostamento tra un ossido sacrificale ed un metallo fuso mantenuto a temperature opportune:



dove Sa_xO_y è l'ossido sacrificale, Me_pO_q l'ossido prodotto, Me il metallo riducente, Sa il metallo sottoprodotto [56-57]. I metalli riducenti più diffusamente utilizzati sono Mg ed Al, le preforme sacrificali sono spesso costituite da alluminosilicati (quali mullite e caolinite) e silice [58-60], ma in linea di principio le preforme possono essere anche costituite da ZnO, CuO e Cu₂O, Cr₂O₃, NiO, TiO₂, TiC, ZrO, ZrC, ZrN, Si₃N₄, SiC e MgO, analoghi solfuri ed ossidi, o da una loro miscela [61]. Immergendo, ad esempio, una preforma di SiO₂ in un bagno di alluminio, mantenuto a circa 1000 °C, a seguito della reazione di spostamento:



sono stati prodotti compositi costituiti da una rete continua di Al₂O₃ (circa 70% in vol.), interpenetrata ad una rete continua di Al (circa 30% in vol.), denominati C4 (co-continuous ceramic composites) [62-64]. La preforma di silice a contatto con l'Al fuso reagisce formando un sottile strato superficiale di Al₂O₃; questa trasformazione è accompagnata da una significativa contrazione volumetrica (~25%) che conduce a frattura dello strato, consentendo la penetrazione reattiva del metallo fuso nella preforma. Il fenomeno prosegue, interessando zone sempre più interne del precursore, fino alla sua completa trasformazione nel prodotto composito finale. Recentemente è stata valutata la possibilità di produrre, mediante RMP, compositi per elevate temperature, contenenti intermetallici (ad esempio: TiAl, TiAl₃, Ni₃Al e NiAl), a partire da preforme costituite da Al e TiO₃ o Al₂TiO₂ o NiO o NiAl₂O₄. Ad esempio, la reazione seguente:



porta, alla temperatura di 1400 °C, alla formazione di Al e Ti, per x=0, di TiAl per x=1 e TiAl₃ per x=3 [65]. Uno schema del processo di RMP e una microstruttura caratteristica di compositi C4 Al₂O₃-Al sono riportati in Figura 26 (a-b).

- I vantaggi principali della tecnologia RMP sono i seguenti:
- a) il composito prodotto mantiene stessa geometria e dimensioni della preforma (la trasformazione avviene con solo ~1% di ritiro isotropico), con la conseguente realizzazione di un processo near-net-shape;
 - b) è possibile produrre compositi con diverse combinazioni di fasi metallo/ceramiche, semplicemente partendo da ossidi sacrificali e metalli riducenti diversi.

I criteri di base che determinano la scelta dei materiali per la RMP sono sostanzialmente i seguenti:

- 1) il metallo deve bagnare il ceramico,
- 2) l'ossido prodotto deve avere un volume inferiore a quello dell'ossido sacrificale,
- 3) l'ossido prodotto deve essere più stabile dell'ossido sacrificale (il processo è governato da valori negativi dell'energia di Gibbs e quindi i metalli candidati sono quelli fortemente riducenti per gli ossidi di interesse),
- 4) la temperatura di processo deve essere più alta della temperatura di fusione del metallo riducente, ma più bassa del suo punto d'ebollizione.

In Tabella 2 sono riportate alcune possibili combinazioni di metallo riducente ed ossido sacrificale, per la produzione di compositi Al₂O₃/Al e MgO/Mg, alla temperatura di 1000 °C [57]. La cinetica d'accrescimento nell'infiltrazione reattiva presenta una dipendenza lineare dal tempo ed è principalmente controllata dalla temperatura di processo, come illustrato in Figura 27 (a-b). Le velocità d'accrescimento sono pari a circa 1.6 mm/h in compositi Al₂O₃/Al e 10 mm/h in compositi MgO/Mg [57].

