

**IGF - XI Convegno Nazionale
Gruppo Italiano Frattura
Brescia, 4-6 luglio 1995**

**MICROSTRUTTURA E MECCANISMO DI FRATTURA DEL COMPOSITO Ti-6Al-4V
CON FIBRE SIGMA DI SiC.**

C.Badini *, G.M.La Vecchia **

* Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino

** Dipartimento di Meccanica, Università di Brescia

SOMMARIO

E' stata esaminata l'influenza di trattamenti termici condotti a temperature di 600-1000 °C su microstruttura, resistenza a trazione e meccanismo di frattura del composito Ti-6Al-4V/SiC (fibre sigma).

Trattamenti prolungati a temperatura superiore a 600 °C causano una sensibile riduzione delle caratteristiche meccaniche dovuta a reazioni interfacciali tra matrice e rinforzante che determinano sia il danneggiamento delle fibre sia la fragilizzazione della matrice. Tali reazioni comportano anche una modificazione della modalità di frattura.

INTRODUZIONE

Le fibre lunghe di carburo di silicio sono state nell'ultimo decennio uno dei rinforzanti maggiormente impiegati nella produzione di compositi con matrice in lega di titanio. Nonostante le ottime caratteristiche meccaniche (resistenza a trazione e modulo specifico elevati) di questa categoria di compositi, il loro impiego ad alte temperature risulta problematico a causa dell'insorgere di reazioni interfacciali tra il Ti contenuto nella matrice e il SiC. Tali reazioni comportano il degrado delle fibre con formazione di uno strato intermedio fragile costituito da carburi e siliciuri di titanio [1-2].

Per questo motivo sono stati proposti ricoprimenti superficiali delle fibre in grado di rallentare le reazioni all'interfaccia rinforzante/matrice. Uno strato superficiale arricchito di carbonio rispetto alla fibra di SiC ha dimostrato, a tale proposito, una certa efficacia. Le fibre di questo tipo, conosciute come fibre SCS, e la stabilità termica dei loro compositi con matrice in lega di titanio sono state ampiamente studiate [2-7].

Più recentemente la B.P. Metal Composites ha proposto un altro tipo di fibre di SiC protette da un doppio rivestimento di C e TiB₂, denominate fibre sigma. Le reazioni interfacciali tra fibre di questo tipo e la matrice di un composito Ti-6Al-4V/SiC sono state precedentemente studiate mediante varie tecniche microanalitiche [8-12] evidenziando l'efficacia dello strato protettivo. L'effetto delle reazioni chimiche all'interfaccia su alcune proprietà meccaniche è stato oggetto di recenti ricerche [13-14]. In questa nota si discute dell'influenza della crescita dello strato di reazione sulle proprietà tensili e sul meccanismo di frattura del composito.

PARTE SPERIMENTALE

Sono stati utilizzati pannelli di composito multistrato (sei strati) con matrice in lega Ti-6Al-4V rinforzata con fibre lunghe di SiC. Il materiale composito è stato prodotto dalla B.P. Metal Composites Ltd. per pressatura (180 MPa) a caldo (900 °C) di fogli di lega e fibre sigma disposte in modo unidirezionale, tecnica che ha consentito di ottenere un pannello di spessore pari a circa 1mm.

Le fibre sigma presentano un diametro di 100 µm e sono costituite da un cuore di W (diametro 12 µm) su cui è depositato il carburo di silicio; la superficie delle fibre è rivestita da un doppio strato di grafite e TiB₂ dello spessore complessivo di 2 µm.

Sono stati realizzati campioni prismatici di dimensioni 25 x 3 x 1 mm destinati alla caratterizzazione microstrutturale e provette di trazione a sezione rettangolare e di spessore pari a quella del pannello con le fibre disposte parallelamente alla direzione di applicazione del carico. Tali campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici alle temperature di 600, 800 e 1000 °C per periodi di 1000, 360 e 70 ore rispettivamente; i trattamenti sono stati condotti in vuoto.

La microstruttura del composito prima e dopo trattamento termico è stata esaminata mediante microscopia elettronica a scansione, spettroscopia Auger, diffrazione di raggi X e spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

L'analisi Auger ha consentito di ricavare i profili di concentrazione degli elementi in funzione della distanza della superficie. A tale scopo l'analisi è stata ripetuta dopo asportazione progressiva di materiale mediante bombardamento ionico condotto perpendicolarmente alla giacitura delle fibre come descritto in dettaglio in lavori precedenti [9, 12].

Le osservazioni al SEM e le analisi EDS sono state condotte in corrispondenza di punti appartenenti allo strato di reazione e alla matrice metallica su campioni ricavati sezionando trasversalmente il pannello.

Le prove di trazione con campioni opportunamente strumentati sono state effettuate a temperatura ambiente. Le superfici di frattura sono state analizzate mediante microscopia elettronica a scansione.

Alcuni trattamenti termici sono stati ripetuti alla temperatura di 600 °C esponendo i campioni al contatto con l'aria per poter valutare, al variare dei tempi di trattamento, le modificazioni microstrutturali indotte dalla presenza di un'atmosfera ossidante.

RISULTATI

Osservazioni microstrutturali

Il trattamento termico sotto vuoto causa una radicale modificazione della microstruttura del campione: intervengono reazioni chimiche all'interfaccia fibra/matrice e precipitazione di fasi infragilenti all'interno della matrice metallica. Nelle figure 1-2 sono rappresentate le sezioni trasversali del materiale non trattato e del medesimo dopo esposizione isoterma a 1000 °C (70 h). In Fig.1 si osserva come il rivestimento più esterno delle fibre (inizialmente costituito da TiB₂) reagisca con la matrice metallica per formare una fase con struttura aciculare (TiB) già durante la produzione del composito. Lo strato di reazione cresce progressivamente con il periodo e la temperatura di trattamento a scapito degli strati continui di C e TiB₂ e della matrice. Dopo 1000 ore a 600 °C si è ad esempio osservato che

