

SVILUPPO DI UN PROCESSO A BASSO COSTO PER REALIZZARE MATERIALI COMPOSITI A MATRICE DI TITANIO MEDIANTE “ROLL DIFFUSION BONDING”.

C. Testani , F. Ferraro

PAROLE CHIAVE: laminazione, lav. plastiche caldo, processi, titanio e leghe, compositi a matrice metallica, superplasticità

I materiali compositi a matrice metallica con base titanio rappresentano ad oggi la famiglia di materiali a più elevata resistenza specifica nel campo di temperature fino a 800°C.

La maggiore riserva per una introduzione incisiva nelle applicazioni industriali è ancora il costo di questi materiali. Costo che è rappresentato dalla somma dei costi dei materiali costituenti e del processo di fabbricazione.

Per quanto una diminuzione dei costi dei materiali costituenti sia sicuramente possibile per effetto dell'aumento dei volumi prodotti, le maggiori riserve sono concentrate sul processo di fabbricazione. Il processo standard consiste nella preparazione di lotti di precursori che vengono comunemente consolidati per compattazione isostatica a caldo, [2-7].

In questo filone il CSM ha investito risorse per ottenere una soluzione innovativa che ha permesso il contenimento della voce “costo di fabbricazione” rispetto alla linea di Compattazione Isostatica a Caldo (HIP) con un risparmio finale che ha raggiunto il 40% .

Per ottenere ciò si è sviluppato un impianto sperimentale di colaminazione ad elevata temperatura in campo superplastico di lamierini di lega di titanio e di tessuti monodirezionali di fibre di Carburo di Silicio tipo SCS-6 che è stato oggetto della domanda di brevetto n° 2006A000261 depositato in data 17 maggio 2006. Durante il processo la stratificazione composta dai lamierini di lega di titanio con interposte le fibre di carburo di silicio vengono consolidate in un materiale unico per deformazione plastica della lega di titanio che avvolge le fibre e con conseguente diffusione allo stato solido di atomi principalmente di C verso i lamierini metallici e si osserva la formazione all'interfaccia di nuovi composti chimici come il TiC, [8-10]

In particolare si dimostra mediante osservazioni metallografiche come la fabbricazione del composito sia stata realizzata in un campo di lavoro almeno 2 ordini di grandezza più veloci ri-

spetto ai tempi della pressatura isostatica.

Nel presente lavoro sono descritti inoltre i principali risultati ottenuti in prove di trazione a temperatura ambiente ed a caldo.

I campioni prodotti sono stati inoltre sottoposti ad esami di dissoluzione elettrolitica della matrice metallica per la verifica dell'integrità geometrica delle fibre dopo il “bonding” .

I risultati ottenuti e le conoscenze acquisite con la sperimentazione pilota rendono possibile una ulteriore fase di applicazione industriale.

INTRODUZIONE

Il presente articolo descrive le fasi di sviluppo che sono state alla base della dimostrazione della fattibilità tecnologica del processo di “Roll Diffusion Bonding” per la fabbricazione di campioni di composito a matrice di titanio e fibre di carburo di silicio (MMC).

Il processo consiste nella realizzazione di campioni di MMC con fibre unidirezionali ceramiche a base di SiC e richiede come materiali di partenza: dei lamierini di lega di Ti e delle fibre continue di SiC.

I materiali vengono assemblati in modo da costituire una stratificazione, “precursore”, formata da due lamierini di lega di titanio con in mezzo uno strato di fibre di SiC, secondo lo schema metallo-fibra-metallo di Fig. 1.

Durante la fase di Roll-Diffusion-Bonding il precursore,

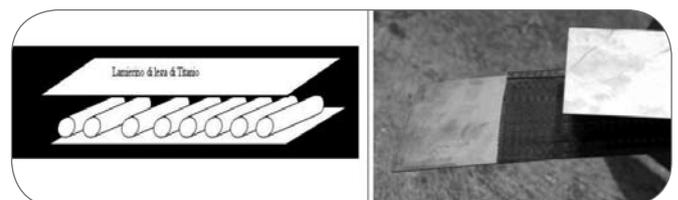


Fig. 1

Schema di preparazione e foto di un precursore per Ti-MMC.

Foil/Fibre/Foil precursor for Ti-MMC.