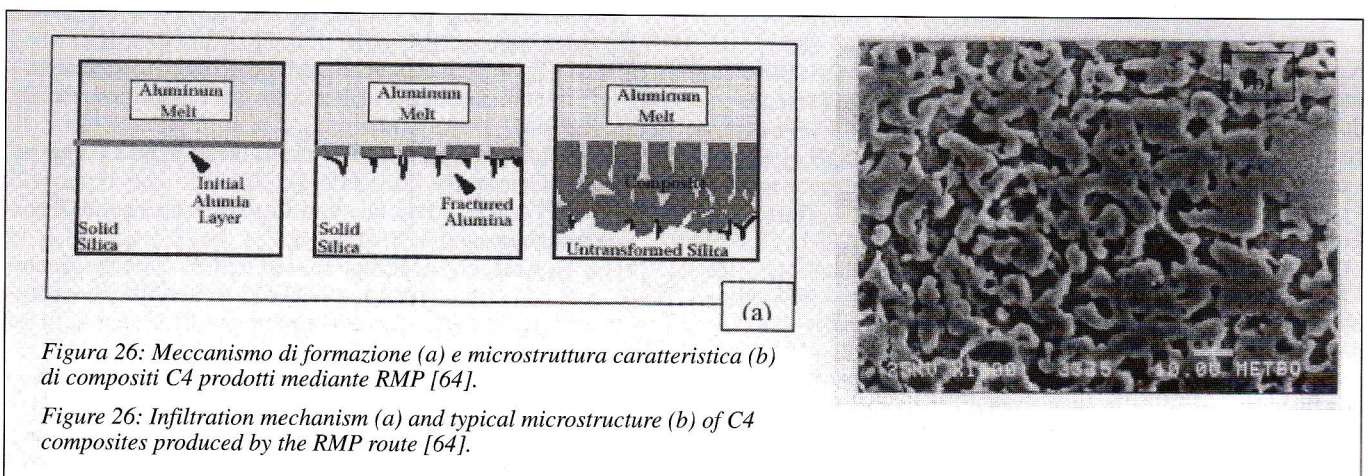


Figura 26: Meccanismo di formazione (a) e microstruttura caratteristica (b) di compositi C4 prodotti mediante RMP [64].

Figure 26: Infiltration mechanism (a) and typical microstructure (b) of C4 composites produced by the RMP route [64].

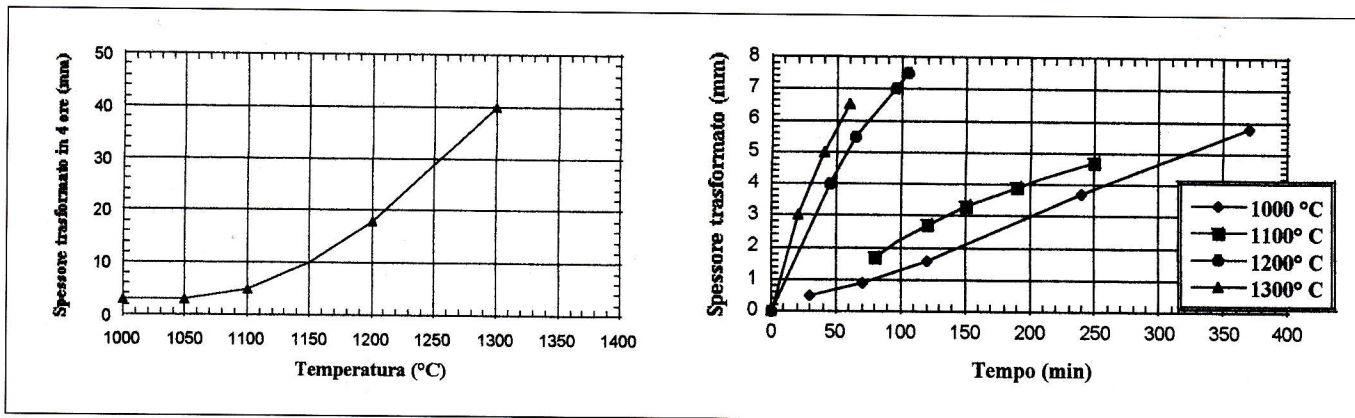


Figura 27: Variazione del tasso di accrescimento con la temperatura ed il tempo nel processo di RMP (preforma in silice, metallo riducente Al) [64].

Figure 27: Growth rate vs temperature and vs time in the RMP process (silica preform, reduction by means of Al) [64].

Composito prodotto	Metallo riducente	Ossido sacrificale
Al ₂ O ₃ /Al	Al	CuO, CoO, MnO, SiO ₂ , NiO, WO ₂ , MoO ₃ , MgAl ₂ O ₄ , CoAl ₂ O ₄ , NiAl ₂ O ₄ , MgCr ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₄ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , NiCr ₂ O ₄
MgO/Mg	Mg	CuO, CoO, MnO, SiO ₂ , Y ₂ O ₃ , UO ₂

Tabella 2: Possibili combinazioni ossido-metallo per la produzione di compositi mediante RMP a 1000 °C.

