

Jan Dutkiewicz^{1*}, Wojciech Maziarz², Lidia Lityńska-Dobrzyńska³, Anna Góral⁴, Agata Kukuła⁵, Adam Kanciruk⁶

¹⁻⁵ Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, Poland

⁶ Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: nmdutkie@imim-pan.krakow.pl

Otrzymano (Received) 18.01.2010

KOMPOZYTY NANOKRYSTALICZNE NA OSNOWIE STOPU ALUMINIUM 6061 Z DODATKAMI FAZY CERAMICZNEJ α -Al₂O₃

Proszek ze stopu aluminium 6061 zmieszany z 2% Zr i 10% lub 20% nanokryształicznego proszku Al₂O₃ mielono w młynku kulowym w celu rozdrobnienia ziarna roztworu stałego α -Al i dokładnego wymieszania składników kompozytu. Po 40 godzinach mielenia uzyskano zmniejszenie wielkości kryształitów roztworu stałego do zakresu około 50 nm i równomierne wzmieszanie cząstek proszku Al₂O₃. Nie obserwowano konglomeratów cząstek proszku Al₂O₃. Prasowanie na gorąco w próżni w temperaturze 380°C mielonego proszku nie powoduje znacznego wzrostu średniej wielkości kryształitów; obserwuje się średnią wielkość ziaren poniżej 100 nm i jedynie pojedyncze ziarna o wielkości do 200 nm. Wzrost ten jest zahamowany poprzez dodatek 2% Zr, tworzący drobne wydzielenia Zr₂Al, i obecność cyrkonu w roztworze. Ponadto uzyskane kompozyty charakteryzuje niska porowatość (poniżej 1%). Wytworzone nanokompozyty uzyskują wysoką twardość dochodzącą do 310 HV dla dodatku 20% Al₂O₃ oraz wysoką wytrzymałość na ściskanie wynoszącą około 770 MPa dla dodatku 10 i 20% Al₂O₃. Krzywe ściskania wykazywały częste uskoki wielkości naprężenia w zakresie plastycznym w związku z wystąpieniem efektu Portevin-Le Chatelier. Ponadto próbki wykazywały dobre własności plastyczne, uzyskując odkształcenie plastyczne do 15%.

Słowa kluczowe: nanokryształiczne kompozyty aluminium-ceramiczne, mechaniczna synteza, prasowanie na gorąco w próżni, TEM

NANOCRYSTALLINE COMPOSITES OF ALUMINIUM 6061 ALLOY MATRIX WITH ADDITIONS OF CERAMIC PHASE α -Al₂O₃

Mechanical alloying of 6061 aluminium alloy powder mixed with 2% of Zr and 10 or 20% of nano powder α -Al₂O₃ was applied in a high energy ball mill in order to refine the grain size and to mix exactly the components. A final grain size of milled powder was estimated to be below 50 nm with a uniform distribution of Al₂O₃ powder particles. No agglomeration of Al₂O₃ powder particles was observed. Hot pressing at 380°C of milled powders do not causes significant grain growth and the average size of α -Al solid solution was estimated at 100 nm; only a few grains approaching 200 nm were observed. The grain growth was limited due to the addition of 2% of Zr forming Zr₂Al phase and dissolving in Al solid solution. Obtained composites have shown a low porosity of less than 1%. The nanocomposites containing 20% of Al₂O₃ have shown a high hardness of 310 HV and a high compression strength near 770 MPa. The tests proved a good plasticity of samples attaining 15% of plastic compression. Compression curves have shown jumps of stress in the plastic deformation range due to Portevin-Le Chatelier effect.

