

Prof. P. Appendino  
Politecnico di Torino  
COMPOSITI A MATRICE METALLICA

### Riassunto

L'esigenza di disporre per applicazioni in campo aeronautico e automobilistico a temperature medio-alte, di materiali dotati di alta resistenza specifica, rigidità, resistenza alla corrosione, può essere soddisfatta ricorrendo a materiali compositi con matrice metallica in lega di titanio.

Vengono passati in rassegna sia i rinforzanti più efficaci: fibre di boro, di Borsic, di  $B(B_4C)$ , di carburo di silicio, SCS, di allumina, di grafite, sia le leghe più idonee quali matrici metalliche. Sono inoltre esposti i fenomeni che si verificano all'interfaccia fibra-matrice alle elevate temperature di elaborazione e di impiego, le modalità di fabbricazione dei compositi e le loro proprietà meccaniche.

## COMPOSITI CON MATRICE IN LEGA DI TITANIO

I materiali compositi a matrice metallica sono formati da due materiali, una lega base e un rinforzante, dotati di proprietà fisiche e meccaniche molto differenti, ma in grado di integrarsi per dare un prodotto finale con caratteristiche superiori a quelle dei singoli costituenti.

In genere le leghe metalliche hanno una buona duttilità e una discreta resistenza a trazione mentre i rinforzanti, che sono per lo più fibre di sostanze altamente refrattarie a basso peso specifico del tipo dell'allumina, del carburo di silicio, del boro, della grafite, sono molto resistenti e rigidi e poco duttili. Così nel caso particolare dei compositi a base di titanio, l'insufficiente rigidità del metallo (modulo elastico circa 100 GPa) e delle sue leghe (circa 130 GPa) può essere migliorata rafforzando la matrice con fibre ad alto modulo elastico. Si originano compositi nei quali il metallo base conferisce inoltre, per confronto con altre matrici metalliche, una resistenza specifica particolarmente elevata a temperatura sia ambiente sia relativamente alta e un'eccellente resistenza alla corrosione.

Il titanio ha una temperatura di fusione alta (1725°C), se confrontata con quella di altri metalli leggeri come l'Al (660°C) e il Mg (650°C) e una densità di 4,5 g/cm<sup>3</sup>. L'elevata temperatura di fusione del titanio e delle sue leghe, nonché la loro reattività verso i più comuni rinforzanti, non consente di realizzare compositi a partire da bagni metallici, ma richiede che il compattamento dei sistemi avvenga a temperature relativamente modeste a seguito di processi di diffusione in fase solida. Anche in queste condizioni occorre contenere il più possibile, nel corso della fabbricazione, l'interazione tra matrice e rinforzanti per limitare la riduzione della resistenza meccanica di questi ultimi. In ogni caso il problema del degrado nel tempo, a seguito di tali interazioni, delle proprietà di compositi impiegati a temperature elevate deve essere tenuto presente così come la compatibilità

termomeccanica tra i due costituenti che dipende principalmente dai rispettivi coefficienti di dilatazione termica. Altrettanto importanti sono l'adesione tra fibra e matrice, l'orientamento delle fibre, la variazione delle loro proprietà durante la lavorazione, la prevenzione della formazione di vuoti. Quando i rinforzanti rimangono a contatto a temperature elevate con la matrice in lega di titanio, si verificano infatti reazioni controllate da fenomeni di diffusione che danno luogo, all'interfaccia, a una zona di reazione fragile il cui spessore aumenta con il tempo e la cui deformazione a rottura è, salvo il caso dei siliciuri di titanio, inferiore a quella delle fibre corrispondenti. Se la reazione è molto limitata questa zona è profonda solo pochi microns e può risultare utile nel facilitare una buona adesione tra i due costituenti e quindi nel consentire un trasferimento corretto dei carichi dalla matrice ai rinforzanti. Se la zona di reazione diventa troppo importante in essa tenderanno a concentrarsi le sollecitazioni fino a innescare processi di rottura.

I compositi a matrice in lega di titanio sono stati finora impiegati in applicazioni aeronautiche e aerospaziali anche a causa del costo piuttosto alto del metallo. La messa a punto di processi innovativi di produzione per via elettrochimica e il conseguente contenimento dei costi dovrebbero favorire lo sviluppo delle applicazioni delle leghe di titanio in generale e quindi anche di quello dei relativi compositi, con particolare riferimento al loro impiego quali materiali strutturali per medie temperature per la realizzazione di componenti statici o rotanti di motori automobilistici.

Verranno ora descritti i rinforzanti commercialmente disponibili, le matrici metalliche utilizzabili, anche in funzione di eventuali trattamenti termici, i fenomeni all'interfaccia, le tecnologie di produzione e le caratteristiche meccaniche dei compositi a matrice di titanio.

## I RINFORZANTI

I rinforzanti di matrici metalliche sono disponibili sotto forma o di fibre lunghe continue (ovviamente frazionabili) con diametri di alcuni decimi di millimetro, o di whiskers con diametri di pochi microns o di particelle circa equidimensionali di qualche decina di microns. Nel caso di matrici a base di titanio solo le prime possono per ora essere utilizzate in quanto l'elevata temperatura di elaborazione dei compositi, compresa fra 850° e 950°C, provocherebbe in poco tempo la completa trasformazione degli altri a seguito di interazione con le matrici. Ciò non esclude che il perfezionamento di tecnologie quali la pressatura isostatica ad alta pressione e bassa temperatura non possa consentire anche la realizzazione di compositi contenenti rinforzanti di dimensioni ridotte in grado, tra l'altro, di conferire ai manufatti proprietà più isotrope di quelle conseguibili con le fibre continue.

Le fibre utilizzabili per la preparazione di compositi con matrice in titanio sono in primo luogo quelle a base di boro e di carburo di silicio e, secondariamente, quelle di allumina e di carbonio. Per una dettagliata esposizione delle loro caratteristiche si rimanda a una nota specifica (1).

### Fibre a base di boro

Fibre continue di boro amorfo vengono ottenute per deposizione in fase vapore su sottili fili di tungsteno o di carbonio, a temperature di circa 1000°C, in reattori contenenti tricloruro di boro e idrogeno. Il cuore di W o di C ha diametro di 10-30 µm mentre quello della fibra è di 100-200 µm e, in qualche caso, anche di 400 µm. Alcune proprietà di questi rinforzanti sono elencate nella tabella 1.

Il boro reagisce facilmente durante la fabbricazione del filamento con il tungsteno, un metallo costoso e ad alto peso specifico, formando boruri che provocano l'espansione del cuore

con comparsa di pericolose tensioni residue e reagisce anche con il titanio e con altri elementi presenti nelle matrici per dare origine a boruri fragili. Un composito costituito da titanio rinforzato con fibre di boro è infatti, da un punto di vista termodinamico, un sistema non in equilibrio che tende ad evolvere ad alta temperatura quando gli atomi di boro sono in grado di diffondere nella matrice circostante per dare le fasi previste dai diagrammi di stato. Tale evento può verificarsi anche in esercizio nel caso di compositi strutturali impiegati a lungo a temperature elevate. Questi aspetti negativi possono essere contrastati sostituendo il filamento di W con uno di grafite e proteggendo la superficie con uno strato di carburo di silicio spesso circa 2  $\mu\text{m}$  che costituisce una barriera per la diffusione del boro. Il prodotto risultante prende il nome di Borsic. Un rivestimento di questo tipo è stato impiegato per realizzare, mediante processi di diffusione sotto vuoto, un composito B/Ti-3Al-3Zr-3W dotato, a 800°C, di una resistenza a trazione di 170-200 MPa (2).

Un altro sistema di protezione delle fibre di boro particolarmente efficace ad alte temperature consiste nel ricoprirle con uno strato di circa 6  $\mu\text{m}$  di  $\text{B}_4\text{C}$  amorfo (3). La fibra risultante viene contrassegnata con la sigla  $\text{B}(\text{B}_4\text{C})$ .

#### Fibre a base di carburo di silicio

Fibre continue a base di carburo di silicio, una sostanza particolarmente adatta come rinforzante per la notevole resistenza chimica, la rigidità, la resistenza a trazione, la capacità di mantenere elevati i valori delle proprie caratteristiche meccaniche in un ampio intervallo di temperatura, vengono preparate per deposizione a 1200-1400°C su un filamento di carbonio o di W dei prodotti di decomposizione termica di miscele di clorosilani e di idrocarburi. In queste fibre, costituite da  $\beta\text{-SiC}$ , con diametro di 100-150  $\mu\text{m}$ , non si verificano interazioni fra cuore e strato esterno e non vi

quindi tensioni residue. Sulla loro superficie, anche con lo scopo di contrastare reazioni con il Ti, che a temperature superiori a 800°C danneggerebbero le fibre, può essere inoltre deposto uno strato di carbonio amorfo spesso circa 1  $\mu\text{m}$  (4). Tale ricoprimento livella la sottostante superficie di SiC eliminando possibili siti di concentrazione delle sollecitazioni e incrementando di conseguenza le proprietà meccaniche delle fibre. Per evitare che questo sottile rivestimento venga rimosso durante la fabbricazione del composito lo si può a sua volta proteggere con uno strato di carburo di silicio microcristallino spesso 1-2  $\mu$ . Nella fig. 1 sono mostrate le variazioni della composizione dello strato superficiale nei due casi (5). I filamenti così ottenuti sono conosciuti con la sigla SCS e, come si può rilevare dalla tabella 1, sono dotati di notevole resistenza a trazione.

La protezione del sottile strato di carbonio amorfo può anche essere conseguita metallizzandolo con Al, oppure favorendo la formazione su di esso di un film di  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (6) (7). Fibre ancora più efficienti sembrano realizzabili con la deposizione sul cuore di carbonio di due strati, circa dello stesso spessore, di cui quello più interno è formato da SiC+C mentre quello più esterno è costituito da carburo di silicio praticamente stechiometrico (5).

Le fibre SCS sono migliori di quelle SiC; la vita utile dei compositi con esse realizzabili, valutata sulla base della velocità di formazione di una zona di reazione fragile di spessore critico, può essere calcolata e sembra essere praticamente illimitata se la temperatura di funzionamento dei componenti non supera i 700°C (4).

