

Fabbricazione di compositi a matrice di titanio e fibre continue mediante plasma spray in alta pressione

T. Valente, C. Badini, C. Testani, M. Tului

La classe dei materiali compositi a matrice di titanio e fibre di rinforzo continue riveste particolare interesse per applicazioni strutturali "high performance", principalmente nel settore aeronautico ed aerospaziale. Il presente lavoro è centrato sull'impiego di una metodologia di fabbricazione, la termospruzzatura al plasma, diversa dalle convenzionali tecnologie basate su metodi di compattazione mediante diffusion bonding, per la produzione di mononastri compositi e per la realizzazione di preforme, utilizzabili con processi di consolidamento secondario, quali la pressatura isostatica a caldo, per l'ottenimento di pannelli multistrato. Sono riportati ed illustrati i principali risultati ottenuti con diverse matrici in lega di titanio e fibre di rinforzo continue in carburo di silicio, sia in termini di ottimizzazione del processo di deposizione che di caratteristiche del manufatto finale, evidenziando gli aspetti principali della tecnologia utilizzata.

Parole chiave: titanio, compositi, produzione energia, impieghi ad alta temperatura, plasma spray

INTRODUZIONE

I materiali compositi a matrice di titanio e fibre di rinforzo continue costituiscono materiali di notevole interesse per applicazioni strutturali avanzate, come quelle relative al settore aeronautico/aerospaziale, per l'elevata resistenza specifica e per le loro proprietà di resistenza in temperatura [1-5]. La maggior parte di tali sistemi sono fabbricati utilizzando tecniche di "diffusion bonding" in atmosfera inerte ed uno dei principali problemi connessi con tali metodologie risiede nella necessità di utilizzare temperature elevate per tempi non trascurabili, con il possibile conseguente sviluppo di reazioni indesiderate all'interfaccia fibra-matrice. L'estensione dell'eventuale zona di reazione non deve eccedere uno spessore critico, oltre il quale si genera un significativo decadimento delle proprietà meccaniche finali del composito. L'integrità della zona interfacciale e le proprietà dell'interfase costituiscono un parametro chiave per le prestazioni del composito, governando il meccanismo di trasferimento degli sforzi e quindi la possibilità di coniugare le proprietà della matrice con le caratteristiche resistenziali delle fibre di rinforzo. Un metodo alternativo per la produzione di mononastri, preforme e multistrati compositi, consiste nell'impiego della tecnica di termospruzzatura al plasma in atmosfera controllata. Il processo di deposizione al plasma è ampiamente noto quale metodologia di rivestimento superficiale con apporto di materiale, per l'ottenimento di superfici funzionali aventi desiderate proprietà (resistenza alla corrosione, resistenza all'usura, caratteristiche ottiche, ecc.). Esso può anche essere impiegato per la fabbricazione di preforme in materiale composito mediante deposizione di strati successivi di materiale (matrice) su un substrato costituito dalle fibre

di rinforzo, opportunamente disposte su un supporto metallico. In tal caso, i vantaggi attesi sono associati alla possibilità di condurre il processo in atmosfera inerte, evitando così l'ossidazione di metalli con elevata affinità per l'ossigeno (come il titanio e le sue leghe), ed ai ridotti tempi di solidificazione delle particelle metalliche costituenti il materiale di apporto (circa 100msec), con conseguente limitazione del tempo di contatto metallo fuso (matrice)/ceramico (fibra). Ciò consente di limitare le reazioni fibra/matrice e di preservare le proprietà del rinforzo e le caratteristiche finali del manufatto. Ulteriore vantaggio del processo è rappresentato dalla sua flessibilità e dalla elevata produttività, ma è al contempo richiesta una attenta ottimizzazione dei numerosi parametri di processo al fine di minimizzare la porosità, la percentuale di particelle non fuse, le tensioni residue post-spray e l'adesione fibra/matrice, essenzialmente governata da aspetti di natura meccanica. Nel presente lavoro sono riportati alcuni dei risultati ottenuti impiegando un processo di plasma spray per la realizzazione di preforme in matrice di titanio e fibre di rinforzo continue in SiC e sono illustrati esempi di multistrati compositi ottenuti mediante pressatura isostatica a caldo delle preforme fabbricate con termospruzzatura.