Keywords: aluminium matrix nanocrystalline composites, vacuum hot pressing, mechanical alloying, TEM

WSTĘP

Metoda metalurgii proszków w połączeniu z mechaniczną syntezą jest jedną z coraz szerzej stosowanych metod do wytwarzania kompozytów na osnowie roztworu stałego aluminium z dodatkiem cząstek ceramicznych [1-17]. Jednymi z często stosowanych dodatków ceramicznych są cząstki SiC [1-7] obok α -Al₂O₃ [1, 2, 7-17]. Jako osnowa najczęściej stosowane są stopy serii 6XXX [1, 2, 7, 10, 14-17], 7XXX [1, 4] lub 2XXX [1, 2, 8, 9, 13]. Dodatek fazy ceramicznej jest stosowany z uwagi na wyższe własności w podwyższonych temperaturach [1, 2, 15], z uwagi na większą od-

porność na zużycie cierne [1, 2, 7, 10] lub podwyższenie twardości i wytrzymałości [1, 2, 11-14]. W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzą kompozyty o wielkości kryształitów lub cząstek submikronowych lub nanometrycznych [1-3, 6, 11, 12, 14, 17, 18]. Dodatek cząstek Al₂O₃ o wielkości submikronowej do stopu 6061 podnosi wytrzymałość na rozciąganie o 70%, co wynika z umocnienia dyspersyjnego [14], a ponadto wpływa korzystnie na zwiększenie odporności na wzrost pęknięć. Dodatek twardych nanocząstek Al₂O₃ poprawia gęstość kompozytów prasowanych na

gorąco z uwagi na dezintegrację konglomeratów i lepsze wypełnianie pustek [11]. Dodatek nanocząstek fazy AlN wpływa korzystnie na zagęszczenie kompozytu podczas prasowania i hamuje rozrost ziaren roztworu stałego α - Al , dzięki czemu autorzy uzyskali warunki do deformacji superplastycznej [19]. Ta informacja nie jest w zgodności z wynikami badań kompozytu 6061 z nanocząstkami ZrO_2 , które nie wpływały hamująco na rozrost ziaren roztworu stałego aluminium [18]. Tym niemniej w tej ostatniej pracy uzyskano wysoką wytrzymałość w próbie ściskania kompozytów, zbliżoną do 900 MPa. Przeciskanie przez kanał kątowy (ECAP) było również stosowane dla rozdrobnienia ziaren w kompozytach na osnowie aluminium z dodatkami SiC [6] lub Al_2O_3 [17]. Uzyskano efekt wzrostu twardości i wytrzymałości w związku ze zmniejszeniem wielkości ziaren roztworu stałego, lecz nie uzyskano rozdrobnienia cząstek ceramicznych.

W niniejszej pracy opracowano technologię wytworzenia i badano właściwości i mikrostrukturę nanokompozytu na osnowie stopu 6061 o nanometrycznej wielkości ziarna roztworu stałego aluminium po mieleniu w młynach kulowych z dodatkiem cząstek Al_2O_3 o wielkości cząstek od nanometrycznej do submikronowej.

