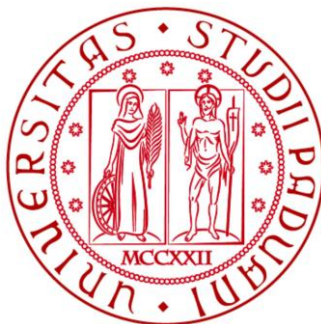




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

EVOLUZIONE MICROSTRUTTURALE DI COMPOSITI METALLICI MG-NI OTTENUTI MEDIANTE ACCUMULATIVE ROLL BONDING

Relatore: Prof. MANUELE DABALÀ

Correlatore: Ing. LUCA PEZZATO

Ing. KATYA BRUNELLI

Laureando: MARCO ANTONELLO

SOMMARIO**V****CAPITOLO 1 : INTRODUZIONE****1**

1.1	IL NICHEL	1
1.2	IL MAGNESIO ^{[1],[2],[3]}	6
1.3	I COMPOSTI INTERMETALLICI	13
1.4	IL SISTEMA Ni/Mg E I SUOI COMPOSTI INTERMETALLICI	14
1.5	LA LAMINAZIONE DEI METALLI	16
1.6	IL PROCESSO DI “ACCUMULATIVE ROLL BONDING” ^[13]	22

CAPITOLO 2: STRUMENTAZIONE**25**

2.1	MICROSCOPIO OTTICO METALLOGRAFICO	25
2.2	IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE SEM	29
2.3	Diffrazione a raggi X (XRD)	31
2.4	MICRODUROMETRO	35

CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE E ANALISI**37**

3.1	PRODUZIONE DEI LAMINATI	37
3.2	TRATTAMENTI TERMICI	42
3.3	ANALISI METALLOGRAFICA	43
3.3.1	LAMINATI MAGNESIO PURO-NICHEL	43
3.3.2	LAMINATI AZ31-NI	53
3.3.3	LAMINATI AZ80-NI	66
3.3.4	EVOLUZIONE DELLO SPESSORE DEI COMPOSTI INTERMETALLICI	79

CONCLUSIONI**81****BIBLIOGRAFIA****83**

SOMMARIO

Al giorno d'oggi si cerca lo sviluppo di materiali con performance sempre più elevate, ma stando sempre attenti ai costi delle materie prime e di produzione. Una via che sembra essere promettente, sotto questi punti di vista, è quella dei materiali compositi laminati, che consiste nella laminazione congiunta di due materiali (metalli nel nostro caso), ottenendo dopo trattamento termico una fase tenera come matrice e una fase intermetallica molto più dura come rinforzo.

Gli intermetallici Magnesio-Nichel sono ancora in fase di sviluppo, e il loro utilizzo attualmente è limitato, ma nel prossimo futuro potrebbero aprirsi nuovi scenari di utilizzo per questi particolari materiali dalle proprietà molto interessanti.

Questa tesi ha lo scopo di sviluppare un sistema di composti intermetallici, all'interno di un materiale laminato di Magnesio e Nickel, costituito da composti dello stesso sistema, tramite un processo di Accumulative Roll-Bonding (ARB) e successivi trattamenti termici.

Per lo studio sono stati inizialmente utilizzati fogli di Magnesio e Nichel puri, con i quali sono stati preparati dei campioni costituiti dai materiali alternati fino ad ottenere tre strati. Su tali campioni, una volta laminati all'altezza giusta, si è eseguito un processo ARB di 5 cicli con lo scopo di ottenere una macrostruttura a strati sottili.

I successivi trattamenti termici, con diversa durata, hanno lo scopo di permettere l'interdiffusione delle specie atomiche e lo sviluppo degli intermetallici all'interfaccia tra i due materiali usati e lo studio della loro evoluzione nel tempo.

Per comprendere come i principali elementi alliganti delle leghe di Magnesio (l'Alluminio e il Zinco) influenzino l'evoluzione degli intermetallici, si affianca all'iniziale ricerca sui laminati di Mg-Ni, lo studio di compositi AZ31-Ni e AZ80-Ni con le stesse modalità già applicate inizialmente per il Magnesio puro. Tale studio permette di comprendere come diverse quantità di Alluminio e Zinco alterino l'evoluzione dei composti intermetallici.

Le analisi al SEM, analisi EDS e XRD confermano tale sviluppo, mentre prove di microindentazione mette in luce le eccellenti proprietà meccaniche.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 IL NICHEL

Il nichel è un metallo di transizione appartenente al 10° gruppo, caratterizzato da un punto di fusione pari a 1455 °C e sistema cristallino cubico a facce centrate che gli conferisce una buona lavorabilità per deformazione plastica.



Figura 1- Nichel

Il metallo puro è caratterizzato da un colore grigio chiaro, assai lucente dopo pulitura ed esteticamente simile all'argento, e magnetico, anche se meno del ferro (punto di Curie 353 °C), di peso specifico 8,90 g/cm³ e con punto di fusione a 1453 °C. Presenta caratteristiche meccaniche simili a quelle degli acciai dolci (resistenza a trazione variabile da 40 a 100 kg/mm² secondo il grado di incrudimento), ha buone caratteristiche di saldabilità e di lavorabilità per deformazione plastica sia a caldo sia a freddo sia alle macchine utensili. Offre inoltre ottima resistenza agli agenti atmosferici e alle soluzioni alcaline dovuta soprattutto a fenomeni di passivazione. Queste specifiche proprietà ne giustificano il vasto impiego sia allo stato puro, sia in lega, nonostante il suo costo elevato.

Come metallo libero il nichel puro fu preparato per la prima volta nel 1801 dal chimico tedesco Richter. In natura si rinviene raramente allo stato nativo, sempre in lega con il ferro, come per esempio nei meteoriti ferrosi, costituiti da leghe ferro-nichel con tenore in nichel prevalentemente compreso tra il 6 e il 14%. Sotto forma di composti diversi il nichel costituisce lo 0,01% in peso della crosta. Concentrato, lo si rinviene per lo più in minerali costituiti da solfuri e arseniuri misti di nichel, rame, ferro e cobalto, come quelli dei grandi giacimenti canadesi dell'Ontario (zona di Sudbury), e nelle pirrotiti nichelifere (Paesi dell'ex Unione Sovietica, Scandinavia), oppure in giacimenti di minerali ossidati come quelli della Nuova Caledonia, Cuba, Brasile, costituiti dalla garnierite, un silicato di nichel e magnesio. La metallurgia del nichel è complessa: i processi di fabbricazione si differenziano secondo il tipo di minerale.

Nel caso dei solfuri, questi, dopo arricchimento e arrostitimento, vengono fusi per ottenere una metallina contenente il 16% di nichel la quale, in seguito a conversione in aria soffiata, viene liberata dal ferro per ossidazione e successiva scorificazione. Si perviene così a un concentrato di solfuri di nichel e di rame, contenente il 48% di nichel e il 27% di rame, il quale, rifuso in presenza di carbone e bisolfato sodico e colato in appositi contenitori (processo Orford), dà luogo a due strati, uno più denso, costituito essenzialmente da solfuro di nichel (Ni=72%) con piccole quantità di rame, l'altro, sovrastante, da solfuro di rame e solfuro sodico. Il solfuro di nichel così ottenuto può essere trasformato in nichel secondo due processi: il primo, ormai in disuso, comprende essenzialmente un arrostitimento ossidante che trasforma il solfuro in ossido di nichel e la riduzione con carbonio (coke) dell'ossido a nichel; il secondo processo (Mond) comprende varie operazioni termo-chimiche di arricchimento in nichel e successivamente il trattamento della miscela polverizzata, contenente ca. il 95% di

nickel, con ossido di carbonio a 50÷60 °C, che comporta la formazione di nickel tetracarbonile allo stato gassoso $[Ni+4CO \longrightarrow Ni(CO)_4]$. Il prodotto così ottenuto, inviato in apposite torri di decomposizione nelle quali la temperatura viene mantenuta a 180 °C, si decompone in nickel metallico quasi puro, che si deposita su sferette di nickel aventi la funzione di germi di cristallizzazione, e in ossido di carbonio che viene rimesso in ciclo per la formazione del nickel tetracarbonile.

Secondo un altro procedimento, brevettato dalla International Nickel Company (INCO), il nickel può essere ottenuto per elettrolisi dalla metallina. Per quanto riguarda l'elaborazione della garnierite, questa può essere trasformata dapprima in solfuro di nickel (metallina) attraverso una fusione del minerale miscelato con carbone e gesso e successivamente in nickel, dopo ossidazione della metallina e riduzione dell'ossido; oppure miscelata a carbone può essere fusa al forno elettrico per ottenere una lega ferro-nickel che viene trasformata in nickel dopo conversione e raffinazione elettrolitica, o anche utilizzata come ferrolega in acciaieria.

Il nickel prodotto dai diversi processi sopra descritti presenta quantità globali di impurezze pari a ca. l'1-2%, costituite da ferro, rame, silicio, cobalto, carbonio, ossigeno, zolfo, metalli nobili, ecc., che possono essere ridotte o eliminate attraverso una successiva raffinazione elettrolitica seguita da una fusione dei catodi (nickel elettrolitico con titolo pari al 99,5%). Per ottenere gradi di purezza più elevati è necessario sottoporre il nickel raffinato a ulteriori trattamenti di raffinazione per via elettrochimica e per fusione a zone.

Un terzo della produzione mondiale di nickel è utilizzato, specialmente come metallo puro, nell'industria chimica, elettrochimica, elettrotecnica ed elettronica. La maggior parte del nickel viene impiegata però per la preparazione di moltissime leghe (oltre 3000) fra cui gli acciai (nei quali il nickel spesso è presente in quantità variabili dallo 0,5 al 35%) che hanno un ruolo prevalente, in quanto a essi è destinato oltre il 50% della produzione di nickel. La sua funzione è quella di migliorare le caratteristiche di tenacità, temperabilità, resistenza meccanica, resistenza alla corrosione e al calore dell'acciaio specie quando è associato al cromo (acciai inossidabili). Leghe a base di nickel contenenti altri elementi come rame, cromo, cobalto, titanio, alluminio, ecc. hanno grande importanza per le loro tipiche applicazioni in ambienti particolarmente aggressivi e in condizioni di temperature elevate. Le leghe nickel-cromo trovano largo impiego per costruire resistenze elettriche riscaldanti, mentre altre leghe del nickel vengono usate

come metallo da conio, per la posateria, ecc. Il nichel, opportunamente preparato, viene usato come catalizzatore nei processi dell'industria chimica organica di idrogenazione e di polimerizzazione.

Le superleghe base nichel sono attualmente le leghe più utilizzate nella realizzazione di componenti operanti ad alta temperatura e sottoposti ad intensi sforzi, come le turbine di motori a reazione di aeromobili e parti meccaniche di motori ad alte prestazioni: sono le più complesse, le più ampiamente utilizzate per elementi che lavorano ad elevata temperatura e, dal punto di vista metallurgico, le più interessanti tra le superleghe in genere. Il loro uso si estende a temperature impensabili per i più comuni sistemi di leghe e costituiscono, ad esempio, più del 50% dei componenti dei motori dei più avanzati aerei oggi in commercio.

La maggior parte delle superleghe contiene dal 10 al 20% in peso di Cr, fino al 8% tra Al e Ti, dal 5 al 10% di cobalto e una piccola quantità di boro, zirconio e carbonio. Altri elementi che normalmente vengono aggiunti sono molibdeno, niobio, tungsteno, tantalio e afnio, i quali giocano un doppio ruolo di rafforzatori del soluto e formatori di carburi.

Altre leghe, sviluppate primariamente per esser usate a basse temperature e spesso in ambienti corrosivi per alogenuri di idrogeno, sono realizzate con cromo e molibdeno, ferro o tungsteno in soluzione, nelle quali si può riscontrare la formazione di una piccola frazione di seconda fase (Hastelloy e IN600).

Una caratteristica superlega base nichel si compone di una matrice in lega di nichel (con l'aggiunta di cobalto ed eventualmente ferro) indurita per soluzione ed una serie di fasi precipitate di composti intermetallici e carburi che partecipano ad un ulteriore irrobustimento ed alla stabilizzazione termica del metallo.

Il nichel è tossico per gli esseri umani se assunto a livelli troppo elevati. Si possono riscontrare livelli eccessivamente alti di nichel nelle persone colpite da infarto al miocardio, ictus, cancro all'utero, ustioni e tossiemia gravidica. Persone particolarmente sensibilizzate possono mostrare una allergia al nichel che si manifesta sulle zone della pelle esposte ad esso. L'Unione europea regola per decreto la quantità di nichel che può essere contenuta in prodotti che sono a contatto con la pelle.

La tossicità del nichel aumenta quando il minerale si combina con ossido di carbonio creando il nichel carbonile. Questo elemento viene ottenuto nel corso di diversi processi di lavorazione industriale.

Per questa ricerca viene utilizzato del nichel commercialmente puro, denominato nichel 200.

Ni	Fe	Cu	C	Mn	S	Si
99,0% min	0,40% max	0,25% max	0,15% max	0,35% max	0,01% max	0,35% max

Tabella 1- composizione nichel

Density	8850 - 8950	kg/m ³
Young's modulus	190 - 220	GPa
Yield strength (elastic limit)	80 - 280	MPa
Tensile strength	375 - 555	MPa
Elongation	35 - 60	% strain
Poisson's ratio	0,305 - 0,315	
Hardness - Vickers	100 - 140	HV
Melting point	1440 - 1470	°C
Maximum service temperature	255 - 315	°C
Thermal conductivity	67 - 73	W/m.°C
Specific heat capacity	452 - 460	J/kg.°C
Thermal expansion coefficient	12 - 13,5	µstrain/°C
Electrical resistivity	9 - 10	µohm.cm

Tabella 2- proprietà del nichel

1.2 IL MAGNESIO ^{[1],[2],[3]}

Il magnesio possiede caratteristiche estremamente interessanti, infatti tra i metalli di uso strutturale è il più leggero con una densità di soli 1,739 g/cm³ a 20 °C (è circa un terzo più leggero dell'alluminio).



Figura 2- Magnesio

L'utilizzo del magnesio è limitato dalla sua scarsa resistenza alla corrosione, dalla spiccata reattività allo stato liquido o di polvere e, non ultimo, dall'elevato costo della materia prima (1,49 \$/kg contro 0,3 \$/kg dell'alluminio, nel 2001) e della sua trasformazione (la produzione di magnesio metallico richiede una grossa quantità di energia data la sua alta reattività). In passato ha avuto estesi utilizzi solo in settori particolari quali quello aerospaziale, delle attrezzature sportive e in particolare per organi di veicoli da competizione. Nella metà degli anni '80 i maggiori produttori di leghe furono in grado di mettere appunto processi per la fabbricazione di leghe "iperpure" con resistenza alla corrosione significativamente migliorata. Parallelamente l'industria della trasformazione sviluppò interessanti processi di fonderia, essenzialmente di pressocolata, in grado di contenere i costi di produzione. Grazie a queste innovazioni si sono potuti progettare nuovi componenti strutturali in lega di magnesio in grado di sostituire convenientemente le tradizionali parti costruite in acciaio o in alluminio; i vantaggi ottenibili sono legati alle possibilità di sfruttare efficacemente le eccezionali proprietà fisiche che rendono possibile la produzione di pezzi complessi integrando diverse funzioni ed evitando al tempo stesso la necessità di onerosi assemblaggi di più parti; non è da sottovalutare l'opportunità di ridurre

significativamente la massa delle strutture con tutti i vantaggi legati alle minori sollecitazioni dinamiche degli organi meccanici.

Gli altri pregi del magnesio e delle sue leghe, a parte l'evidente bassa densità, sono le interessanti proprietà meccaniche che consentono di ottenere componenti con resistenza meccanica e rigidezza specifica (rapportate alla massa) tra le più vantaggiose fra i vari metalli strutturali. Ulteriori caratteristiche fisiche di interesse sono l'amagneticità e il basso punto di fusione (650 °C) e, tra quelle tecnologiche, l'ottima colabilità la buona lavorabilità alle macchine utensili e la buona possibilità di riciclo del metallo. Il magnesio può infatti essere lavorato alla massima velocità ottenibile dall'utensile e sostanzialmente con meno potenza di quella richiesta dagli altri metalli. Importanti sono anche l'eccezionale stabilità dimensionale e l'alta resistenza a impatto e ad ammaccature. Il magnesio ha inoltre eccellenti capacità di assorbimento vibrazionale e per la sua bassa inerzia rappresenta una valida scelta per quelle parti meccaniche che subiscono frequenti e improvvisi cambi di direzione del moto ad alta velocità. Inoltre non è soggetto a stiramento, ovvero al danneggiamento superficiale per spostamento, dovuto ad attrito e causato dalla fusione locale di due punti, quindi non si cricca.

Un altro motivo non secondario per la scelta del magnesio è la sua facilità di essere saldato con metodi tradizionali e con una efficacia superiore al 95% con altri metalli.

Nelle leghe di magnesio meno aggiornate la resistenza alla corrosione atmosferica risultava penalizzante; i componenti esposti all'umidità e agli agenti atmosferici necessitavano di rivestimenti superficiali quali anodizzazione, cromatazione o verniciatura con resine epossidiche con evidenti aggravii sui costi di produzione. Ultimamente è stato appurato l'effetto deleterio di impurezze quali Ni, Cu, Fe sulla resistenza alla corrosione; gli intermetallici che si formano instaurano infatti con la matrice circostante celle microgalvaniche in cui la soluzione solida ricca di magnesio, agendo da anodo, si corrode. Un forte miglioramento della resistenza alla corrosione si è avuta con l'impiego di leghe iperpure nelle quali i tenori di nichel e rame sono mantenuti a livelli massimi rispettivamente di 10 e 300 ppm. Anche per il ferro si è verificata la necessità di ottenere livelli di pochi ppm nelle leghe. Con le leghe iperpure, a tenore di impurezze controllato, è attualmente possibile arrivare a discrete proprietà di resistenza alla corrosione atmosferica ottenendo prestazioni a livelli comparabili a molte comuni leghe di alluminio.

Le caratteristiche fisiche del magnesio permettono di classificarlo come ottimo metallo da fonderia. Le leghe di magnesio possono essere lavorate per colata, estrusione, forgiatura.

Tra i vari processi impiegabili la pressocolata rappresenta attualmente uno dei più attraenti per la produzione di getti in magnesio per grandi serie. Il basso contenuto di calore per unità di volume permette una velocità di pressocolata che è frequentemente 1,5 volte più alta di quella del alluminio. Il magnesio è dotato di alta stabilità dimensionale, inoltre la colata e le tolleranze della lavorazione alle macchine utensili possono essere ottenute senza stress di ritiro. Al già citato basso punto di fusione si affianca l'elevata fluidità allo stato liquido, che consente di produrre getti di forma complessa a pareti sottili, e il basso calore specifico, che permette di accelerare il raffreddamento dei getti e di limitare i carichi termici sulle forme metalliche. Il magnesio fuso deve essere protetto dal contatto con l'atmosfera per prevenire reazioni chimiche con l'ossigeno e l'azoto presenti nell'aria. Tra le proprietà meno favorevoli del magnesio si trova prima fra tutte la forte reattività che si traduce nella tendenza ad infiammarsi (si ossida con una cinetica molto rapida) quando portato allo stato liquido o presente allo stato solido nella forma finemente dispersa (polveri o trucioli di lavorazione molto fini). Queste problematiche rendono necessarie alcune precauzioni da tenersi durante le lavorazioni in fonderia o alle macchine utensili; in nessun caso comunque comportano delle vere e proprie limitazioni tecnologiche sul prodotto finito, ma sicuramente determinano degli oneri aggiuntivi. Se per l'asportazione di truciolo gli accorgimenti sono semplici, nel caso della fonderia si rendono necessari provvedimenti specifici per evitare il contatto diretto del magnesio fuso con l'ossigeno atmosferico (ad esempio: gas di copertura contenenti esafluoruro di zolfo SF_6).

Il magnesio è caratterizzato da un reticolo cristallino esagonale compatto che rende difficoltosa la deformazione plastica a temperatura ambiente, in quanto sono disponibili solo tre piani principali di scorrimento, per questa ragione è sempre necessario usare tecniche di deformazione plastica a caldo.

Le leghe più diffuse attualmente in commercio sono alligate con alluminio, zinco e piccole quantità di manganese che conferiscono alla lega una maggiore resistenza meccanica e una lavorabilità superiore.

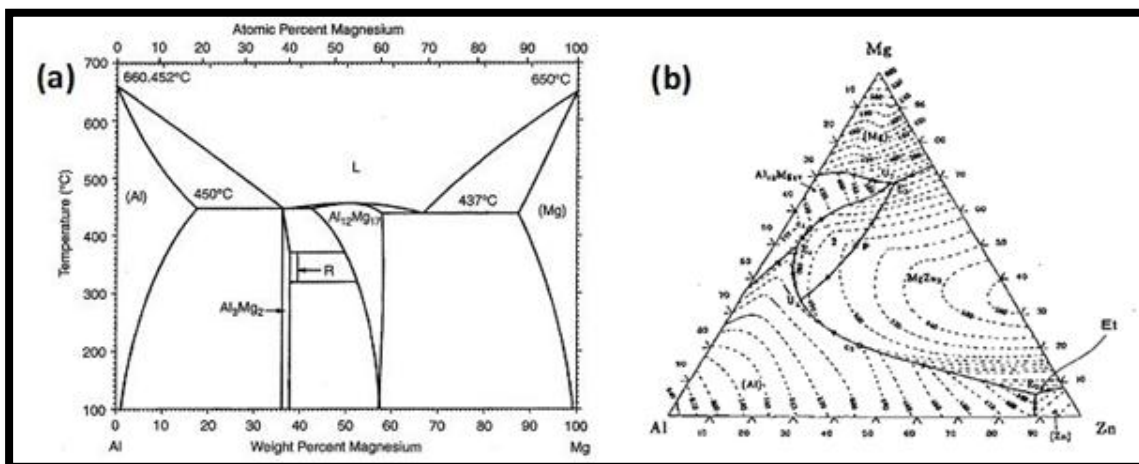


Figura 3- Diagramma di fase Mg-Al e Mg-Al-Zn

Il magnesio trova applicazione nell'industria aeronautica ed aerospaziale grazie alla sua bassa densità, caratteristica fondamentale in questo campo: le scatole dei cambi per elicotteri, telai per i tettucci dei posti di pilotaggio, convogliatori d'aria, telai per motori e freni per le alte velocità.

Il magnesio può essere prodotto partendo dall'elettrolisi della carnallite fusa ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). L'elettrolisi del cloruro di magnesio fuso si compie in vasche di ghisa o di ferro: l'anodo A (figura 4) è costituito da grafite, il catodo C (figura 4) da ferro; il cloro che si sviluppa all'anodo viene convogliato all'esterno mediante un opportuno dispositivo che ne impedisce il contatto con il magnesio. Il riscaldamento della cella può essere eseguito sia dall'esterno, sia per azione della stessa corrente che provoca l'elettrolisi. In questo modo si ottiene un metallo al 99.9% di magnesio.

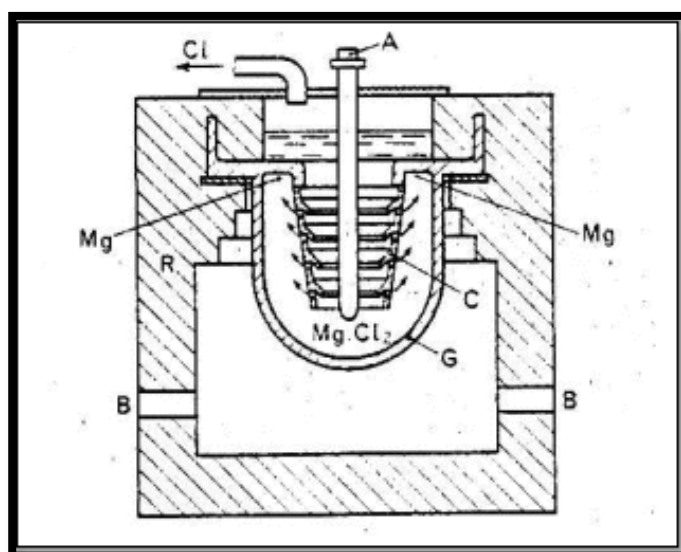


Figura 4- Impianto per il processo di elettrolisi del cloruro di magnesio

La produzione del magnesio può avvenire anche per via termica utilizzando due possibili processi:

- Con Carbone. L'ossido di magnesio è ridotto con carbone. In un forno elettrico ad arco si introducono dall'alto mattonelle fortemente compresse di ossido di magnesio e carbone; alla temperatura di circa 2500 °C si ottengono vapori di magnesio e ossido di carbonio che escono da un'apertura laterale del forno in cui arriva una corrente di idrogeno freddo. Poi i vapori di magnesio si condensano sotto forma di polvere che si separa dalla miscela di idrogeno e CO. La polvere di magnesio, contenente circa il 90% di magnesio, dopo compressione a forma di mattonella, viene distillata sotto vuoto e si ottiene così magnesio distillato con purezza 99.5%.

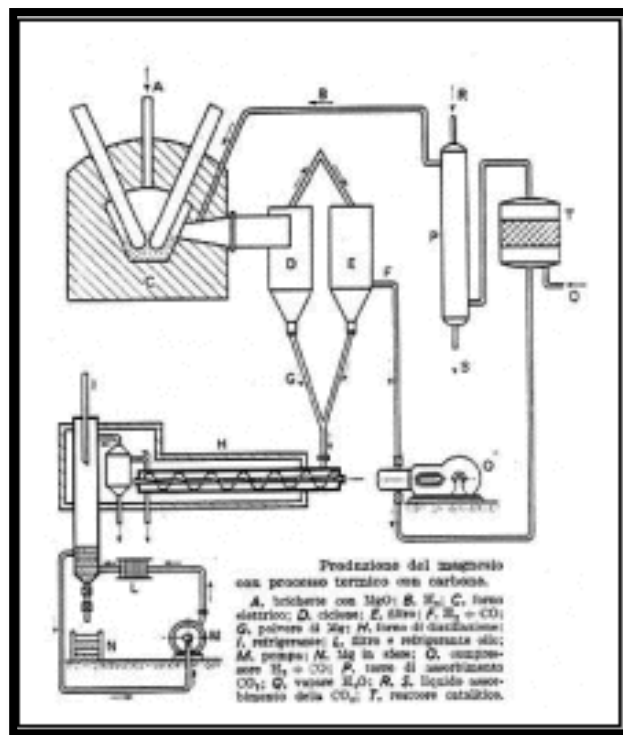


Figura 5- Impianto per la produzione di magnesio con il carbone

- **Processo silicotermico.** Utilizza per la riduzione dell'ossido di magnesio del ferro-silicio al posto del carbone; si ha il vantaggio di poter operare a temperatura molto più bassa (1100-1200 °C). Si parte da dolomite calcinata e la reazione di riduzione è la seguente: $2(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{Si} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{Mg}$ si opera in vuoto e la reazione viene spostata verso destra mediante il continuo allontanamento del magnesio che distilla. Un piccola aggiunta di fluoruro di calcio alla miscela accelera leggermente la reazione.

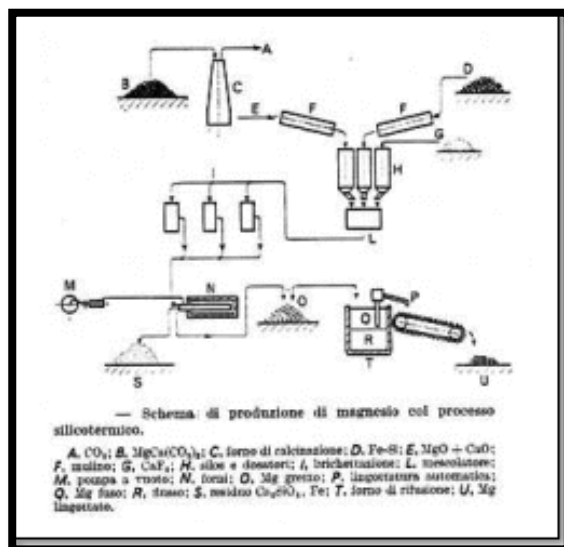


Figura 6- Impianto per processo silico-termico

Il processo di Accumulative Roll Bonding induce un'elevata deformazione plastica al materiale obbligando ad utilizzare delle leghe appositamente concepite, nel nostro caso la scelta è ricaduta sul AZ31 e AZ80, oltre al magnesio puro, utile a comprendere il comportamento in presenza del solo metallo base.

Element	Commercialmente puro	AZ80	AZ31
Magnesium, Mg	99,8 % min	89 % - 91,9 %	93,6 % - 96,7 %
Aluminum, Al	0,05 % max	7,80 % - 9,20 %	2,5 % - 3,5 %
Zinc, Zn		0,20 % - 0,80 %	0,6 % - 1,4 %
Manganese, Mn	0,1 % max	0,12 % max	0,2 % - 1 %
Silicon, Si		0,10 % max	0,6 % - 1,4 %
Copper, Cu	0,02 % max	0,050 % max	0,05 max
Iron, Fe		0,005 % max	0,005 max
Nickel, Ni	0,001 % max	0,005 % max	0.005 max

Tabella 3- composizione delle leghe di nichel

	commercialmente puro	AZ31	AZ80
Density [kg/m³]	1730 - 1750	1770 - 1780	1800 - 1810
Young's modulus [GPa]	44 - 45,5	44 - 46	44 - 46
Yield strength (elastic limit) [MPa]	65 - 100	150 - 160	200 - 205
Tensile strength [MPa]	175 - 235	235 - 245	290 - 295
Elongation [% strain]	12 - 20	9 - 11	6 - 6,5
Poisson's ratio	0,28 - 0,295	0,3 - 0,31	0,3 - 0,31
Hardness - Vickers [HV]	25 - 50	50 - 65	60 - 61
Melting point [°C]	642 - 650	565 - 633	482 - 602
Maximum service temperature [°C]	150 - 210	180 - 210	180 - 190
Thermal conductivity [W/m.°C]	150 - 155	95 - 97	78 - 80
Specific heat capacity [J/kg.°C]	1010 - 1050	1040 - 1050	1050 - 1060
Thermal expansion coefficient [μstrain/°C]	25,5 - 26,5	26 - 26,1	26 - 26,3
Electrical resistivity [μohm.cm]	4,2 - 5	9,77 - 10,2	14,1 - 14,6

Tabella 4- proprietà delle leghe di magnesio

1.3 I COMPOSTI INTERMETALLICI

Gli intermetallici sono composti con una struttura cristallina formata dall'unione di due o più metalli che occupano, in modo periodicamente regolare, i punti di un reticolo. Sono detti anche fasi intermedie .

Sono caratterizzati da un reticolo cristallino diverso da quello dei metalli costituenti ed esistono allo stato solido in un'unica fase che, a sua volta, può formare soluzioni solide con i metalli costituenti. Nella struttura cristallina possono essere presenti vacanze, sostituzioni e inserimenti interstiziali cosicché la loro composizione non è del tutto definita ma può variare in un certo intervallo. La formula con la quale sono rappresentati rappresenta quindi il rapporto numerico medio in cui si trovano gli atomi dei metalli all'interno del reticolo cristallino.

L'intervallo di composizione di esistenza degli intermetallici deriva, oltre che dalla variabilità della composizione, anche dalla formazione di soluzioni solide con i metalli costituenti: può capitare che in un diagramma di stato non esista la fase relativa all'intermetallico puro, e quindi relativa ad una determinata composizione, ma solo soluzioni solide di esso.

Solitamente tali composti vengono ottenuti per solidificazione di fusioni metalliche. Ad esempio, solidificando una soluzione in fase liquida di rame e stagno è possibile ottenere i seguenti composti intermetallici: Cu_5Sn , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ e Cu_3Sn . Risulta evidente che rame e stagno non si legano seguendo semplici rapporti di combinazione multipli e nemmeno seguendo le regole della valenza chimica.

La formazione di tali composti è governata da una legge statistica elaborata dal metallurgico britannico William Hume-Rothery dal quale prende il nome di Regola di Hume-Rothery:

“Il rapporto tra la somma degli elettroni di valenza, dell'ultimo strato e considerando zerovalenti gli elementi dell'ottavo gruppo, dei singoli componenti di un composto intermetallico e la somma degli atomi che lo formano assume caratteristici valori costanti a ciascuno dei quali corrisponde una fase”.

Le fasi che scaturiscono da tali considerazioni sono dette appunto fasi di Hume-Rothery e indicano una classe di leghe con le strutture dei diversi tipi di ottone da lui studiati e sono, tutt'oggi, un classico esempio dell'influenza sulla struttura della concentrazione degli elettroni di valenza nei metalli.

1.4 IL SISTEMA Ni/Mg E I SUOI COMPOSTI INTERMETALLICI

Le prime ricerche relative al sistema binario Mg-Ni furono condotti da G. Voss che pubblicò un primo diagramma di fase nel 1908 ^[3] relativo al range di composizione $0,04 < X_{Ni} < 0,98$; ma in questo studio, la purezza del magnesio non è stata specificata e la purezza del Ni è inadeguata (97,7 wt%).

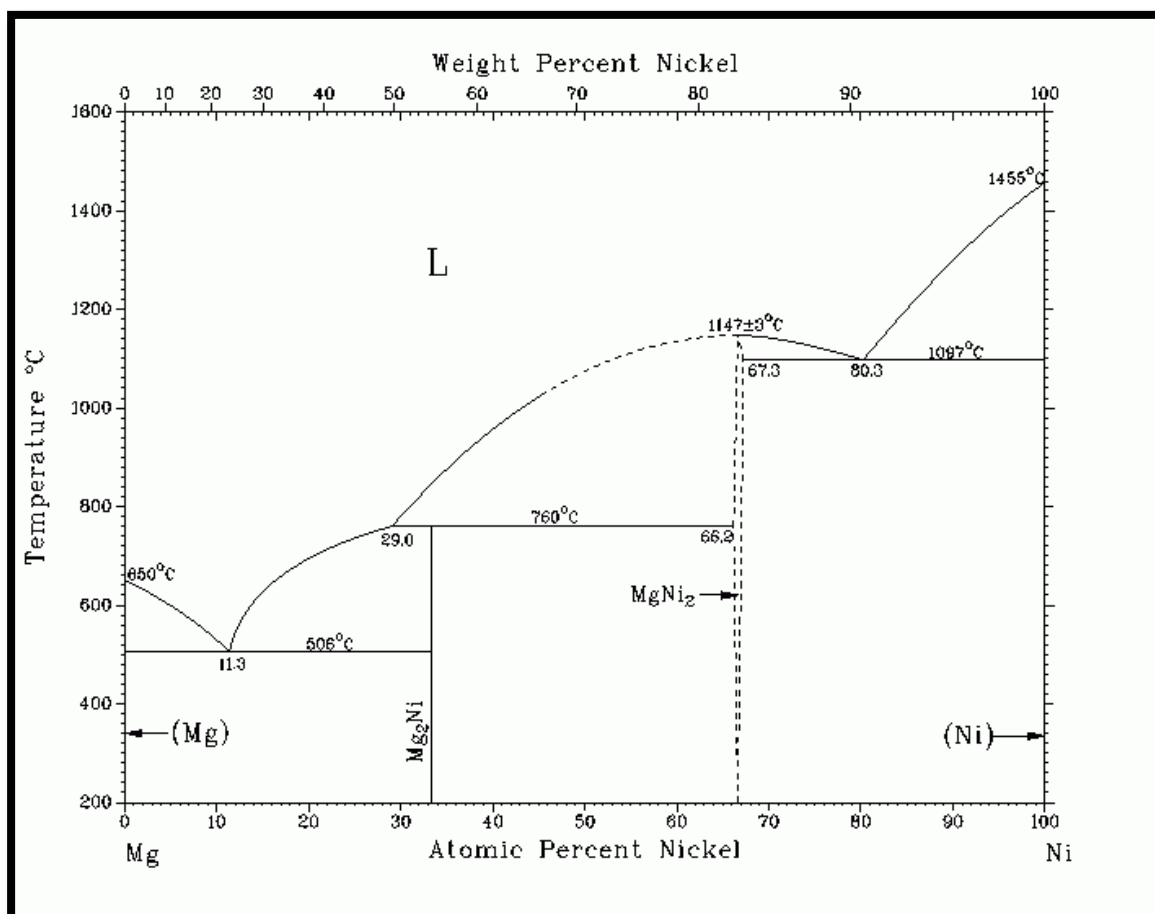


Figura 7- diagramma di fase Mg-Ni

Attraverso un'analisi termica condotta con elementi molto più puri, Later, Haughton e Payne ^[4] riuscirono a determinare con maggior precisione la temperatura di liquidus relativa alla porzione di diagramma più ricca di Mg ($0 < X_{Ni} < 0,34$).