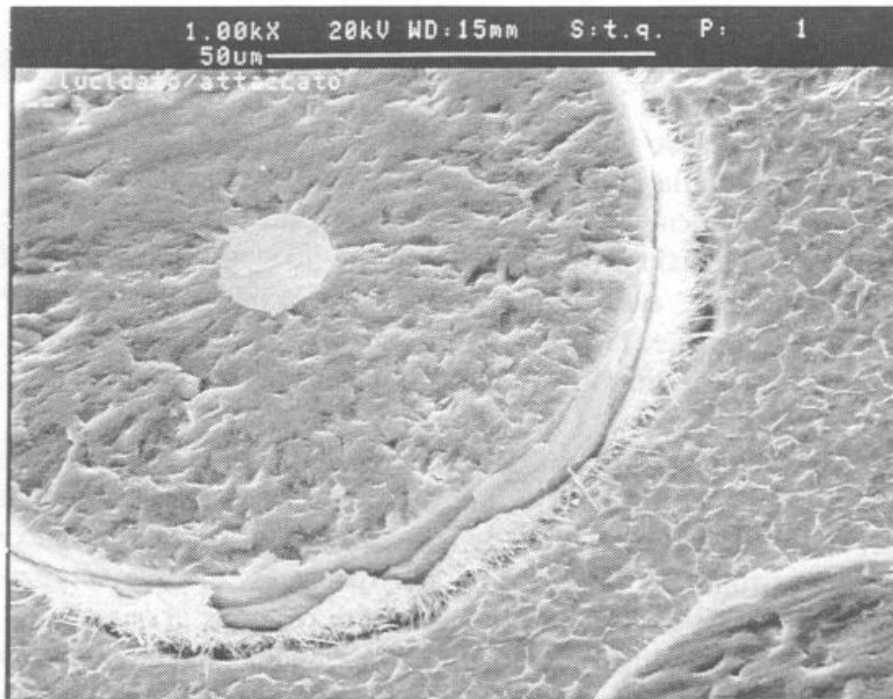


Fig.1 - Sezione trasversale del composito Ti-6Al-4V/SiC tal quale (attacco: soluzione acquosa 5% HF, 7,5% HNO₃): formazione di uno strato di reazione durante la preparazione del composito con TiB in forma aciculare.

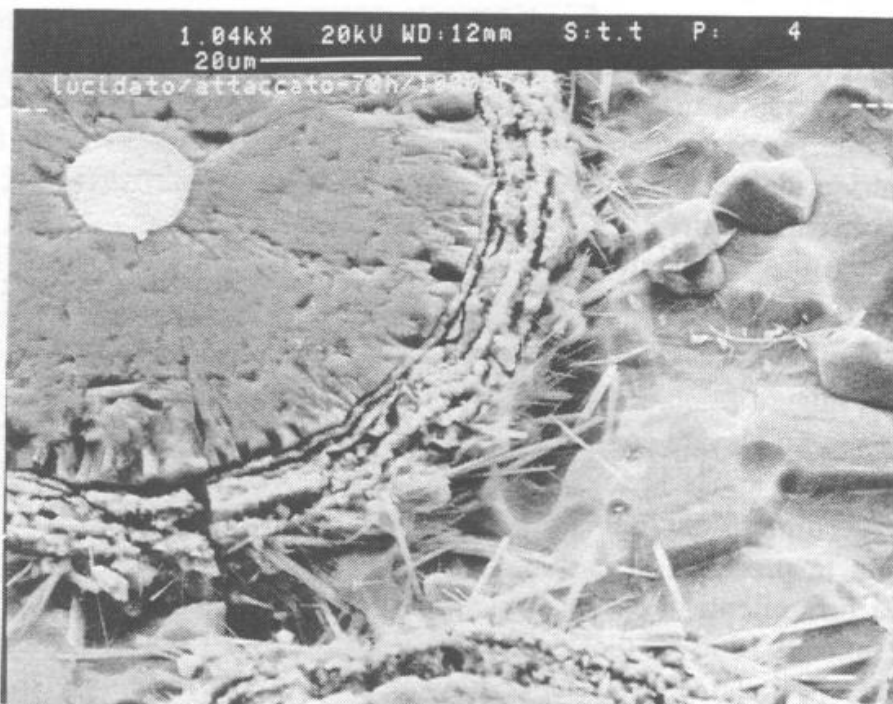


Fig.2 - Sezione trasversale del composito dopo trattamento sotto vuoto per 70 ore a 1000 °C (attacco: soluzione acquosa 5% HF, 7,5% HNO₃): crescita dello strato di reazione costituito da anelli concentrici di diversa composizione.

lo strato di reazione raggiunge uno spessore di circa 10 μm . Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione e le analisi EDS evidenziano in questa zona la presenza sia di silicio che di carbonio (Fig.3). L'elevato tenore di C e Si riscontrato con l'analisi SEM - EDS deve essere attribuito unicamente alla composizione dello strato di reazione che in questo caso presenta estensione notevolmente superiore alla zona interessata dal fascio di elettroni. Quindi si è verificata la diffusione di carbonio e silicio appartenenti alla fibra e al suo rivestimento verso la matrice e di titanio presente nella lega verso le fibre. Lo strato di reazione contiene probabilmente TiB, TiC e siliciuri di Ti mentre appare improbabile la formazione di borocarburi di titanio a causa del differente reticolo cristallino di TiB (ortorombico) e TiC (cubico) [15].

L'esposizione del materiale per 70 ore a 1000 °C comporta una marcata crescita dello strato di reazione che raggiunge spessori dell'ordine di 15 μm e la totale scomparsa degli strati protettivi originari della fibra (Fig.2). La Fig.4 evidenzia un ingrandimento dello strato di reazione che appare strutturato in zone concentriche a diversa composizione come avvalorato dagli spettri EDS. All'interno dello strato di reazione si osservano parti ricche di silicio che si alternano ad altre contenenti contemporaneamente carbonio e silicio. L'alternanza di strati di carburi e siliciuri di Ti nella zona di reazione era già stata osservata da Martineau e Dudek [2, 4] nel caso di compositi a matrice di titanio contenenti fibre SCS. La formazione di queste fasi è attribuita alla reazione che coinvolge il cuore della fibra:



In Fig.5 sono rappresentati i profili di concentrazione ottenuti con tecnica Auger su campioni prima e dopo trattamento termico [12]; come discusso in un precedente lavoro trattamenti a partire dalla temperatura di 600 °C comportano la diffusione progressiva di B, C e Si dalla fibra verso la matrice e di Ti nella direzione opposta con crescita di uno strato di reazione all'interfaccia e progressivo attacco da parte della matrice della fibra rinforzante. Anche la matrice del composito subisce modificazioni microstrutturali a seguito dei sopracitati trattamenti termici.

