



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900157171
Data Deposito	21/12/1990
Data Pubblicazione	21/06/1992

Priorità	455.041
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	22	C		

Titolo

ALLUMINURO DI TITANIO RINFORZATO CON UN FILAMENTO DI CARBURO DI SILICIO CON
RIDOTTA TENDENZA ALLA CRICCATURA

22500A/90

21 DIC. 1990

-2-

SAIC BREVETTI SRL

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale a nome: GENERAL ELECTRIC
COMPANY - SCHENECTADY, N.Y. (USA)

La presente invenzione si riferisce in generale al miglioramento delle proprietà di un composto costituito da una matrice di alluminuro di titanio rinforzato con carburo di silicio. In particolare si riferisce alla riduzione della tendenza alla cricatura che altrimenti si formerebbe nella matrice di alluminuro di titanio.

E' noto che composti rinforzati con filamenti possono essere formati per deposito da plasma di un materiale di matrice attorno al filamento di rinforzo. Questo insegnamento ed altri insegnamenti di riferimento sono contenuti nei brevetti U.S. 4.775.547; 4.782.884; 4.786.566; 4.805.294; 4.805.833; e 4.838.337. L'inventore di questi brevetti di tecnica anteriore è uno dei presenti inventori e i brevetti di tecnica anteriore sono ceduti al medesimo titolare della presente invenzione.

Come indicato in questi primi brevetti, è noto che si possono formare fibre di carburo di silicio di grande resistenza e con elevata tolleranza di temperatura. E' noto anche che sono stati fatti fogli di titanio in connessione con fibre di SiC per produrre composti rinforzati di SiC nei quali le fibre di SiC sono incorporate in un foglio di lega di titanio costituito da un certo numero di strati. I brevetti sopra riferiti sono rivolti al miglioramento di questo sistema convenzionale di formare matrici rinforzate con carburo di silicio.

Impiegando la tecnica dei brevetti sopra riferiti, si possono fabbricare composti usando le diverse tecniche indicate nei brevetti e cioè spruzzando

un qualunque deposito di una varietà di leghe a base di titanio sui filamenti di rinforzo di carburo di silicio. Una lega preferita per la fabbricazione di tali composti è la lega a base di titanio contenente il 14% in peso di alluminio e il 21% in peso di niobio. La lega è convenzionalmente nota come Ti - 1421. La matrice del composto formato da tale lega consiste in alfa-2, una fase ordinata intermetallica con piccole quantità di fase beta. L'alfa 2 tende ad avere bassa duttilità ed è stato trovato che attorno alla fibra di SiC su involucri di questa fase hanno luogo cricature durante la consolidazione e anche durante la successiva esposizione termica. Le cricature radiali nell'involucro alfa-2 si propagano nella matrice circostante quando il materiale è caricato a trazione. Queste cricature radiali possono influire sulle caratteristiche meccaniche generali conducendo ad una prematura frattura del composto, e in particolare ad una cricatura laterale e ad una frattura.

Conformemente a quanto sopra detto, uno degli scopi della presente invenzione è quello di fornire un metodo grazie al quale le leghe con matrice a base di titanio che sono rinforzate con filamenti di carburo di silicio possono resistere alla cricatura.

Un altro scopo è quello di fornire un composto a base di titanio rinforzato con carburo di silicio nel quale vi sia una ridotta tendenza alla formazione di cricche nella matrice del composto.

Un altro scopo è quello di provvedere ad un mezzo mediante il quale la cricatura di leghe con matrice a base di titanio rinforzato con filamenti di carburo di silicio possa essere migliorata.

Altri scopi verranno in parte chiaramente resi noti e in parti solo indicati nella descrizione che segue.

In uno dei suoi aspetti più noti, gli scopi della presente invenzione possono essere raggiunti fornendo un insieme di filamenti di SiC per rinforzare una matrice in lega a base di titanio che solidifica sotto forma di cristalli alfa-2, rivestendo detti filamenti di plasma depositato per spruzzo con uno strato stabilizzatore di una fase beta che può essere ad esempio niobio, in quantità adatta per trasformare almeno una parte della struttura a base di cristalli alfa-2 in una fase beta trasformata, o fase beta ordinata, e depositando per spruzzo di plasma, detta matrice in lega a base di titanio su detti filamenti rivestiti a plasma.