La struttura del diagramma di fase è relativamente semplice in quanto non sono presenti soluzioni solide significative. La solubilità del Ni nel Mg (che presenta una struttura HCP) è trascurabile, minore dello 0,04% di Ni a una temperatura di 773 K ^[5]. Nonostante la solubilità del Mg nel Ni (che presenta una struttura FCC) sia di un ordine di grandezza superiore, risulta comunque inferiore del 0,2% di Mg a 1373 K ^[6] risultando di fatto poco significativa.

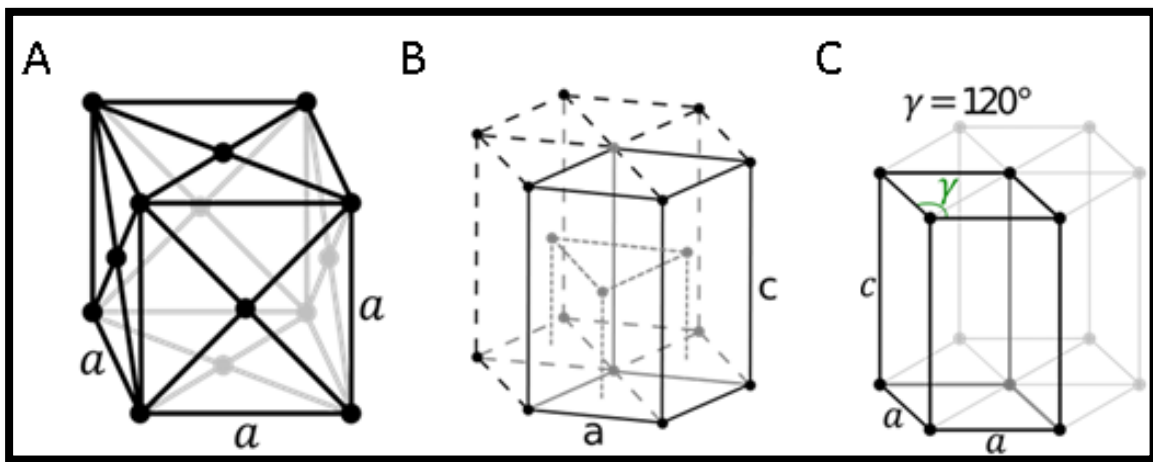


Figura 8- reticolo cristallino del nichel (A), del magnesio (B) e del composto intermetallico (C)

Sono presenti solo due composti intermetallici stabili:

- Mg₂Ni: un composto stechiometrico (33,3% di Ni e 66,6% di Mg) con struttura cristallina esagonale, del tipo C16 con 6 molecole per unità di cella e i parametri di reticolo cristallino $a=0,514$ nm e $c=1,322$ nm ^[7]
- MgNi₂: un composto intermetallico con una composizione che oscilla leggermente rispetto ai valori stechiometrici ($0,662 < X_{Ni} < 0,673$ ^[8]); presenta una struttura cristallina esagonale hP24-type con 8 molecole per unità di cella, e i parametri del reticolo sono $a= 0,48147$ nm e $c=1,58019$ nm ^[9]

Phase	Space group number	Space group	Lattice parameter (nm)			reference
			a	b	c	
Mg ₂ Ni	180	P6222	0,5140	0,5140	1.3220	[10]
MgNi ₂	227	P63/mmc	0,4815	0,4815	1,5802	[11]

Tabella 5- dati reticoli cristallini degli intermetallici

Una delle caratteristiche più evidenti del diagramma di fase Mg-Ni è l'elevata differenza di temperatura di fusione tra i 2 materiali puri, che provoca un'elevata variabilità della curva di liquidus, aggravata dalla presenza di 2 eutettici in corrispondenza di una concentrazione di Ni del 80,3% e del 11,3%, quest'ultimo, che si registra a 506° C, rappresenta la temperatura di liquidus più bassa del diagramma; questa temperatura relativamente bassa condiziona pesantemente tutti i trattamenti termici che verranno svolti sui campioni.

La produzione delle leghe di Magnesio-Nichel attraverso le tecniche di siderurgia tradizionali presentano molte difficoltà ^[12], causate da:

- Il basso punto di fusione del magnesio (923 K)
- Un'elevata tensione di vapore del magnesio (133 Pa at 878K)
- L'elevata reattività del magnesio con l'ossigeno
- L'alto punto di fusione del nickel (1728 K)

1.5 LA LAMINAZIONE DEI METALLI

La laminazione costituisce un particolare processo di lavorazione dei metalli volto a ottenere pezzi sagomati aventi sezioni trasversali relativamente piccole e lunghezze molto grandi (travi, rotaie, tubi, nastri, ecc.).

Si esegue attraverso il laminatoio, un' apparecchiatura costituita da almeno due cilindri sufficientemente robusti di ghisa o di acciaio, giacenti in senso orizzontale ad assi paralleli contenuti in armature fisse chiamate gabbie, i quali sono fatti ruotare in senso opposto da una motrice. Se nello spazio compreso fra i due cilindri viene immesso materiale relativamente duttile, ad esempio ferro, esso verrà, per attrito, trascinato e obbligato a prendere la forma dello spazio compreso fra i due cilindri.

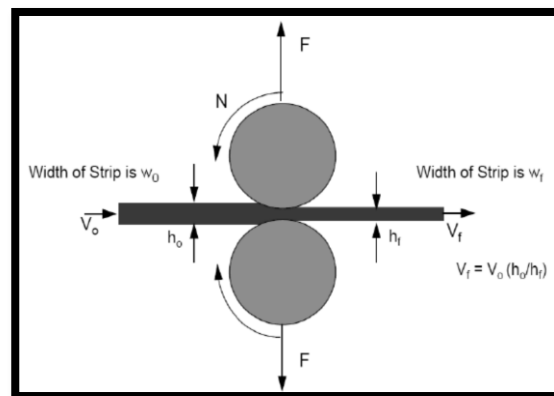


Figura 9 - schematizzazione processo di laminazione

Il primo esempio di laminatoio è del 1615, e veniva usato per ottenere lastre di stagno o di piombo, materiali molto malleabili e quindi facilmente deformabili anche a freddo. Poco alla volta, i laminatoi vennero perfezionati. Ai cilindri lisci, adatti soltanto per ricavare lamiere, si affiancarono dei laminatoi con cilindri sagomati, capaci di realizzare dei prodotti con una sezione trasversale molto più complessa, questa tecnica viene tuttora utilizzata ad esempio per la realizzazione delle rotaie. Il processo tecnologico e la più approfondita conoscenza dei materiali resero la laminazione una delle tecniche più utilizzate nella lavorazione dei materiali metallici.

VARIABILI INDIPENDENTI	VARIABILI DIPENDENTI
Velocità dei rulli	Forza di laminazione
Distanza tra i rulli	Potenza
Spessore della billetta	Velocità di uscita del materiale
Larghezza della billetta	Temperatura finale
Materiale da laminare	Massima riduzione per passata
Temperatura billetta	Lunghezza arco di contatto
Lubrificante	Forma a piatto o a striscia

Tabella 6-laminazione: variabili dipendenti e indipendenti



Figura 10- laminatoio utilizzato pressoil laboratorio di meccanica

Nell'analisi di un processo di laminazione possiamo trovare variabili indipendenti e variabili dipendenti, come illustrato di seguito.

Alla base del intero processo c'è il principio della “costanza del volume”. Affinché ciò avvenga, la velocità della bramma tra i rulli deve aumentare durante l'avanzamento, raggiungendo la velocità massima in uscita dal laminatoio. Il rapporto tra velocità di ingresso e velocità di uscita dipende dalla diminuzione di spessore:

$$V_f = V_0 \cdot \frac{h_0}{h_f}$$

dove V_f e V_0 indicano rispettivamente la velocità finale e la velocità iniziale mentre $\frac{h_0}{h_f}$ è il rapporto tra l'altezza in ingresso e quella in uscita.

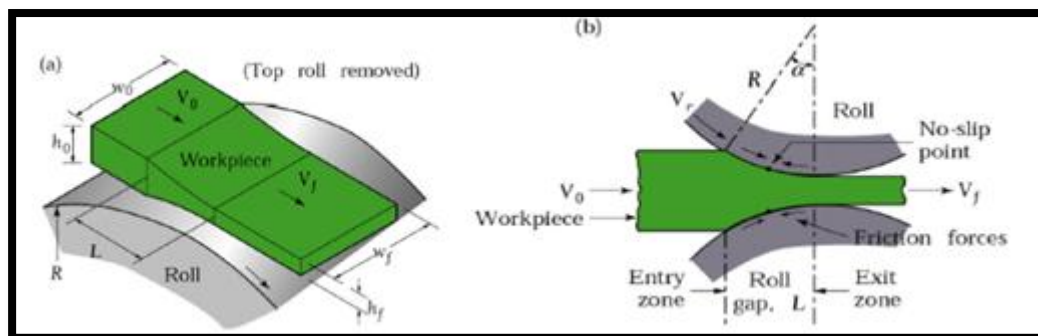


Figura 11 – rappresentazione del processo di laminazione

Lungo l'arco di contatto esiste inoltre un punto nel quale la velocità dei rulli e la velocità del laminato sono identiche, quindi non avrò strisciamento. Indicando con V_r la velocità tangenziale dei rulli, la posizione di tale punto sarà:

$$\text{Neutral Point} = \frac{V_f - V_r}{V_r}$$

Supponendo che, durante la laminazione, la bramma sia in uno stato di deformazione piana, è utile capire quali forze entrano in gioco nel intero processo in modo da poter scegliere le migliori condizioni operative.

Applicando il “metodo dello Slab” a due elementi, uno nella zona di ingresso e uno nella zona di uscita, si ricavano le seguenti espressioni per la pressione cui il materiale è sottoposto:

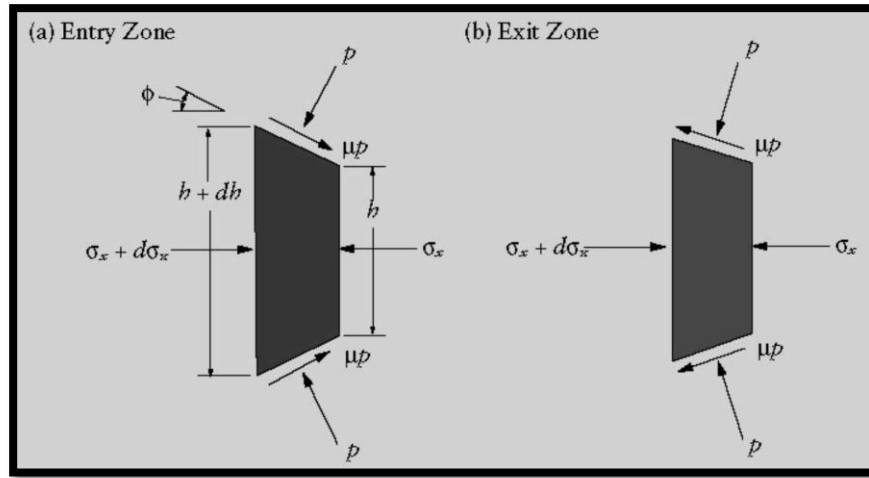


Figura 12- metodo dello slab: rappresentazione delle forze

$$p_{ent} = Y'_f \frac{h}{h_0} \exp[\mu(H - H_0)]$$

$$p_{usc} = Y'_f \frac{h}{h_0} \exp[\mu \cdot H]$$

dove con Y'_f è la tensione di flusso del materiale e H è dato da:

$$H = 2 \sqrt{\frac{R}{h_f}} \cdot \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{R}{h_f}} \cdot \phi \right)$$

Per bassi coefficienti di attrito, stimato un arco di contatto di lunghezza

$$L = \sqrt{R \cdot \Delta h}$$

dove Δh rappresenta la differenza tra lo spessore iniziale e quello finale del laminato.

Si ricava un'equazione per la forza data da:

$$F = Lw\bar{Y}'$$

con $\bar{Y}'$ che indica la tensione di flusso media del materiale.

Assunto che la forza agisce nel punto medio dell'arco di contatto, la coppia per rullo risulta

$$T = \frac{F \cdot L}{2}$$

e si può infine calcolare la potenza richiesta per portar a termine con successo la laminazione:

$$P = \frac{\pi \cdot F \cdot L \cdot N}{60000}$$

dove N indica i giri al minuto.

Il processo di laminazione può essere eseguito anche a caldo riducendo le forze e le potenze richieste, nonché lo stress all'interno del materiale. Questo perché la lavorazione è effettuata in un range di temperature nel quale la plasticità del materiale è massima, e quindi si possono ottenere delle deformazioni molto più elevate. Talvolta è l'unico modo per laminare determinati materiali, come nel caso della maggioranza delle leghe di magnesio.

Ciononostante bisogna tener presente che temperature più elevate significano coefficienti d'attrito maggiori: per questa tipologia di lavorazioni il coefficiente d'attrito arriva a circa 0,7 (mentre nella laminazione a freddo generalmente $\mu=0,2$)

Un fenomeno molto importante della deformazione a caldo è la ricristallizzazione dinamica.

Quando si esegue un processo di laminazione la grana cristallina si deforma lungo la direzione di laminazione. I grani risultano pertanto allungati verso una direzione preferenziale e il prodotto è altamente anisotropo.

La laminazione a caldo, tuttavia, permette il recupero di tale deformazione tramite nucleazione ed accrescimento di nuovi grani fintanto che il metallo rimane al di sopra di una certa temperatura (definita temperatura di ricristallizzazione) .

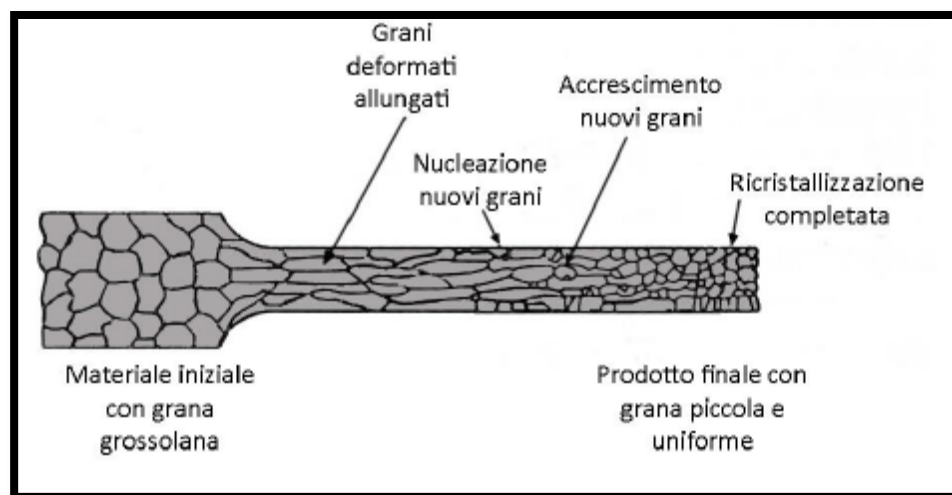


Figura 13- variazione microstrutturale durante la laminazione a caldo

La ricristallizzazione è quindi un fattore molto importante perché permette di ottenere un materiale con una grana molto fine e non incrudita, altrimenti lavorando il materiale a freddo si otterrebbe un materiale resistente, a causa dell'aumento dell'incrudimento, ma anche più fragile a causa dell'irrigidimento causato dal condensarsi delle dislocazioni.

Come si nota, infatti, dalla figura 13, il prodotto finale ottenuto per laminazione a caldo ha solitamente una grana fine e uniforme lungo tutte le direzioni, con un conseguente aumento della tenacità e tensione di rottura. Naturalmente, a causa dei ritiri dovuti al raffreddamento, la qualità superficiale e la tolleranza dimensionale saranno più povere.

I difetti che si possono incontrare in prodotti provenienti dalle lavorazioni di laminazione possono esser superficiali oppure di natura strutturale.

I primi derivano spesso da inclusioni nel materiale come ossido o sporco oppure da cause derivanti dai processi di pre-laminazione.

I difetti strutturali, invece, distorcono o compromettono l'integrità del laminato stesso.

- a) Ondulazioni al bordo
- b) Cricche al bordo
- c) Cricche a cerniera al centro del laminato
- d) Delaminazione (Alligatoring)

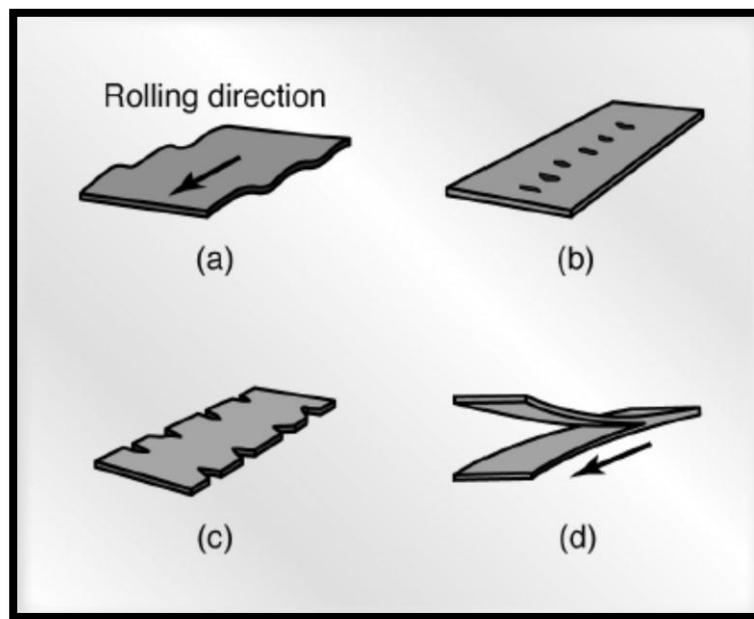


Figura 14- difetti di laminazione

Il processo di laminazione è oggi usato anche per accoppiare due o più metalli in modo da ottenere un composito metallico multistrato, con bassi costi di produzione.

Solitamente vengono congiunti materiali caratterizzati dalla loro leggerezza ad altri che invece spiccano per le loro proprietà meccaniche, arrivando ad avere un materiale “ibrido” che racchiuda le migliori qualità dei materiali di partenza.

1.6 IL PROCESSO DI “ACCUMULATIVE ROLL BONDING” [13]

L'Accumulative Roll Bonding (ARB) è un processo di severa deformazione plastica (SPD) ottenuta mediante una procedura di laminazione, inventato da N. Tsuji, con l'intento di ottenere materiali metallici con grana ultrafina. Si tratta di un ciclo di laminazioni eseguite su un materiale composto da più fogli dello stesso o più materiali

metallici, dove ogni passaggio prevede la stessa riduzione di spessore (solitamente il 50% per passaggio). Si tratta di un processo poco costoso ma molto efficiente, anche se ad oggi non molto utilizzato a livello industriale.

Il processo completo prevede quattro semplici operazioni:

1. Preparazione delle superfici: è di fondamentale importanza garantire la perfetta pulizia della superficie (soprattutto dai lubrificanti utilizzati durante le lavorazioni meccaniche) e l'assenza di ossidi, che comprometterebbero l'adesione tra le superfici durante il processo di laminazione
2. Preparazione del laminato: consiste nel costruire il laminato, sovrapponendo due lamine dello stesso materiale
3. Laminazione: la laminazione provoca una forte deformazione che induce una saldatura a freddo dei due materiali. Generalmente si opera una riduzione del 50%, questo permette di non dover modificare il setup del laminatoio ad ogni ciclo (il laminato ottenuto dopo laminazione avrà un spessore pari alla metà del laminato di partenza; nel secondo ciclo di ARB si sovrapporranno 2 lamine, riottenendo uno spessore esattamente uguale a quello di partenza, permettendo di rieseguire il ciclo ARB senza modificare la luce tra i due rulli del laminatoio);
4. Taglio del laminato: un semplice taglio trasversale produce due laminati esattamente uguali che possono essere utilizzati per un ulteriore ciclo di ARB

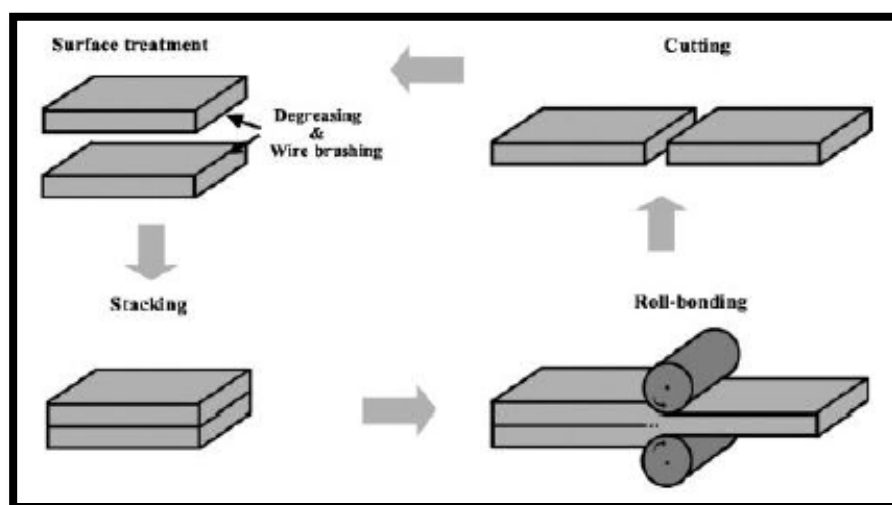


Figura 15- fasi del processo ARB

Da osservazioni effettuate nel recente passato, questa tecnica si è dimostrata molto efficace soprattutto se abbinata a leghe leggere quali:

- Leghe di magnesio (AZ31, AZ91);
- Leghe di alluminio (puro, 6061, 7075, ecc);
- Leghe di titanio ;
- Compositi di Al-Mn, Al-Ti e Al-Ni;
- Compositi di matrice metallica con rinforzi in materiale ceramico (Al_2O_3 , SiO_2);

senza comunque escludere buoni risultati anche con diversi tipi di acciaio.

Un' altra particolarità di questo processo è la possibilità di accoppiare metalli diversi con estrema facilità.

Se si pensa, ad esempio, al magnesio e al nichel, questi hanno temperature di fusioni molto diverse e sarebbe impossibile ottenere una lega tra i due tramite il solito processo di fusione.

Un buon legame meccanico, invece, nasce già con il primo ciclo di ARB, previa opportuna preparazione delle superfici. Con i passaggi successivi si ha normalmente una rottura negli strati del materiale più resistente con un conseguente intreccio tra le due fasi esistenti.

Questo fa sì che il materiale più “morbido” funga da matrice mentre quello più resistente vada a rappresentare il materiale di rinforzo.

CAPITOLO 2

STRUMENTAZIONE

Le tecniche di caratterizzazione adottate in questo studio sono state principalmente: microscopia ottica, microscopia elettronica, analisi EDS (tramite SEM) per la quantificazione degli elementi negli strati di intermetallico, diffrazione ai raggi X per una conferma qualitativa dell'intermetallico, analisi di micro durezza.

2.1 MICROSCOPIO OTTICO METALLOGRAFICO

Il microscopio ottico rimane il più importante strumento per lo studio della microstruttura. Ogni esame della microstruttura dovrebbe cominciare con una osservazione al microscopio ottico con basso ingrandimento, seguita da ingrandimenti progressivamente più elevati per stimare efficacemente gli elementi base della microstruttura.

Il microscopio ottico può essere usato per l'esame di provini che abbiano subito una semplice lucidatura o anche l'attacco chimico (o elettrochimico): inclusioni e fasi intermetalliche possono essere osservati senza attacco. Per le nostre ricerche non occorre osservare con precisione la microstruttura e non si è reso necessario l'utilizzo di attacchi chimici. Il microscopio metallografico normale è il tipo Le Chatelier a illuminazione riflessa in cui la luce è riflessa dalla superficie del campione.

Consideriamo la figura 16 per evidenziare il percorso della luce e le parti costitutive del microscopio.

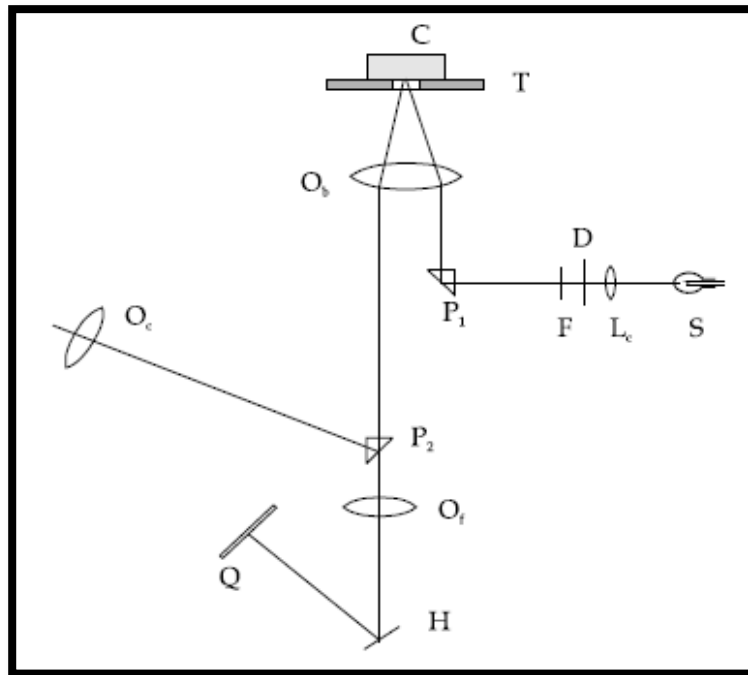


Figura 16- Schema del percorso della luce nel microscopio ottico metallografico

Dalla sorgente S il fascio luminoso è concentrato dalla lente condensatrice L_c , diaframmato in D, reso monocromatico dal filtro F, deviato dal prisma a riflessione totale P_1 verso l'alto, indirizzato attraverso il sistema obiettivo O_b che ingrandisce e risolve l'immagine, riflesso dalla superficie del campione C appoggiato sul tavolino portaoggetti T munito di tre movimenti fondamentali: due orizzontali e uno verticale per la ricerca della posizione di fuoco. Il prisma P_2 ha la duplice funzione di dirigere l'immagine ingrandita verso il sistema oculare O_c mediante il quale essa subisce un ulteriore ingrandimento, oppure verso l'oculare fotografico O_f . Nel primo caso l'osservazione viene compiuta direttamente, nel secondo si ha uno specchio H, a tiraggio di camera regolabile, che dirige l'immagine al quadro di proiezione Q (schermo computer) o ad una lastra fotografica situata al posto del quadro.

ELEMENTI DI BASE DEL MICROSCOPIO METALLOGRAFICO OTTICO

Le più comuni sorgenti luminose sono: la lampada a incandescenza, caratterizzata da basso voltaggio e alto amperaggio; la lampada puntiforme ad elevata potenza luminosa; la lampada a vapori di mercurio sotto alta pressione; la lampada ad arco con elettrodi di carbone; la lampada allo xeno.

Condensatore

Raccoglie, focalizza e regola la luce fra la sorgente luminosa e la superficie del campione in esame. Situato fra la sorgente e l'illuminatore dà luogo a raggi sensibilmente paralleli.

Diaframmi

Sono due: il diaframma di campo e quello di apertura. Il primo ha la funzione di evitare l'abbagliamento dell'operatore e di ridurre le riflessioni spurie nell'obiettivo, mentre mediante il secondo è possibile ottenere un buon equilibrio fra condizioni di contrasto e di risoluzione dell'immagine poiché esso consente di variare l'intensità e l'angolo del cono di luce che giunge sull'obiettivo.

Illuminatori

Sono sistemi ottici che dirigono sull'obiettivo il fascio di luce proveniente dalla sorgente dopo che è stato concentrato, diaframmato e filtrato, in modo che la maggior quantità di luce possa essere riflessa dall'oggetto.

Filtri

Hanno la funzione di assorbire alcune radiazioni dello spettro luminoso per ridurre l'aberrazione e per aumentare il potere risolutivo lineare.

Obiettivi

Sono sistemi ottici centrati costituiti da numerose lenti convergenti, rigorosamente calcolate nella forma, nelle dimensioni, nelle distanze e nelle combinazioni, atti a formare immagini reali. Le principali caratteristiche di un obiettivo sono:

l'ingrandimento: è rappresentato dal rapporto dell'immagine intermedia e la grandezza dell'oggetto. L'ingrandimento finale risulta dal prodotto degli ingrandimenti dell'obiettivo e dell'oculare, a meno di un fattore correttivo che tiene conto della lunghezza del tubo oculare.

l'apertura numerica NA: è l'apertura angolare del cono luminoso il cui vertice è situato nel fuoco e la cui base copre la superficie utile delle lenti componenti l'obiettivo. Rappresenta la capacità dell'obiettivo di raccogliere e condensare il fascio di luce e, di conseguenza, è l'indice della luminosità dell'obiettivo, cioè della capacità di convogliare

attraverso se stesso quanti più raggi di luce possibile allo scopo di dare una visione nitida dell'immagine. E' indicata dall'equazione:

$$NA = n \sin \alpha$$

essendo n l'indice di rifrazione del mezzo interposto fra la superficie dell'oggetto in esame e la lente frontale dell'obiettivo, α il semiangolo sotto cui, dal centro dell'oggetto, si vede il diametro della lente frontale dell'obiettivo. A parità di lente, l'apertura è maggiore, cioè è maggiore la quantità di luce convogliata, se il mezzo interposto ha indice di rifrazione maggiore.

il potere risolutivo lineare: è la capacità dell'obiettivo di separare distintamente due punti situati in un piano perpendicolare all'asse ottico. Si indica con la minima distanza tra due punti alla quale è possibile individuare l'uno separatamente dall'altro. Si esprime attraverso l'equazione:

$$\delta = \frac{\lambda}{2 NA} = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha}$$

essendo λ la lunghezza d'onda della luce impiegata.

il potere risolutivo assiale: è la capacità dell'obiettivo di separare distintamente due punti su piani diversi disposti perpendicolarmente all'asse ottico. È misurato dallo spessore dello strato i cui punti risultano ugualmente a fuoco, cioè nitidi ed è espresso dall'equazione:

$$\delta_f = \frac{A_0}{G_{ob} NA} = \frac{A_0}{G_{ob} n \sin \alpha}$$

essendo A_0 il potere risolutivo assiale dell'occhio, G_{ob} l'ingrandimento dell'obiettivo e NA l'apertura numerica dello stesso.

la struttura degli obiettivi: risente della necessità di evitare la presenza di difetti tipici delle lenti semplici caratterizzate da superfici di rifrazione sferiche piuttosto che piane. Ciò può comportare una maggiore rifrazione dei raggi centrali, la suddivisione della luce bianca nei suoi componenti spettrali e quindi l'impossibilità di ottenere un'immagine nitida.

Oculari

Sono sistemi ottici che servono a trasformare l'immagine prodotta da un obiettivo in un'immagine comoda per l'osservazione e precisamente all'infinito o ad una distanza convenzionale di 250 mm.

Ingrandimento e potere risolutivo lineare

L'ingrandimento del microscopio alla visione diretta è espresso dall'equazione:

$$G = \frac{G_{ob}G_{oc}}{l}$$

cioè dal prodotto degli ingrandimenti singoli dell'obiettivo e dell'oculare rapportato alla lunghezza tubolare l qualora sia diversa da 250 mm.

Le immagini in questa ricerca sono state realizzate mediante un microscopio ottico Leica DMR, camera Leica DC100 e software Leica QWin.

2.2 IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE SEM

Il microscopio elettronico a scansione, o SEM (Scanning Electron Microscope), divenuto commercialmente disponibile nel 1965, è uno strumento molto diffuso ed affermato in un vastissimo campo di applicazioni, grazie soprattutto alla buona risoluzione ad elevati ingrandimenti e alla tridimensionalità topografica della superficie di campioni, anche massivi, opportunamente preparati.

Il SEM sfrutta l'azione di un fascio di elettroni ad alta energia concentrati sulla superficie da analizzare. L'interazione fascio-superficie genera molteplici segnali dai quali, opportunamente analizzati, si possono ricavare informazioni sulla morfologia, sulla composizione chimica e sulla struttura cristallina.

Il SEM, tramite il fascio di elettroni, esegue una scansione della superficie da analizzare e converte l'intensità del segnale di output in un'immagine bidimensionale.

Oltre ad una semplice osservazione ad elevati ingrandimenti, il SEM permette anche analisi chimiche puntuali ed estese attraverso il sistema EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Tuttavia, poiché la sonda EDS non distingue in maniera ottimale elementi con bassissimo peso atomico, risulta a volte necessario ricorrere ad un altro tipo di sonda, la WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer), laddove siano da analizzare materiali con elementi leggeri.

In un SEM il fascio di elettroni viene emesso da un filamento per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente tra il filamento stesso (catodo) mantenuto ad un potenziale negativo, e l'anodo (il campione da analizzare) collegato a massa. Il fascio viene focalizzato in una colonna mantenuta sotto vuoto (10^{-5} torr) mediante un sistema a lenti elettromagnetiche, tipicamente due lenti condensatrici e una lente obiettivo, al fine di ottenere un fascio di sezione molto piccola. Le tensioni acceleratrici sono comprese tra 1 e 50 kV, mentre la corrente degli elettroni focalizzati è di circa 10^{-8} - 10^{-7} A.

Il fascio di elettroni scandisce la superficie del campione per effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nel obiettivo che lo fanno muovere secondo righe parallele successive, permettendo l'esplorazione di una piccola regione del campione (quadrata o rettangolare). Il campione stesso può esser spostato a seconda della zona che si vuole analizzare.