Trattamenti isotermi a temperature di 600-800 °C causano la crescita del grano cristallino nella matrice di titanio con struttura α - β e la ripartizione differenziata degli elementi leganti tra le due fasi; in Fig.6 è evidenziato un cristallo β in cui si sono concentrati elementi pesanti (V e, in misura minore, Fe); la matrice circostante (fase α) è praticamente priva di vanadio e presenta un elevato contenuto di alluminio. Il trattamento termico alla temperatura di 1000 °C comporta anche la formazione, all'interno della matrice metallica, di particelle fragili di rilevanti dimensioni (dell'ordine di 10 μm) con un elevato tenore di C (Fig.7). Con tutta probabilità la presenza di carbonio nella matrice metallica causa la nucleazione e crescita di fasi infragilenti di carburo di titanio. L'analisi diffrattometrica ai raggi X dopo trattamento termico a 1000 °C dimostra infatti la presenza di rilevanti quantità di TiC oltre alla formazione, limitatamente alle porzioni superficiali dei campioni, di carbonitruri di titanio e ossidi misti di alluminio e silicio imputabili ad un parziale inquinamento del campione per contatto con tracce di aria (Fig.8). Lo spettro di diffrazione del composito tal quale non contiene picchi attribuibili al carburo di silicio probabilmente perchè presente in forma amorfa.

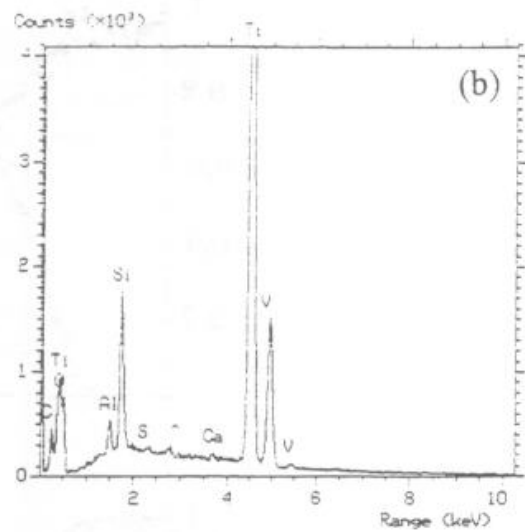


Fig.3 - Composito dopo 1000 ore a 600 °C (a); analisi EDS dello strato di reazione (b).

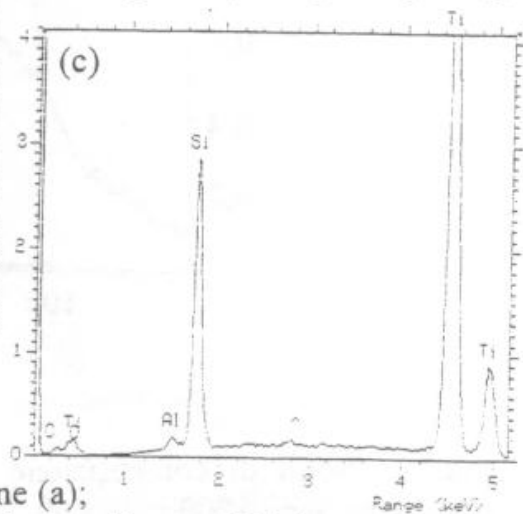
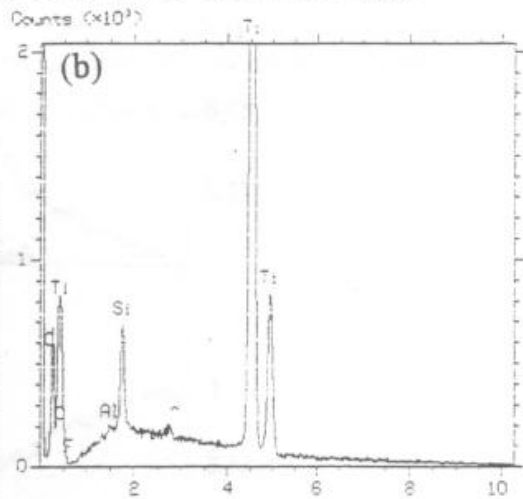
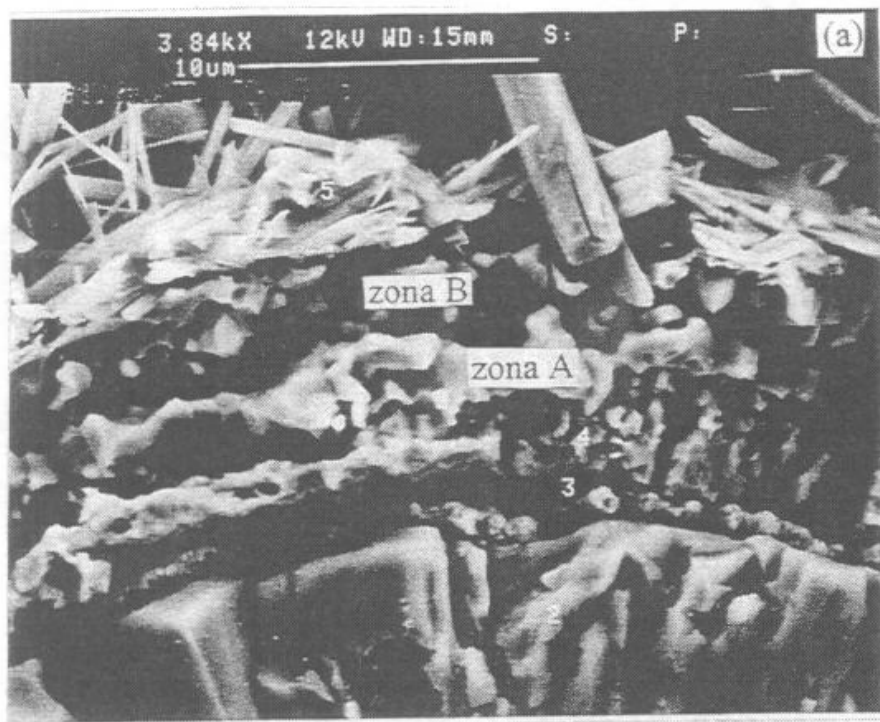


Fig.4 - Composito dopo 70 ore a 1000 °C: strato di reazione (a); analisi EDS relativa alla zona A (b); analisi EDS relativa alla zona B (c).