C. Testani , F. Ferraro

Centro Sviluppo Materiali SpA

Via di Castel Romano 100, 00128 Roma, c.testani@c-s-m.it

Temperatura (°C)	Pressione nell'arco di contatto (Mpa)	Tempo (s)
900	500	6

▲ Tab. 1

Dati sperimentali di riferimento, in condizioni statiche.
Experimental parameters in hot pressing process.

sottoposto ad un tiro a monte ed a valle della sezione di lavoro, viene trascinato, ad una opportuna velocità, nella gabbia tra i cilindri di Roll-Diffusion -Bonding (RDB). Il metallo, che funge da matrice del composito, sotto l'effetto di pressione e temperatura, fluisce plasticamente da entrambi i lati negli interstizi tra le fibre di SiC portando alla giunzione metallurgica.

Le fasi avvengono nella seguente sequenza:

1. riscaldamento della stratificazione per irraggiamento e contatto con gli anelli;
2. deformazione plastica della matrice metallica che fluisce negli interstizi tra le fibre;
3. reazioni di interdiffusione tra matrice e superficie delle fibre;
4. contatto tra i due fronti di metallo fuso tra gli spazi inter-fibra;
5. ricristallizzazione della matrice lungo la superficie di contatto;

Il processo procede in condizioni di moto stazionario e dal punto 1 al punto 5 trascorrono circa 10 secondi.

Approccio alla realizzazione dell'impianto pilota

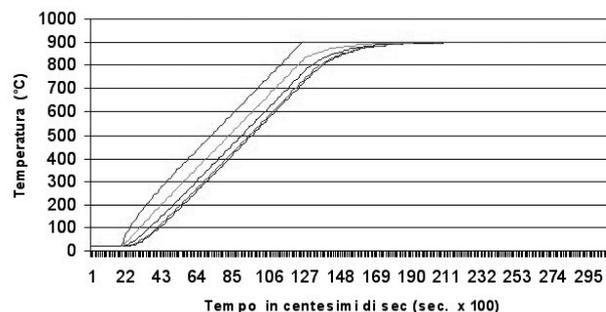
I parametri di processo di riferimento per la realizzazione dell'impianto (velocità di rotazione dei rulli di co-laminazione e bonding, pressioni e temperature) sono stati ricavati dalla letteratura integrate con prove sperimentali di compressione a caldo. I parametri assunti per il dimensionamento iniziale sono riportati in Tab. 1.

La notevole differenza di massa termica tra lamierino e rulli ha fatto scartare la soluzione di riscaldare solo il precursore (lamierini + fibre) per l'impossibilità di mantenere la temperatura idonea al Super Plastic Forming ed al successivo Bonding nell'arco di contatto con i rulli. Simulazioni di dettaglio hanno ulteriormente escluso la possibilità di realizzare rulli con uno strato ceramico superficiale con funzione di barriera termica.

La soluzione adottata consistente nel riscaldare i rulli di laminazione ha trovato conforto nella simulazione numerica dell'andamento delle temperature nel sistema rulli/lamierino. In effetti il notevole volano termico dei rulli, confrontato con la massa del lamierino è assimilabile ad una sorgente di calore infinita che irraggia il lamierino e lo riscalda a 900°C in circa 0,2 secondi dall'inizio del contatto (Fig. 2). Sempre in Fig. 2 le varie linee rappresentano l'andamento della temperatura a varie profondità di spessore nel lamierino di titanio fino alla temperatura all'interfaccia Titanio-Fibre di SiC.

Dal punto di vista impiantistico il problema tecnico si è ridotto alla realizzazione, in modo semplice ed economico, di un sistema che permette il contemporaneo rispetto della temperatura (900°C) e della pressione di processo (almeno 500 MPa nell'arco di contatto) in un sistema dinamico.

