

Analisi termiche differenziali e dilatometriche su materiali compositi co-continui

C. Badini, M. Breslin, L. Ceschini, E. Landi

E' stata recentemente messa a punto una tecnica di produzione, basata su un processo di infiltrazione reattiva (RMP), che consente l'ottenimento di compositi a fasi interpenetranti, denominati C⁴ [co-continuous ceramic composites], costituiti da una rete continua di fase ceramica (tipicamente α -Al₂O₃) interpenetrata ad una rete continua di fase metallica (generalmente in leghe di alluminio). Il processo ha la peculiarità di consentire l'ottenimento di un'ampia varietà di combinazioni di fasi metalliche e ceramiche, partendo da preforme sacrificali e metalli riducenti diversi, con percentuali di fase ceramica fino al 70% in vol., e permette inoltre di realizzare componenti near-net-shape, con significative riduzioni dei costi di fabbricazione. Le inusuali combinazioni di proprietà meccaniche, termiche e di leggerezza rendono i compositi C⁴ particolarmente promettenti per numerose applicazioni strutturali, in particolare nel settore automobilistico. In questo lavoro sono presentati i risultati di analisi microstrutturali, termiche e dilatometriche eseguite su materiali compositi C⁴ di diversa composizione: Al₂O₃(70%vol.)-Al₅Cu₂Si(30%vol.), SiC(50%vol.)-Al₂O₃(32%vol.)-Al₂O₃Si(18%vol.). Sono stati in particolare studiati gli effetti sia di ciclaggi termici prolungati effettuati tra 25 e 220 °C; sia di un numero limitato di severi shock termici effettuati fino a temperature di 450 °C.

INTRODUZIONE

Un crescente interesse è rivolto alle problematiche di ricerca e sviluppo di materiali compositi, sia a matrice metallica che ceramica (CMM e CMC), ma i costi elevati, connessi sia ai processi di produzione che a quelli di lavorazione, hanno finora rallentato una significativa espansione del prodotto. Tra le tecnologie emergenti per la produzione di compositi, quelle *in-situ* (DIMOX *directed metal oxidation* [1-3], RBAO *reaction bonded alumina* [4] e RMP *reactive metal penetration* [5-9]) risultano particolarmente promettenti, per la potenzialità di realizzare componenti *near-net-shape*, con riduzioni significative dei costi di fabbricazione.

Il processo di *reactive metal penetration* (RMP), sviluppato da M. C. Breslin dell'Ohio State University [7-9] ed utilizzato per la produzione dei compositi studiati in questo lavoro, è basato sull'infiltrazione reattiva di un metallo in una preforma ceramica e consente la produzione di compositi con elevata frazione volumetrica di ceramico (fino al 70% in vol.) e fasi interpenetranti o co-continue, da cui la denominazione di materiali C⁴ [*co-continuous ceramic composites*]. Ad esempio, immergendo una preforma in silice in un bagno di alluminio, mantenuto a temperature di circa 1100 °C, a seguito di una semplice reazione di spostamento tra l'ossido sacrificale ed il metallo riducente, si ha formazione di un composito costituito da una rete continua di allumina (~70% in vol.), che incrementa le caratteristiche di rigidità e di resistenza all'usura, interconnessa ad una rete continua di

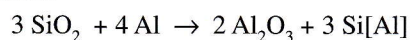
alluminio (~30% in vol.), che migliora la tenacità e le proprietà di scambio termico. In relazione all'eccellente resistenza ad usura [10], all'elevata rigidità e alla bassa densità, i compositi C⁴ costituiscono dei materiali promettenti per molteplici applicazioni, ad esempio nel settore aerospaziale o automobilistico (per dischi e ganasce dei freni, compressori per gruppi turbogas di sovralimentazione, camicie dei cilindri [11]).

L'obiettivo di questo lavoro è stato lo studio del comportamento termico di compositi C⁴ di diversa composizione e con fase ceramica presente in tenori fino al 70% in vol.: Al₂O₃-Al₅Cu₂Si, SiC-Al₂O₃-Al₂O₃Si. I campioni allo stato di fornitura sono stati caratterizzati con tecniche di microscopia ottica ed elettronica in scansione, diffrazione RX ed analisi termiche differenziali. Al fine di studiare gli effetti del ciclaggio termico, i compositi della sperimentazione sono stati sottoposti a 2000 cicli nell'intervallo 25-220 °C. Sono stati inoltre valutati gli effetti di un numero limitato di severi shock termici effettuati a temperature fino a 450 °C.

PROCEDURA SPERIMENTALE

Materiali

Sono stati studiati due diversi tipi di compositi C⁴, le cui composizioni e proprietà principali sono riportate in Tabella 1. I compositi sono stati prodotti dalla BFD (USA), mediante infiltrazione reattiva di preforme sacrificali a base di SiO₂ con metalli riducenti costituiti da leghe di Al. La reazione di spostamento interessata alla formazione dei compositi C⁴ Al₂O₃-Al può essere descritta, nella sua forma generale, nel seguente modo:



La preforma di silice, a contatto con alluminio fuso commercialmente puro, mantenuto a temperature di 1000±100 °C, reagisce formando un sottile strato superficiale di Al₂O₃. Questa trasformazione è accompagnata da una significativa contrazione volumetrica (~25% [9]) poiché il volume mola-

C. Badini,
Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino
M. Breslin,
BDF Inc., Columbus, OH (USA)
L. Ceschini,
Istituto di Metallurgia, Università di Bologna
E. Landi,
IRTEC-CNR, Faenza (RA)

Memoria presentata al Convegno Nazionale Trattamenti Termici,
Salsomaggiore, 5-7 maggio 1999

Composizione	Densità g/cm ³	E GPa	MOR MPa
Al ₂ O ₃ (70% in vol.)-Al ₅ Cu ₂ Si ¹ (30% in vol.)	3.24	170	335
SiC (50% in vol.)- Al ₂ O ₃ (32% in vol.)-Al ₂ OSi ¹ (18% in vol.)*	3.02	217	185

¹ Le quantità di Cu e Si sono espresse come percentuali in peso.

Tab. 1 - Composizioni e proprietà dei compositi C⁴ utilizzati nella sperimentazione.

