

# MEJNE POVRŠINE V KOMPOZITIH

Zoran Samardžija

Institut "Jožef Stefan", Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Mejna površina med matico in ojačitveno fazo je pomembna za dobre lastnosti kompozitov. V članku so opisane osnovne vrste mejnih površin v kompozitih in mehanizmi, ki omogočajo trdno povezavo med sestavinami kompozitov ter kompatibilnost med matico in ojačitveno fazo. Razumevanje mehanizmov povezav med sestavinami in raziskave procesov, ki se dogajajo na mejnih površinah, so pomembni za izbiro sestavin kompozitov, ki imajo ustrezno mehansko in kemijsko oziroma termodinamično kompatibilnost.

## The composite interfaces

### ABSTRACT

The interface between the matrix and reinforcement phase is important for good properties of composites. This paper describes basic types of matrix-reinforcement interfaces, the mechanisms which are responsible for bonding of composite constituents and the basic aspects of compatibility between the matrix and reinforcement. The knowledge about bonding mechanisms and the investigation of the processes which take place at the interfaces is important for the selection of mechanically and/or thermodynamically compatible composite components.

## 1 UVOD

Kompoziti so materiali, ki so narejeni iz mešanice dveh ali več sestavin oziroma faz z različnimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi. Lastnosti kompozitnih materialov so edinstvene in predstavljajo kombinacijo lastnosti posameznih sestavin. Zgradba kompozitov je specifična in se načrtuje glede na želene mehanske, termične, električne, magnetne, optične ali elektronske lastnosti.

Ena od sestavin v kompozitih je t. i. matica, ki je navadno večji delež kompozita in v kateri je porazdeljena druga sestavina oziroma ojačitvena ali utrjevalna faza. Matica je lahko kovinska (MMC), keramična (CMC) ali polimerna (PMC). Osnovna vloga matice je, da kot vezivni material drži ojačitveno fazo in omogoča prenos mehanskih obremenitev in napetosti na ojačitev. Ojačitvena faza v matici so dolga ali kratka vlakna (vlaknati kompoziti), delci različnih oblik (kompoziti z dispergiranimi delci), lističi, lamele itd. V večini primerov ima ojačitvena faza večjo trdnost, je bolj trda in toga v primerjavi z matico, ki je duktilna ali žilava. Na lastnosti kompozitov vplivajo delež, oblika, velikost, orientacija in način porazdelitve ojačitvenih dodatkov v matici oziroma mikrostruktura kompozita. Pri načrtovanju in izdelavi kompozitov je pomembno, da delež in lastnosti posameznih sestavin določata končne lastnosti kompozita. Pri tem velja pravilo za mešanice sestavin <sup>(1)</sup>:

$$L_c = L_m V_m + L_o V_o \quad (1)$$

kjer je  $L_c$  ustrezna lastnost kompozita, npr. gostota, elastični modul;  $V$  je volumenski delež; indeks  $m$  označuje matico, indeks  $o$  pa ojačitveno fazo.

Lastnosti kompozitov so odvisne od številnih parametrov, povezanih s kompliciranimi interakcijami sestavin, ki jih ni mogoče predvideti samo s preprosto enačbo (1). Upoštevati je treba tudi lastnosti mejne površine, ki nastane med matico in ojačitveno fazo. Takšna meja nastane vedno, ko želimo spraviti skupaj dva različna materiala, in je torej neizogibna in inherentna v kompozitih. Mejna površina je področje s spremenjenimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi, ki določa povezavo med matico in ojačitveno fazo. Procesi na mejnih površinah lahko tudi močno vplivajo na lastnosti kompozitov. Tu je treba omeniti spremenjene mehanske lastnosti, kot so napetost in deformacija, termomehanske lastnosti in termodinamično povzročene spremembe kot so npr. raztapljanje ali kemijske reakcije med matico in ojačitveno fazo.

V članku so opisane osnovne vrste mejnih površin v kompozitih, mehanizmi, ki omogočajo trdnost povezave med sestavinami kompozitov, ter kompatibilnost med matico in ojačitveno fazo. Podani primeri obravnavajo v glavnem kompozite s kovinsko matico (MMC).

## 2 VRSTE MEJNIH POVRŠIN V KOMPOZITIH

Interakcija med strukturno matico in ojačitveno fazo v kompozitih je odvisna od kombinacije materialov matic in ojačitev, adhezije na mejni površini ter medsebojne omočljivosti sestavin. Po raziskavah iz šestdesetih let <sup>(2)</sup> so mejne površine v kompozitih razvrščene na osnovi tipa interakcije ali kemijske reakcije med sestavinami v tri osnovne skupine, za katere velja, da med matico in ojačitveno fazo:

1. ni medsebojne reakcije in raztapljanja, npr. Cu-W, Al-SiC\*, Al-B\*, Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
2. ni medsebojne reakcije, je le raztapljanje sestavin, npr. Ni-C, Cu(Cr)-W;
3. je prisotna reakcija in nastane reakcijski produkt na mejni površini, npr. Cu(Ti)-W; Al-C (>700 °C), Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti-B, Ti-SiC.

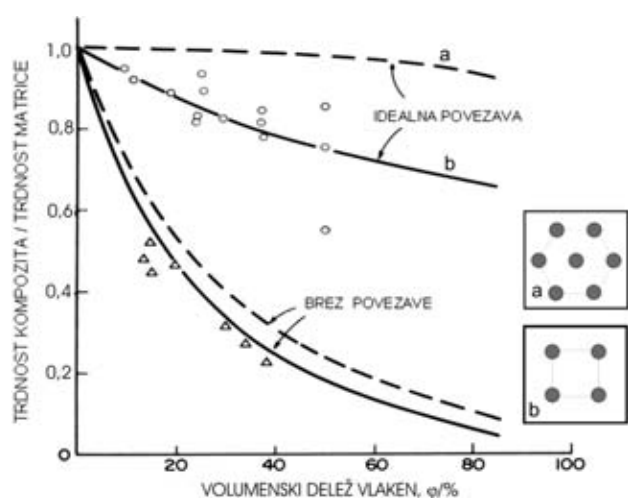
Stroga razdelitev v posamezne skupine pa ni vedno mogoča. Tako se kompoziti (\*) Al-SiC in Al-B po izdelavi vedejo kot nereaktivni, termodinamični podatki pa prikazujejo, da sestavine lahko zreagirajo, npr. če je zraven talina aluminija. Nereaktivnost

sestavin pri optimizirani izdelavi kompozita se razlikuje od dejanske reaktivnosti sestavin, posebej pri povišani temperaturi. V primeru Al-C nastane pri temperaturi nad 700 °C kot reakcijski produkt faza  $Al_4C_3$ , medtem ko je mejna površina stabilna pri nizkih temperaturah.

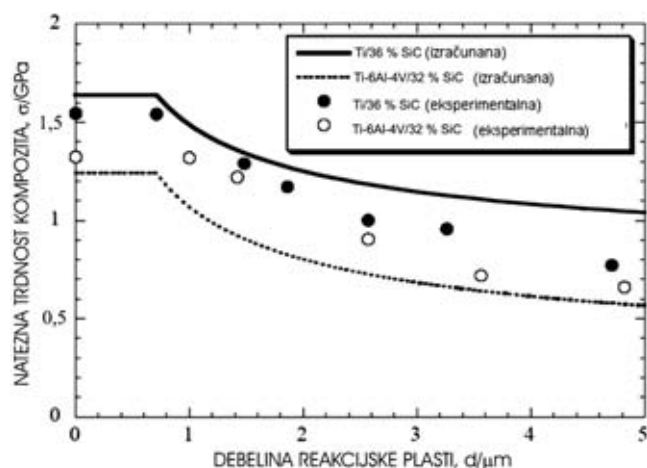
### 2.1 Pomembnost mejnih površin

Osnovna naloga mejne površine je prenos mehanskih obremenitev med matico in ojačitveno fazo. Če želimo trdnost in togost ojačitvene faze prenesti na kompozit, mora biti povezava med matico in ojačitveno fazo trdna. Lomne lastnosti kompozita so torej odvisne od trdnosti povezave na mejni površini. Šibka povezava daje majhno trdnost in togost, toda v visoki lomni odpornosti, medtem ko trdna povezava na meji daje visoko trdnost in togost kompozita ter nizko lomno odpornost oziroma krhkost kompozita. Slika 1 prikazuje vpliv trdnosti povezave med matico in ojačitveno fazo na transversalno trdnost kompozita <sup>(2)</sup>.

V primeru reaktivnih sestavin nastane na mejni površini reakcijski produkt (faza), ki lahko poslabša inherentne lastnosti kompozita. Zato so kemijske reakcije na mejnih površinah na splošno neželene. Kompoziti s kovinsko matico se pogosto izdelujejo pri visokih temperaturah, kjer je visoka reaktivnost raztaljene kovine z ojačitveno fazo. To lahko povzroči nastanek reakcijskih plasti oziroma intermetalnih faz na mejni površini, ki so krhke in defektne ter povečujejo krhkost kompozita. Primer na sliki 2 prikazuje zmanjšanje natezne trdnosti z naraščanjem debeline reakcijske plasti za kompozite Ti-SiC in Ti6Al4V-SiC <sup>(3)</sup>.



**Slika 1:** Teoretični izračun transversalne trdnosti vlaknatega kompozita v odvisnosti od deleža vlaken, razporeditve vlaken v matici in trdnosti povezave med vlakni in matico: a) šesterkotna razporeditev vlaken; b) četverkotna razporeditev vlaken. Podani so eksperimentalni podatki za kompozit Al-B (o) in kompozit Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Δ)

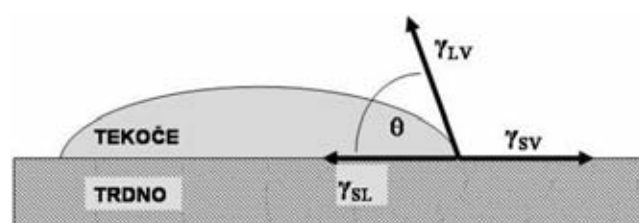


**Slika 2:** Eksperimentalna in izračunana natezna trdnost vlaknatega kompozita v odvisnosti od debeline reakcijske plasti na mejni površini med matico (Ti in Ti-6Al-4V) in ojačitveno fazo (kontinuirna vlakna SiC)

Mejne površine pomembno vplivajo na lastnosti kompozitov. Poleg osnovne vloge zagotavljanja trdne povezave med matico in ojačitveno fazo mora biti mejna površina tudi mehansko in termodinamično stabilna. Zato je poznanje načina nastanka povezav na mejnih površinah in procesov, ki se na njih dogajajo, bistvenega pomena za načrtovanje in izdelavo kompozitov.