Table 2: Possible oxide-metal combinations for the production of composites by means of RMP at 1000 °C.

Densità	3,4-3,7 g·cm ⁻³
Modulo di Young	200-230 GPa
Tenacità a frattura, KIC	10 MPa√m
Coefficiente di espansione termica	10 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conducibilità termica	81 W·K ⁻¹ ·m ⁻¹

Tabella 3: Proprietà fisiche e meccaniche di compositi C4 [62].

Table 3: Physical and mechanical properties of C4 composites [62].

Le proprietà fisiche e meccaniche dei compositi prodotti mediante infiltrazione reattiva possono variare in modo significativo in funzione della percentuale della fase metallica, che può essere, ad esempio, sistematicamente variata in compositi Al₂O₃/Al controllando il rapporto SiO₂/Al₂O₃ nella preforma. In Tabella 3 sono riportate alcune proprietà caratteristiche di compositi C₄ Al₂O₃(70%in vol.)/Al(30% in vol.); tali materiali sono anche caratterizzati da ottime proprietà di resistenza ad usura [66].

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Nei paragrafi precedenti si sono sinteticamente descritte le modalità operative e le peculiarità dei diversi processi produttivi dei compositi a matrice metallica. La scelta del processo produttivo è in effetti legata a variabili quali:
 - tipologia di matrice e di rinforzo,
 - costi realizzativi,
 - quantitativi da produrre,
 - destinazione finale del materiale.

La tabella 4 riassume, dal punto di vista dei costi, delle applicazioni e delle caratteristiche principali, i processi precedentemente descritti. Si tratta di una schematizzazione forzatamente semplificata, ma che fornisce un quadro sufficientemente ampio della situazione.

In generale, si può affermare che la produzione di un composito a matrice metallica non costituisce più un problema:

le tecnologie disponibili, descritte in questa memoria, sono certamente in grado di fornire flessibilità e di rispondere ai vari requisiti qualitativi richiesti in sede di progettazione. Il punto-chiave è certamente diventato l'individuazione di applicazioni in grado di sopportare, per motivi prestazionali o per necessità ambientali, costi che per i compositi a matrice metallica rimangono più elevati rispetto quelli relativi ai materiali "concorrenti". Questo aspetto ha fatto sì che, finora, le applicazioni dei compositi siano rimaste su settori "di nicchia".

Tra i fattori che possono cambiare sostanzialmente questa situazione, vi sono indubbiamente gli aspetti legislativi (sia americani che europei) che mirano alla riduzione delle emissioni da parte delle autovetture. La realizzazione di automobili sempre più leggere, con ampio utilizzo di leghe a base alluminio e magnesio, non può non prevedere anche l'impiego dei relativi compositi, purchè prodotti con tecnologie diffuse (o diffondibili con relativa facilità) in forma finita o quasi-finita.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] A. Kelly, G.J. Davies, The principles of the fibre reinforcement of metals, Metall. Rev., 10, 37 (1965), pp 1-74.
- [2] M. Taya, R.J. Arsenault, Metal Matrix Composites - Thermomechanical behaviour, Pergamon Press, Oxford (1989).
- [3] T.W. Clyne, An introduction to metal matrix composites, Cambridge Press (1993).
- [4] M.F. Ashby, Materials and Processes Selection, Cambridge Press (1993).
- [5] J.A. Cornie, A. Mortensen, F. Field, S. Stokes, Technical and commercial implications of solidification processing and pressure infiltration casting technology for fiber reinforced metal composites, Atti Conv. Innovation in materials and application in the transportation industry - ATA-MAT 89, Torino (1989), pp 185-210.
- [6] M.G. Mc Kimpson, T.E. Scott, Processing and properties of metal matrix composites containing disconti-