Tab. 1 - Composition and main properties of the C⁴ materials investigated.

* Weight percent of Cu and Si referred to the metal matrix.

re dell'Al₂O₃ è inferiore a quello della SiO₂, e per questo si sviluppano, nello strato di Al₂O₃, elevate sollecitazioni di trazione che conducono a frattura dello stesso, consentendo la penetrazione reattiva del metallo fuso nella preforma. Il fenomeno prosegue, interessando zone sempre più interne del precursore, fino alla sua completa trasformazione nel composito C⁴ a fasi interpenetranti Al₂O₃-Al. La peculiarità di tale tecnologia di produzione risiede nel fatto che il composito prodotto mantiene stessa geometria e dimensioni della preforma (la trasformazione avviene con solo ~1% di ritiro isotropico), con la conseguente realizzazione di un processo *near-net-shape*.

In Fig.1-a è riportata una micrografia SEM rappresentativa della microstruttura di un C⁴ Al-Al₂O₃, ottenuto a partire da SiO₂ e Al, che evidenzia la natura co-continua delle fasi; analisi con microsonda EDS hanno evidenziato che la fase metallica contiene solo trascurabili quantità di Si, il quale tende a diffondere nel bagno riducente [7]. La micrografia TEM di Fig.1-b mostra come la struttura sia relativamente priva di difetti; un aspetto degno di rilevanza è inoltre che le interfacce tra le fasi sono forti, con una modesta tendenza alla decoesione, anche dopo assottigliamento fino a ~100 nm, effettuato per le osservazioni al TEM. Analisi al TEM ad elevata risoluzione (Figg.1 c-d) hanno evidenziato una morfologia dell'interfaccia caratterizzata dalla presenza di

sfaccettature, che esplicano una sorta di ancoraggio meccanico tra le fasi costituenti [12].

Una caratteristica peculiare del processo di RMP è nella possibilità di produrre un'ampia gamma di materiali compositi, a partire da ossidi sacrificali e metalli riducenti diversi [7]. Nel caso dei compositi di questa sperimentazione, il C⁴ Al₂O₃(~70% in vol.)-Al₅Cu₂Si(~30% in vol.) è stato ottenuto a partire da una preforma di silice immersa in un bagno riducente costituito da una lega Al-Cu-Si, mentre il C⁴ SiC(~50% in vol.)-Al₂O₃(~32% in vol.)-Al₂OSi(~18% in vol.) è stato prodotto a partire da una preforma di SiO₂ e SiC, ottenuta con tecniche convenzionali di metallurgia delle polveri, immersa in un bagno riducente costituito da una lega Al-Si.

Analisi microstrutturali, termiche e dilatometriche

Sui compositi di Tabella 1, allo stato di fornitura, sono state effettuate analisi microstrutturali, con tecniche di microscopia ottica (OM), elettronica in scansione (SEM) con microsonda a dispersione di energia (EDS), e diffrazione di raggi X (XRD), allo scopo di evidenziare distribuzione e composizione delle fasi, percentuali di rinforzo ed eventuali difetologie dei materiali. Sono state inoltre condotte analisi termiche differenziali (DTA) nell'intervallo 25-1000 °C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min in flusso di Ar. I

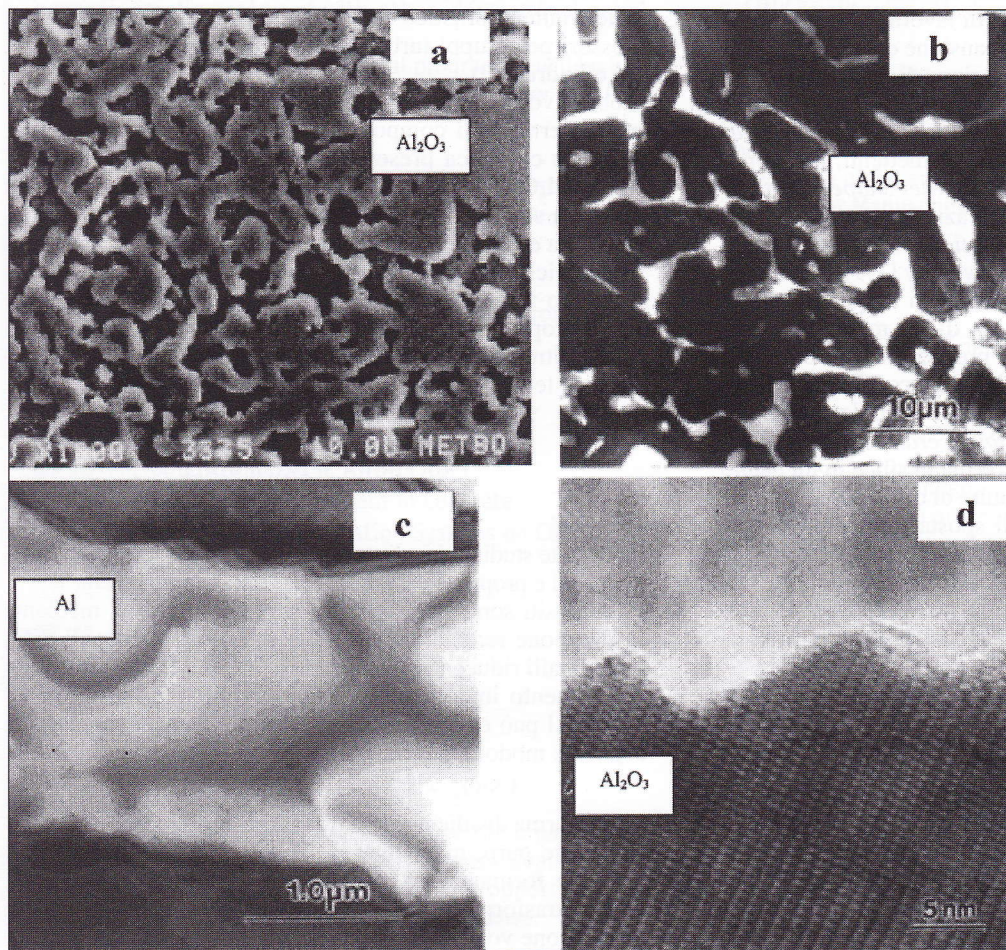


Fig.1 - Micrografie SEM (a), TEM (b-c) e HREM (d) che illustrano la microstruttura a fasi co-continue di un C⁴ Al-Al₂O₃ e la natura 'sfaccettata' dell'interfaccia.

