Industriel Metallurgi
TEKNOLOGISK INSTITUT

Støberiteknik · Materialer og skadesanalyse · Varmebehandlingsteknik · Massivformgivning

Fremstilling af metaller forstærket med keramiske fibre

Niels Christiansen
Teknologisk Institut

Indledning

Metaller kan forstærkes med fibre ud fra dimensioneringsregler og designprincipper, som ret nøje svarer til principperne, der gælder for plastbaserede fiberkompositter.

Fabrikationsmetoderne til fremstilling af metalmatrix kompositter afviger imidlertid væsentligt fra metoderne, som anvendes indenfor de plastbaserede materialer. Såvel fibre som metal med dettes legeringselementer skal udvælges som et samlet kemisk-fysisk foreneligt system, og kun ganske få fibre/metalmatrix kombinationer har vist sig anvendelige til fremstilling af et kompositmateriale med gode egenskaber. Når der er tale om materialer med særligt gode specifikke egenskaber, har udviklingen især været koncentreret om matrixmaterialer baseret på Al og Mg forstærket med fibre af Al_2O_3, SiC, bor-SiC eller kulstof. I den seneste tid er der fremkommet enkelte eksempler på industriel anvendelse af aluminiummatrix kompositter forstærket med Al_2O_3 fibre.

Bindingen imellem metalmatrix og keramiske fibre

Af parametre, som har betydning for fiberforstærkede metallers egenskaber, kan foruden de mekaniske egenskaber af hhv. fibre og matrix nævnes fibrenes længde, fordeling og diameter.
Foruden disse materialeparametre er bindingen samt den kemiske forenelighed imellem fibre og matrix af største betydning.
Via fiber/matrix bindingen befordres forskydningsspændingerne, hvorved fibrenes styrkeegenskaber udnyttes i kompositmaterialet. Desuden er bindingens karakter afgørende for materialets mekaniske stabilitet såvel under fremstillingen som under anvendelsen.

En binding imellem fibre og matrix kan i hovedtræk opnås ved følgende mekanismer:

- Mekanisk binding ved hjælp af overfladeruhed af fibrene eller ved trykspænding i grænsefladen fiber/matrix
- Adhæsiv binding hovedsageligt ved "Van der Waals" kræfter
- Kohæsiv binding ved polære, metalliske- og kovalente kræfter

Bindingsstyrken tiltager ned igennem ovenstående rækkefølge. I prakses vil der ofte eksistere en flydende overgang imellem disse mekanismer samt en kombination af disse. Hvilke bindingstyper, der dannes i et kompositmateriale, vil afhænge af reaktionen imellem fibrene og matrixen og dermed af den anvendte fremstillingsproces samt af komponenternes termodynamiske egenskaber.

Ønsket om en stærk binding imellem fibre og matrix kan opfyldes ved hjælp af en kraftig grænsefladereaktion og dermed en kohæsiv, kovalent binding. Ved den kemiske grænsefladereaktion kan der, ved diffusionsprocesser imellem fibre og matrix, foregå en delvis opløsning af fibrene. Desuden kan der alt afhængig af komponenternes termodynamiske egenskaber dannes intermediære faser i grænsefladen med en forringelse af forskydningstyrken som resultat. Disse to sidst nævnte processer vil således føre til en generel forringelse af kompositmaterialets mekaniske egenskaber.

Ønsket om at opnå en stærk kemisk binding imellem fibre og matrix, samtidig med at disse komponenter skal bevære deres integritet, kan således opfattes som modstridende krav. I prakses må der derfor sigtes imod et kompromis, som vil være den optimale løsning.

Fig. 1 viser, hvorledes disse forhold vil tage sig ud i et metalmatrix kompositmateriale. Figuren viser skematisk, hvorledes bindingsstyrken tiltager ved overgang fra adhæsiv til kohæsiv karakter, mens fiberstyrken aftager med tiltagende grænsefladereaktion. Den optimale udnyttelse af fibrenes egenskaber opnås et sted i overgangszonen imellem adhæsiv og kohæsiv binding. Der skal således tilstræbes en nøje kontrolleret grænsefladereaktion.