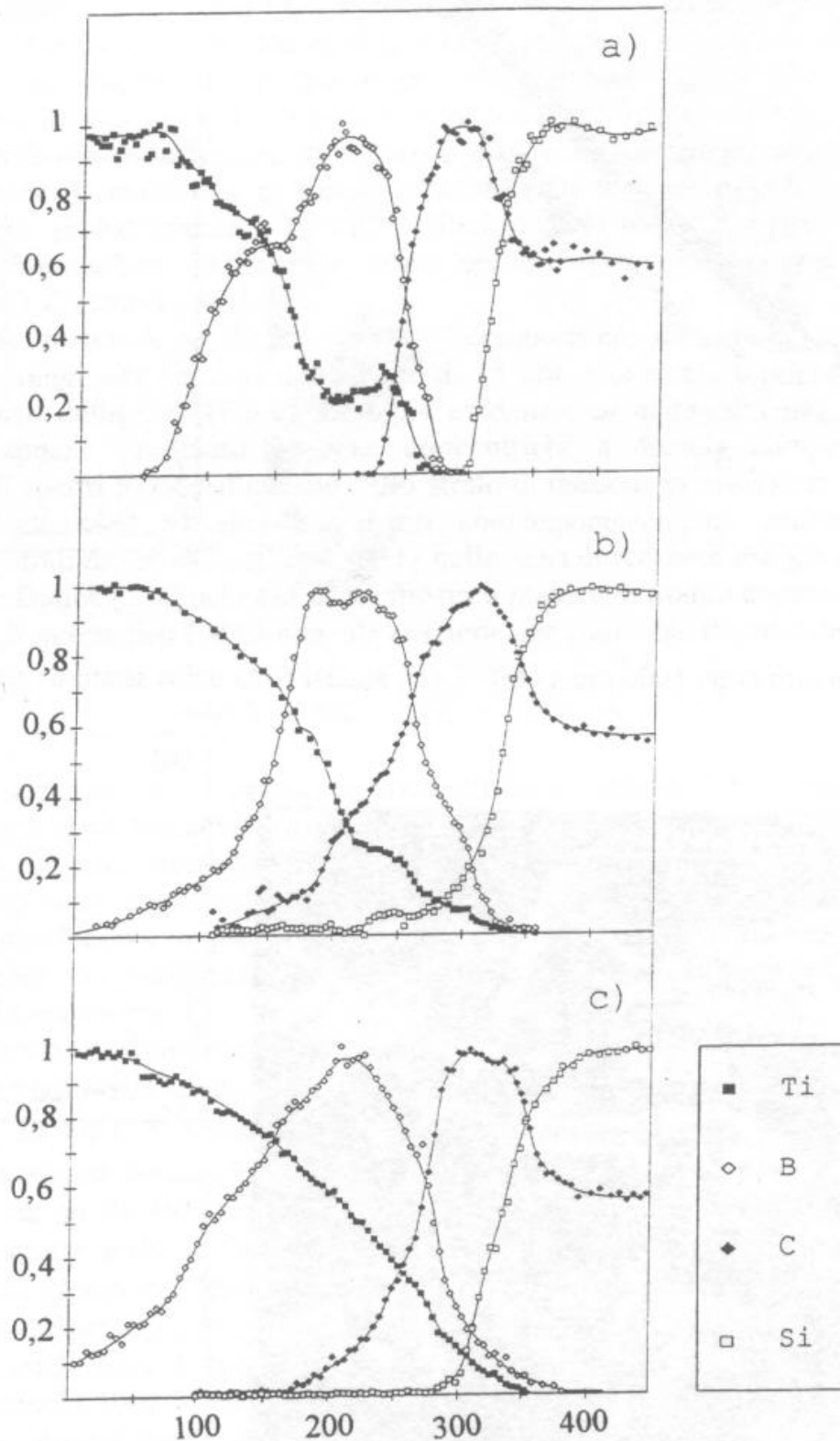


Fig.5 - Profili di composizione Auger del composito [12]: a) composito tal quale; b) composito dopo 1000 ore a 600 °C; c) composito dopo 750 ore a 700 °C.

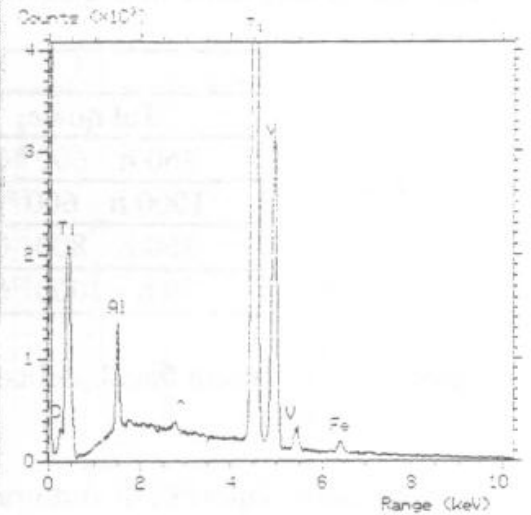
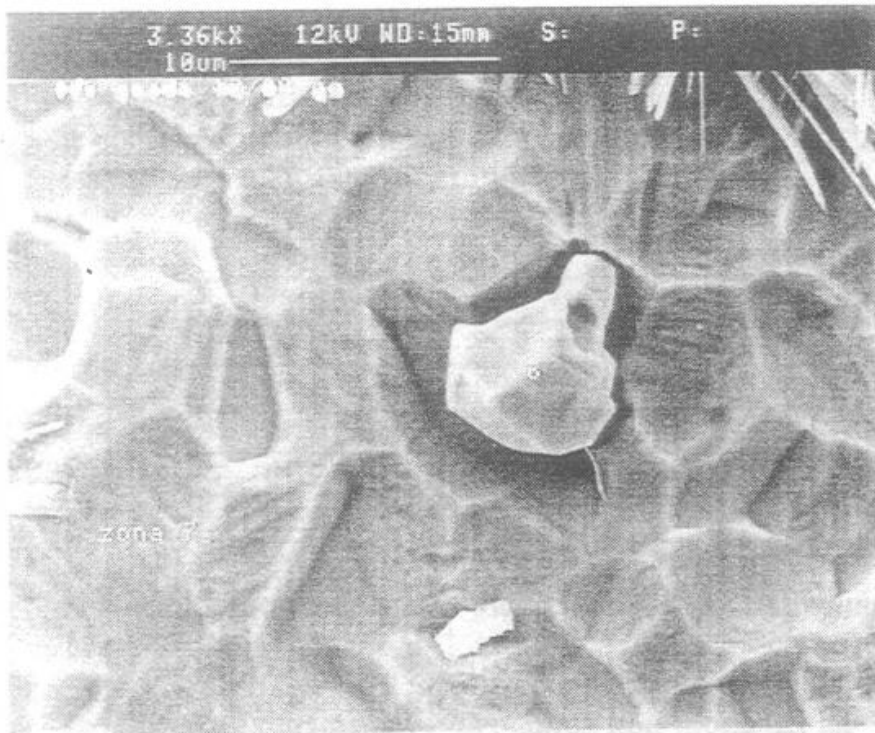