PROCESSO PRODUTTIVO	COSTI	APPLICAZIONI	COMMENTI
DIFFUSION BONDING	Alti	Usato per fabbricare lamiere, palette di turbine e compressori, alberi, componenti strutturali.	Le matrici sono in fogli di lamiera, mentre gli elementi di rinforzo sono dei filamenti. Usato prevalentemente per compositi a matrice di titanio.
METALLURGIA DELLE POLVERI	Medi	Principalmente usato per la produzione di piccoli oggetti (specialmente tondi), bulloneria, pistoni, valvole e materiali con alta resistenza.	Sia la matrice che il rinforzo sono usati nella forma di polveri. Dal momento che non sono presenti processi fusori, sono minimizzati i problemi associati a reazioni interfacciali, pertanto si ottengono elevate resistenze nel campo di sollecitazioni di compressione. Possibilità di gestire un'ampia gamma di frazioni volumetriche del rinforzo, ottenendo, in genere, un'omogeneità strutturale molto buona.
INFILTRAZIONI DI METALLO LIQUIDO	Medio Bassi	Usati per produzione di elementi strutturali come aste, barre, tubi, puntoni, tiranti, travi con le massime proprietà meccaniche in direzione monoassiale.	Come rinforzo si impiegano preforme con monofilamenti o fibre corte, ma anche particelle. In questo caso, sono possibili ulteriori processi di diluizione e colata, per ricavare il prodotto finito.
SQUEEZE CASTING	Medi	Ampiamente usato nell'industria automobilistica, per produzioni di componenti diversi, quali: pistoni, barre ed aste di connessione, testate, particolari di armi da fuoco ed oggetti difficili in genere da fabbricare.	Generalmente si applicano diversi tipi di rinforzo e la metodologia produttiva si presta bene alle larghe scale di produzione. Consente di ricavare il prodotto finito e un'eccellente "flessibilità" in termini di geometrie ottenibili.
SPRAY CO-DEPOSITION	Medi	Si impiega per materiali soggetti ad usura, contatti e spazzole elettriche, utensili per taglio o rettifica.	I rinforzanti usati sono particelle. Possono essere prodotti materiali con la piena densità. Limitazioni nelle geometrie ottenibili. Possibilità di lavorazioni secondarie.
COMPO-CASTING	Bassi	L'industria automobilistica e quella aerospaziale sono i maggiori utilizzatori di questa metodologia produttiva. Si realizzano inoltre attrezzature ed equipaggiamenti industriali, prodotti sportivi di alta qualità e cuscinetti.	Adatto essenzialmente per compositi rinforzati con particelle. Serve una attenta messa a punto del processo per ottenere una buona omogeneità di distribuzione del rinforzo.

Tabella 4: Confronto riepilogativo tra le varie tecniche di produzione di compositi a matrice metallica.

Table 4: Final comparison among different techniques for the production of metal matrix composites.

- nuous reinforcement, *Mat. Sci. Eng.*, A107 (1989), pp 93-106.
- [7] J.A. Cornie, H.K. Moon, M.C. Flemings, A review of semi-solid slurry processing of Al matrix composites, *Proc. Int. Conf. Fabrication of particulates reinforced metal composites*, Montreal (1990), pp 63-70.
- [8] D.J. Lloyd, Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites, *Int. Mat. Rev.*, 39 (1994), pp 1-23.
- [9] M.D.Huda, M.S.J. Hasmi, M.A. El-Baradie, *MMCs: Materials, Manufacturing and Mechanical Properties*, *Key Eng. Mat.*, 104-107 (1995), pp 37-64.
- [10] V.M. Tchubarov, A.A. Zabolotsky, G.A. Krikov, *Metal matrix composite fabrication methods*, in *Metal matrix composites*, Ed. J.N. Fridlyander, Chapman & Hall (1995), pp 61-193.
- [11] C.M. Ward-Close, J.G. Robertson, *Advances in the fabrication of titanium based composites*, *Adv. Perform. Mat.* 3, (1996), pp 251-262.
- [12] B. Ralph, H.C. Yuen, W.B. Lee, *The processing of metal matrix composites - An overview*, *J. Mat. Proc. Tech.*, 63 (1997), pp 339-353.
- [13] C. M. Ward-Close, L. Chandrasekaran, I. G. Robertson, S. P. Godfrey, D. P. Murgatroyde, *Advances in the fabrication of titanium metal matrix composite*, *Mat. Sci. Eng.*, A 263 (1999), pp 314-318.
- [14] F. Bonollo, *Compositi a matrice di alluminio: stato dell'arte e prospettive di impiego*, *Metall. Ital.*, 91, 11-12 (1999), pp 53-58.
- [15] B. Verlinden, L. Froyen, *Aluminium Matrix Composite Materials*, in *TALAT CD-ROM, Lecture 1402*, (1999), European Aluminium Association, Bruxelles.
- [16] A. Vassel, *Continuous fibre reinforced titanium and aluminium composites: a comparison*, *Mat. Sci. Eng.*, A 263 (1999), pp 305-313.
- [17] M.J. Tan, X. Zhang, *Powder metal matrix composites: selection and processing*, *Mat. Sci. Eng.*, A244 (1998), pp 80-85.
- [18] R.P. Baron, J.A. Wert, D.A. Gerard, F.E. Wawner, *The processing and characterization of sintered metal-reinforced aluminium matrix composites*, *J. Mat. Sci.*, 32 (1997), pp 6435-6445.
- [19] A. Bhaduri, V. Gopinathan, P. Ramakrishnan, A.P. Miodownik, *Processing and properties of SiC particulate reinforced Al-6.2Zn-2.5Mg-1.7Cu alloy (7010) matrix composites prepared by mechanical alloying*, *Mat. Sci. Eng.*, A 221 (1996), pp 94-101.
- [20] W.C. Harrigan, *Commercial processing of metal matrix composites*, *Mat. Sci. Eng.*, A 244 (1998), pp 75-79.