Foruden den kemiske reaktion skal der tages hensyn til visse mekaniske mekanismer i grænsefladen. Forskelle i termisk udvidelseskoefficient af fibrene og matrixen kan føre til forskydningsspændinger eller brud i grænsefladen. Sådanne mekanismer kan forekomme både ved afkøling efter fremstillingen og ved temperaturvekslinger under anvendelsen.

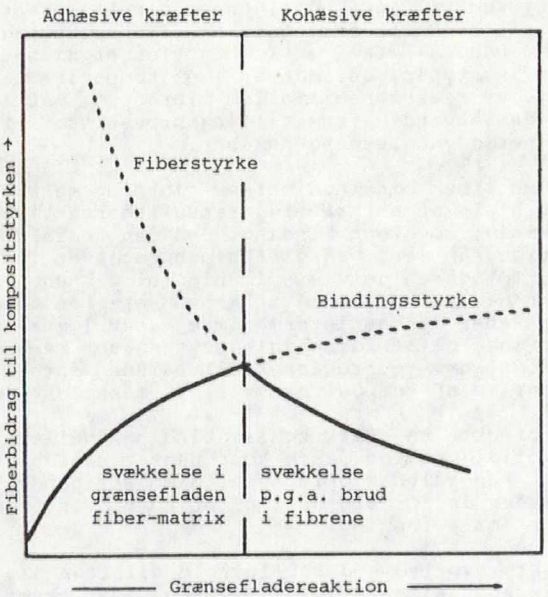


Fig. 1. Fiberbidrag til kompositstyrken som funktion af grænsefladereaktionen og binding imellem fibre og matrix.

Der eksisterer fire vigtige tilfælde af differential termisk udvidelse af matrixen og af fibrene enten axialt eller radialt med fibrene:

- Axialt med fibrene: $\Delta\alpha > 0$ / $\Delta\alpha < 0$
- Radialt med fibrene: $\Delta\alpha > 0$ / $\Delta\alpha < 0$

Restspændingen i kompositmaterialet efter temperaturændringen $T-T_0$ beregnes ifølge:

$$\sigma_\Delta = \Delta\alpha \cdot \frac{T-T_0}{\frac{E_2+E_1(v_1/v_2)}{E_1 \cdot E_2}}$$

hvor E_1 og E_2 er E-modul af hhv. fibre og matrix, v_1 og v_2 er volumenbrøk af hhv. fibre og matrix.

Spændingen er således proportional med forskellen i termisk udvidelse mellem fibre og matrix samt med forskellen imellem fremstillings- og anvendelsestemperatur. For at minimere denne spænding, bør fremstilling af kompositmaterialet foregå ved lavest mulige praktiserbare temperatur samt ved temperaturer, som ligger tættest muligt anvendelsestemperaturen.
Endvidere bør man tilstræbe samme udvidelseskoefficient af fibre og matrix. Dog skal det pointeres, at disse idealiserede betragtninger slet ikke behøver, at være eftertragtede i praksis. Som tidligere nævnt foregår der ændringer i såvel fysiske som kemiske egenskaber af komponenterne både under fremstillingen og under anvendelse ved høje temperaturer. Derfor skal de skadelige vekselvirkninger imellem matrix og fibre minimeres ud fra krav til kompositmaterialets fremstillingstemperaturer og -tider, anvendelsestemperaturer og -tider samt det kemiske miljø, som omgiver materialet.

P.g.a. fremstillingsprocessens væsentlige indflydelse på metalmatrix kompositters egenskaber, fremkommer der ofte en del afvigelser imellem de teoretisk beregnede mekaniske egenskaber og de eksperiment bestemte. Fig. 2 viser en række mulige faktorer, som kan forårsage tab i trækstyrke af kompositter forstærket med korte fibre.