Fig.6 - Sezione trasversale del composito dopo 1000 ore a 600 °C (attacco: soluzione acquosa 5% HF, 7,5% HNO₃): a) crescita di cristalli di fase β nella matrice; b) analisi EDS della fase β .

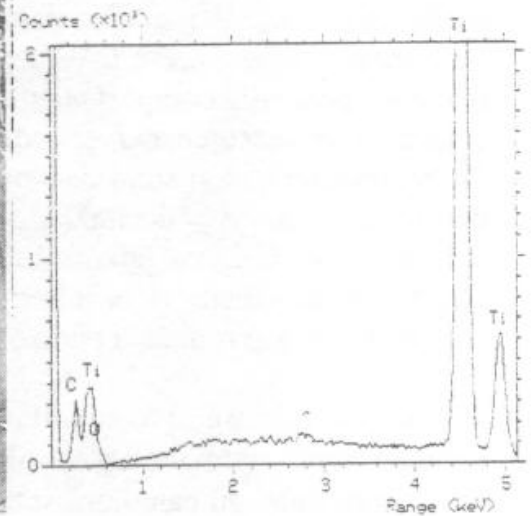
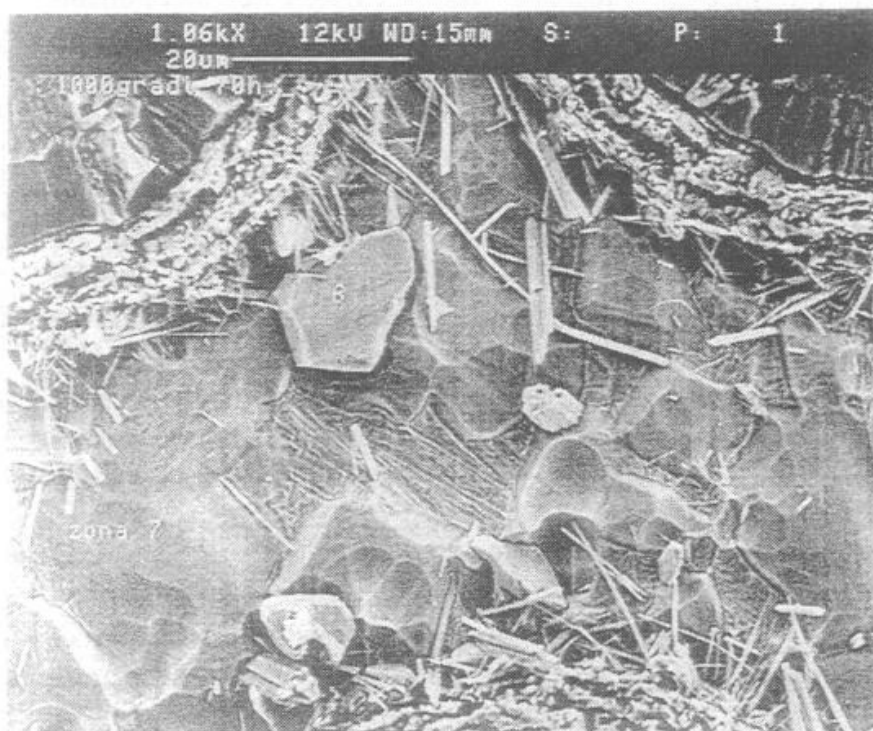


Fig.7 - Sezione trasversale del composito dopo 70 ore a 1000 °C (attacco: soluzione acquosa 5% HF, 7,5% HNO₃): a) formazione di carburi nella matrice; b) analisi EDS del precipitato.

Caratteristiche meccaniche e superfici di frattura.

I risultati delle prove di trazione sono riportati in tabella I. Tempi di permanenza a 600 °C fino a alcune centinaia di ore non influenzano in modo apprezzabile le caratteristiche tensili del composito, esposizioni più prolungate a questa temperatura o a temperatura maggiore inducono una significativa riduzione della resistenza a trazione mentre il modulo elastico si riduce solamente dopo un prolungato trattamento alla temperatura di 1000 °C e conseguente danneggiamento delle fibre rinforzanti.

	R _m [MPa]	E [GPa]	A [%]
Tal quale	1656	215	0,93
360 h - 600 °C	1648	209	0,90
1000 h - 600 °C	1013	215	0,55
360 h - 800 °C	547	201	0,30
70 h - 1000 °C	373	150	0,30

Tabella 1 - Proprietà tensili del composito Ti-6Al-4V tal quale e dopo trattamenti termici in vuoto

L'esame delle superfici di frattura dei campioni non sottoposti a trattamento termico pone in evidenza un debole legame interfacciale tra la fibra e il rivestimento più interno di grafite che si risolve nello scollamento tra questi componenti del materiale e nel successivo scorrimento tra fibra e grafite prima della frattura a trazione (Fig.9). La matrice metallica manifesta un comportamento di tipo duttile (Fig.10).