### 3 OMOČLJIVOST

Povezava na mejni površini nastane z adhezijo sestavin, ki jih damo skupaj v tesen stik pri procesu izdelave kompozita. V določeni stopnji izdelave je matica pogosto tekoča ali ima takšno viskoznost, da se vede skoraj tako kot tekočina. Omočljivost ojačitvene faze z materialom matice je v takih okoliščinah bistvenega pomena za dobro adhezijo in nastanek povezave. Omočljivost določa obseg, do katerega se bo tekočina razlila oziroma razširila po površini trdnega telesa. V kompozitih dobra omočljivost pomeni, da se mora tekoča matica razliti čez ojačitveno fazo in zaliti vso njeno površino, ne glede na hrapavost, ter da na mejni površini ne smejo ostati zračni mehurčki. Omočljivost tekočin merimo tako, da izmerimo kontaktni kot ( $\theta$ ) kapljice na trdni podlagi (slika 3).



**Slika 3:** Kontaktni kot  $\theta$  tekočine, ki je v ravnotežju s trdno podlago.  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  in  $\gamma_{LV}$  so površinske energije (površinske napetosti) na mejah trdno-tekoče, trdno-plin in tekoče-plin.

Omočenje bo nastalo, ko viskoznost matice ne bo prevelika in ko bo pri tem nastalo zmanjševanje proste energije sistema. V ravnotežju tekoče-trdno velja Young-Dupréjeva enačba:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

$$\text{ozioroma} \quad \cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (3)$$

Kot  $\theta$  lahko uporabimo kot merilo za omočljivost. Pri  $\theta = 0^\circ$  je omočljivost idealna. Dobra omočljivost je pri kotih  $\theta < 90^\circ$ , pravimo pa, da tekočina ne omoči trdnine, če je  $\theta > 90^\circ$ .

Adhezijsko delo  $W_a$ , ki določa silo vezi med tekočino in trdno fazo je:

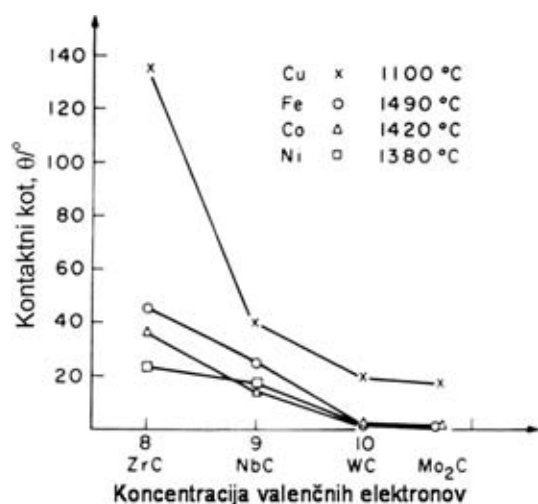
$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Iz enačb (2) in (3) izhaja:

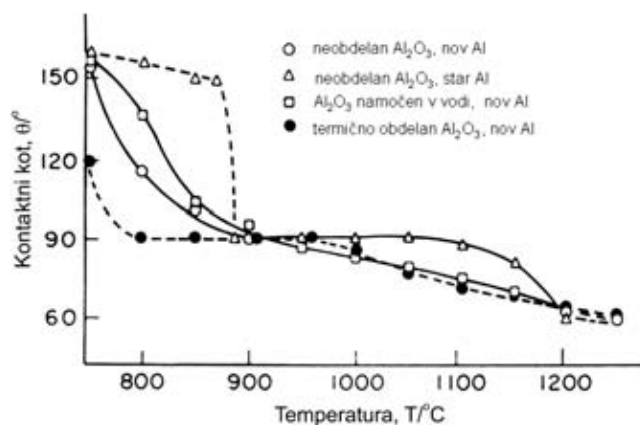
$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Silo vezi med tekočo in trdno fazo tako lahko ocenimo iz vrednosti kontaktnega kota  $\theta$  in površinske napetosti tekočine  $\gamma_{LV}$ , ki ju izmerimo eksperimentalno. Na omočljivost vpliva več faktorjev. Tako je npr. omočljivost keramike s kovinsko talino odvisna od tvorbenne entalpije keramične faze ( $-\Delta H$ ), stehiometrije, elektronske strukture faz, temperature, časa, hrpavosti in kristalne strukture<sup>(4)</sup>. Naslednja primera prikazujeta vpliv elektronske strukture kovin in koncentracije valenčnih elektronov v nekaterih kovinskih karbidih na omočljivost (slika 4) ter vpliv temperature na omočljivost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z Al (slika 5).

Iz (3) izhaja, da omočljivost nastane, ko je  $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$  ( $\cos \theta > 0$ ). Idealna omočljivost pri  $\theta = 0^\circ$  pomeni, da je  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ . V sistemu čista kovina – oksid je omočljivost slaba ( $\theta > 90^\circ$ ). Takšno vedenje lahko razložimo tako, da je površina oksidov po naravi elektrostatsko negativna. Negativni elektronski "oblak" kovine se "odbija", ko pride v stik s površino oksida,



Slika 4: Kontaktni kot  $\theta$  za tekoče kovine Cu, Fe, Co in Ni v stiku z nekaterimi kovinskimi karbidi z različno koncentracijo valenčnih elektronov<sup>(4)</sup>



Slika 5: Sprememba kontaktnega kota  $\theta$  s temperaturo za sistem Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(4)</sup>

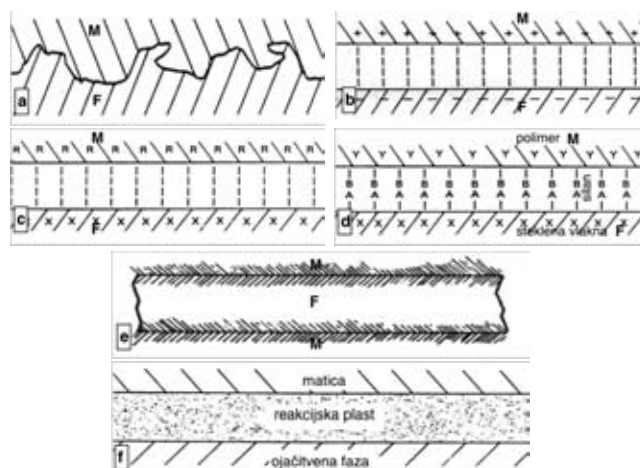
zato sta površinska energija  $\gamma_{SL}$  in kontaktni kot  $\theta$  velika<sup>(2)</sup>.

#### 4 MEHANIZMI POVEZAV NA MEJNIH POVRŠINAH

Povezava med matico in ojačitveno fazo bo nastala ob tesnem stiku med sestavinami kompozita, ko je prisotna omočljivost oziroma adhezija. Pri tem nastanejo različne vrste povezav: mehanska, elektrostatska, kemijska, povezava z medsebojno omočljivostjo in raztapljanjem sestavin ter reakcijska oziroma difuzijska povezava. Vrste povezav so shematsko prikazane na sliki 6<sup>(1,2)</sup>.

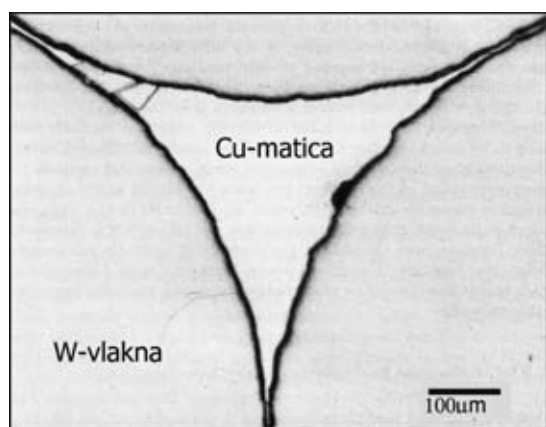
##### A) Mehanska povezava

O čisti mehanski povezavi govorimo, ko so površine dveh sestavin mehansko trdno spete in med



Slika 6: Shematski prikaz mehanizmov povezav na mejni površini med matico (M) in ojačitveno fazo (F): (a) mehanska povezava; (b) elektrostatska povezava; (c) kemijska povezava, R in X sta kompatibilni kemijski skupini; (d) kemijska povezava z dodatkom vezivnega sredstva – npr. silan med polimerno matico in steklenimi vlakni; (e) povezava z medsebojnim raztapljanjem sestavin; (f) reakcijska ali difuzijska povezava z nastankom reakcijske plasti med sestavinami kompozita.





**Slika 7:** Mikrostruktura poliranega prereza kompozita Cu-W prikazuje, da ni bilo reakcij na mejni površini. Kompozit je narejen z metodo infiltracije tekočega bakra pri 1200 °C<sup>(2)</sup>.

njimi ni kemijskih povezav (teoretično tudi brez van der Waalsovih sil) (slika 6a). Trdnost povezave je večja, čim večja je hrapavost mejne površine oziroma hrapavost ojačitvene faze. Krčenje materiala matice na ojačitveni fazi povečuje sile trenja med njima in prispeva k boljši mehanski povezavi. Vendar čista mehanska povezava v praksi nastane redko. Tako so van der Waalove sile vedno prisotne pri vseh materialih. Zato raje definiramo mehansko povezavo kot tisto, pri kateri prevladuje mehanska interakcija sestavin. Mehanska povezava deluje v večini primerov

skupaj z drugimi mehanizmi. Primer mehanske povezave je sistem Cu-W (slika 7), kjer se volframova vlakna nahajajo v bakreni matici.

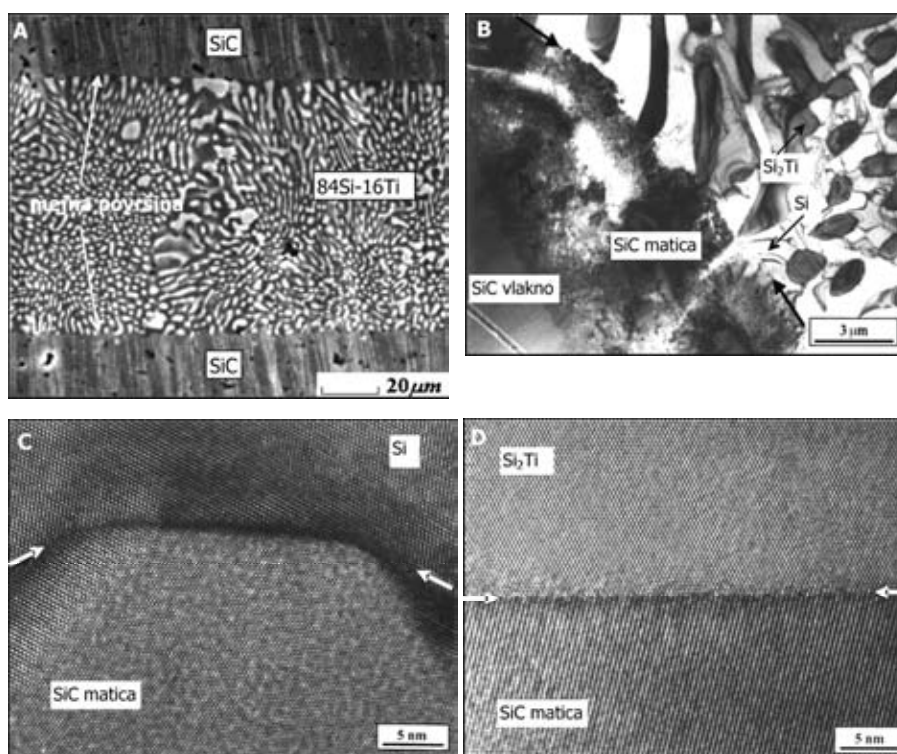
#### B) Elektrostatska povezava

Takšna povezava nastane, ko je ena površina pozitivno nabita, druga pa negativno (slika 6b) oziroma ko pride do medsebojnega elektrostatskega privlačnega sestavin. Elektrostatska interakcija je kratkega dosega in deluje na majhnih razdaljah, ki so velikosti dimenzij atomov. Zato nečistoče in adsorbirani plini na površini bistveno vplivajo na učinkovitost elektrostatske povezave.