Fig. 1 - SEM (a), TEM (b-c) and HREM (d) micrographs showing both the microstructure and convoluted ceramic/metal interface characteristic of the C⁴ materials.

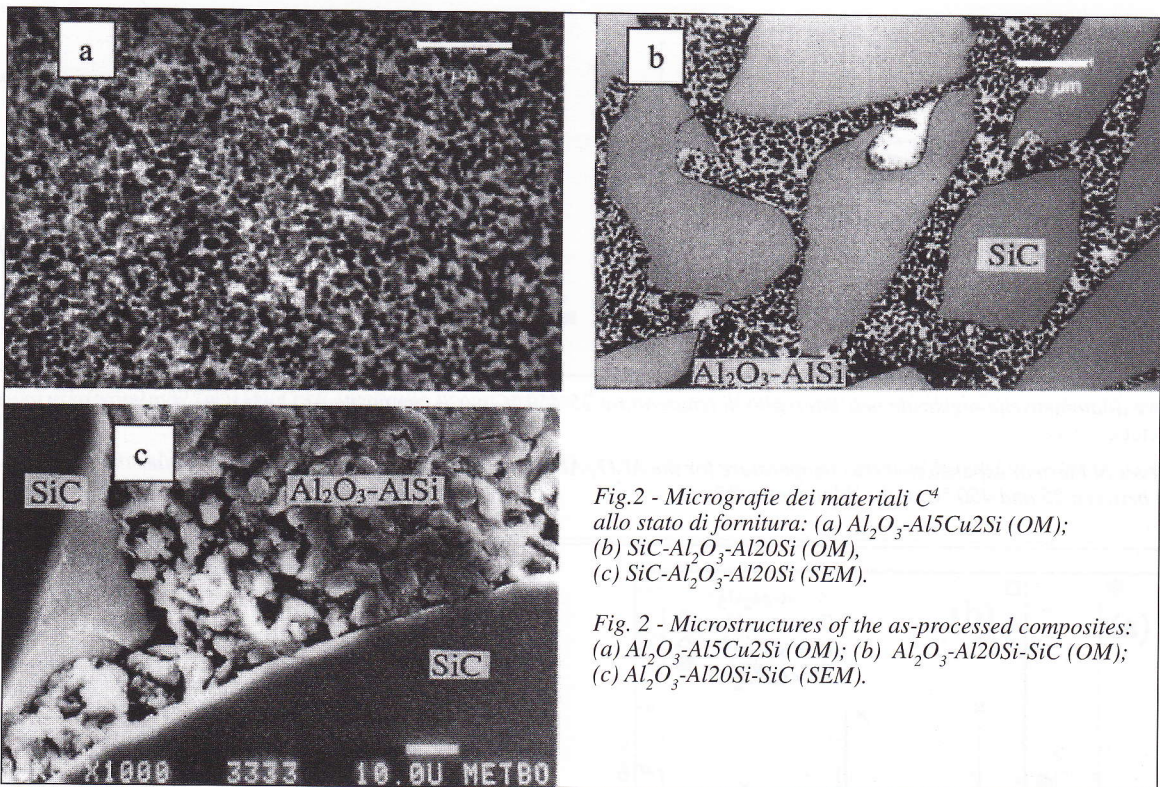


Fig.2 - Micrografie dei materiali C⁴ allo stato di fornitura: (a) Al₂O₃-Al₅Cu₂Si (OM); (b) SiC-Al₂O₃-Al₂₀Si (OM), (c) SiC-Al₂O₃-Al₂₀Si (SEM).

Fig. 2 - Microstructures of the as-processed composites: (a) Al₂O₃-Al₅Cu₂Si (OM); (b) Al₂O₃-Al₂₀Si-SiC (OM); (c) Al₂O₃-Al₂₀Si-SiC (SEM).

compositi allo stato di fornitura, nella forma di parallelepipedi di dimensioni 5x5x15 mm, sono stati anche sottoposti a ciclaggio termico fino a 450 °C in dilatometro, utilizzando velocità di riscaldamento e raffreddamento pari a 5 °C/min. Su ogni campione sono stati effettuati tre cicli dilatometrici successivi e per ogni ciclo è stato valutato il coefficiente di dilatazione termica lineare (CTE) nella fase di riscaldamento. Al termine di ciascun ciclo dilatometrico i compositi sono stati sottoposti ad analisi XRD (radiazione Cu-Kα), al fine di evidenziare eventuali variazioni strutturali e/o comparsa di nuove fasi.

I compositi della sperimentazione sono stati inoltre sottoposti ad un ciclaggio termico prolungato (per 2000 cicli) in un intervallo di temperature meno elevate, effettuato con le modalità seguenti:

- permanenza per 5 min in un bagno di olio silconico mantenuto a 25 °C;
- rapido trasferimento (tempo di trasferimento ~20-30 s), mediante un braccio meccanico, in un bagno di olio silconico mantenuto a 220 °C;
- permanenza nel bagno caldo per 5 minuti e successivo trasferimento nel bagno freddo.

Allo scopo di valutare gli effetti di questo ciclaggio termico, i campioni (ciclati termicamente e non) sono stati sottoposti a prova di flessione in tre punti e a misure dilatometriche.

