

Approccio multiscala nell'analisi microstrutturale di leghe di alluminio: dal componente fino agli atomi per comprendere il comportamento di nuove leghe.

P. Bassani, M. Albu, E. Gariboldi

Tra le leghe leggere, senza dubbio le più utilizzate sono le leghe di alluminio: un'ampia gamma di composizioni, a partire da leghe per fonderia fino a quelle da deformazione plastica, e da trattamento termico, è a disposizione del progettista, per adattarsi alle varie applicazioni. Nonostante ciò, vi è una continua ricerca di nuove leghe per incrementare ulteriormente la resistenza meccanica ed il campo delle temperature di esercizio, oltre che per soddisfare le esigenze di nuove tecniche di produzione. In parallelo, è necessario conoscere e comprendere al meglio gli effetti microstrutturali, anche secondari, sulle proprietà dei materiali. Un adeguato approccio multi-scala è consigliabile per interpretare al meglio le correlazioni tra microstruttura e proprietà di queste nuove o rivisitate leghe. Un esempio di questo approccio applicato ad una lega di alluminio da deformazione plastica e trattamento termico, studiata in vista di applicazioni ad alta temperatura, è descritto in questa memoria, unitamente ai problemi e soluzioni adottate. Vari aspetti della microstruttura della lega sono stati analizzati per comprenderne al meglio l'evoluzione durante la permanenza alle temperature di esercizio. La microscopia ottica ha fornito le informazioni relative all'aspetto generale della microstruttura e relative macro-caratteristiche. La microscopia elettronica è stata invece utilizzata per analizzare la dimensione dei grani, tessitura e natura delle fasi secondarie di maggiori dimensioni. I risultati di queste prime analisi sono stati utilizzati per la validazione di modelli di comportamento meccanico basati appunto su tessitura e dimensione del grano. Infine, per la comprensione del decadimento delle proprietà meccaniche a seguito di prolungato overaging, analisi TEM ad alta risoluzione (HR-TEM) si sono rese necessarie, per poter osservare ed analizzare l'evoluzione delle particelle rafforzanti di dimensioni minori.

PAROLE CHIAVE: ANALISI MICROSTRUTTURALE, LEGHE DI ALLUMINIO, SEM, HR-TEM, EBSD, RESISTENZA AD ALTA TEMPERATURA.

Introduzione

Le leghe di alluminio sono utilizzate in moltissime applicazioni e non mancano articoli e memorie in cui ne vengono analizzate le proprietà in relazione alla specifica applicazione. Tra gli aspetti più considerati si possono citare, oltre alle proprietà meccaniche "classiche", la resistenza alla corrosione, la resistenza ad alta temperatura e più recentemente anche la processabilità mediante tecniche di additive manufacturing. Tutte queste proprietà sono strettamente legate alla microstruttura del materiale, e se una caratterizzazione limitata può essere sufficiente per un'indicazione di massima delle caratteristiche di un materiale commerciale, non può esserlo nel caso in cui si vogliano studiare l'influenza della composizione o di parametri di processo sulle proprietà del materiale. In quest'ultimo caso la microstruttura dovrebbe essere analizzata in dettaglio, a partire dagli elementi più macroscopi-

Paola Bassani

ICMATE, CNR Lecco Unit, Via Previati 1/E,
Lecco, 23900, Italy

Mihaela Albu

Graz Center for Electron Microscopy (ZFE),
Steyrergasse 17/III, A-8010 Graz, Austria

Elisabetta Gariboldi

Politecnico di Milano, Dipartimento di Meccanica,
via La Masa 1, 20156 Milano, Italy

ci, dell'ordine dei millimetri, fino alle caratteristiche più fini, nanometriche.