La descrizione che segue sarà compresa molto chiaramente se si fa riferimento al disegno allegato in cui,

FIGURA 1 è una microfotografia mostrante filamenti di carburo di silicio rivestiti da una superficie di niobio metallico incorporato in una matrice di un alluminuro di titanio;

FIGURA 2 è un dettaglio di un filamento di carburo di silicio in una matrice ed è illustrante il rivestimento superficiale di niobio in maggior dettaglio;

FIGURA 3 è un grafico nel quale il carico di rottura a trazione ad elevata temperatura è paragonato con il carico di rottura a trazione a temperatura ambiente per un insieme di materiali composti con matrice a base di titanio e rinforzati con SiC.

Come notato sopra, lo strato di plasma depositato per spruzzo e l'aumento di densità ottenuto per compressione statica a caldo della lega Ti-1421 ha come risultato la formazione di un involucro alfa-2 essenzialmente continuo attorno ai filamenti di rinforzo di carburo di silicio. E' stato osservato che la matrice composta essenzialmente di microstruttura alfa-2 ha come risultato lo

sviluppo di cricche radiali nell'involucro alfa-2 e che queste cricche si propagano nella matrice circostante quando il materiale è caricato a trazione, particolarmente quando la trazione è applicata lateralmente o, in altre parole, in una direzione normale all'asse dei filamenti di rinforzo.

Per superare la tendenza alla formazione di cricche e il risultante cambiamento delle caratteristiche meccaniche generali, comprese le premature fratture composte, si è trovato che è possibile ridurre largamente o eliminare le cricche introducendo nella matrice una maggior quantità di fase beta o fase beta trasformata. Per fare questo le fibre di carburo di silicio vengono prima rivestite mediante spruzzo di plasma e si continua nella presente invenzione con uno stabilizzatore di fase beta quale niobio o una lega di niobio.

Questa fase di rivestimento delle fibre di carburo di silicio con niobio non può essere esattamente controllata in modo da depositare solo uno strato uniforme ed esattamente dimensionato di niobio sulla superficie delle fibre di carburo di silicio. Piuttosto, il deposito non è uniforme, sia rispetto alla non uniformità dello spessore del deposito che si forma dallo spruzzo del plasma ma anche rispetto alla non uniformità del rivestimento dell'intera superficie delle fibre. In conformità quanto detto, si è trovato che alcune parti delle fibre hanno un grosso spessore di rivestimento e altre parti della superficie della fibra sono trovate non rivestite.

Sorprendentemente si è tuttavia trovato che il deposito per spruzzo di plasma di uno stabilizzatore di fase beta, quale ad esempio il niobio, sulle fibre di carburo di silicio è efficace nel fornire una misura di protezione alla parte di matrice, che è a contatto con la fibra rivestita, da fenomeni di cricatura che

sono stati osservati e che sono descritti e riferiti sopra.

Come sopra indicato, il niobio che viene depositato a spruzzo sotto forma di plasma sulle fibre di carburo di silicio forma in generale una superficie di deposito non uniforme di niobio sulle fibre. Tuttavia è stato trovato che è possibile migliorare significativamente le caratteristiche del composto di carburo di silicio nella lega a base di titanio dove viene impiegato plasma a spruzzo per formare la superficie di rivestimento di niobio anche se tale superficie di rivestimento non è di spessore uniforme e non è uniformemente distribuita attorno alle fibre di carburo di silicio.

Il vantaggio del rivestimento stabilizzatore di fase beta, quale è il rivestimento superficiale in niobio, è mostrato in modo completo in altri studi della depositante. In questi studi, il cui testo è qui incorporato come riferimento, è mostrato chiaramente che lo strato superficiale di niobio è di particolare vantaggio per superare la tendenza della matrice in lega a base di titanio ad assoggettarsi a criccate radiali in quelle parti in cui si appoggia alla fibra in carburo di silicio. Si pensa che questa cricatura radiale a sua volta sia responsabile della riduzione della resistenza laterale della matrice poichè le cricche superficiali sono soggette alla diffusione ed alla conduzione di un cedimento meccanico generale della matrice quando questa è soggetta a una forza di trazione laterale.