In ulteriore alternativa si possono anche ottenere filamenti di carburo di silicio con diametro di 10-20  $\mu\text{m}$  con un processo di pirolisi di una fibra madre costituita da un polimero policarbosilano. Il multi filamento continuo NICALON è formato da circa cinquecento fili di questo tipo (Fig. 1).

## Fibre di grafite

Fibre di carbonio ad alta resistenza ed alto modulo elastico, in conseguenza di un processo di grafitizzazione molto spinto, e con i piani basali della grafite disposti parallelamente al loro asse principale, vengono prodotte per ciclizzazione, carbonizzazione e grafitizzazione sotto trazione di una fibra madre. Quest'ultima può essere costituita da molecole complesse ottenute per polimerizzazione o per policondensazione, e in particolare dal poliaccrilonitrile, oppure dalla frazione della pece chiamata mesofase che è particolarmente ricca in costituenti aromatici. Anche il carbonio reagisce con facilità con il Ti allo stato solido diffondendo in esso e formando il carburo TiC (8), le fibre devono pertanto essere protette ricoprendole in fase vapore con carburi, boruri, nitruri, ad esempio con carburo e boruro di titanio.

## Fibre di allumina

Vengono prodotte calcinando fibre madri costituite da un sale e da un polimero organico sciolti o sospesi in un solvente oppure da soluzioni organiche di polialuminossani. Si possono ottenere sia fibre continue policristalline di  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saffil), sia multifilamenti di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FP. Entrambi reagiscono con il titanio per formare strati costituiti da fragili fasi intermetalliche (8) il cui spessore aumenta nel tempo secondo una legge parabolica.

### - LA MATRICE METALLICA

La scelta della matrice metallica di titanio è guidata dall'esigenza che le leghe siano sufficientemente lavorabili da poter essere laminate fino a spessore dell'ordine di uno o due decimi di millimetro, contengano elementi poco propensi a

diffondere verso l'interfaccia per dar luogo a costituenti fragili, consentano di realizzare i compositi alle più basse temperature possibili.

Le leghe di titanio possono essere classificate, sulla base della loro struttura, tenendo conto che questo metallo subisce a 885°C una trasformazione allotropica di tipo martensitico tra la forma esagonale compatta  $\alpha$  di bassa temperatura e quella cubica a corpo centrato  $\beta$  di alta temperatura. Gli elementi di lega possono essere suddivisi, per quanto concerne la loro influenza su tale trasformazione, in alfa-stabilizzanti (O,N,C,Al) che innalzano la temperatura della trasformazione e in beta-stabilizzanti (Mn,Cr,Fe,Nb,Mo,V) che l'abbassano e possono talvolta consentire la presenza stabile di fasi beta a temperatura ambiente. Alcune leghe possono inoltre presentare diagrammi di stato con trasformazioni eutettoidiche.

Quattro sono i tipi di lega di titanio potenzialmente utilizzabili nei composti a matrice metallica. Una prima classe è data dalle leghe alfa con struttura analoga a quella del titanio puro commerciale, esemplificabile dalla Ti-5Al-2,5Sn; sono leghe facilmente saldabili ma hanno resistenze relativamente modeste a meno che non si aumenti la percentuale di Al nel qual caso diventano però difficili da lavorare. Un secondo gruppo comprende le leghe beta stabili; un esempio è dato dalla lega Ti-30Mo; sono in genere difficili da produrre e da deformare. Una terza famiglia è formata dalle leghe beta metastabili; si tratta di materiali di composizione relativamente complessa, facilmente laminabili in fogli sottili, rafforzabili fino a circa 1400 MPa con processi di invecchiamento nel corso dei quali la fase beta si decompone; alcune composizioni tipiche sono Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (beta III - temperatura di transizione 745°C); Ti-10V-2Fe-3Al; Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. La quarta classe è quella più importante concerne le leghe alfa-beta. Afferiscono a questo gruppo leghe bifasiche ampiamente utilizzate quali materiali strutturali come quella Ti-6Al-4V (temperatura di transizione compresa tra 950°C e 1010°C; resistenza allo snervamento e a rottura allo strato ricotto di 900 e 940 MPa) e

quella Ti-4,5Al-5Mo-1,5Cr, denominata CORONA 5. Si tratta anche in questo caso di leghe facilmente laminabili e capaci di essere rafforzate mediante trattamenti termici che regolino la composizione, la distribuzione e la dimensione dei cristalli delle fasi.

La scelta della matrice deve anche essere fatta avendo riguardo alle possibili interazioni con i rinforzanti. Così, ad esempio, nel caso di fibre di boro è stato suggerito che una matrice ideale dovrebbe contenere quantità sufficienti sia di elementi, come il vanadio, in grado di ridurre al minimo la diffusione del boro attraverso la formazione di diboruri sia di elementi, come Al e Mo, capaci di abbassare l'attività del titanio.

Due leghe beta di composizione Ti-13V-10Mo-5Zr-2,5Al e Ti-22V-3W-5Zr-2,5Al realizzate su questa base reagiscono rispettivamente venticinque volte e dieci volte più lentamente del titanio non legato (9). Analogamente la velocità di reazione di un filamento Borsic con una matrice Ti-10Mo nel corso della compattazione è risultata dimezzata rispetto a quella con titanio puro, ciò che ha provocato un aumento del 60% della resistenza a trazione trasversale del corrispondente composito. A conclusioni dello stesso tipo si è pervenuti osservando compositi contenenti fibre di SiC (10) a proposito dei quali si è rilevato che quando sono presenti numerosi elementi di lega si può verificare uno sfavorevole effetto congiunto sulla diminuzione dello spessore della zona di interazione.

Una riduzione del quantitativo dei prodotti di reazione può essere ottenuta abbassando la temperatura di fabbricazione del composito, che è possibile se si contengono le dimensioni dei grani cristallini della matrice a valori tali da conferire a quest'ultima caratteristiche di superplasticità a basse temperature. Ad esempio, mentre un composito rinforzato con fibre Borsic basato sulla lega Ti-6Al-4V viene elaborato a 900°-950°C, quelli contenenti leghe Ti-4,5Al-5Mo-1,5Cr (CORONA 5) o Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (beta III) trattate in modo tale da avere una struttura a grani molto fini vengono realizzati

compattandoli rispettivamente a 850° e 750°C con sensibile riduzione dei quantitativi di prodotti di reazione (11) (12). Con le stesse motivazioni recentemente (13) sono stati realizzati a 730°C compositi ottenuti partendo da fogli di lega di titanio solidificati rapidamente.

#### - FENOMENI ALL'INTERFACCIA

I compositi a base di titanio hanno in genere mostrato resistenze a trazione e a fatica inferiori rispetto a quanto ipotizzabile sulla base delle proprietà dei rinforzanti e delle matrici e ciò deve essere imputato a dannose interazioni tra i due costituenti durante la loro fabbricazione. Tali interazioni possono essere sia di tipo chimico, nel senso che portano alla formazione di fasi inidonee a un corretto trasferimento delle sollecitazioni dalla matrice ai rinforzanti, sia di tipo termomeccanico configurabili principalmente nella comparsa di tensioni residue dell'ordine di alcune centinaia di MPa (13) riconducibili ai differenti valori dei coefficienti di dilatazione termica. Fenomeni indesiderati all'interfaccia si possono inoltre anche verificare nel corso del funzionamento dei componenti qualora questi debbano essere impiegati a temperature elevate. Si possono anche in questo caso formare, a seguito di processi di diffusione, costituenti infragilenti, oppure, specialmente nel caso di riscaldamenti e raffreddamenti ciclici, si possono verificare scollamenti tra fibra e matrice che, pur riducendo la zona di interazione, diminuiscono complessivamente la resistenza del materiale.

In generale vi sono tre vie principali per minimizzare gli effetti delle reazioni all'interfaccia: modificare i parametri di processo (tempo, temperatura, pressione) per ridurre l'interazione; applicare strati protettivi che agiscano come ostacoli alla diffusione; sostituire le fibre o le matrici in modo tale da ridurre le interazioni cui danno luogo.

Per contro non è auspicabile una completa discontinuità chimica tra fibra e matrice, e quindi l'assenza di una zona di interazione, in quanto tra le due fasi occorre un legame molto forte per consentire agli agenti rinforzanti di assolvere nella misura più ampia al proprio compito. La complessità dei problemi all'interfaccia, ivi compresi quelli legati alle variazioni microstrutturali della matrice provocate dai rinforzanti e quelli connessi con una differente cinetica di interazione a seconda che questa si verifichi al di sopra o al di sotto della temperatura di trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$ , ha dato origine a numerose ricerche i cui risultati possono essere raggruppati sulla base del tipo di rinforzante coinvolto.

#### Caso delle fibre di boro

Occorre premettere che l'impiego di semplici fibre di boro conduce a risultati poco affidabili in quanto questo elemento ha un'alta affinità per i metalli e, se la temperatura è sufficientemente elevata, diffonde attraverso il reticolo cristallino delle fasi che si formano all'interfaccia per reagire con essi in modo eccessivo. Per contrastare questa diffusione vengono interposte tra fibra e matrice barriere di  $B_4C$ ,  $SiC$ ,  $BN$ ,  $BTi$  ottenute o per deposizione di vapori sulle fibre o per reazione di queste con certi elementi presenti nella matrice.

