

CARATTERIZZAZIONE MICROCHIMICA DELL' INTERFACCIA FIBRA-MATRICE NEL COMPOSITO Ti6Al4V-SiC_f

R. Donnini, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, M.E. Tata, C. Testani

Il materiale composito costituito da una matrice Ti6Al4V, rinforzato con fibre lunghe di SiC (tipo SCS-6), è stato caratterizzato sia allo stato di fabbricazione che dopo trattamenti termici in vuoto. Attraverso la microanalisi EDS e la spettroscopia di fotoemissione (XPS) e Auger (AES), è stata determinata la concentrazione dei principali elementi, operando su sezioni metallografiche. Le analisi sono state eseguite in varie posizioni: tra le interfacce di fibra, nel rivestimento in carbonio e nella matrice. I dati sperimentali nella zona di reazione sono stati discussi e confrontati con andamenti teorici.

PAROLE CHIAVE: materiali compositi, titanio e leghe, caratterizzazione materiali, microscopia elettronica, trattamenti termici

INTRODUZIONE

Nei compositi in lega di titanio rinforzati con fibre lunghe l'interfaccia fibra-matrice è la zona dove avvengono, in condizioni di sollecitazione meccanica e termica, processi diffusivi e reazioni chimiche che possono portare ad instabilità, degrado e rottura del materiale. Per tale ragione molti studi sono stati rivolti a questo aspetto, con particolare riferimento alle cinetiche di trasformazione.

Fig.1 mostra la struttura stratificata di una fibra di SiC usata per produrre il materiale oggetto di questo lavoro. La guaina esterna di carbonio interagisce da un lato con il SiC e dall'altro con la matrice.

In esperimenti condotti su campioni di titanio depositato su carbonio è stato osservato che, a temperature nell'intervallo 400-750 °C anche per brevi esposizioni termiche, si forma all'interfaccia carburo di titanio (TiC) [1]. La cinetica è in un primo tempo controllata dalla diffusione del C nel Ti, poi, formatosi uno strato di TiC, da quella del carbonio nel carburo.

La presenza di fibre in SiC ricoperte con uno strato di C comporta una diffusione più complessa che coinvolge più elementi chimici, in particolare il contatto Ti-SiC può portare alla formazione del composto Ti₅Si₃ vicino alla fibra [2].

Per trattamenti ad alta temperatura (~950 °C), sono stati osservati dei vuoti dovuti all'addensamento di vacanze [3], che comportano un certo aumento di durezza e perdita di duttilità delle zone della matrice immediatamente adiacenti all'interfaccia con la fibra.

Studi della cinetica di formazione della zona di reazione portano alla determinazione di energie di attivazione apparenti per la sovrappo-

sizione di più processi riferibili ad una prima interazione tra lo strato esterno in carbonio della fibra e il titanio (con formazione di carburo di titanio), e successive interazioni del carbonio anche con il carburo di titanio ed eventuali altri composti [4].

L'obiettivo del presente lavoro, è stato quello di determinare la presenza di un eventuale crescita/degrado dell'interfaccia fibra-matrice rispetto al materiale as-fabricated, fenomeno che influenza le proprietà meccaniche, e fornire dati per lo sviluppo di modelli di previsione che possano predire tale evoluzione.

L'attività sperimentale di studio delle interfacce matrice-strato di C e fibra-strato di C, è stata condotta determinando i profili di concentrazione dei principali elementi attraverso microanalisi EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), spettroscopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e AES (Auger Electron Spectroscopy).

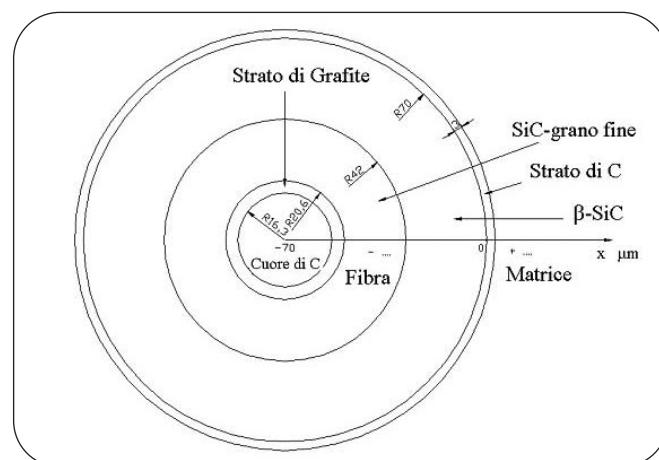


Fig. 1

Rappresentazione schematica della struttura di una fibra di SiC.
SCS-6 fiber structure.