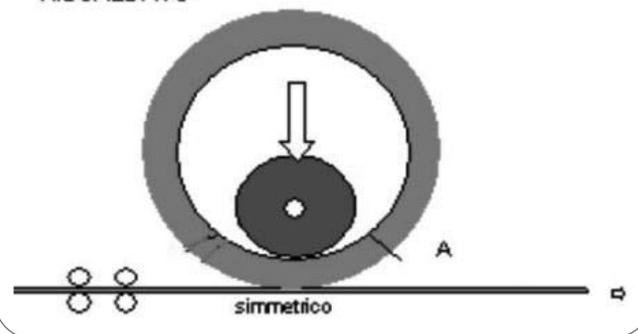
Simulazione termica al contatto tra anello e lamierino



▲ Fig. 2

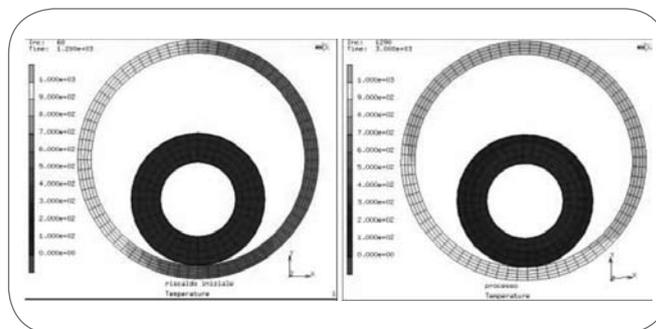
Simulazione termica sul lamierino da contatto con i rulli caldi (900°C). In ascisse il tempo in centesimi di secondo, in ordinata la Temperatura in °C.
Thermal simulation of the contact between the sheet and the hot rollers (900°C).

SEPARAZIONE TRA CILINDRO di SPINTA e ANELLO RISCALDATO



▲ Fig. 3

Cilindri di spinta e di riscaldamento: è stato separato l'aspetto termico dalla forza di chiusura.
Rolling Cylinders with the splitting of the thermal feature (external ring) and the closure pressure (inner cylinder).



▲ Fig. 4

Simulazione termica durante la rotazione (antioraria) misure in °C.
Simulation of the thermal trend during the counter-clockwise rotation.

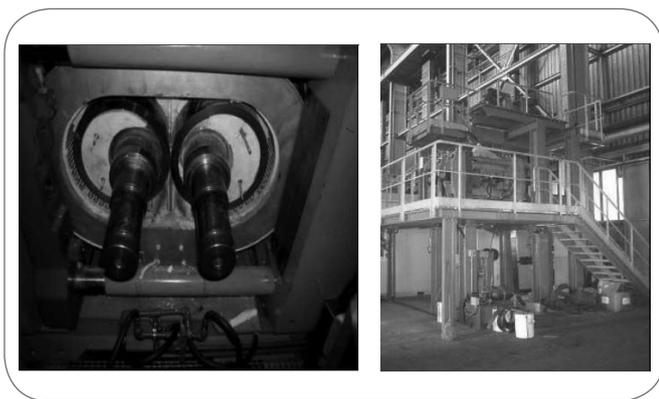


Fig. 5 **Impianto (a sinistra) e particolare del Forno/Gabbia di laminazione (a destra).**
Roll diffusion bonding pilot plant (on the left) and detail of the lamination furnace.

Per l'aspetto termico la scelta è caduta su un forno tradizionale a irraggiamento con resistenze elettriche agenti su un arco dei rulli di oltre 240 gradi, scartando sistemi ad induzione o ad effetto Joule, più costosi e difficili da gestire. Per conservare il calore accumulato sino alla zona di contatto, evitando il raffreddamento attraverso gli assi del laminatoio, si è utilizzato l'espedito di scindere le componenti: pressione e calore, sostituendo ai rulli massivi un accoppiamento anello riscaldato esterno e cilindro di spinta interno raffreddato, secondo il concetto mostrato nella Fig. 3.

La soluzione è stata verificata mediante una simulazione termica con anelli in rotazione, Fig. 4 eseguita con il codice di calcolo MSC NASTRAN. La rotazione dei rulli inizia quando la parte irraggiata raggiunge una temperatura idonea ad ottenere i 900°C di riferimento nella zona di contatto, in basso nella simulazione. L'arco irraggiato, copre circa 60° a partire dal punto superiore. L'anello è supposto ruotare in moto antiorario.

L'impianto realizzato è mostrato in Fig. 5. Il cuore consiste nella camera di RDB (a destra nella Fig. 5) con forza di chiusura sino a 30 Tonnellate, temperature di servizio ammissibili fino a 1150°C. tale camera mostrata aperta in Fig. 5, viene chiusa con una parete sagomata che viene sigillata per realizzare una copertura gassosa in Argon per evitare ogni possibile contaminazione dei lamierini di titanio durante la fase di Roll-Bonding.