Per quanto concerne la natura dei costituenti l'interfaccia si è osservato, nel caso semplice di compositi realizzati con fibre di boro disperse in titanio puro (3) (14), che la zona di reazione è formata da una soluzione solida di titanio nel boro amorfo, da un diboruro con vacanze di boro di composizione variabile da  $TiB_{1,85}$  a  $TiB_{1,91}$  e da cristalli aghi formi di un monoboruro non stechiometrico di composizione media  $TiB_{0,88}$ . Nel caso invece di fibre di boro disperse in una lega bifasica Ti-6Al-4V è stata osservata una soluzione solida ternaria  $B(Ti,V)$  oppure, secondo altri (15), sia  $TiB$  ortorombico, gruppo

spaziale Pnma, sia VB anch'esso ortorombico con gruppo spaziale Cmc<sub>m</sub>; questa zona è affiancata da un diboruro di V e Ti del tipo (Ti/V)B<sub>1,94</sub>, e quindi con meno vacanze di boro rispetto al caso precedente, accompagnato da uno strato nel quale l'Al insolubile nel diboruro si è concentrato nel Ti stabilizzando la modificazione  $\alpha$ . Nei composti tra fibre B(B<sub>4</sub>C) e titanio puro, se la interazione non è stata troppo intensa, si osserva (14), sullo strato di B<sub>4</sub>C, prima monoboruro di titanio contenente piccole quantità di C e poi grossi cristalli di carburo di titanio largamente non stechiometrico; se l'interazione è stata più consistente lo strato protettivo di B<sub>4</sub>C scompare completamente e al suo posto si forma il diboruro di titanio. Nel caso di fibre B(B<sub>4</sub>C) disperse in una lega Ti-6Al-4V l'interfaccia, costituita inizialmente da TiB(C) e B<sub>4</sub>C, si trasforma progressivamente nel corso di riscaldamenti prolungati in un doppio strato di TiB(C) e di TiB<sub>2</sub> (16). Più complessa è la situazione riscontrata nei composti tra fibre Borsic e leghe di titanio. Nel caso di una matrice Ti-3Al-2,5V sono stati infatti evidenziati per via roentgenografica all'interfaccia i siliciuri TiSi e Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, i boruri TiB e TiB<sub>2</sub> e il carburo TiC (17).

Per quanto riguarda l'aspetto cinetico si è rilevato, in composti realizzati con fibre di B o di B(B<sub>4</sub>C) disperse in titanio puro, che la zona di reazione è costituita da cristalli aghiformi di TiB o Ti(B,C) che si sono accresciuti su uno strato di diboruro il cui spessore è controllato da processi di diffusione del boro verso il titanio. Nella fig. 2 è mostrato per diverse temperature lo spessore dello strato di diboruro in funzione della radice quadrata del tempo di reazione in composti B/Ti (18). L'andamento lineare delle isoterme consente di verificare che lo spessore S è legato al tempo dalla  $S^2 = K_c^2 t$  dove  $K_c^2$  rappresenta una costante di diffusione legata all'energia di attivazione e alla temperatura dalla  $D = K_c^2 = K_0^2 e^{-Q/RT}$ . Curve analoghe sono state ottenute con altri composti e il complesso dei risultati ha consentito la definizione delle energie di attivazione e delle costanti  $K_0$

riportate nella tabella II (3) (14) (18). La cinetica della reazione tra Ti e B è influenzata dagli elementi di lega presenti nella matrice alcuni dei quali formano boruri isomorfi con  $TiB_2$ . In particolare si è osservato (9) che la reattività del titanio rimane immutata o diminuisce leggermente in presenza di elementi puramente diluenti come Cu, Ge, Si, Sn, che vengono respinti nella matrice dal diboruro nel corso della sua crescita, mentre altri elementi, come Cr, Al, Mo, Zr, V, esercitano un'azione più energica in alcuni casi riconducibile a una riduzione dell'attività del Ti.

#### Caso del carburo di silicio

Nel caso di filamenti a base di carburo di silicio, nella zona di reazione sono stati riscontrati (14) (19) (20) un carburo lacunare  $TiC_x$  (con  $0,86 > x > 0,56$ ), un siliciuro  $Ti_5Si_3(C)$  contenente piccole quantità di carbonio e una fase ternaria rappresentabile dalla formula  $Ti_3SiC_2$ , ma la cui composizione è meglio descritta dalla  $Ti_3Si_{1,2}C_{2,3}$ , e forse anche il siliciuro  $Ti_3Si$ . La protezione superficiale in C presente su alcuni tipi di fibre incrementa la frazione volumetrica del carburo rispetto a quella del siliciuro. Nel caso di fibre non protette il SiC reagisce con il Ti per formare il carburo e il siliciuro dando luogo a una zona di reazione che contrasta la diffusione del Ti verso il filamento mentre il carbonio e il silicio diffondono verso la matrice originando carburo e siliciuro di titanio. La formazione di uno strato di TiC diminuisce pertanto la velocità di reazione fra Ti e SiC che risulta determinata dalla velocità di diffusione del Ti attraverso il TiC. Secondo questo schema un rivestimento delle fibre prima dell'inglobamento nella matrice con uno strato costituito dallo stesso TiC (10) (21), ma anche da HfC, ZrN, oppure da sostanze come il carbonio che danno facilmente origine a composti di questo tipo, non può non ridurre il loro degrado durante l'elaborazione e l'impiego.

Vantaggi non trascurabili sembrano inoltre conseguibili metallizzando con Al o con  $Ti_3Al$  sia le fibre di SiC, eventualmente protette superficialmente con uno strato ricco in carbonio, sia gli stessi fogli metallici di titanio (6) (7). Si formano fasi intermetalliche che contrastano la diffusione del Ti verso il carburo di silicio, migliorano la resistenza a trazione dei compositi e consentono una sensibile diminuzione della temperatura di elaborazione. Nella fig. 3 è in questo senso esemplificata l'intensità relativa dei riflessi roentgenografici del siliciuro di Ti in funzione della durata di trattamento a 875°C in campioni con e senza metallizzazione. (Fig. 3)

La presenza di elementi di lega non sposta sensibilmente la situazione sopra descritta (19) nel senso che, con riferimento, ad es., alla lega Ti-6Al-4V, l'alluminio sembra assente dalla zona di interazione, il V si ritrova in piccole quantità nel  $Ti_5Si_3$ , mentre la situazione delle altre fasi è sostanzialmente immutata.

Per quanto concerne l'aspetto cinetico si è in generale osservato che in presenza di matrici costituite da leghe alfa-beta la reazione tra fibra e matrice si sviluppa più celermente in corrispondenza dei cristalli della fase beta. In altri casi si è rilevato che la velocità di crescita della zona di interazione è molto più alta se la temperatura cui si opera supera quella della trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$  rispetto al caso in cui ci si trovi al di sotto di tale temperatura. Inoltre si è verificato che la presenza di elementi di lega, con particolare riguardo al Mo e allo Zr, diminuisce la velocità di interazione tra SiC e Ti.

Anche per le fibre a base di SiC la crescita dello strato di interazione segue, nel caso di tempi non eccessivamente lunghi, una legge parabolica analoga a quella riscontrata con le fibre di boro (4) (14) (19). La dipendenza dello spessore di tale strato dalla radice quadrata del tempo è riportata, per alcuni compositi, nella fig. 4 mentre nella tabella III (14) (18) sono elencate le energie di attivazione e le costanti di diffusione. (Fig. 4) (Tabella III)

Tali energie aumentano con lo spessore dello strato protettivo (4). Naturalmente la crescita della zona di interazione diminuisce il diametro dei rinforzanti: una fibra di SiC in una matrice di Ti passa da un diametro di 140  $\mu\text{m}$  a uno di 118  $\mu\text{m}$  dopo 340 ore a 950°C.

Per confronto si può infine rilevare che la reattività del SiC nei riguardi sia del Ti sia delle leghe è inferiore a quella del boro non protetto e simile a quella delle fibre B(B<sub>4</sub>C). Le fibre di SiC sono però, sotto questo aspetto, superiori a queste ultime in quanto conservano in un intervallo di temperatura più ampio le eccellenti proprietà meccaniche.

Nel caso delle fibre di allumina, nella zona di interazione si sono osservate fasi contenenti composti ossigenati del titanio a basso grado di ossidazione e il composto intermetallico Ti<sub>3</sub>Al. La velocità di formazione di quest'ultimo è controllata dalla velocità di riduzione dell'allumina da parte del Ti. L'energia di attivazione per la sua formazione è stata stimata in 100-110 KJ/mole (18).

#### FABBRICAZIONE DEI COMPOSITI

L'elevata temperatura di fusione del titanio e delle sue leghe non consente l'impiego di metallo allo stato liquido e richiede che la compattazione fra fase metallica e fase rinforzante avvenga esclusivamente a seguito di processi di diffusione in fase solida. Si può così ricorrere alla pressatura isostatica a caldo di fogli in lega di titanio alternati a strati di fibre rinforzanti, eventualmente metallizzate (21), disposte uniformemente, riscaldandoli per 2-4 ore a circa 925°C sotto una pressione di gas dell'ordine di 100 MPa. Il consolidamento può anche essere realizzato nello stesso tempo ricorrendo a pressioni più elevate e a temperature più modeste. In queste condizioni possono essere utilizzate come rinforzanti anche particelle o whiskers o fibre corte e sottili disposte casualmente in grado di conferire proprietà più isotrope al

composito. E' inoltre ampiamente diffusa la pratica di ricorrere all'uso di polveri metalliche di adatta granulometria in sostituzione dei fogli metallici (3) (10).

Un altro metodo largamente utilizzato è quello della pressatura a caldo sotto vuoto (4) (14). In questo caso il sistema è costituito da numerosi fogli di lega di titanio, su ciascuno dei quali vengono fissate con un legante le fibre rinforzanti (Fig. 5), che vengono collocati tra i piatti di una pressa a caldo funzionante sotto vuoto dinamico. Si applica una leggera pressione per mantenere in posizione i filamenti nel momento dell'allontanamento, verso i  $400^{\circ}$ - $500^{\circ}$ C, dei prodotti di decomposizione del legante organico (Fig. 5).

Si aumenta poi sia la temperatura sia la pressione fino a valori che, nel caso delle leghe Ti-6Al-4V, sono di  $900^{\circ}$ - $950^{\circ}$ C e di 40-70 MPa e in un periodo di tempo variabile fra 20 e 45 minuti il titanio fluisce attorno alle fibre saldando insieme i fogli metallici (11) (19) (22).

Compositi di titanio possono anche essere realizzati a seguito di rapidi processi di compattamento mediante diffusione di componenti la cui formatura avviene ad alta temperatura quando cioè si è in condizioni di superplasticità. Inoltre si può ricorrere alle tecniche ad alta energia di formatura che modellano semilavorati compositi con pressioni superiori a 2000 MPa (18).

Si possono infine anche realizzare compositi con un processo nel corso del quale rinforzanti e polveri metalliche vengono pressati tra due elettrodi (23). Impiegando correnti a basso voltaggio e ad alta intensità si sono compattati compositi a matrice di titanio con fibre di boro o con particelle di SiC, TiC,  $Al_2O_3$  in tempi dell'ordine di pochi secondi non consentendo così la formazione di strati consistenti di indesiderati prodotti di reazione.