Il segnale che viene emesso durante il bombardamento è raccolto da un rivelatore e la sua intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello spot sullo schermo, in perfetta sincronia. Di fatto si ha una mappa puntuale dell'intensità dell'emissione dei diversi punti del campione.



Figura 17- Immagine del SEM presso il Dipartimento

I campioni da analizzare devono essere sufficientemente conduttori o resi tali (tipicamente mediante deposizione di oro o carbonio) al fine di evitare accumuli di cariche sulla superficie che possono disturbare il segnale.

Le immagini al SEM e le analisi EDS di questa ricerca sono state effettuate con un Cambridge Stereoscan 440 SEM, equipaggiato con microsonda Philips PV 800 EDS. Le immagini SEM sono state ottenute attraverso gli elettroni retrodiffusi (BSE backscattered electron mode) operanti a 25 KV.

2.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica di caratterizzazione molto importante che viene utilizzata per ottenere informazioni sulla struttura cristallina dei solidi: ad esempio, la determinazione delle costanti di cella, l'identificazione di fasi sconosciute, l'orientazione dei singoli cristalli, la presenza di difetti e tensioni, ecc. Inoltre è applicabile ad ogni tipo di materiale, organico o inorganico, monomerico o polimerico, purché cristallino.

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini, in polvere e allo stato solido. Mediante questa tecnica analitica si registrano le radiazioni X diffratte da materiali cristallini, cioè aventi struttura ordinata.

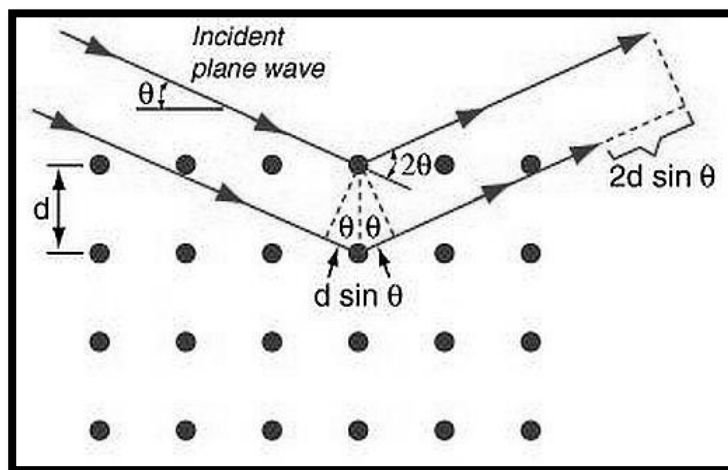


Figura 18- rappresentazione grafica della legge di Bragg

Ogni materiale produce uno spettro di diffrazione che ne costituisce una sorta di impronta digitale rendendo possibile l'identificazione di un materiale incognito per confronto con un database di spettri di sostanze note. Fondamentalmente la tecnica di diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg: quando un fascio di raggi X monocromatici è incidente su un piano reticolare con un determinato angolo si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda.

Lo studio dell'intensità di diffrazione a vari angoli permette di individuare le simmetrie del cristallo e le dimensioni della sua cella unitaria.

Per eseguire l'identificazione delle fasi presenti risulta fondamentale conoscere i pattern di diffrazione dei materiali da cercare:

Dati del magnesio

2θ	intensity	(h,k,l)
32,2	25	(1,0,0)
34,4	36	(0,0,2)
36,7	100	(1,0,1)
47,9	15	(1,0,2)
57,4	12	(1,1,0)
63,1	16	(1,0,3)

2θ	intensity	(h,k,l)
67,4	2	(2,0,0)
68,7	13	(1,1,2)
70,1	8	(2,0,1)
72,6	2	(0,0,4)
77,9	2	(2,0,2)

Tabella 7- pattern di diffrazione del Magnesio

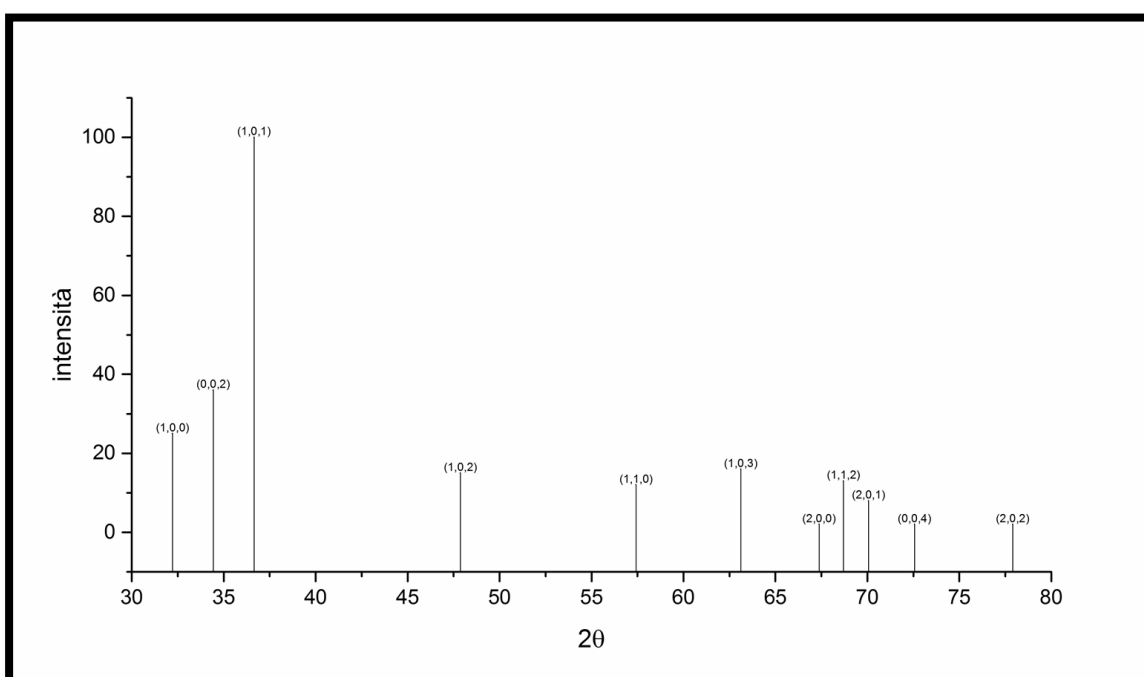


Figure 19 - pattern di diffrazione del Magnesio

Dati del nichel

2θ	intensity	(h,k,l)
44,5	100	(1,1,1)
51,9	42	(2,0,0)
76,4	21	(2,2,0)

Tabella 8- pattern di diffrazione del Nichel

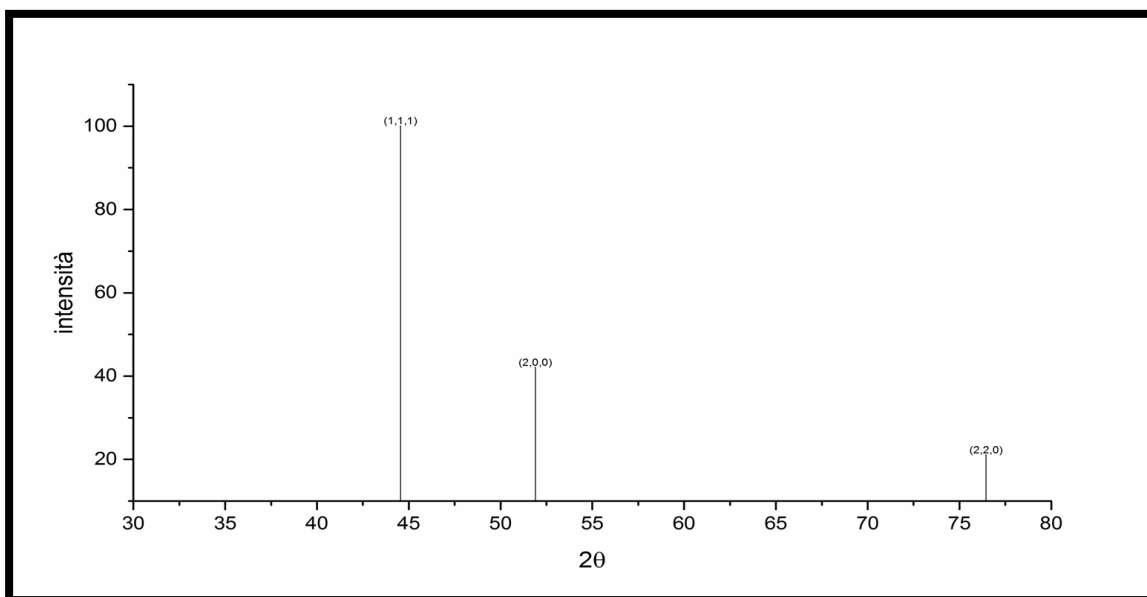


Figura 20 - pattern di diffrazione del Nichel

Dati del composto intermetallico Mg₂Ni

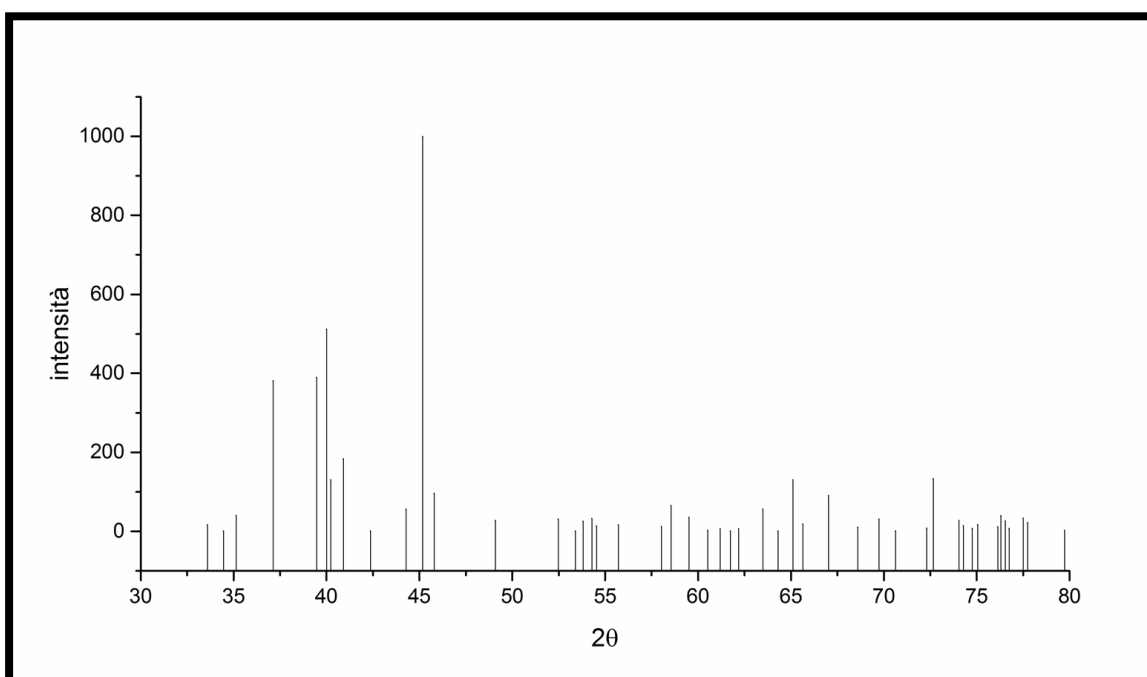
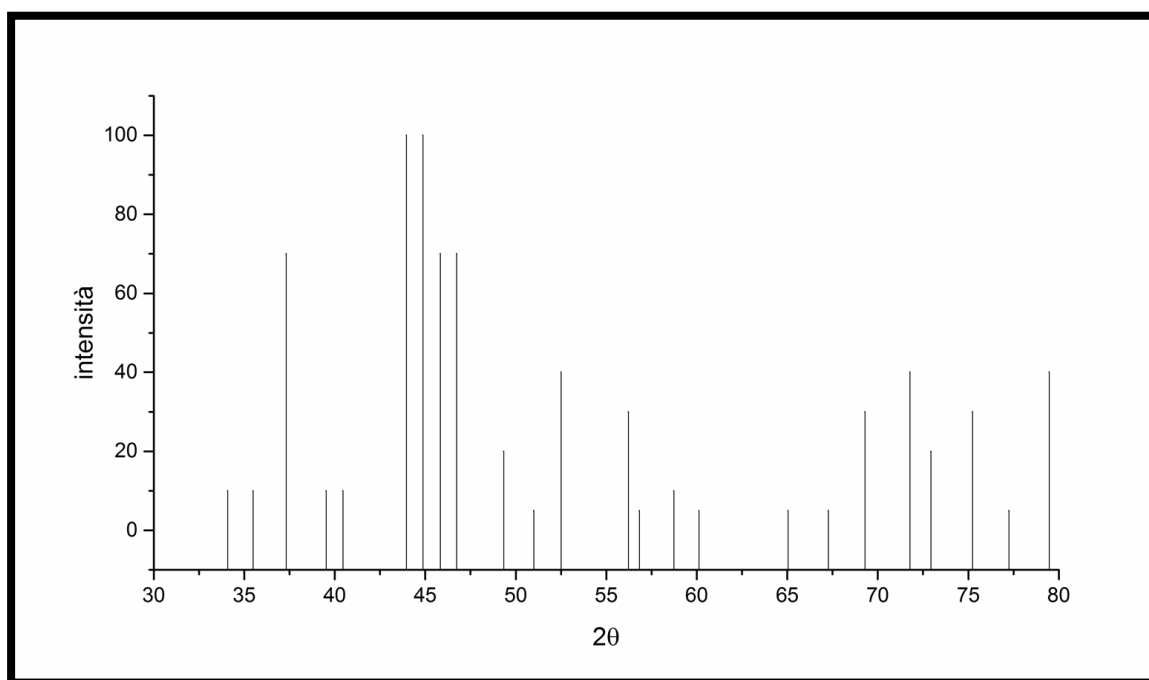


Figura 21- pattern di diffrazione del Mg₂Ni

2θ	intensity	(h,k,l)	2θ	intensity	(h,k,l)	2θ	intensity	(h,k,l)
33,6	16	(1,0,4)	54,3	32	(2,1,1)	69,7	31	(2,1,6)
34,5	1	(1,1,0)	54,5	13	(1,1,6)	70,6	1	(2,0,8)
35,1	40	(1,1,1)	55,7	16	(2,1,2)	72,3	8	(3,0,5)
37,1	381	(1,1,2)	58,0	12	(2,1,3)	72,7	133	(2,2,0)
39,5	389	(1,0,5)	58,6	65	(2,0,6)	74,0	27	(1,1,9)
40,0	512	(2,0,0)	59,5	35	(1,0,8)	74,3	14	(2,2,2)
40,2	130	(1,1,3)	60,5	2	(1,1,7)	74,8	7	(1,0,10)
40,9	183	(0,0,6)	61,2	6	(2,1,4)	75,0	17	(2,1,7)
42,4	1	(2,0,2)	61,7	1	(3,0,0)	76,1	11	(3,1,0)
44,3	56	(1,1,4)	62,2	6	(3,0,1)	76,3	39	(2,2,3)
45,2	999	(2,0,3)	63,5	56	(3,0,2)	76,5	26	(3,1,1)
45,8	96	(1,0,6)	64,3	1	(2,0,7)	76,7	7	(3,0,6)
49,1	27	(1,1,5)	65,1	130	(2,1,5)	77,5	33	(2,0,9)
52,5	31	(1,0,7)	65,6	18	(3,0,3)	77,7	22	(3,1,2)
53,4	1	(2,0,5)	67,0	90	(1,1,8)	79,7	2	(3,1,3)
53,8	25	(2,1,0)	68,6	10	(3,0,4)			

Tabella 9- pattern di diffrazione del Mg_2Ni Dati del composto intermetallico $MgNi_2$ Figura 22- pattern di diffrazione del $MgNi_2$

2 θ	intensity	(h,k,l)	2 θ	intensity	(h,k,l)	2 θ	intensity	(h,k,l)
34,1	10	(0,0,6)	46,7	70	(2,0,3)	65,0	5	(2,0,8)
35,5	10	(1,0,5)	49,3	20	(2,0,4)	67,3	5	(3,0,0)
37,3	70	(1,1,0)	51,0	5	(1,0,8)	69,3	30	(1,0,11)
39,5	10	(1,1,2)	52,5	40	(2,0,5)	71,8	40	(0,0,12)
40,5	10	(1,0,6)	56,2	30	(2,0,6)	72,9	20	(2,1,7)
44,0	100	(1,1,4)	56,8	5	(1,0,9)	75,2	30	(2,0,10)
44,9	100	(2,0,2)	58,7	10	(2,1,1)	77,3	5	(2,1,8)
45,8	70	(1,0,7)	60,1	5	(2,0,7)	79,5	40	(2,2,0)

Tabella 10- pattern di diffrazione del $MgNi_2$

Per le prove è stato utilizzato un diffrattometro Siemens D5000 con lampada Cu-K α .

2.4 MICRODUROMETRO

Il microdurometro è uno strumento destinato a misurare la durezza superficiale dei materiali.

È costituito essenzialmente da un penetratore di diamante che lascia sulla superficie del pezzo un'impronta, accoppiato ad un microscopio ottico provvisto di uno speciale reticolo per determinare le dimensioni dell'impronta stessa.

Oggi sono in uso diverse scale di misura, ognuna delle quali fa riferimento alla propria specifica metodologia. Per i materiali metallici queste sono essenzialmente tre:

scala Brinell, con penetratore costituito da una sfera di acciaio ad alta resistenza.

scala Rockwell, a sua volta suddiviso in altre due sotto scale, B e C, usata rispettivamente per metalli morbidi e duri, con differenti penetratori (sfera in acciaio indurito del diametro di 1/16 di pollice e diamante con punta conica con un apertura di 120°). La prova si svolge in tre steps successivi.

scala Vickers, che permette di testare materiali anche molto duri. Il penetratore è costituito da una piramide a base quadrata con un'apertura di 136° . Come per la scala Brinell, il valore di durezza si ricava come rapporto tra la forza esercitata e la superficie dell'impronta.

Concentrandosi sulla scala Vickers, usata in questa ricerca, se si indica il carico in kg, la durezza del materiale è data da

$$HV = \frac{F}{A} \cong 1,8544 \frac{F}{d^2}$$

con F in kg e d in millimetri.

Lo strumento utilizzato è un microdurometro Vickers Leitz Wetzlar.

CAPITOLO 3

PARTE SPERIMENTALE E ANALISI

3.1 PRODUZIONE DEI LAMINATI

La produzione dei campioni parte dalla preparazione dei metalli base.

Il magnesio commercialmente puro, e le relative leghe (AZ31 e AZ80), sono stati ricavati tagliando delle lamine dello spessore di 2 mm da lingotti massivi. Successivamente i campioni sono stati riscaldati in un forno per 5' ad una temperatura di 500 °C, e successivamente laminati, ottenendo una riduzione di spessore del 50%. La procedura è stata ripetuta tre volte ottenendo così delle lamiere con uno spessore di 0,25 mm.

Le lamiere sono state sottoposte successivamente ad un trattamento termico di ricottura per annullare l'incrudimento del materiale. È stato utilizzato un forno a tubo con un atmosfera di gas inerte, nello specifico argon. Il trattamento termico consisteva in (Fig. 23):

- riscaldamento con velocità di 10 °C/min
- Mantenimento a 400°C per 30'
- Raffreddamento in forno (velocità di raffreddamento approssimativamente di 3 °C/min con forno spento)

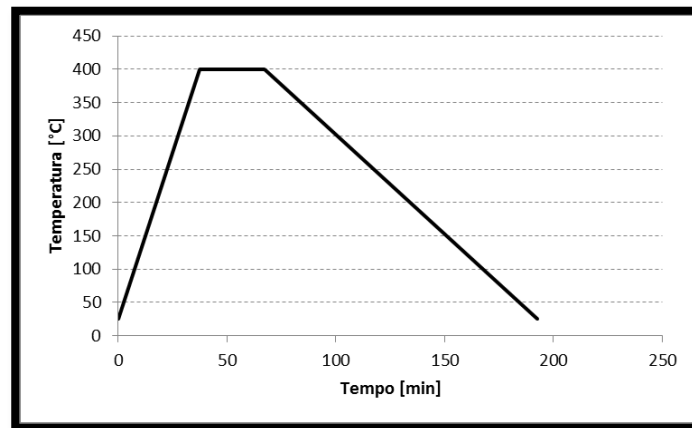


Figura 23- schema trattamento termico di ricottura del Mg

Il nichel utilizzato in questa ricerca è stato fornito come lamiera con uno spessore di 0,2 mm, ed è stato successivamente laminato a freddo ottenendo una riduzione del 50%. Le lamiere così ottenute sono state sottoposte ad un trattamento di ricottura in un forno a muffola. Il trattamento termico consisteva in (Fig.24):

- riscaldamento con velocità di 10 °C/min
- Mantenimento a 800°C per 3 ore
- Raffreddamento in forno (velocità di raffreddamento approssimativamente di 5 °C/min con forno spento)

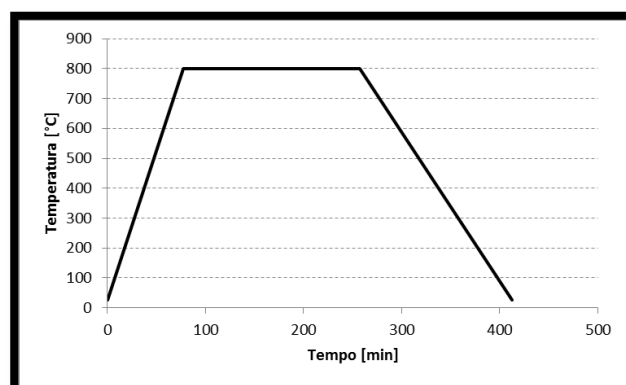


Figura 24- schema trattamento termico di ricottura del nichel

Tutti i materiali sono stati sottoposti ad un trattamento di decapaggio meccanico attraverso carta abrasiva fine per assicurarsi che le superfici fossero prive di ossidi. Successivamente si è proceduto allo sgrassaggio delle superfici utilizzando acetone e per ultimo una pulizia in un bagno ad ultrasuoni.

I laminati erano composti da due lamine esterne di Mg, o delle leghe di magnesio utilizzate, e da una lamina interna di Nichel, per uno spessore totale di 0,6 mm (Fig. 25).

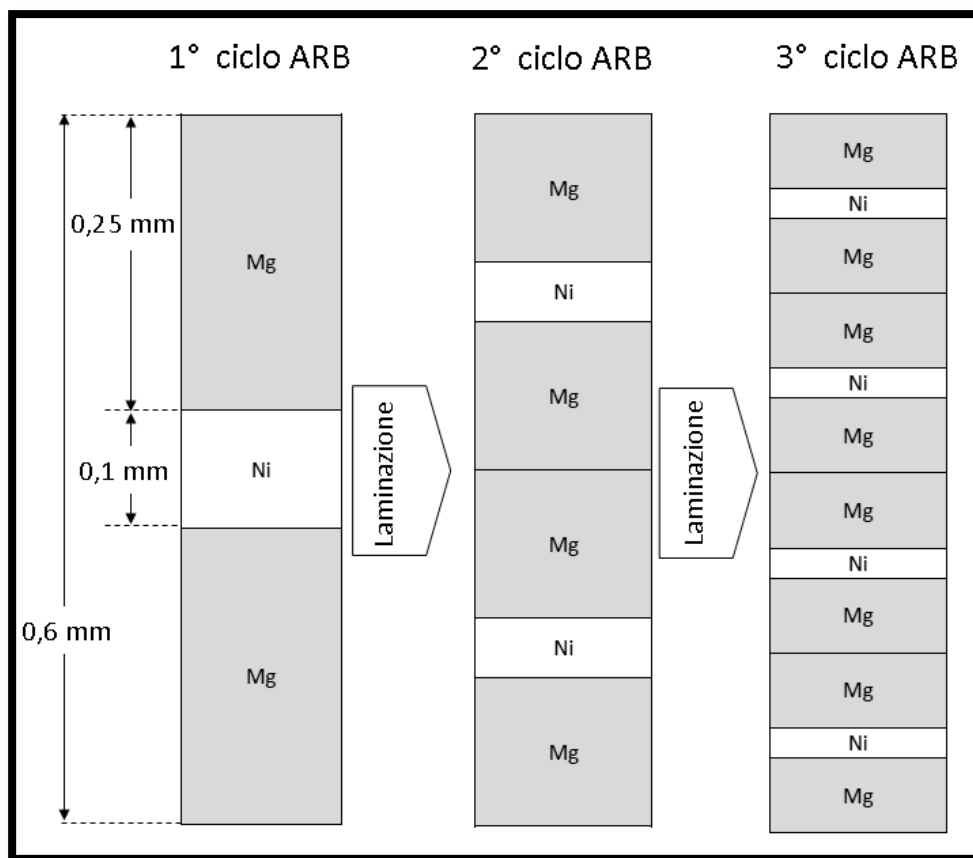


Figura 25- conformazione dei laminati metallici durante i cicli di ARB

Il laminato così ottenuto è stato pressato per garantire il contatto omogeneo tra tutte le superfici.

I laminati sono stati sottoposti ad un processo di “accumulative roll bonding” con la seguente serie di operazioni Fig. 29):

1. Riscaldamento del laminato in un forno a muffola a 450°C per 10’
2. Laminazione con riduzione dello spessore del 50%
3. Lavaggio con acetone e ultrasuoni (per togliere il lubrificante utilizzato durante la laminazione)
4. Suddivisione del laminato in 2 pezzi, che sono stati poi sovrapposti per creare un nuovo laminato con spessore di 0,6mm
5. Pressatura per compattare il laminato

Questa procedura è ripetuta 5 volte ottenendo un laminato con le caratteristiche elencate in Tab. 11 e Fig. 26-27-28.

step	1	2	3	4	5
strati	3	5	9	17	33
spessore Mg [mm]	0,250	0,125	0,063	0,031	0,016
spessore Ni [mm]	0,100	0,050	0,025	0,013	0,006

Tabella 11- evoluzione del numero di lamine e degli spessore durante il processo ARB

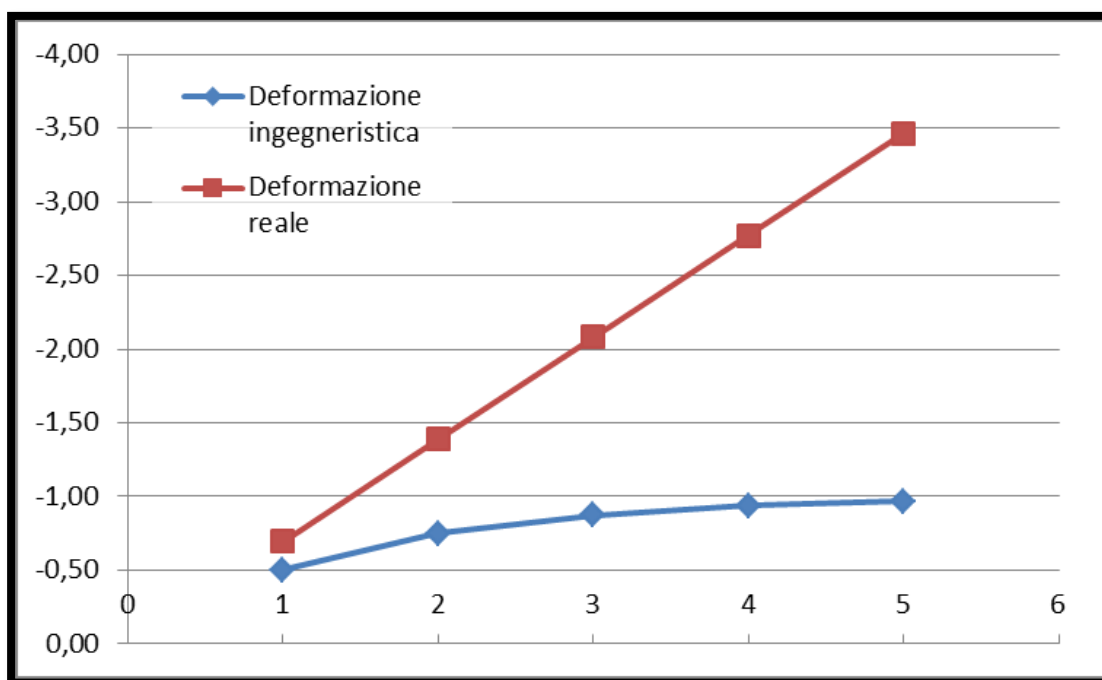


Figura 26- evoluzione del processo ARB: deformazione

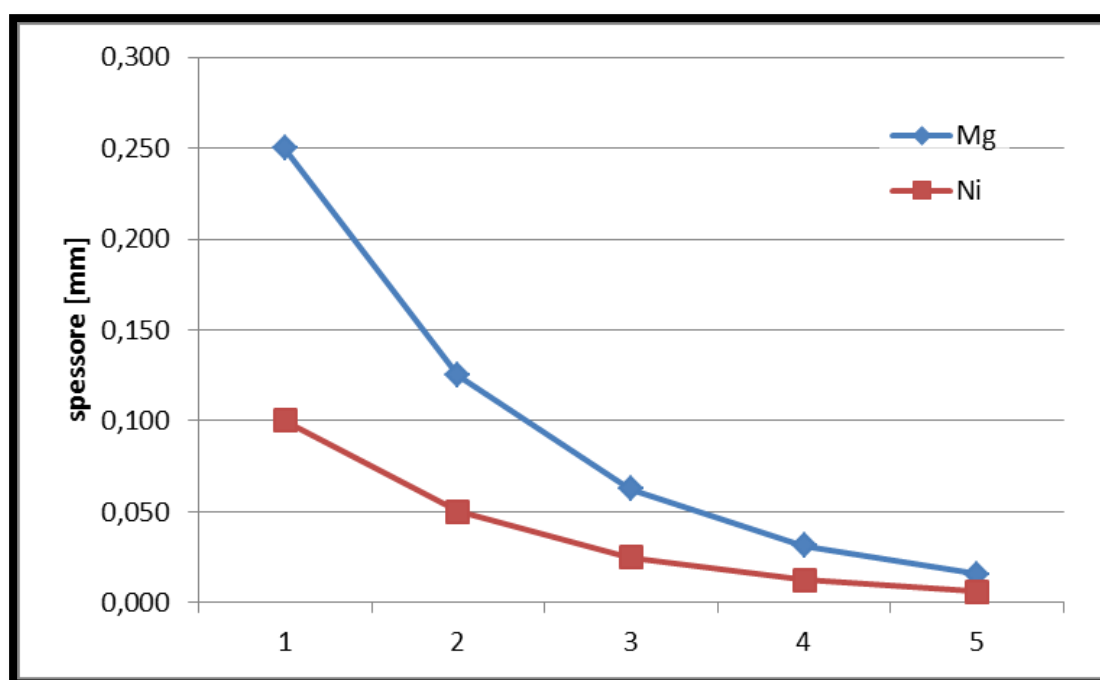


Figura 27- evoluzione del processo ARB: spessore lamine

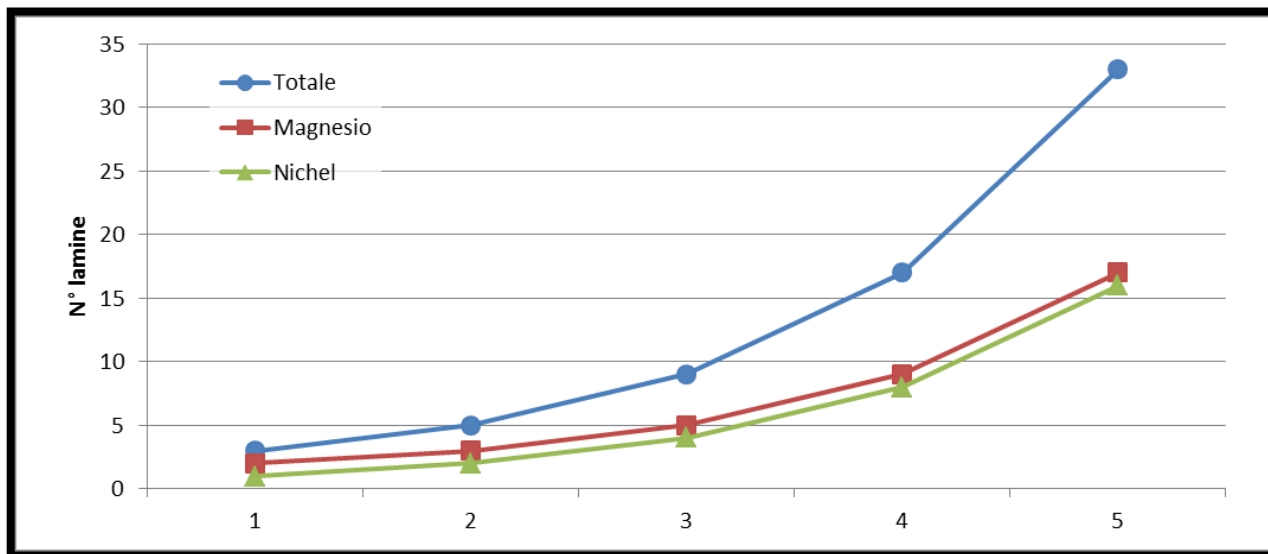


Figura 28- evoluzione del processo ARB: numero di lamine

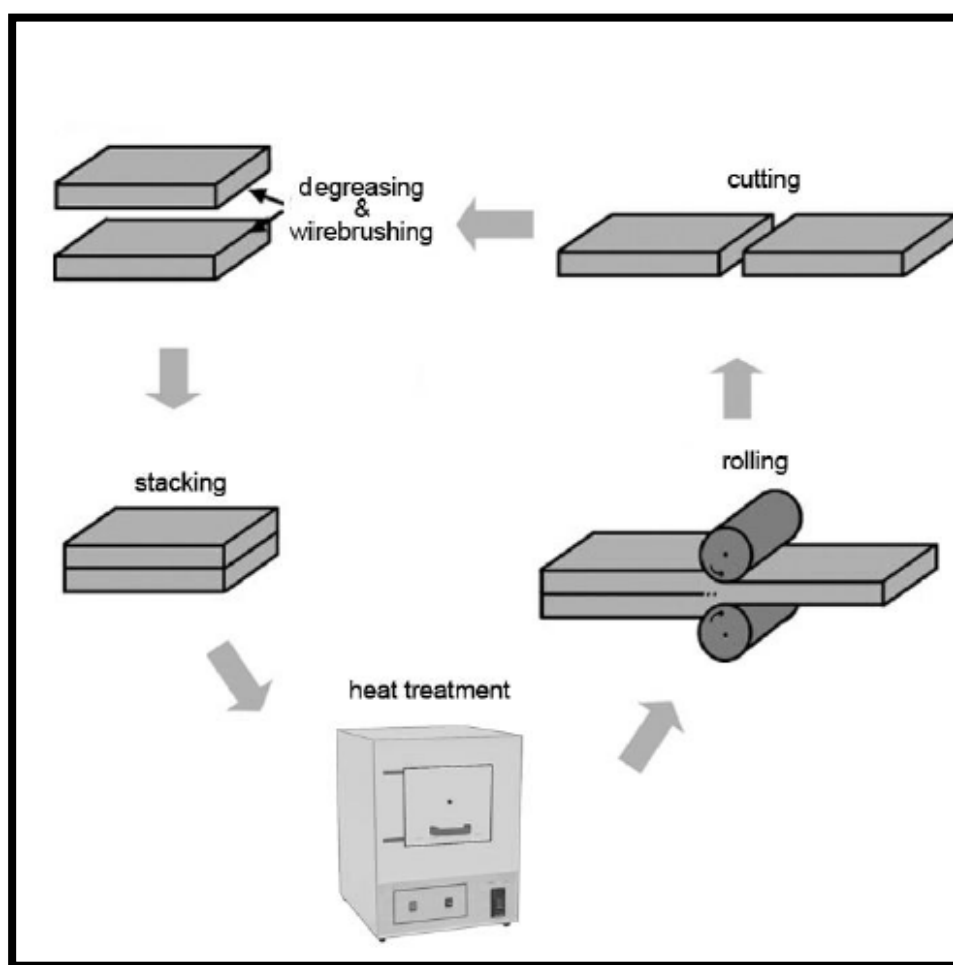


Figura 29 - procedimento di ARB

3.2 TRATTAMENTI TERMICI

I laminati ottenuti mediante ARB sono stati suddivisi in vari campioni e sottoposti a diversi trattamenti termici per favorire la diffusione delle specie atomiche e la consecutiva crescita dei composti intermetallici. Per permettere di valutare l'evoluzione microstrutturale sono stati eseguiti dei trattamenti termici con una durata temporale sempre maggiore (Tab. 12), nello specifico

	I	II	III	IV	V
Durata mantenimento temperatura trattamento termico [h]	1	4	8	16	32

Tabella 12- durata trattamenti termici effettuati

Tutti i trattamenti termici condividono le stesse condizioni procedurali:

- Atmosfera inerte di gas argon (durante tutta la durata della prova è mantenuto un leggero flusso di gas per garantire un ricambio di atmosfera qualora vi fossero perdite; questa accortezza assicura composizione costante dell'ambiente interno)
- Velocità di riscaldamento di 10°C/min
- Mantenimento della temperatura di 470°C per una durata variabile in base alla durata del trattamento termico
- Raffreddamento in forno spento (indicativamente 3 °C/min con forno spento)

I campioni sono stati successivamente tagliati lungo la sezione in direzione trasversale rispetto a quella di laminazione, ed inglobati in resina epossidica (resina bicomponente che polimerizza a freddo). La preparazione dei campioni ha seguito la classica procedura metallografica dei provini metallici: alla lucidatura meccanica, eseguita con l'utilizzo di una sequenza di carte abrasive con granulometria sempre più fina, segue una lucidatura finale realizzata con dei panni lubrificati da sospensione diamantata che raggiunge minime dimensioni in particelle di diamante sintetico di 1 µm.