#### C) Kemijska povezava

To je povezava, ki nastane med kompatibilnimi kemijskimi skupinami matice in ojačitvene faze (slika 6c). Trdnost vezi je odvisna od števila skupin na enoto površine. Pri kompozitih s polimerno matico se navadno dodajajo reagenti ali vezivna sredstva, kot npr. silani v primeru povezave oksidnih kemijskih skupin na površini steklaste faze z molekulami polimera (slika 6d).

Kemijska povezava na mejni površini nastane npr. pri trdem spajkanju delov, narejenih iz kompozitov SiC in/ali SiC<sub>vlakna</sub>/SiC. Za spajkanje je bila uporabljena eutektična zlitina s sestavo 84Si-16Ti, ki ima temperaturo tališča 1330 °C<sup>(8)</sup>. Mikrostrukturne preiskave



**Slika 8:** (a) SEM-posnetek mikrostrukture na stiku med SiC<sub>vlakna</sub>/SiC prikazuje fino eutektično strukturo spajkalne zlitine 84Si-16Ti in ostro mejo med zlitino in SiC; (b) TEM-posnetek prikazuje faze Si in Si<sub>2</sub>Ti v eutektični zlitini. Stik med zlitino in SiC nastane predvsem med Si in SiC ter med nekaterimi delci Si<sub>2</sub>Ti in SiC; (c) HRTEM-posnetek mejne površine med SiC in Si prikazuje atomsko ostro mejo brez opažene difuzije ali reakcijskih faz; (d) HRTEM-posnetek mejne površine med SiC in Si<sub>2</sub>Ti prikazuje tudi atomsko ostro mejo brez difuzije Ti v SiC in brez drugih faz<sup>(8)</sup>.

z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in nanostrukturne preiskave s presežno elektronsko mikroskopijo visoke ločljivosti (HRTEM) so potrdile, da med zlitino 84Si-16Ti in SiC nastane skoraj atomsko ostra mejna površina brez medsebojne difuzije ali reakcijskih faz (slika 8). Adhezija med sestavinami je posledica neposredne kemijske povezave oziroma kemijskih vezi Si-Si in Si-C na stiku med Si in SiC ali vezi Si-Ti in Ti-C na stiku med Si<sub>2</sub>Ti in SiC.

#### D) Medsebojno raztapljanje sestavin

O raztapljanju sestavin govorimo takrat, ko so izpolnjeni pogoji omočljivosti oziroma ko je kontaktni kot  $\theta < 90^\circ$ . Matica in ojačitvena faza se medsebojno raztapljata, med njima pa ne nastane reakcijski produkt (slika 6e). Mehanizem povezave vključuje interakcije elektronov na atomskem nivoju. Sile interakcije so kratkega dosega in se pojavijo takrat, ko so sestavine na medsebojni razdalji nekaj atomskih radijev. Na omočljivost in raztapljanje zato močno vpliva kontaminacija ter adsorbirani plini na površini. S področja kompozitov je značilen primer sistema Al-C, kjer talina aluminija ne omoči grafitnega vlakna, dokler se ta predhodno ne očisti adsorbiranih nečistoč na površini. Podobno velja za sistem Ni-C<sup>(2)</sup>. S sorodnega področja, ki obravnava trdo spajkanje aluminija, je tudi znano, da oksidna plast na površini Al preprečuje omočljivost in spajkanje. Ko se ta plast odstrani in postane površina aluminija čista, pride do omočljivosti in raztapljanja Al v zlitini za spajkanje.

#### E) Reakcijska povezava

Izdelava kompozitov s kovinsko matico (MMC) in kompozitov s keramično matico (CMC) navadno vključuje procese obdelave pri visokih temperaturah. Zato so v MMC in CMC difuzijski procesi, v katerih atomi dveh sestavin medsebojno difundirajo preko mejne površine. Posledica difuzije na mejni površini je lahko nastanek reakcijske plasti oziroma nove faze, ki se po strukturi, kemijski sestavi in mehanskih lastnostih razlikuje od sestavin kompozita. V MMC so reakcijske faze pogosto krhke intermetalne spojine tipa AB, A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B, AB<sub>2</sub> itd., npr. CuAl<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Al. Različne mehanske lastnosti reakcijske plasti lahko močno spremenijo značaj mejne površine. Hitrost difuzije, ki jo izrazimo z difuzijskim koeficientom,  $D$  (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) eksponentno narašča s temperaturo po enačbi Arrheniusovega tipa:

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT) \quad (6)$$

kjer je  $Q_d$  aktivacijska energija za difuzijo (J/mol),  $D_0$  je konstanta,  $R$  je plinska konstanta,  $T$  je absolutna temperatura. Tako imamo pri visokotemperaturni izdelavi MMC in v prisotnosti raztaljene kovine večjo verjetnost nastanka reakcijskih plasti kot pri izdelavi MMC pri nižjih temperaturah z difuzijo v trdnem

stanju (sintranje). Doseg difuzije oz. debelino reakcijske plasti  $x$  (cm), ki z difuzijo nastane v času  $t$  (s), lahko ocenimo iz enačbe:

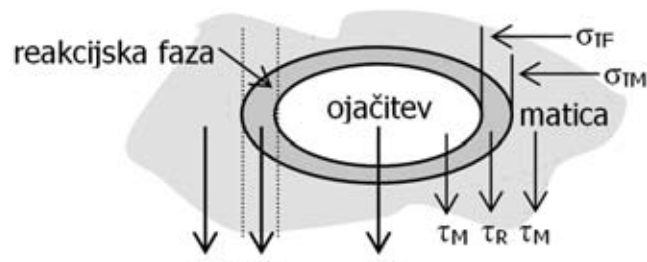
$$x = (D \cdot t)^{1/2} \quad (7)$$

Na splošno se mejna površina v času obratovanja kompozita lahko spreminja, posebej, če je ta izpostavljen povišani temperaturi. Reakcijske plasti, ki nastanejo pri izdelavi kompozitov, utegnejo rasti in se spreminjati tako, da je možen nastanek zelo kompliciranih reakcijskih produktov.

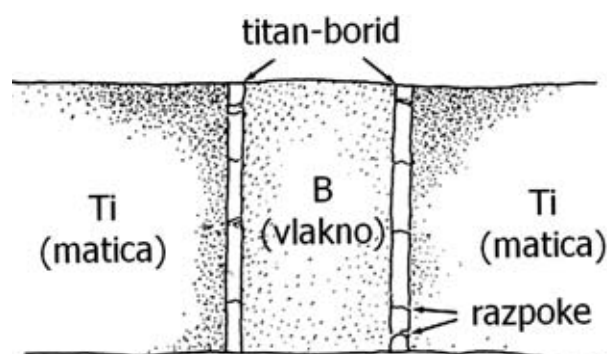
## 5 REAKCIJSKE POVEZAVE V KOMPOZITIH S KOVINSKO MATICO

### 5.1 Reakcijske faze in mehanske lastnosti

Ko na mejni površini nastane reakcijska faza z elastičnim modulom, ki se razlikuje od modulov maticice in ojačitvene faze, se spremenijo tudi mehanske lastnosti kompozita kot celote. Poleg debeline reakcijske faze/cone je treba upoštevati, da nastaneta še dve novi mejni površini: med matico in reakcijsko fazo ter med reakcijsko fazo in ojačitveno fazo (slika 9). Za opis mehanskih lastnosti takšnega sistema moramo obravnavati še dodatne parametre, kot so natezna ( $\sigma$ ) in strižna ( $\tau$ ) trdnost reakcijske faze in trdnost obeh novih mejnih površin ( $\sigma_{TM}$ ,  $\sigma_{IF}$ ). Vendar je v praksi težko upoštevati vse naštetje parametre. Pri poenostavljenem opisu mehanskih lastnosti po pra-



Slika 9: Definicija nekaterih trdnosti v kompozitih z reakcijsko fazo



Slika 10: Razpoke v titan-boridni fazi na mejni površini Ti-B<sup>(2)</sup>

vilu, ki velja za mešanice faz (1), uporabljamo trdnost matice  $\sigma_M$ , ojačitvene faze  $\sigma_F$  in reakcijske faze  $\sigma_R$ .

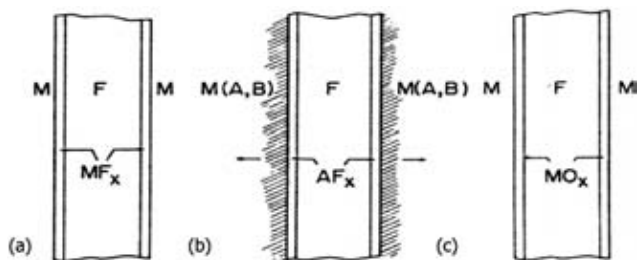
Deformacijsko-lomne lastnosti kompozita so odvisne tudi od debeline reakcijske cone. Primer na sliki 10 prikazuje nastanek razpok v krhki reakcijski fazi titan-borida ( $TiB_2$ ) na mejni površini v vlaknatem kompozitu Ti-B. Na osnovi teoretičnih raziskav so predlagane tri vrste reakcijskih con glede na njihovo debelino in vpliv na lastnosti kompozita <sup>(2)</sup>:

- Majhna reakcija.** Dolžina razpok je enaka debelini reakcijske cone in je premajhna, da bi nastale razpoke v ojačitveni fazi oziroma vlaknu (slika 10). Razpoke v reakcijski coni ne vplivajo na trdnost kompozita, ki je v glavnem odvisna od trdnosti vlaken. Značilna debelina reakcijske cone je do 0,5  $\mu m$ .
- Srednja reakcija.** Dolžina razpok je večja kot v primeru (a). Razpoke povzročijo napetost v vlaknih, ki je večja od napetosti zaradi intrinzičnih defektov v vlaknih. Zato se vlakna zlomijo prezgodaj in pri napetosti, ki je odvisna od debeline reakcijske cone. Značilna debelina reakcijske cone je od 0,5  $\mu m$  do 1  $\mu m$ .
- Velika reakcija.** Nastanek razpok v reakcijski coni povzroči takojšnji lom vlaken. Značilna debelina reakcijske cone je večja od 1  $\mu m$ .