## PROPRIETA' DEI COMPOSITI

Le proprietà dei compositi dipendono oltre che dal tipo di rinforzante e di matrice utilizzato anche dalle rispettive frazioni volumetriche, dalla distanza tra le fibre, dal loro allineamento, dal processo di fabbricazione adottato, dall'entità delle tensioni residue e mutano sensibilmente a seguito di variazioni provocate nella zona di contatto fra i due costituenti da riscaldamenti prolungati.

Per quanto concerne il comportamento a trazione la tabella IV riporta alcuni dati relativi a compositi contenenti una frazione volumetrica di rinforzanti compresa tra il 35 e il 40% dispersi unidirezionalmente in una matrice Ti-6Al-4V e riscaldati per 512 ore a 595°C (13) (Tabella IV).

Si nota che la presenza dei rinforzanti aumenta sempre in modo notevole il modulo elastico del composito rispetto a quello della matrice, non modifica sostanzialmente la resistenza longitudinale nel caso di fibre SiC e Borsic e la migliora nel caso delle fibre B(B<sub>4</sub>C) e SCS. Sebbene non si rilevi dalla tabella, trattamenti termici prolungati non fanno variare in modo significativo la resistenza trasversale quando i rinforzanti sono SiC, Borsic o B(B<sub>4</sub>C) (24) mentre l'abbassano nettamente in presenza di fibre SCS. La resistenza a trazione trasversale dei compositi è invece assai inferiore a quella della matrice testimoniando della relativa debolezza del legame all'interfaccia. Nel caso di compositi SiC/Ti-6Al-4V realizzati sia per diffusion bonding sia con metallurgia delle polveri si è inoltre rilevato che la resistenza allo snervamento è leggermente inferiore a quella della matrice (21).

In funzione dell'orientamento delle fibre la rottura avviene in genere lungo l'interfaccia fibra-matrice nel caso di rinforzanti disposti in modo tale da formare rispetto alla direzione di applicazione del carico angoli compresi fra 45° e 90° e si propaga perpendicolarmente alle fibre per carichi longitudinali o comunque per angoli più bassi.

L'ordine di grandezza della resistenza longitudinale a trazione e della rigidità dei compositi a base di titanio può essere calcolato utilizzando le relazioni  $R_c = R_f V_f + R_m(1-V_f)$  ed  $E_c = E_f V_f + E_m(1-V_f)$  dove  $R_f$  è la resistenza a trazione delle fibre ( $\cong 2800-4100$  PMA) presenti con una frazione volumetrica  $V_f$  ( $\cong 0,4$ );  $R_m$  è il carico attivo sulla matrice quando le fibre hanno raggiunto la massima deformazione a trazione ( $\cong 500-600$  PMA);  $E_f$  è il modulo elastico delle fibre ( $\cong 440-490$  GPa) ed  $E_m$  è il modulo elastico della matrice ( $\cong 110$  GPa).

Lunghe permanenze a temperature elevate inducono nei compositi un degrado delle proprietà meccaniche. Nella tabella V è riportata per un composito B/Ti contenente il 25% in volume di fibre la variazione delle proprietà meccaniche in funzione del tempo di riscaldamento a  $870^\circ\text{C}$  (18). La diminuzione di resistenza è riconducibile alla formazione all'interfaccia di una fase intermetallica,  $\text{TiB}_2$ , caratterizzata, come mostra la tabella VI (18), da una deformazione a rottura inferiore a quella delle fibre. Questo strato fragile si frantuma nel corso delle fasi iniziali della deformazione dando origine a intagli che possono proseguire all'interno della fibra, se la fase intermetallica è ad essa fortemente legata, oppure, se il legame interfacciale è debole, possono contornare la fibra scollandola dalla matrice (25).

La diminuzione della resistenza a trazione è talvolta anche riconducibile alla diminuzione della sezione efficace delle fibre o alla comparsa di irregolarità sulla loro superficie. Vi può inoltre essere un degrado delle proprietà intrinseche dei rinforzanti imputabile, nel caso delle fibre  $\text{B}(\text{B}_4\text{C})$  o Borsic alla transizione del boro da amorfo a cristallino e nel caso di filamenti  $\text{SiC}$  alla scomparsa degli strati superficiali protettivi. Infine anche la matrice può evolvere sfavorevolmente quanto a duttilità a seguito della formazione di soluzioni solide.

A proposito dello strato di reazione all'interfaccia è stato osservato (26) (27) che se il suo spessore non supera un valore critico la sua influenza sulla resistenza a trazione risulta

trascurabile e anzi i processi di diffusione realizzano le condizioni per un adeguato trasferimento dei carichi dalla matrice alle fibre. Quando si supera il valore critico la resistenza diminuisce proporzionalmente alla radice quadrata dello spessore della zona di reazione (25) (28).

Tale valore dipende dalla resistenza iniziale del filamento e aumenta al crescere del carico al limite di proporzionalità della matrice. L'ordine di grandezza è di  $0,4 \mu\text{m}$  per filamenti di boro non protetti in matrice di titanio e può arrivare a  $0,86 \mu\text{m}$  in una matrice di Ti-6Al-4V; nel caso di fibre di SiC lo spessore critico è di  $0,62 \mu\text{m}$  (14). L'influenza dello spessore è indipendente dal fatto che lo strato sia stato ottenuto a basse temperature. Quando si supera lo spessore critico le microcricche che si formano nella zona di interazione intensificano localmente le sollecitazioni agenti sulle fibre fino a provocarne la rottura. Le fibre cedono in corrispondenza di una deformazione  $\epsilon = b(r/x)^{1/2}$  dove  $r$  è il raggio di fondo intaglio della cricca e  $b$  è una costante che tiene conto della distribuzione delle tensioni attorno alla cricca (14) e  $x$  è lo spessore di strato di reazione.

I diversi accorgimenti di protezione delle superfici dei rinforzanti, attuati al fine di rallentare la velocità di formazione di strati fragili all'interfaccia, esercitano un benefico effetto sulle proprietà meccaniche. In particolare, nel caso della metallizzazione di fibre o di matrici, si è osservato, come mostra la fig. 6, che i compositi hanno moduli elastici più costanti all'aumentare della deformazione e resistenze a trazione più elevate e cedono per deformazioni più consistenti rispetto ai compositi non metallizzati. La metallizzazione, consentendo di abbassare la temperatura di elaborazione dei compositi, favorisce inoltre un incremento della loro resistenza (6).

Per quanto concerne la resistenza a fatica la presenza delle fibre provoca una significativa diminuzione della velocità di crescita delle cricche rispetto a quella riscontrabile nella sola matrice (16). Inoltre un breve trattamento isoterma a

850°-900°C che provochi un rafforzamento dei legami all'interfaccia può essere utile se il composito verrà in seguito utilizzato a temperature relativamente modeste (16). Lunghe esposizioni a temperature elevate porteranno invece a una zona fragile così estesa da risultare inidonea a contrastare la propagazione delle cricche a fatica. Questa zona è di solito molto più aderente alla matrice che non alle fibre (28) e contiene fasi caratterizzate da un coefficiente di dilatazione termica molto differente da quello della matrice. Questa differenza innesca cricche che si propagano nella fase metallica tanto più facilmente quanto più esteso è lo spessore della zona di reazione. La rottura a fatica può essere favorita inoltre sia da non favorevoli condizioni ambientali (29)(30) (31) sia dalla segregazione di qualche elemento all'interfaccia come nel caso del calcio nei compositi  $B(B_4C)/Ti-6Al-4V$  (24) (32).

Alcune indicazioni sul comportamento a fatica riguardanti compositi a matrice di titanio non trattati termicamente sono riportati nella tabella IV. Si nota che i compositi con fibre  $B(B_4C)$  resistono meglio a fatica di quelli con fibre SCS nonostante che questi ultimi siano più resistenti a trazione lasciando supporre una differenza nei meccanismi che controllano la resistenza a fatica e quella a trazione. Indicazioni più complete sono mostrate nella fig. 7 che evidenzia come i compositi con matrice  $Ti-6Al-4V$  e fibre Fig. 7  $B(B_4C)$ ,  $SiC$ , SCS, abbiano una resistenza a fatica superiore a quella della matrice mentre le fibre Borsic non determinano un analogo miglioramento (13). Si nota inoltre che un trattamento di 8 ore a 955°C diminuisce in ogni caso tale resistenza.

Il benefico effetto delle fibre sulla resistenza a fatica, si manifesta anche a temperature elevate ed è, entro certi limiti, tanto più marcato quanto più alta è la frazione volumetrica dei rinforzanti (33). Ciò è evidenziato nella fig. 8 dove sono stati riportati dati relativi a un composito  $SiC/Ti-6Al-4V$  che correlano il numero di cicli a rottura con la massima deformazione ciclica della matrice.

Un'altra variabile influente sul comportamento a fatica è il diverso valore del coefficiente di dilatazione termica della matrice e del rinforzante. Le tensioni che ne derivano possono, specialmente nel caso di riscaldamenti e raffreddamenti ciclici (30) (34), raggiungere valori tali da provocare la rottura dei legami lungo l'interfaccia fibra-matrice. In questo senso le fibre SiC in leghe Ti-6Al-4V inducono tensioni residue più consistenti di quelle generate dalle fibre Borsic o B(B<sub>4</sub>C) e quindi abbassano in modo più marcato la resistenza a fatica dei compositi. Tensioni residue di un certo rilievo in grado di ridurre la resistenza a fatica possono essere presenti a seguito del processo di fabbricazione e venire attenuate con adatti trattamenti termici (13).

La resistenza a fatica può essere migliorata da ricoprimenti che annullino eventuali irregolarità superficiali che potrebbero favorire l'innescò di rotture. E' questo il motivo principale dell'adozione di rivestimenti di C su fibre di SiC e ancor più di B<sub>4</sub>C amorfo sulle fibre di boro.

Per quanto concerne la dipendenza della resistenza a fatica dalla temperatura si è osservato, con riferimento alle matrici e ai compositi, che la resistenza diminuisce all'aumentare della temperatura e che quella dei compositi è da due a tre volte superiore a quella della matrice. La diminuzione, al crescere della temperatura, del modulo elastico delle matrici consente una maggiore deformazione per una data sollecitazione a fatica con conseguente diminuzione della vita a fatica. Nei compositi la deformazione è controllata dal modulo delle fibre che varia poco con la temperatura e quindi un aumento di quest'ultima non riduce sensibilmente la resistenza a fatica.