Il procedere di reazioni chimiche all'interfaccia durante i trattamenti termici rende progressivamente più forte il legame interfacciale causando modificazioni nei meccanismi di frattura. Infatti, come evidenziato dalla Fig.11 i fenomeni di scollamento all'interfaccia sono più contenuti e localmente parte dello strato di reazione si mantiene aderente alla fibra. Le modalità di frattura della matrice permangono di tipo duttile mentre lo strato di reazione evidenzia una morfologia di tipo fragile.

Il trattamento a 1000 °C comporta non solo una notevole crescita dello strato di reazione ma anche una sensibile modificazione della struttura della matrice e delle fibre rinforzanti. Lo scorrimento delle fibre è totalmente impedito da un forte legame interfacciale; lo strato di reazione presenta comportamento analogo agli altri campioni trattati mentre la matrice evidenzia un meccanismo di cedimento prevalentemente fragile di tipo clivaggio (Fig.12). Probabilmente non si sono riscontrati scollamenti tra fibra e strato di reazione anche a causa dei ridotti livelli di sollecitazione che, in questo caso, sono sufficienti per causare la rottura del campione. Il danneggiamento a carico delle fibre, già documentato dalla riduzione delle caratteristiche tensili viene ulteriormente confermato dalla presenza di cricche secondarie con distribuzione radiale a partire dall'interfaccia fibra/matrice.

Al fine di valutare il comportamento del materiale in condizioni prossime a quelle di impiego sono state inoltre condotte una serie di prove preliminari di caratterizzazione microstrutturale su campioni sottoposti a cicli di trattamento termico a 600°C in presenza di atmosfera ossidante e per differenti durate di trattamento (140, 200 e 360 ore).

Questo trattamento termico anche dopo lunghi periodi di esposizione non ha evidenziato

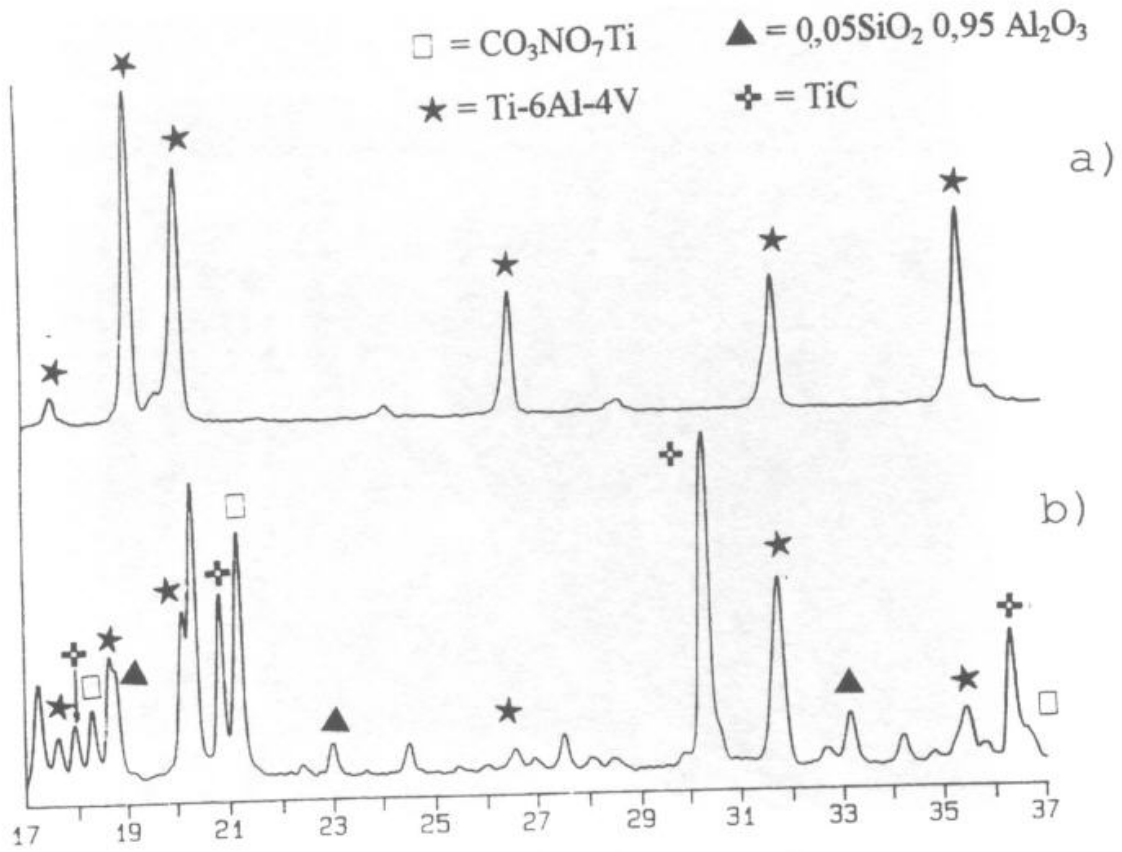


Fig.8 - Spettro di diffrazione di raggi X del composito (radiazione $\text{Cu K}\alpha$): a) composito tal quale; b) composito dopo 70 ore a 1000 °C.