La superficie di rivestimento in niobio serve come stabilizzatore di fase beta e risulta nella formazione, nella regione dell'involucro della matrice che circonda la fibra, di cristalli di fase beta e di una struttura ordinata di cristalli nella fase beta. Il cristallo sotto forma di fase beta è noto per avere una duttilità di gran lunga maggiore di quella della struttura cristallina

alfa-2. Sorprendentemente tuttavia si è trovato che questo aumento di duttilità della parte della matrice che circonda le fibre individuali è raggiungibile anche se lo strato che si è depositato non è né di spessore uniforme né di uniforme distribuzione attorno alle fibre individuali.

Uno dei risultati più significativi di questa scoperta è che è possibile impiegare la tecnica di plasma spruzzato per depositare uno strato superficiale di niobio sulle fibre di carburo di silicio. L'impiego della tecnica del plasma-spray aumenta enormemente la lavorazione dei materiali impiegati per formare la matrice rinforzata poichè la tecnica del plasma-spray fornisce una maggior quantità di materiale in un periodo di tempo più breve rispetto ad altre tecniche quali ad esempio il deposito chimico da vapori o vaporizzazione ionica. Inoltre la matrice del metallo che forma la maggior parte della matrice della struttura composta viene depositata in preferenza col metodo plasma-spray per ragioni che sono spiegate in modo più completo nei brevetti sopra riferiti. Una delle ragioni è che la matrice a base di titanio, quando si deposita con la tecnica del plasma-spray, tende a depositarsi tutta attorno e tra le fibre e in questo modo tende a ridurre l'entità del movimento del materiale di matrice che è necessaria per consolidare e densificare pienamente la matrice. Queste ed altre ragioni sono indicate nei brevetti sopra riferiti.

Il carattere di non uniformità del deposito sia per quanto riguarda l'uniformità di spessore sia per quanto riguarda l'uniformità di distribuzione attorno alla fibra è reso evidente dalle microfotografie di figura 1 e 2 allegate a questa specificazione. Queste figure non siano completamente chiare riguardo a questo fattore, tuttavia, le linee di contorno del materiale più

vicine alle fibre individuali in figura 1 mostrano il contorno del niobio depositato ed è evidente che la sostanziale non uniformità del deposito può essere messa in rilievo. Tuttavia, come indicato sopra, nonostante questa disuniformità, vengono raggiunti miglioramenti delle caratteristiche veramente impressionanti e desiderabili.

Il vantaggio e il beneficio dell'invenzione può essere reso più chiaro da un esempio illustrativo del metodo impiegato nella formazione della struttura composta e delle prove seguite sulla struttura così formata.

ESEMPI 1-8

Un certo numero di trefoli di fibre in carburo di silicio sono stati ottenuti dalla Textron Speciality Materials Corporation. Queste fibre sono identificate come fibre SCS-6 SiC e si possono ottenere dalla Textron Speciality Materials Corporation. La serie di fibre è stata avvolta su un rullo di acciaio e ancorata a rullo in un modo convenzionale. I 128 filamenti per pollice per fibre adiacenti sono uniformemente spaziati tra loro in modo che una parte del materiale applicato per spruzzo passi attraverso gli spazi tra le fibre. Un campione di niobio in polvere è stato ottenuto dalla Cabot Corporation. E' stato setacciato e una frazione di 20 g compresa tra -100 e 200 maglie è stata impiegata per formare lo strato di niobio depositato a spruzzo sulle prime due fibre di SiC negli esempi 1 e 2.

Il deposito di plasma-spray è stato realizzato in un apparato a plasma standard simile a quello descritto nei brevetti di Siemens sopra riferiti. Tuttavia la tecnica del plasma spray non costituisce una parte della presente invenzione.

I 20 g di niobio in polvere sono stati depositati a spruzzo sotto forma di

plasma su ciascuna delle due o diverse serie di fibre SCS-6 montate sul rullo di acciaio usando i parametri di spruzzo a plasma convenzionale. Il gas impiegato nel deposito di niobio spruzzato sotto forma di plasma conteneva circa il 3% di idrogeno.