RISULTATI E DISCUSSIONE

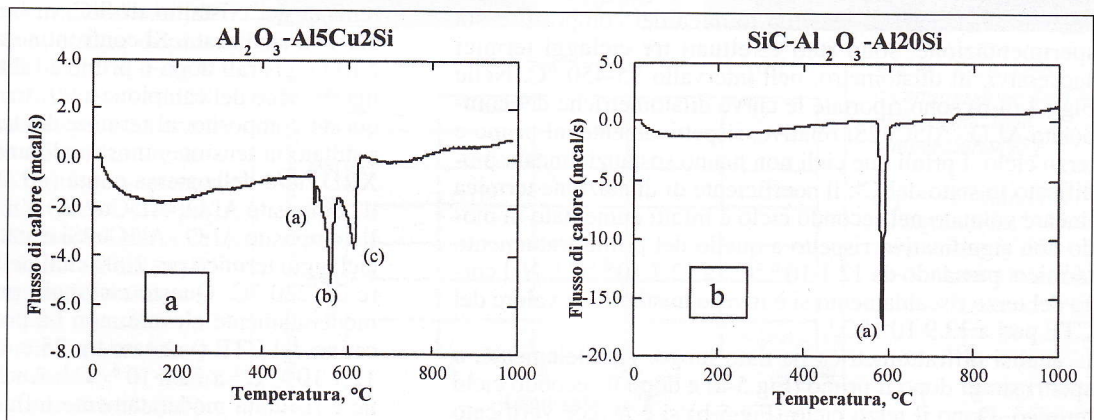
Micrografie rappresentative della microstruttura dei compositi C⁴ studiati sono riportate nelle Figg.2 (a-c). Nel composito Al₂O₃-Al₅Cu₂Si si possono notare le fasi interpenetrate costituite da α-Al₂O₃ e lega AlCuSi (Fig.2-a); nel composito Al₂O₃-AlSi-SiC (Figg.2 b-c) sono visibili anche particelle di SiC poligonali di grandi dimensioni. Per entrambi i compositi studiati la diffrazione RX non ha evidenziato presenza di θ-Al₂O₃ (caratterizzata da proprietà inferiori rispetto alla α-Al₂O₃ [12]); tutti i campioni analizzati hanno presentato un certo grado di disomogeneità compositiva.

Nelle Figg.3 (a-b) sono riportati i risultati delle analisi termiche differenziali effettuate sui compositi della sperimentazione nell'intervallo di temperature 25-1000 °C. Il termogramma del composito Al₂O₃-Al₅Cu₂Si (Fig.3-a) appare piuttosto complesso, poiché presenta tre netti picchi endotermici, riguardanti, con ogni probabilità, fenomeni di fusione della matrice metallica. In condizioni di equilibrio termodinamico, secondo il diagramma di stato Al-Cu-Si, la lega ternaria dovrebbe iniziare la fusione in corrispondenza dell'eutettico ternario tra (Al), (Si) e Al₂Cu alla temperatura di 524 °C.

Il primo picco endotermico osservato nel termogramma potrebbe essere attribuito alla fusione di tale eutettico. D'altra

Fig.3 - Termogrammi dei compositi C⁴: Al₂O₃-Al₅Cu₂Si (a) e SiC-Al₂O₃-Al₂₀Si (b).

Fig. 3 - DTA patterns of the C⁴ materials: Al₂O₃-Al₅Cu₂Si (a) and Al₂O₃-Al₂₀Si-SiC (b).



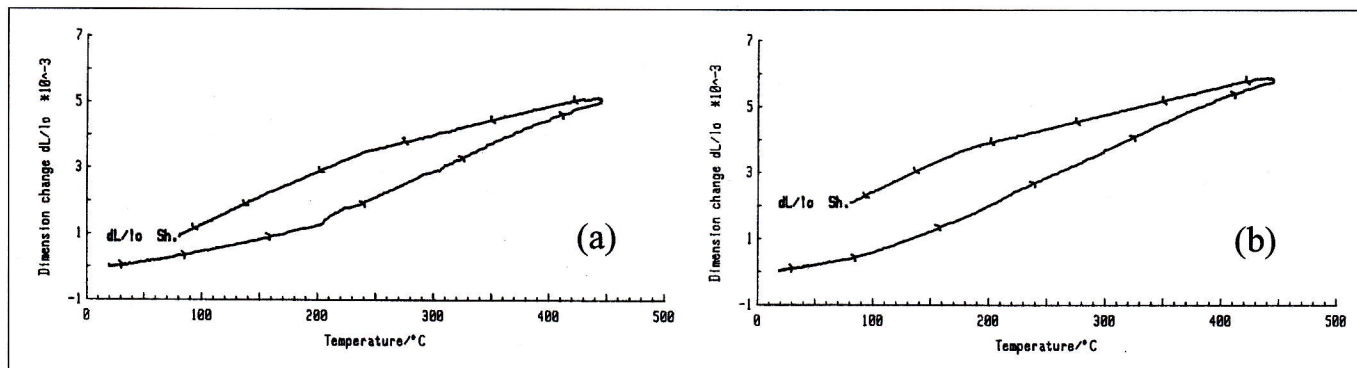


Fig. 4 - Curve dilatometriche registrate nell'intervallo di temperature 25-450 °C per il composito $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$ relative al primo (a) e terzo (b) ciclo.

Fig. 4 - Curves of thermal expansion versus temperature for the $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$ composite: as-received (a) and after three thermal cycles, carried out between 25 and 450 °C in the dilatometer (b).

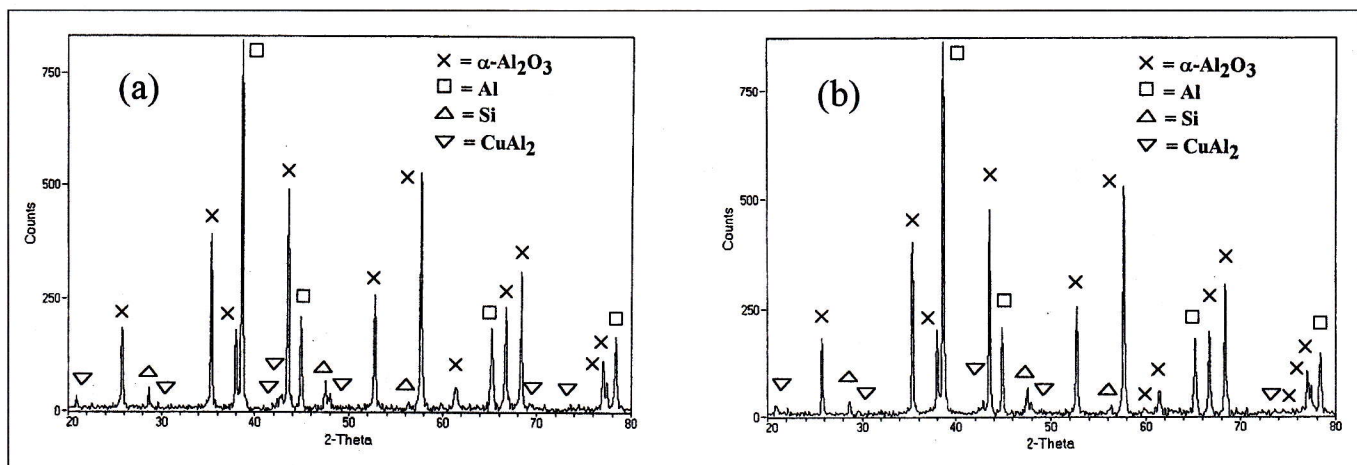


Fig. 5 - Spettri di diffrazione (radiazione $Cu-K\alpha$) del composito $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$: dopo il primo (a) ed il terzo (b) ciclo dilatometrico tra 25 e 450 °C.