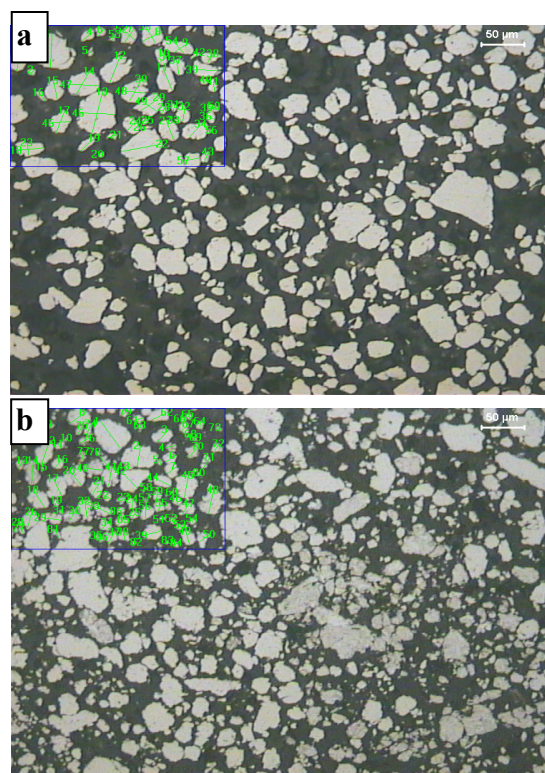
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Jako wyjściowy stosowano proszek stopu 6061 wyprodukowany przez firmę ECKA GRANULATE VELDEN (Niemcy) z dodatkiem nanokrystalicznego proszku ceramicznego Al_2O_3 o wielkości ziarna $50 \div 200$ nm dostarczony przez firmę Sigma Aldrich. Według specyfikacji dostarczonej przez producenta, skład stopu był następujący: 0,8÷1,2% Mg, 0,4÷0,8% Si, 0,7% Fe, 0,15÷0,4% Cu, 0,15% Mn, 0,25% Zn, 0,15% Ti - reszta Al, a wielkość cząstek proszku nie przekraczała 63 μm . Proszek stopu 6061 mieszano mechanicznie z 10 i 20% nanoproszku Al_2O_3 , a następnie mielono w wysokoenergetycznym młynie kulowym Fritsch Pulverisette 5 przez 20 lub 40 godzin. Próbkę proszku po mieleniu poddano procesowi zagęszczania w urządzeniu do jednoosiowego prasowania na gorąco w próżni. Urządzenie pozwala na nagrzanie metalowej matrycy prądem wysokiej częstotliwości z szybkością $20^\circ\text{C}/\text{min}$ i prasowanie w próżni, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie gęstości proszków powyżej 99%. Proszki umieszczano w kapsułkach miedzianych, aby wyeliminować oddziaływanie proszku z materiałem matrycy. Prasowanie prowadzono w temperaturze 380°C pod ciśnieniem 600 MPa i w próżni $2 \cdot 10^{-2}$ Tor w pojemnikach miedzianych. Proszki po sprasowaniu oddzielano od pojemników miedzianych, a następnie badano właściwości mechaniczne, czyli twardość HV oraz wytrzymałość na ściskanie z pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron. Strukturę zarówno proszków, jak i kompozytów po prasowaniu na gorąco badano za pomocą mikroskopu optycznego Leica DM IRM, mikroskopu skaningowego z dyfrakcją rentgenowską przy

użyciu dyfraktometru Philips PW1840 na lampie $\text{CoK}\alpha$ ($\alpha = 1,78896 \text{ \AA}$), analityczną transmisyjną mikroskopią elektronową i wysokorozdzielczą, stosując transmisyjny mikroskop elektronowy FEI Technai G2F20-Twin.

WYNIKI BADAŃ

Rysunek 1 przedstawia mikrostruktury proszku po 40-godzinym mieleniu w wysokoenergetycznym młynie kulowym, zawierające odpowiednio 10 i 20% Al_2O_3 w osnowie stopu 6061. Widoczne jest, że przy większej ilości dodatku tlenku aluminium następuje silniejsze rozdrobnienie cząstek proszku w stosunku do wielkości początkowych czystych proszków, które mieściły się w przedziale $30 \div 60 \mu\text{m}$. Średnia wielkość cząstek mierzona i obliczona za pomocą programu Leica QUIN zmniejsza się z 20 μm (przy zawartości 10% Al_2O_3) do 14 μm dla proszku o zawartości 20% tlenku aluminium.

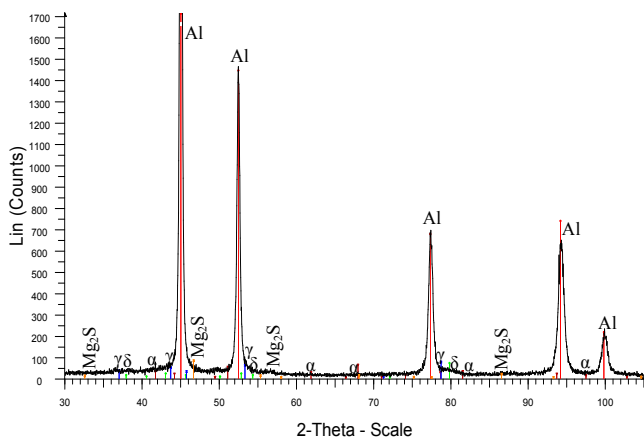


Rys. 1. Mikrostruktury świetlne mielonego 40 godzin proszku stopu 6061: a) z dodatkiem 10% Al_2O_3 , b) 20% Al_2O_3