Per quanto riguarda il meccanismo di crescita delle cricche a fatica nel caso di compositi B/Ti-6Al-4V non trattati termicamente si sono notati scollamenti tra la zona di reazione e la matrice mentre in quelli riscaldati per alcune ore a 850°C il distacco si è verificato tra la fibra di boro e lo strato di reazione (28). Talvolta si è anche rilevato che le cricche corrono parallele o perpendicolari all'asse delle fibre rispettivamente prima e dopo il trattamento termico (32).

Poche sono le indicazioni reperibili sulla resilienza di questi compositi. In genere il lavoro per la rottura di un composito costituito da una fibra fragile ben connessa con una matrice duttile dipende dal lavoro necessario a rompere la matrice tra le fibre. I compositi sono quindi tanto più tenaci quanto maggiore è lo strato di matrice che separa le fibre e quindi, per una data frazione volumetrica di fibre, la tenacità del composito è tanto più grande quanto maggiore è il loro diametro. Anche in questo caso si fa sentire l'effetto delle condizioni superficiali dei rinforzanti e in questo senso uno strato di C su un filamento di SiC contrasta lo scollamento tra fibra e matrice migliorando la resistenza all'impatto probabilmente a seguito di un rafforzamento dei legami all'interfaccia (35).

## CONCLUSIONI

Complessivamente le proprietà offerte dai compositi con matrici in lega di titanio, pur ancora migliorabili, sono tali da renderli nettamente preferibili ad ogni altro materiale per applicazioni strutturali a temperature medio-alte, quando sono congiuntamente richieste anche doti di leggerezza e di resistenza alla corrosione, come ad esempio per la realizzazione di componenti da impiegare in motori per aerei subsonici, supersonici e ipersonici (36). Il loro costo è tuttora piuttosto elevato, ma è destinato a diminuire, proiettando il loro impiego verso il settore automobilistico, in conseguenza della riduzione dei costi sia del titanio sia delle fibre rinforzanti. Le loro caratteristiche sono ancora destinate a migliorare con il perfezionamento delle tecnologie di produzione, con particolare riferimento all'adozione di rinforzanti non direzionali costituiti da fibre corte, whiskers, particelle, con l'approfondimento delle conoscenze dei fenomeni che avvengono all'interfaccia e con l'ottimizzazione dei materiali impiegati.

- 1) P. Appendino, M. Montorsi - Rinforzanti ceramici per compositi a matrice metallica. *Ceramurgia*, 17, 186-195, 1987
- 2) V.I. Barikanova, V.N. Meshcheryatov, T.T. Nartova, O.B. Tarasova - A study of Composites with a Titanium Alloy Matrix. *IZV. Akad. Nauk SSSR, Met.*, 4, 159-162, 1985 - *Met. Abstr.* 19, 62.0170, 1986.
- 3) J. Thebault, R. Pailler, G. Bontemps-Moley, M. Bordeau, R. Naslain - Chemical compatibility in boron fiber-titanium composite materials. *J. Less Common Met.* 47, 221-233, 1976.
- 4) W.J. Whatley, F.E. Warner - Kinetics of the reaction between SiC (SCS-6) filaments and Ti(6Al-4V) matrix. *J. Mater. Sci. Letters*, 4, 173-175, 1985
- 5) P. Martineau, M. Lahaye, R. Pailler, R. Naslain, M. Louzi, F. Creuge - SiC filament/Titanium matrix composites regarded as model composites. Part 1. Filament microanalysis and strength characterization. *J. Mater. Sci.*, 19, 2731 - 2748, 1984.
- 6) W.D. Brewer, J. Unnam - Interface Control and Mechanical Property Improvements in silicon carbide/titanium composites - Nasa Technical Paper 2066, 1982.
- 7) W.D. Brewer, J. Unnam - Metallurgical and tensile property analysis of several silicon carbide/titanium composite systems. *Proc. conf. on Mechanical Behaviour of Metal Matrix Composites, Dallas, USA, 16-18 Febbraio 1982. The Metallurgical Society AIME*, pp. 39-50.
- 8) J. Kennedy, G. Geschwind - Interfacial Reactions in Potential Titanium Matrix Composites. *Proc. Second Int. Conf. on Titanium Science and Technology, Cambridge, USA, 2-5 Maggio 1972. Ed. R.J. Jaffee, H.M. Burte, Plenum Press, New York-London, 1973*, pp. 2299-2311.
- 9) A.G. Metcalf, M.J. Klein - Compatible alloys for titanium matrix composites. *Bibliogr.* 8) pp. 2285-2297.
- 10) L.S. Guzei, E.M. Sokolovskaya, L.L. Tschunichina, V.I. Shulepov, T.A. Tshemleva - The interaction between titanium alloys and SiC-fibers. *Proc. Fourth Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, 19-22 Maggio 1980*, pp. 2301-2308.
- 11) P.R. Smith, F.H. Froes - Developments in Titanium Metal Matrix Composites. *J. of Metals*, 36, (3), 19-26, 1984.
- 12) P.R. Smith, F.H. Froes, J.T. Cammett - Correlation of fracture Characteristics and Mechanical Properties for Titanium-Matrix Composites. *Bibliografia* 7) pp. 143-168.

- 13) D. Eylon, C.M. Cooke, F.H. Froes - Production of Metal Matrix Composites From Rapidly Solidified Titanium Alloy Foils. *Met. Abstr.* 20, pp. 241, 62-0062, 1987.
- 14) R. Piller, P. Martineau, M. Lahaye, R. Naslain - Fiber-matrix chemical interactions at high temperatures and composite strength in B (or SiC) filament-Ti base matrix composites. *Rev. Chim. Miner.*, 18, 520-543, 1981.
- 15) J.W. Steeds, C.G. Rhodes - Reaction Between Ti-6Al-4V and Boron. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (5), C136-C138, 1985.
- 16) P. Soumelidis, J.M. Quenisset, R.Naslain, N. S.Stologg - Effect of the filament nature of fatigue crack growth in titanium based composites reinforced by Boron, B(B<sub>4</sub>C), and SiC filaments. *J. Mater. Sci.*, 21, 895-903, 1986.
- 17) S.D. Brewer, D.R. Tenney, V.B. Rao, C.R. Houska, J. Unnam - Interfacial Reactions in Borsic/Ti-6Al-4V composite. *Proc. Symp. AIME on Physical Metallurgy and Composites*, pp.347-349, 1978.
- 18) T.W. Chou, A. Okura - Fibre-reinforced metal-matrix composites. *Composites*, 16 (3), 187-206, 1985.
- 19) P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye, R. Naslain - SiC filament/titanium matrix composites regarded as a model composites. Part 2. Fibre/matrix chemical interactions at high temperatures. *J. Mater. Sci.*, 19, 2749-2770, 1984.
- 20) E.P. Zironi, H. Poppa - Micro-area Auger analysis of a SiC/Ti fibre composite. *J. Mater. Sci.*, 16, 3115-3121, 1981.
- 21) H.J. Dudek, R. Leucht, G. Ziegler - Auger Electron Spectroscopy of the interface of SiC Fiber reinforced Titanium Alloys. *Proc. Fifth Int. Conf. on Titanium Science and Technology. Monaco, 10-14, settembre 1984*, Ed. G. Lutjering, U. Zwicker, W. Bunk, pp. 1773-1780.
- 22) K.M. Prewo, K.G. Kreider - The Deformation and Fracture of Borsic Reinforced Titanium Matrix Composites. *Bibliografia* 8) pp. 2333-2341.
- 23) Z. Hara, K. Akechi. Electrical resistence - sintering of titanium metal, alloys and composites. *Bibliografia* 10) pp. 2265-2274.
- 24) D.L.Davidson, R.M.Arrowood, J.E.Hack, G.R. Leverant - Micromechanisms of crack growth in a fiber-reinforced titanium matrix composite. *Bibliografia* 7) pp. 117-142.

- 25) S.Ochiai, Y.Murakami - Theoretical prediction of tensile strength of fibers as a function of thickness of brittle zone on fiber surface. *Z. Metallkunde*, 72, 827-831, 1981.
- 26) A.G. Metcalfe - Interaction and Fracture of Titanium/Boron Composites. *J. Comp. Materials*. 1, 356-365, 1967.
- 27) S.Ochiai, Y.Murakami - Tensile strength of Composites with brittle reaction zones at interfaces. *J. Mater. Sci.*, 14, 831-840, 1979.
- 28) J.M. Quenisset, P. Soumelidis, R. Pailler, R. Naslain, N.S. Stoloff - Effect of isothermal exposure on fatigue crack growth in boron-titanium composites. *J. Mater. Sci.*, 20, 4532-4552, 1985.
- 29) D. Mahulikar, H.L. Marcus - Environmentally Influence Mixed Mode Fatigue Crack Propagation of Titanium Metal Matrix Composites. *Met. Trans.* 15A, 209-215, 1984.
- 30) Y.H. Park, H.L. Marcus - Influence of Interface Degradation and Environment on the Thermal and Fracture Fatigue Properties of Titanium Matrix/Continuous SiC-Fiber Composites. *Bibliografia 7*) pp. 65-74.
- 31) Y.H. Park, D. Narayen, M. Schmerling, H.L. Marcus - Fatigue Crack Growth Behavior of Ti-6Al-4V Metal Matrix/Continuous SiC and B<sub>4</sub>C/B Fiber Composites. *J. Mater. Sci.*, 19, 2239-2245, 1984.
- 32) J.M. Belles - Resistance of a Composite Material to Cracking Under the Effect of Heat. Study by Auger Analysis. *Mater. Tech.* 72, (1-2), 62-63, 1984.
- 33) R.T. Bhatt, N.N. Grimes - Fatigue Behavior of SiC Reinforced Ti (6Al-4V) at 650°C. *Met. Trans.* 13A, 1933-1938, 1982.
- 34) K. Nakano, L. Albingre, R. Pailler, J.M. Quenisset - Thermal cycling of titanium-based composites reinforced by B(B<sub>4</sub>C) filaments. *J. Mater. Sci. Letters*, 4, 1046-1050, 1985.
- 35) Y. Le Petit Corps, R. Pailler, R. Naslain - SiC/Ti-6Al-4V Composite Materials for Applications at Medium Temperatures: Effects of Fiber Surface Treatment and Diffusion Annealing on Mechanical Properties. *MRS. Europa*, novembre 1985, pp. 147-152, 1985.
- 36) D.L. McDanel, T.T. Serafini, J.A. Dicarlo - Polymer, Metal and Ceramic Matrix Composites for Advanced Aircraft Engine Application. *J. Mater. Energy Syst.* 8 (1), 80-91, 1986.