Queste considerazioni sono state applicate nello studio del comportamento a creep di una lega da invecchiamento (Al-4.0Cu-0.5Mg-0.8Si-0.9Mn-0.2Fe-0.04Ag). Provini per prove di creep sono stati estratti mediante lavorazione alle macchine utensili da un semilavorato di forma assialsimmetrica. I risultati ottenuti hanno mostrato una forte dipendenza dalla direzione di prelievo [1,2]. La stessa lega, è stata successivamente confrontata con una lega simile avente maggior tenore di argento: i risultati hanno evidenziato un comportamento migliore della lega originaria nelle prove di creep di minor durata, mentre la lega modificata si è mostrata migliore nei test di maggiore durata [3].

È noto che vari fattori influenzano il comportamento a creep delle leghe di alluminio, tra cui la dimensione del grano, la tessitura, la presenza di precipitati grossolani e fini, oltre che il trattamento termico. Ciascuno di essi può essere chiamato in causa per spiegare alcuni aspetti del comportamento del materiale. Tuttavia, al fine di suggerire eventuali modifiche del processo produttivo per migliorare le performance, è importante poter chiarire il peso relativo di ciascun parametro, e possibilmente quantificarlo, in relazione alla specifica proprietà da migliorare. È stato quindi intrapreso uno studio multiscala, attraverso fasi successive, per evidenziare il ruolo di ciascun fattore.

I primi aspetti considerati sono stati la dimensione e la forma dei grani, e la presenza di precipitati grossolani ai bordi

grano, facilmente osservabili mediante microscopia ottica [2]. Questi parametri si sono rivelati decisivi nell'influenzare la duttilità del materiale durante prove di trazione condotte su provini estratti lungo direzioni differenti del semilavorato di partenza.

La microscopia ottica tuttavia non può fornire informazioni sulla composizione dei precipitati grossolani, se non di tipo qualitativo, attraverso la valutazione della differente colorazione. Tali informazioni possono essere ottenute attraverso analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) equipaggiato con sonda EDXS. Sempre attraverso l'uso della microscopia elettronica, abbinata ad un sistema EBSD (Electron BackScattered Diffraction), è possibile ricavare anche informazioni di tipo cristallografico, tra cui la tessitura della matrice [4]. Indicazioni sul comportamento termico e durante l'invecchiamento delle leghe di alluminio possono essere fornite dalle analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry), tuttavia questo tipo di analisi non fornisce informazioni dirette sulla tipologia e dimensioni dei precipitati che danno origine al rafforzamento del materiale. Solo attraverso osservazioni a maggior risoluzione, quali quelle ottenibili attraverso microscopi SEM operanti con sorgente a emissione di campo (FEG-SEM) o microscopi elettronici in trasmissione (TEM), è possibile ottenere informazioni sulla morfologia, composizione, coerenza e orientamento di tali precipitati fino alla scala atomica [5,6]. In questa memoria è presentato un riassunto dei vari risultati ottenuti, con particolare riferimento alle analisi effettuate a maggior risoluzione.

Materiali e metodi

Il materiale oggetto dello studio è una lega di alluminio avente composizione nominale Al-4.0Cu-0.5Mg-0.8Si-0.9Mn-0.2Fe-0.04Ag (% in peso). I campioni, destinati alle varie analisi sono stati prelevati da un semilavorato avente forma di cilindro parzialmente cavo di diametro 190mm e altezza 230mm, ottenuto mediante forgiatura (Figura 1-A). Al fine di facilitarne l'identificazione, in figura 1-A sono rappresentate la direzione longitudinale L, trasversale T e radiale R del componente. Dopo la deformazione plastica, il componente è stato sottoposto a trattamento termico T6 (solubilizzazione a circa 500°C, ed invecchiamento artificiale a 160°C per 16 ore).

Prove di creep sono state condotte su provini campionati con asse di carico parallelo alle tre direzioni principali del semilavorato. I test sono stati eseguiti a carico costante a tre differenti temperature 150, 170 e 200°C (equivalenti a temperature omologhe nell'intervallo 0.44-0.49). I carichi utilizzati hanno portato a tempi di rottura variabili da poche ore per i valori più alti, a oltre 10000 ore per i carichi inferiori. Sono inoltre state eseguite prove meccaniche di tipo stress-strain a temperature nell'intervallo 20-200°C su campioni prelevati nelle direzioni L e T. I dettagli relative alle prove meccaniche

e ai test di creep sono riportati in altre pubblicazioni [1,5].