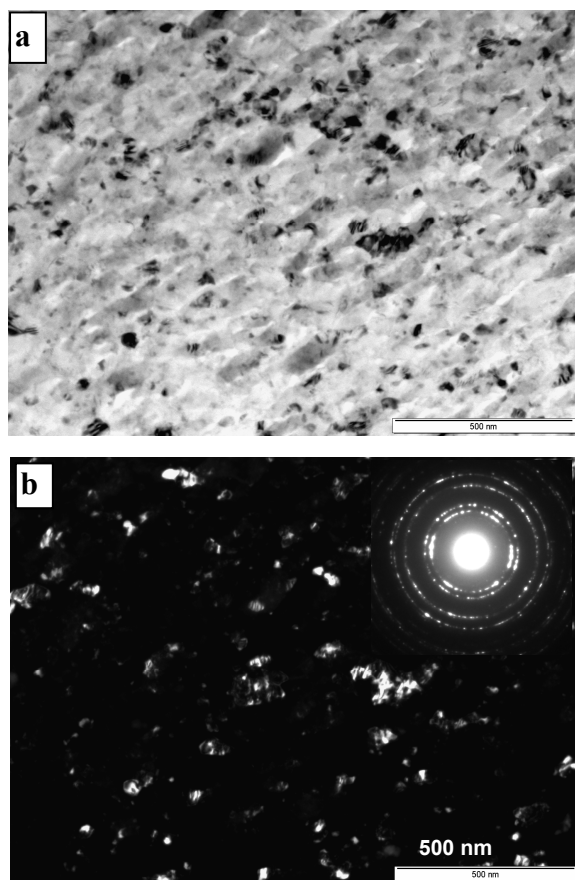
Fig. 1. Optical microstructures of milled powders of 6061 alloy with: a) 10% and b) 20% Nano- Al_2O_3

Rysunek 2 przedstawia dyfraktogram rentgenowski z próbki zawierającej 10% Al_2O_3 po 40 godzinach mielenia. Widoczne jest znaczne poszerzenie pików od aluminium, natomiast słabo widać piki od Al_2O_3 z uwagi na ich znaczne rozmycie w związku z manometryczną wielkością cząstek. Tym niemniej można rozróżnić zarówno maksima od trzech odmian Al_2O_3 , α , γ i δ , jak też słabe refleksy od Mg_2Si . Dyfraktogram wykonany tylko z proszku wskazuje na większość fazy α zgodnie

ze specyfikacją. Z uwagi na niejednoznaczne wyniki dyfrakcji rentgenowskiej wykonano badania TEM struktury cząstek. Rysunek 3 przedstawia mikrostrukturę mielonego proszku. Widoczne jest, szczególnie w mikrostrukturach w ciemnym polu, że wielkość kryształitów roztworu stałego Al w cząstkach proszku wynosi średnio około 50 nm.



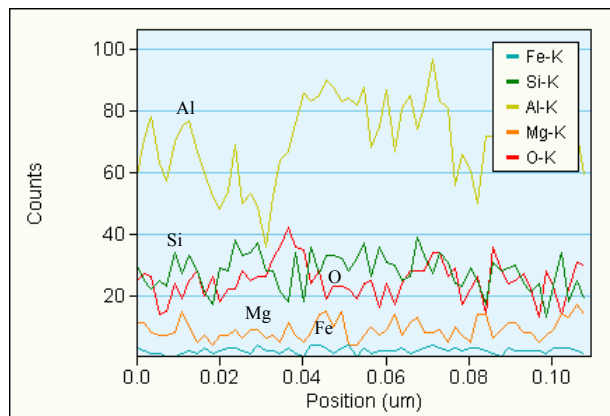
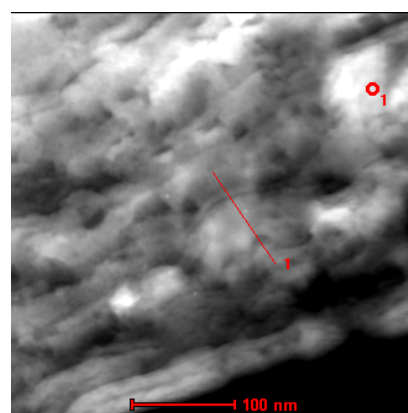
Rys. 2. Dyfraktogram mielonych 40 godzin proszków 6061 + 10% Al_2O_3
Fig. 2. X-ray diffraction curve of 40 hours milled powder 6061 + 10% Al_2O_3