Dopo il deposito di rivestimento di niobio sulle fibre degli esempi 1 e 2, è stato fatto un deposito a spruzzo sotto forma di plasma a radio frequenza della matrice metallica. La matrice metallica era una lega contenente il 15% in peso di alluminio e il 21% in peso di niobio in una base di titanio. Questa lega è commercialmente nota come Ti-1421. La percentuale degli additivi alluminio e niobio può variare da un qualche percento fino ai valori di 14% per l'alluminio e 21% per il niobio indicati nella designazione della lega come Ti-1421. E' noto che il Ti-1421 ha una forte tendenza a formare cristalli alfa-2, e, come è stato notato sopra, è stato osservato che vi è una tendenza verso la formazione di cricche trasversali nella fase alfa-2 che è presente nell'involucro che circonda le fibre di SiC nella struttura composta. Il deposito di plasma-spray della matrice Ti-1421 risulta nella formazione di un deposito sotto forma di foglio o di nastro contenente il rinforzo di SiC.

Il Ti-1421 in polvere impiegato in questo deposito di plasma della matrice Ti-1421 è una frazione avente le dimensioni di maglie comprese tra -80 e +140 e le dimensioni della corrispondente particella comprese fra 105 e 177 micron. Il livello dell'idrogeno del gas di plasma, contenente un terzo di argon e due terzi di elio, è di circa il 3% di idrogeno.

Quattro strati individuali della costruzione rinforzata in fibra sono stati preparati negli esempi 1 e 2. I quattro strati sono stati assemblati e posti all'interno di una scatola metallica vuotata per HIP. L'insieme dei quattro

strati è stato riscaldato a 1000°C e trattato con il sistema HIP a questa temperatura per tre ore e a 103 MPa (15000 psi) di pressione. La placca composta di 4 strati risultante da questa operazione conteneva il 29% in volume di fibra di rinforzo di SiC. Una microstruttura della placca trattata col sistema HIP dell'esempio 1 è mostrata nella figura 1. Le regioni non incise attorno alla fibra sono ricche di niobio. La fase segnata scura nella matrice è la fase beta o fase beta trasformata e la regione chiara nella matrice è l'alfa-2. Una fibra della placca dell'esempio 1 e suo circostante rivestimento in niobio sono visti in maggior dettaglio nella figura 2.

Un esame del campione ha mostrato che c'era una regione ricca di niobio attorno o parzialmente attorno alle fibre di figura 1. C'era essenzialmente un'involucro non continuo di alfa-2. Non sono state viste criccate nella regione ricca di niobio della fase beta o della fase beta ordinata adiacente alle fibre in questo campione. Nelle regioni discontinue di alfa-2 in contatto con le fibre sono stati osservati pochi esempi di fratture. La zona di reazione tra le fibre e il niobio spruzzato a plasma era di circa 1 micron di spessore.

In un composto fatto senza rivestimento di niobio spruzzato a plasma sulle fibre come ad esempio gli esempi 6-8, la zona di reazione tra le fibre e la matrice era di circa 2,5 micron di spessore. Poichè un incremento dello spessore della zona di reazione può avere un effetto deleterio sulle caratteristiche meccaniche, limitare lo spessore della zona di reazione mediante deposito di un rivestimento di niobio e mediante un controllo del procedimento può essere importante per preservare le caratteristiche meccaniche.

Campioni sottoposti a trazione sono stati fatti da composti formati con l'aiuto

di fibre rivestite di niobio così come da composti fatti senza fibre rivestite di niobio. Prove di questi campioni sottoposti a trazione sono state fatte a temperatura ambiente con lo sforzo applicato perpendicolarmente all'asse della fibra. I dati ottenuti da questa prova sono elencati nella tabella 1.