- [21] T.M.T. Godfrey, P.S. Goodwin, C. M. Ward-Close, Titanium Particulate Metal Matrix Composites. Reinforcement, Production Methods and Mechanical Properties, *Adv. Eng. Mat.*, 2, 2 (2000), pp 85-92.
- [22] P.K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das, Solidification, structures and properties of cast metal-ceramic particle composites, *Int. Met. Rev.*, 31 (1986), pp 115-139.
- [23] A. Mortensen, J.A. Cornie, M.C. Flemings, Solidification processing of metal-matrix composites, *J. Met.*, 40 (1988), pp 12-19.
- [24] A. Mortensen, V. Michaud, M.C. Flemings, Pressure infiltration processing of reinforced Aluminum, *J. Met.*, 45 (1993), pp 36-43.
- [25] R. Asthana, Review: Reinforced cast metals, *J. Mat. Sci.*, 33 (1998), pp 1959-1980.
- [26] A.R. Kennedy, A.E. Karantzalis, The incorporation of ceramic particles in molten aluminium and the relationship to contact angle data, *Mat. Sci. Eng.*, A264 (1999), pp 122-129.
- [27] V.M. Kevorkijan, M. Torkar, B. Sustarsic, Modeling of the reactive immersion of ceramic particles into molten aluminium alloys, *Compos. Sci. Tech.*, 59 (1999), pp 1503-1511.
- [28] M.K. Surappa, "Microstructure evolution during solidification of DRMMCs (Discontinuously reinforced metal matrix composites): state of art", *J. Mat. Proc. Tech.*, 63 (1997), pp 325-333.
- [29] A.R. Kennedy, S.M. Wyatt, The effect of processing on the mechanical properties and interfacial strength of aluminium/TiC MMCs, *Compos. Sci. Tech.*, 60 (2000), pp 307-314.
- [30] P. A. Karnezis, G. Durrant, B. Cantor, Characterization of Reinforcement Distribution in Cast Al-Alloy/SiCp Composites, *Mat. Characterization*, 40 (1998), pp 97-109.
- [31] F. Bonollo, A. Tiziani, Evaluation of microstructural homogeneity in Aluminum-matrix composites, *Proc. Seventh European Conf. on Composite Materials - ECCM-7, Londra (1996), vol. 1, pp 401-407.*
- [32] R. Mehrabian, R.G. Riek, M.C. Flemings, Preparation and casting of metal-particulate non metal composites, *Met. Trans.*, 5 (1974), pp 1899-1905.
- [33] F.M. Hosking, F. Folgar Portillo, R. Wunderlin, R. Mehrabian, Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behaviour, *J. Mat. Sci.*, 17 (1982), pp 477-498.
- [34] C. Milliere, M. Suery, Fabrication and properties of metal matrix composites based on SiC fibre reinforced aluminium alloys, *Mat. Sci. Tech.*, 4 (1988), pp 41-51.
- [35] P.K. Ghosh, S. Ray, Effect of mixing parameters on the microstructure of compocast Al (Mg) - Al₂O₃ Particulate composite, *Z. Metall.*, 80 (1989), pp 53-59.
- [36] U. Cocen, K. Onel, The production of Al-Si alloy-SiCp composites via compocasting: Some microstructural aspects, *Mat. Sci. Eng.*, A 221, (1996) pp 187-191.
- [37] W. Zhou, Z.M. Xu, Casting of SiC reinforced metal matrix composites, *J. Mat. Proc. Tech.*, 63, (1997), pp 358-363.
- [38] T.E. Wilks, J.F. King, Lightweight castable magnesium alloy composites for transportation applications, *Proc. Int. Conf. ATA-MAT '94, Torino (1994), pp 155-163.*
- [39] M.K. Aghajanian, M.A. Rocazella, J.T. Burke, S.D. Keck, The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique, *J. Mat. Sci.*, 26 (1991), pp 447-454.
- [40] G. H. Schiroky, D.V. Miller, M. K. Aghajanian, A. S. Fareed, Fabrication of CMCS and MMCS using Novel Processes, *Key Eng. Mat.*, 127-131 (1997), pp .
- [41] F. Pinna, Colata di dischi freno in composito a matrice di allumina, *Proc. Conv. Tecnologie Innovative nella Fonderia Leghe Leggere, Montichiari (1998), pp 94-103.*
- [42] J. Campbell, R.A. Harding, Introduction to Casting Technology, in TALAT CD-ROM, Lecture 3201, (1999), European Aluminium Association, Bruxelles.
- [43] I. Tangerini, Preparazione e lavorazioni secondarie di materiali compositi a matrice metallica, *Atti Conv. Naz. I Compositi a Matrice Metallica, Milano (1992), pp 47-59.*
- [44] E. Carreno-Morelli, T. Cutard, R. Schaller, C. Bonjour, Processing and characterization of aluminium-based MMCs produced by gas pressure infiltration, *Mat. Sci. Eng.*, A251 (1998), pp 48-57.
- [45] A.J. Cook, P.S. Werner, Pressure infiltration casting of metal matrix composites, *Proc. 1990 TMS Fall Meeting, Detroit, (1990).*
- [46] J.A. Cornie, Advanced pressure infiltration casting technology produces near-absolute net-shape metal matrix composites components cost competitively, *Mat. Tech.*, 10 (1995), pp 43-48.
- [47] Hu Lianxi, Yang Yiwen, Luo Shoujing, Xu Xinying, Investigation on the kinetics of infiltration of liquid aluminium into an alumina fibrous preform, *J. Mat. Proc. Tech.*, 94 (1999), pp 227-230.
- [48] Abd-Elwahed M. Assar, Fabrication of metal matrix composite by infiltration process—part 2: experimental study, *J. Mat. Proc. Tech.*, 86 (1999), pp 152-158.
- [49] E. Carren, Morelli, T. Cutard, R. Schaller, C. Bonjour, Processing and characterization of aluminium-based MMCs produced by gas pressure infiltration, *Mat. Sci. Eng.*, A 251 (1998) pp 48-57.
- [50] T.W. Clyne, J.F. Mason, The squeeze infiltration process for fabrication of metal-matrix composites, *Metall. Trans.*, 18A (1987), pp 1519-1530.
- [51] E. Di Russo, C. Atzori, A. Arcolin, High temperature properties of short-fibre reinforced aluminium matrix composites produced by indirect squeeze casting process, *Proc. Int. Conf. Evolution of Advanced Materials, Milano (1989), pp 597-615.*
- [52] T.M. Yue, G.A. Chadwick, Squeeze casting of light alloys and their composites, *J. Mat. Proc. Tech.*, 58 (1996), pp 302-307.
- [53] M.R. Ghomashchi, A. Vikhrov, Squeeze casting: an overview, *J. Mat. Proc. Tech.*, 101 (2000), pp 1-9.
- [54] P.S. Grant, Spray forming, *Progr. Mat. Sci.*, 39 (1995), pp 497-545.
- [55] L.M. Tham, M. Gupta, L. Cheng, Influence of processing parameters on the near-net shape synthesis of aluminium-based metal matrix composites, *J. Mat. Proc. Tech.*, 89-90 (1999) 128-134.
- [56] S.C. Tjong, Z.Y. Ma, Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites, *Mat. Sci. Eng.*, 29 (2000), pp 49-113.
- [57] W.Liu, U.Köster, Criteria for formation of interpenetrating oxide/metal composites by immersing sacrificial oxide preforms in molten metals, *Scr. Mat.*, 35, 1, (1996), pp 35-40.
- [58] M.C. Breslin, Process for Preparing Ceramic-Metal Composite Bodies, U.S. Pat. No. 5,214,011, 25 Maggio, 1993.
- [59] Y.Gao, J.Jia, R.E. Loehman, K.G. Ewsuk, W.G. Fahrenoltz, Microstructures and composition of Al-Al₂O₃ composites made by reactive metal penetration, *J. Mat. Sci.*, 31 (1996), pp 4025-4032.
- [60] K.E. Ewsuk, S.J. Glass, R.E. Loehman, A.P. Tomsia, W.G. Fahrenholtz, Microstructures and properties of Al₂O₃-Al(Si) and Al₂O₃-Al(Si)-Si composites formed by in-situ reaction of Al with aluminosilicate ceramics, *Metall. Mat. Trans.*, 27 A, 8 (1996), pp 2122-2129.
- [61] A.C. Strange, Metal-Ceramic Composites Containing