MATERIALI E METODI

Sono state utilizzate fibre continue di SiC prodotte dalla Textron System Division (Textron System Corporation/Subsidiary of Textron, Inc., Wilmington, MA - USA) mediante CVD di β -SiC su un nucleo di C, aventi diametro esterno di circa 140 μm . Tali fibre, denominate SCS6, sono state selezionate poiché idonee per essere utilizzate con matrici di titanio a seguito della presenza di uno strato superficiale, dello spessore di circa 3 μm , con rapporto Si/C variabile tale da minimizzare reazioni indesiderate fibra/matrice. Il problema della disposizione delle fibre sul supporto metallico, per realizzare il substrato necessario alla deposizione, è stato risolto impiegando un portacampioni cilindrico attorno al quale è stata avvolta la fibra continua. Il raggio del cilindro è stato scelto di dimensioni elevate per minimizzare le tensioni nel riporto e ridurre il raggio di curvatura della fibra, diminuendo

T. Valente

Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Dipartimento ICMMPM

C. Badini

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

C. Testani, M. Tului

Centro Sviluppo Materiali SpA, Castel Romano - Roma

Memoria presentata al 28° Convegno Nazionale AIM, Milano 8-11 novembre 2000



Fig. 1 - SCS6 fibres positioned onto a cylindrical substrate.

Fig. 1 - Cilindro portacampioni con fibre SCS6 avvolte.

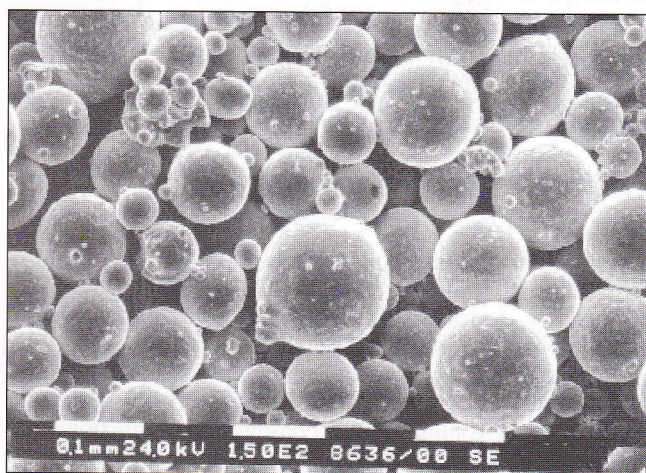


Fig. 2 - Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo powder.

Fig. 2 - Polvere Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo.

do così il pericolo di rottura durante l'avvolgimento, e per rispettare l'obiettivo consistente nel realizzare mononastri aventi lunghezza pari ad almeno 600 mm. E' stato anche affrontato e risolto il problema della definizione ottimale del pre-tensionamento delle fibre durante l'avvolgimento, in modo da mantenere la spaziatura fissa durante il processo di deposizione. Inoltre, il sistema di avvolgimento sviluppato consente di variare, in fase di set-up, la spaziatura delle fibre e quindi la percentuale volumetrica di rinforzo del composito, in considerazione anche dello spessore di materiale da depositare. Il portacampioni realizzato è mostrato in Fig. 1 con le fibre avvolte. Con tale portacampioni sono state realizzate preforme composite di dimensioni 300x300 mm, ricavate dai mononastri ottenuti.

Come materiale di apporto sono state utilizzate polveri gas atomizzate in lega di titanio, tutte con granulometria media centrata tra 40-80 μm , aventi diversa composizione: 1) polveri di Ti-6Al-4V; 2) polveri di Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe (SP700); 3) polveri di Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo; 4) polveri di Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn. La scelta delle diverse polveri è motivata dalla loro differente microstruttura, che condiziona le potenziali applicazioni nel rispetto delle caratteristiche delle leghe α , $\alpha+\beta$, β . A titolo di esempio, in Fig. 2 è riportata una immagine al microscopio elettronico a scansione della polvere Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo utilizzata.