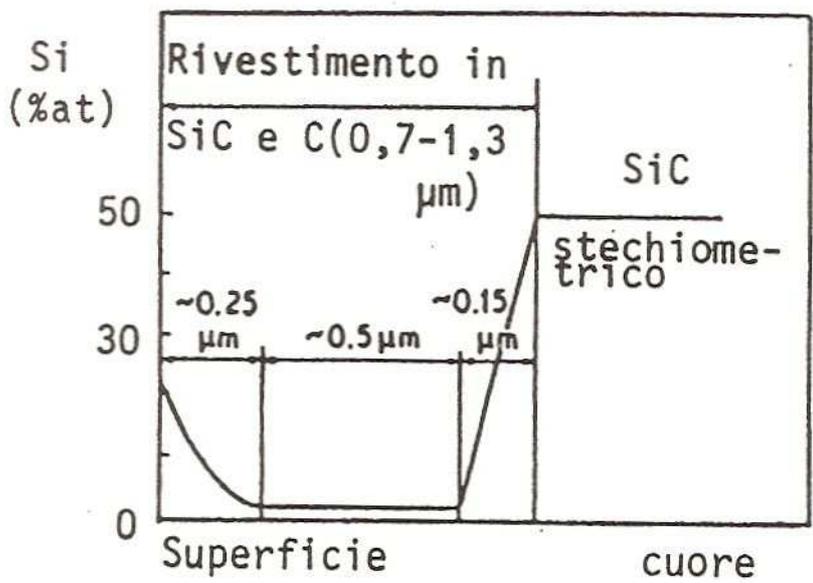
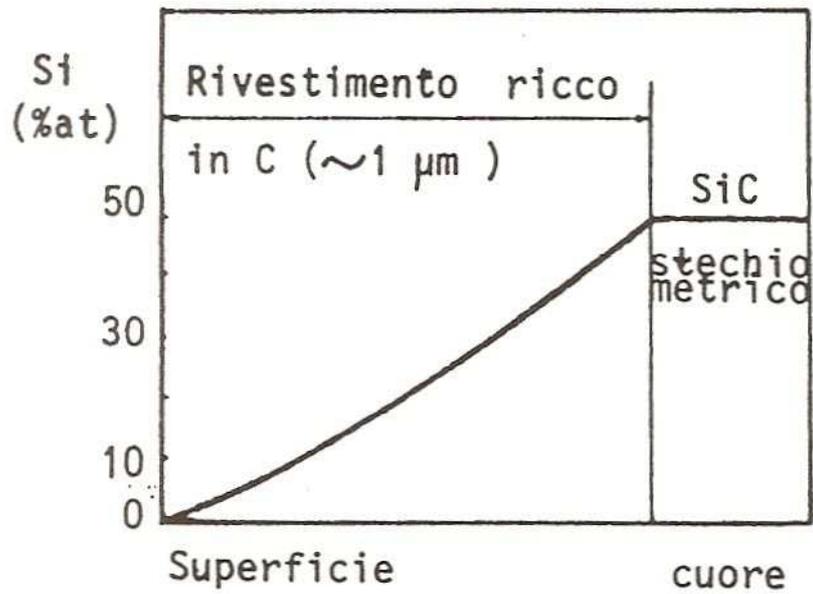


Fig.1 - Percentuale atomica di Si sulla superficie di filamenti di Si protetti (5)

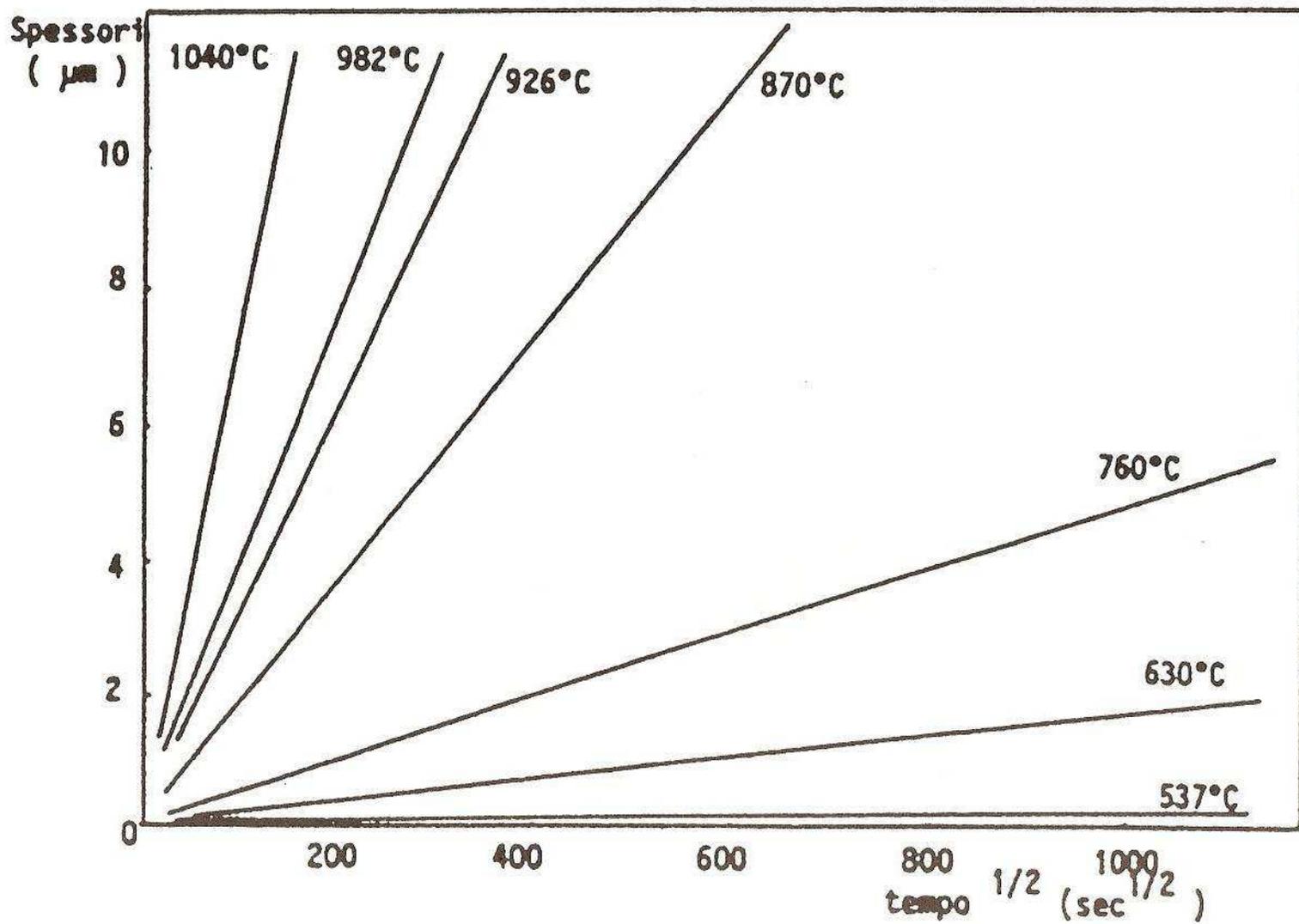


Fig.2 relazione tra spessori di  $\text{TiB}_2$  in composti B/Ti a varie temperature e tempi di riscaldamento (18)

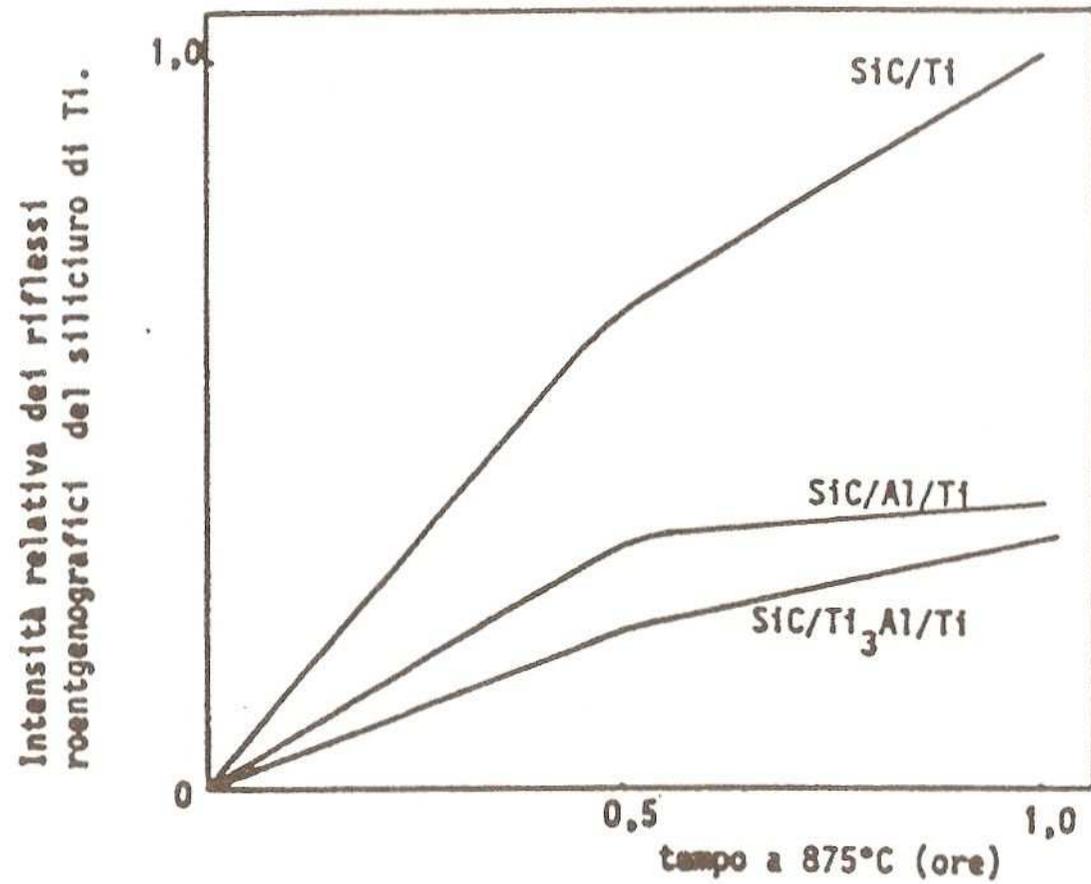


Fig.3 Influenza di ricoprimenti metallici sulla formazione di siliciuro di titanio a 875°C (6)