Le prove di sviluppo eseguite sono state riassunte in termini di pressione/temperatura/tempo in, dove sempre per chiarezza sono state riportate e rielaborati i dati di processo disponibili in letteratura [10].

Dall'osservazione del diagramma di Fig. 6 si deducono due principali osservazioni:

- l'insieme delle condizioni di lavoro note in letteratura in termini di tempo/pressione/temperatura è molto lontano (tre ordini di grandezza in termini di tempo) da quello determinato sperimentalmente con l'impianto di RDB del CSM.

- il campo di fabbricazione efficace sperimentato è molto ristretto e richiede un controllo fine.

In riferimento alla prima osservazione si deve aggiungere che la temperatura di processo a parità di risultato è almeno 30°C inferiore a quella di compattazione per HIP almeno. Tale risultato è spiegabile osservando che la diffu-

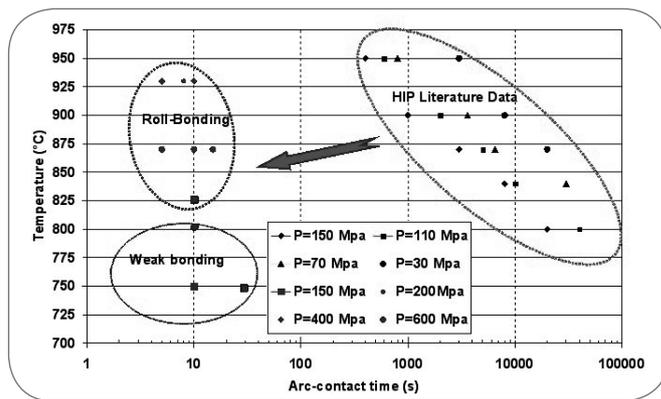


Fig. 6 **Grafico dei parametri di processo.**
Processing parameters.

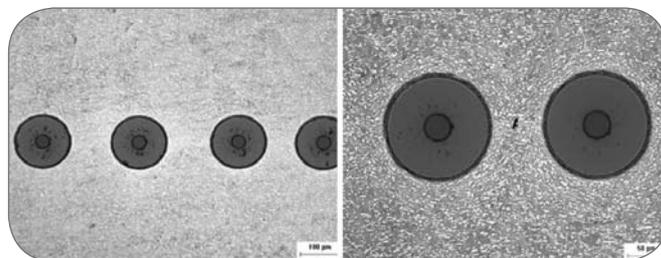


Fig. 7 **Micrografia di una sezione del "bonding": "A" rappresenta la zona di giunzione tra i due lamierini.**
Micrography of a section in which the bonding occurred: "A" is the bonding boundary.

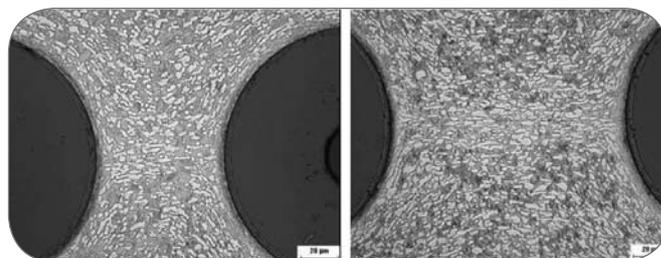
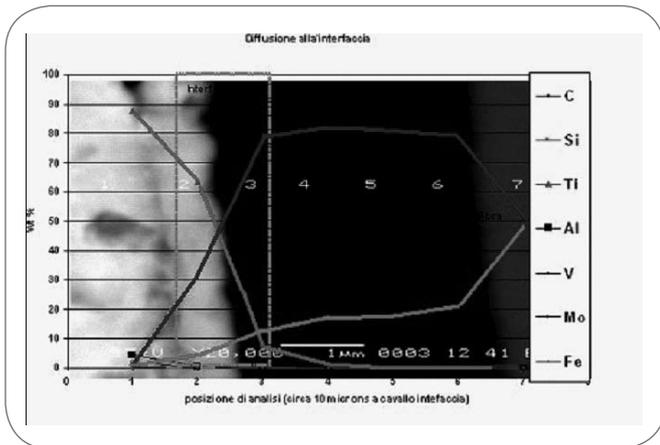