I mononastri sono stati prodotti tramite un impianto innovativo di tipo CAPS (Controlled Atmosphere Plasma Spray)⁽¹⁾,

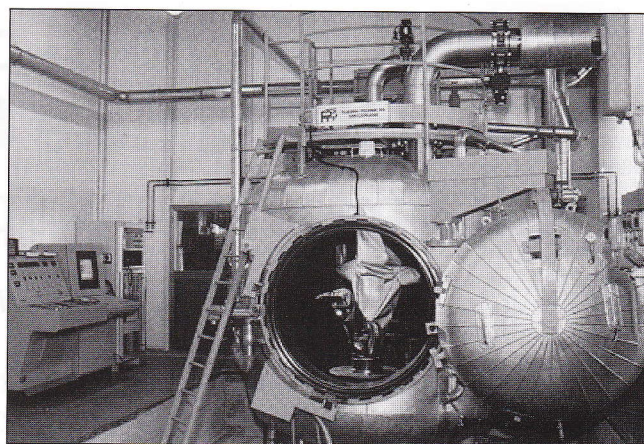


Fig. 3 - CAPS equipment.

Fig. 3 - Impianto CAPS.

unico impianto ad oggi esistente in Italia ed in grado di realizzare nella stessa camera processi di tipo APS (spruzzatura in aria), VPS (spruzzatura in vuoto), IPS (spruzzatura in atmosfera inerte) ed RPS (spruzzatura in atmosfera reattiva) nel range operativo di pressioni di deposizione 100 mbar - 4000 mbar (Fig. 3). Una più dettagliata descrizione dell'impianto è riportata in [6].

Tra i vantaggi del sistema CAPS, si segnala la possibilità di eseguire riporti in condizioni di pressione superiore a quella atmosferica, cui corrisponde una elevata densità di energia del getto plasma con conseguente elevata efficienza di deposizione e riduzione dei fenomeni di evaporazione selettiva degli elementi di lega. Per ognuna delle matrici prescelte, l'ottimizzazione dei parametri di spray (pressione di deposizione, potenza di alimentazione, distanza di spray, caratteristiche di iniezione, ecc) è stata condotta con tecniche di Design of Experiment, al fine di individuare valori ottimali dei parametri di processo per le desiderate caratteristiche microstrutturali del riporto (porosità, non fusi, adesione, ecc). Ad esempio, nel caso delle matrici Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe e Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo i parametri oggetto della sperimentazione sono stati:

- 1) pressione in camera (mbar), mantenendo comunque una atmosfera inerte di Ar;
- 2) distanza torcia-substrato (mm, distanza di spray);
- 3) flusso del gas plasmogeno Ar (SLPM);
- 4) potenza elettrica fornita all'arco-plasma, mediante il controllo dell'intensità di corrente in alimentazione (A).

La matrice di prove adottata è riportata nella tabella 1.

Lo schema prescelto consente una elaborazione 1/2 frazionale sui quattro parametri specificati ed una analisi di risposta superficiale (metodo del secondo ordine) sui tre parametri pressione, distanza e flusso di Ar. Le variabili obiettivo assunte ai fini dell'analisi sono:

- a) percentuale di non fusi (variabile quantitativa)
- b) qualità del riporto (variabile qualitativa)
- c) adesione interfacciale (variabile quantitativa).

In tutte le campagne di spray, al fine di diminuire gli stress residui, si è agito anche sul controllo della temperatura di deposizione. E' stata scartata l'ipotesi di sottrarre il calore apportato alla preforma durante il processo di deposizione impiegando un portacampioni raffreddato, in quanto precedenti esperienze in tal senso hanno dimostrato che l'instaurarsi di elevati gradienti termici all'interno del rivestimento nel corso della sua deposizione, generano comunque stress residui. Per raffreddare efficacemente la superficie immediatamente dopo il passaggio della torcia è stata impiegata la tecnologia ATCS⁽²⁾, che prevede l'uso di un getto nebulizzato di Ar liquido a forma di ventaglio indirizzato sul pezzo. La temperatura è stata

⁽¹⁾ Impianto co-gestito dall'Università La Sapienza e Centro Sviluppo Materiali SpA.