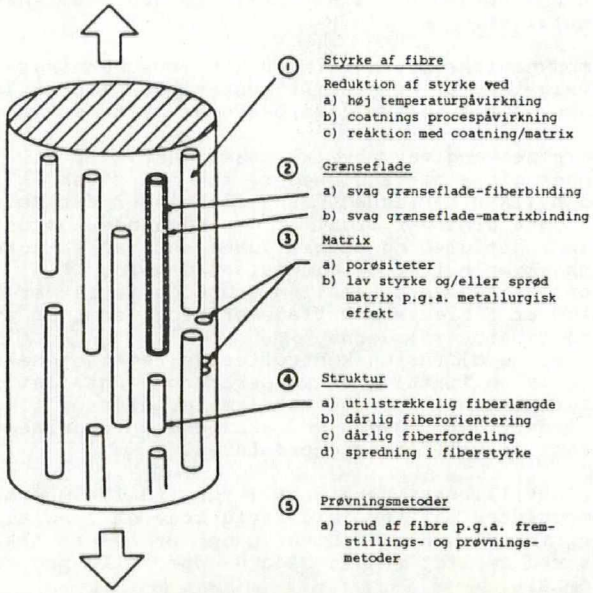


Fig. 2. Faktorer som kan forårsage tab i trækstyrke af metalkompositmaterialer forstærket med korte fibre.

Som et udgangspunkt ved udvælgelse af egnede kombinationer af matrixmaterialer, fibre og evt. coatings kan det være nyttigt, at undersøge de termodynamiske forhold. Som et særligt interessant system vises i fig. 3 en række mulige reaktioner imellem Al_2O_3-fibre og en række af matrixmaterialer. Figuren viser ændringen i den frie energi ΔG for kemiske reaktioner, hvorved Al_2O_3 reduceres som funktion af temperaturen, således at fibrene nedbrydes.
Temperaturafhængigheden af ΔG kan belyses ved at sammenligne reaktionerne for dannelse af MgO og BeO.
ΔG for dannelsen af disse oxider er næsten identiske ved stuetemperatur, mens Al_2O_3 ved højere temperaturer er mere stabil overfor Mg end for Be. Ligeledes bemærkes det, at Li er i stand til at reducere Al_2O_3 under ca. 1200^oK, men ikke over denne temperatur, idet ΔG for reaktionen:

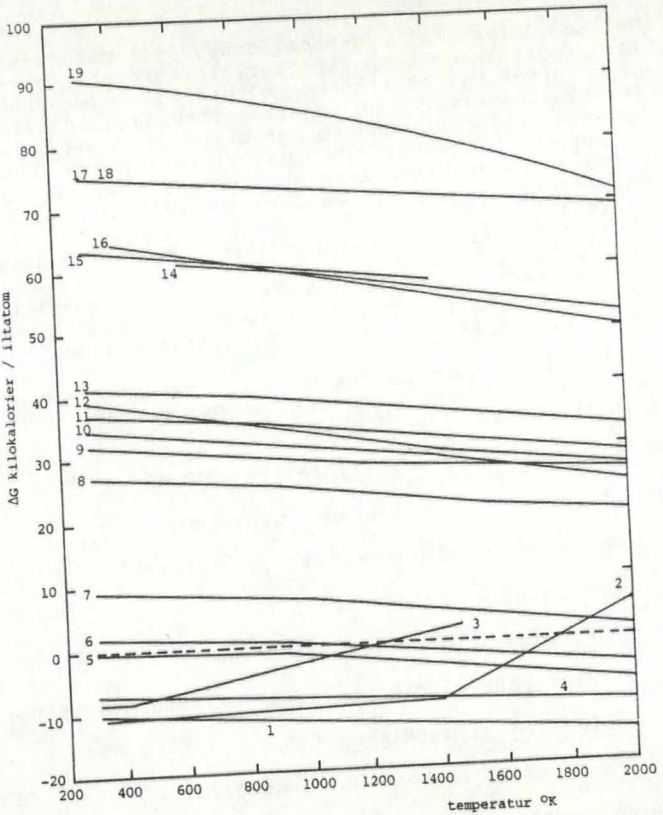
$$2\ Li + 1/3\ Al_2O_3 = Li_2O + 2/3\ Al$$

er negativ under 1200^oK og positiv over denne temperatur.