Il campione così realizzato presentava diverse fasi (Mg, Ni, composti intermetallici), con variegate caratteristiche meccaniche, che durante la preparazione metallografica si comportavano in modo diverso: il Magnesio, essendo la fase più morbida, era il primo che si abradava, invece per lucidare il Nichel, più duro, l'operazione doveva essere protratta. Il risultato è stato che il Magnesio si scavava più velocemente rispetto al resto del campione. Deliberatamente dunque si è optato per una lucidatura ottimale del Nichel e dell'intermetallico.

3.3 ANALISI METALLOGRAFICA

Per procedere alla caratterizzazione dell'evoluzione microstrutturale del composito, i provini sono stati analizzati con le tecniche metallografiche più adatte.

3.3.1 LAMINATI MAGNESIO PURO-NICHEL

Il primo campione analizzato, relativo al composito Mg-Ni laminato e non sottoposto a nessun trattamento termico (eccetto le fasi di riscaldamento termico intrinseche del processo ARB), rivela che la fase più dura, nel nostro caso il nichel, si frammenta in piccoli segmenti (di dimensioni non omogenee) e viene inglobata dal magnesio che risulta di spessore non omogeneo; la morfologia che si viene a creare è classica dei compositi a particelle, con il magnesio che rappresenta la matrice, e il nichel che funge da rinforzo, sotto forma di particelle lamellari.

Dall'osservazione del campione, si evidenzia come nonostante il processo di piegatura dell' ARB venga ripetuto più volte, le superfici di contatto dei tranci di laminato divengono indistinguibili a seguito della laminazione: questa assenza di giunzioni rende la matrice omogenea.

L'adesione tra il Nichel e il Magnesio appare molto buona ma non si osserva la nascita di composti intermetallici all'interfaccia tra i due materiali (Fig. 30).

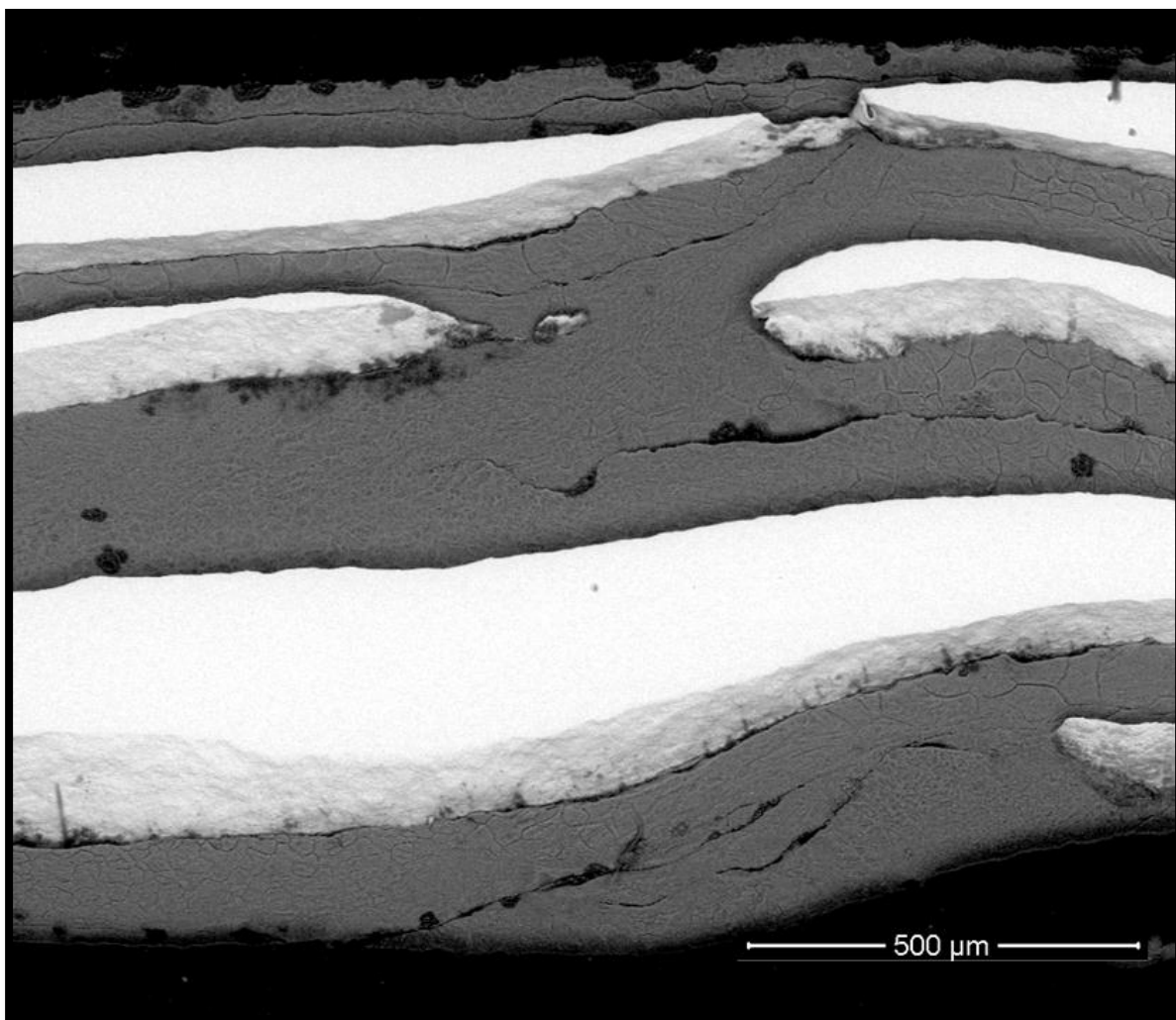


Figura 30- foto SEM composito Mg-Ni (dopo il processo di ARB)

Il primo trattamento termico, dalla durata di 1 ora, favorisce la diffusione delle specie atomiche provocando la nascita di un composto intermetallico all'interfaccia tra magnesio e nichel, identificabile in Fig. 31 per il colore grigio chiaro, indice di un peso atomico intermedio tra il nichel, dal colore più chiaro, e il magnesio rappresentato dal grigio scuro (nelle immagini al SEM con gli elettroni retrodiffusi gli elementi più pesanti appaiono più chiari). Lo strato è molto disomogeneo, con ampie zone del campione dove l'intermetallico non si è formato ed altre dove lo spessore varia tra i 5 e 10 μm. Lo spettro EDS dell'analisi effettuata in corrispondenza del composto intermetallico è riportato in Fig. 32.

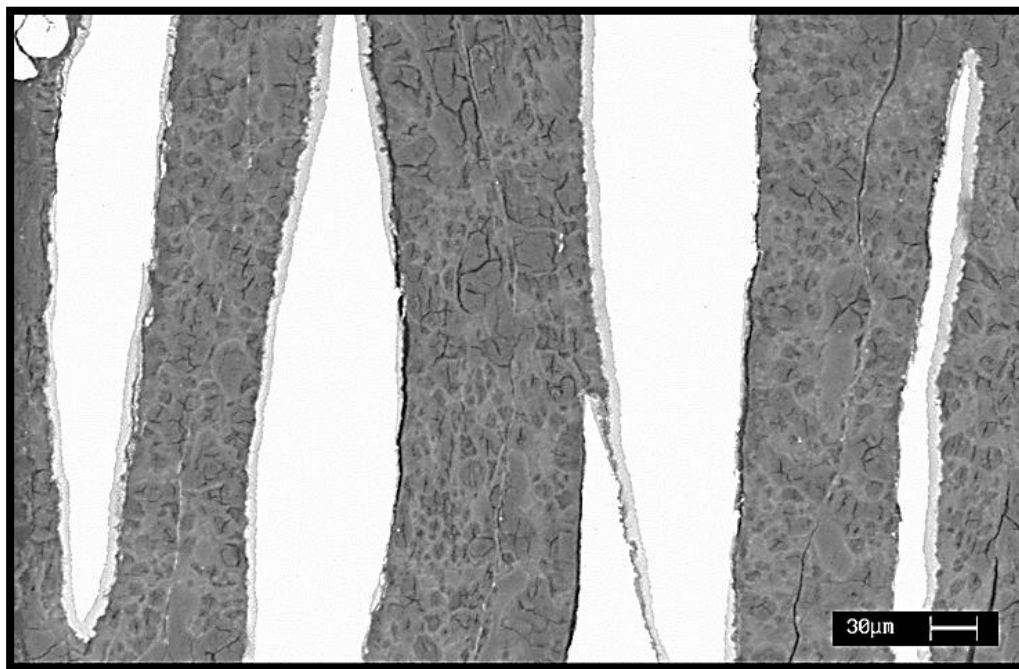


Figura 31- foto SEM composito Mg-Ni (trattato termicamente per 1 h)

L'analisi EDS rileva che la composizione dell'intermetallico è

	At %
Mg	65,2
Ni	34,8

Tabella 13- analisi quantitativa dell'intermetallico visibile nella figura 31

molto vicina alla composizione stechiometrica del Mg_2Ni prevista dal diagramma di fase. Non c'è nessuna traccia sul campione dell'intermetallico MgNi_2 , l'unico altro composto intermetallico previsto dal diagramma di fase.

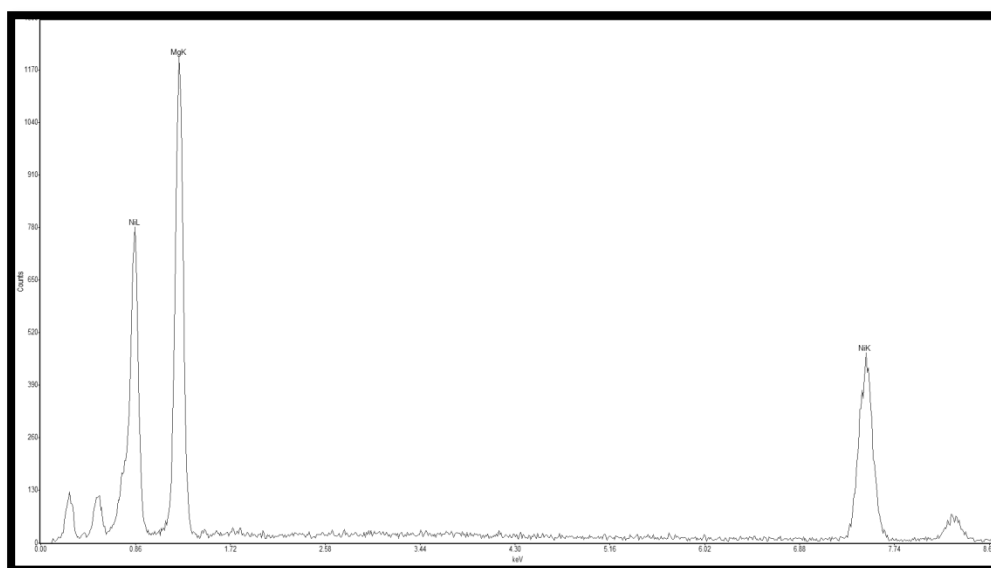


Figura 32- spettro EDS relativo all'intermetallico visibile nella figura 31

Il trattamento termico di 4 ore produce una crescita molto più uniforme dell'intermetallico che raggiunge un spessore di circa 10 μm . Il legame metallico che si viene a formare conferisce una maggiore resistenza all'interfaccia magnesio-nichel.

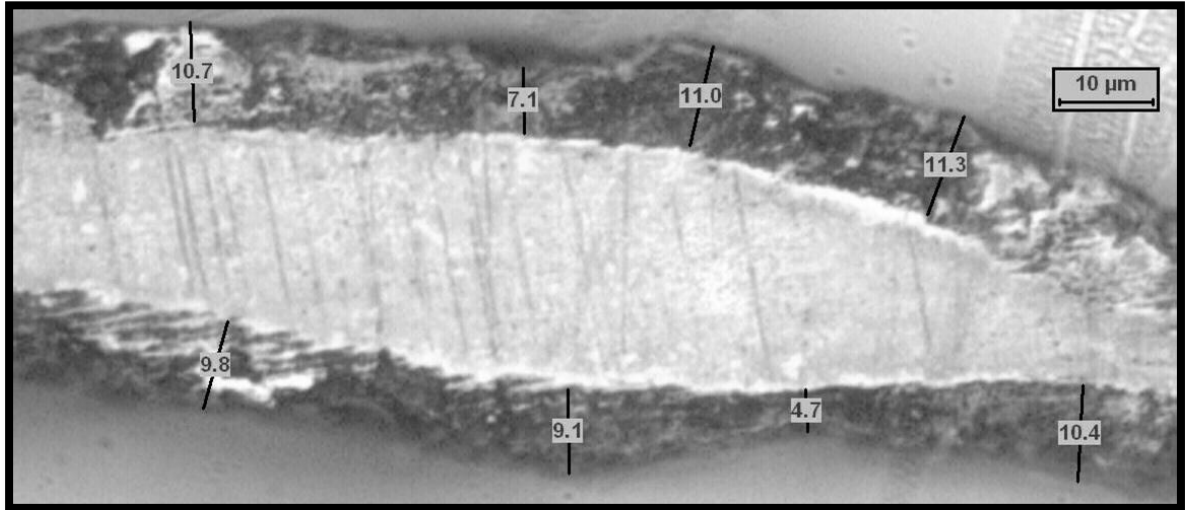


Figura 33- foto microscopio ottico del composito Mg-Ni (trattato termicamente per 4 h)

L' EDS rivela una composizione chimica compatibile con l'intermetallico Mg_2Ni , come osservato per il trattamento termico di 1 ora.

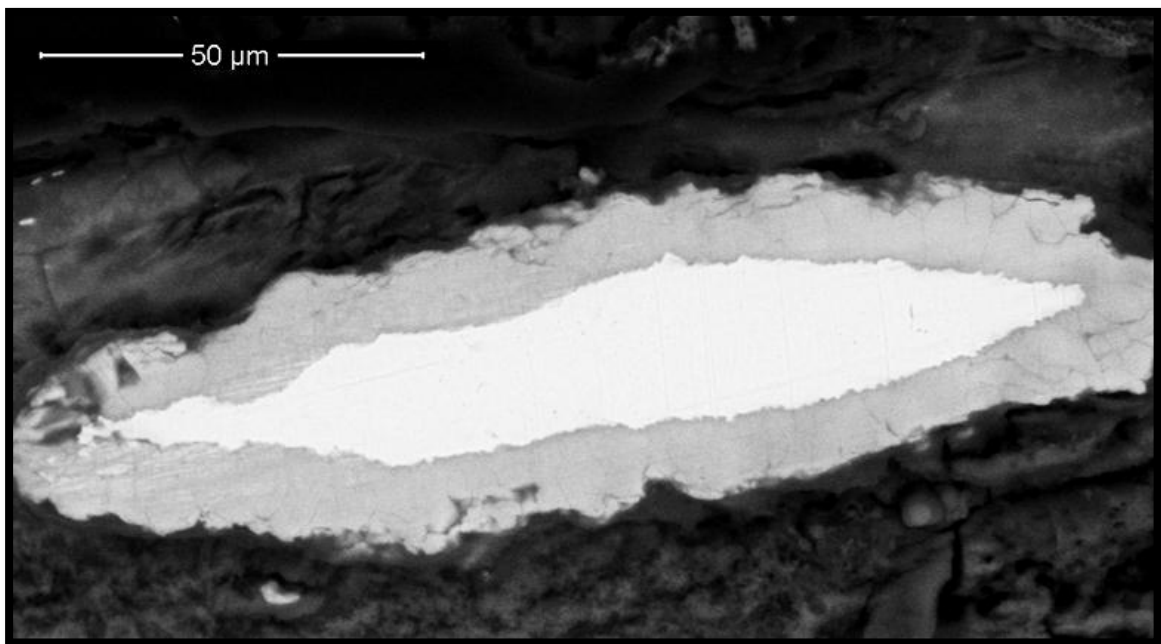


Figura 34- foto SEM composito Mg-Ni (trattato termicamente per 4 h)

Dopo il trattamento termico di 8 ore lo spessore dell'intermetallico appare più uniforme anche se rimangono ampie superfici dove la diffusione non è avvenuta (Fig. 35, 36).

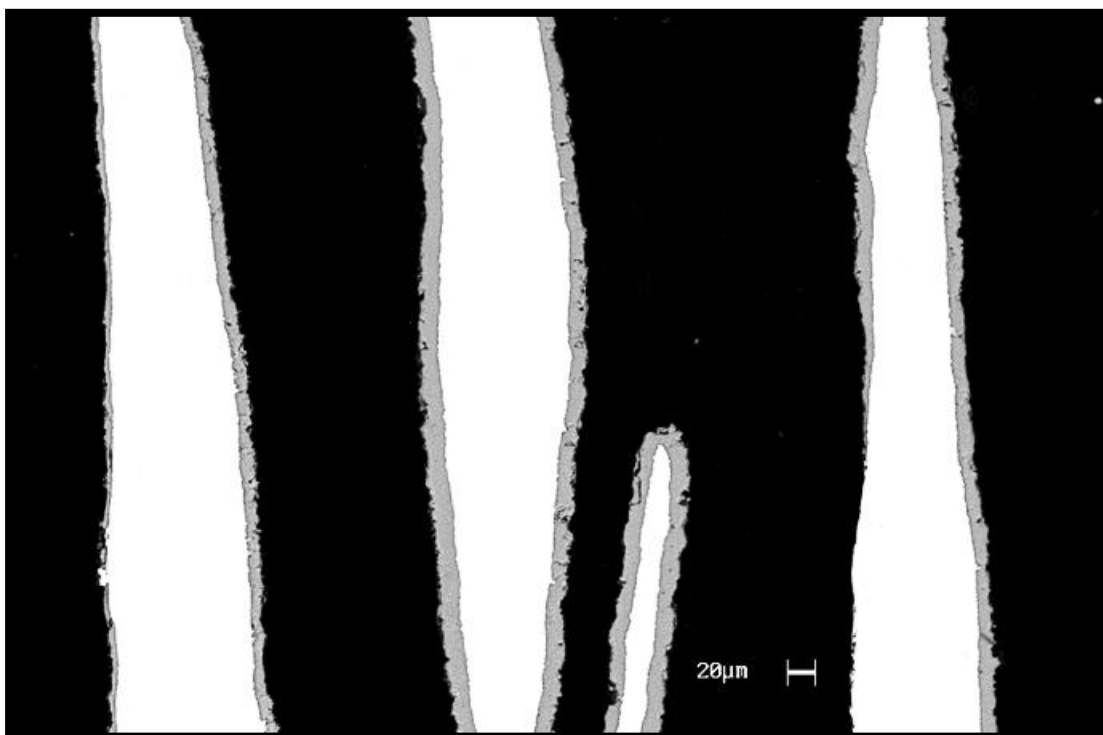


Figura 35- foto SEM composito Mg-Ni (trattato termicamente per 8 h)

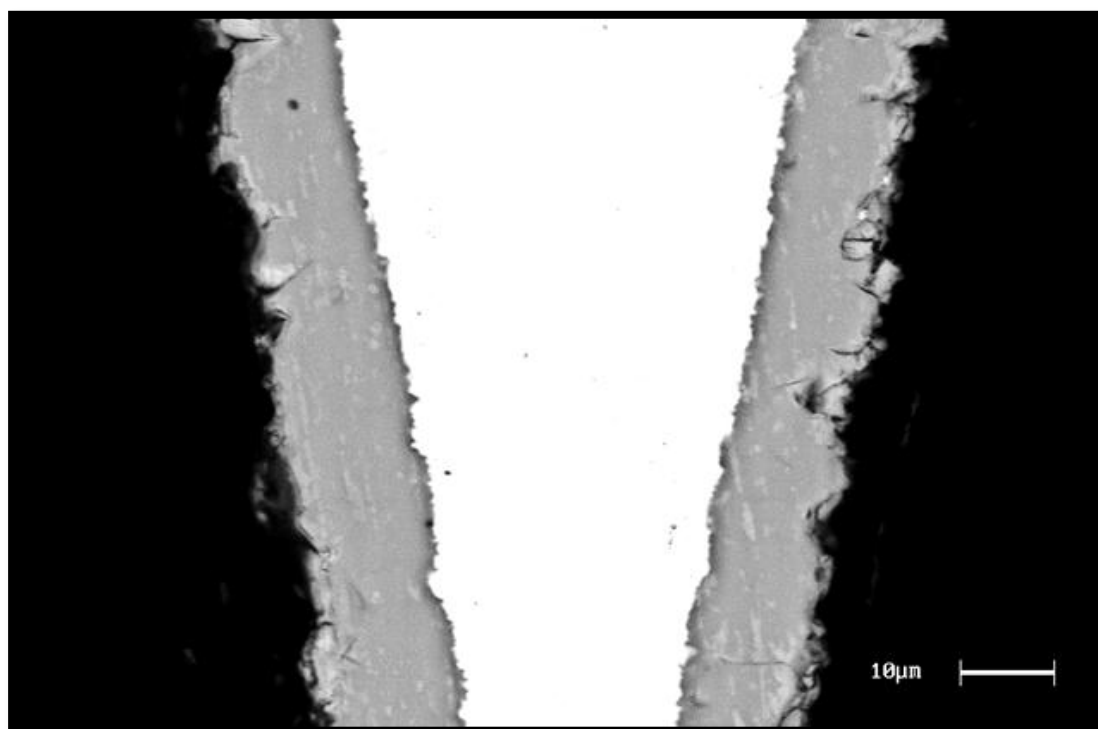


Figura 36- foto SEM composito Mg-Ni (trattato termicamente per 8 h)

La presenza dell'intermetallico è sempre più evidente nei trattamenti termici successivi, rivelando uno strato sempre più uniforme e più spesso (raggiunge i 17 μm dopo 16h, e supera i 20 μm dopo 32h), anche se la velocità di crescita tende a diminuire all'avanzare del tempo (Fig. 37-39).

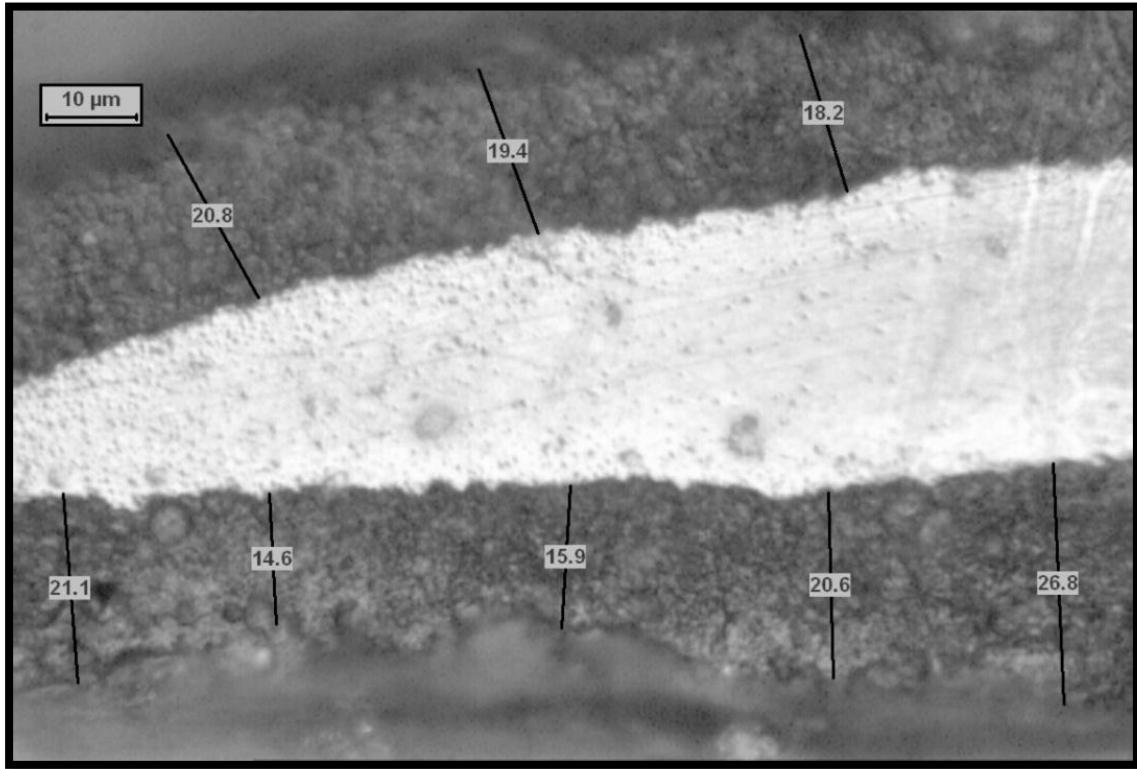


Figura 37- foto microscopio ottico del composito Mg-Ni (trattato termicamente per 16 h)

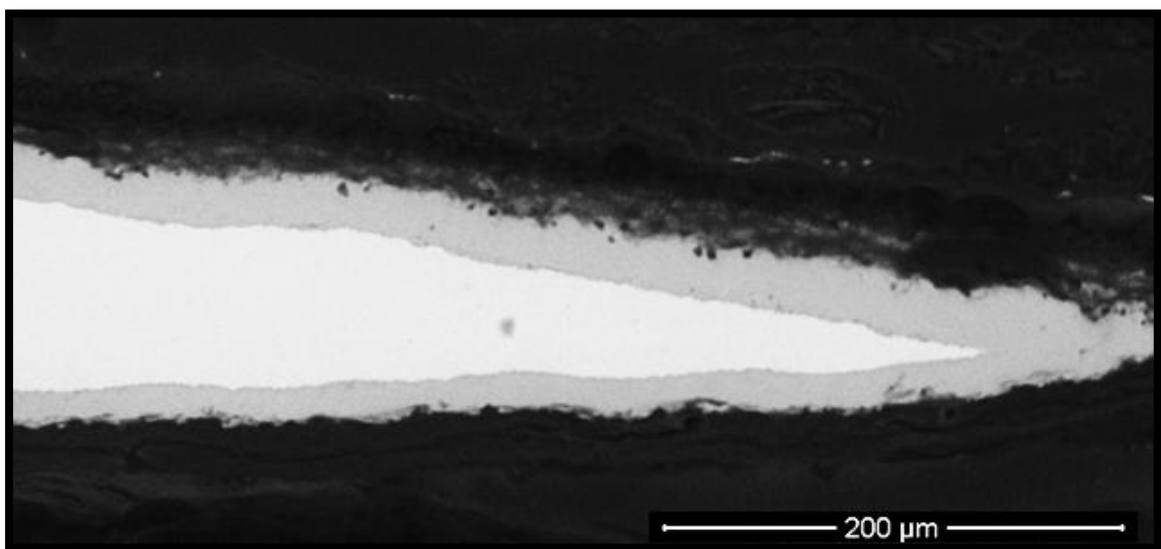


Figura 38- foto SEM composito Mg-Ni (trattato termicamente per 16 h)

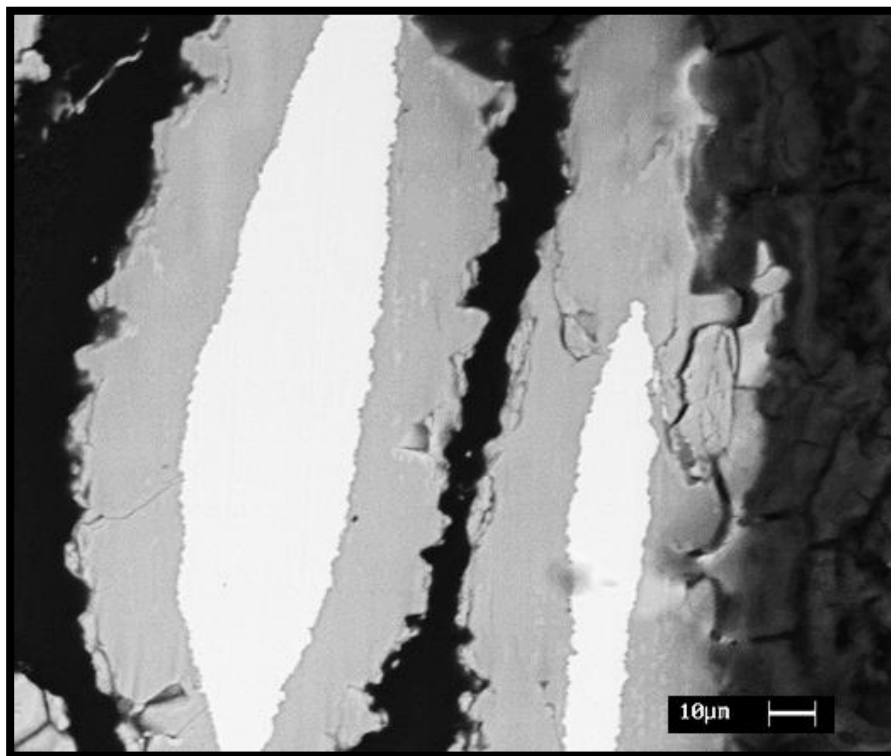


Figura 39- foto SEM composito Mg-Ni (trattato termicamente per 32 h)

L'analisi EDS evidenzia una rapporto di composizione di 2:1 confermando la presenza dell'intermetallico Mg_2Ni , (Fig.40, Tab 14)

	At %
Mg	66,97
Ni	33,03

Tabella 14- analisi quantitativa dell'intermetallico visibile nella figura 39

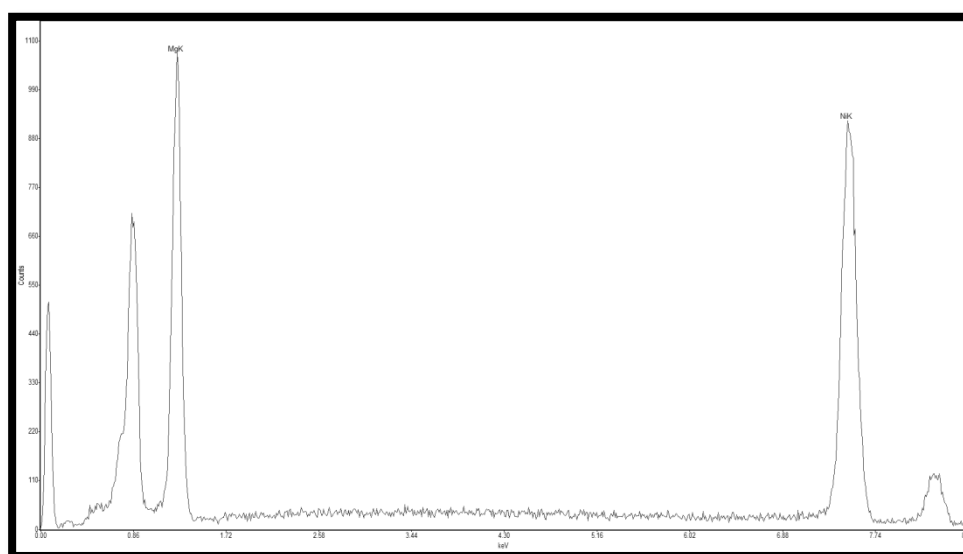


Figura 40- spettro EDS relativo all'intermetallico visibile nella figura 39

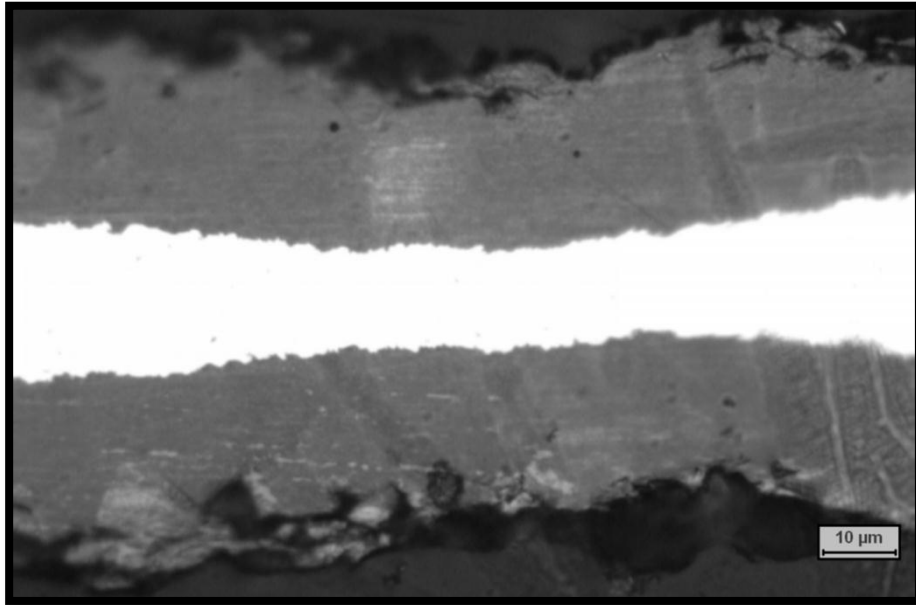


Figura 41- foto microscopio ottico del composito Mg-Ni (trattato termicamente per 32 h)

Le particelle di nichel più piccole risultano quasi completamente trasformate in intermetallico, manifestando che un trattamento termico sufficientemente lungo permetterebbe di trasformare tutto il nichel presente nel laminato in intermetallico Mg_2Ni .