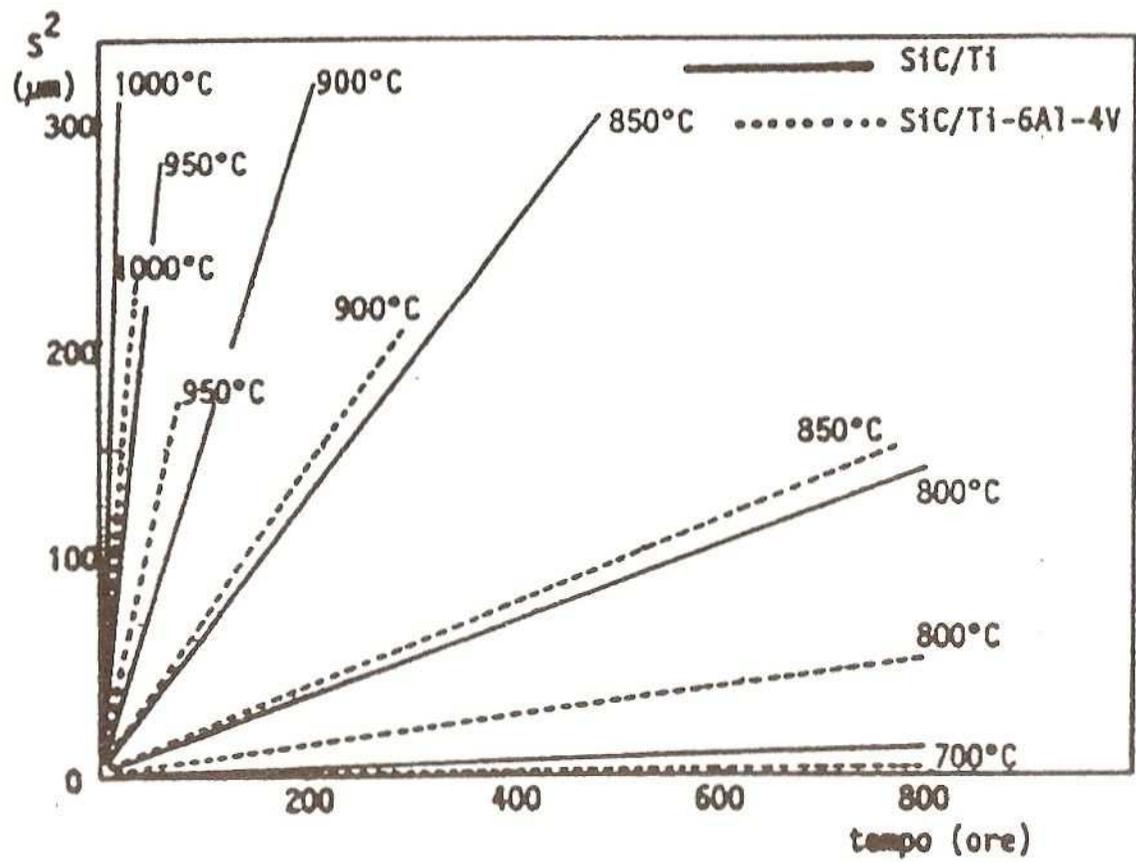


Fig.4 Variazione del quadrato dello spessore della zona di reazione in funzione del tempo a differenti temperature per compositi di SiC in matrici di Ti e di Ti-6Al-4V (14)

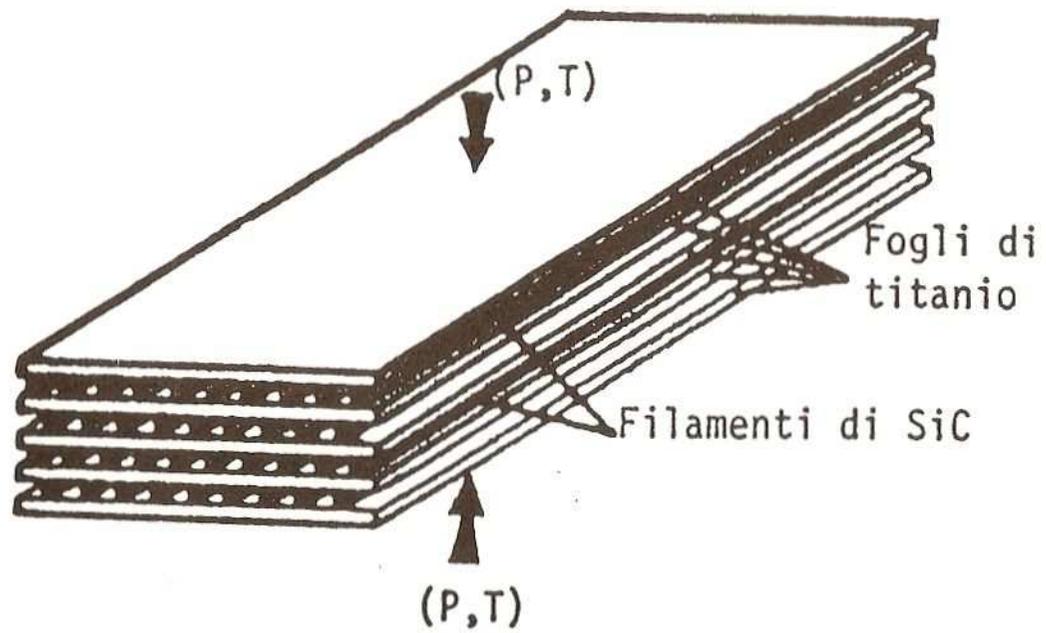


Fig.5 Fogli metallici a base di Ti e mostrati  
di filamenti di SiC (14) (19)

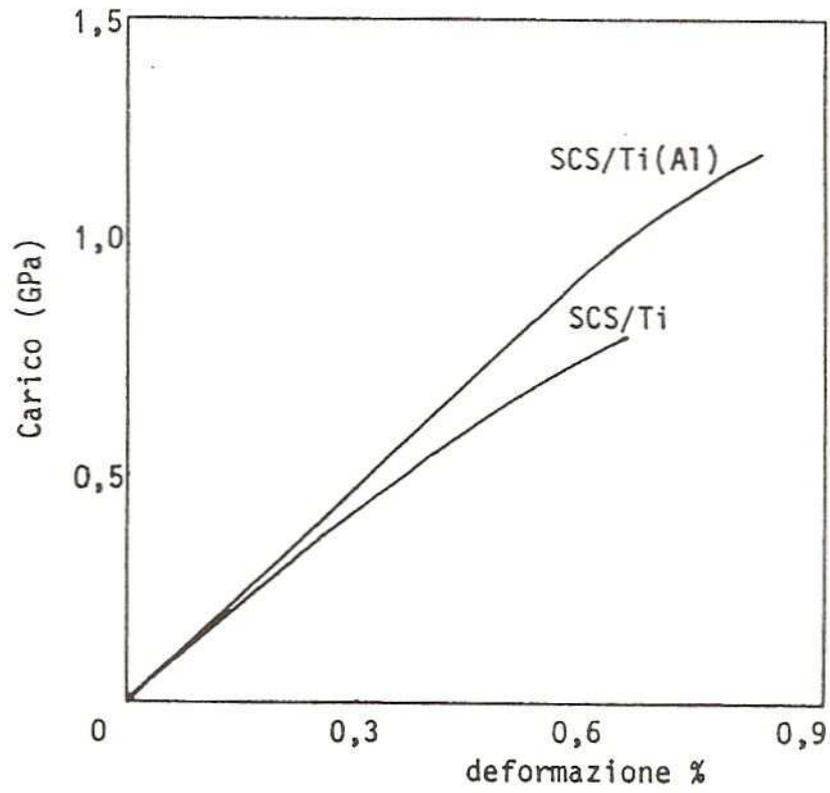


Fig.6 Influenza della metallizzazione della matrice sul comportamento a trazione di compositi SCS/Ti (6)