Le osservazioni metallografiche sono state condotte su campioni prelevati dal semilavorato iniziale, con superfici allineate con le direzioni di riferimento, e da sezioni longitudinali e trasversali di provini sottoposti a creep. Per le osservazioni con microscopia ottica e SEM i campioni sono stati preparati con normali tecniche di preparazione metallografica (spianatura con carte al carburo di silicio e lucidatura con panni diamantati). Un'ulteriore passaggio con Silice colloidale si è reso necessario per le osservazioni EBSD. I campioni per le osservazioni in trasmissione (TEM e T-SEM) sono stati preparati tramite elettrolucidatura e/o Ar ion-milling utilizzando il sistema Precision Ion Polishing System (PIPS, della Gatan Inc.), operando a 4kV e angoli di incidenza del fascio ionico inizialmente di 6° e 4° fino a perforazione del campione. Le osservazioni sono state condotte con il microscopio elettronico FEG-SEM SU70 Hitachi, a 20kV, dotato di detector per elettroni secondari (SE), retrodiffusi (BSE), e trasmessi (TE), oltre che di sistemi per analisi EBSD ed EDX. Le osservazioni ad alta risoluzione sono state effettuate con il microscopio a trasmissione FEI Titan G3 60-300 (S/TEM, probe corrected) dotato di sorgente a emissione di campo X-FEG Schottky operata a 300 kV (corrente di fascio 150 pA, diametro di fascio 1Å).

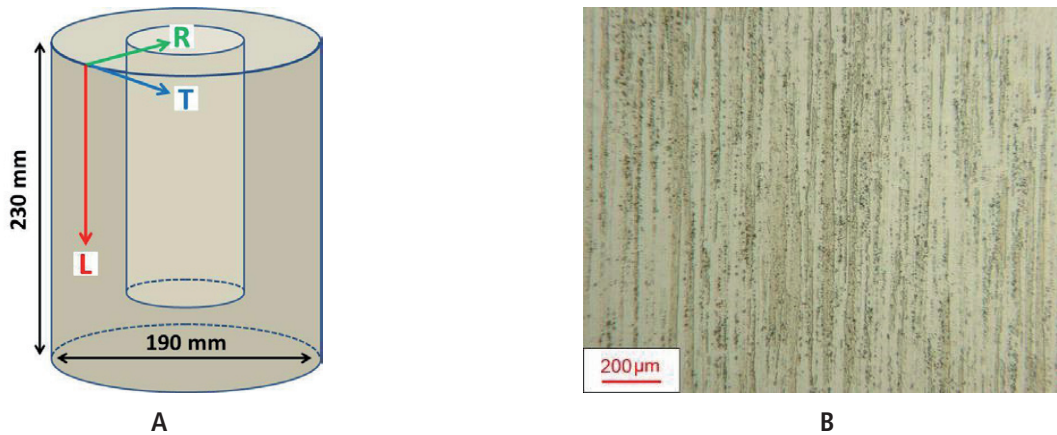


Fig. 1 - A: Immagine del forgiato utilizzato, con indicazione delle direzioni di riferimento. B: Micrografia ottica relativa al piano RL; la direzione longitudinale è verticale nell'immagine.

Risultati e discussione

La microstruttura del materiale è stata analizzata a vari ingrandimenti a partire dagli aspetti più macroscopici, tramite microscopia ottica fino alle osservazioni in trasmissione.

I risultati delle osservazioni condotte con microscopia ottica sulle sezioni del componente hanno evidenziato una forte anisotropia della microstruttura correlata al processo produttivo di estrusione. I grani appaiono macroscopicamente allungati nella direzione longitudinale. Si è potuto anche osservare la consistente presenza di fasi secondarie, particelle globulari identificate come fase Al_2Cu (fase θ) e particelle poligonali contenenti Fe, Mn, Si e Cu, di dimensioni micrometriche. La quantità e dimensione di tali particelle non ha mostrato significative variazioni nei campioni sottoposti a creep, rimanendo una popolazione sostanzialmente stabile. Tali particelle nella maggior parte dei casi sono localizzate nelle regioni di bordo grano e sono raggruppate in cluster più o meno estesi.