Rys. 3. Mikrostruktury TEM z mielonego proszku przez 40 godzin z dodatkiem 10% Al_2O_3 w jasnym polu (a), w ciemnym polu reflektu 111 Al (b), na której umieszczono w rogu dyfrakcję elektronową

Fig. 3. TEM microstructures of milled powder 6061 + 10% Al_2O_3 composite: a) in bright field, b) in dark field of 111 α -Al reflection and corresponding electron diffraction as an insert

Ponadto widoczna jest pasmowa struktura wynikająca z wielokrotnej deformacji i spajania cząstek. Przy tym powiększeniu trudno jest zobaczyć kontrast od ziaren tlenku, który posiada cząstki o zbliżonej wielkości do kryształitów roztworu stałego. Przydatna dla ich uwidocznienia jest technika mikroskopii transmisyjnej skaningowej przy użyciu detektora kolistego, zwana HAADF (High Angle Annular Dark Field). Rysunek 4 przedstawia mikrostrukturę HAADF, dla której kontrast zależy od liczby atomowej. Z uwagi na dość znaczne różnice pomiędzy aluminium i tlenkiem aluminium cząstki tlenku widoczne są jako nieco ciemniejsze o wielkości $30 \div 50$ nm. Mikroanaliza przeprowadzona metodą EDS wzdłuż linii zaznaczonej na mikrostrukturze wskazuje, że w miejscach ciemniejszych spadek ilości aluminium odpowiada wzrostowi zawartości tlenu, czyli występują tam cząstki tlenku aluminium.

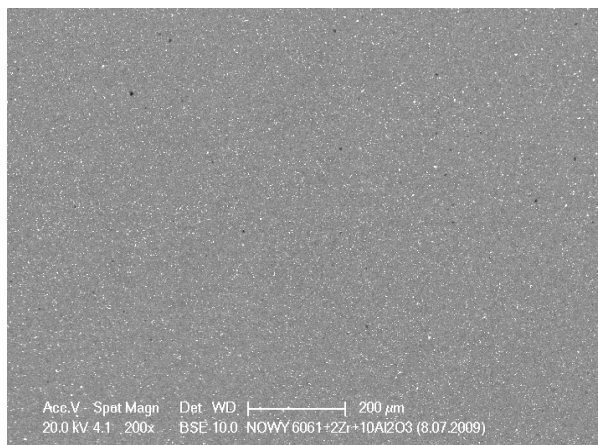


Rys. 4. Mikrostruktura HAADF mielonego proszku 6061 + 10% Al_2O_3 oraz zmiana zawartości składu chemicznego wzdłuż linii „1”, od góry zmiany odpowiadają Al, Si, O, Mg, Fe

Fig. 4. HAADF microstructure of milled powder 6061 + 10% Al_2O_3 and change of chemical composition along “1” line, from the top of Al, Fe, O, Mg and Fe respectively

Po prasowaniu na gorąco w próżni osiągnięto wysoką gęstość kompozytów, powyżej 99% - jak oceniono ilościowo na podstawie obecności porów na mikrostrukturach optycznych. Rysunek 5 przedstawia mikrostrukturę skaningową próbki o zawartości 10% Al_2O_3 . Przy niezbyt dużym powiększeniu widoczna jest niewielka porowatość, równomierne rozmieszczenie cząstek Al_2O_3 oraz większych widocznych również jako jasne, bogatych w cyrkon. Mniejsze cząstki było trudno