Fig. 8 **Micrografia che evidenzia la perfetta ricristallizzazione del metallo fuso tra le fibre e giunto a contatto nel piano passante per gli assi delle fibre.**
Micrography evidencing the perfect re-crystallization of the metal flowed between the fibres and came into contact on the plane of the fibre axes.

sione all'interfaccia Ti-SiC appare notevolmente accelerata perché contemporanea alla formazione di superfici pulite non ossidate apertesi per deformazione plastica durante la co-laminazione, meccanismo del resto ben noto in letteratura [2].

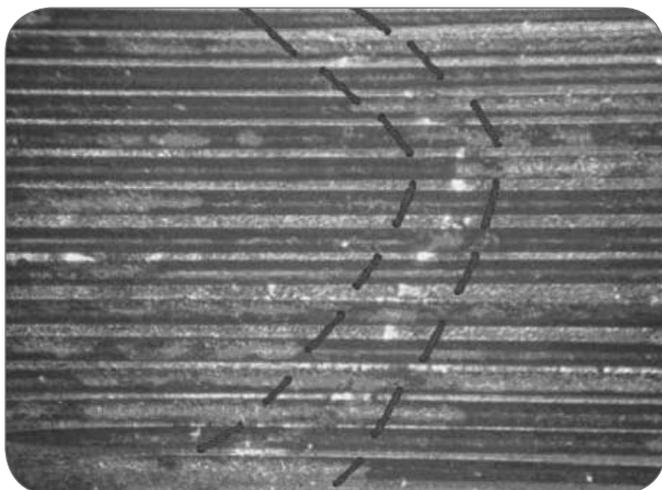
Osservazioni metallografiche:

Nelle metallografie mostrate nelle Fig. 7 e Fig. 8 si dimostra l'efficacia della compattazione per diffusione in un campione tipico. La struttura appare fine, ben ricristallizzata



▲
Fig. 9

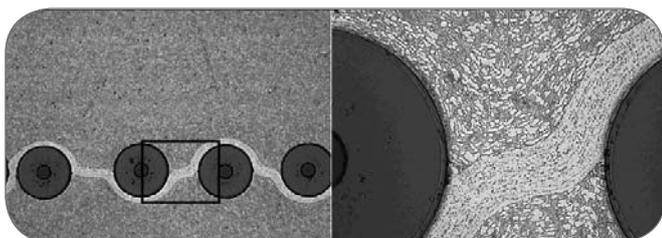
Esame SEM-EDS Microprobe (Energy Dispersive Analysis).
SEM EDS Microprobe / Energy Dispersive Analysis)



▲
Fig. 10

MMC dopo dissoluzione parziale elettrolitica con fibre di SiC integre in presenza del filo di ordito in lega di Ti.

MMC with no-cut fibers by wrap.



▲
Fig. 11

Micrografie in una sezione trasversale coincidente con il filo di ordito ben plasticizzato.
Transversal section with the Ti wrap-wire well deformed.

all'interfaccia e sui fronti di giunzione tra i due lamierini precursori.

Sui campioni è stata eseguita anche una microanalisi con microsonda EDS, Fig. 9, che ha evidenziato una zona di interazione all'interfaccia fibra matrice dove prevale la diffusione del C verso la matrice di Ti per uno spessore di circa 1 micrometro;

Integrità delle fibre

Per verificare l'integrità delle fibre nel composito è stata eseguita una dissoluzione elettrolitica della matrice fino ad esporre le fibre inglobate. L'indagine ha evidenziato che l'ordito del tessuto di fibre in lega di titanio presenta una buona compatibilità con il processo, e partecipa alla plasticizzazione della matrice senza tranciare le fibre. Ciò è dimostrato sia dalla integrità delle fibre estratte mediante la suddetta dissoluzione elettrolitica, sia dalle micrografie di sezioni coincidenti con la presenza del filo di ordito, Fig. 10 e Fig. 11.