Proprio quest'ultimo aspetto, in combinazione con la forma allungata dei grani, è il fattore principale nel determinare le differenze osservate nella duttilità e nella resistenza a creep di campioni prelevati lungo direzioni differenti del componente: in particolare si è osservato un miglior comportamento dei campioni con asse di carico parallelo alla direzione longitudinale, rispetto a i campioni prelevati in direzione R o T, che hanno mostrato comportamento simile [2].

Le fasi secondarie micrometriche agiscono infatti da punti di nucleazione per la formazione di microvuoti oltre che siti preferenziali per la propagazione delle cricche, come ben esemplificato in Figura 2. La prima micrografia mostra il profilo di frattura di un provino di creep prelevato in direzione radiale; è ben evidente come la frattura finale segua il

profilo dei grani, in particolare quelli con maggior presenza di cluster di seconde fasi.

La seconda micrografia mostra la formazione di microvuoti all'interfaccia tra matrice e seconde fasi, nella regione prossima alla superficie di frattura di un provino campionato in direzione T. I dati ottenuti dalle prove meccaniche e dalle osservazioni microstrutturali hanno permesso a Naumenko e Gariboldi di sviluppare un modello a fasi miste per esplicitare la correlazione tra forma allungata del grano e presenza di fasi secondarie nelle regioni di bordo grano, e le proprietà meccaniche. Il modello proposto considera il materiale come composto da due frazioni, con proprietà differenti, che sono l'interno dei grani e la regione di bordo grano [7], in tal modo è stato possibile riprodurre gli effetti non solo dell'anisotropia dei grani ma anche l'effetto negativo dei cluster di particelle.

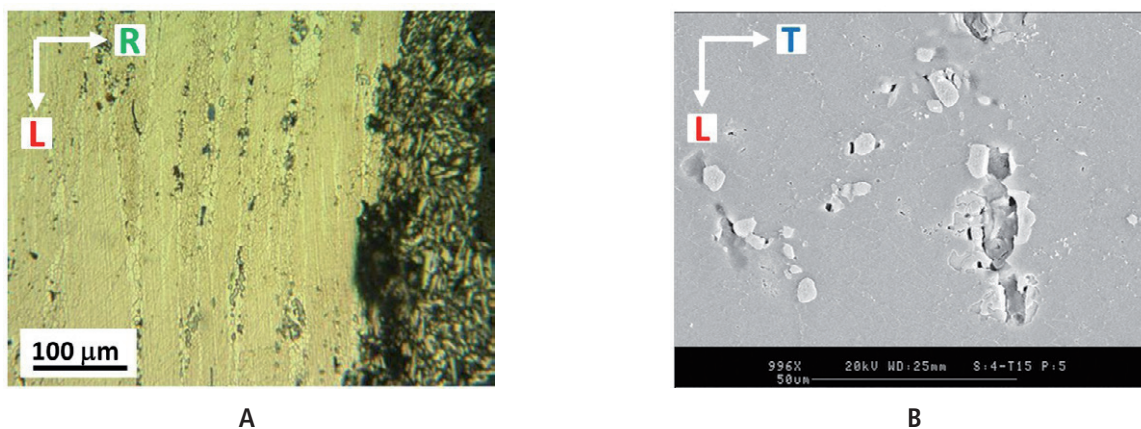


Fig. 2 - A: Profilo di frattura di un provino di creep campionato in direzione R (temperatura di creep: 150°C, tempo di rottura 533 ore). B: danneggiamento da creep in un provino campionato in direzione T, in una regione di bordo grano caratterizzata dalla presenza di fasi secondarie (direzione di applicazione del carico parallela a T). Le direzioni di riferimento sono riportate in ciascuna figura.