Na osnovi teoretičnih raziskav lahko napovemo, da obstaja "varna meja" reakcije oziroma kritična debelina reakcijske cone, pod katero ni bistvenega vpliva reakcijske faze na mehanske lastnosti kompozita. Takšne napovedi so bile eksperimentalno potrjene najprej na sistemu titan-bor ter kasneje na drugih sistemih (slika 2). Lastnosti kompozita se torej ohranijo nespremenjene, dokler debelina reakcijske cone ne preseže določene kritične vrednosti.

## 5.2 Primeri reakcijskih povezav v MMC

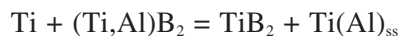
Poleg tipične reakcijske povezave, lahko v MMC srečamo še primere povezav z izmenjevalno reakcijo



**Slika 11:** Reakcijske povezave v MMC: (a) tipična povezava med kovinsko matico M, in ojačitveno fazo F, ko nastane reakcijski produkt  $MF_x$ , npr.  $TiB_2$ ,  $TiC$  itd.; (b) povezava z izmenjevalno reakcijo, npr. pri sistemu  $Ti(Al)-B$ ; (c) povezava z nastankom oksida  $MO_x$ , kjer je  $\Delta G MO_x < \Delta G FO_y$ , npr. v sistemu  $Al-B$ .

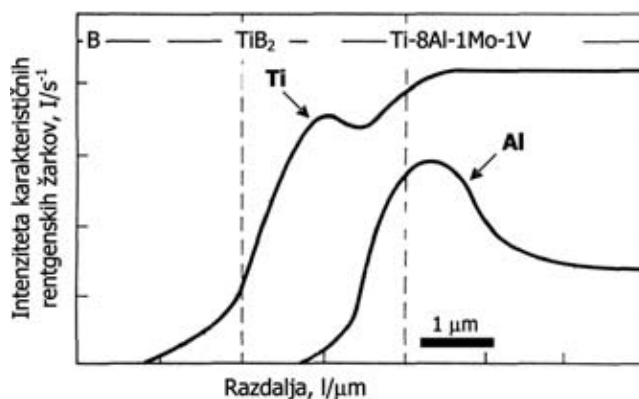
in povezavo z nastankom kovinskega oksida na mejni površini (slika 11).

Pri izmenjevalni reakciji celotno reakcijo med sestavinami lahko predstavimo z dvema zaporednima reakcijama, čeprav ju praktično ne moremo razločiti. Dober primer je reakcija zlitine titan-aluminij z borom, ki se lahko predstavi v dveh korakih:



Zlitina reagira z borom tako, da nastane mešan diborid  $(Ti,Al)B_2$ . Sledi izmenjava med titanom v matici in aluminijem v mešanem diboridu. Slika 12 prikazuje linijsko elementno analizo, narejeno z elektronskim mikroanalizatorjem čez mejno površino med titanovo zlitino in borom. Rezultat izmenjave med  $Al$  in  $Ti$  je povečana koncentracija  $Al$  od nominalnih masnih deležev 8 % v zlitini do ~14 % na meji med zlitino in reakcijsko fazo  $TiB_2$ . Raziskave, narejene s podobno  $Ti$ -zlitino z 10 %  $Al$  so pokazale, da zaradi "izrivanja"  $Al$  iz reakcijske cone z izmenjevalno reakcijo nastane tudi zmanjšanje konstante hitrosti reakcije za okoli 35 % pri temperaturi 760 °C <sup>(2)</sup>.

Pri izdelavi kompozitov lahko kisik (iz zraka) povzroči nastanek tankih plasti kovinskih oksidov na mejni površini. Podobne plasti nastanejo, ko je ojačitvena faza v matici oksidnega tipa npr.  $Al_2O_3$ , kjer reaktivnost kovin z  $Al_2O_3$  ocenimo iz proste energije  $\Delta G$ , potrebne za nastanek oksidov tipa  $MO_x$  na kovinski površini (slika 11-c). Oksid nastane, če je  $\Delta G (MO_x) < \Delta G (Al_2O_3)$ . Raziskave mejnih površin med aluminijevo matico in ojačitvenimi fazami, kot so vlakna  $SiC$  ali  $B$ , so pokazale, da dejanska povezava nastane med plastmi aluminijevega oksida na površini  $Al$  s silicijevim oksidom na površini  $SiC$ -vlaknen oziroma z borovim oksidom na površini  $B$ -vlaknen. Takšna "oksidna" povezava pojasnjuje stabilnost mejne površine v kompozitih  $Al-B$ . Drugače so čiste sestavine ( $Al$  in  $B$ ) medsebojno zelo reaktivne, npr.

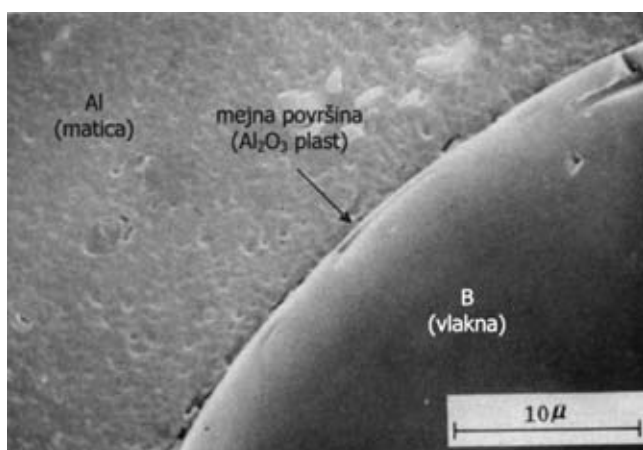


**Slika 12:** Linijski koncentracijski profil EPMA čez mejno površino v kompozitu  $Ti-8Al-1Mo-1V / B$  prikazuje prisotnost  $Al$  in  $Ti$  v reakcijski coni, kjer nastaja faza  $TiB_2$  <sup>(2)</sup>

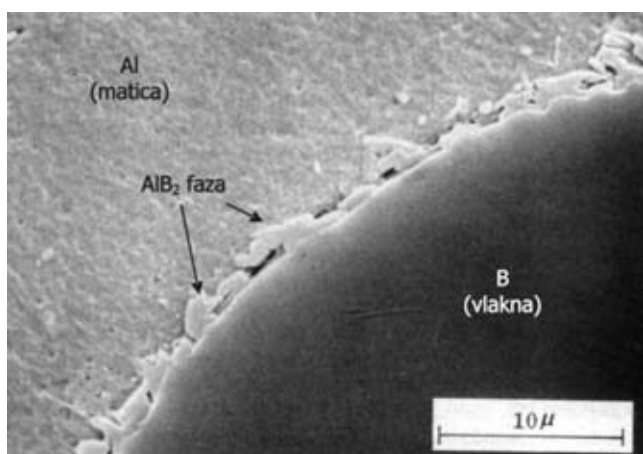


kadar pri infiltraciji s tekočim aluminijem nastane trganje tanke oksidne plasti na površini Al z erozijo ali drugimi mehanizmi.

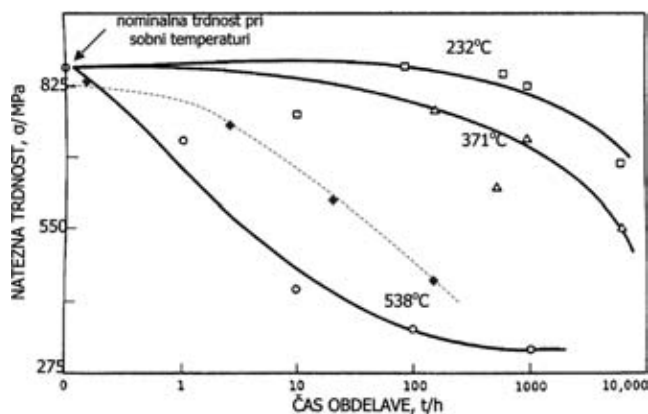
Primer na sliki 13 prikazuje mikrostrukturo mejne površine med Al in B v kompozitu Al-B, ki je bil narejen z optimiziranim postopkom sintranja oziroma z difuzijo v trdnem stanju. Dodatna analiza na presevnem elektronskem mikroskopu (TEM) je potrdila prisotnost nekaj 10 nm debele oksidne plasti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mejni površini. Tanke oksidne plasti so zaradi svoje velike površinske energije nestabilne. Zato pri višjih temperaturah plasti postanejo porozne, pri čemer nastane reakcija med matico in ojačitveno fazo. Po termični obdelavi kompozita Al-B pri temperaturi 500 °C in času 50 h pride do rasti reakcijske faze  $\text{AlB}_2$  na mejni površini, ki nastane zaradi erozije in trganja oksidne plasti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na površini Al (slika 14). Posledično se poslabšajo tudi mehanske lastnosti kompozita. Slika 15 prikazuje spremembe natezne trdnosti  $\sigma$ , po izotermični obdelavi kompozita Al-B pri



**Slika 13:** Mikrostruktura mejne površine kompozita Al-B po izdelavi s postopkom sintranja. Prisotnost plasti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  med sestavinami je bila ugotovljena z analizo na TEM <sup>(2)</sup>.



**Slika 14:** Mikrostruktura mejne površine kompozita Al-B po termični obdelavi pri temperaturi 500 °C / 50 h. Posnetek prikazuje nastanek reakcijskega produkta oziroma aluminij-boridne ( $\text{AlB}_2$ ) faze na mejni površini <sup>(2)</sup>.



**Slika 15:** Natezna trdnost kompozita aluminij-bor v odvisnosti od časa izotermične obdelave pri različnih temperaturah ( $\square$ , 232 °C;  $\Delta$ , 371 °C;  $\circ$ , 538 °C) <sup>(2)</sup>. Točke označene kot  $\blacklozen$  so normalizirane vrednosti ( $\sigma$ ) za kompozit Al-B iz primera na sliki 16.

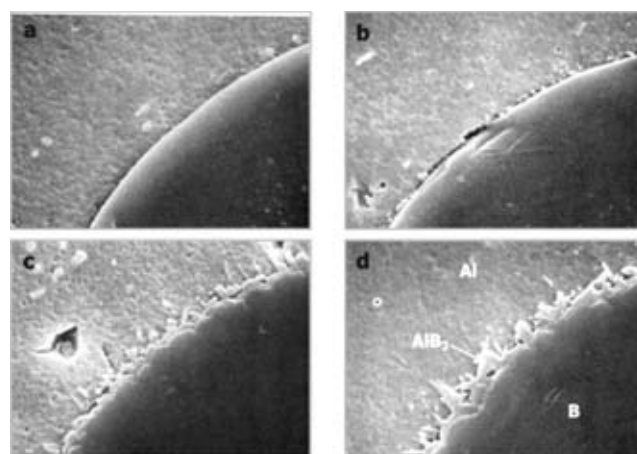
temperaturah 232, 371 in 538 °C. Po obdelavi pri 371 °C/100 h se trdnost zmanjša za okoli 10 %, po 5000 h pa skoraj za 40 %. Trdnost se zmanjšuje bistveno hitreje pri 538 °C in pade na 50 % že po 10 h.