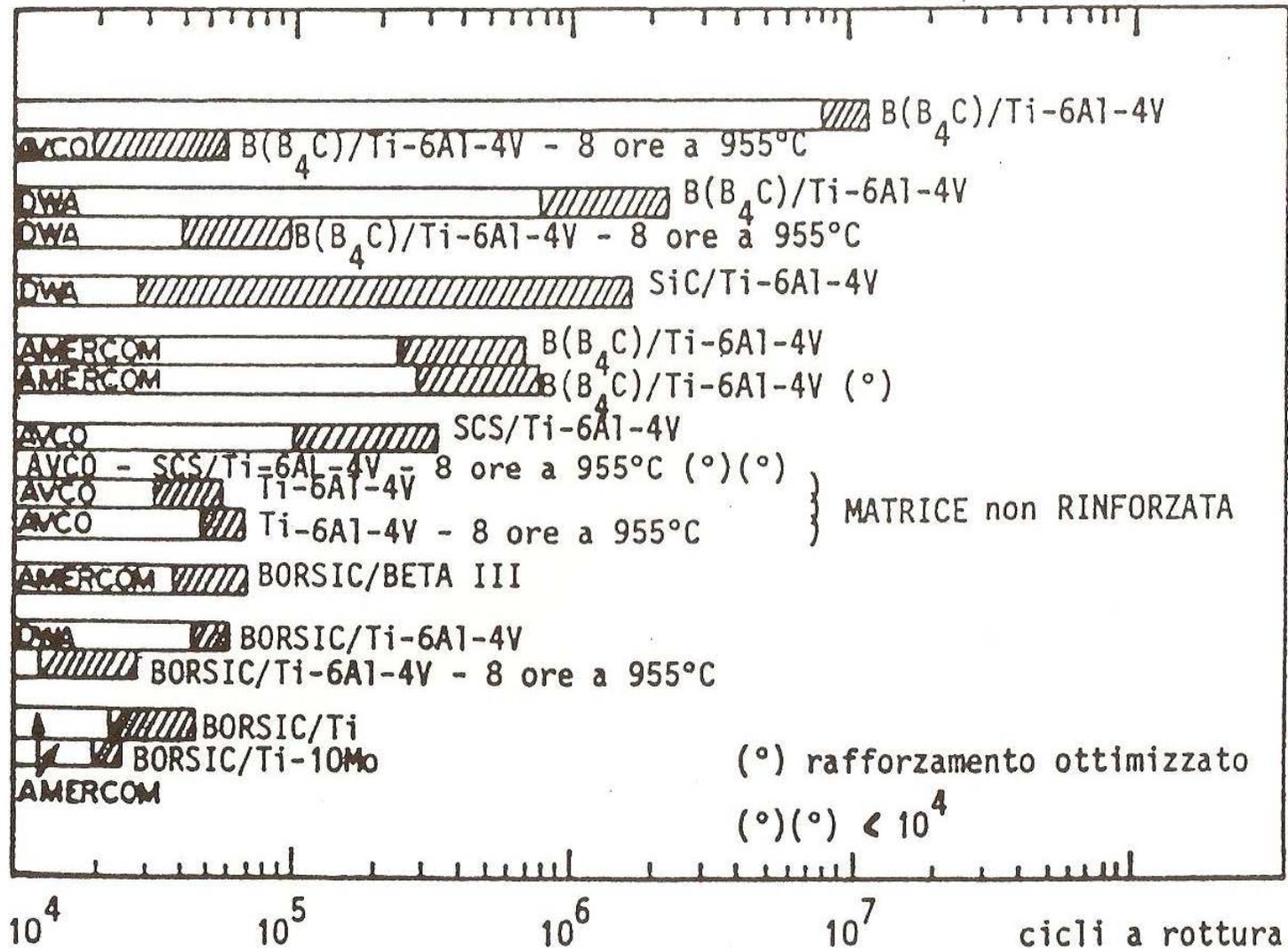


Fig.7 Proprietà a fatica a temperatura ambiente (carico massimo 515 MPa) di compositi fabbricati da differenti produttori. (Le linee tratteggiate indicano lo scarto dei valori) (13)

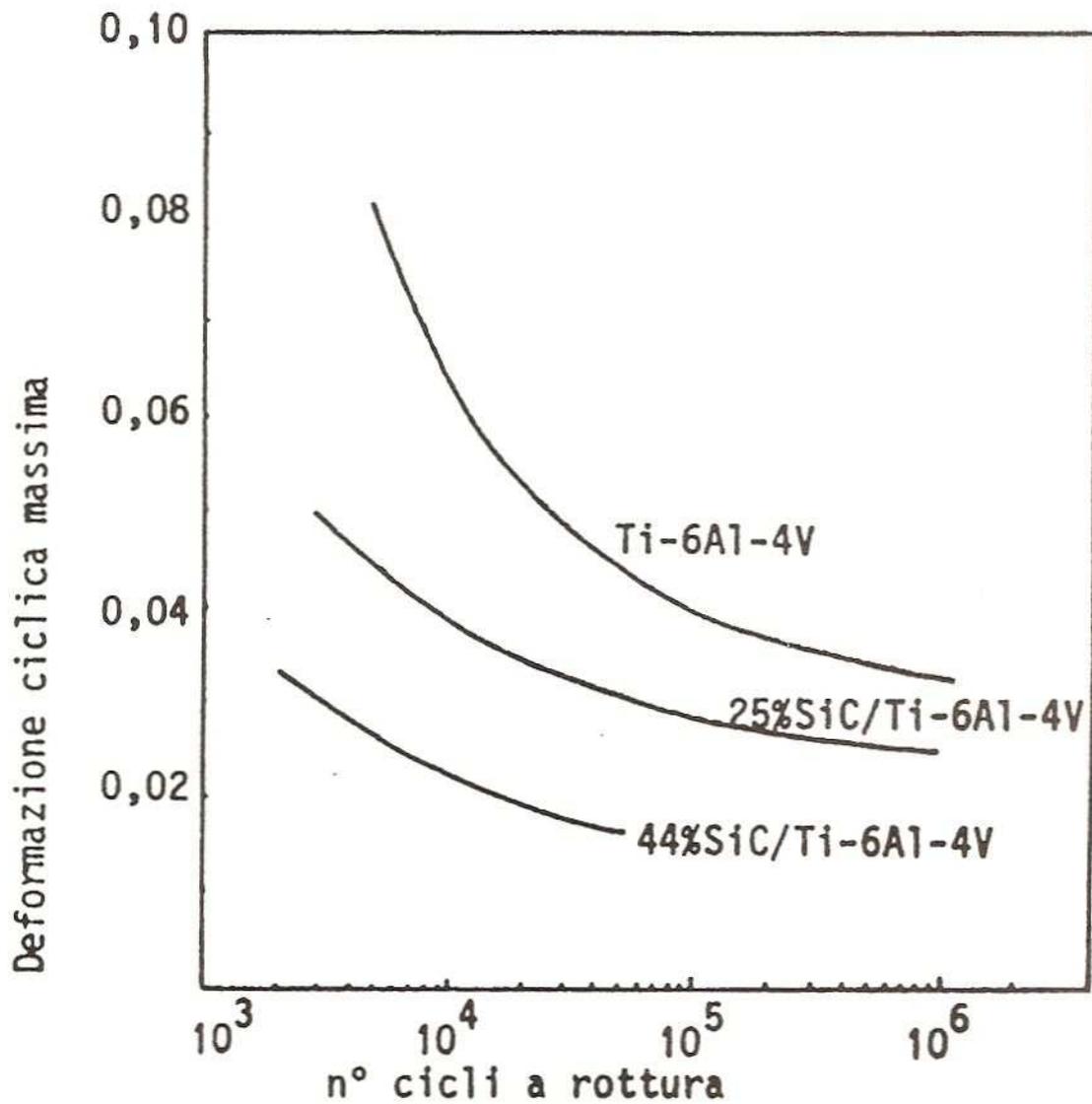


Fig.8 Numero di cicli a rottura in funzione della massima deformazione ciclica della matrice (33)

TABELLA I - Proprietà di alcune fibre rinforzanti per matrici in lega di titanio (5)(6)(11)(16)(18).

Tipo	E (GPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	allungamento % a rottura	densità g/cm <sup>3</sup>
Boro	440	3500	0,8	2,63
B(B <sub>4</sub> C)	480	2280	0,57	2,35
Borsic	510	2760	-	2,76
SiC	410-460	2410-4140	0,91	3,46-3,51
SiC(Nicalon)	180-200	2480-3240	-	2,55
SCS	-	4500	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170	2070	-	3,15
Grafite	170-400	1240-2590	-	1,41-1,99

TABELLA II - Valori di  $Q$  e di  $K_0$  per la diffusione interfacciale in compositi rinforzati con fibre di boro (1) (33)

Composito	$Q$ (KJ mole <sup>-1</sup> )	$K_0$ (cm sec <sup>-1/2</sup> )
B/Ti	257,9	1,17
B(B <sub>4</sub> C)/Ti	221,9	0,09
B/Ti-6Al-4V	265,0	1,06
B(B <sub>4</sub> C)/Ti-6Al-4V	227,4	0,06

TABELLA III - Valori di  $Q$  e di  $K_0$  per la diffusione interfacciale in compositi rinforzati con fibre di SiC (1) (33)

Composito	$Q$ (KJ mole <sup>-1</sup> )	$K_0$ (cm sec <sup>-1/2</sup> )
SiC(C)/Ti	228,7	0,27
SiC(Si)/Ti	245,0	0,55
SiC(C)/Ti-6Al-4V	257,9	0,82
SiC(Si)/Ti-6Al-4V	238,7	0,27
SiC(C) : fibre di SiC arricchite superficialmente di C. SiC(Si) : fibre di SiC arricchite superficialmente di Si.		

TABELLA IV - Proprietà meccaniche di alcuni compositi (26)

Sistema	Resistenza a trazione longitudinale (MPa)	Resistenza a trazione trasversale (MPa)	Modulo elastico longitudinale (GPa)	cicli a rottura sotto un carico di 515 MPa
Ti-6Al-4V	890	890	120	$6 \cdot 10^4$
SiC/Ti-6Al-4V	820	380	225	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$
Borsic/Ti-6Al-4V	895	365	205	$6 \cdot 10^4$
B(B <sub>4</sub> C)Ti-6Al-4V	1055	310	205	$1 \cdot 10^7$
SCS-6/Ti-6Al-4V	1455	340	240	$2 \cdot 10^5$

TABELLA V - Influenza del tempo di riscaldamento sulla resistenza di compositi B/Ti e sulla deformazione a rottura delle fibre (18)

Tempo di riscaldamento (minuti)	spessore di $TiB_2$ (nm)	resistenza relativa del composito	deformazione % delle fibre
0	50	1	0,7
10	400	0,97	0,57
30	700	0,65	0,27
60	1000	0,55	0,25
90	1200	0,57	0,28
600	10000	0,50	0,20

TABELLA VI - Proprietà meccaniche di SiC, B e di alcune fasi fragili che si formano all'interfaccia in compositi con matrice a base di titanio (1) (12)

Sostanza	E (GPa)		R <sub>m</sub> (MPa)		Deformazione % a rottura	
	(1)	(12)	(1)	(12)	(1)	(12)
B	412	440	1765	3500	0,43	0,8
SiC	481	450	2554	4100	0,50	0,91
TiB <sub>2</sub>	530	540	1324	1350	0,25	0,25
TiSi <sub>2</sub>	265	-	1177	-	0,45	-
TiC	451	440	1373	1250	0,30	0,28
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	235	-	1560	-	0,28
B <sub>4</sub> C	-	490	-	2800	-	0,57