I risultati delle prove di creep hanno mostrato inoltre, che indipendentemente dalla direzione di campionamento, al crescere della temperatura di prova, da 150° e 170°C a 200°C, si osserva una marcata riduzione delle proprietà del materiale. Analisi DSC condotte su campioni prelevati dai provini di creep hanno evidenziato che tale riduzione di proprietà è associata alla scomparsa del segnale corrispondente ai fenomeni di precipitazione nella lega (esaurimento della fase di nucleazione dei precipitati) [5]. Le analisi DSC possono quindi fornire informazioni sullo stato di invecchiamento e sovrainvecchiamento del materiale, ma non fornisc

alcuna informazione sulle dimensioni e tipologia dei precipitati. Per chiarire questi aspetti si rendono necessarie analisi TEM. L'interesse nei confronti dell'analisi dei precipitati si è inoltre acuito a seguito del confronto tra i risultati della lega in esame e i risultati mostrati da una lega del tutto analoga, che tuttavia aveva un maggior contenuto di argento nella composizione: tale lega ha mostrato proprietà meccaniche inferiori nei test caratterizzati da tempi di creep brevi e bassa temperatura, viceversa i risultati erano decisamente migliori nei test di maggior durata e alle temperature più alte.

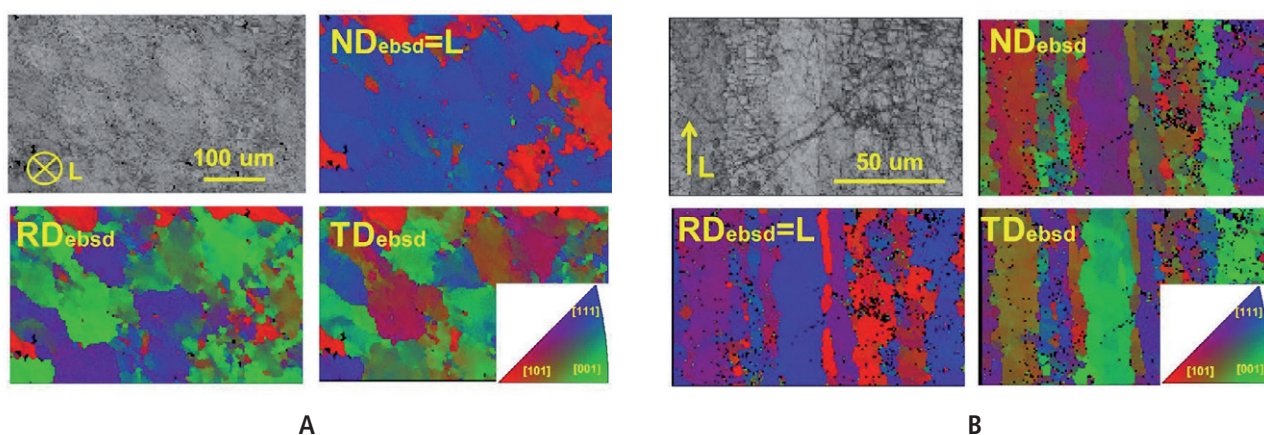


Fig. 3 - Risultati di analisi EBSD eseguite su due differenti sezioni A- sezione R-T B- sezione T-L. Per ciascuna analisi sono mostrate la mappa di qualità del pattern, le mappe di orientazione riferite alla terna di riferimento del campione EBSD (ND normal direction, RD rolling direction, TD transverse direction) e relativa legenda cromatica. Per facilitare l'interpretazione è anche indicata quale direzione coincide con la direzione L del forgiato.

Le analisi SEM e TEM sono state quindi primariamente rivolte allo studio dell'evoluzione della microstruttura, in particolare delle fasi indurenti, durante i test di creep. Le analisi EBSD hanno evidenziato l'assenza di una sensibile evoluzione della dimensione e orientazione dei grani cristallini del materiale: hanno tuttavia permesso di evidenziare la presenza di una tessitura, con orientazione preferenziale $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ nella direzione corrispondente alla direzione di forgiatura L del materiale. Inoltre, è stato possibile evidenziare la presenza di sottograni all'interno dei grani millimetrici, solo intuibili in microscopia ottica, ed allungati preferenzialmente in direzione L, e di una popolazioni di grani molto più piccoli, equiassici, senza evidente orientazione preferenziale, raccolti

in prevalenza nelle regioni di bordo grano (figura 3).