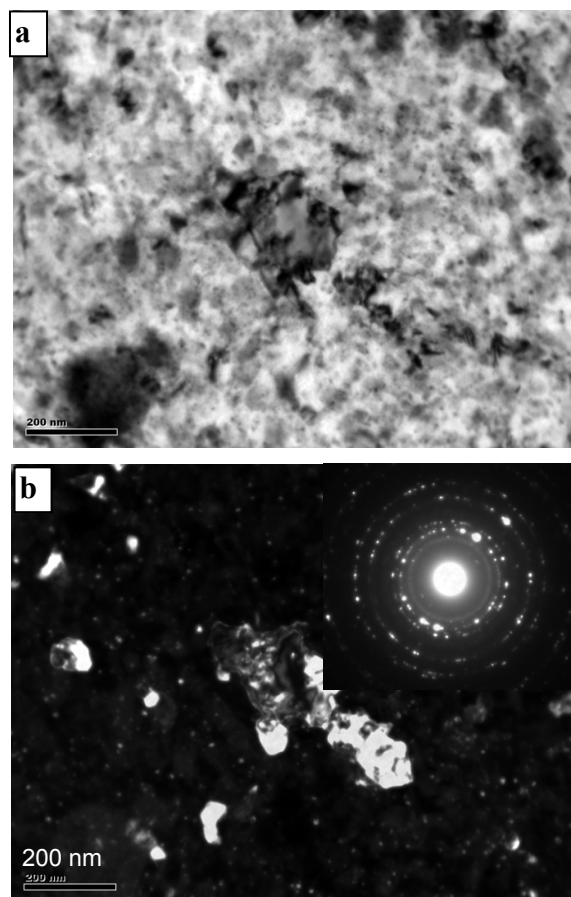
zanalizować z uwagi na ich małą wielkość, lecz cząstki bogate w cyrkon zawierały około 66% at. Zr, czyli odpowiadały związkowi Zr_2Al . Nie widać konglomeratów cząstek Al_2O_3 , o których podają wcześniejsze prace na temat kompozytów z mielonych proszków z dodatkiem Al_2O_3 [11].



Rys. 5. Mikrostruktura SEM prasowanej na gorąco próbki 6061 + 2% Zr + 10% Al_2O_3

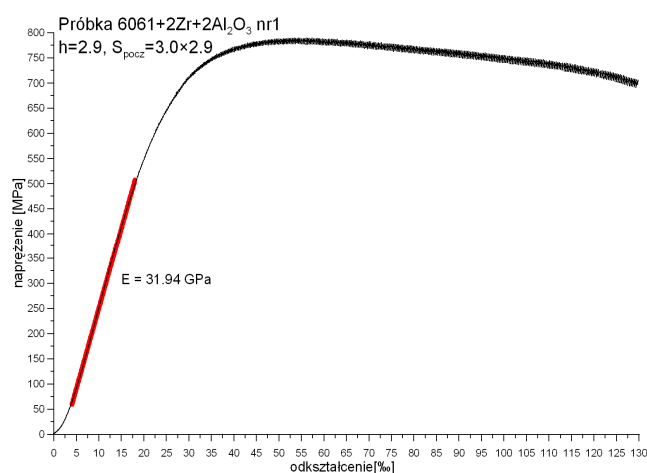
Fig. 5. SEM microstructure of hot pressed sample 6061 + 2% Zr + 10% Al_2O_3