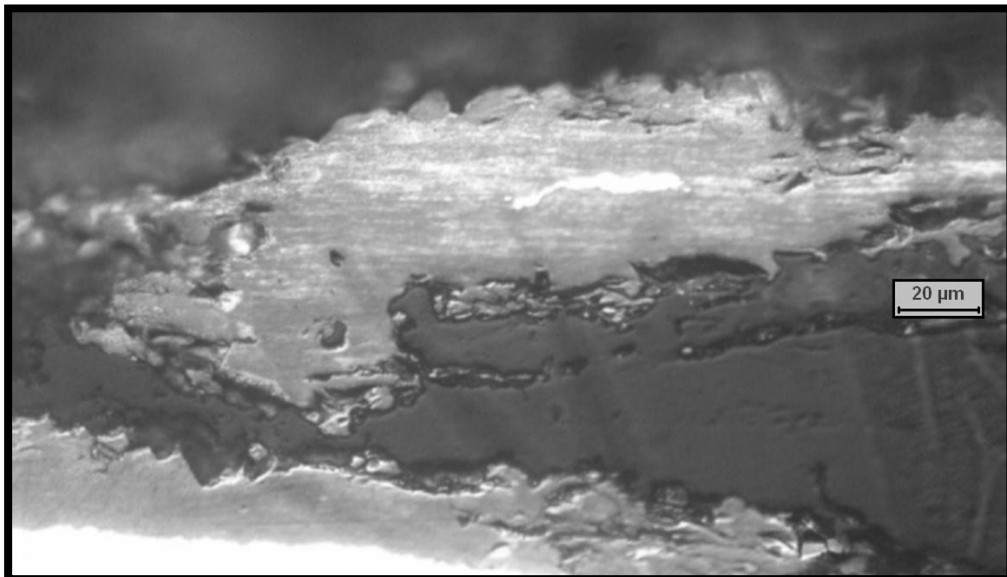


Figura 42- foto microscopio ottico del composito Mg-Ni (trattato termicamente per 32 h)

L'analisi XRD conferma la presenza dell'intermetallico Mg_2Ni , coerentemente con i risultati ottenuti dalle varie analisi EDS condotte sui campioni (Fig. 43).

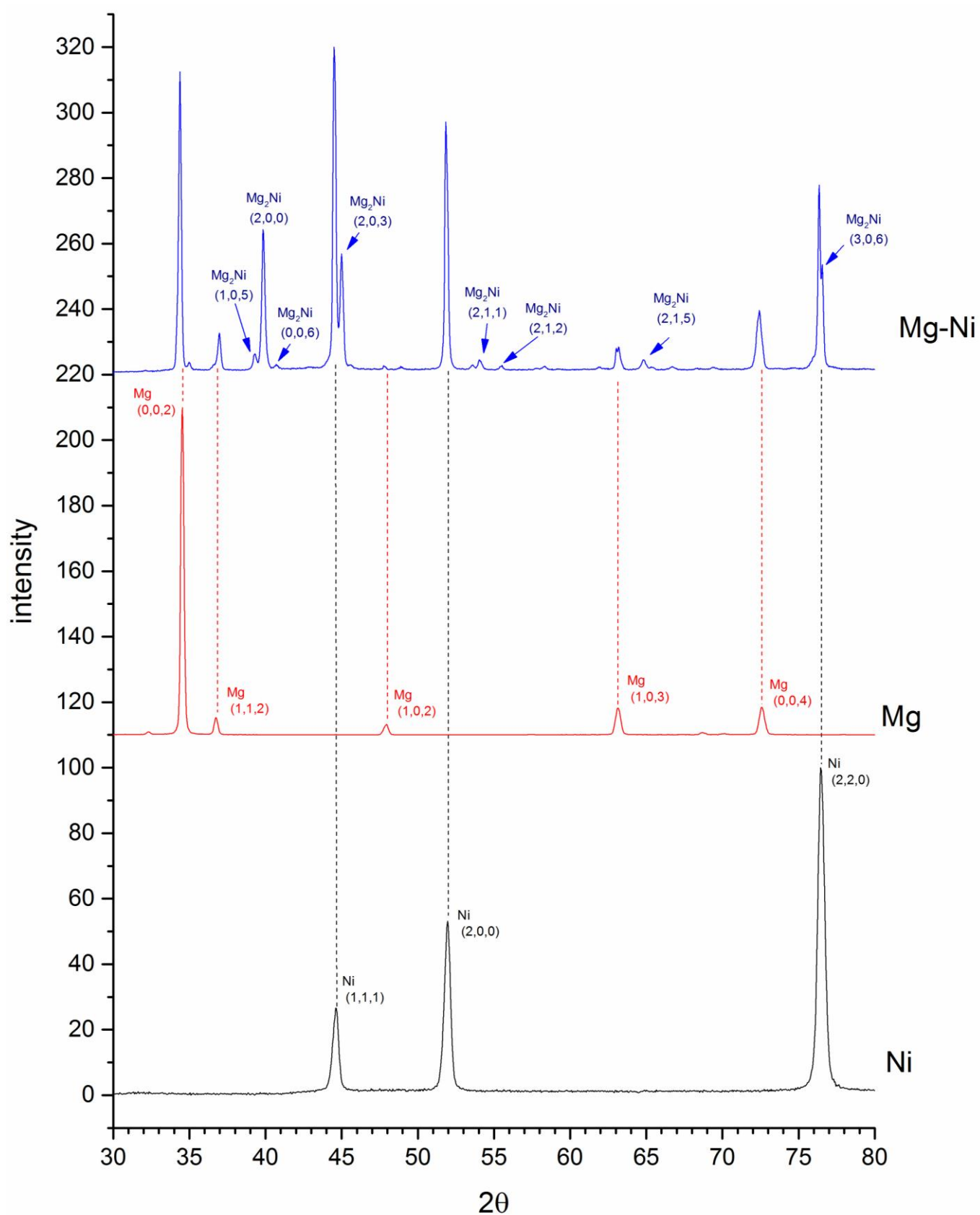


Figura 43- pattern di diffrazione dell'analisi XRD su laminato Mg-Ni (trattamento termico di 32 h)

Per avere un'indicazione sulle proprietà meccaniche delle tre fasi presenti nel nostro laminato, sono state eseguite delle prove di microdurezza che rivelano che l'intermetallico è molto più duro dei 2 materiali di partenza. I valori medi di durezza riportati nella tabella 15, sono frutto della media tra 10 misurazioni eseguite nelle diverse fasi del campione.

	HV_{0,015/30}
Mg	35
Ni	114
Mg₂Ni	411

Tabella 15- durezza delle fasi del laminato Mg-Ni

Le prove di durezza sono state eseguite con un peso di 15g per un tempo di permanenza di 30'' (15'' di discesa del punzone e 15'' di mantenimento del carico), la scelta di un peso così leggero è scaturita dallo scarso spessore della fase intermetallica che non permette di utilizzare pesi maggiori, altrimenti l'impronta prodotta dal penetratore risulterebbe più grande dell'intermetallico stesso, e rendendo inutile la misura.

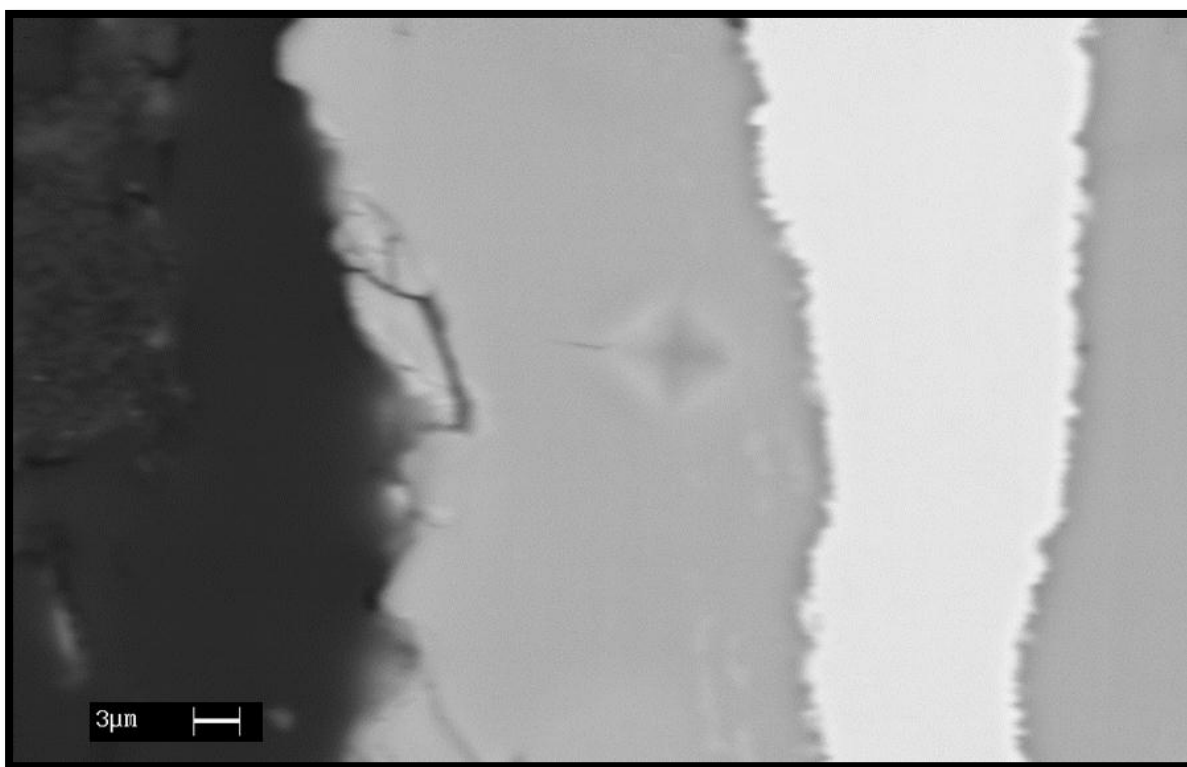


Figura 44 - foto SEM dell'impronta di microdurezza su intermetallico Mg₂Ni

In Fig. 44, è riportata l'immagine SEM del campione trattato a 32 h, dove è ben visibile l'impronta di microdurezza effettuata sull'intermetallico.

3.3.2 LAMINATI AZ31-NI

La procedura di laminazione della lega di magnesio AZ31-Ni non presenta differenze apprezzabili rispetto alla laminazione realizzata con il magnesio puro.

Le immagini al SEM del campione laminato rivelano una matrice (composta da AZ31) contenente meno cricche e fratture trasversali del Magnesio puro, evidenziando che la lega è più incline alla laminazione; tuttavia, mostrando fratture più importanti in direzione parallela alla laminazione, tale lega presenta una limitata adesione tra i tranci di laminato intermedi dei cicli di ARB (Fig. 45).

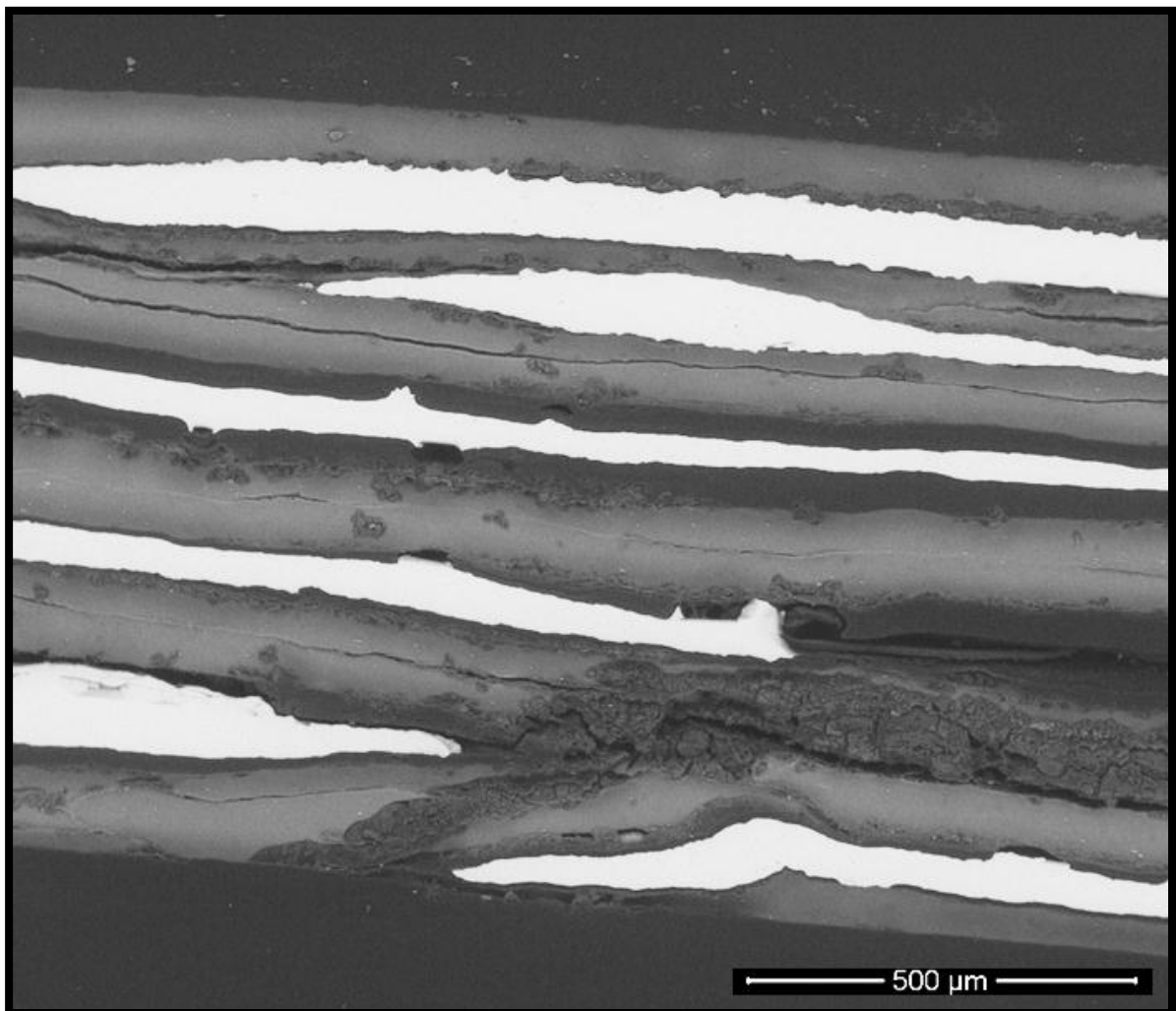


Figura 45 - foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 1 h)

Il trattamento termico di 1 h non provoca la crescita di intermetallici diversamente da quanto osservato nei laminati costituiti da magnesio puro. L'utilizzo di una lega di

magnesio (che contiene circa il 5% di elementi alliganti) piuttosto che Magnesio puro, sembra rallentare la diffusione degli atomi e di conseguenza anche la crescita degli intermetallici (Fig. 46).

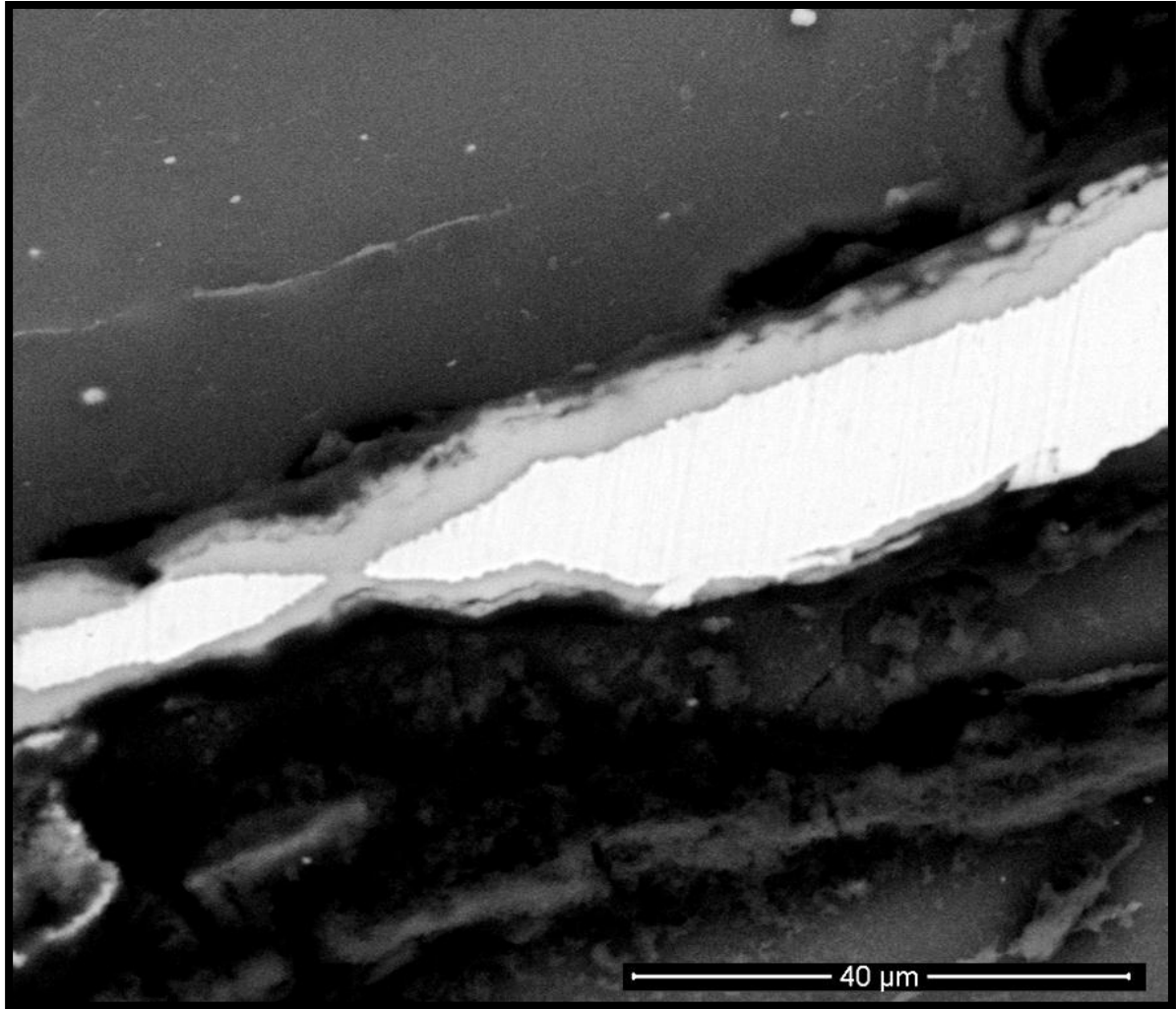


Figura 46- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 4 h)

Con il trattamento termico di 4h si osserva la comparsa dell'intermetallico, avente una composizione compatibile con il Mg_2Ni come già osservato nei laminati Mg-Ni. La composizione rilevata dall'EDS è (Fig. 47, Tab. 16):

	At %
Mg	62
Ni	37

Tabella 16 - analisi quantitativa relativo al composto intermetallico visibile nella figura 46

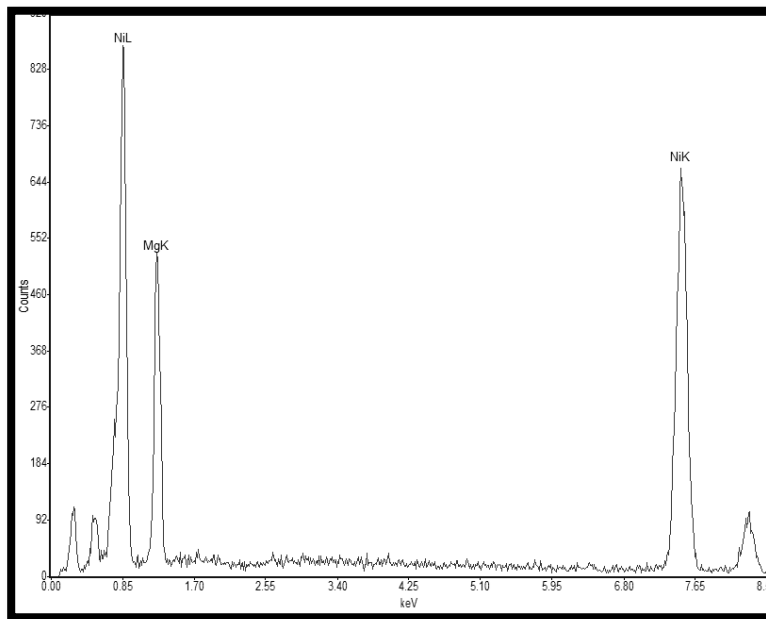


Figura 47- spettro EDS relativo all'intermetallico visibile nella figura 46

Nonostante l'utilizzo di una lega che contiene circa il 3% di Alluminio e l'1% di Zn nell'intermetallico non si rileva la presenza di questi elementi. Lo spessore si assesta sui 3,6 μm , risultando più fine dell'intermetallico generato dall'equivalente trattamento termico eseguito sui laminati Mg-Ni, a conferma che la diffusione atomica risulta rallentata nella lega AZ31 rispetto al magnesio puro.

Il trattamento termico di 8 h produce un' aumento dallo spessore dell'intermetallico che si assesta sui 5 μm , un valore sempre inferiore allo spessore dell'intermetallico prodotto con il magnesio puro all'equivalente trattamento termico.

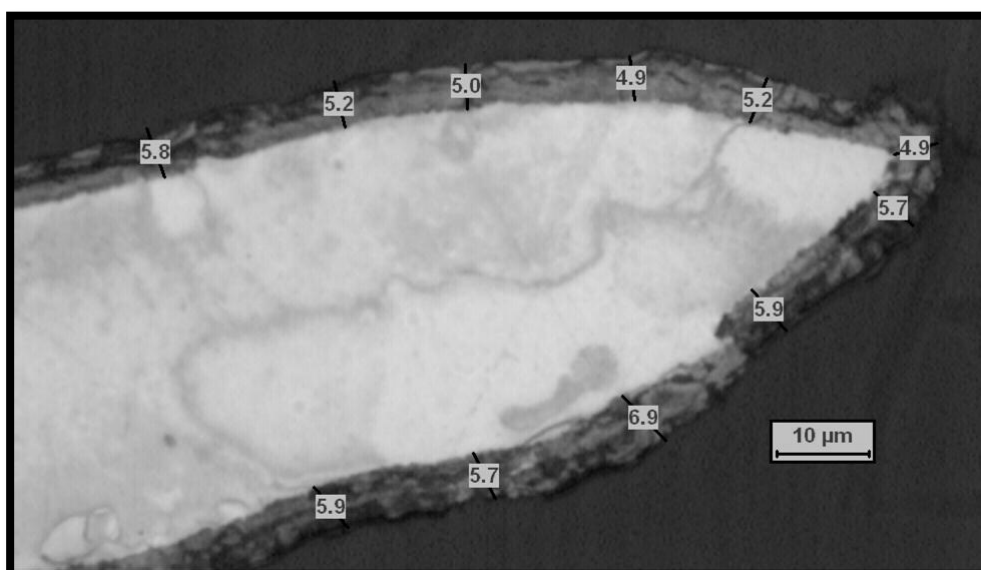


Figura 48- foto microscopio ottico del composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 8 h)

Globalmente il composto intermetallico ha una composizione omogenea, molto vicina alla composizione stechiometrica prevista dal diagramma di fase per il Mg_2Ni , tuttavia alcune circoscritte aree del campione presentano delle variazioni nella composizione dell'intermetallico che richiedono un'analisi più approfondita.

Dall'osservazione al SEM si evidenzia la presenza di più strati di intermetallici riconoscibili dalla diversa gradazione di grigio (Fig. 49). Gli strati all'interfaccia con lo strato di Ni (strati 4 e 2) contengono una quantità inferiore di zinco rispetto agli strati all'interfaccia con la lega di Mg (strati 1 e 5) (Fig. 50). L'aspetto più rilevante è la percentuale di Zn presente in tutti i composti intermetallici, che risulta essere maggiore di quello presente nella lega AZ31, suggerendo che lo Zn si concentra nell'intermetallici. Non si registra la presenza di alluminio negli intermetallici, nonostante la lega di magnesio ne contenga il 3% (lo zinco nella lega AZ31 è circa 1%).

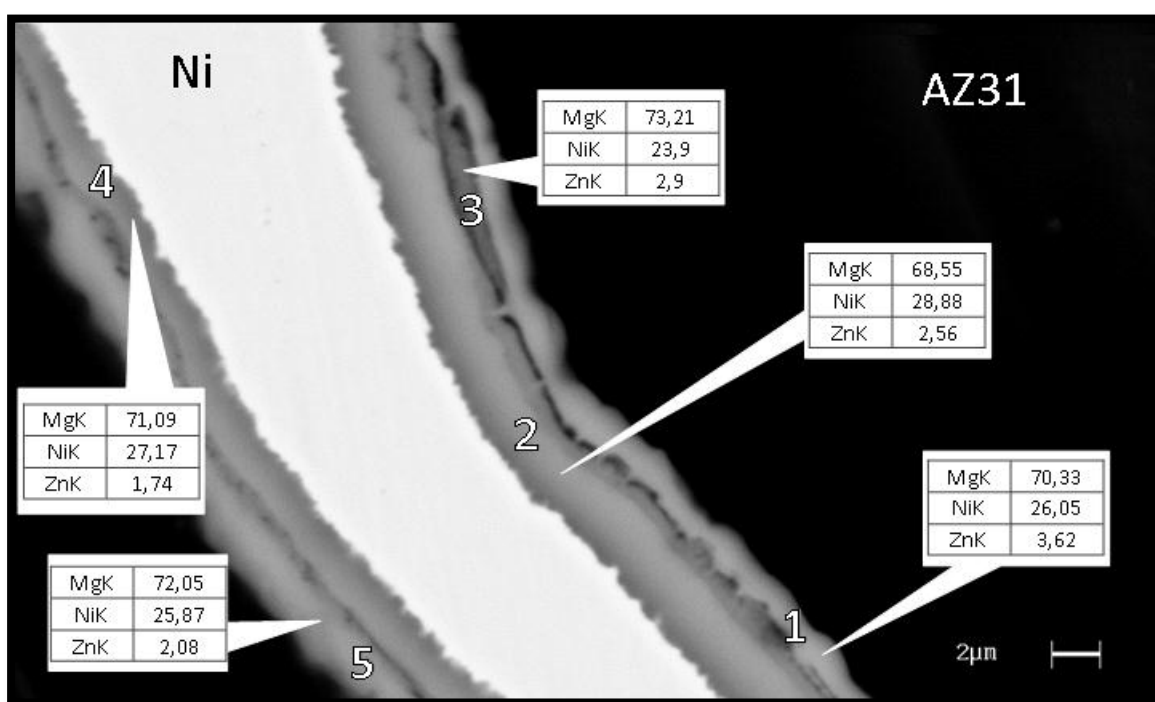


Figura 49- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 8 h)

	% atomica				
intermetallico	1	2	3	4	5
Mg	70,33	68,55	73,21	71,09	72,05
Ni	26,05	28,88	23,9	27,17	25,87
Zn	3,62	2,56	2,9	1,74	2,08

Tabella 17- analisi quantitativa relativo all'intermetallico visibile nella figura 49

Dagli spettri EDS è ben evidente che qualitativamente gli elementi sono gli stessi in tutti e cinque i punti analizzati, mentre quantitativamente le differenze sono di lieve entità.

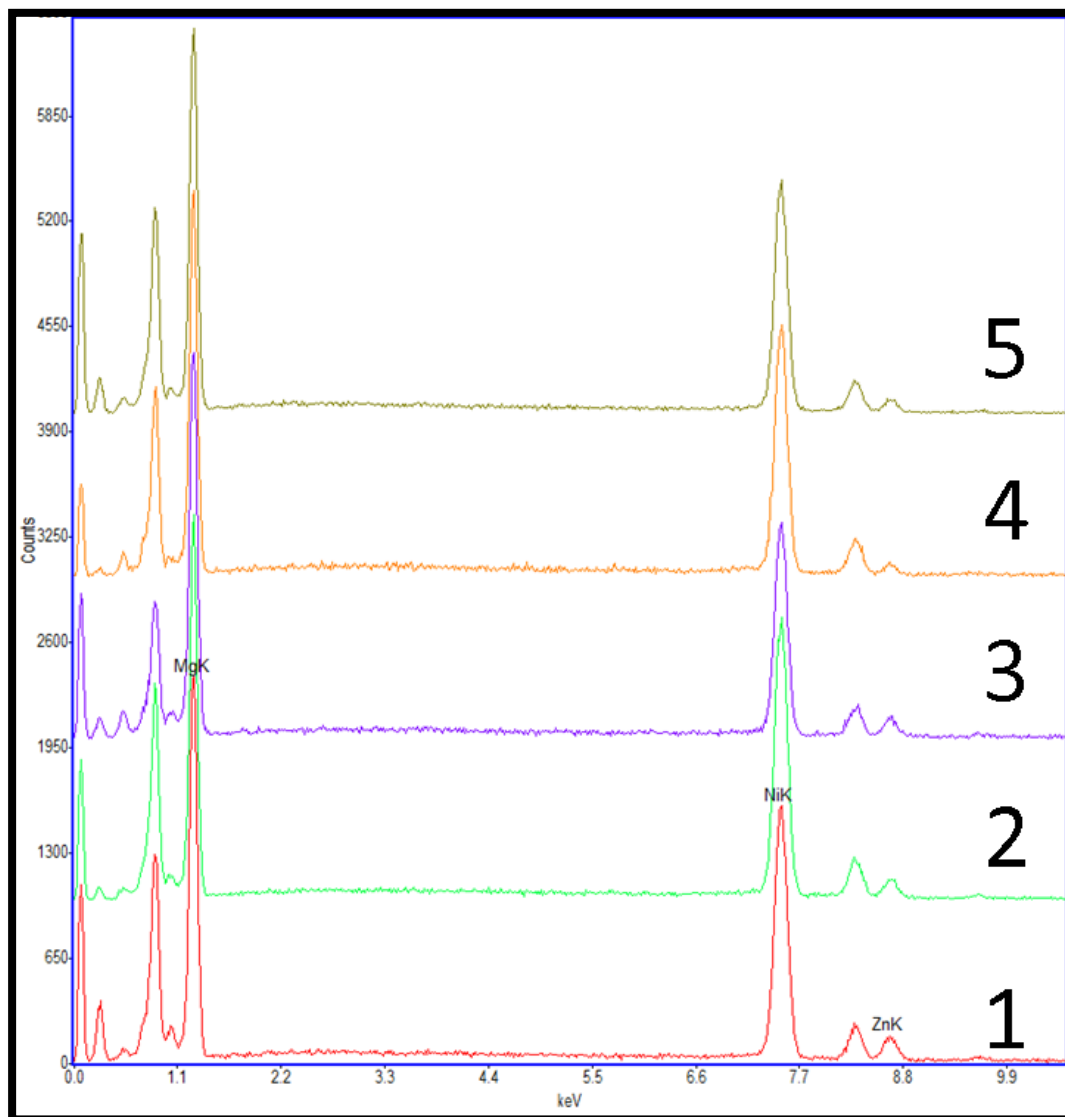


Figura 50- spettri EDS relativo all'intermetallico visibile nella figura 49

L'immagine 51, relativa sempre all'intermetallico ottenuto dopo 8 ore di trattamento, sottolinea ancora una volta che l'elemento più significativo da esaminare è lo Zn, infatti nell'intermetallico di sinistra, che si presenta molto più piccolo e confinato (probabilmente in questa zona la diffusione è rallentata e lo sviluppo del composto intermetallico è ritardato rispetto all'altra superficie), lo Zn non è presente, mentre l'intermetallico di destra, che è molto più sviluppato, risulta ricco di Zn. Questo ci porta a ipotizzare che il primo stadio di formazione dell'intermetallico non coinvolga lo Zn, che si diffonde nell'intermetallico solo quando è già formato e quindi in uno stadio successivo rispetto alla prima formazione. Anche in questo caso non si registra la presenza dell'alluminio.