Le osservazioni SEM (FEG-SEM) condotte su provini metallografici massivi hanno evidenziato la presenza di una notevole quantità di precipitati submicrometrici e nanometrici, senza però poter derivare informazioni circa la loro composizione e struttura (Figura 4-A). L'integrazione delle analisi EBSD con le osservazioni condotte in trasmissione su campioni assottigliati ha consentito di verificare la disposizione dei precipitati secondo piani preferenziali, oltre che la presenza di più popolazioni. In particolare, è stato possibile osservare zone impoverite ("depleted zones") accanto ai precipitati più grossolani, sia in zone interne al grano che in particolar modo in prossimità dei bordi grano. Figura 4D).

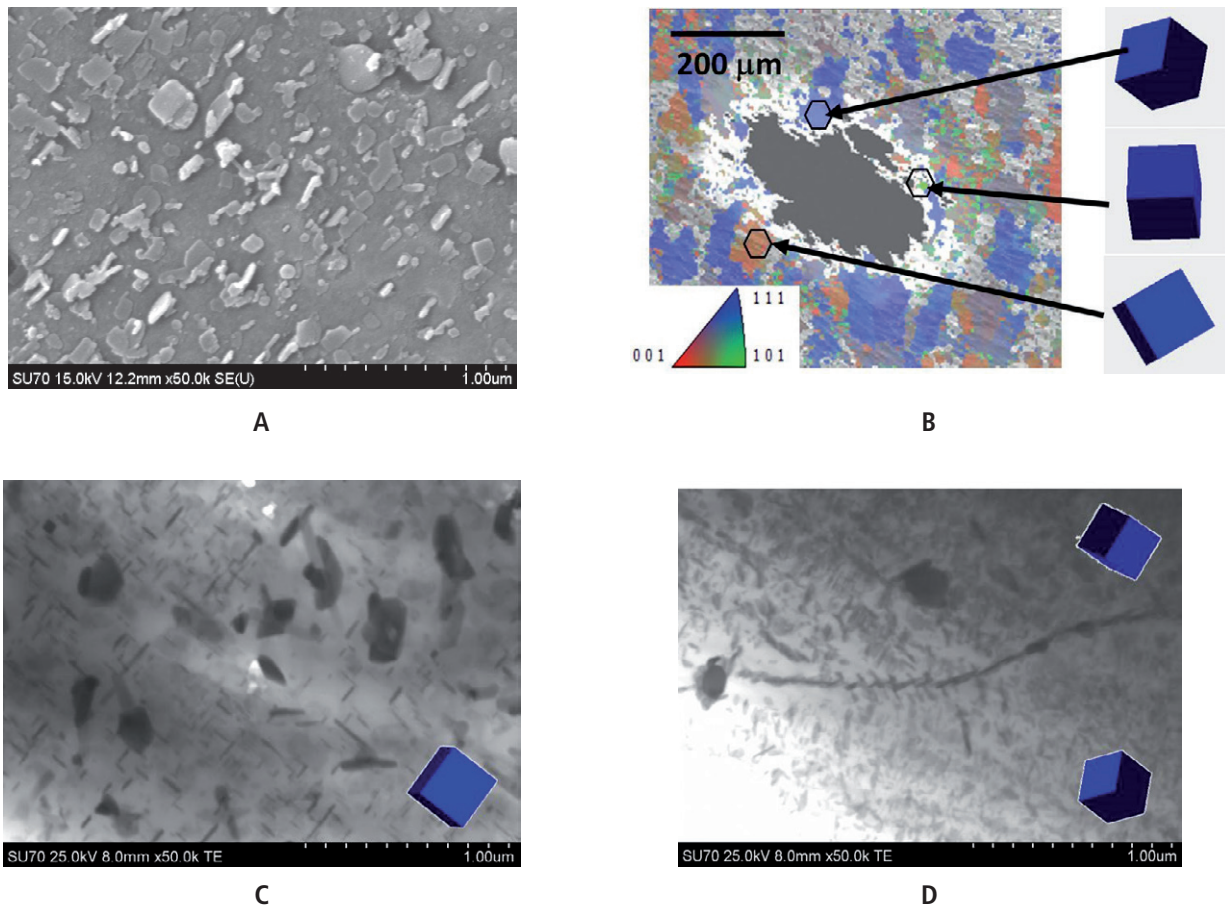


Fig. 4 - Osservazioni al SEM in modalità tradizionale A, su un campione preparato fino alla lucidatura con silice colloidale, e in modalità trasmissione (B, C e D) eseguite su un campione preparato mediante PIP. B - Mappa di orientazione ottenuta dall'analisi EBSD sovrapposta alla micrografia elettronica, con