Fig. 5 - XRD patterns of the $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$ composite: as received (a) and after three thermal cycles between 25 and 450 °C (b).

parte l'eutettico ternario presenta un contenuto sia di rame sia di silicio molto più elevato rispetto alla percentuale media di questi elementi nella matrice del composito. Pertanto, la quantità di liquido eutettico che si ottiene a 524 °C deve essere contenuta e la fusione della matrice deve completarsi a temperature ben superiori. Nel termogramma, a temperature superiori, si osservano netti picchi endotermici sovrapposti ad un ampio inviluppo. Questi picchi potrebbero essere attribuiti alla fusione di eutettici binari, localmente presenti nella matrice del composito e responsabili della già descritta disomogeneità della matrice. Nel termogramma del composito $SiC-Al_2O_3-Al_20Si$ (Fig.3-b) si nota invece chiaramente il picco (a) endotermico a $T \sim 577$ °C, corrispondente alla fusione dell'eutettico Al-Si.

Al fine di valutare la stabilità termica dei compositi della sperimentazione, sono stati effettuati tre ciclaggi termici successivi, in dilatometro, nell'intervallo 25-450 °C. Nelle Fig.4 (a-b) sono riportate le curve dilatometriche del composito $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$ relative, rispettivamente, al primo e terzo ciclo. I primi due cicli non hanno sostanzialmente modificato lo stato del C^4 : il coefficiente di dilatazione termica lineare valutato nel secondo ciclo è infatti aumentato in modo non significativo rispetto a quello del primo trattamento termico, passando da $12.1 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ a $12.7 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Nel corso del terzo riscaldamento si è invece misurato un valore del CTE pari a $13.9 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$.

L'analisi diffrattometrica ha dato luogo, parallelamente, a spettri simili dopo il primo (Fig.5-a) e dopo il secondo ciclo termico. Dopo il terzo ciclo (Fig.5-b) si è invece verificato

uno spostamento dei picchi XRD $\Delta d/d$ verso valori più alti dell'angolo di diffrazione 2θ (mediamente pari a $\sim 0.4\%$), a testimonianza di uno stato tensionale residuo di trazione.

Le curve dilatometriche del $C^4 SiC-Al_2O_3-Al_20Si$ relative ai tre cicli effettuati tra 25 e 450 °C sono risultate praticamente sovrapponibili; nelle Figg.6 a-b sono riportati i grafici relativi al primo e terzo ciclo. Il coefficiente di dilatazione termica lineare, calcolato nell'intervallo 25-450 °C, è risultato sempre pari a $\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Il materiale è risultato quindi stabile a tali ciclaggi termici nonostante la temperatura di ciclaggio sia notevolmente elevata per compositi contenenti alluminio come fase metallica.

Questo composito è risultato invece molto disomogeneo all'analisi diffrattometrica, mostrando forti orientazioni preferenziali dei cristalliti di SiC, in funzione della faccia della barretta analizzata. Si confrontino a tal proposito gli spettri XRD registrati dopo il primo ed il terzo ciclo dilatometrico, ma su facce del campione a 90° tra loro (Figg.7 a-b). Anche questo composito, al termine del trattamento di ciclaggio, è risultato in tensione, mostrando uno spostamento dei picchi XRD $\Delta d/d$ della stessa entità ($\sim 0.4\%$) di quello rilevato per il composito $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$.

Il composito $Al_2O_3-Al_5Cu_2Si$ è stato sottoposto anche ad un ciclaggio termico per 2000 cicli nell'intervallo di temperature 25-220 °C. Questo ciclaggio prolungato, a temperature moderatamente elevate, non ha prodotto variazioni significative del CTE (valutato tra 25 e 450 °C), che è passato da $12.1 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ a $12.2 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Anche la resistenza a flessione è risultata moderatamente influenzata dal ciclo termico,

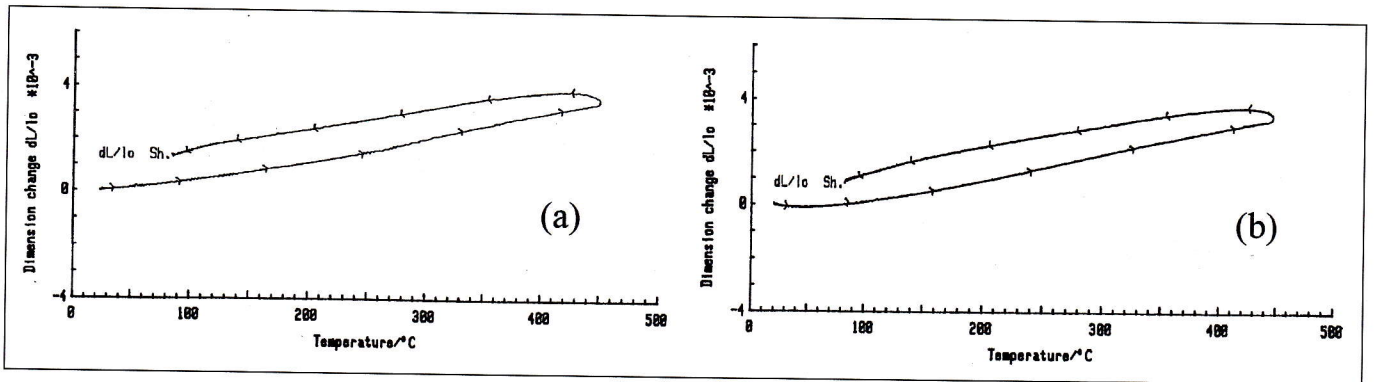


Fig. 6 - Curve dilatometriche registrate nell'intervallo di temperature 25-450 °C per il composito SiC-Al₂O₃-Al₂O₃-Si relative al primo (a) e terzo (b) ciclo.