Stopnjevanje reakcije med aluminijem in borom v odvisnosti od časa obdelave pri povišani temperaturi se jasno izraža v mikrostrukturnih spremembah na mejni površini kompozita Al-B, kot jih prikazujejo SEM-posnetki na sliki 16. Izmerjene trdnosti kompozita potrjujejo tendenco, prikazano na sliki 15.

### 5.3 Nekatere značilne kemijske reakcije v MMC

Izbrani primeri kemijskih reakcij na mejnih površinah v MM-kompozitih (raziskave od leta 1995 in dalje) so podani v tabeli 1 <sup>(5)</sup>.

V kompozitih s Ti-matico je npr. možna reakcija titana z ogljikom ali SiC, kjer nastane TiC, reakcija med Ti in B z nastankom  $\text{TiB}_2$  ter reakcija med Ti in



**Slika 16:** Mikrostruktura kompozita Al-B po obdelavi pri temperaturi 500 °C prikazuje stopnjevanje reakcije in rast faze  $\text{AlB}_2$  na mejni površini s posledičnim poslabšanjem mehanskih lastnosti ( $\blacklozen$ , slika 15): (a) 0,5 h ( $\sigma = 590$  MPa); (b) 5 h ( $\sigma = 520$  MPa); (c) 12 h ( $\sigma = 440$  MPa); (d) 165 h ( $\sigma = 320$  MPa) <sup>(2)</sup>.

**Tabela 1:** Reaktivnost nekaterih ojačitvenih materialov z Al in Mg(Al); pregled reakcij, ki lahko nastanejo pri izdelavi MMC pri temperaturah < 800 °C.

| OJAČITEV                       | KOVINSKA MATICA   |   |
|--------------------------------|---|---|
|                                | Al  | zlitina Mg-Al   |
| C                              | $4Al + 3C \rightarrow Al_4C$  | $2Al + Mg + 2C \rightarrow Al_2MgC_2$ (<2 % Al)<br>$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ (>2 % Al)           |
| Si                             | nastane zlitina Al-Si   | $Si + 2Mg \rightarrow Mg_2Si$ *   |
| B <sub>4</sub> C               | $6B_4C + 27Al \rightarrow 6Al_3BC + 9AlB_2$<br>tudi: $AlB_{10}$ , $Al_3B_{48}C_2$ , $AlB_{24}C_4$ | $6B_4C + 27Al \rightarrow 6Al_3BC + 9AlB_2$<br>tudi: $AlB_{10}$ , $Al_3B_{48}C_2$ , $AlB_{24}C_4$     |
| SiC                            | $4Al + 3SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si$  | $4Al + 3SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si$  |
| TiC                            | $4Al + 3TiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Ti$  | ni podatkov   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ni reakcije   | $3Mg + 4Al_2O_3 \rightarrow 3MgAl_2O_4 + 2Al$ *<br>$3Mg + Al_2O_3 \rightarrow 3MgO + 2Al$             |
| SiO <sub>2</sub>               | ni reakcije   | $Mg + 2SiO_2 + 2Al \rightarrow MgAl_2O_4 + 2Si$<br>$2MgAl_2O_4 + 3Si \rightarrow 2MgO + 3SiO_2 + 4Al$ |

\* reakcije, prisotne tudi z matico iz čistega Mg

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z nastankom faze Ti<sub>3</sub>Al. V kompozitih z Mg-matico\* je omenjena še reakcija:  $2Mg + SiO_2 \rightarrow 2MgO + 2Si$ .

Primerjava termodinamičnih podatkov o tvorbeni entalpiji pri različnih temperaturah pa pove, da je večina kovin v tekočem stanju reaktivna z ojačitvenim materialom, še posebej z oksidnimi ali karbidnimi sestavinami. V nekaterih primerih, kot je Al-SiC, je reaktivnost opažena tudi pod linijo "solidus". Kemijske reakcije so pogosto povezane z oksidacijo matice ali elementa iz matice ter redukcijo materiala ojačitvene faze. Čeprav so določene reakcije termodinamično ugodnejše, pa v praksi nekatere med njimi niso bile opažene. Da bi lahko ocenili možnost nastanka posameznih reakcij, je v takih primerih treba še raziskati njihovo kinetiko skupaj z razpoložljivimi termodinamičnimi podatki. Zato ima preučevanje in poznanje reakcijske kinetike na mejnih površinah pomembno vlogo pri: (a) ustrezni izbiri materialov matice in ojačitvene faze (kompatibilnost sestavin), (b) pri določanju parametrov izdelave kompozita z namenom preprečevanja pretiranih reakcij na mejni površini, (c) pri oceni obstojnosti kompozita in (d) pri ugotavljanju načinov kontroliranja kinetike reakcije.

## 6 REAKCIJSKA KINETIKA IN KOMPATIBILNOST

Raziskave reakcijske kinetike pri različnih kombinacijah materialov matice in ojačitvene faze, so tesno povezane s preučevanjem in ugotavljanjem njihove medsebojne kompatibilnosti. Kompatibilnost matice in ojačitvene faze je dejansko tisti faktor, ki zahteva načrtovanje, razvoj in tehnologijo izdelave kompozitov. Pri tem pa so pretirane kemijske reakcije na mejnih površinah osnovna težava, ki jo lahko

ustrezno rešimo z izbiro kompatibilnih sestavin kompozita.

### 6.1 Kompatibilnost matice in ojačitvene faze

Pri raziskavah kompatibilnosti sestavin je treba upoštevati merila, ki obravnavajo omočljivost sestavin ter njihovo mehansko, termomehansko in kemijsko oziroma termodinamično kompatibilnost.

A) *Mehanska kompatibilnost* pomeni ustrezno izbiro materialov matice in ojačitvene faze glede na njihove mehanske lastnosti: gostoto ( $\rho$ ), Youngov (elastični) modul ( $E$ ), trdnost ( $\sigma$ ) in žilavost ( $K_{IC}$ ). Specifični modul ( $E/\rho$ ) in specifična trdnost ( $\sigma/\rho$ ) se pogosto uporabljata za opis lastnosti kompozita glede na gostoto matice in ojačitvene faze. Večji vrednosti  $E/\rho$  in  $\sigma/\rho$  omogočata, da se masa delov, narejenih iz kompozita, zmanjša. V tabeli 2 so podane lastnosti nekaterih materialov, ki se uporabljajo za izdelavo kompozitov.

Primerjava mehanskih lastnosti posameznih sestavin nam omogoča načrtovanje in izbiro materialov matice in ojačitvene faze za pridobivanje zaželenih mehanskih lastnosti kompozita. Zato se pogosto uporabljajo t. i. "diagrami lastnosti materialov", kot so  $E = f(\rho)$ ,  $\sigma = f(\rho)$ ,  $E = f(\sigma)$  itd. z ustreznimi "indikatorji" lastnosti:  $E/\rho$ ,  $E^{1/2}/\rho$ ,  $E^{1/3}/\rho$  ali  $K_{IC}/\rho$ ,  $K_{IC}^{1/2}/\rho$  in  $K_{IC}^{2/3}/\rho$  <sup>(1)</sup>. Tako npr., če želimo izboljšati žilavost kompozita s krhko keramično matico in istočasno zmanjšati maso kompozita, je treba maksimirati indikatorje  $K_{IC}/\rho$ ,  $K_{IC}^{1/2}/\rho$  in  $K_{IC}^{2/3}/\rho$ . V primeru kompozita Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s 25 % SiC-vlaken se trdnost v primerjavi z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-keramiko poveča za 3-krat ( $\sigma = 900$  MPa) in žilavost za skoraj 2-krat ( $K_{IC} = 8,0$ ).

B) *Termomehanska kompatibilnost* mora biti med matico in ojačitveno fazo dobra v tem smislu, da so koeficienti termičnega raztezka (KTR) obeh sestavin podobni oziroma da med njimi ni prevelikih razlik.



**Tabela 2:** Primerjava mehanskih lastnosti nekaterih kovin, keramik in vlaken <sup>(1)</sup>

|          | $\rho$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $E$<br>(GPa) | $\sigma^*$<br>(MPa) | $E/\rho$ | $\sigma/\rho$ | $K_{IC}$<br>(MPa m <sup>1/2</sup> ) |     |
|----------|--------------------------------|--------------|---------------------|----------|---------------|-------------------------------------|-----|
| KERAMIKA | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,87         | 382                 | 332      | 99            | 86                                  | 4,9 |
|          | MgO                            | 3,60         | 207                 | 230      | 58            | 64                                  | 1,2 |
|          | ZrO <sub>2</sub>               | 5,92         | 170                 | 900      | 29            | 152                                 | 8,6 |
|          | $\beta$ -Sialon                | 3,25         | 300                 | 945      | 92            | 291                                 | 7,7 |
| KOVINE   | Al                             | 2,70         | 69                  | 77       | 26            | 29                                  | –   |
|          | Ti-2,5%Sn                      | 4,56         | 112                 | 792      | 24            | 174                                 | –   |
|          | Al-3%Zn-0,7%Zr                 | 2,83         | 72                  | 325      | 25            | 115                                 | –   |
|          | Cu-30%Zn                       | 8,50         | 100                 | 550      | 12            | 65                                  | –   |
|          | jeklo                          | 7,86         | 210                 | 460      | 27            | 59                                  | –   |
| VLAKNA   | SiC                            | 2,60         | 250                 | 2200     | 96            | 846                                 | –   |
|          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,90         | 380                 | 1400     | 97            | 359                                 | –   |
|          | B                              | 2,65         | 420                 | 3500     | 159           | 1321                                | –   |
|          | C                              | 1,86         | 380                 | 2700     | 204           | 1452                                | –   |

\* vrednosti  $\sigma$  so bile izmerjene s testom, ki je ustrezen za material: upogibna trdnost za keramiko, natezna trdnost za kovine in vlakna.

Zaradi morebitnih razlik v vrednostih KTR matice ( $\alpha_m$ ) in ojačitvene faze ( $\alpha_o$ ) nastanejo notranje termične preostale (rezidualne) napetosti, npr. ko se kompozit po izdelavi pri povišani temperaturi ohladi ali ko obratuje v ciklih segrevanja in ohlajevanja. Te napetosti so odvisne od elastičnega modula ( $E$ ) in KTR matice ter ojačitvene faze. Velike razlike v KTR so torej neželene in lahko povzročijo napake na mejnih površinah. V MMC so te razlike relativno velike npr.  $\alpha_m = 2\alpha_o$ , v CMC so pa majhne.