indicazione dell'orientazione di alcuni grani, C e D - Micrografie acquisite in trasmissione in zone caratterizzate dalle orientazioni rappresentate, ottenuta dall'analisi EBSD.

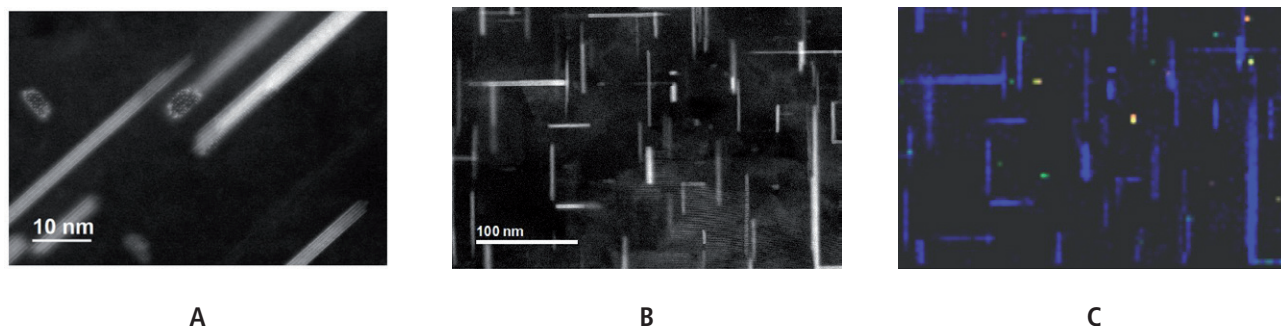


Fig. 5 - Micrografie HR-TEM ottenute da un campione sottoposto a creep, osservato con il fascio elettronico allineato alla direzione $\langle 100 \rangle_{\alpha}$ della matrice. A: micrografia con tre differenti tipi di precipitati; B: Micrografia STEM HAADF di riferimento, C: immagine RGB ottenuta dalla sovrapposizione delle mappe ottenute mediante EDX relative a Cu (blu), Al (verde) e Si (rosso), che mostra come la maggior parte dei precipitati abbia composizione analoga alla fase θ (Al_2Cu).

La conferma della tipologia e composizione dei diversi precipitati è stata ottenuta tramite analisi HR-TEM, condotte posizionando il campione in modo da allineare il fascio elettronico a specifiche direzioni cristallografiche della matrice, ad esempio $\langle 100 \rangle_{\alpha}$ o $\langle 110 \rangle_{\alpha}$, (Figura 5).