Samtlige reaktioner, som kan finde sted i det udvalgte kompositsystem, skal tages i betragtning. Selv om der ifølge ΔG-diagrammet ikke skulle forekomme en reduktion af fibrene, kan der evt. dannes interstitielle faststofopløsninger af ilt i metalmatrixen. Selv små mængder af sådanne forbindelser kan undertiden på katastrofal vis medføre skørhed i visse metaller.

De termodynamiske betragtninger kan være retningsgivende ved udvælgelsen af et stabilt system, men i praksis vil de kinetiske data i højere grad bestemme systemets anvendelighed.
ΔG-diagrammet angiver, hvilke reaktioner, der vil finde sted under givne omstændigheder, men det siger ikke noget om, med hvilken hastighed disse reaktioner forløber. De kinetiske data afhænger bl.a. af de indgående komponenters diffusionshastighed og opløselighed samt af faktorer, som matrixens kontinuitet og dimensionsforhold.
Reaktionshastighederne imellem fibre og matrix er desuden afhængige af fibrenes overflademorfologi samt af evt. urenheder på fiberoverfladerne.
Endelig er de diffusionskontrollerede reaktionsmekanismer naturligvis en funktion af temperaturen. Antallet af anvendelige kombinationer af matrixmaterialer og fibre kan derfor undertiden udvides ved at sænke anvendelsestemperaturen samt fremstillingstemperaturen.

Lave fremstillingstemperaturer i forbindelse med metalmatrixkompositter stiller imidlertid krav om specielle fremstillingsmetoder, hvor fibrene under processen ikke er i kontakt med smeltet metal. Sådanne specielle processer vil blive omtalt.



1. Be + 1/3 Al_2O_3 - BeO + 2/3 Al
2. Mg + 1/3 Al_2O_3 - MgO + 2/3 Al
3. 2 Li + 1/3 Al_2O_3 - Li_2O + 2/3 Al
4. 1/3 Y + 1/3 Al_2O_3 - 1/3 Y_2O_3 + 2/3 Al
5. 1/2 Hf + 1/3 Al_2O_3 - 1/2 HfO_2 + 2/3 Al
6. 1/2 Zr + 1/3 Al_2O_3 - 1/2 ZrO_2 + 2/3 Al
7. Ti + 1/3 Al_2O_3 - TiO + 2/3 Al
8. 1/2 Si + 1/3 Al_2O_3 - 1/2 SiO_2 + 2/3 Al
9. V + 1/3 Al_2O_3 - VO + 2/3 Al
10. 2/3 Ta + 1/3 Al_2O_3 - 1/3 Ta_2O_5 + 2/3 Al
11. 1/2 Nb + 1/3 Al_2O_3 - 1/4 Nb_2O_4 + 2/3 Al
12. Mn + 1/3 Al_2O_3 - MnO + 2/3 Al
13. 2/3 Cr + 1/3 Al_2O_3 - 1/3 Cr_2O_3 + 2/3 Al
14. 1/2 Mo + 1/3 Al_2O_3 - 1/2 MoO_2 + 2/3 Al
15. 1/2 W + 1/3 Al_2O_3 - 1/2 WO + 2/3 Al
16. 3/4 Fe + 1/3 Al_2O_3 - 1/4 Fe_3O_4 + 2/3 Al
17. Co + 1/3 Al_2O_3 - CoO + 2/3 Al
18. Ni + 1/3 Al_2O_3 - NiO + 2/3 Al
19. 2 Cu + 1/3 Al_2O_3 - Cu_2O + 2/3 Al