⁽²⁾ Brevetto Centro Sviluppo Materiali SpA.

Tab.1 - Matrice sperimentale di deposizione per le matrici Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe e Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo.

Tab.1 - Experimental runs for Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo powders.

Numero prova	Pressione (mbar)	Distanza (mm)	Flusso Ar (SPLM)	Amperaggio (A)
1	1500	100	20	810
2	1500	120	10	810
3	2500	100	10	810
4	2500	120	10	700
5	2500	100	20	700
6	2500	120	20	700
7	1500	100	10	810
8	1500	120	20	700
9	2000	Regolazione visiva	15	750
10	2000	Regolazione visiva	15	750

PARAMETRO VALORE

Pressione in camera di spruzzatura (Ar)	mbar	2500
Flusso Ar	(*) SPLM	10
Flusso He	(*) SPLM	70
Potenza nominale	kW	42
Distanza di spruzzatura	mm	100±120

(*) SPLM = litri standard per minuto

Tab. 2 - Parametri di deposizione ottimizzati.

Tab.2 - Optimised deposition parameters.

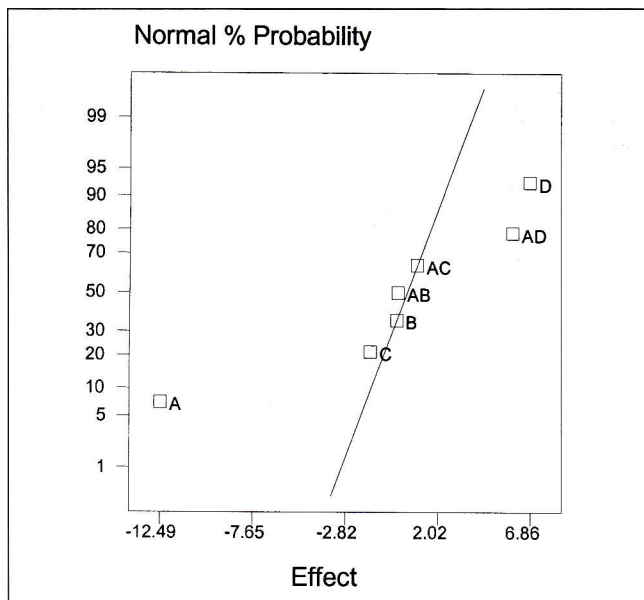


Fig. 4 - Normal plot for the objective variable unmelting fraction (%) - Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe matrix.

Fig. 4 - Diagramma normale per la variabile % di non fusi - matrice Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe.

registrata durante la deposizione tramite una termocoppia posta a contatto con la superficie interna del tamburo. La configurazione di raffreddamento prescelta ha consentito di mantenere la temperatura di deposizione a valori inferiori a 160°C, utilizzando una velocità di rotazione del tamburo di 18 giri/minuto (velocità di scansione della torcia di 1.5 mm/s) per le prescelte distanze di deposizione. Con i parametri di deposizione e di raffreddamento impiegati, sono state prodotte numerose preforme aventi spessori di circa 300 µm.