- Inert Metals, U.S. Pat. No. 5,728,638, 17 Marzo, 1998.
- [62] M.C. Breslin, J. Ringnalda, J. Seeger, A.L. Marasco, G.S. Dahlen, H.L. Fraser, Alumina/Aluminum Co-Continuous Ceramic Composite (C4) Materials Produced by Solid/Liquid Displacement Reactions: Processing Kinetics and Microstructures, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15, 4 (1994), pp 104-112.
- [63] J. Ringnalda, M.C. Breslin, J. Seeger, D. LeJeune, G.S. Dahlen, H.L. Fraser, Development of Co-Continuous Ceramic Composite Materials for Specific Applications, Metal Matrix Composites SAE SP-1010, Warrendale, PA USA (1994), pp 83-87.
- [64] M.C. Breslin, J. Ringnalda, L. Xu, M. Fuller, J. Seeger, G.S. Dahlen, T. Otani, H.L. Fraser, Processing, Microstructure and Properties of Co-Continuous Alumina-Aluminum Composites, *Mat. Sci. Eng.*, A195, 1-2 (1995), pp 113-119.
- [65] W.G. Fahrenoltz, K.G. Ewsuk, R.E. Loehman, A.P. Tomsia, Formation of structural intermetallics by reactive metal penetration of Ti and Ni oxides aluminates, *Metall. and Mat. Trans. A*, 27 A, 8 (1996), pp 2100-2104.
- [66] L. Ceschini, G.S. Dahlen, G.L. Garagnani, C. Martini, Friction and Wear Behavior of C4 Al₂O₃/Al Composites under Dry Sliding Conditions, *Wear*, 216 (1998), pp 229-238.