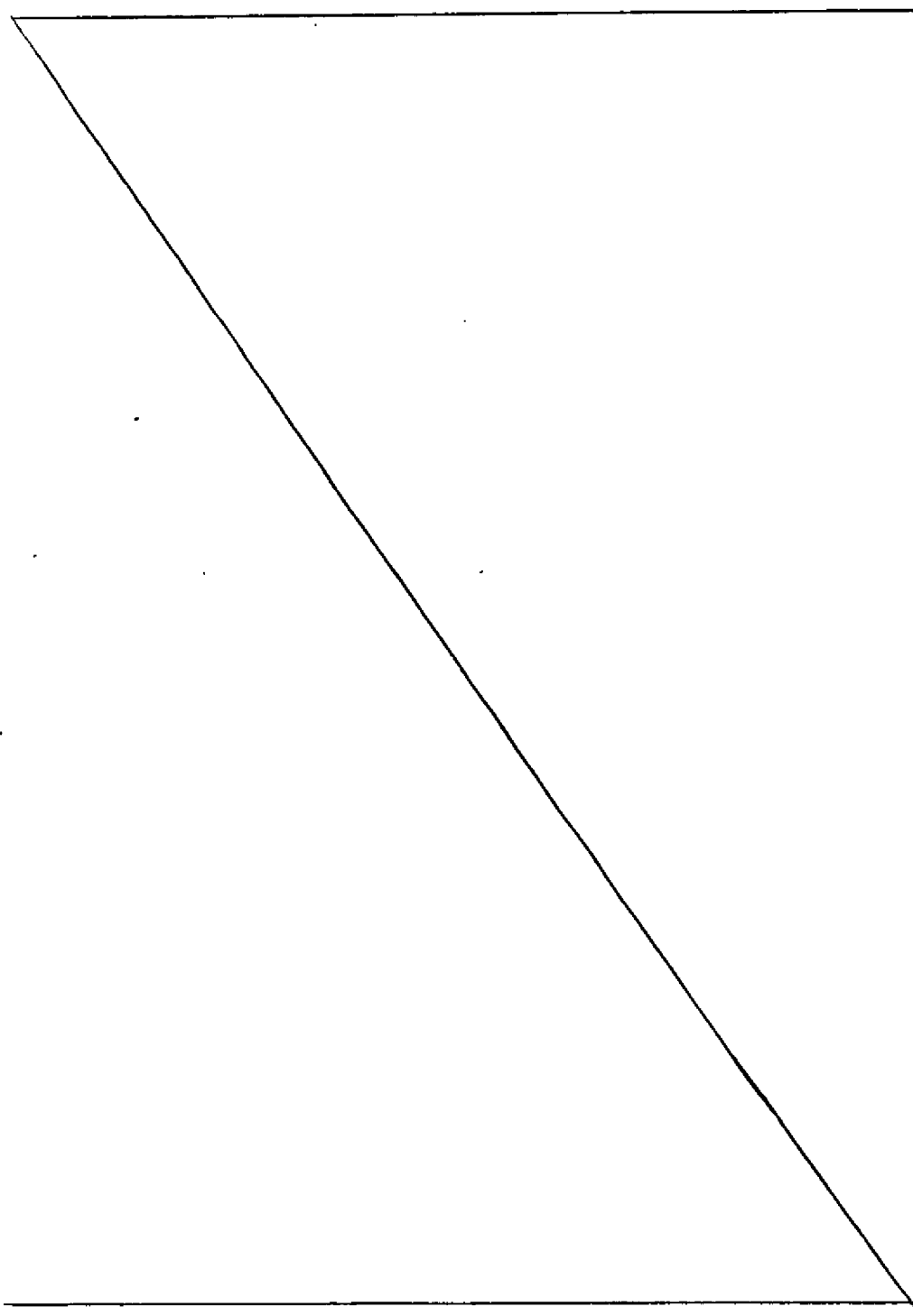


TABELLA 1

*Dati di sollecitazione a trazione trasversale e a temperatura ambiente
riferiti a una composizione di Ti-1421/SCS-6 spruzzata a plasma*

Es.	No. rif.	DESCRIZIONE	Carico di rottura per trazione		Deformazione totale	
			Carico di rottura per trazione		Deformazione totale	
1	957	matrice di alto beta con niobio spruzzato a plasma	47,46 ksi (327 MPa)		0,32; 0,29%	
2	1053	matrice di alto beta con niobio spruzzato a plasma	44,49 ksi (306 MPa)		0,41; 0,35%	
3	823	matrice di alto beta	43 (296)		0,28	
4	971	matrice di alto beta	42 (289)		0,30	
5	963	matrice di alto beta	39,41 (269,282)		0,22; 0,24	
6	820	matrice di alto alfa-2	34 (234)		0,19	
7	764	matrice di alto alfa-2	37 (255)		0,21	
8	960	matrice di alto alfa-2	31 (213)		0,21	

Degli otto provini elencati nella tavola 1, soltanto due, cioè i provini degli esempi 1 e 2, No. di riferimento 957 e 1053, sono stati preparati secondo il metodo della presente invenzione come descritto sopra. Tre degli altri sei provini sono stati preparati avendo un ottima matrice con un contenuto elevato di fase beta ma senza alcun rivestimento di niobio sui filamenti di rinforzo. Gli altri tre provini sono stati preparati con una matrice che aveva un'elevato contenuto di cristalli alfa-2 convenzionali.