RISULTATI

L'analisi statistica dei risultati sperimentali per le variabili obiettivo, ha condotto alla scelta dei parametri di deposizio-

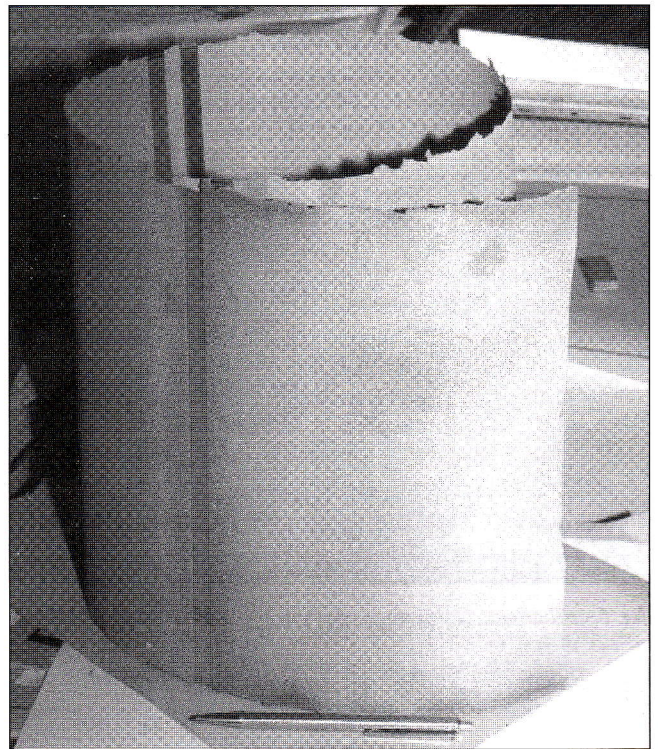


Fig. 5a - Monotape fabricated with optimised spraying parameters (SP700 matrix).

Fig. 5a - Mononastro prodotto con i parametri di spray ottimizzati (matrice SP700).

ne ottimizzati riportati in tabella 2. In Fig. 4 è riportato il diagramma normale relativo alla variabile "percentuale di non fusi", dal quale si deduce che aumenti di pressione (parametro A) e diminuzioni del flusso di gas plasmogeno Ar (variabile D) risultano in un sensibile miglioramento delle caratteristiche microstrutturali del riporto metallico. In linea generale, le elaborazioni analitiche hanno evidenziato come aumenti di pressione (da 1500 a 2500 mbar), aumenti di potenza (da 38 a 42kW) e bassi valori di flusso del gas plasmogeno Ar conducano a significativi miglioramenti della qualità del rivestimento [7]. La distanza di spray, nel range investigato (100-120 mm), si è invece mostrata variabile poco significativa. Sulla base di quanto ottenuto, i parametri ritenuti migliori sono stati identificati in alti valori di potenza (42 kW), di pressione (2500mbar) e basso flusso di Ar (10 SLPM Ar, 70 SLPM He per garantire stabilità del getto di plasma).

I riporti prodotti con i parametri ottimizzati (Figg.5a, 5b), sono stati sottoposti a caratterizzazione metallografica anche dopo attacco chimico (1.5-2 min - 48 cc H₂O, 1cc HF, 1cc HNO₃), per evidenziare la presenza di particelle non fuse ed eventuali prodotti di reazione fibra/matrice. Le analisi SEM-EDS non hanno evidenziato modifiche della composi-

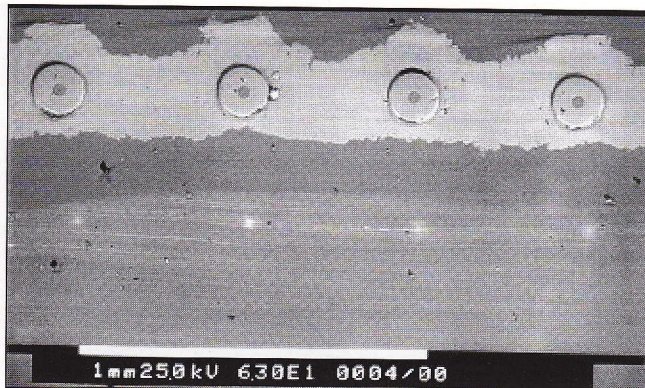


Fig. 5b - SEM image of a mononastro cross section obtained with the optimised parameters (SP700 matrix).

Fig. 5b - Sezione metallografica di un mononastro prodotto con i parametri ottimizzati (polvere SP700).