A B S T R A C T

MANUFACTURING PROCESSES
FOR METAL MATRIX COMPOSITES: A CRITICAL REVIEW

A manufacturing process for metal matrix composites (MMCs) has to reach the following targets:

- incorporating or "producing" the reinforcement into the matrix;
- achieving the more suitable distribution of the reinforcement;
- avoiding mechanical damage or chemical degradation of the reinforcement;
- producing a stable interface between matrix and reinforcement;
- assuring the possibility of re-producing the material obtained;
- minimising the costs of the final product.

Due to the scientific interest found in literature, this review is mainly focussed on Aluminium matrix composites, and particularly on their manufacturing techniques. The classification proposed considers two main categories:

- processes aimed at incorporating the reinforcement into the matrix,
- processes aimed at "producing" the reinforcement into the matrix.

The first category comprises processes working

- with the matrix in solid state and based on solid state diffusion: diffusion bonding (Figs 1-3) and powder metallurgy (Fig. 4),
- with the matrix in liquid state, based on the wettability between matrix and reinforcement (Figs 5-10).

In the last case, the manufacturing processes for MMCs can be grouped according to the energy level that they can "offer" to the matrix for overcoming wettability problems.

In this way, it can be firstly considered the Compcasting process (Fig. 11), in which the reinforcement is added to the molten alloy, mixed by means of proper impellers and then cast, to produce billets or directly the final components. The fundamental requirement for this process is the selection of a suitable combination of reinforcement and matrix, to achieve a good wettability, avoiding detrimental interface reactions. This process is used for the production of Duralcan Aluminium matrix composites, but also for Magnesium matrix composites (Table I, Fig. 12).

Another important process is the Lanxide one (PRIMEX' pressureless metal infiltration): a ceramic preform is infil-

trated by means of a molten Al alloy, without any application of pressure. For a good infiltration they are needed a high temperature (900-1000°C) of the alloy, the presence of Magnesium (about 1% wt), the use of an inert atmosphere. Phenomena of diffusion, evaporation and condensation of Mg result in improved wettability. Reinforcement contents up to 70% can be achieved; the composites may then be remelted and diluted (Fig. 13).