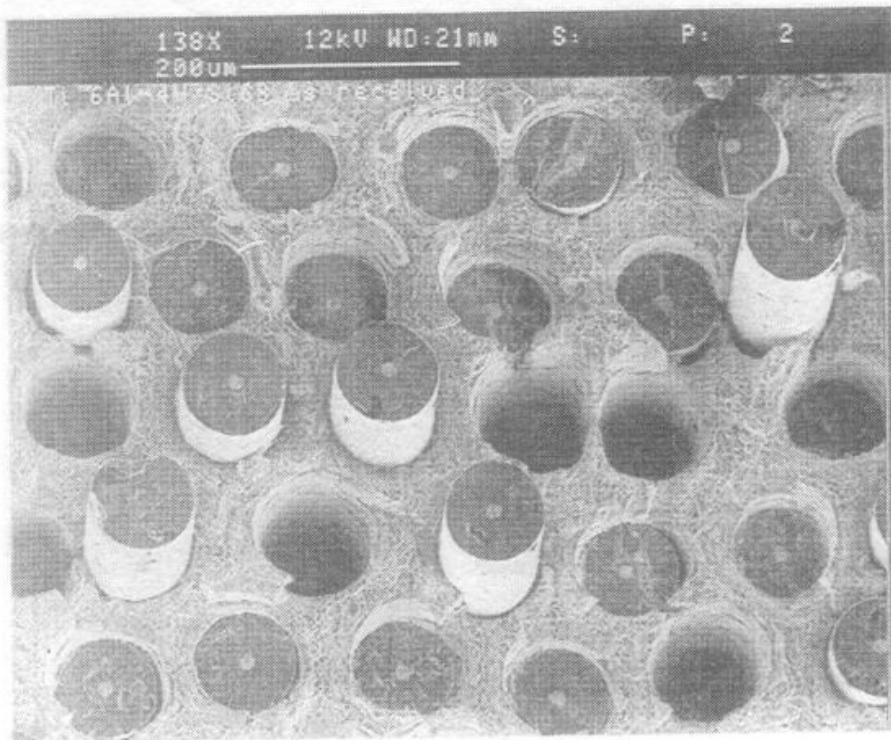


Fig.9 - "Pull out" delle fibre di SiC sulla superficie di frattura del composito tal quale.

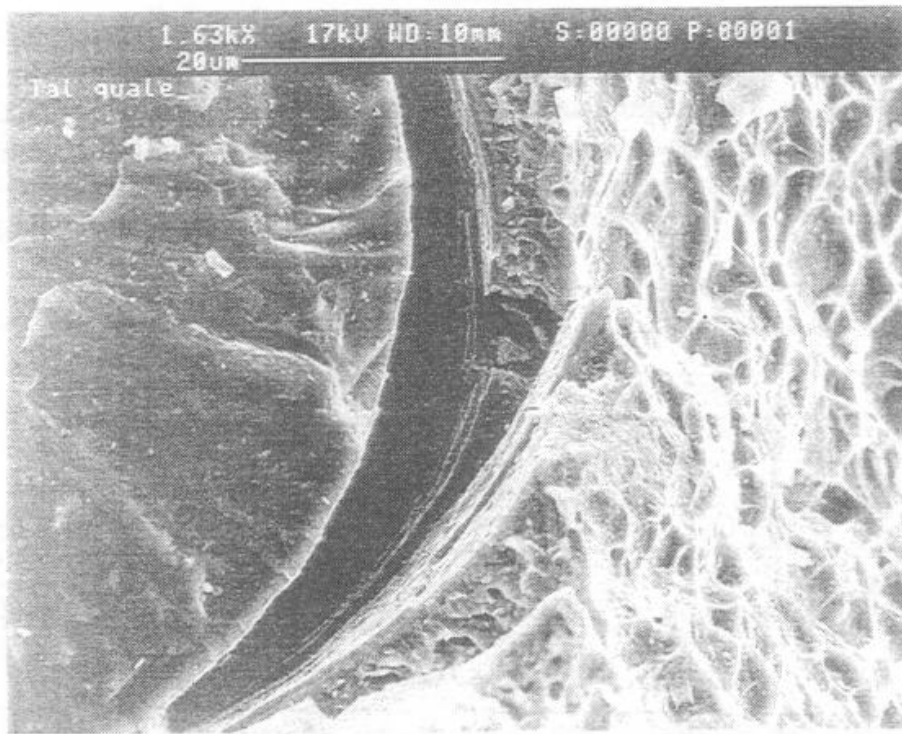


Fig.10 - Superficie di frattura del composito tal quale: comportamento duttile della matrice e scollamento all'interfaccia fibre/rivestimento.

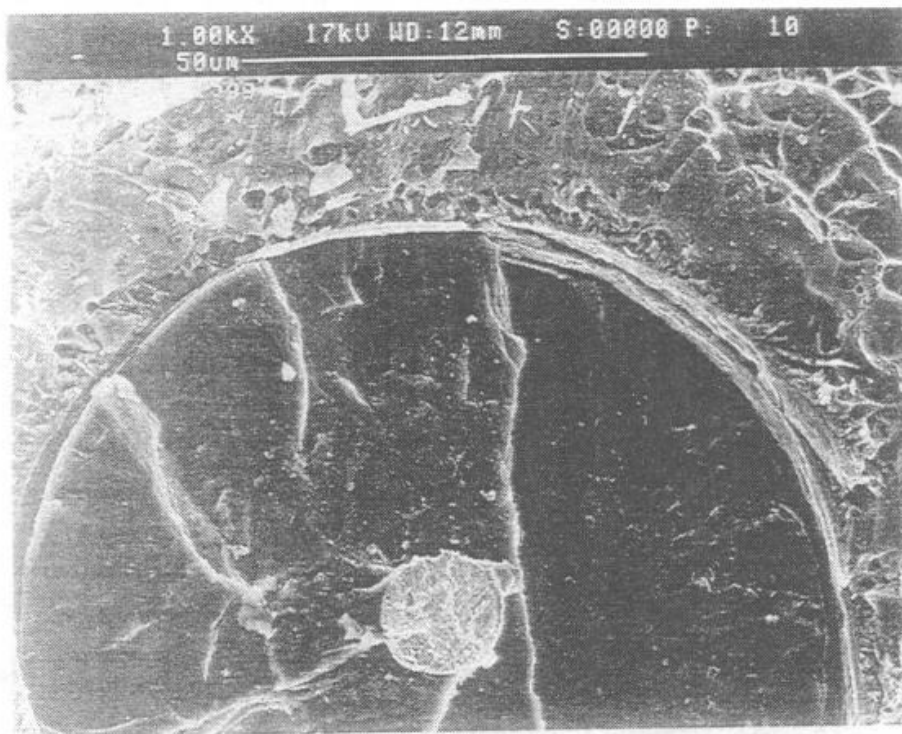


Fig.11- Superficie di frattura del composito dopo 360 ore a 600 °C: parziale adesione dello strato di reazione alla fibra di SiC.