Fig. 6 - Curves of thermal expansion versus temperature for the Al₂O₃-Al₂O₃-Si-SiC composite: as-received (a) and after three cycles carried out between 25 and 450 °C in the dilatometer (b).

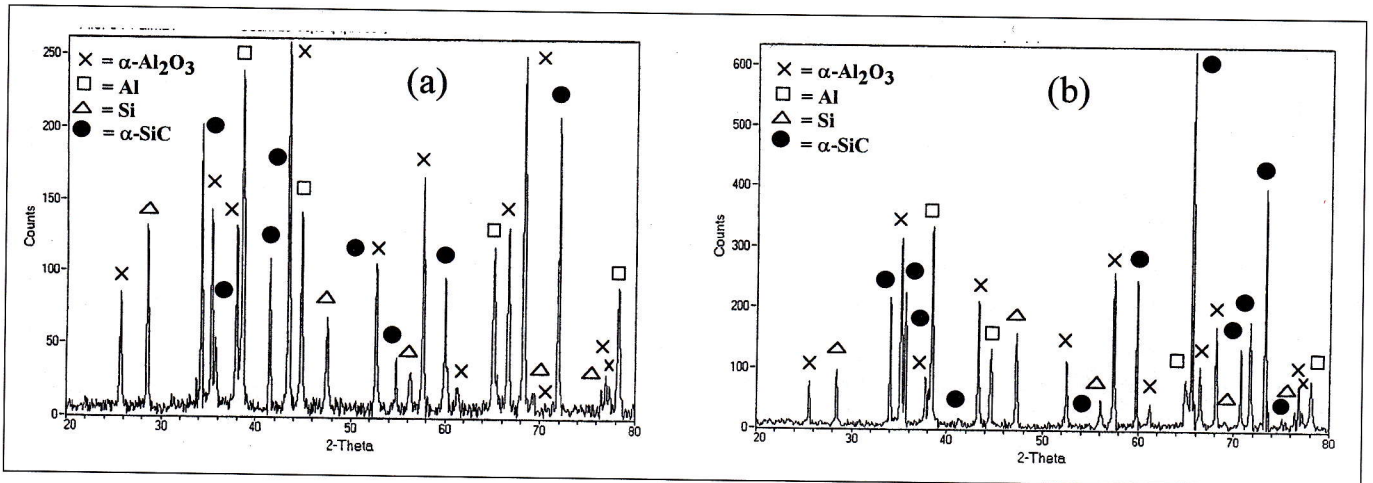
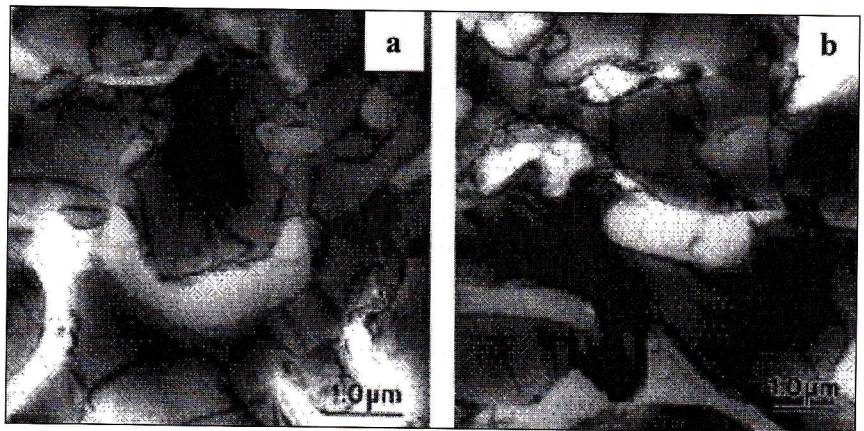


Fig. 7 - Spettri di diffrazione (radiazione Cu-Kα) del composito SiC-Al₂O₃-Al₂O₃-Si: dopo il primo (a) ed il terzo (b) ciclo dilatometrico tra 25 e 450 °C.

Fig. 7 - XRD patterns of the Al₂O₃-Al₂O₃-Si-SiC composite: as received (a) and after three thermal cycles between 25 and 450 °C (b).

Fig. 8 - Micrografie TEM di campioni C⁴ Al-Al₂O₃ trasformati a 1150 °C per 4 ore (a) e per 72 ore (b) [12].

Fig. 8 - TEM microstructures of C⁴ Al-Al₂O₃ samples, kept at 1150 °C for 4 h (a) and 72 h (b) [12].



avendo registrato un decremento del MOR soltanto dell'ordine del 7%.

Tali risultati possono essere interpretati come conseguenza di una buona stabilità termica dei compositi C⁴. Studi precedenti hanno, infatti, evidenziato una marcata stabilità microstrutturale di tali materiali nel caso di permanenza ad elevate temperature di processo [12]. Le micrografie TEM di Figg.8 (a-b), relative a campioni trasformati a 1150 °C per 4 ore e per 72 ore, rispettivamente, evidenziano infatti che le microstrutture sono abbastanza simili, con un ingrossamento dei grani di modesta entità. Questa stabilità può essere conseguente alla morfologia delle fasi interpenetranti, poiché, in tali materiali, non si ha quella significativa differenza nei raggi di curvatura tra le fasi, normalmente osservata in microstrutture in cui una fase è dispersa nell'altra, che costituisce la forza motrice per l'ingrossamento strutturale [12].

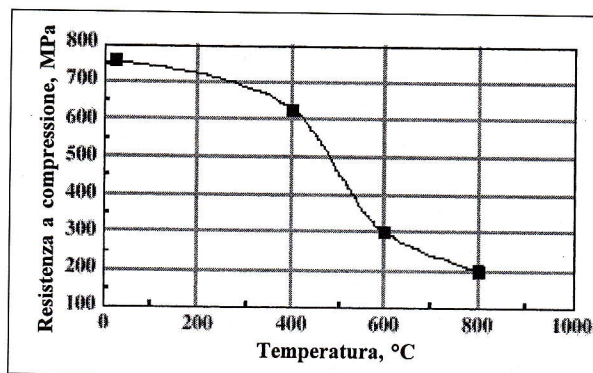


Fig. 9 - Resistenza a compressione dei C⁴ in funzione della temperatura [12].