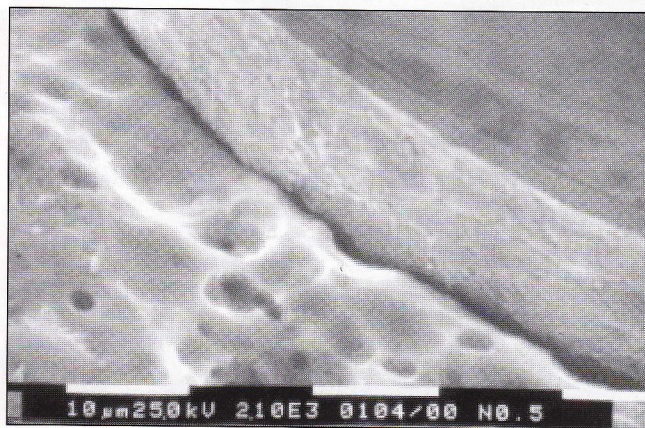


Fig. 6 - Fibre/matrix interface after chemical etching: fibre surface integrity.

Fig. 6 - Interfaccia fibra/matrice dopo attacco chimico: integrità dello strato di protezione superficiale della fibra SCS6.

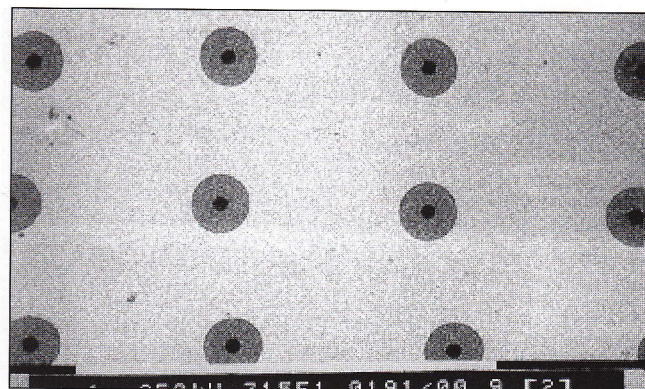


Fig. 7 - Composite multilayer with Ti-6Al-4V matrix (900°C, 900 bar, 30 min).

Fig.7 - Multistrato in matrice Ti-6Al-4V (900°C, 900 bar, 30 min).

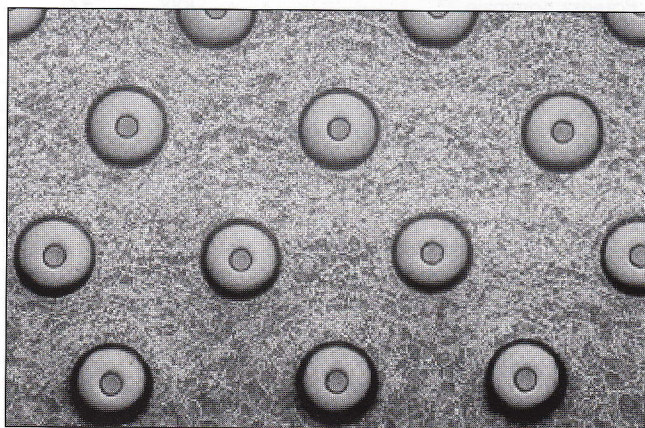


Fig. 8 - SP700 composite multilayer after chemical etching (940°C, 1200 bar, 30 min).

Fig.8 - Multistrato in matrice SP700 dopo attacco chimico (940°C, 1200 bar, 30 min).

zione elementare rispetto a quanto determinato sulle polveri di partenza e presenza di reazioni interfacciali (Fig.6); le analisi diffrattometriche non hanno evidenziato la comparsa di nuove fasi.