Fig. 3. Termodynamiske data for metal-alumina reaktioner.

aluminiumoxid

Fremstillingsmetoder

Der stilles en række generelle krav til metoderne, hvormed fiberforstærkede kompositmaterialer fremstilles. Det er af stor betydning, at fibrene ved den valgte proces kan indlejres i matrixen i en ensartet fordeling. Endvidere skal der evt. være mulighed for at styre fibrenes orientering. De anvendte fibre er som regel skøre i ubeskyttet tilstand og tilsvarende vanskelige at håndtere. Der må under fremstillingen af kompositten ikke ske en beskadigelse af fibrene.
Endvidere skal der under processen opnås en tilstrækkelig kontrolleret binding imellem fibre og matrix, uden at der indtræffer en nedbrydende reaktion af komponenterne. Fremstillingsmetoden skal udvælges således, at den rette konstruktive udformning af kompositten muliggøres.

Der eksisterer adskillige metoder, som alle kan opfylde de nævnte krav. Disse fremstillingsmetoder kan inddeles i 3 hovedgrupper:

Pålægning af matrixmaterialet på fibrene

- udskillelse fra dampfase (CVD, PVD)
- kemisk eller elektrokemisk udskillelse
- neddypning af fibre i en smelte
- neddypning i en pulveropslemning
- termisk påsprøjtning (plasma-, flammesprøjtning)

Sammenføjning af matrix og fibre

- placering af fibre imellem metalfolie

De ovennævnte processer efterfølges som regel af en stabling af de fremkomne pre-pregs, hvorefter stablen sammenpresses ved hjælp af enten presning efterfulgt af sintring, varmvarmpresning, varmpresning med delvis smeltning, varmvalsning eller højenergiformgivning.

Direkte formgivning ved metallurgiske processer

- smelteinfiltration med vacuum eller tryk
- orienteret udfældning fra eutektiske legeringer
- varm isostatisk presning

Fremstillingsmetoden må udvælges til hvert enkelt konkrete anvendelsesformål afhængig af materialekombinationer, -krav, fremstillingsomkostninger og konstruktiv udformning. Desuden må procesparametrene afstemmes til at opfylde disse krav, således at et tilfredsstillende resultat opnås. Blandt særlige interessante aspekter ved valget af fremstillingsmetode kan nævnes:

- kontinuerlig og automatisk fremstilling
- lav procestemperatur (lav termisk belastning af fibrene)
- lavt materialespild
- lave investeringsomkostninger

Ud fra sådanne betragtninger vil det være nærliggende, at rette særlig opmærksomhed mod 2 processer:

- kontinuerlig termisk påsprøjtning efterfulgt af kontinuerlig varmpresning eller varmvalsning
- diskontinuerlig smelteinfiltration

Den førstnævnte proces udmærker sig ved muligheden for automatiseret at fremstille store komponenter uden kompliceret design.
Desuden belastes fibrene ikke af høje temperaturer, idet der ved varmpresningen af de metalbelagte fiberprepregs, ikke forudsættes tilstedeværelse af smelte.

Den sidstnævnte proces udmærker sig ved lave investeringsomkostninger og lavt materialespild. Ved smelteinfiltrationen kræves det imidlertid, at metalmatrixmaterialet befinder sig på temperaturer over metallets smeltepunkt, hvilket er nødvendigt for at opnå en tilstrækkelig befugtning af fibrene. Dette forhold stiller særlige krav til fibrenes samt metallets kemiske egenskaber.