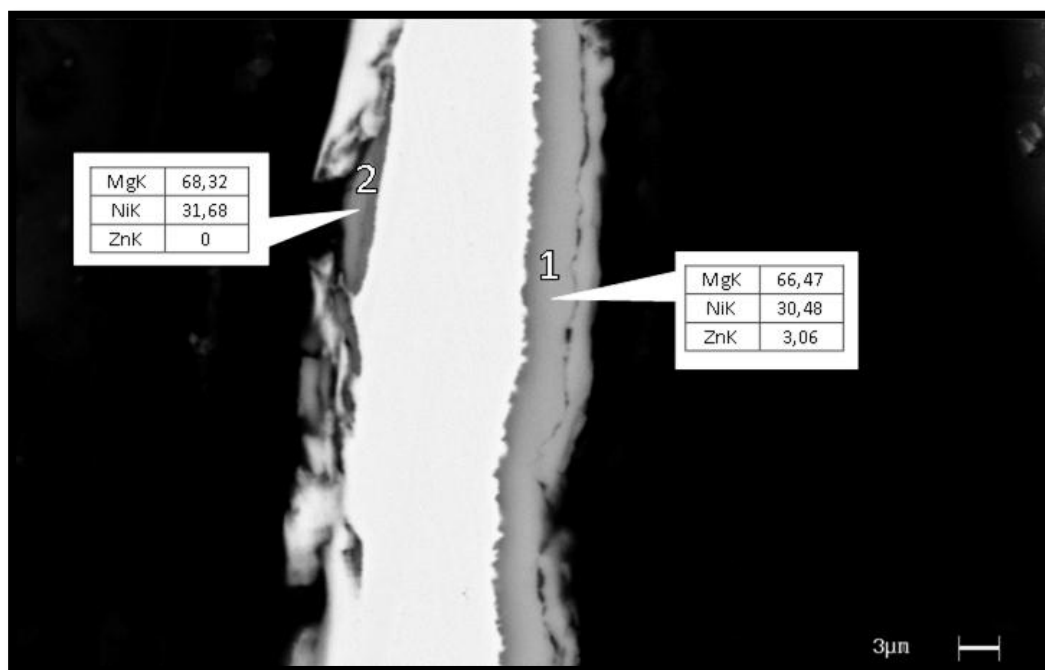


Figura 51- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 8 h)

	% atomica	
intermetallico	1	2
Mg	66,47	68,32
Ni	30,48	31,68
Zn	3,06	0

Tabella 18- analisi quantitativa relativo all'intermetallico visibile nella figura 51

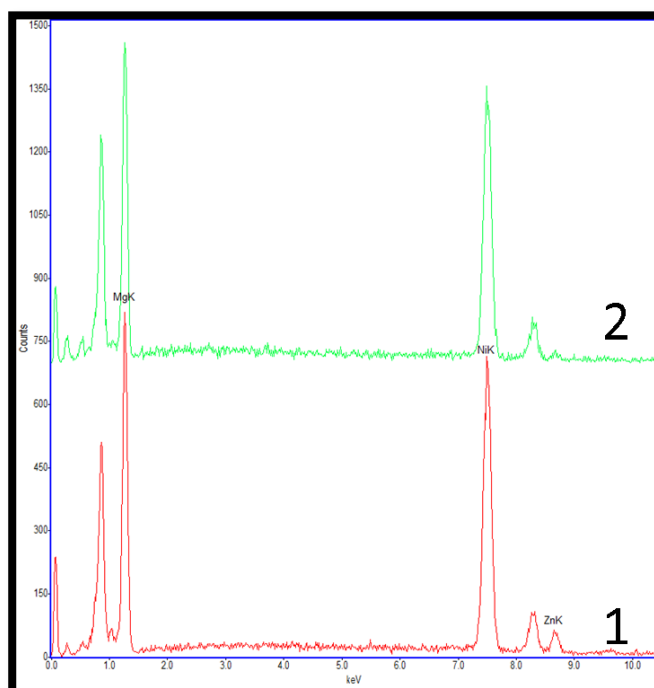


Figura 52- spettro EDS relativo all'intermetallico visibile nella figura 51

Il trattamento termico di 16 h conferma che lo spessore del composto intermetallico è inferiore a quanto osservato nei laminati Mg-Ni.

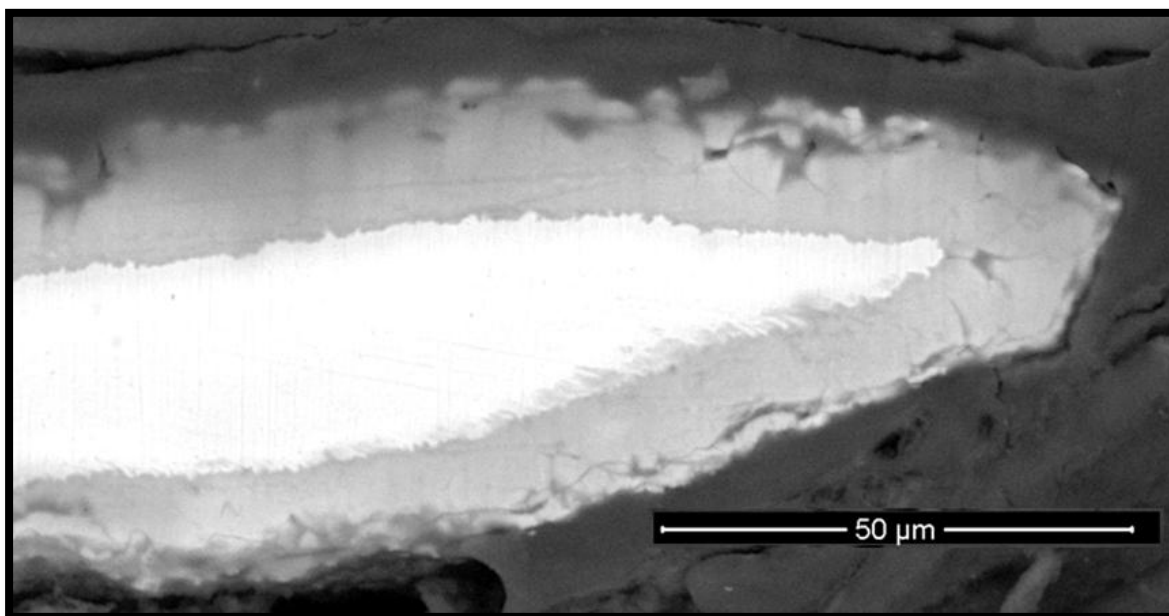


Figura 53- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 16 h)

La composizione dell'intermetallico appare molto omogenea, compatibile con il Mg_2Ni a cui si aggiunge un tenore di Zn del 0,71%, dunque inferiore a quanto presente negli intermetallici che si sono formati nel trattamento a 8h.

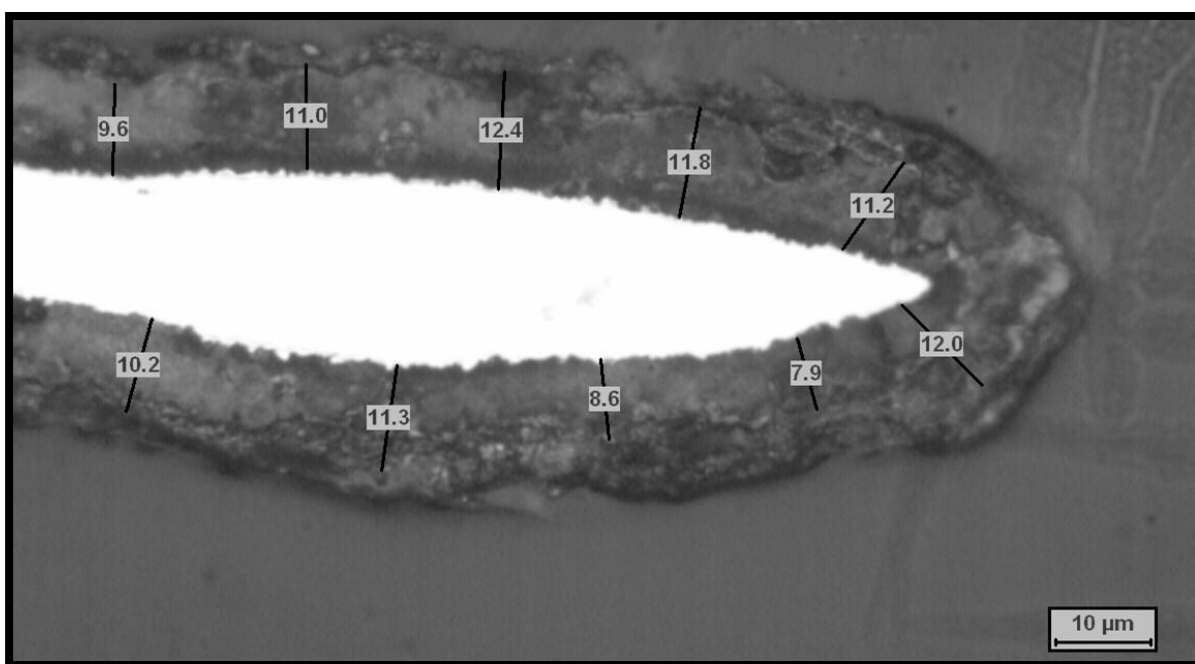


Figura 54- foto microscopio ottico del composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 16 h)

Il trattamento termico più lungo produce una crescita considerevole dello strato di diffusione che appare molto omogeneo in tutto il campione. Tutte le superfici risultano attive e alcune lamine di nickel risultano quasi completamente trasformate in intermetallico.

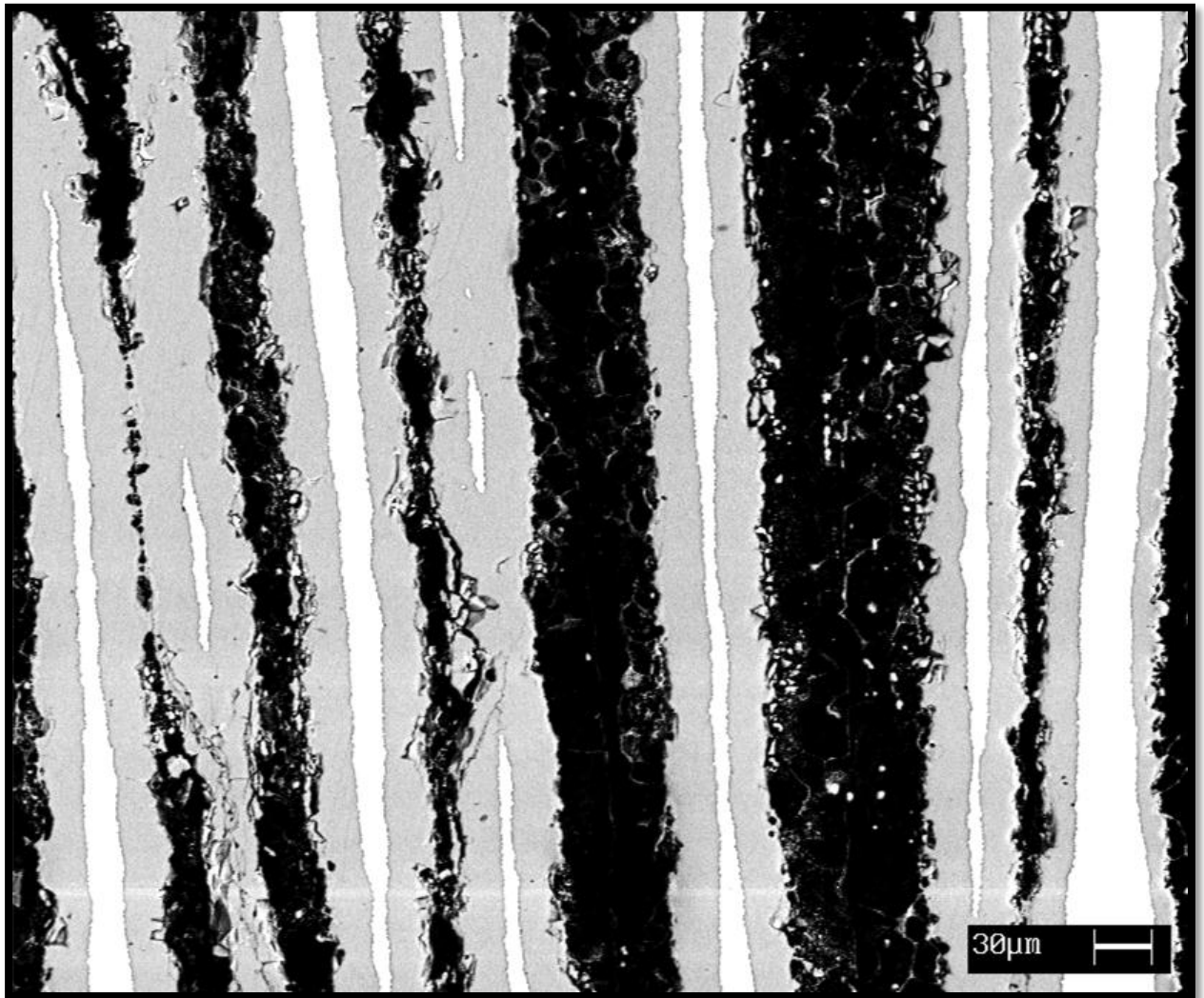


Figura 55- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 32 h)

Nonostante l'intermetallico risulti molto omogeneo in alcune limitate aree del campione si osservano delle composizioni diverse dal classico Mg_2Ni . Nella figura 56 si osserva la formazione di un ulteriore intermetallico, che contiene un'elevata quantità di Alluminio rispetto a quanto osservato finora, e in questa regione si concentra anche il Mn che non era mai stato rilevato prima (la lega base contiene dallo 0,2% al 1% di Mn). Anche la quantità di Ni è insolitamente alta rispetto all'intermetallico generalmente riscontrato nei campioni di AZ31-Ni.

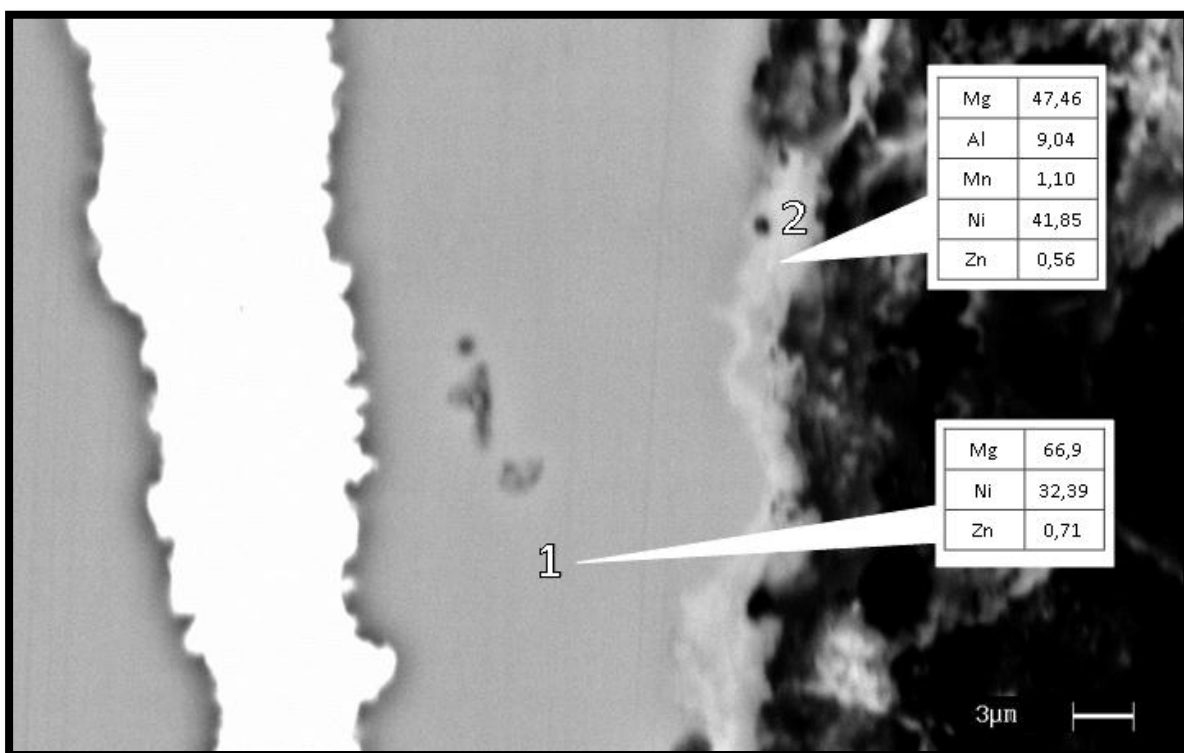


Figura 56- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 32 h)

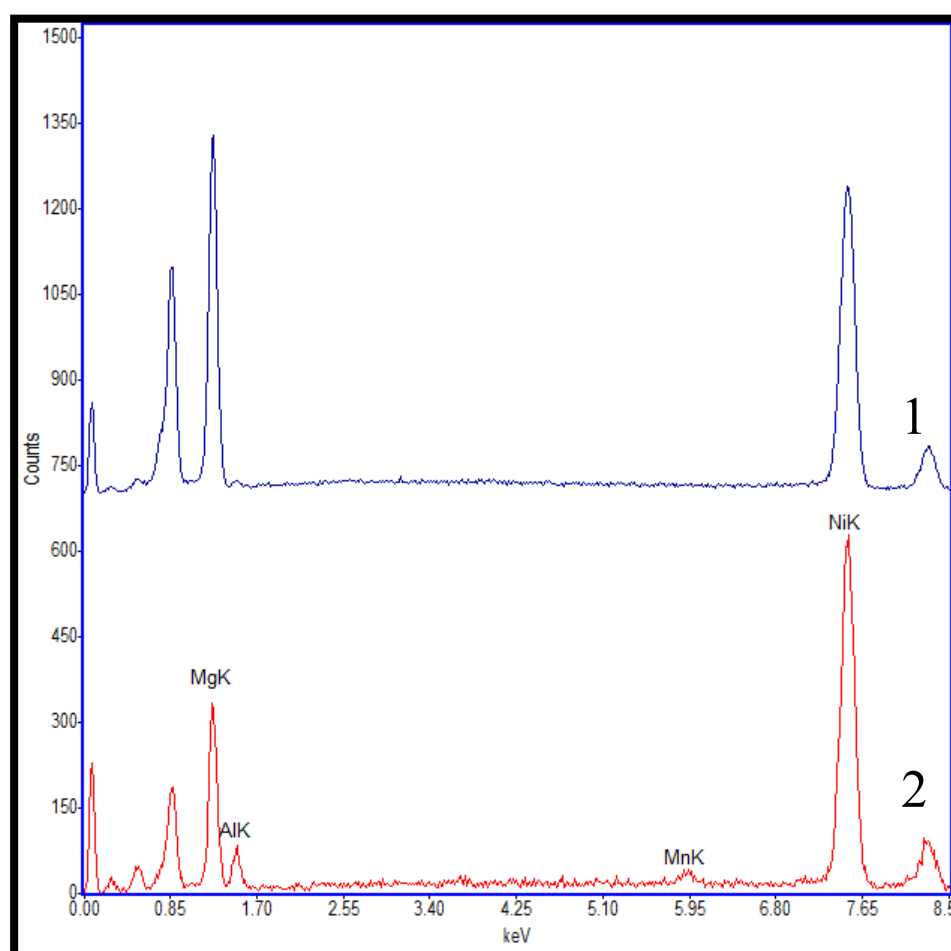


Figura 57 - spettro EDS relativo all'intermetallico visibile nella figura 56

Nella figura 58 si osservano due distinti strati di diffusione, che incontrandosi generano un ulteriore composto intermetallico con una composizione, molto ricca in Al. In questa regione si assiste alla scomparsa dello strato della lega AZ31 e alla formazione dei due strati di diffusione.

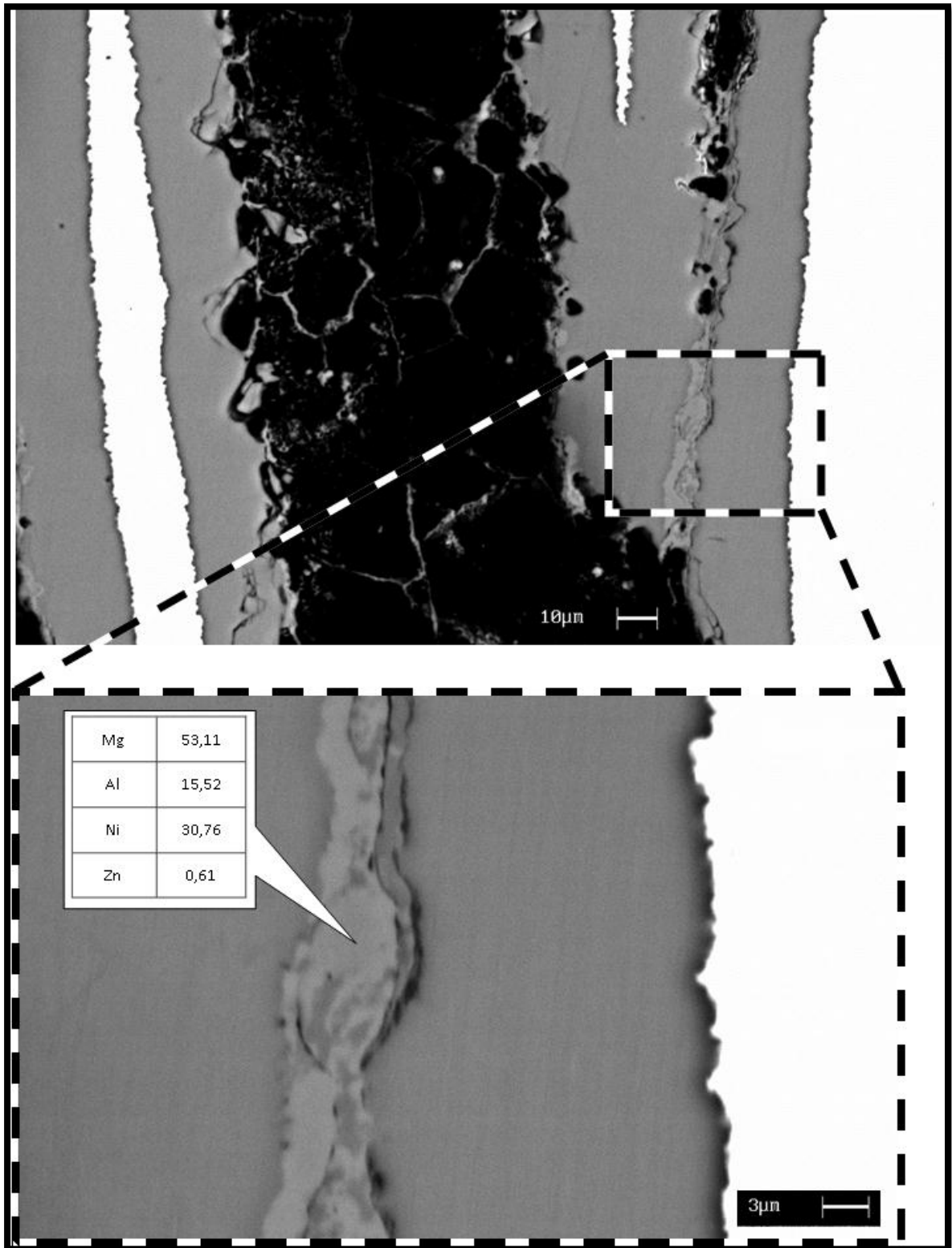


Figura 58- foto SEM composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 32 h)

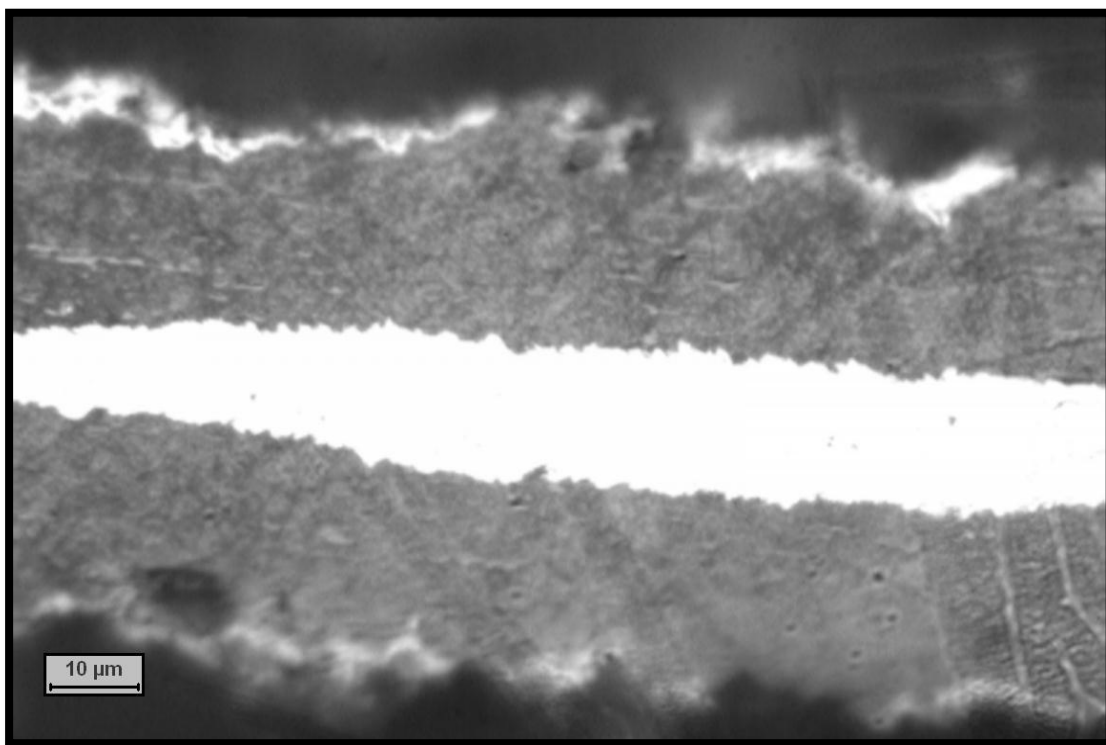


Figura 59- foto microscopio ottico del composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 32 h)

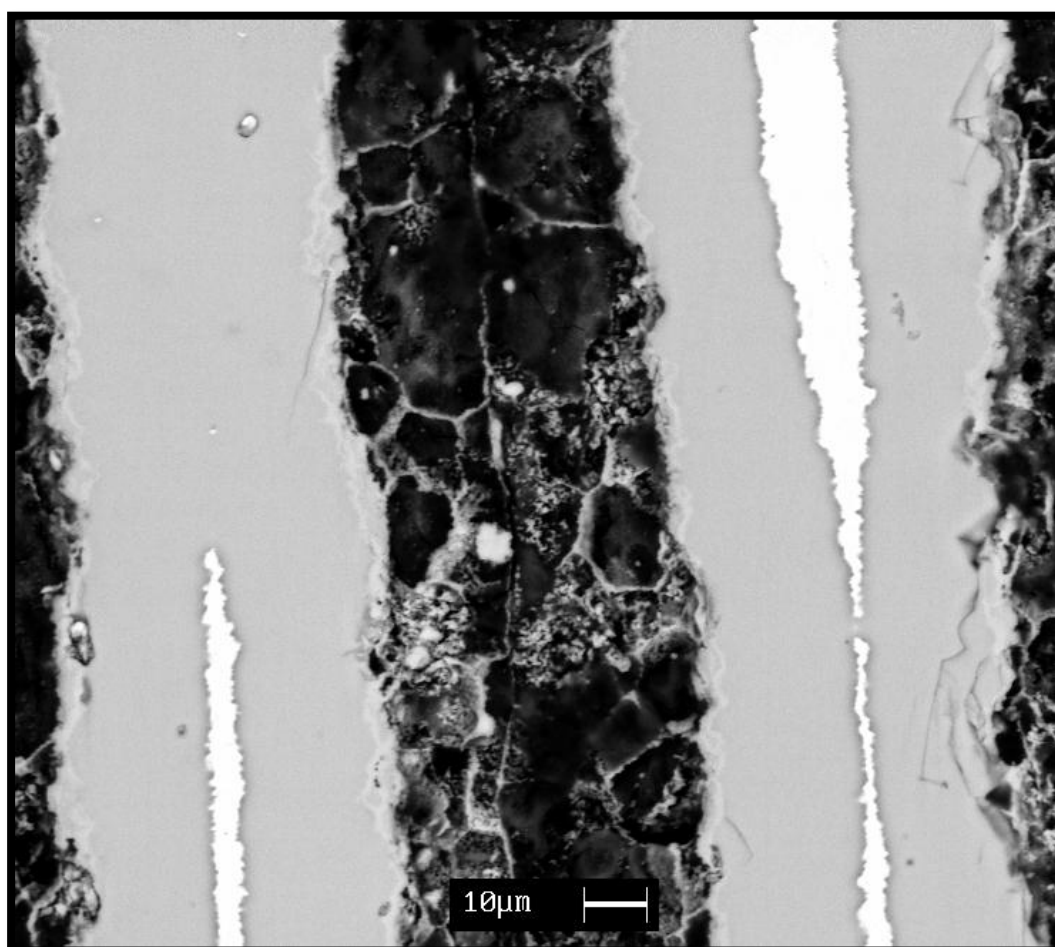


Figura 60 - foto microscopio ottico del composito AZ31-Ni (trattato termicamente per 32 h)

Le microdurezze sono state eseguite con le stesse modalità già descritte per i laminati di Mg-Ni nel capitolo precedente (peso di 15g applicato per 30 secondi).

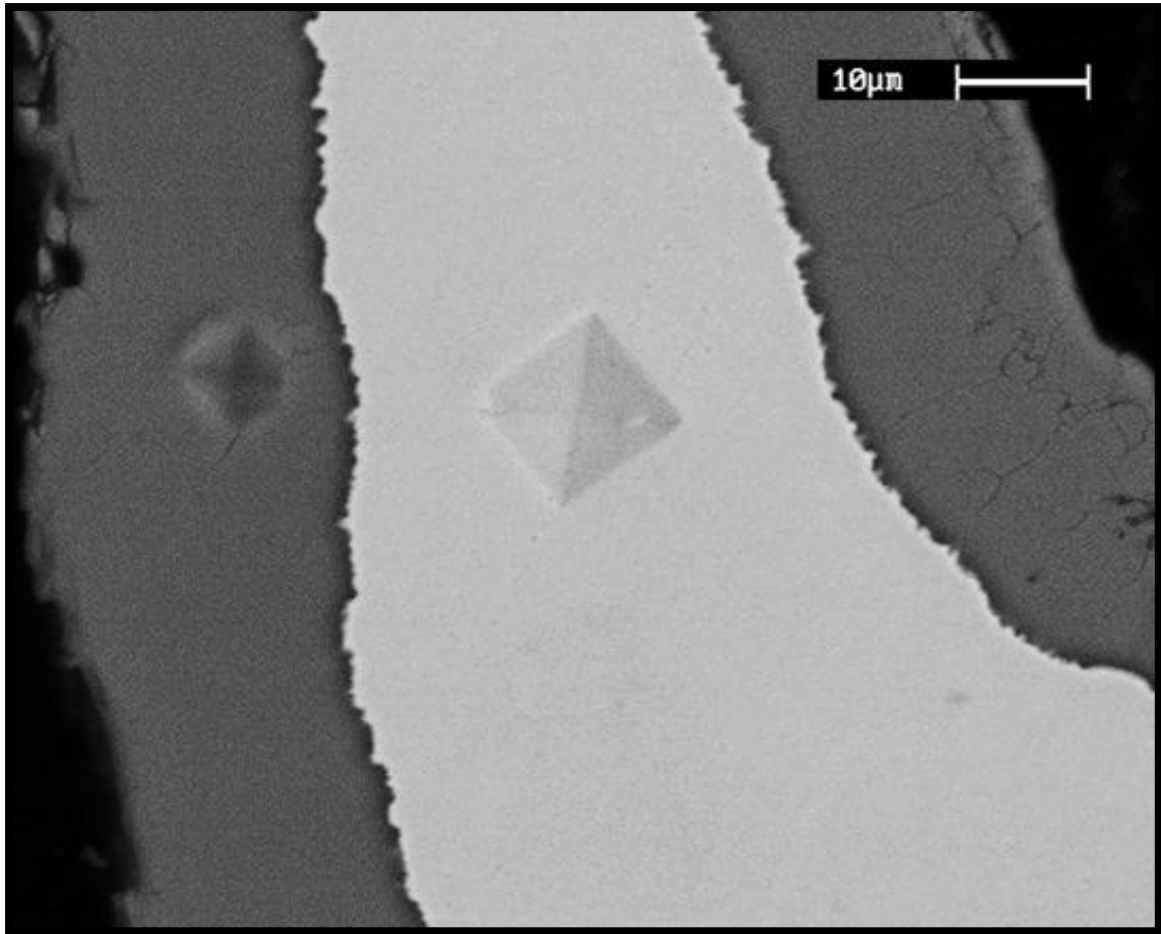


Figura 61 - foto SEM dell'impronta di microdurezza su intermetallico Mg₂Ni

La media delle microdurezze rivela una durezza inferiore dell'intermetallico rispetto a quanto osservato nei laminati di Mg-Ni, mentre le migliori proprietà meccaniche dell'AZ31 rispetto al Mg puro si rivelano anche dalla durezza più elevata di quest'ultima rispetto al magnesio commercialmente puro. Anche in questo caso comunque l'intermetallico presenta durezza decisamente più elevate rispetto ai metalli base.

	HV_{0,015/30}
AZ31	63
Ni	120
Mg₂Ni	364

Tabella 19- media delle durezza delle fasi del laminato AZ31-Ni

L'analisi XRD conferma la presenza del composto intermetallico Mg_2Ni , coerentemente con i risultati ottenuti dalle varie analisi EDS condotte sui campioni.

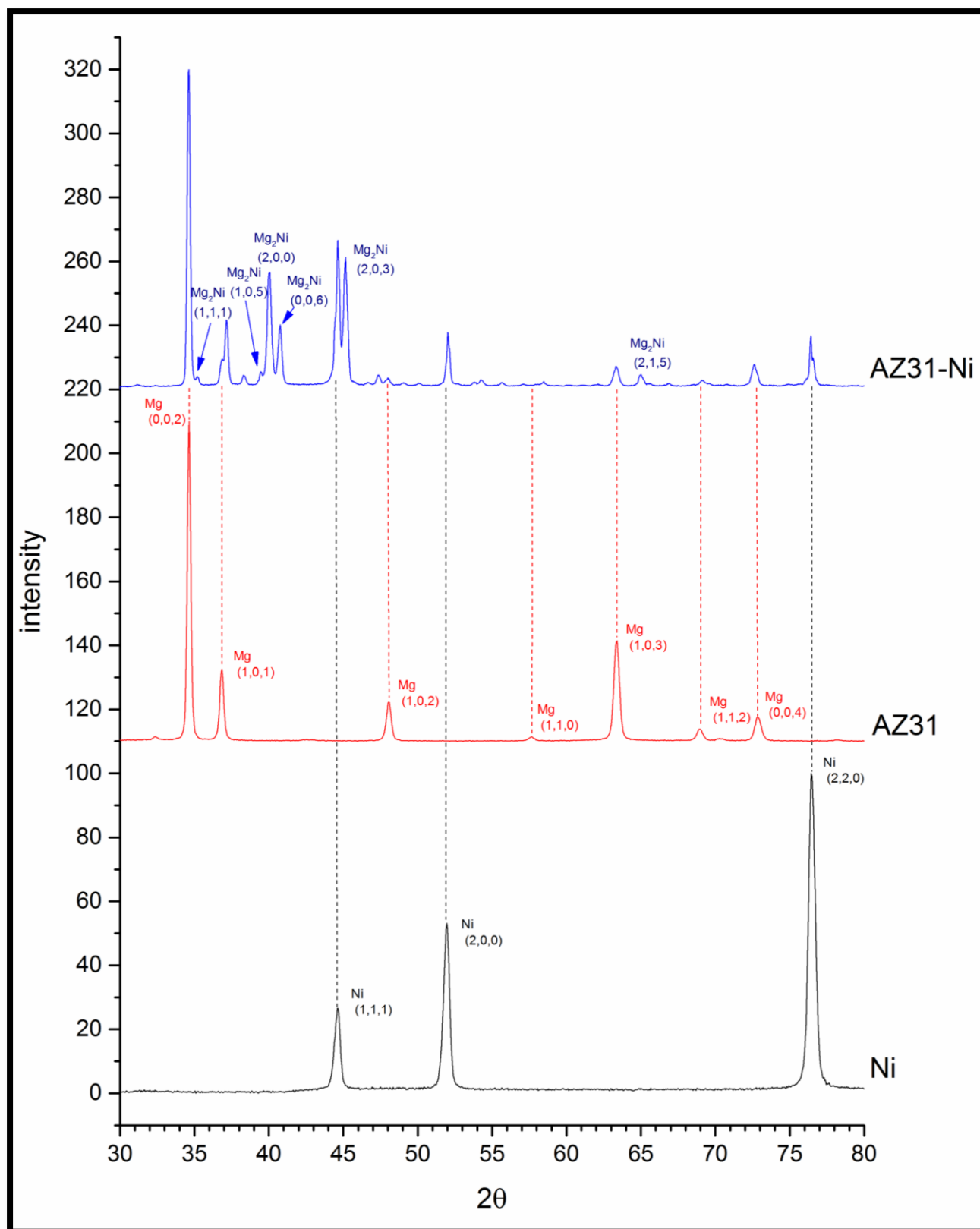


Figura 62- pattern di diffrazione dell'analisi XRD su laminato AZ31-Nii (trattamento termico di 32 h)

3.3.3 LAMINATI AZ80-NI

L'ultima serie di campioni è stata realizzata con nichel e lega di magnesio AZ80 (8% Al 0,6 Zn). La laminazione risulta maggiormente difficoltosa rispetto ai casi precedenti a causa delle più elevate caratteristiche meccaniche di questa lega.