I provini della matrice ad alto contenuto di alfa-2 degli esempi 6-8 sono stati preparati in un modo convenzionale. Tra i valori dei carichi di rottura per trazione elencati si può vedere che i campioni con elevato contenuto di fase beta sono generalmente più forti di quelli che contengono molto alfa-2. Ulteriormente, si può vedere che i campioni ad elevato contenuto di beta fatti usando fibre rivestite di niobio sono stati trovati i più forti di tutti.

Dati di paragone a trazione longitudinale sono stati sviluppati su una gamma di temperature e comprendono prove a 1000°F (538°C), 1200°F (649°C), e 1400°F (760°C). I dati sono stati normalizzati e tracciati nel grafico di figura 3. In questa figura per ogni temperatura di prova e per ogni provino viene dato il rapporto tra il carico di rottura per trazione a quella temperatura e il carico di rottura per trazione a temperatura ambiente. Dal grafico sviluppato si può dedurre che le tre placche di materiale composto contenenti niobio hanno le migliori caratteristiche tensili a tutte le temperature di prova.

E' stato veramente sorprendente trovare che questi significativi miglioramenti delle caratteristiche tensili laterali della struttura composta potevano essere raggiunti anche se non vi era un preciso controllo dello spessore o della distribuzione del niobio spruzzato a plasma depositato sulle fibre. Sebbene il

deposito fossi di distribuzione non uniforme sulle fibre, il risultato globale è un netto aumento delle caratteristiche benefiche della struttura composta incluse le caratteristiche tensili laterali della matrice del materiale.

RIVENDICAZIONI

1. Una struttura rinforzata che comprende, una serie di filamenti di rinforzo di carburo di silicio, un rivestimento irregolare di metallo stabilizzatore di fase beta depositato sotto forma di plasma-spray sui filamenti di carburo di silicio, e una matrice in lega a base di titanio avente forma di cristalli alfa-2 estendentesi tra detti filamenti rivestiti come una matrice di una struttura composta.
2. La struttura della rivendicazione 1, nella quale lo stabilizzatore della fase beta è una lega di niobio che è resistente all'ossidazione.
3. La struttura della rivendicazione 1, nella quale lo stabilizzatore della fase beta è niobio elementare.
4. La struttura della rivendicazione 1, nella quale il rivestimento è irregolare sia rispetto allo spessore non uniforme sia rispetto alla non uniforme distribuzione attorno alla superficie dei filamenti.
5. La struttura di rivendicazione 1, nella quale il metallo a base di titanio è Ti-1421.
6. La struttura di rivendicazione 1, nella quale la struttura è densificata mediante calore e pressione.
7. La struttura di rivendicazione 1, nella quale la struttura viene trattata col sistema HIP per elevarne la densità.
8. La struttura di rivendicazione 1, nella quale la struttura viene pressata a caldo sotto vuoto per aumentarne la densità della matrice.

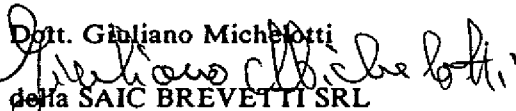
deposito fossi di distribuzione non uniforme sulle fibre, il risultato globale è un netto aumento delle caratteristiche benefiche della struttura composta incluse le caratteristiche tensili laterali della matrice del materiale.

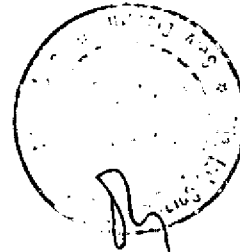
RIVENDICAZIONI

1. Una struttura rinforzata che comprende, una serie di filamenti di rinforzo di carburo di silicio, un rivestimento irregolare di metallo stabilizzatore di fase beta depositato sotto forma di plasma-spray sui filamenti di carburo di silicio, e una matrice in lega a base di titanio avente forma di cristalli alfa-2 estendentesi tra detti filamenti rivestiti come una matrice di una struttura composta.
2. La struttura della rivendicazione 1, nella quale lo stabilizzatore della fase beta è una lega di niobio che è resistente all'ossidazione.
3. La struttura della rivendicazione 1, nella quale lo stabilizzatore della fase beta è niobio elementare.
4. La struttura della rivendicazione 1, nella quale il rivestimento è irregolare sia rispetto allo spessore non uniforme sia rispetto alla non uniforme distribuzione attorno alla superficie dei filamenti.
5. La struttura di rivendicazione 1, nella quale il metallo a base di titanio è Ti-1421.
6. La struttura di rivendicazione 1, nella quale la struttura è densificata mediante calore e pressione.
7. La struttura di rivendicazione 1, nella quale la struttura viene trattata col sistema HIP per elevarne la densità.
8. La struttura di rivendicazione 1, nella quale la struttura viene pressata a caldo sotto vuoto per aumentarne la densità della matrice.