Rysunek 6 przedstawia mikrostrukturę TEM prasowanego na gorąco kompozytu na osnowie 6061 o zawartości 10% Al_2O_3 . Widoczne są pojedyncze ziarna wyraźnie większe od średniej wielkości 50 nm, w tym przypadku ziarno o średnicy około 200 nm. Świadczy to o tym, że dodatek cyrkonu w miarę skutecznie ogranicza rozrost ziaren, w przeciwieństwie do referowanego wzrostu w kompozytach z dodatkiem ZrO_2 , dochodzącym do kilku μm [18]. Dyfrakcja elektronowa na rysunku 6b również świadczy o manometrycznym charakterze większości ziaren z uwagi na obecność refleksów w formie okręgów. W ciemnym polu widoczne są wyraźnie dwa rodzaje krystalitów większe o wielkości 50–200 μm oraz drobniejsze o wielkości około 20–30 nm, będące cząstkami Al_2O_3 . W próbie ściskania uzyskano zbliżoną wytrzymałość na ściskanie dla obydwu dodatków Al_2O_3 . Rysunek 7 przedstawia krzywą ściskania kompozytu o zawartości 10% Al_2O_3 , którego twardość na przekroju wynosi około 150 HV, podczas gdy kompozytu o zawartości 20% Al_2O_3 około 310 HV. Z krzywej można odczytać wielkość granicy plastyczności w pobliżu 550 MPa i wytrzymałość na ściskanie 770 MPa. Charakterystyczny jest kształt krzywej w zakresie odkształcenia plastycznego, świadczący o efekcie Portevin-Le Chatelier, z uwagi na obecność wydzielen w stopie. Efekt ten obserwowano w stopie typu 6XXX o submikronowej wielkości ziarna [20] i może on wynikać zarówno z obecności wydzielen Zr_2Al , jak i Al_2O_3 , które powodują koncentrację dyslokacji, a później ich uwalnianie, wywołując skok naprężenia na krzywej ściskania. Na uwagę zasługuje znaczna wielkość odkształcenia plastycznego pomimo wysokiej wytrzymałości.



Rys. 6. Mikrostruktura TEM kompozytu prasowanego na gorąco z mielonego stopu 6061 + 10% Al_2O_3 (a) w jasnym polu (b) w ciemnym polu refleksu 111 α -Al oraz dyfrakcja elektronowa w rogu

Fig. 6. TEM microstructure of 6061 + 10% Al_2O_3 composite (a) In bright field (b) in dark field of 111 α -Al and corresponding electron diffraction as an insert



Rys. 7. Krzywa ściskania kompozytu 6061 + 10% Al_2O_3 + 2% Zr

Fig. 7. Compression curie of composite 6061 + 10% Al_2O_3 + 2% Zr

WNIOSKI

1. Mielenie w młynku kulowym proszków stopu 6061 zmieszanych z 2% Zr i 10 lub 20% nanokrystalicznego proszku Al_2O_3 powoduje zmniejszenie wielkości krystalitów do zakresu około 50 nm i równo-

- mierne w mieszanie cząstek proszku Al_2O_3 . Nie obserwowano konglomeracji cząstek proszku Al_2O_3 .
2. Prasowanie na gorąco w próżni w temperaturze $380^\circ C$ mielonego proszku nie powoduje znacznego wzrostu średniej wielkości krystalitów; obserwuje się pojedyncze ziarna o wielkości do 200 nm. Wzrost ten jest zahamowany poprzez dodatek 2% Zr, tworzący drobne wydzielenia Zr_2Al i obecność cyrkonu w roztworze. Ponadto uzyskane kompozyty charakteryzuje niska porowatość poniżej 1%.
 3. Wytworzone nanokompozyty uzyskują wysoką twardość do 310 HV dla dodatku 20% Al_2O_3 oraz wysoką wytrzymałość na ściskanie wynoszącą odpowiednio 770 MPa dla dodatku 10 i 20% Al_2O_3 . Krzywe wykazywały częste uskoki naprężenia w związku z wystąpieniem efektu Portevin-Le Chatelier. Ponadto próbki wykazywały dobre własności plastyczne, uzyskując odkształcenie plastyczne w próbie ściskania do 15%.

Podziękowania

Niniejsze badania były finansowane z projektów POIG 01.03.01-00-013/08 i Projektu Rozwojowego nr OR00000508.