Il solo processo ARB non permette l'interdiffusione delle due specie e la crescita degli intermetallici.

Analogamente a quanto succede per la lega AZ31 il trattamento termico di 1 h non produce nessuna diffusione tra il Ni ed il Mg, come visibile nella figura 63.

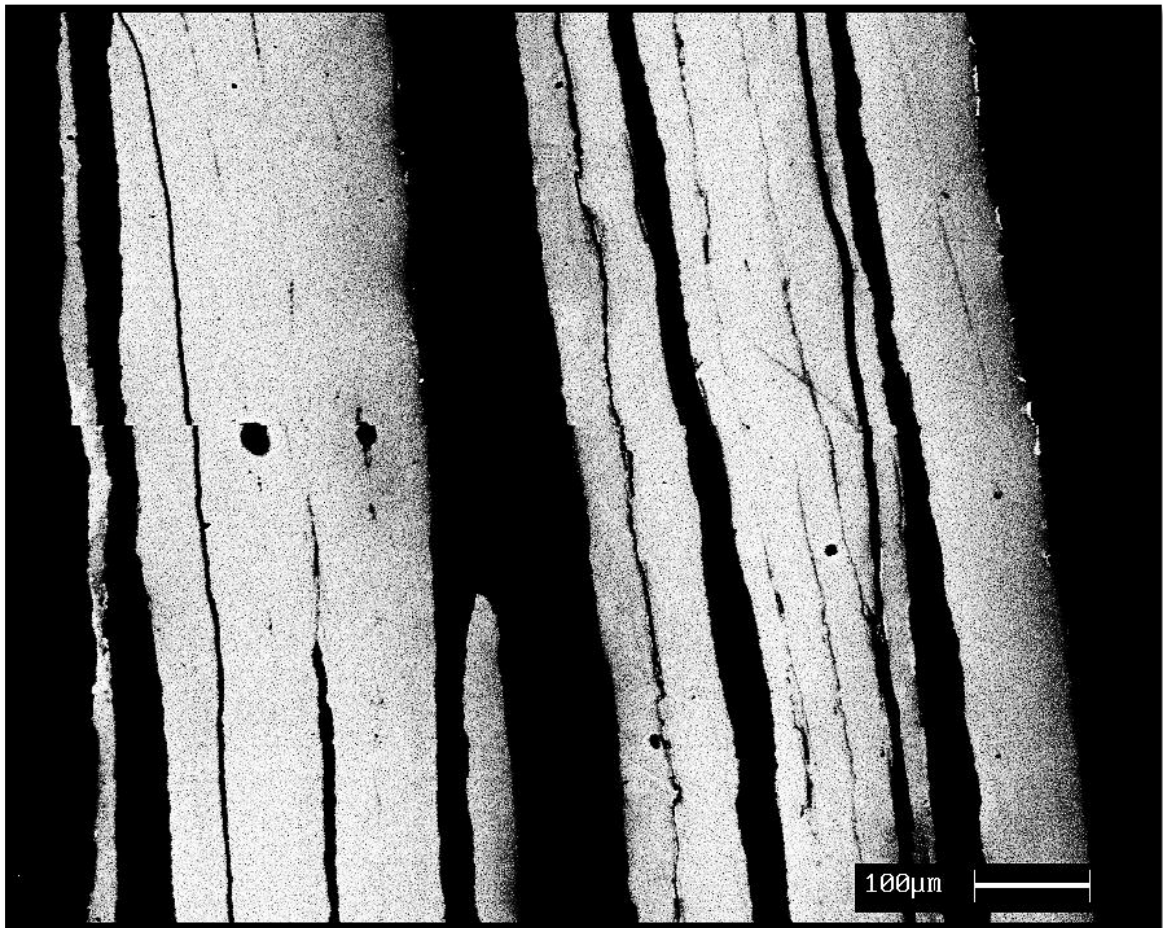


Figura 63 - foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 1 h)

Il trattamento termico di 4 h produce una crescita disomogenea dell'intermetallico. In alcune interfacce Mg/Ni l'intermetallico cresce fino a spessori di circa 4,5 µm, mentre altre interfacce risultano inattive; in esse probabilmente la diffusione risulta ostacolata o rallentata e di conseguenza non permette la crescita dell'intermetallico.

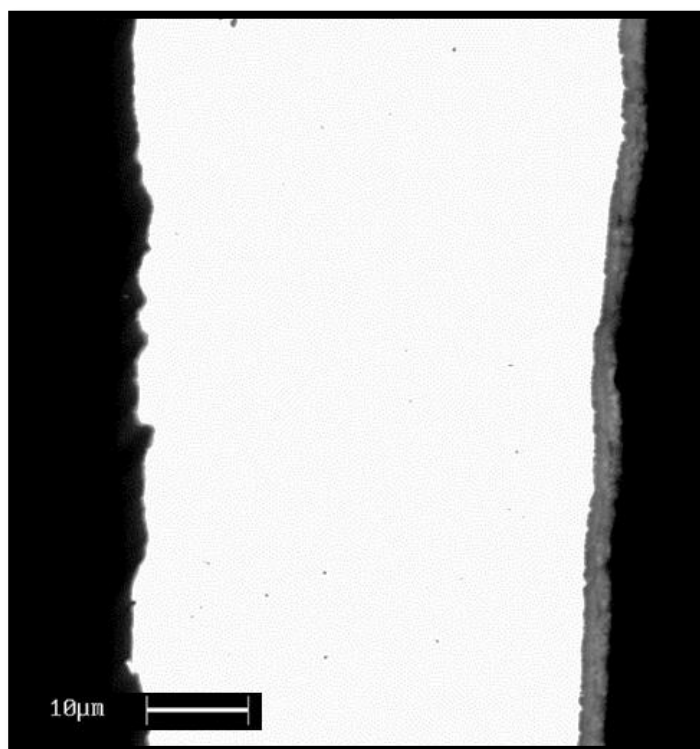


Figura 64- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 4 h)

Un ingrandimento dell'intermetallico permette di apprezzare la presenza di una fase finemente dispersa all'interno dell'intermetallico principale, riconoscibile dal colore più chiaro (2).

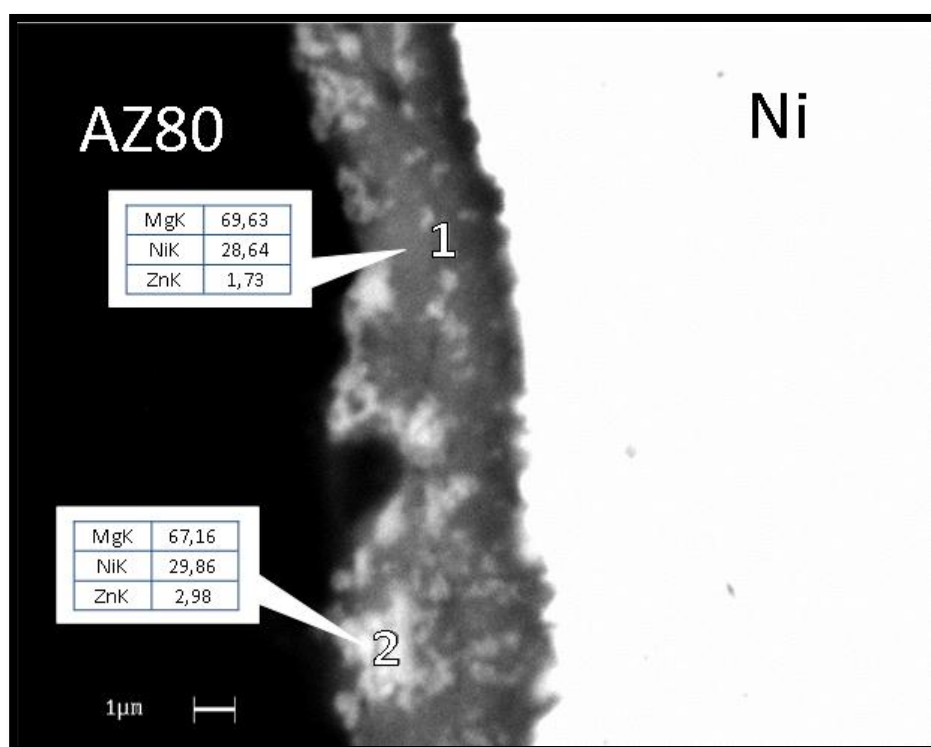


Figura 65- foto SEM dell'ingrandimento dell'intermetallico (AZ80-Ni trattato termicamente per 4 h)

La principale differenza tra gli intermetallici risiede nella quantità di zinco presente: nella zona più chiara raggiunge il 3% mentre nella zona più scura il 1,73%. Tale quantità risulta essere tre volte maggiore a quella dello Zn generalmente presente nella lega AZ80, confermando che lo Zn diffonde dalla lega verso il Ni. Inoltre, non si registra la presenza di alluminio negli intermetallici, nonostante la lega ne contenga l'8%. La mancanza di Al e il concentrarsi dello Zn è analogo a quanto si è osservato negli intermetallici di AZ31-Ni.

	% atomica	
intermetallico	1	2
Mg	69,63	67,16
Ni	28,64	29,86
Zn	1,73	2,98

Tabella 20- analisi quantitativa relativa ai composti intermetallici visibili nella figura 65

Nel campione trattato per 8 h è evidente l'aumento di spessore dell'intermetallico che raggiunge 7 μm , ciò nonostante rimangono ampie zone dove non è avvenuta la diffusione del Mg nel Ni (Fig. 66, 67). Nelle zone dove non era cominciata la crescita dell'intermetallico con trattamenti brevi, questa rimane inibita anche per trattamenti più lunghi.

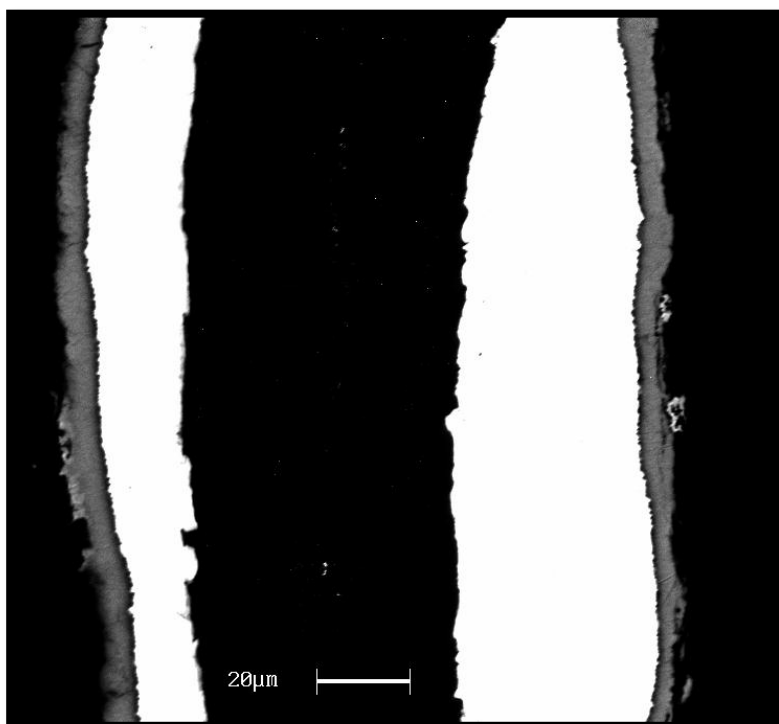


Figura 66- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 8 h)

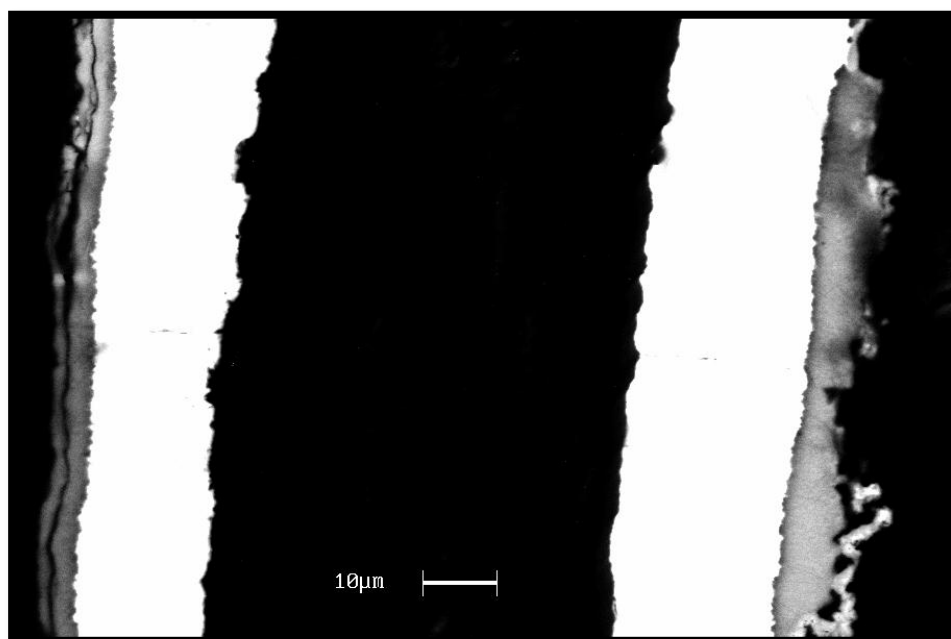


Figura 67- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 8 h)

Da un immagine a maggiori ingrandimenti (figura 68) si osservano chiaramente 3 fasi distinte all'interno della zona di diffusione.

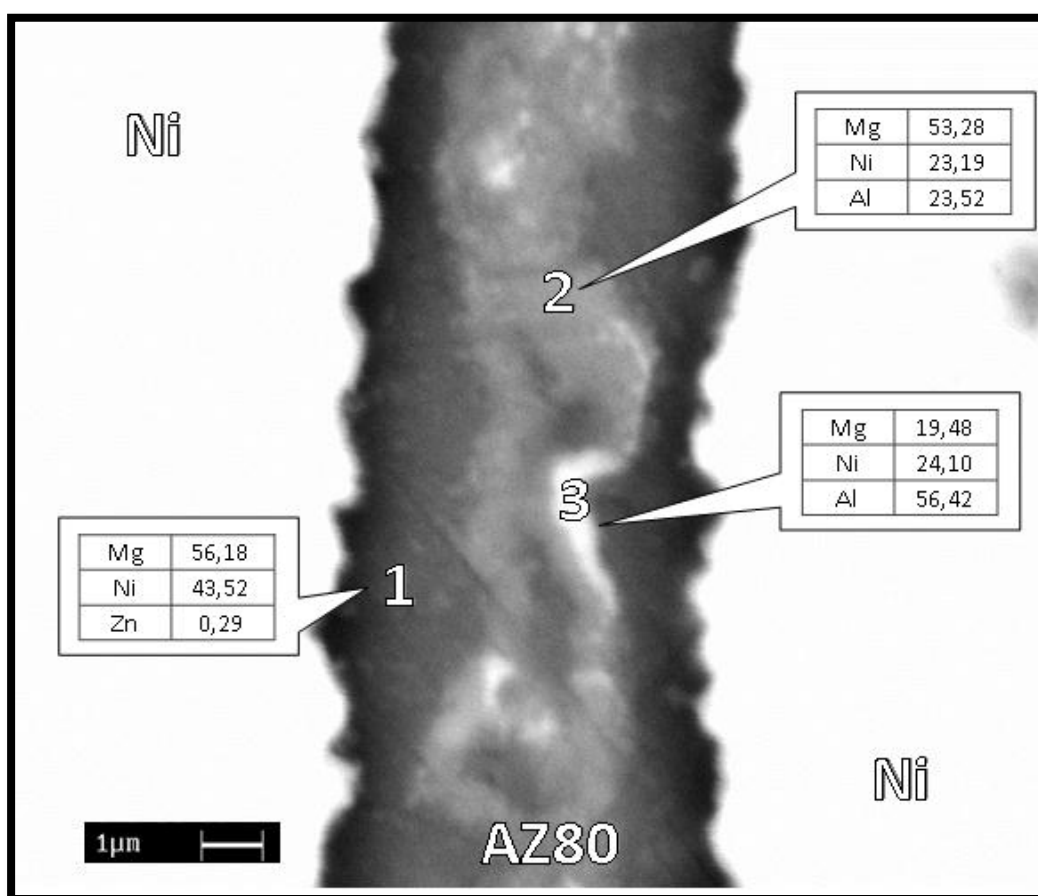


Figura 68- foto SEM del dell'ingrandimento dell'intermetallico (AZ80-Ni trattato termicamente per 8 h)

L'analisi EDS rivela che l'intermetallico 1 è composto principalmente da Mg e Ni, con piccole tracce di Zn e questo intermetallico è il più simile a all'intermetallico che si è formato a 4h, anche se a differenza del primo, la quantità di Ni è particolarmente elevata. La fase 2 si arricchisce di Zn e diminuisce il tenore di Ni, confermando che lo Zn ha la tendenza ad accumularsi in una fase separata, preferenzialmente nella zona centrale. La quantità di Zn presente è estremamente elevata, soprattutto se consideriamo che si parte da una lega di Mg che contiene meno dell'1% di Zn. La zona 3 si arricchisce in Al e non contiene Zn.

	% atomica		
intermetallico	1	2	3
Mg	56,18	53,28	19,48
Ni	43,52	23,19	24,1
Al	0,00	23,52	56,42
Zn	0,29	0,00	0,00

Tabella 21- analisi quantitativa relativo all'intermetallico visibile nella figura 68

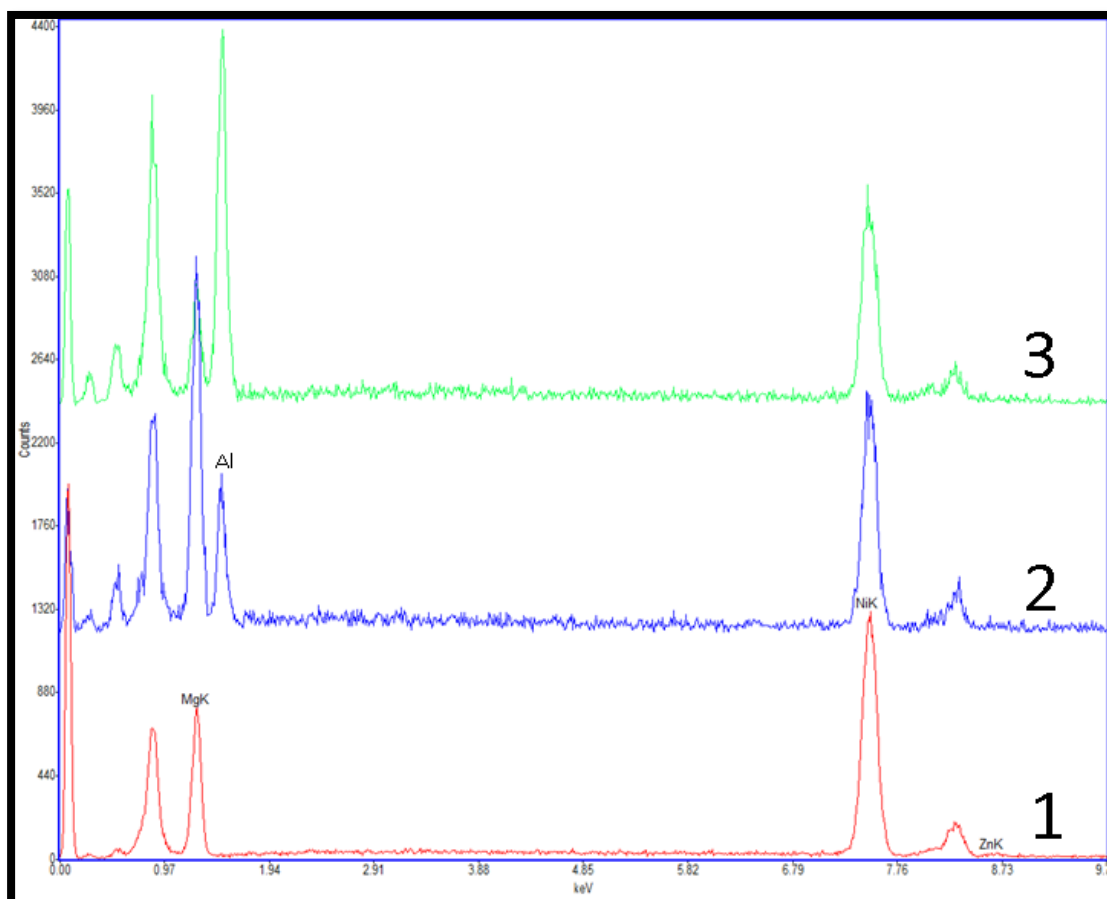


Figura 69 - spettro EDS relativo agli intermetalli visibili nella figura 68

Dopo il trattamento termico a 32 h lo strato di diffusione raggiunge lo spessore di 20 μm , costituito da 3 strati diversi, che risultano distinguibili facilmente anche al microscopio ottico.

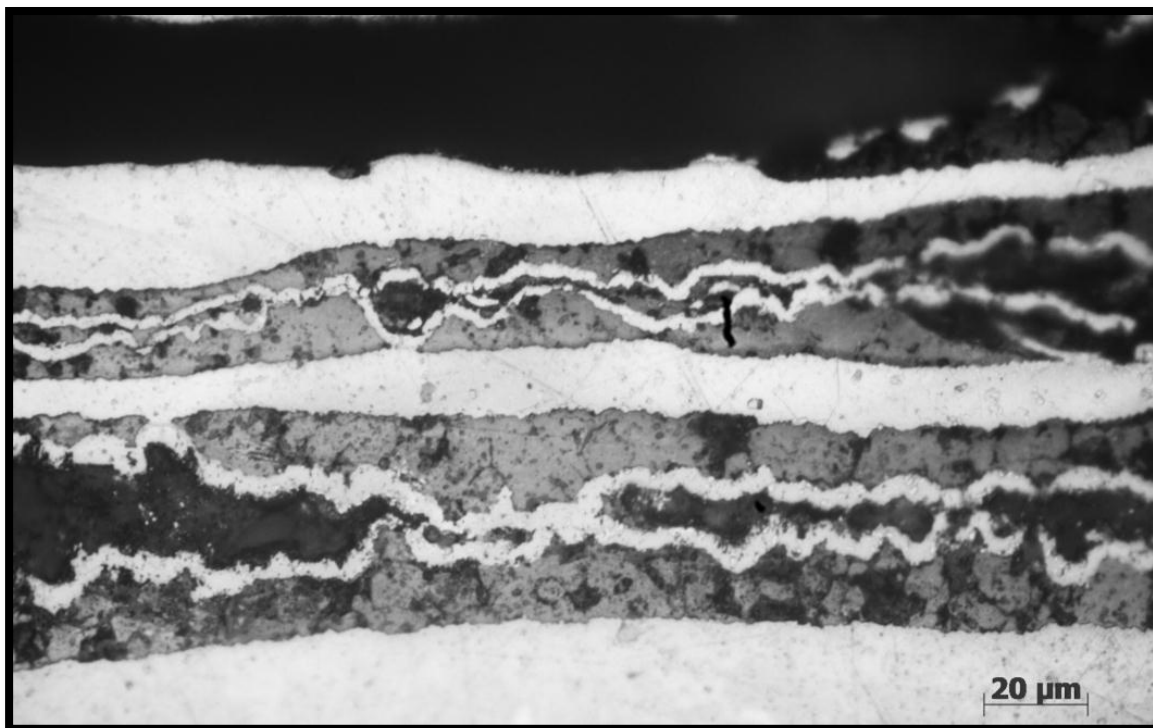


Figura 70- foto microscopio ottico del composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 32 h)

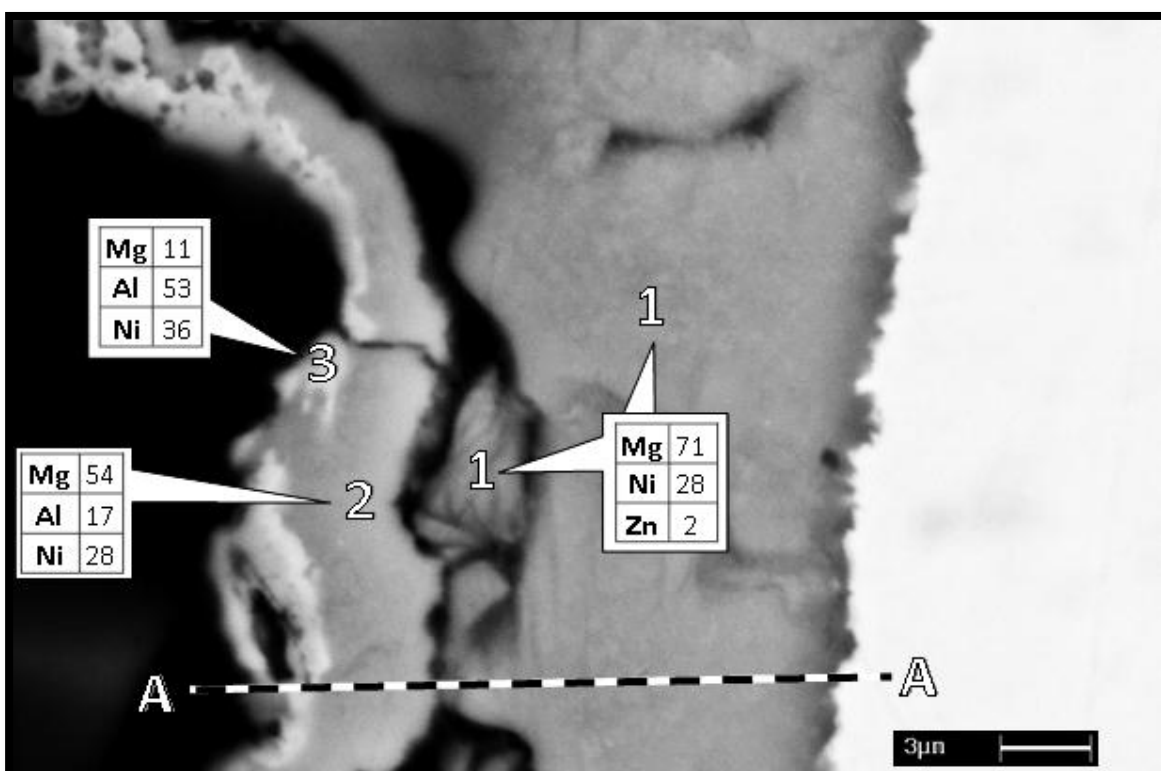


Figura 71- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 32 h)

La zona di diffusione indicata con il numero 1 in Figura 71 è simile in composizione a quella formatosi a 4h, ma è caratterizzata da un maggiore spessore (circa 13-15 μm).

La zona di diffusione indicata con il numero 2, con uno spessore di circa 5 μm , è caratterizzata da una quantità di Ni comparabile a quella trovata nella zona 1. La quantità di Mg scende al 54% mentre il valore dell'Al è del 17%.

La zona di diffusione 3 (con spessore inferiore al micron) è costituito principalmente da Alluminio, con Ni e Mg presenti in quantità rispettivamente sempre più inferiori.

Ricapitolando lo Zn si trova solo sull'intermetallico più vicino al Ni puro, in quantità inferiori a quanto rilevato nei trattamenti termici precedenti. La percentuale di Ni nell'intermetallico tende a rimanere costante e solo nella zona 3 si registrano valori di Ni leggermente superiori, mentre la percentuale di Mg tende a diminuire man mano che ci si allontana dal Ni puro. L'Alluminio si concentra nell'intermetallico più distante dal Nichel puro.

Si noti come rimanga costante la proporzione tra il Nichel e la somma di Alluminio e Magnesio (ben evidente nel profilo di concentrazione visibile in figura 73), manifestandosi nell'ipotesi che tutti e tre gli intermetallici condividano la stessa struttura, come se l'Alluminio e il Magnesio fossero parzialmente interscambiabili: infatti sono 2 elementi consecutivi della tavola periodica, presentano una massa atomica simile, e anche un raggio atomico comparabile (160 pm per il magnesio e 143 pm per l'alluminio, entrambi risultano di dimensioni maggiori del nichel 124 pm).

	% atomica		
intermetallico	1	2	3
Mg	70,73	54,18	11
Ni	27,71	28,6	35,94
Zn	1,56	0	0
Al	0	17,22	53,06

Tabella 22- analisi quantitativa relativo al composto intermetallico visibile nella figura 71

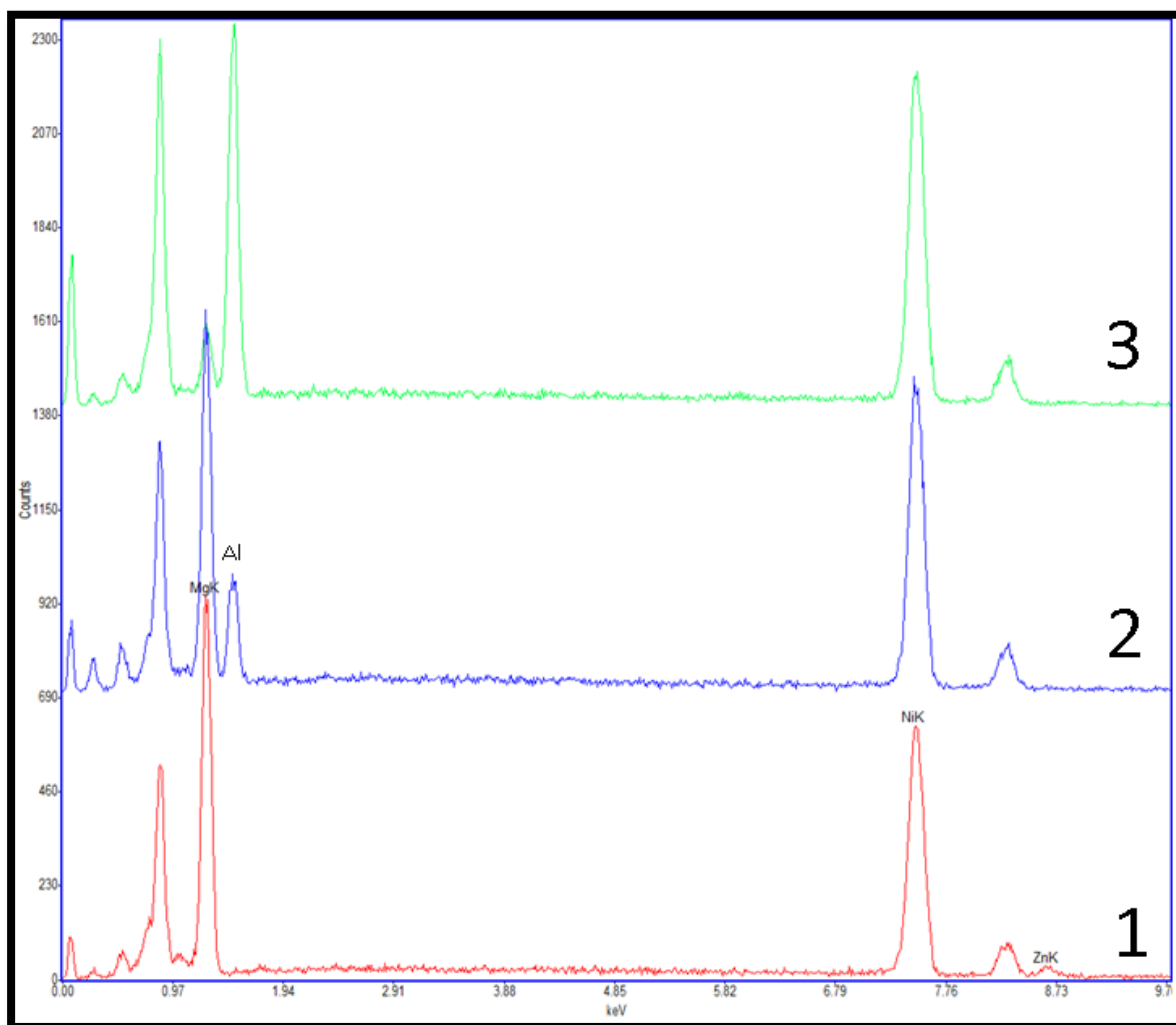


Figura 72- spettro EDS relativo agli intermetallici visibili nella figura 71

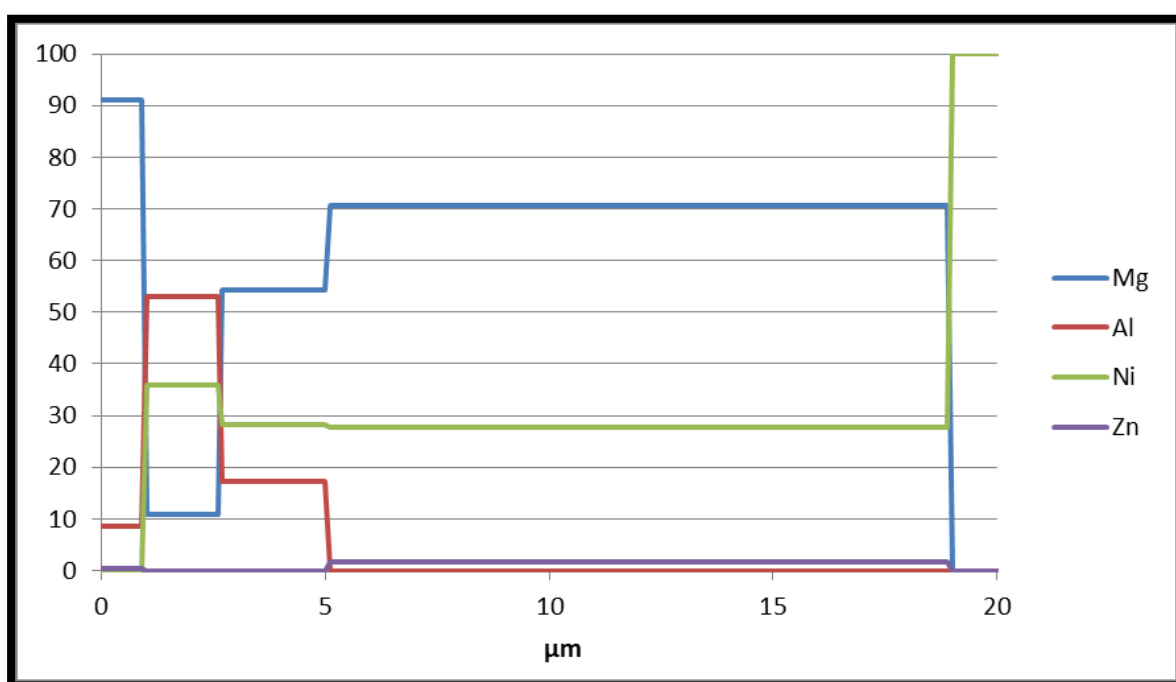


Figura 73- profilo di concentrazione (linea AA) degli intermetallici presenti nella figura 71

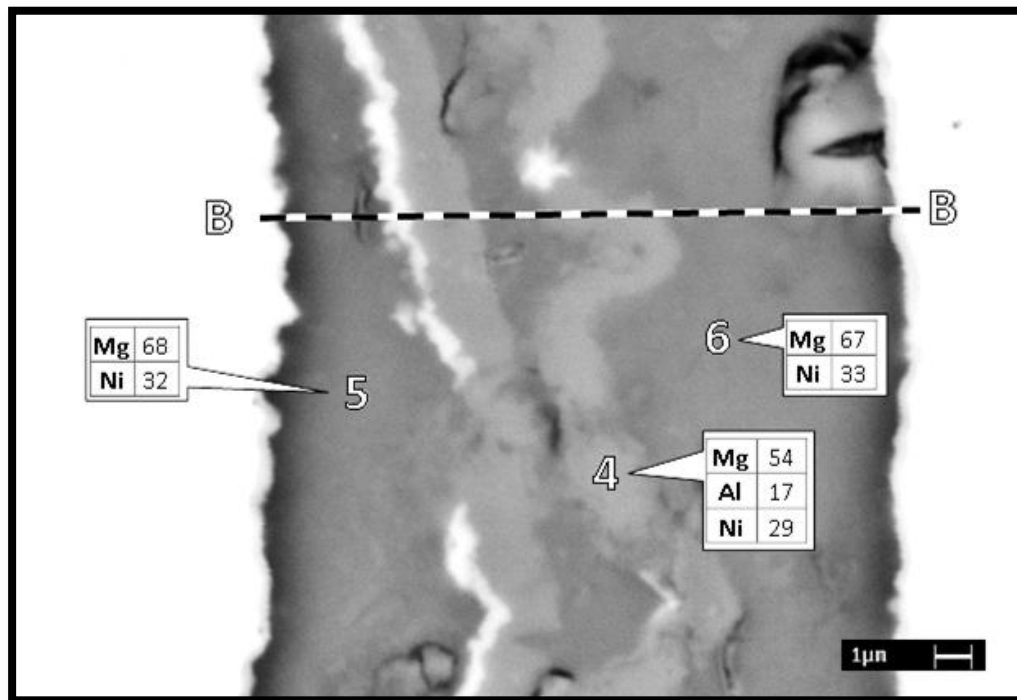


Figura 74- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 32 h)

L'immagine 74 focalizza l'attenzione su di una zona in cui tutta la lega AZ80 è stata trasformata un composto intermetallico. Anche in questo caso l'intermetallico risulta avere una composizione di Nichel abbastanza costante che si aggira sempre intorno al 30%. Un aspetto da notare è la posizione dell'intermetallico 3, intermedia tra i composti intermetallici 4 e 5, mentre nell'immagine precedente l'intermetallico con più alluminio risultava quello più lontano dal Nichel puro. L'intermetallico 5 e 6, analogamente al composto intermetallico 1 della figura 71, presenta la composizione stechiometrica prevista dal Mg_2Ni , ed appare lo stesso intermetallico che si genera nei laminati di Mg-Ni. In nessuno dei tre intermetallici è stata rivelata la presenza dello zinco.