Hvis det forudsættes, at der ikke forekommer massetransport eller reaktion i grænsefladen imellem smelte og fiberoverflade, vil kraften, som driver befugtningen, kunne udtrykkes som differensen imellem den frie overfladeenergi af faststof-dampfase og af faststof-smeltefase: $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$. Idet den frie overfladeenergi af smelte-dampfase kaldes γ_{lv}, kan betingelsen for dannelse af en grænseflade imellem smelte og fibre udtrykkes ved:

$$\gamma_{sl} < \gamma_{sv} + \gamma_{lv}$$

Befugtning af fibrene opnås hvis:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$$

Udtrykt v.h.a. kontaktvinklen imellem smelte og fiberoverflade fås balancen:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

Udtrykket gælder kun, hvis fibrene og metalsmelten er i sabil eller metastabil kemisk ligevægt.
$\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ vil være mindre end γ_{lv} hvorfor der på trods af befugtning ikke vil opstå nogen spontan spredning af smeltefasen på overfladerne.

Hvis fibrene og smelten ikke er i kemisk ligevægt, og reaktionen i grænsefasen forløber spontant, skal fri-energi bidraget fra reaktionen lægges til γ_{sv} i balancen ovenfor:

$$\gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \Delta G_R) = \gamma_{lv} \cos \theta$$

Da ΔG_R er negativ, vil venstre side i ligningen kunne overstige γ_{lv}, og spontan spredning af smeltefasen vil opstå.
Denne situation bør tilstræbes, hvis der ønskes opnået et porefrit kompositmateriale fremstillet ved vacuuminfiltration.
Hvis grænseladefasen er mættet med oxideret metal, vil der opstå en kemisk binding imellem fibre og metalmatrix. Da grænseflade-fasen ofte er et svagere materiale end fibrene og matrixen, bør der tilstræbes et ganske tyndt, grænsende til monomolekylært reaktionslag.

Da den såkaldte smelteinfiltrationsproces ikke nødvendigvis kræver avanceret og kostbart procesudstyr, er det netop denne fremstillingsmetode, som har dannet udgangspunkt for det eksperimentelle arbejde på Teknologisk Institut.
Endvidere kan visse aspekter af processen opbygges omkring erfaringer fra traditionel kokillestøbning, vacuumstøbning og trykstøbning, og den nye teknologi kan tænkes indført hos virksomheder, som i forvejen har kendskab til sådanne processer.

Kun de færreste metaller vil umiddelbart kunne befugte overflader af keramiske oxider ved temperaturer omkring metalsmeltepunktet.
Der eksisterer imidlertid forskellige metoder, hvorved befugtningen kan forbedres:

- forøgelse af smeltens temperatur
- forøgelse af fibrenes temperatur

Spontan spredning sker hvis $\gamma_{sv} - (\gamma_{sl}' + \Delta G_R) > \gamma_{lv}$

- oplegering af smelten
- coatning af fiberoverfladerne for at sænke den kritiske overfladespænding
- anvendelse af tryk for at overvinde overfladespændingen

Ved forøgelse af smeltens temperatur sænkes γ_{lv}. Således befugter ren aluminium først overflader af kulstof eller Al_2O_3 ved temperaturer over 900°C. Høje smeltetemperaturer må generelt siges at være uønskede p.g.a. faren for reaktioner, hvorved fibrene nedbrydes.
Ved forøgelse af fibrenes temperatur kan overfladerne ændre kemisk sammensætning. Herved kan enten γ_{sl} forøges, eller overfladerne kan blive kemisk aktive.

Oplegering af smelten for at etablere grænsefladereaktioner og dermed forbedre dennes befugtningsegenskaber må umiddelbart være en af de i praksis mest velegnede metoder til at løse problemet. Legeringselementerne vil endvidere være i stand til at nedsætte smeltens γ_{lv} foruden ved reaktion med fiberoverfladen at danne en ny fase, som danner kemiske bindinger imellem metal og keramik. Således vil tilsætning af få procent Mg eller Li til aluminium forårsage en spineldannelse på Al_2O_3-fibre, hvorved der opstår en spontan spredning af smelten allerede omkring 700°C.

Legeringselementer, som på denne måde forbedrer befugtningen, vil ofte have en højere affinitet over for ilt end de øvrige indgående komponenter. Der skal derfor udvises forsigtighed med, at oxidfibre i kompositten ikke reduceres og nedbrydes.