C) *Kemijska oziroma termodinamična kompatibilnost* je pomembna za stabilnost mejne površine in za ohranitev lastnosti kompozita med obratovanjem. Pretirana kemijska reakcija povzroča degradacijo fizikalno-kemijskih lastnosti obeh sestavin in nastanek reakcijskega produkta/faze na mejni površini. Zato so sistemi, v katerih ni termodinamične sile za nastanek reakcije med sestavinami, najbolj želeni, vendar so v praksi redki. V večini kompozitov je reakcijska povezava tista, ki omogoča trdnost povezave med matico in ojačitveno fazo. Začetna točka pri raziskavah kemijske kompatibilnosti je vsekakor zbiranje podatkov o faznih ravnotežjih sestavin v različnih temperaturnih območjih, ki vključujejo tudi temperature izdelave in obratovanja kompozita. Takšni podatki so navadno dostopni v faznih diagramih, ki so v določenih sistemih (npr. oksidi) pogosto pomanjkljivi ali ne obstajajo. V tem primeru se za raziskave stabilnosti in kemijske kompatibilnosti uporabljajo razpoložljivi termodinamični podatki, ki jih dobimo iz raziskav reakcijske kinetike oziroma difuzije na mejnih površinah. S tem določimo podatke o hitrosti (konstanta hitrosti reakcije,  $k$ ) in dosegu difuzije (difuzijski koeficient,  $D$ ) kar je pomembno za poznanje, razumevanje in kontrolo kemijskih reakcij na mejnih površinah.

Za sestavine kompozita lahko rečemo, da so kemijsko ali termodinamično kompatibilne, če med

njimi ni reakcije, ali je reakcija tako majhna, da reakcijska faza po obsegu in fizikalno-kemijskih lastnostih ne vpliva na poslabšanje lastnosti kompozita.

## 6.2 Raziskave kompatibilnosti

Za raziskovanje kompatibilnosti sestavin kompozitov se navadno uporabljata dve metodi. Pri prvi metodi je mejna površina med izbranimi sestavinami dejansko izolirana kot v primeru določanja omočljivosti različnih podlag s tekočimi kovinami ali v primeru preiskav posebej narejenih difuzijskih členov. Pri drugi metodi se preiskuje mejne površine v realnih kompozitih po končanem procesu izdelave ali po kasnejši obdelavi kompozita. Na doseg ali obsežnost reakcije, ki jo preiskujemo, vpliva več faktorjev: izbira sestavin matice in ojačitvene faze, velikost ojačitvene faze, temperatura, atmosfera ter ustreznost simulacije geometrijskih razmer s tistimi v realnem kompozitu.

Težave s poslabšanjem lastnosti zaradi kemijske nekompatibilnosti in neželenih kemijskih reakcij lahko v MMC rešujemo na različne načine <sup>(2)</sup>:

- z zamenjavo materiala ojačitvene faze s termodinamično kompatibilnim;
- z nanašanjem plasti na ojačitveno fazo, ki so kompatibilne z ojačitveno fazo in preprečujejo ali zmanjšujejo interakcijo z matico;
- s spreminjanjem sestave kovinskih matic (zlitin) z legiranjem z dodatki, ki zmanjšujejo aktivnost hitrodifundirajočih elementov v zlitini.

Tako imajo borova vlakna, prevlečena s plastjo SiC, podobno kompatibilnost s Ti-matico ali Al-matico, kot jo ima SiC v Ti-matici oziroma Al-matici. Plast SiC preprečuje reakcijo med Ti in B in reakcijo med Al in B, nastaneta pa TiC in Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Plast bor-

nitrida (BN) na površini borovih vlaken v Al-matici prav tako preprečuje reakcijo med Al in B <sup>(2)</sup>.

Ko simuliramo geometrijske razmere, je treba upoštevati volumenska razmerja sestavin, razdalje med dispergiranimi delci/vlakni ojačitvene faze, kristalografsko orientacijo in vpliv radija delcev na topnost in koncentracijske gradiente.

Pri večini preiskav difuzije skozi reakcijsko cono je bilo privzeto, da je difuzija hitrostno krmiljen proces z reakcijsko kinetiko, ki je opisana z enačbo, podobno enačbi (7):

$$x = k \cdot t^{1/2} \quad (8)$$

kjer je  $k$  konstanta hitrosti reakcije ( $\text{cm s}^{-1/2}$ ),  $x$  je debelina reakcijske plasti (cm) in  $t$  je čas (s). Iz (7) in (8) izhaja, da med  $k$  in  $D$  velja naslednja zveza:  $k = D^{1/2}$ . Ugotovljeno je bilo, da (8) dobro opisuje večino eksperimentalnih podatkov v sistemih, kjer je kovinska matica titan ali titanove zlitine. Izpeljava enačbe (8) predpostavlja, da je rast reakcijske plasti določena z difuzijo enega reaktanta skozi reakcijsko plast konstantne površine pri konstantnih mejnih pogojih. Temperaturna odvisnost konstante  $k$  ima Arrheniusovo obliko:

$$k = A \exp(-Q_a/RT) \quad (9)$$

kjer je  $A$  konstanta,  $Q_a$  je "navidezna" aktivacijska energija (J/mol). Iz (7) izhaja, da je difuzijski koeficient sorazmeren z  $x^2/t$ , medtem pa je iz (8) konstanta hitrosti  $k$  sorazmerna s  $x/t^{1/2}$ . Iz (6) in (9) izhaja, da je aktivacijska energija za difuzijo  $Q_a$ , dvakrat večja od  $Q_a$ .

### 6.3 Primeri reakcijske kinetike in kompatibilnosti

#### 6.3.1 Sistem titan-bor (Ti-B)

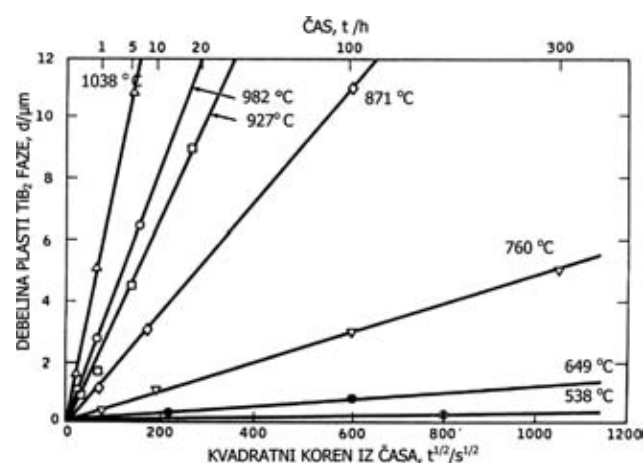
Raziskave kompozitov z matico iz čistega titana in titanovih zlitin so potrdile, da v skoraj vseh primerih reakcij z borom nastane faza  $\text{TiB}_2$  (titan-diborid). Debelina plasti faze  $\text{TiB}_2$  se navadno uporablja kot

merilo za količino reakcije oziroma za določanje konstante hitrosti reakcije  $k$ . V tabeli 3 so prikazani rezultati raziskav, narejenih v temperaturnem področju od 750 °C do 1038 °C in času do 200 h. Debelina reakcijskih plasti  $\text{TiB}_2$  je bila od 1  $\mu\text{m}$  do 9  $\mu\text{m}$ .

Rezultati v tabeli 3 prikazujejo nižje  $k$ -vrednosti za titanove zlitine v primerjavi s  $k$ -vrednostmi za čisti titan. Reakcija med titanom in borom nastane predvsem zaradi prevladujoče difuzije bora iz ojačitvene faze v matico. Tako so mikrostruturne preiskave potrdile nastanek por v borovih vlaknih, ki so posledica difuzije bora iz vlaken v matico.

Vpliv temperature na reakcijo med čistim titanom in borom je prikazan na sliki 17. Premice prikazujejo odvisnost debeline plasti titan-diborida od kvadratnega korena iz časa, in sledijo zakonu parabolične rasti, ki je podan z enačbo (8). Konstanta hitrosti reakcije  $k$  pri določenih temperaturah se lahko določi iz naklona premic na sliki 17. Izračunane vrednosti  $k$  so izpisane v tabeli 3.

Klein (1969) je raziskoval vpliv kemijske sestave zlitin oziroma legirnih elementov v titanu na hitrost reakcije titana z borom z namenom pridobivanja

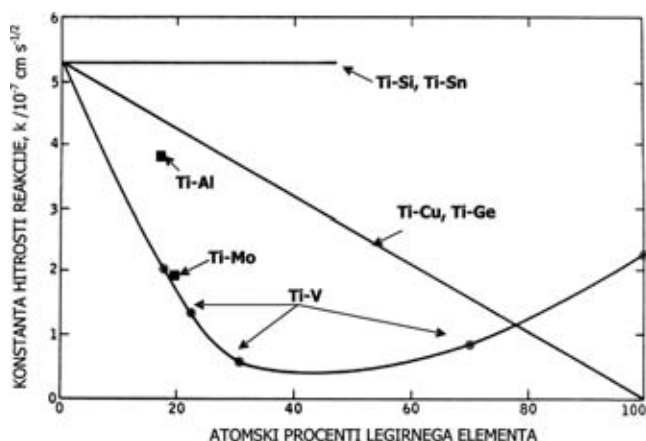


Slika 17: Rast plasti diboridne faze ( $\text{TiB}_2$ ) v kompozitih Ti-B v odvisnosti od temperature in časa

Tabela 3: Konstante hitrosti  $k$  za reakcije med titanovimi zlitinami in borom<sup>a</sup> <sup>(2)</sup>

| ZLITINA           | TEMPERATURA, T/°C |     |     |     |      |     |     |      |      | Referenca <sup>(2)</sup> |
|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|--------------------------|
|                   | 750               | 760 | 800 | 850 | 871  | 900 | 982 | 1000 | 1038 |                          |
| Ti-8Al-1Mo-1V     | 2,05              | –   | 5,4 | –   | –    | 17  | –   | 28   | –    | Blackburn, 1966          |
|                   | –                 | 3,4 | –   | –   | –    | –   | –   | –    | –    | Klein, 1969              |
| Ti-6Al-4V         | –                 | –   | –   | –   | –    | –   | 25  | –    | 35   | Schmitz, 1968            |
|                   | –                 | –   | –   | 18  | –    | –   | –   | –    | –    | Snide, 1968              |
|                   | –                 | 2,6 | –   | –   | –    | –   | –   | –    | –    | Klein, 1969              |
| Ti-13V-11Cr-3Al   | –                 | –   | –   | –   | –    | –   | 10  | –    | 18   | Schmitz, 1968            |
|                   | –                 | 1,4 | –   | –   | –    | –   | –   | –    | –    | Klein, 1969              |
| Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al | –                 | 1,6 | –   | –   | –    | –   | –   | –    | –    | Schmitz, 1970            |
| Ti-11Mo-5Zr-5Sn   | –                 | 2,0 | –   | –   | 8,0  | –   | 32  | –    | –    | Klein, 1969              |
| Ti (nelegiran)    | –                 | –   | –   | 23  | –    | –   | –   | –    | –    | Snide, 1968              |
|                   | –                 | 5,0 | –   | –   | 18,6 | –   | 48  | –    | 78   | Klein, 1969*             |

<sup>a</sup> enote za  $k$  so v  $10^{-7} \text{ cm s}^{-1/2}$

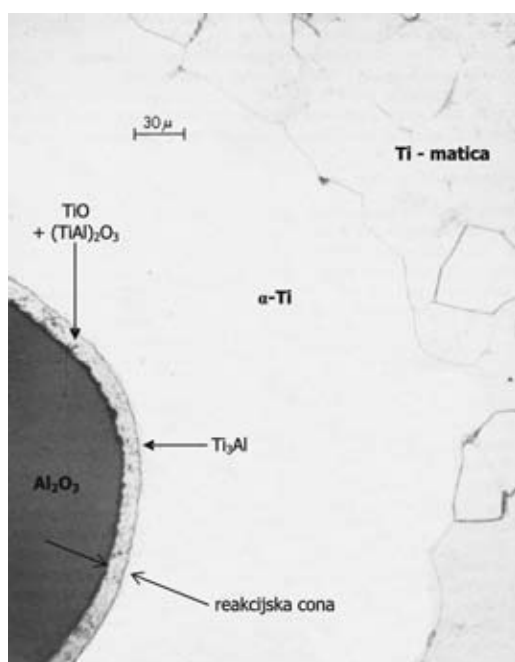


Slika 18: Spreminjanje konstante hitrosti reakcije med titanom in borom v odvisnosti od legiranja titana z nekaterimi elementi

potrebnih podatkov za razvoj titanovih zlitin, ki so kemijsko kompatibilne z borom. Meritve konstante hitrosti reakcij med borom in nekaterimi binarnimi titanovimi zlitinami so bile narejene pri temperaturi 760 °C. Rezultati, prikazani na sliki 18, prikazujejo, da legirni elementi, kot so npr. vanadij, aluminij in molibden, lahko znižajo vrednosti konstante hitrosti reakcije med titanom in borom.