Nella tabella 23 è presentata la composizione degli intermetallici dopo 32h di trattamento di Fig. 74:

	% atomica		
intermetallico	4	5	6
Mg	54,39	68,18	67,30
Ni	28,26	31,82	32,7
Al	17,34	0	0

Tabella 23 - analisi quantitativa relativa ai composti intermetallici visibili nella figura 74

Per facilitare la comprensione della proporzionalità degli elementi costituenti nell'evoluzione degli intermetallici, si presenta un profilo di concentrazione eseguito sulla sezione B-B in figura 74.

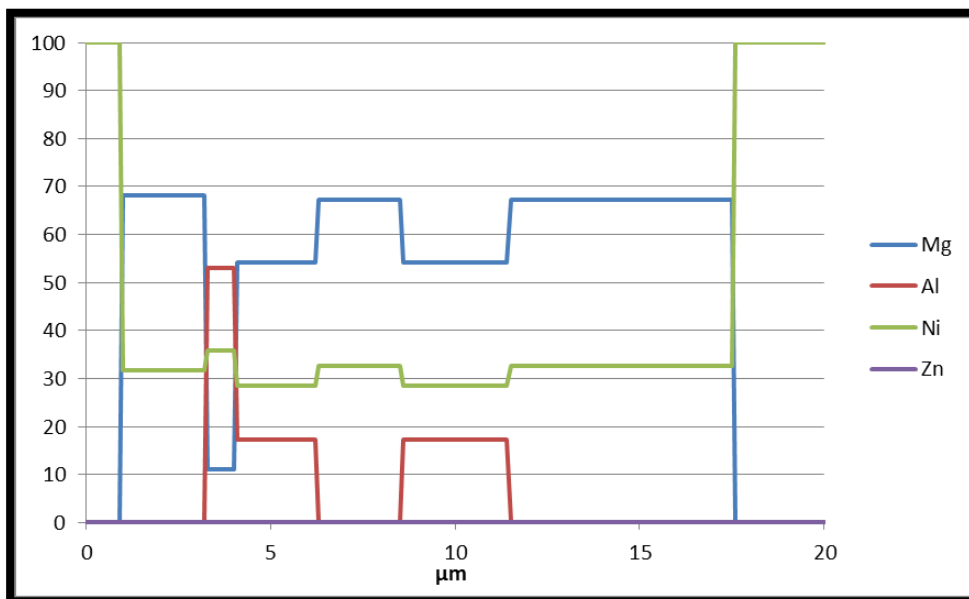


Figura 75- profilo di concentrazione (linea BB) dei composti intermetallici presenti nella figura 74

Si può inoltre osservare nelle figure 76 e 77 come in alcune zone del campione, all'interfaccia Mg/Ni siano presenti degli intermetallici con spessori di circa 3 micron, e con una quantità di Ni superiore rispetto ai casi precedenti. Si può ipotizzare che in alcune zone, la formazione dell'iniziale intermetallico Mg_2Ni sia inibita e con il prolungamento del trattamento termico si formi direttamente l'intermetallico contenente Al, che si formava successivamente al Mg_2Ni .

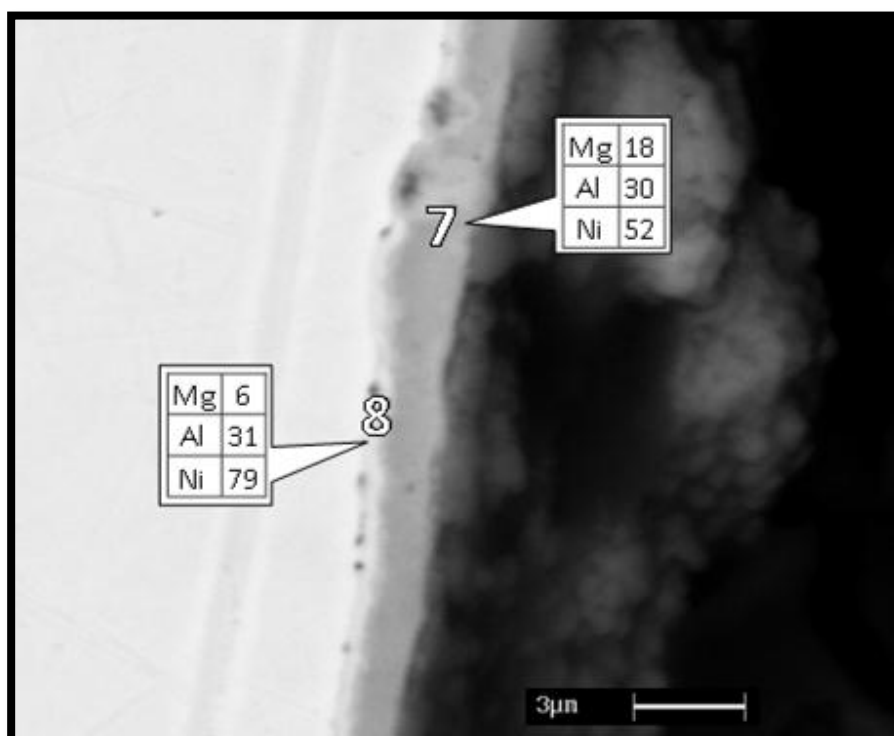


Figura 76- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 32 h)

Gli spessori degli intermetallici 7 e 9 (visibile rispettivamente nella figura 76 e 77) sono comparabili con spessori dell'intermetallico 2 presente nella figura 71, rafforzando l'ipotesi che si sia subito formato il secondo composto intermetallico. Anche la composizione di questi intermetallici è in accordo con quella riscontrata per il composto intermetallico 2.

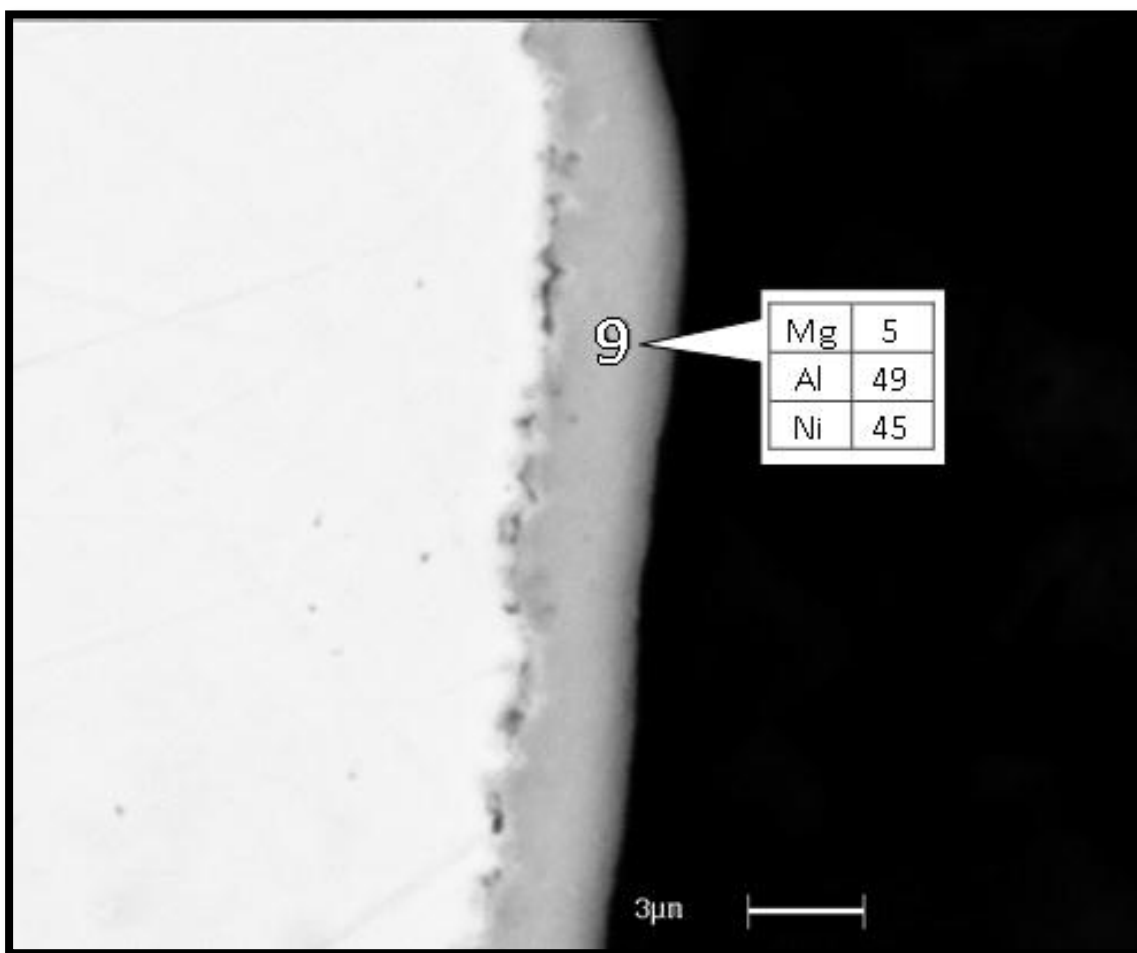


Figura 77- foto SEM composito AZ80-Ni (trattato termicamente per 32 h)

	% atomica		
intermetallico	7	8	9
Mg	18,10	5,92	5,49
Ni	52,29	78,94	45,04
Al	29,62	31,17	49,48

Tabella 24- analisi quantitativa relativa ai composti intermetallici visibili nella figura 76 e 77

Come nei casi precedenti, con l'intenzione di valutare le proprietà meccaniche degli intermetallici, sono state eseguite delle prove di micro durezza vickers per l'intermetallico 1 e 2. Non è stato possibile effettuare la misura sull'intermetallico 3, in quanto risultava troppo sottile per poter condurre la prova. La durezza

dell'intermetallico 1 è comparabile all'intermetallico Mg_2Ni , mentre l'intermetallico 2, che prevede anche la presenza di Al, presenta una durezza maggiore, giustificabile probabilmente dal maggiore ingombro sterico che irrigidisce la struttura.

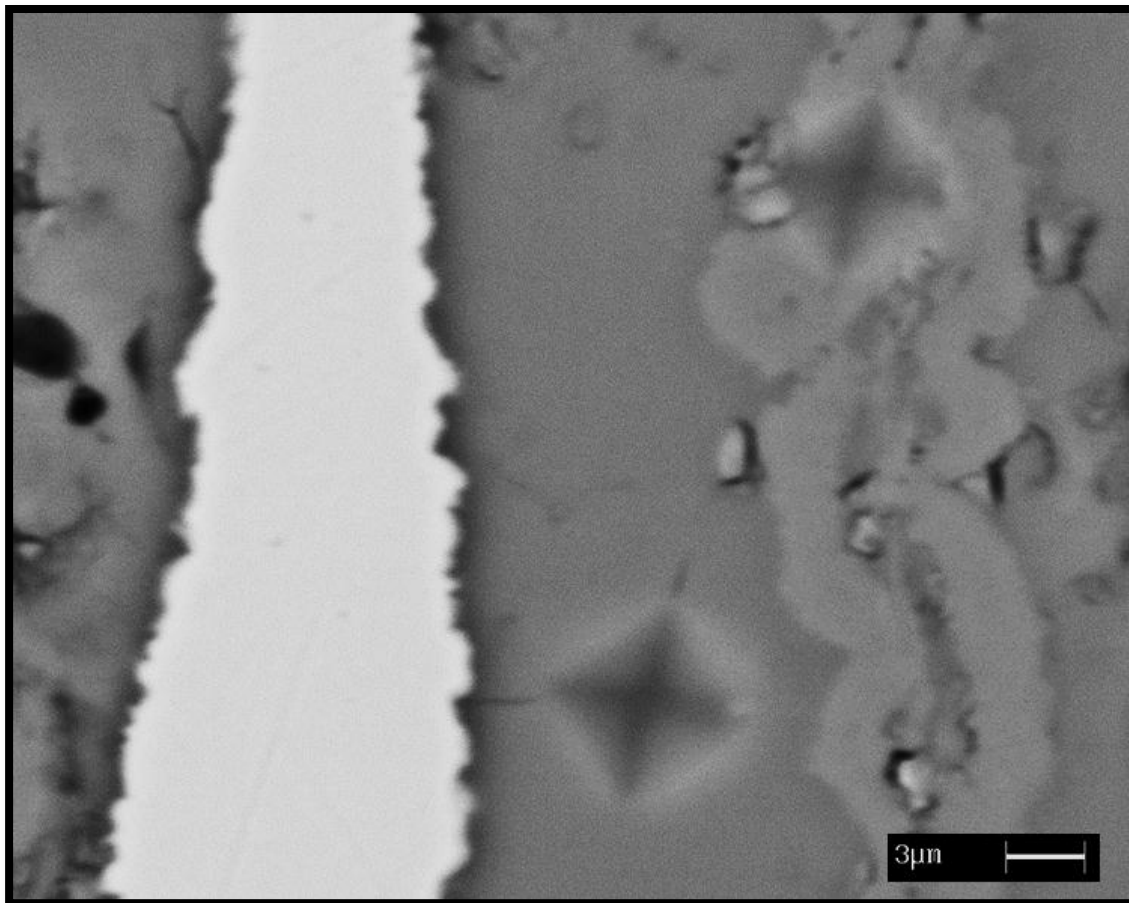


Figura 78- foto SEM dell'impronta di microdurezza negli intermetallici

	HV_{0,015/30}
AZ80	71
Ni	110
Intermetallico 1	389
Intermetallico 2	458

Tabella 25- media delle durezza delle fasi del laminato AZ80-Ni

L'analisi XRD conferma la presenza del composto intermetallico Mg_2Ni mentre non rileva la presenza degli altri intermetallici, probabilmente in quanto la loro quantità non è sufficientemente elevata per produrre un segnale rilevabile. I picchi relativi all'intermetallico, sebbene ben distinguibili, appaiono meno sviluppati rispetto ai casi precedenti, probabilmente a causa del fatto che è presente una minor quantità di composto intermetallico nel campione analizzato. Si fa notare come alcuni picchi

secondari della lega AZ80, siano completamente scomparsi nel laminato finale presumibilmente poiché buona parte della lega è stata trasformata in intermetallico.

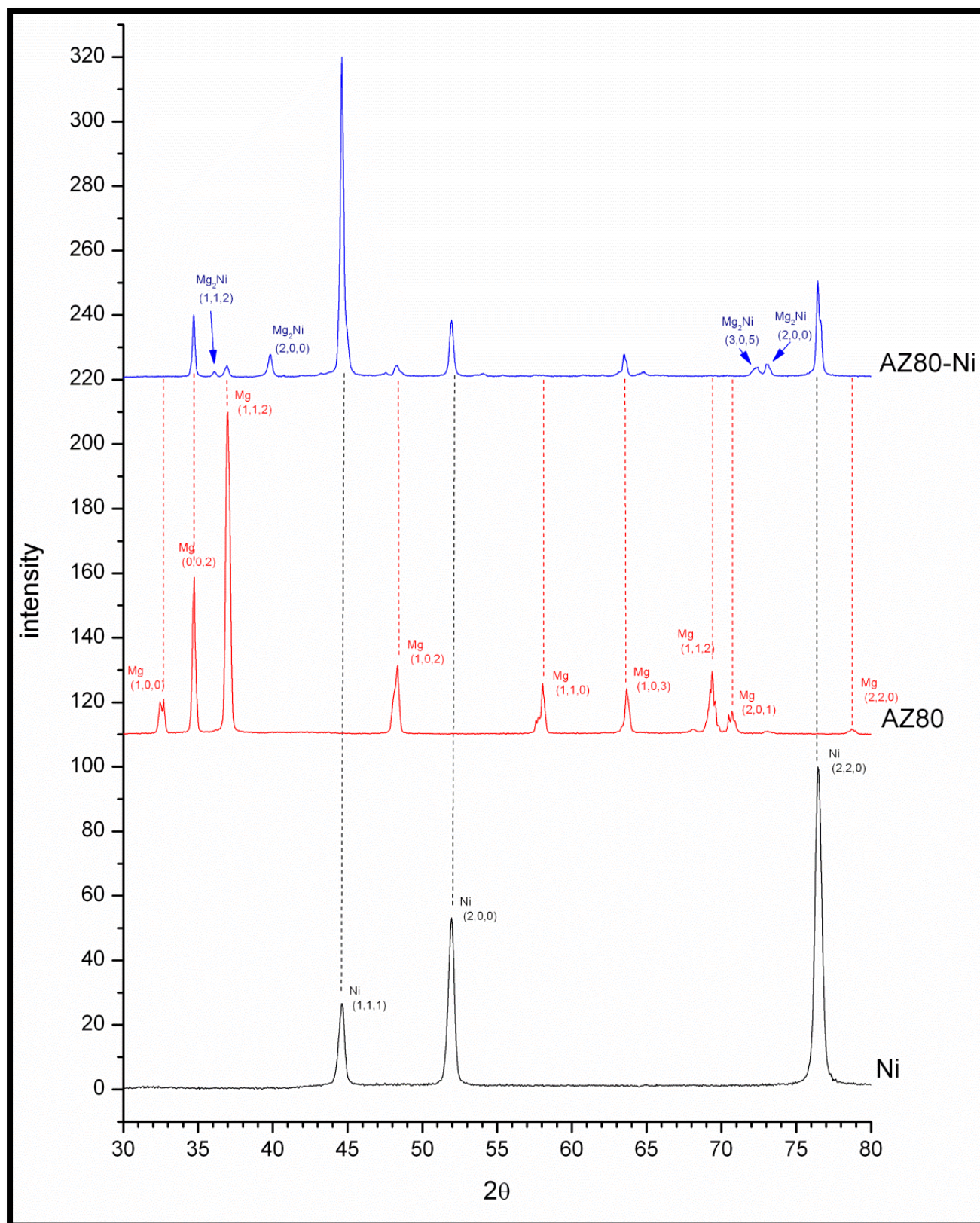


Figura 79- pattern di diffrazione dell'analisi XRD su laminato AZ80-Ni (trattamento termico di 32 h)

3.3.4 EVOLUZIONE DELLO SPESSORE DEI COMPOSTI INTERMETALLICI

Nonostante nella trattazione precedente si già stato preso in considerazione lo spessore dei composti intermetallici nei singoli casi, si dedica ora una trattazione più approfondita delle velocità di crescita dell'intermetallico tra le tre leghe di Magnesio utilizzate. Diagrammando gli spessori delle fasi in funzione del tempo appare subito evidente come i laminati Mg-Ni garantiscano uno spessore degli intermetallici sempre maggiore rispetto a quanto avviene utilizzando delle leghe di magnesio che contengono Al e Zn. Risulta comunque altrettanto evidente che nonostante le leghe AZ31 e AZ80 ritardino la comparsa del composto intermetallico, l'andamento della crescita appare analogo, con una velocità di sviluppo che diminuisce all'aumentare della lunghezza del trattamento termico. Curiosamente tutti e tre gli andamenti presentano un flesso dopo 4-8 ore dall'inizio della comparsa dell'intermetallico. Le curve di crescita dell'intermetallico generato nei laminati AZ31 e AZ80 appaiono molto simili, nonostante quest'ultima lega contenga una quantità molto più elevata di elementi alliganti.

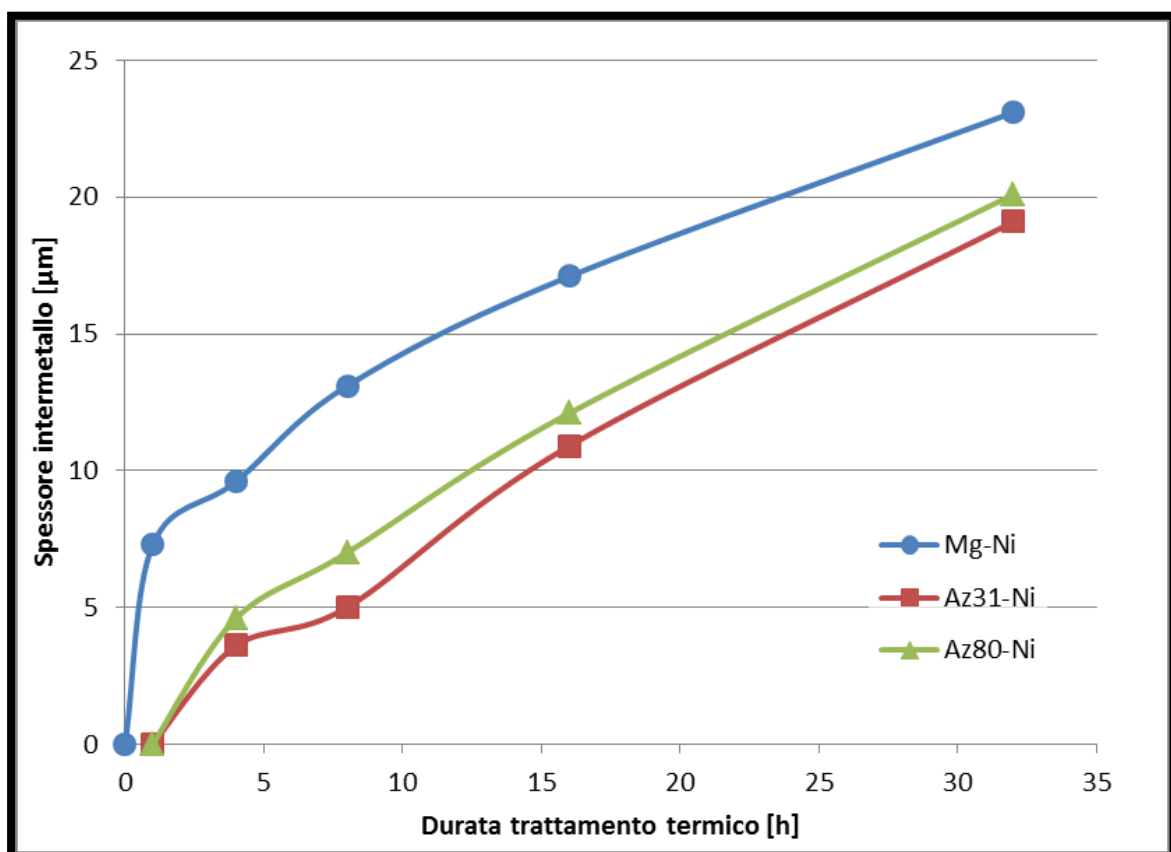


Figura 80- spessori totali dei composti intermetallici

Ipotizzando di voler creare un laminato dove tutto il metallo base viene trasformato in intermetallico, si può sfruttare il diagramma riportato in figura 80 per ricavare mediante estrapolazione la durata più opportuna del trattamento termico necessario.

Nei laminati AZ80 si registra la crescita di 3 composti intermetallici distinti, e nella figura 81 si riporta la variazione dello spessore nel tempo delle varie fasi. L'intermetallico I (Mg_2Ni , che corrisponde agli intermetallici che si formano nei laminati Mg-Ni e AZ31-Ni) è il primo che si forma e rappresenta sempre il composto intermetallico più abbondante. Nei trattamenti termici più lunghi appaiono altri due intermetallici, non rilevati nei laminati Mg-Ni e AZ31-Ni: l'intermetallico II, che si presenta più ricco in Zn e l'intermetallico III, che possiede un elevato tenore di Al, ed è caratterizzato da uno spessore sempre inferiore agli altri 2 composti intermetallici precedentemente citati.

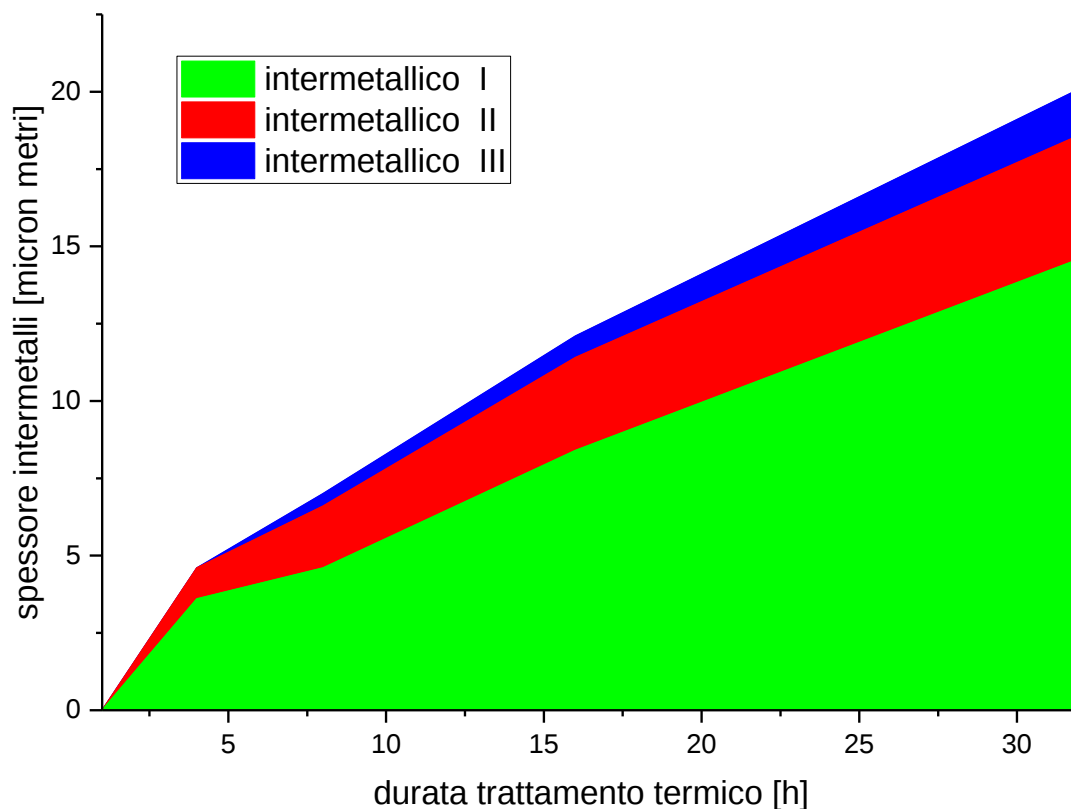


Figura 81- spessori dei tre composti intermetallici del laminato AZ80

CONCLUSIONI

Durante questo lavoro di tesi è stato sviluppato un procedimento per la formazione di compositi intermetallici all'interno di un laminato formato da Nichel e leghe di Magnesio, tramite un processo di Accumulative Roll Bonding e successivi trattamenti termici per favorire la diffusione.

Il processo ARB si è dimostrato efficace nel produrre un'adesione meccanica tra le fasi del laminato, ma non sufficiente per generare una diffusione delle specie chimiche necessaria a produrre gli intermetallici.

I trattamenti termici a 470°C portano alla formazione dei composti intermetallici che rafforzano la giunzione tra le fasi presenti nel laminato, trasformando l'adesione meccanica, generata con il processo ARB, in un legame metallurgico, che conferisce al materiale delle migliori proprietà meccaniche.

Il Magnesio puro permette una rapida crescita del composto intermetallico Mg_2Ni , che presenta una durezza superiore ai 400 HV_{0,015/30}, diventando di gran lunga la fase più dura all'interno del composito creato.

L'utilizzo delle leghe AZ aumenta la complessità del sistema, nonostante l'intermetallico di base rimanga sempre il Mg_2Ni , che è il primo a formarsi anche nelle leghe AZ31 e AZ80. Successivamente diffonde lo zinco e si formano degli intermetallici con una quantità variabile di questo elemento. Dalle prove effettuate sembra che l'Al sia l'ultimo elemento a diffondere e induce la formazione di un terzo strato ricco in questo elemento.

Tutti i composti intermetallici condividono un tenore di Ni vicino al 33% (tipico del Mg_2Ni), mentre il Mg e l'Al appaiono in competizione tra di loro. Il rapporto tra Mg e

Al rimane inalterato. Mentre nell'intermetallico centrale è il Magnesio ad essere presente in quantità maggiore, nel composto intermetallico più esterno i ruoli si invertono, e l'Alluminio risulta preponderante.

L'intermetallico centrale raggiunge una durezza superiore ai 450 HV, spiegabile con la presenza dell'Alluminio.

Alcune interfacce Mg/Ni appaiono inattive nei trattamenti termici più brevi, in quanto non è stata osservata la diffusione del Ni e del Mg e di conseguenza non si assiste alla formazione del Mg_2Ni . Aumentando i tempi di trattamento, si osserva la formazione della fase intermetallica contenente una elevata quantità di Al.

In conclusione, in accordo con i dati ottenuti, il processo di Accumulative Roll Bonding, seguito da un successivo trattamento di diffusione, risulta essere un valido ed economico procedimento per lo sviluppo di compositi intermetallici all'interno di laminati di Nichel e leghe di Magnesio.

BIBLIOGRAFIA

[1] B.KITTILSEN, "Magnesium Alloys, Cast" , Encyclopedia of advanced materials, EDITORS D.BLOOR, R.J.BROOK, M.C.FLEMINGS, S.MAHAJAN pp.1400-1414

[2] "Magnesio", Dizionario di ingegneria, UNIONE TIPOGRAFICA EDITRICE TORINESE, pp.438-440 Vol.7

[3] G. Voss, "Alloys of nickel with tin, lead, thallium, bismuth, chromium, magnesium, zinc, and cadmium," *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, vol. 57, pp. 34–71, 1908.

[4] J. L. Haughton and R. J. M. Payne, "Alloys of magnesium research. I. The constitution of the magnesium-rich alloys of magnesium and nickel," *Journal of the Institute of Metals*, vol. 54, pp. 275–284, 1934.

[5] J. L. Haughton and R. J. M. Payne, "Alloys of magnesium research. I. The constitution of the magnesium-rich alloys of magnesium and nickel," *Journal of the Institute of Metals*, vol. 54, pp. 275–284, 1934.

[6] P. D. Merica and R. G. Waltenberg, "Malleability and metallography of nickel," Tech. Paper National Bureau of Standards (U.S) 19, 1925.

[7] K. Schubert and K. Anderko, "Crystal structure of NiMg_2 , CuMg_2 and AuMg_3 ," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 42, pp. 321–324, 1951.

[8] P. Bagnoud and P. Feschotte, "Binary systems of magnesiumcopper andmagnesium-nickel, especially the nonstoichiometry of the MgCu_2 and MgNi_2 laves phases,," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 69, no. 2, pp. 114–120, 1978.

[9] F. Laves and H. Witte, "X-ray determination of structure of MgNi_2 ," *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*, vol. 14, p. 1002, 1935.

[10] K. H. J. Buschow, "Magnetic properties of MgCo_2 , MgNi_2 and Mg_2Ni ," *Solid State Communications*, vol. 17, no. 7, pp. 891–893, 1975.

[11] F. Laves and H. Witte, "X-ray determination of structure of MgNi_2 ," *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*, vol. 14, p. 1002, 1935.

[12] Tamotsu T. Uedaa, Makoto Tsukaharaa, Yoshihisa Kamiyaa, Shiomi Kikuchib
"Preparation and hydrogen storage properties of $\text{Mg-Ni-Mg}_2\text{Ni}$ laminate composites"

[13] K. Wu, H. Chang, E. Maawad, W.M. Gan, H.G. Brokmeier, M.Y. Zheng, "Microstructure and mechanical properties of the Mg/Al laminated composite fabricated by accumulative roll bonding (ARB)"