Fig. 9 - Compressive strength versus temperature of C⁴ Al-Al₂O₃ material [12].

La buona stabilità termica dei C⁴ è peraltro confermata dai valori della resistenza a compressione in funzione della temperatura (da temperatura ambiente fino a 800 °C) riportati in Fig.9 [12]. Come si può notare, la resistenza diminuisce in modo significativo per temperature superiori a 400 °C, non scendendo tuttavia a valori inferiori a 200 MPa, nell'intero intervallo di temperature considerato. Quindi, sebbene la fase di Al fonda a temperature di circa 600 °C, la continuità della fase ceramica fornisce una resistenza significativa e mantiene l'integrità del composito.

CONCLUSIONI

Sono stati studiati compositi innovativi a fasi interpenetranti (C⁴), prodotti mediante *reactive metal penetration*, e costituiti da una rete continua di fase metallica, in leghe di Al (AlSi e AlCuSi), interpenetrata ad una rete continua di fase ceramica (in tenori fino al 70% in vol.) di Al₂O₃ e/o SiC. Tali compositi presentano inusuali combinazioni di proprietà meccaniche (elevato modulo elastico, buona tenacità, ottima resistenza ad usura) e di leggerezza, che congiunte ai bassi valori del coefficiente di dilatazione termica e alla buona conducibilità termica, ne rendono possibile l'utilizzo in svariate applicazioni, in particolare nel settore automobilistico. I compositi della sperimentazione sono stati caratterizzati dal punto di vista microstrutturale ed è stata inoltre valutata la loro stabilità, sia dopo un numero limitato di severi shock termici a temperature fino a 450 °C, che dopo ciclaggi termici prolungati (2000 cicli) a temperature comprese tra 25 e 220 °C. I C⁴ hanno presentato una buona stabilità, sia dal punto di vista microstrutturale che meccanico; anche il coefficiente di dilatazione termica è risultato moderatamente influenzato dal ciclaggio. Questi risultati confermano un buon comportamento termico di questa categoria di compositi, che, pur costituiti da una fase metallica a base di Al, sono caratterizzati anche da una buona resistenza a compressione fino a temperature di circa 400 °C.

BIBLIOGRAFIA

[1] M.S. Newkirk, A.W. Urquhart, H.R. Zwicker, "Formation of Lanxide Ceramic Composite Materials", *J.Mater.Res.*, 1 [1] (1986) 81-89.
 [2] S. Antolin, A.S. Nagelberg, D.K. Creber "Formation of Al₂O₃/Metal Composites by the Directed Oxidation of

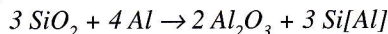
Molten Aluminum-Magnesium-Silicon Alloys: Part I, Microstructural Development", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 [2] (1992) 447-454.
 [3] A.S. Nagelberg, S. Antolin, A.W. Urquhart, "Formation of Al₂O₃/Metal Composites by the Directed Oxidation of Molten Aluminum-Magnesium-Silicon Alloys: Part II, Growth Kinetics", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 [2] (1992) 455-462.
 [4] S. Wung, A.J. Gesing, N.A. Travitzky, N. Claussen "Fabrication and Properties of Al-infiltrated RBAO-based Composites", *J.Eur.Ceram.Soc.*, 7 (1991) 277-281.
 [5] A.E. Standage, M.S. Gani, "Reaction Between Vitreous Silica and Molten Aluminum", *J.Am.Ceram.Soc.*, 50 [2] (1967) 101-105.
 [6] W.G. Fahrenholtz, K.G. Ewsuk, R.E. Loehman, A.P. Tomsia, "Synthesis and Processing of Al₂O₃/Al composites by in-situ reaction of Aluminum and Mullite"; pp. 99-109 in *In Situ Reactions for Synthesis of Composites, Ceramics and Intermetallics*. Ed. E.B. Berrera, F.D.S. Marquis, W.E. Frazier, S.G. Fishman, N.N. Thadani, Z.A. Munir, *The Min. Met. and Mat. Soc.*, Warrendale, PA, 1995.
 [7] M.C. Breslin, "Process for Preparing Ceramic-Metal Composite Bodies", U.S. Pat. No.5214011, 25 Maggio 1993.
 [8] M.C. Breslin, J. Ringnalda, J. Seeger, A.L. Marasco, G.S. Dahen, H.L. Fraser, "Alumina/Aluminum Co-Continuous Ceramic Composite (C4) Materials Produced by Solid/Liquid Displacement Reactions: Processing Kinetics and Microstructures", *Ceram. Eng.Sci.Proc.*, 15 [4] (1994) 104-112.
 [9] M.C. Breslin, "Metal-Ceramic Composites Containing Inert Metals", U.S. Pat. No.5728638, 17 Marzo 1998.
 [10] L. Ceschini, G.S. Dahen, G.L. Garagnani, C. Martini, "Friction and Wear Behavior of C4 Al₂O₃/Al Composites under Dry Sliding Conditions", *Wear* 216 (1998) 229-238.
 [11] J. Ringnalda, M.C. Breslin, J. Seeger, D. LeJeune, G.S. Dahen, H.L. Fraser, "Development of Co-Continuous Ceramic Composite Materials for Specific Applications", *Metal Matrix Composites SAE SP-1010*, Warrendale, PA USA (1994) 83-87.
 [12] M.C. Breslin, J. Ringnalda, L. Xu, M. Fuller, J. Seeger, G.S. Dahen, T. Otani, H.L. Fraser, "Processing, Microstructure and Properties of Co-Continuous Alumina-Aluminum Composites", *Mat. Sci. and Eng.*, A195 (1-2) (1995) 113-119.