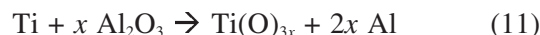
### 6.3.2 Sistem titan-aluminij oksid (Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Tressler (1971, 1973) <sup>(2)</sup> je raziskoval reakcije v trdnem stanju med čistim titanom in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kot tudi med zlitinami Ti-6Al-4V, Ti-8Al-1Mo-1V in Ti-6Al-2Sn-4Mo-2Zr z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Standardno reakcijo med titanom in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahko zapišemo:



Slika 19: Reakcijska cona med Ti in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po obdelavi pri 871 °C / 60 h

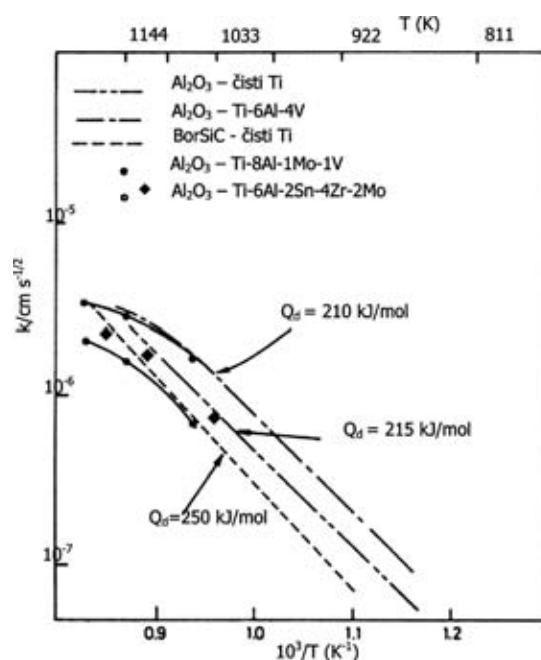
Na osnovi termodinamičnih podatkov o prostih energijah ima ta reakcija pozitivno prosto energijo  $\Delta G$ , kar pomeni, da je Ti stabilen v stiku z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vendar je bilo eksperimentalno ugotovljeno, da titan reducira Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zato je bolj realistično obravnavati reakcijo, v kateri se kisik iz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raztaplja v titanu:



Eksperimenti so potrdili termodinamično nestabilnost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v stiku s titanom v širšem temperaturnem območju. Tako med 650 °C in 870 °C titan reducira Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, med njima nastane reakcijska cona, ki vključuje dve različni področji (slika 19).

V notranjem delu reakcijske cone v bližini Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je faza TiO, ki vsebuje posamezne izolirane delce s sestavo (TiAl)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; v zunanem delu v bližini rekristaliziranega  $\alpha$ -Ti je faza Ti<sub>3</sub>Al. Izotermična rast reakcijske cone se vede po zakonu parabolične rasti, kar prikazuje na difuzijsko krmiljen proces. Temperaturna odvisnost konstante hitrosti reakcije ima Arrheniusovo obliko in je prikazana na sliki 20. Ustrezne aktivacijske energije za difuzijo  $Q_d$ , so od 210 kJ/mol do 220 kJ/mol.

Titanove zlitine z relativno velikim deležem aluminija reagirajo z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mnogo hitreje v primerjavi s čistim titanom, kar prikazuje na to, da je difuzija aluminija skozi reakcijsko cono tista, ki omejuje oziroma krmili hitrost reakcije. Pri redukciji Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sprostijo atomi kisika in aluminija, ki z vgrajevanjem v Ti-matico povzročijo njeno utrjevanje in povečano krhkost. Reakcijska faza Ti<sub>3</sub>Al nastane mnogo hitreje v primeru Ti-zlitin zaradi prisotnosti Al že v samih



Slika 20: Konstante hitrosti  $k$ , parabolične rasti reakcijskih plasti v odvisnosti od recipročne temperature za različne kompozite titanovo matico <sup>(2)</sup>



zlitinah, kar posledično zmanjša difuzijo Al iz faze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

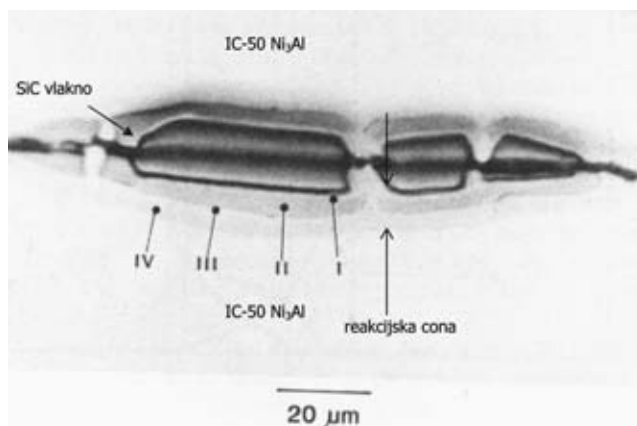
Raziskave so pokazale, da so kompoziti iz sistema Ti- $\text{Al}_2\text{O}_3$  veliko bolj primerni glede na interakcije sestavin, v primerjavi s sistemi na osnovi Ti-B ali Ti-SiC.

### 6.3.3 Sistem nikelj aluminid – silicij karbid ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ -SiC)

Nieh in sodelavci (1988) <sup>(7)</sup> so raziskovali kemijsko kompatibilnost med SiC in nikelj aluminidom ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) z oznako IC-50, ki ima sestavo Ni-23Al-0,5Hf-0,2B (x/%). Reakcijski difuzijski členi so bili narejeni med  $\text{Ni}_3\text{Al}$  in SiC z vročim stiskanjem SiC-vlaken ali sintranih SiC-kosov med dvema ploščicama  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Temperatura obdelave je bila med 700 °C in 1100 °C in časi stiskanja od 1 h do 6 h. Vsi eksperimenti so bili narejeni v vakuumu ( $10^{-3}$  Pa). Preiskave difuzijskih členov so bile narejene na ustrezno pripravljenih metalografskih obrusih z uporabo vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in elektronske mikroanalize (EPMA) za določanje kemijske sestave reakcijskih produktov.

Na SEM-posnetku poliranega prereza difuzijskega člena med SiC-vlaknom in  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -ploščicami (slika 21) je jasno razvidna večplastna reakcijska cona med sestavinami.

Kemijska reakcija je v osnovi določena z razliko prostih tvorbenih energij med reagenti in produkti reakcije. Zato mehanske obremenitve pri stiskanju difuzijskega člena ne vplivajo značilno na potek reakcije. V reakcijski coni opazimo štiri navidezno ločene reakcijske plasti. Dodatne preiskave na TEM so pokazale, da nobena od plasti ni homogena stehiometrična faza, ampak je vsaka plast sestavljena iz prevladujoče matrice faze z dispergiranimi delci ali gručkami (klasterji) drugih faz. Točkovna elementna analiza EPMA je bila narejena na IC-50-matici, SiC-fazi in v centru vsake reakcijske plasti



**Slika 21:** Mikrostruktura reakcijske cone med SiC-vlaknom in IC-50  $\text{Ni}_3\text{Al}$  prikazuje prisotnost 4 reakcijskih plasti (I, II, III, IV). Reakcija je potekala pri temperaturi 950 °C, 1 h.

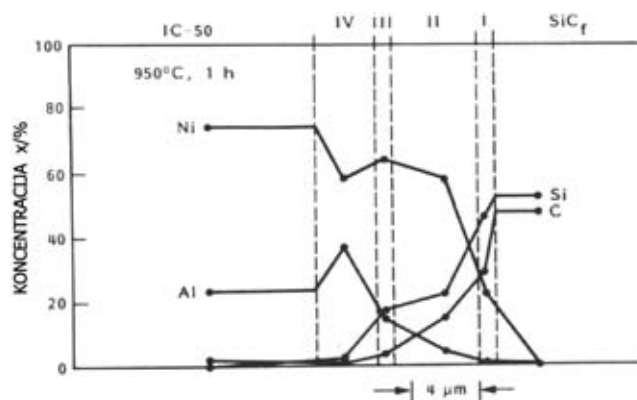
(I,II,III,IV). Rezultati so podani v tabeli 4. Legirna elementa Hf in B v IC-50 nista bila prisotna v reakcijskih plasteh in nista bila upoštevana pri analizi EPMA zaradi zelo nizkih koncentracij in nepomembnega vpliva na celotno reakcijo.

**Tabela 4:** Kemijska sestava reakcijskih plasti med SiC in IC-50, določena z EPMA; molski deleži x/%

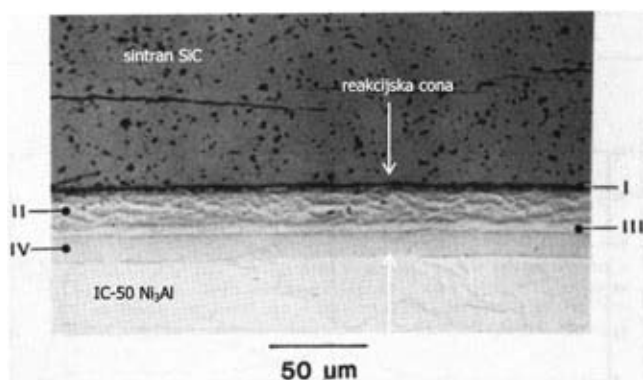
|       | x(Ni) /% | x(Al) /% | x(Si) /% | x(C) /% |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| SiC   | 0,5      | 0        | 51,9     | 47,6    |
| I     | 23,0     | 0,9      | 46,7     | 29,4    |
| II    | 58,3     | 4,9      | 21,7     | 15,1    |
| III   | 64,2     | 14,1     | 18,0     | 3,7     |
| IV    | 58,4     | 37,4     | 3,1      | 1,5     |
| IC-50 | 74,0     | 24,3     | 0        | 1,7     |

Sestava SiC in zlitine IC-50, izmerjena z EPMA, je skladna z njihovo nominalno sestavo. Zvezna linijska profilna analiza ni bila narejena zaradi omejene (mikrometrске) prostorske ločljivosti elektronske mikroanalize. Vendar so podatki iz tabele 4 uporabljeni za približno elementno linijsko profilno analizo čez reakcijsko cono, ki prikazuje spremembo koncentracij elementov v večplastni reakcijski coni (slika 22).