La qualità dell'adesione interfacciale, valutata mediante test di push-out e push back con microindentatore Vickers in termini di tensione tangenziale di debonding (τ_d), ha fornito valori superiori a 150 MPa. Ad esempio nel caso della matrice Ti-6Al-4V è stato calcolato un valore $\tau_d = 156$ MPa [8], confrontabile con i valori ricavati da campioni ottenuti per diffusion bonding. Inoltre prove di trazione condotte sui mononastri hanno evidenziato l'assenza di fenomeni macroscopici di pull-out, a conferma della buona adesione interfacciale ottenuta.

Dai mononastri così prodotti sono state ricavate le preforme necessarie per la fabbricazione di compositi multistrato mediante pressatura isostatica a caldo. Diversi cicli di pressatura sono stati impostati con valori di temperatura compresi tra 850 e 940°C, tempi di stasi tra 20 e 45 min e pressioni comprese tra 800 e 1200 bar. Per ciascuna delle matrici impiegate è stata individuata la combinazione ottimale dei parametri di compattazione al fine di ottenere la migliore adesione interlaminare, minimizzare le reazioni fibra/matrice ed i conseguenti danneggiamenti del composito e massimizzare i carichi di rottura. Come risultato finale è stato possibile fabbricare piastrelle multistrato dello spessore di oltre 2 millimetri senza apparenti cricche macroscopiche, facilmente distaccabili dagli stampi con l'uso di un inibitore di saldatura allo stato solido (nitruro di boro in base alcool). La Fig. 7

mostra una sezione metallografica del multistrato realizzato con preforme di Ti-6Al-4V, la Fig. 8 una sezione del multistrato in matrice SP700.

In entrambi i casi non sono stati rilevati prodotti di reazione interfacciale ed è stata ottenuta una buona adesione interlaminare, confermata dai risultati dei prove meccaniche di trazione e di flessione a tre punti condotte a temperatura ambiente. In particolare per il multistrato in Ti-6Al-4V è stato ottenuto un valore medio di carico di rottura pari a 952MPa in trazione (ASTM D3552-77) [9-10], con soddisfacente superficie di frattura (Fig.9) nonostante il basso valore di percentuale di rinforzo volumetrico di fibra ($V_f=15\%$) presente. Analoghe prove condotte su multistrati con matrici SP700 e Ti 6242, con rinforzi volumetrici del 21%, hanno condotto a valori medi di carichi di rottura a temperatura ambiente rispettivamente pari a 1230 MPa e 1168 MPa.

CONCLUSIONI

La metodologia della deposizione al plasma in atmosfera inerte, a valori di pressione superiori a quella atmosferica, costituisce una tecnologia idonea per la fabbricazione di mononastri di materiale composito a matrice di titanio e fibre di rinforzo continuo in SiC tipo SCS6. L'elevata velocità di solidificazione delle particelle metalliche all'impatto con il substrato garantisce, con opportuna ottimizzazione dei parametri di processo, l'assenza di macroscopici prodotti di reazione interfacciali e una buona adesione fibra-matrice. La

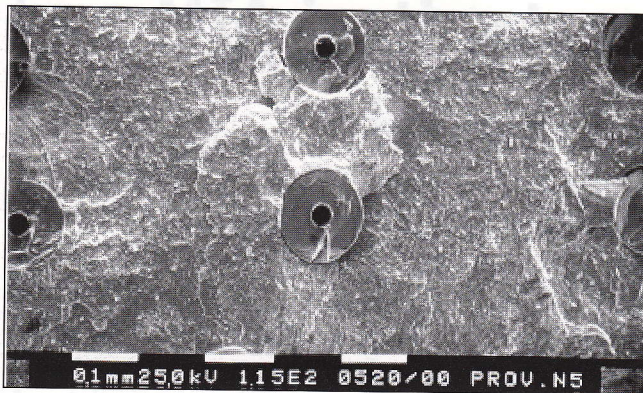


Fig. 9 - Fracture surface for a Ti-6Al-4V matrix multilayer.
Fig. 9 - Superficie di frattura del multistrato Ti-6Al-4V/SiC.

fattibilità del processo è stata dimostrata con un impianto di tipo CAPS su 4 diverse matrici: Ti-6Al-4V, Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo e Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn. I mononastri prodotti sono inoltre utilizzabili per la realizzazione di compositi multistrato mediante pressatura isostatica a caldo, per l'ottenimento di componenti strutturali di impiego aeronautico/aerospaziale, eliminando alcuni dei problemi di base connessi con l'impiego delle convenzionali tecniche fibra-foglio-fibra.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Consiglio Nazionale delle Ricerche per il supporto dato nell'ambito del Progetto Finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II.