A B S T R A C T

CHARACTERIZATION OF CO-CONTINUOUS-COMPOSITES BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS AND DILATOMETRY

Metal and ceramic matrix composites are promising materials for applications in the transport field. However, to this purpose, significant cost reductions are necessary through the development of new processing techniques. In-situ fabrication processes, which are suitable for the production of near-net-shape components, can significantly reduce the cost by minimizing or eliminating costly post-fire machining. Among these processes, directed metal oxidation [1-3], reaction bonded alumina [4] and reactive metal penetration [5-9] have been recently investigated. In the present study, composites produced by reactive metal penetration (RPM) were investigated. The RPM method, first developed by

M.C. Breslin at Ohio State University [7-9], involves the submersion of a silica preform in molten aluminum, held at a temperature above 1000 °C, whence the following reaction occurs:



Due to the superior thermodynamic stability of alumina with respect to silica, the final material consists of a continuous network of alumina (about 70%), which provides high stiffness and wear resistance, interpenetrated with a continuous network of aluminum, which improves both toughness and thermal conductivity. Because of these characteristics and high specific strength, these co-continuous-ceramic-composites (C⁴) may find applications in the aerospace and automotive fields [10,11].

The objective of the research reported here was to investiga-

te the behavior of two C⁴ materials (Al₂O₃-Al₅Cu₂Si and SiC- Al₂O₃-Al₂OSi) during thermal exposure and thermal cycling.

Experimental part

Bars of C⁴ composites (5x5x70 mm) were supplied by BFD (USA). These materials were processed by infiltrating at 1000±100 °C preforms of SiC-SiO₂ or silica (produced by pressing the powders) with molten Al-Si and Al-Cu-Si alloys, respectively. The composition of the composites and their main characteristics are reported in table 1. The co-continuous structure of these composites is illustrated in figures 1 (a and b). Figures 1-c and 1-d show the metal/ceramic interface which, being rather convoluted, favors a good adherence between the two material components.

The microstructures of the composites were investigated using optical and scanning electron microscopy (OM, SEM), X-ray energy dispersive microanalysis (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD, Cu Kα radiation). Differential thermal analyses (DTA) were performed under argon in the temperature range of 25-1000 °C (heating rate, 10 °C/min). The thermal expansion coefficients of the materials were measured in the temperature range 25-450 °C by dilatometry (heating and cooling rates, 5 °C/min). After three thermal runs, carried out inside the dilatometer, the thermal expansion coefficient (CTE) and the XRD patterns were recorded and compared to those of the virgin materials.

Thermal fatigue tests were carried out by cycling samples of the composites between 25 and 220 °C. After 2000 cycles, the material damage was evaluated by measuring both the CTE and three-point bending strength.

Results and discussion

The microstructures of the two composites are shown in figures 2 (a-c). The homogeneity of Al₂O₃-Al₅Cu₂Si is rather good, while this is not the case for the Al₂O₃-Al₂OSi-SiC composite, because of the presence of large SiC particles. The metal matrix composition of the Al₂O₃-Al₅Cu₂Si composite also lacks homogeneity. In fact, the DTA pattern of this composite shows a wide endothermic phenomenon resulting from the overlapping of at least three peaks, very likely related to the melting of the matrix (fig. 3-a). The first peak, at about 524 °C, may be attributed to the ternary eutectic (Al)-(Si)-Al₂Cu. The chemical composition of this eutectic is so far from Al₅Cu₂Si (which is the average metal composition), that only a small amount of liquid forms at 524 °C and the melting process becomes complete at higher temperatures. The other two peaks in the thermogram (b and c) may be tentatively attributed to the melting of binary eutectics, which locally form due to the poor homogeneity of the metal phase. On the contrary, the DTA pattern of the Al₂O₃-Al₂OSi-SiC composite shows a sharp endothermic peak at 577 °C, corresponding to the Al-Si eutectic (fig. 3-

b). Thermal cycling, carried out in the dilatometer equipment up to 450 °C, has different effects on the two composites. The CTE of Al₂O₃-Al₂OSi-SiC (~8·10⁻⁶ °C⁻¹) does not change with cycling, while that of Al₂O₃-Al₅Cu₂Si increases from 12.1·10⁻⁶ to 13.9·10⁻⁶ °C⁻¹ (figs. 4 and 6). This different behaviour probably depends on the different percentage of the ceramic phase in the two composites; the material whose CTE is not affected by cycling is almost completely constituted of Al₂O₃ and SiC. Furthermore, the shift in the diffraction peaks in the XRD patterns of both composites shows that residual internal stresses arise from cycling (figures 5 and 7).

Less severe cycling conditions also do not have influence on the CTE of Al₂O₃-Al₅Cu₂Si. Indeed, 2000 thermal cycles, carried out between 25 and 220 °C, practically do not change the CTE of this material, which was 12.1·10⁻⁶ °C⁻¹ and 12.2·10⁻⁶ °C⁻¹ before and after cycling respectively. Likewise, the thermal fatigue test resulted in a slight loss of flexural strength. The modulus of rupture decreased 7% only after 2000 heating-cooling cycles.

All these experimental results concur to demonstrate that this particular kind of composites displays very good thermal stability, very likely due to the continuous ceramic network. In order to confirm this characteristic, an Al-Al₂O₃ composite sample was kept at 1150°C for periods up to 72 hours. After this last treatment the composite microstructure was practically unchanged, even though slight grain growth occurred (fig.8).

Due to these features, C⁴ composites are suitable for fabrication of components subjected to high temperatures in service. Indeed these materials retain most of their strength at temperatures (up to 400 °C) which can not be sustained by conventional aluminium alloys (fig.9).

Conclusions

The thermal stability of two co-continuous-ceramic-composites (Al₂O₃-Al₅Cu₂Si and Al₂O₃-Al₂OSi-SiC) was investigated. These composites were produced by reactive metal penetration, a method which allows the production of near-net-shape components.

The particular microstructure, which is characterized by a continuous network of ceramic, interpenetrated with a continuous network of metal, favors good resistance to thermal exposure and thermal shock. Only small changes in microstructure and mechanical strength were observed after thermal fatigue tests, in spite of the internal stress arising from rapid temperature cycling. Furthermore, due to the high ceramic content, these composites retain most of their strength at temperatures as high as 400°C.

The thermal fatigue resistance of the C⁴ materials studied, combined with their high specific strength and modulus, good toughness and wear resistance make them suitable for applications in the automotive industry.

MEMORIE

5/2000