Anvendelsen af en coatning på fibrene kan føre til både en effektiv befugtning ved forøgelse af γ_{sv} samt en kemisk beskyttelse af disse.
En aluminiumsmelte vil befugte en nikkeloverflade allerede ved aluminiums smeltetemperatur. Der skal dog i praksis anvendes ret tykke nikkellag på fibrene (ca. 6 µ) for at undgå en total opløsning af dette lag under smelteinfiltrationen. Ved at anvende et dobbeltlag som f.eks. 0,5 µ titanium + 0,3 µ nikkel på Al_2O_3-fibre kan fibrene befugtes uden opløsning af coatingen.
Diffusion af et coatingslag fra grænsefladen ud i metalmatrixen kan under anvendelsen forårsage en "opløsning" af de stærke kemiske bindinger i grænsefladen, hvorefter kun svagere adhæsive bindinger efterlades.
Da en coating skal designes til netop den pågældende proces og den pågældende materialekombination, leveres fibrene i dag ikke precoatede. Der stilles derfor krav om adgang til avanceret procesanlæg i form af CVD, plasma- eller sputteringsudstyr, hvilket i praksis kan gøre denne proces mindre interessant.

Kraften fra $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ som driver befugtningen af fiberoverfladerne kan forøges ved at pålægge smelten et hydrostatisk tryk.

Det nødvendige pålagte infiltrationstryk kan findes af ligningen:

$$p > 4\ \gamma_{sv}/d$$

hvor p er infiltrationstrykket og d er diameteren af fibrene. Eksempelvis vil der til infiltrering af SiC whiskers med en diameter på 2 µ med ren aluminium ved 700°C ($\gamma = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$ kp/cm) kræves et tryk på mindst 30 kp/cm^2. Denne forholdsvis lave værdi vil let kunne opnås i konventionelle trykstøbemaskiner af såvel varmkammer- som koldkammerprincip. Metoden er derfor interessant i forbindelse med industriel udbredelse af metalkompositter.

Formålet med det eksperimentelle arbejde på Teknologisk Institut er, at undersøge mulighederne for at fremstille emner i aluminium forstærket med Al_2O_3-fibre ved hjælp af en relativt enkelt vacuuminfiltrations-/støbeproces.

Al_2O_3-fibrene leveres af Du Pont, USA, og følgende fiberegenskaber blev angivet:

Sumitomo

Trækstyrke	1380 MPa
E-modul	345-379 GPa
Forlængelse	0,4%
Massefylde	3,90 g/cm^3
Smeltepunkt	2045°C
Filamentdiameter	20 ±5 µ
Filamenter pr. garn	210 stk.
Pris (1981)	500 US $/kg

Fibrene leveres med en tynd silika coating (ca. 50 Å). Al_2O_3 FP fibrene består af 100% polykrystallinsk α-alumina med en renhed højere end 99% Al_2O_3. Takket være den polykrystallinske struktur har fibrene gode kompressionsegenskaber, men er meget skøre og skal håndteres med største forsigtighed for at undgå fiberbrud inden indstøbning. Fibrene kan leveres som kontinuerligt garn eller som korte "chopped" fibre med længden 1/8" eller 1/4".

Der fremstilles fiberark bestående af chopped fibre, som imprægneres med voks og indstøbes i keramiske forme. Sådanne indstøbte preforme infiltreres med Li- og Mg-legeret aluminiumsmelte.

Referencer

Pask J. and Evans A., Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems, N.Y. 1980.

Christiansen N., Fiberforstærket aluminium og andre metalmatrix kompositter, Teknologisk Institut 1983.

Reed L., Ceramic-Metal Joining, Amsterdam 1984.

28 vol% borfibre i Al-matrix

	Slutstyrke σ_E	
pressestyrk 30 MPa 1,5 time ved 520°	390 MPa	
530°	496 –	optimalt
550°	405 –	