9. Il metodo di formazione di una struttura composta forte resistente alla cricatura della matrice che comprende,
fornire una serie di filamenti di rinforzo di carburo di silicio,
rivestire detti filamenti a plasma-spray con uno strato di superficie irregolare di un metallo stabilizzatore della fase beta, e
depositare a plasma-spray una matrice di metallo a base di titanio su detta serie di filamenti di carburo di silicio rivestiti di niobio che formano una struttura composta resistente alla cricatura.

p. Il Mandatario

Dott. Giuliano Michelotti

della SAIC BREVETTI SRL
(Iscriz. Albo No; 172)



OD/eb

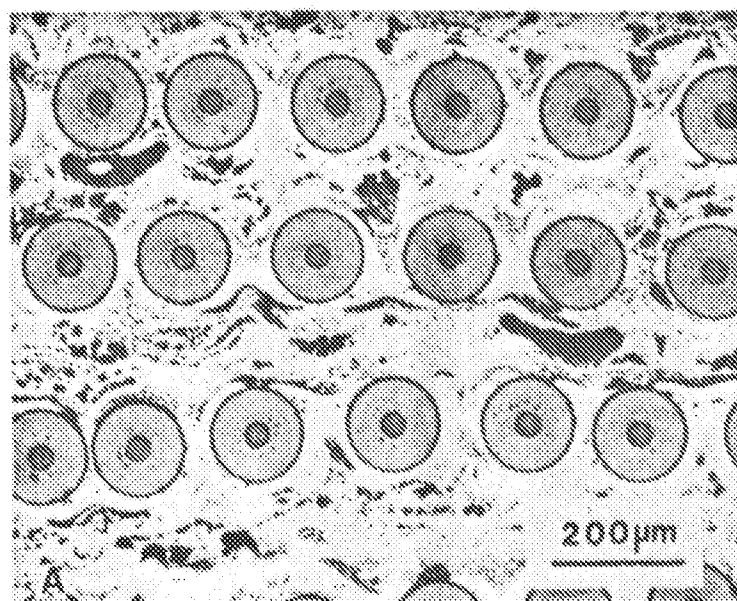


fig. 1

22500A/90

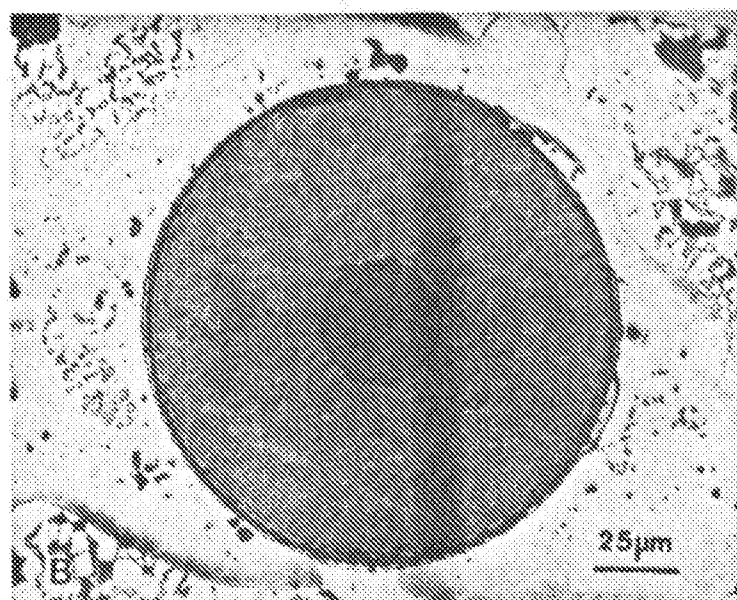
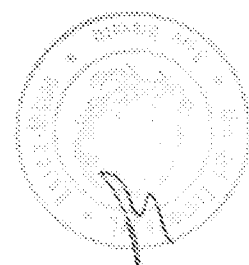
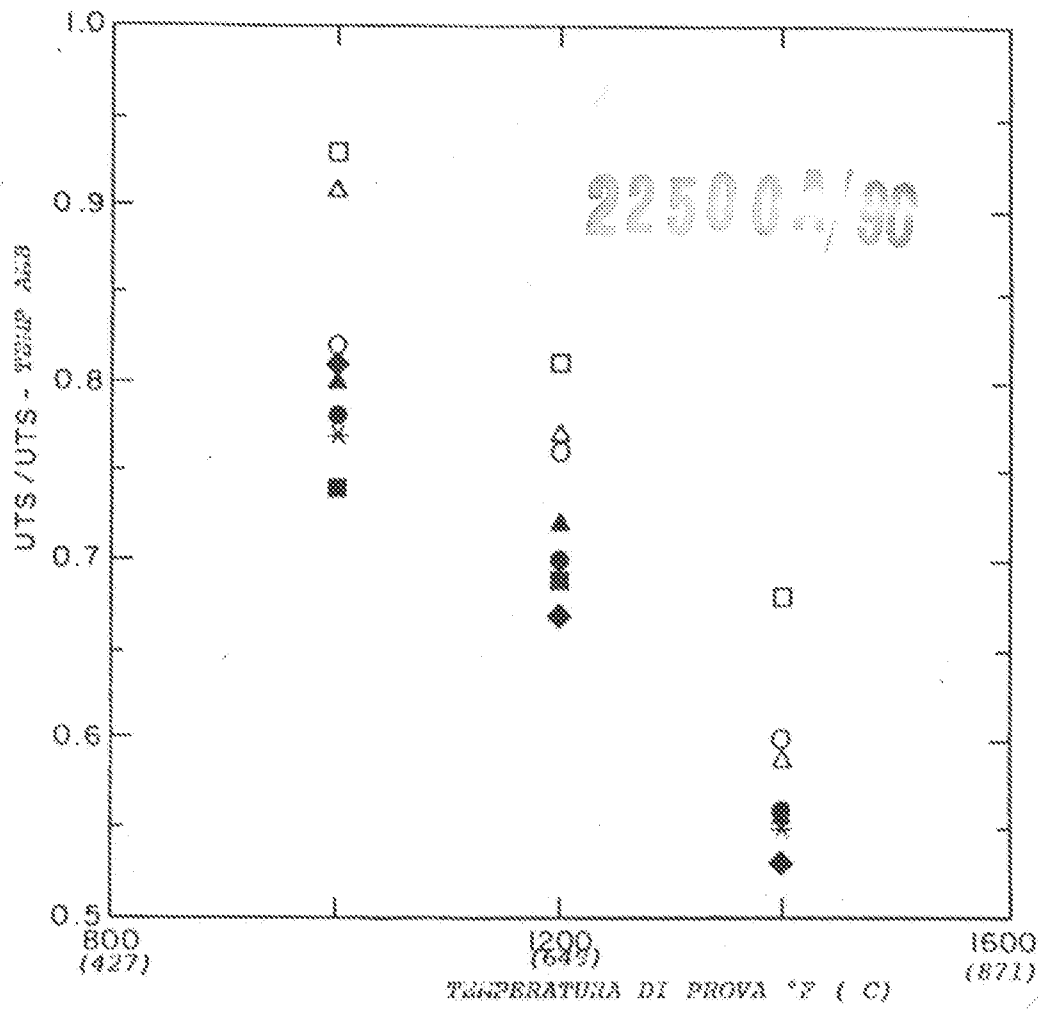


fig. 2

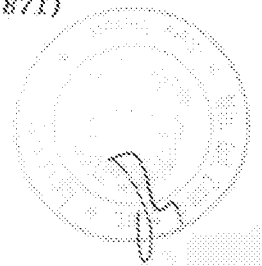


Giuliano Michelotti
Dott. Giuliano Michelotti

Fig. 3



- | | |
|--------------------|----------------|
| ○ RF1092, 25SiC/Nb | ■ RF854, 30SiC |
| □ RF957, 29SiC/Nb | ▲ RF820, 33SiC |
| △ RF1053, 31SiC/Nb | ◆ RF822, 33SiC |
| ● RF1044, 25SiC | × RF823, 34SiC |



Ministero della Difesa
 Dott. Giulio Michelotti