BIBLIOGRAFIA

[1] Kaysser, W. A., Materials development for aerospace application, DVS-Ber. (2000), 208.

[2] Lautridou, J. C., Materials in aeronautical turbo engines. Issues and prospects, J. Phys. IV (2000), 10(Pr4, Matériaux pour les Machines Thermiques), 4 / 3-4 / 8.

[3] Park, J. S.; Perepezko, J. H., Strategies for designing composite materials for high temperature application, Met. Mater. (1999), 5(6), 539-544.

[4] Yamada, T.; Tsuzuku, T.; Kawachi, Y.; Yasuhira, K., Blade fabrication process for titanium matrix composites, Mater. Manuf. Processes (2000), 15(3), 347-358.

[5] Schuler, S.; Derby, B.; Wood, M.; Ward-Close, C., Matrix flow and densification during the consolidation of matrix coated fibers, Acta Mater. (2000), 48(6), 1247-1258.

[6] F. Carassiti, T. Valente, U. Franzoni, M. Tului, E. Bemporad, L. Lapicciarella : Presentation of the first italian CAPS and preliminary experiences, Proc. 4th ECERS, Coatings and Joinings, B.S. Tranchina e A. Bellosi Ed., Gruppo Editoriale Faenza Editrice SpA, Vol. 9, pp. 431-441 (1995).

[7] C. Badini, F. Guglielmi, M. La Vecchia, M. Musso, M. Penasa, T. Valente, C. Testani, Sviluppo di materiali compositi a matrice metallica e metodi di lavorazione, Progetto Finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II (MSTAI), Rapporto annuale 1999.

[8] T. Valente: Measurement of Interfacial properties for Aluminium and Titanium Matrix Alloy Composites manufactured by Vacuum Plasma Spray, Journal of Composites Technology & Research, Vol. 16, no.3, pp. 256-261, (1994).

[9] T. Valente, C. Bartuli: A plasma spray process for the manufacture of long-fiber reinforced Ti-6Al-4V composites monotapes, Journal of Thermal Spray Technology, ASM Publication, USA, Ed. C. Berndt, Vol. 3 (1), pp. 63-68 (1994).

[10] T. Valente, F. Carassiti: Hot Pressing of Plasma Sprayed SiC Fibre Reinforced Ti-6Al-4V Alloy, Journal of Composites Technology & Research, Vol. 18, No. 2, pp. 89-95 (1996).

A B S T R A C T

FABRICATION OF TITANIUM MATRIX COMPOSITES BY HIGH PRESSURE PLASMA SPRAYING

Titanium matrix composites reinforced with continuous fibres are candidate materials for high performance structural components in aerospace applications. The present work has been focussed on the use of a fabrication methodology of composite monotapes alternative to the well known fibre-foil techniques. The same fabrication procedure was also selected to produce composite preforms suitable for secondary consolidation processes, as those based upon diffusion bonding methods, in order to obtain multilayered composites. To this purpose, the technical feasibility of using a plasma spraying technique was investigated and evidenced. Results

in terms of optimised processing parameters are reported and discussed together with the adopted experimental methodology.

Long SiC fibres (SCS6) and four different titanium matrix Ti-6Al-4V, Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn were used. Spraying runs were carried out on a CAPS (Controlled atmosphere plasma spraying) equipment and optimum spraying conditions, to enhance microstructural properties of the deposited matrix and to maximise interfacial shear strength, were identified in high pressure values in the spraying chamber. An appropriate control of deposition temperature was also required to minimise post spray residual stresses in the composite monotapes.