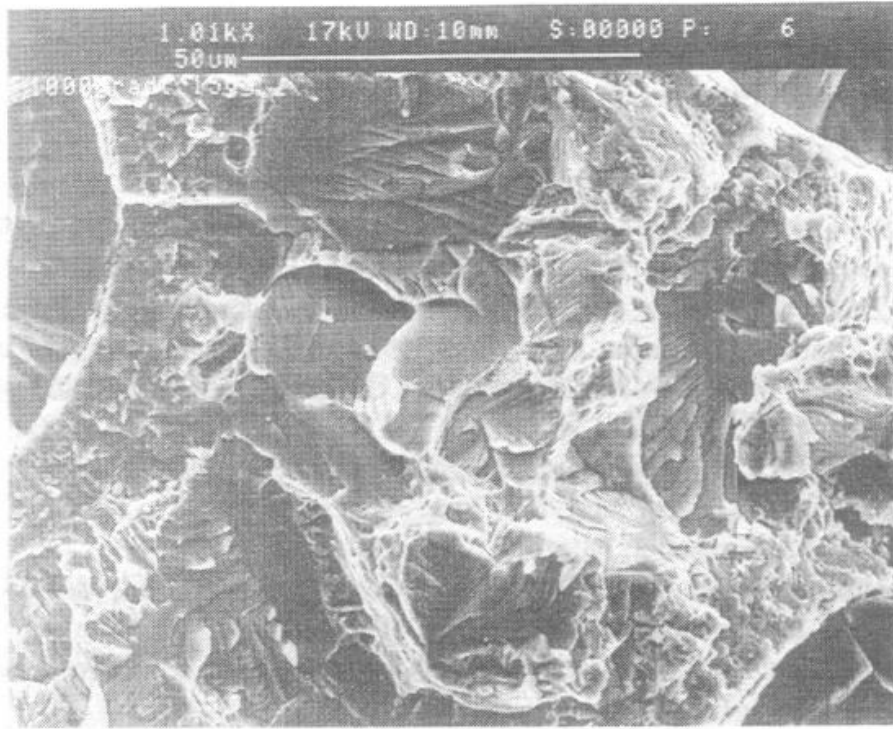


Fig.12 - Superficie di frattura del composito dopo 70 ore a 1000 °C: buona adesione tra strato di reazione e fibra, la matrice evidenzia una frattura fragile tipo clivaggio.

variazioni microstrutturali dello strato di reazione rispetto a quanto osservato per i campioni elaborati in vuoto a 600 °C. I trattamenti termici sopra definiti hanno indotto modificazioni microstrutturali a carico della matrice: al crescere della durata della permanenza in temperatura, si è infatti osservata una progressiva coalescenza di cristalli β .

L'analisi SEM-EDS di questi provini dimostra come l'ossidazione del materiale sia limitata alla sua superficie e quindi non influenzi i fenomeni diffusivi e reattivi che intervengono in corrispondenza del cuore dei campioni nella matrice e all'interfaccia con le fibre.

CONCLUSIONI

Trattamenti termici a 600 °C del composito in esame comportano solo uno sviluppo limitato dello strato di reazione all'interfaccia matrice/rinforzante e la crescita del grano cristallino della matrice. Le proprietà tensili ed il meccanismo di frattura non risentono di prolungate permanenze a 600 °C. La frattura si realizza dopo scorrimento delle fibre e presenta morfologia duttile nella matrice in analogia con quanto accade per il materiale non trattato.

Trattamenti termici a temperature superiori determinano sia il danneggiamento delle fibre con crescita dello strato di reazione all'interfaccia sia la fragilizzazione della matrice. Ciò comporta una apprezzabile riduzione della resistenza del composito e la modificazione del meccanismo di frattura. L'accresciuta forza del legame interfacciale impedisce lo scorrimento delle fibre all'interno della matrice che presenta cedimento prevalentemente fragile tipo clivaggio.

I risultati ottenuti estendono il campo di impiego del composito a temperature ben superiori a quelle consentite alla lega Ti-6Al-4V non rinforzata.

BIBLIOGRAFIA

1. P.Martineau, M.Lahaye, R. Pailler, R.Maslain, M.Couzi, F.Cruege, *J. Mat. Sci.*, Vol.19, 1984, 2731.
2. P.Martineau, R.Pailler, M.Lahaye, R.Maslain, *J. Mat. Sci.*, Vol.19, 1984, 2749.
3. W.D.Brewer, J.Unnam, NASA Technical Paper 2066, 1982.
4. H.J.Dudek, R.Leucht, J.Ziegler, in: *Titanium Science and Technology, Proc. Fifth Int. Conference on Titanium*, München, 10-14 Sept. 1984, Eds. G.Lutjering, U.Zwischer and W.Bunk, Vol.3, Soc. for Advanced Mat. & Proc. Engn., Covina, Ca, 1984, 1773
5. I.W.Hall, J.L.Lirn, J.Rizzo, *J. Mat. Sci Lett.*, Vol.10, 1991, 263
6. R.A.Naik, W.D.Pollock, W.S.Johnson, *J. Mat. Sci*, Vol.26, 1991, 2913
7. J.M.Yang, S.M.Jeng, C.J.Yang, *Mat. Sci. Eng. A.*, Vol 138, 1991, 155
8. Z.X.Guo, B. Derby, B.Canter, *J. Microsp.*, Vol.169, 1993, 279
9. M.Ferraris, C.Badini, F.Marino, F.Marchetti, S.Girardi, *J. Mat. Sci.*, Vol.28, 1993, 1983
10. M.C.Watson, T.W.Clyne, *Composites* Vol.24, 1993, 222
11. D.Upadhyaya, R.Brydson, C.N.Ward-Close, P.Tsakiropoulos, F.H.Froes, *Mat. Sci. Technol.*, Vol.10, 1994, 797.
12. C.Badini, M.Ferraris, F.Marchetti, *J. Mat. Sci*, Vol.29, 1994, 4840.
13. C.Badini, P.Appendino, F.Marino, E.Vernè, *Eight CIMTEC - Ceramic Word Congress*, Florence, 29 giugno-4 luglio 1994, Proc. in corso di stampa, Ed. P.Vincenzini.
14. A.F.Kalton, P.Feillard, T.W.Clyne, *ibid* 13,
15. N.C.Schouler, M.Ducarroi, C.Bernard, *Rev. Int. Haut Temper. Refract. Fr.*, Vol.20, 1983, 261