LITERATURA

- [1] Rosso M., Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties, *Journal of Materials Processing Technology* 2006, 175, 364-375.
- [2] Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 2001, 46, 1-184.
- [3] Ma Z.Y., Tjong S.C., Li Y.L., The performance of aluminium-matrix composites with nanometric particulate $SiN\pm C$ reinforcement, *Composites Science and Technology* 1999, 59, 263-270.
- [4] Wuhua Yuan, Jian Zhang, Chenchen Zhang, Zhenhua Chen, Processing of ultra-high strength $SiCp/Al-Zn-Mg-Cu$ composites, *Journal of Materials Processing Technology* 2009, 209, 3251-3255.
- [5] O'Donnell G., Looney L., Production of aluminium matrix composite components using conventional PM technology, *Materials Science and Engineering* 2001, A303, 292-301.
- [6] Ramua G., Ranjit Bauri, Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on micro-structure and properties of $Al-SiCp$ composites, *Materials and Design* 2009, 30, 3554-3559.
- [7] Ramesha C.S., Mir Safiulla, Wear behavior of hot extruded $Al6061$ based composites, *Wear* 2007, 263, 629-635.
- [8] Dobrzański L.A., Włodarczyk A., Adamiak M., The structure and properties of PM composite materials based on EN AW-2124 aluminum alloy reinforced with the BN or Al_2O_3 ceramic particles, *Journal of Materials Processing Technology* 2006, 175, 186-191.
- [9] Kók M., Abrasive wear of Al_2O_3 particle reinforced 2024 aluminium alloy composites fabricated by vortex method, *Composites: Part A* 2006, 37, 457-464.
- [10] Al-Qutub A.M., Allam I.M., Qureshi T.W., Effect of sub-micron Al_2O_3 concentration on dry wear properties of 6061 aluminum based composite, *Journal of Materials Processing Technology* 2006, 172, 327-331.
- [11] Razavi Hesabi Z., Hafizpoura H.R., Simchi A., An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling, *Materials Science and Engineering A* 2007, 454-455, 89-98.
- [12] Mehdi Rahimiana, Nader Parvinb, Naser Ehsania, Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A* 2010, 527, 1031-1038.
- [13] Kyung Ho Min, Shin Pil Kang, Dae-Gun Kim, Young Do Kim, Sintering characteristic of Al_2O_3 -reinforced 2xxx series Al composite powders, *Journal of Alloys and Compounds* 2005, 400, 150-153.
- [14] Qiang Zhang, Gaohui Wu, Longtao Jiang, Tensile deformation behavior of a sub-micrometer $Al_2O_3/6061Al$ composite, *Materials Science and Engineering A* 2008, 483-484, 281-284.
- [15] Arne M. Klaska, Tilmann Beck, Alexander Wannera, Detlef Löhea, Residual stress and damage development in the aluminium alloy EN AW-6061 particle reinforced with Al_2O_3 under thermal fatigue loading, *Materials Science and Engineering A* 2009, 501, 6-15.
- [16] Gariboldi E., Lo Conte A., Composites science and damage mechanisms at room and high temperature in notched specimens of $Al6061/Al_2O_3$ particulate composites, *Technology* 2008, 68, 260-267.
- [17] Chen L.J., Ma C.Y., Stoica G.M., Liaw P.K., Xu C., Langdon T.G., Mechanical behavior of a 6061 Al alloy and an $Al_2O_3/6061$ Al composite after equal-channel angular processing, *Materials Science and Engineering A* 2005, 410-411, 472-475.
- [18] Dutkiewicz J., Lityńska-Dobrzyńska L., Maziarz W., Haberko K., Pyda W., Kanciruk A., Structure and properties of nanocomposites prepared from ball milled 6061 aluminium alloy with ZrO_2 nanoparticles, *Crys. Res. Technol.* 2009, 10, 1163-1169.
- [19] Goujon C., Goeriot P., Solid state sintering and high temperature compression properties of Al -alloy5000/ AlN nanocomposites, *Materials Science and Engineering A* 2001, 315, 180-188.
- [20] Pawełek A., Kuśnierz J., Jasiński Z., Ranachowski Z., Bogucka J., Acoustic emission and Portevin Le Chatelier effect in tensile tested Al alloys before and after ARB processing, *Arch. Metallurgy* 2009, 54, 83.