In particolare in Fig. 10, è evidenziata la traccia dell'ordito in titanio (evidenziata in chiaro nella banda tratteggiata in rosso), e si può osservare come le fibre di SiC siano rimaste integre.

Caratterizzazione Meccanica

Dai campioni di MMC realizzati per Roll Diffusion Bonding (RDB) sono state ricavate delle provette secondo Norma ASTM E21 per eseguire prove meccaniche di trazione sia a temperatura ambiente che a temperature crescenti fino a $T=800^{\circ}\text{C}$ i cui risultati sono riportati in Tab. 2.

Per confronto sono stati realizzati altri campioni di composito a matrice di titanio con due altri processi alternativi.

Il primo consistente nella compattazione isostatica a caldo di lamierini e fibre ed il secondo nella compattazione di fibre precedentemente termospruzzate al plasma. Entrambi i campioni così ricavati sono stati destinati alla caratterizzazione. Si precisa che tutti i campioni sono stati realizzati a parità di frazione volumetrica di fibre con i campioni ottenuti con il processo innovativo di RDB.

In Tab. 2 sono riportati tutti i valori misurati che come si può verificare sono tra loro confrontabili ed anche vicini a quelli di letteratura [3-4].

Analisi dei Costi

L'analisi dei costi di tutte le fasi di realizzazione è stata eseguita normalizzando ad 1 il valore ottenuto per il processo innovativo di RDB. In sintesi si è ottenuto, come risultato principale, che i costi di produzione con RDB risultano più bassi del 40% rispetto ai processi più noti come la compattazione isostatica a caldo HIP. Ovviamente un aumento dei volumi di produzione delle materie prime permetterebbe una ulteriore riduzione dei costi di produzione.

Questo risultato giustificato dal fatto che sono completamente assenti tutte le voci relative alla preparazione degli stampi ed alle lavorazioni di macchina, sigillatura in vuoto e di estrazione dei campioni dagli stampi.

CONCLUSIONI

L'impianto pilota realizzato da CSM ha permesso di dimostrare che è possibile ottenere un materiale composito a matrice di titanio sfruttando un approccio innovativo consistente nella co-laminazione di lamierini di lega di titanio e fibre di carburo di silicio in particolari condizioni di tem-

Processo di produzione (Frazione volumetrica: 10,6%)	Temperatura di prova (°C)	Yield Strength (Mpa)	Ultimate Tensile Strength (Mpa)
Composito ottenuto per stratificazione di lamierini e fibre. Compattazione per HIP	Ta	893 ± 10	1298 ± 20
	400	710 ± 12	876 ± 35
	600	543 ± 13	569 ± 26
	800	285 ± 21	329 ± 24
Composito ottenuto per termospruzzatura al plasma di fibre. Compattazione HIP	Ta	853 ± 12	1152 ± 15
	400	728 ± 16	884 ± 23
	600	533 ± 14	559 ± 16
	800	276 ± 15	320 ± 15
Composito ottenuto per Roll-Diffusion-Bonding RDB	Ta	898 ± 35	1282 ± 11
	400	712 ± 34	942 ± 27
	600	553 ± 27	656 ± 23
	800	315 ± 29	337 ± 36

▲
Tab. 2

Risultati delle prove di trazione eseguite sui materiali prodotti con diversi processi.

Ti-MMC tensile test results comparison.

peratura/pressione e velocità di rotazione dei rulli.

Le qualità dei compositi ottenuti sono paragonabili a quelle degli stessi materiali ottenuti con altri processi produttivi già noti in letteratura che utilizzano la pressatura isostatica a caldo come processo di compattazione finale.

Questo fatto permette una possibile riduzione dei costi fino al 40% nel caso di produzione di materiali compositi a matrice di titanio e rappresenta un passo avanti per rendere meno critico l'utilizzo di questa classe di materiali innovativi nei velivoli di prossima generazione.

Come ultima osservazione si riporta che l'impianto stesso si presta alla lavorazione di altri materiali, anche molto reattivi come le leghe di Mg.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano tutti i colleghi del CSM Spa che hanno contribuito alla realizzazione dell'impianto pilota di "Roll-Bonding", in particolare il nostro riconoscimento va: per lo sviluppo dell'idea agli Ingg. Ugo Franzoni e Francesco Sintoni, per la traduzione in un progetto esecutivo agli Ingg. Tommaso Coppola e Marco Tripepi e non in ultimo per il governo del processo di laminazione speciale e controllo-macchina all' Ing. Maurizio Lubrano ed al tecnico Andrea Primavera.