Infatti è necessario avere un ottimo allineamento tra direzioni cristallografiche della matrice e fascio elettronico per poter ottenere micrografie ad alta risoluzione. Le analisi EBSD, fornendo informazioni circa l'orientamento cristallografico dei vari grani rispetto alla superficie del campione, hanno potuto suggerire quali aree del campione presentassero le migliori possibilità di un corretto allineamento. Per esempio, la regione di figura 4-C presenta un'orientazione che consente facilmente di raggiungere, durante le osservazioni HR-TEM, l'allineamento lungo la direzione $\langle 100 \rangle_{\alpha}$, viceversa il grano visibile nella parte inferiore della micrografia 4-D

Conclusioni

Il comportamento a creep della lega esaminata può essere correttamente interpretato e valutato solo considerando vari aspetti della microstruttura, a partire dagli elementi più macroscopici, dell'ordine dei millimetri, come la geometria del semilavorato forgiato, poi considerando gli aspetti micrometrici, quali dimensione e forma dei grani oltre che le fasi secondarie, ed infine le caratteristiche dei precipitati raffor-

richiederebbe rotazioni importanti del portacampioni per poter raggiungere un buon allineamento.

I risultati hanno evidenziato la presenza di tre popolazioni di precipitati coerenti, caratterizzate da composizione diversa, che evolvono in maniera differente durante le prove di creep. In particolare è stato possibile verificare la disposizione dell'Ag all'interno del materiale. L'argento è noto in letteratura per ridurre la velocità di ingrossamento dei precipitati [8]; è stato possibile verificare come la lega con maggior contenuto di Ag fosse caratterizzata dalla presenza di Ag all'interfaccia tra matrice e precipitati in un numero consistente di casi, mentre tale evenienza era molto ridotta nella lega originaria. E' stato quindi possibile associare il differente comportamento meccanico delle due leghe all'effetto dell'Ag sulla crescita dei precipitati.

zanti, di dimensioni nanometriche. I risultati ottenuti hanno consentito di comprendere l'evoluzione della microstruttura e conseguentemente fornire le basi per la modellazione teorica del comportamento del materiale e suggerire possibili strategie per ulteriore miglioramento delle proprietà.

Ringraziamenti

Le attività di ricerca presentate in questa memoria sono state finanziate dall'European Union Seventh Framework Programme, Grant Agreement 312483 - ESTEEM2 (Integrated Infra-

structure Initiative II - progetto DRAGON-Aloa e progetto Tagifal), e dal programma di Short Term Mobility 2016 del CNR - Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Riferimenti bibliografici

- [1] E. Gariboldi, F. Casaro. Intermediate temperature creep behaviour of a forged Al–Cu–Mg–Si–Mn alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 462, Issues 1–2, 25 July 2007, Pages 384-388, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.153>
- [2] E. Gariboldi, K. Naumenko, O. Ozhoga-Maslovskaja, Analysis of anisotropic damage in forged Al-Cu-Mg-Si alloy based on creep tests, micrographs of fractured specimen and digital image correlations, *Materials Science and Eng. A* 652(2016) 175-185. Doi: 10.1016/j.msea.2015.11.090.
- [3] E. Gariboldi, Effect of prior aging on the creep properties of 2xxx age-hardenable alloys, in *ECCC Creep and Fracture Conference Proceedings*, A. Tonti and A. Di Gianfrancesco editors, 2016, ISBN: 978-88-7484-510-1
- [4] A.J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, D. P. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Springer-Verlag US 2009, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2>
- [5] P. Bassani, E. Gariboldi, G. Vimercati, Calorimetric analyses on aged Al-4Cu-0.5Mg-0.9Si-0.8Mn alloy (AA2014 grade), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 87 (2007), 247-253
- [6] P. Bassani, E. Gariboldi, D. Ripamonti, Thermal analysis of Al-Cu-Mg-Si alloy with Ag/Zr additions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 91 (2008) 1, 29-35.
- [7] K. Naumenko, E. Gariboldi. A phase mixture model for anisotropic creep of forged Al–Cu–Mg–Si alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 618, 17 November 2014, Pages 368-376
- [8] E. Gariboldi, P. Bassani, M. Albu, F. Hofer, Presence of silver in the strengthening particles of an Al-Cu-Mg-Si-Zr-Ti-Ag alloy during severe overaging and creep, *Acta Materialia* 125 (2017) 50e57, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.056.