S slike 22 je razvidno, da koncentracija elementov pada z naraščanjem razdalje od originalne mejne površine, razen za reakcijsko plast IV, v kateri je lokalno povečana koncentracija Al. Pomemben rezultat meritev je ugotovitev, da je difuzivnost vseh elementov omejena, kar pa ne velja za Ni. Značilna koncentracija Ni je bila izmerjena na reakcijski površini v območju SiC, medtem ko Si in C nista bila prisotna na reakcijski površini v območju IC-50. Pri omenjeni reakciji je difuzija niklja tista, ki krmili celoten proces, kar pomeni, da reakcija med SiC in IC-50 nastane z difuzijo Ni v SiC. Podobna raziskava je bila narejena na difuzijskem členu med sintranim SiC in  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Metalografsko poliran prerez reakcijske cone je prikazan na sliki 23.



**Slika 22:** Koncentracijski EPMA-profil elementov v reakcijskih plasteh, prikazanih na sliki 20. Vsi elementi, razen Ni, prikazujejo omejeno difuzivnost. Reakcija pri 950 °C, 1 h.

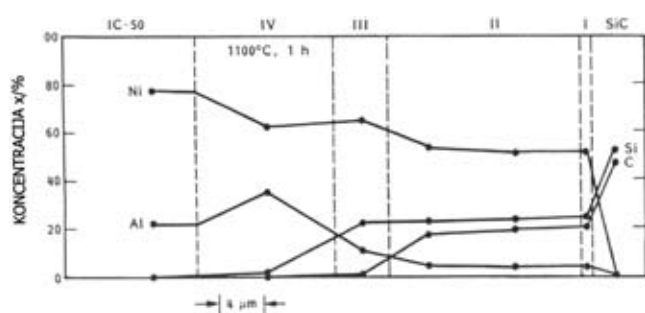


**Slika 23:** Mikrostruktura reakcijske cone med sintranim SiC in IC-50 Ni<sub>3</sub>Al. Reakcija je potekala pri temperaturi 1100 °C, 1 h.

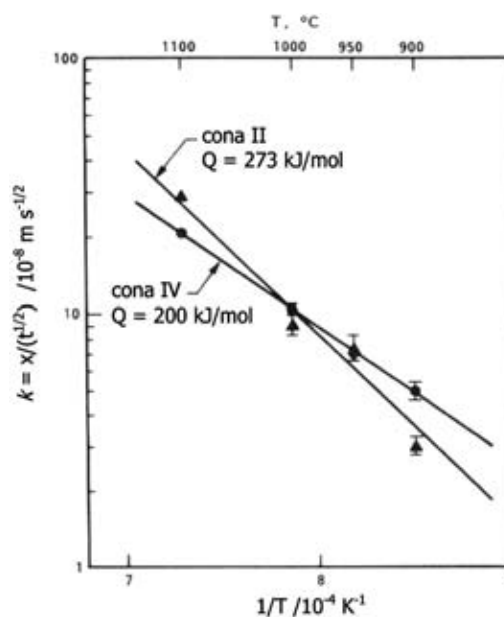
EPMA-analiza kemijske sestave posameznih reakcijskih plasti je prikazana na sliki 24 z linijskimi profili. Podatki prikazujejo podobno vedenje kot v primeru na sliki 22 oziroma nikelj je spet prevladujoč difuzijski element. Reakcijska cona, prikazana na sl. 24, je očitno večjega obsega zaradi višje temperature reakcije (1100 °C).

Kinetiko reakcije med SiC in Ni<sub>3</sub>Al so raziskovali z zelo poenostavljenim modelom s predpostavko, da je rast reakcijskih plasti difuzijsko krmiljen proces, da vsaka reakcijska plast raste neodvisno od sosednih plasti in da debelina reakcijskih plasti sledi paraboličnemu zakonu. Za ta primer je bila izmerjena debelina reakcijskih plasti v odvisnosti od temperature. Graf Arrheniusovega tipa za reakcijo med SiC in Ni<sub>3</sub>Al prikazuje slika 25.

Razlika v hitrosti rasti posameznih plasti II in IV, ki se prikazuje v različnih aktivacijskih energijah, pove, da različne plasti rastejo po različnih mehanizmih. Točni mehanizmi rasti reakcijskih plasti še niso bili določeni, zaradi nepoznanja difuzijskih procesov v zelo tankih plasteh in zaradi pomanjkljivosti podatkov o difuziji. Izračunane aktivacijske energije so podobne kot za reakcijo med SiC in Ni-superzlitino. Glede na ugotovitev, da je nikelj prevladujoč difuzijski element v celotni reakciji SiC-Ni<sub>3</sub>Al, je ustrezen način za omejevanje hitrosti

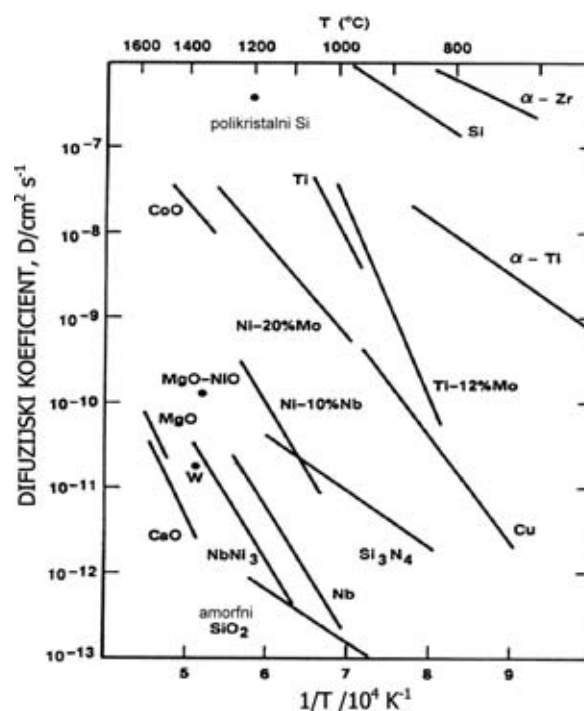


**Slika 24:** Koncentracijski EPMA-profil elementov v reakcijskih plasteh med sintranim SiC in IC-50 Ni<sub>3</sub>Al (slika 22). Reakcija pri 1100 °C, 1 h.



**Slika 25:** Arrheniusov diagram odvisnosti debeline reakcijske plasti oziroma konstante hitrosti reakcije ( $k = x/t^{1/2}$ ) od temperature reakcije med SiC in Ni<sub>3</sub>Al. Izračunane aktivacijske energije za reakcijske plasti II in IV se dobro ujemajo z literaturnimi podatki za podobno reakcijo med SiC in Ni-superzlitino <sup>(7)</sup>.

reakcije med Ni<sub>3</sub>Al in SiC, uvajanje difuzijske pregrade za upočasnitev ali preprečevanje difuzije niklja. Iz literaturnih podatkov o difuzijskih koeficientih niklja v različnih materialih (slika 26) je razvidno, da so učinkovita difuzijska pregrada za nikelj oksidi, kot so MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>. Na osnovi teh podatkov se pojavila ideja o predhodni oksidaciji IC-50 Ni<sub>3</sub>Al z nastankom tanke plasti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na njegovi površini.



**Slika 26:** Difuzijski koeficienti niklja v različnih materialih <sup>(7)</sup>

Oksidacija Ni<sub>3</sub>Al je bila narejena pri temperaturi 1000 °C v zraku v času 60 h. Na površini Ni<sub>3</sub>Al je nastala 0,13 µm debela plast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Raziskave difuzijskih členov med SiC in oksidiranim IC-50 Ni<sub>3</sub>Al so pokazale, da tudi pri temperaturi 1100 °C ne nastane reakcijska cona oziroma da je reakcija zelo majhna ali pa je ni. Tanka plast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na površini Ni<sub>3</sub>Al je učinkovita pregrada za difuzijo niklja, ki tako preprečuje pretirano reakcijo med SiC in Ni<sub>3</sub>Al pri povišanih temperaturah.

## 7 SKLEP

Osnovna vloga in naloga mejnih površin v kompozitih je povezovanje različnih sestavin kompozita v celoto, ki ima določene zaželene lastnosti. Poznanje procesov na mejnih površinah med matico in ojačitveno fazo je pomembno za načrtovanje, izdelavo in stabilnost kompozitnih materialov v njihovem "življenjskem" ciklusu. Razumevanje mehanizmov povezav med sestavinami in raziskave procesov, ki se dogajajo na mejnih površinah, so pomembni za izbiro ustreznih sestavin kompozitov, ki imajo ustrezno

mehansko in kemijsko oziroma termodinamično kompatibilnost.

## 8 LITERATURA

- <sup>1</sup>F. L. Matthews, R. D. Rawlins, *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman & Hall; 1994
- <sup>2</sup>L. J. Broutman, R. H. Krock (eds), *Composite Materials, Volume 1: Interfaces in Metal Matrix Composites* (ed. by A. G. Metcalfe); Academic Press, 1974
- <sup>3</sup>T. W. Clyne, F. R. Jones, *Composites: Interfaces*, in "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", §3.7 "Composites: MMC, CMC, PMC", A. Mortensen (ed.), Elsevier, 2001
- <sup>4</sup>A. K. Dhingra, S. G. Fishman (eds.), *Interfaces in Metal-Matrix Composites*, Proc. of AIME Meeting, March 2–6, 1986, New Orleans, La., USA; A Publication of The Metallurgical Society, Inc.
- <sup>5</sup>S. Vaucher, O. Beffort, *Bonding and interface formation in Metal Matrix Composites (MMC)*, [mmc-assess.tuwien.ac.at/public/v9\\_interface.pdf](http://mmc-assess.tuwien.ac.at/public/v9_interface.pdf)
- <sup>6</sup>N. Chandra, *Evaluation of interfacial fracture toughness using cohesive zone model*, *Composites, Part A: applied science and manufacturing*, 33 (2002), 1433–1447
- <sup>7</sup>H. Ishida (ed.), *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Proc. of ICCI-II Conference, June 13–17, 1988, Cleveland, Ohio, USA; Elsevier
- <sup>8</sup>B. Riccardi, C. A. Nannetti, J. Woltersdorf, E. Pippel, T. Petrisor, *Journal of Materials Science*, 37 (2002), 5029–5039