BIBLIOGRAFIA

1] "Procedimento per la produzione in continuo di un nastro composito con giunzione per diffusione allo stato solido degli strati componenti ed impianto idoneo alla sua esecuzione ". Data 17.05.2006, appl. N°: RM2006A000261

2] G. Mazzone, A. Montone, and M. Vittori Antisari, "Effect of plastic flow on the kinetics of amorphous phase growth by solid state reaction in the Ni-Zr system", *Phys. Rev. Lett.* 65, 2019 - 2022 (1990).

3] C. Testani, R. Montanari, M.E. Tata, G. Valdrè: "Preparazione del composito Ti6Al4V+SiC fibre e sue evoluzioni strutturali dopo trattamenti termici, 60° Congresso AIM Italiano, 22-24 Novembre 2006, Milano e pubblicato su "La Metallurgia Italiana" 7-8/2005, pp.43-50.

4] T. Valente, C. Bartuli, *J. Thermal Spray Tech.*, 3 (1), (1994) 63-68.

5] Donnini, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, M.E. Tata, C. Testani, Caratterizzazione microchimica dell'interfaccia fibra-matrice nel composito Ti6Al4V-SiC, 60° Congresso AIM Italiano, 22-24 Novembre 2006, Milano e pubblicato su "La Metallurgia Italiana" N° Ottobre 2007, pp.15-20.

6] Peters, P. W. M.; Hemptenmacher, J. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing* 33A(10), (2002), 1373-1379.

7] H. D. Hanes, D. A. Seifert and C.R. Watts, "Hot Isostatic Pressing", Battelle Press, Columbus, OH, (1979).

8] P.D. Nicolau, S.L. Semiatin et Al, ., "Design of Metal Matrix Composite Consolidation Practices Based on the Foil/Fiber/Foil Approach", *Scripta Met. Et Mat*, Vol. 32, pp 57-62, 1995.

9] G. Das, "Interfacial Reactions in SiC Fiber-Reinforced Titanium Alloy and Titanium Aluminide Composites", in proceedings of TMS annual meeting in Anaheim, CA, U.S.A., "Metal and Ceramic Matrix Composites", 413, (1990).

10] P. R. Smith and F. H. Froes, "Developments in Titanium Metal Matrix Composites", *J. of Met*, 19, March(1984).

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A LOW COST PROCESS FOR MANUFACTURING OF TI-MMC BY ROLL-DIFFUSION-BONDING

Keywords: metal matrix composit (mmc), titanium, superplasticity', hot roll bonding, superplastic forming

Composite materials with titanium-alloy matrix are nowadays the class of material with the highest specific resistance at temperature up to 800°C.

The main hurdle towards to their application is due to their final cost. Even if is clear that the costs of constituent materials are decreasing due to volume production effects, the production processing remain high due to the batches production approach.

CSM efforts have been focused on the manufacturing process in order to obtain an innovative solution to reduce the amount of the "manufacturing costs" with respect to hot isostatic pressure process (HIP) that represent the standard production process for this class of materials.

The new approach can allow a costs reduction of about 40%: this result

has been obtained by developing an experimental "diffusion bonding" plant for co-rolling at high temperature in superplastic rolling field, sheets of titanium alloy and monofilaments silicon carbide fabrics. The experimental pilot plant has been proposed for patent with n° 2006A000261 on may 2006, [1].

This paper describe the manufacturing phases and process results. Moreover the metallographic examination by mean of a electro-scanning microscope with electron-microprobe chemical analysis, that the diffusion at the solid state has been realised in a work field that is at least 100 times faster than that of HIP.

High temperature tensile tests have been carried on specimens machined from metallic matrix composite materials produced with the Roll Diffusion Bonding (RDB) process.

The produced samples have also been submitted to test of electro-chemical dissolution of the metallic matrix in order to verify the geometric integrity of the fibres inside the matrix after the bonding phase.

The results achieved as well as the process knowledge acquired with the CSM pilot plant are the base of a further development of industrial application of the Ti-Roll Diffusion Bonding.