Among the infiltration processes, apart from Vacuum Infiltration (which is diffused only on a laboratory scale, Fig. 14), they have to be mentioned the pressure infiltration techniques. The principle is substantially that used for low pressure die casting of Al alloys (Fig. 15): an inert gas is put into a pressure chamber containing the crucible, making the molten alloy to fill the die. In the case of composites production, the reinforcement has to be preliminarily inserted into the die. There are typically two approaches in this process:

A) the pressure chamber contains the melting system, and not the die: the connection between crucible and die is given by a vertical channel (Figs 16a, 17-19);

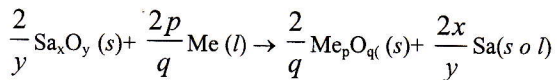
B) crucible and die are both into the pressure chamber, connected by the vertical channel (Fig. 16b): an example is given by the APIC (Applied Pressure Infiltration Composites) process (Fig. 20). The use of pressure leads to the achievement of good interfaces and consequently of efficient load transfer mechanisms (Fig. 21).

An alternative choice is that of "mechanically" supply to the molten matrix the pressure needed for infiltrating the reinforcement: the Squeeze Casting process (Fig. 22) is based on this principle. In this way, high infiltration pressures can be obtained; the pressure is also kept during the solidification of the matrix (the process can be considered as a "liquid-state forging"), leading to minimum content of defects and to good mechanical properties. Several process parameters (pre-heating temperatures of die, matrix, reinforcement, composition of the matrix, pressure applied, etc.) can affect the final microstructure of the composites (which are typically Al₂O₃/Al, C/Mg, SiCw/Al, Si₃N₄/Al). The interface achieved, due to the applied high pressure (70-100 MPa), presents an excellent adhesion. The Squeeze Casting technique allows the use also of alloys of the 2XXX, 6XXX and 7XXX families, which, usually, are not castable, and can reach high production rates (which have to be justified by the final application commercial characteristics). This process constitutes the first example of industrial production of

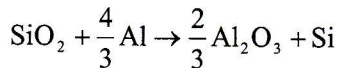
composites (diesel engine pistons, produced by Toyota, Fig. 23).

Finally, another process starting from liquid matrix is the Osprey. In this case, the molten alloy is atomised with the simultaneous injection of reinforcement particles. The result can be the production of composite coatings (Fig. 24) or the achievement of composite billets (Fig. 25). A strict control of working parameters is required; however, the use of inert gases for atomisation leads to highly pure and homogeneous composites.

The second category (Reactive Metal Penetration, RMP) is based on the concept of producing composites with interpenetrated phases by means of a displacement reaction between a sacrificial oxide and a molten metal (obviously at proper temperatures):



where Sa_xO_y is the sacrificial oxide, Me_pO_q the produced oxide, Me the reducing metal, Sa the produced metal. The metals used are generally Mg and Al, while sacrificial preforms are, in most cases, aluminum silicates and silica. As an example, the immersion of a SiO_2 preform in molten Aluminium at about 1000 °C, gives place to the following reaction:



and so to composites having a continuous network of Al_2O_3 (about 70 vol.%), interpenetrated with an Al (about 30 vol.

%) network, called C^4 (co-continuous ceramic composites). Fig. 26 shows the scheme of the process and a typical microstructure achieved in this family of composites. The advantages of the RMP process are the limited volume changes (it is a near-net-shape process) and the possibility of a wide number of systems to be chosen (they are required: wettability, proper volumes and chemical stability of the oxides employed, suitable processing temperatures with reference to the boiling points of the metals involved). Table 2 collects some of the possible combinations achievable. The growth kinetics is linearly dependent on time and is temperature-controlled (Fig. 27). The physical and mechanical properties of the RMP composites are related to the amount of phases, which can be properly controlled (e.g., in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite, it has to be controlled the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the preform. Table 3 shows the typical properties of $\text{C}^4 \text{Al}_2\text{O}_3$ (70 %vol.)/Al (30 %vol.) composites, which also after a good wear resistance.

As a final remark, it has to be pointed out that the selection of the manufacturing process for metal matrix composites is related with the kinds of matrix and reinforcement available, the costs, the productivity required, the final application of the material.

Based on these aspects, Table 4 presents a comparison among the various processes mentioned in this paper. Generally speaking, the manufacturing of a metal matrix composite is not a problem, due to the amount and potential of the technologies available. Actually, the key-point is the definition of those applications for which performance or environmental requirements make sustainable higher costs with respect to the competitor materials.