R. Donnini, R. Montanari, M.E. Tata

Dipartimento di Ingegneria Meccanica,
Università di Roma -Tor Vergata

S. Kaciulis, A. Mezzi

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati - CNR,
Monterotondo Stazione (Roma)

C. Testani

Centro Sviluppo Materiali, Castel Romano (Roma)

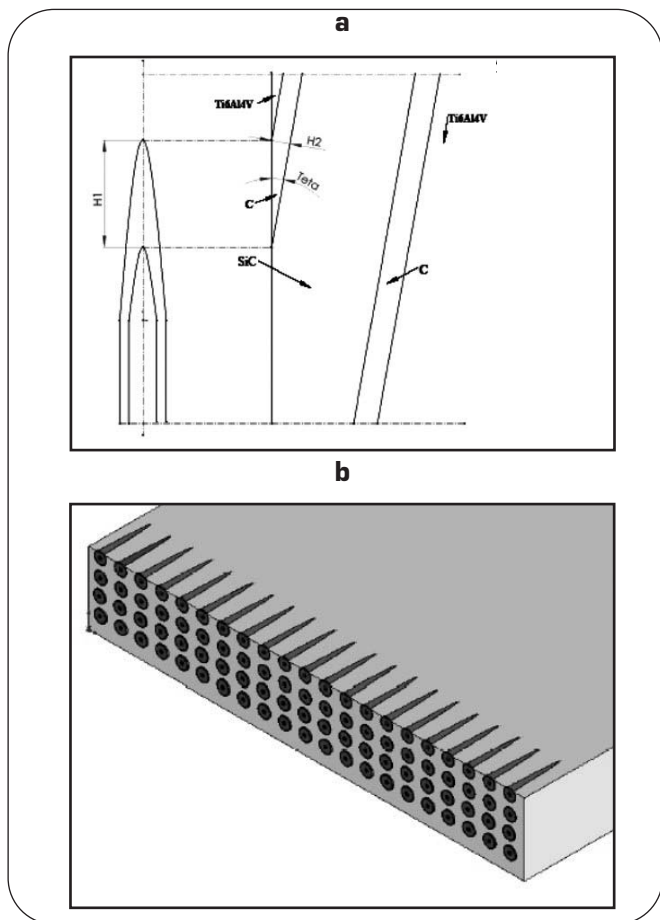


Fig. 2

a) Piano frontale e laterale delle zone fibra-matrice interessata alle osservazioni. b) Rappresentazione schematica del provino dopo la preparazione.

a) Frontal and lateral view of the observed fiber-matrix zones. b) Sketch of sample preparation.

MATERIALE E TRATTAMENTI

Il composito è stato preparato nei laboratori del Centro Sviluppo Materiali (CSM) di Castel Romano mediante compattazione isostatica a caldo in autoclave di lamierini metallici di lega Ti6Al4V alternati con strati di fibre di SiC. Le lamiere sono formate dalla sovrapposizione di 4 strati di fibre tipo SCS-6 ($\varnothing = 0.14$ mm) unidirezionali alternate a 5 lamierini di Ti6Al4V di cui i due esterni con spessore di 0.6 mm ed i tre interni con spessore 0.1 mm. Le dimensioni di ciascuno dei lamierini e dei tappeti di fibre utilizzati nell'impilaggio erano 450 x 200 millimetri. Dettagli della preparazione e caratterizzazione del composito sono stati riportati in [5].

Da campioni di lamiera composita sono stati ricavati mediante elettroerosione a filo dei provini per le osservazioni metallografiche in sezione trasversale alle fibre, di dimensioni circa 10 mm x 20 mm, che sono stati poi sottoposti ai trattamenti termici riportati in Tab. 1. Tutti i trattamenti sono stati eseguiti in vuoto ($P = 2 \times 10^{-5}$ mbar).

Per poter meglio evidenziare i diversi tipi di interfaccia ed usufruire di una zona di osservazione di maggior estensione la pulitura meccanica dei provini non è stata eseguita ortogonalmente alle fibre come è prassi comune. Si è invece realizzata una superficie formante un piccolo angolo ($\approx 2^\circ$) con l'asse della fibra. La rappresentazione schematica è riportata in Fig. 2.

Provino	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Pr 1	Tal quale	-
Pr 2	400	100
Pr 3	400	500
Pr 4	400	1000
Pr 5	600	100
Pr 6	600	500
Pr 7	600	1000

Tab. 1

Trattamenti termici dei campioni analizzati.
Heat treatments of the examined samples.

TECNICHE SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLA SUPERFICIE

Una prima serie di prove è stata eseguita con microanalisi EDS in punti successivi equidistanti lungo una direzione radiale. Le zone esaminate con particolare attenzione sono state l'interfaccia fibra-strato di carbonio, lo strato di carbonio e l'interfaccia strato di carbonio-matrice metallica. Queste prove hanno permesso di ottenere i profili di concentrazione e quindi una prima indicazione sulla distribuzione degli elementi di lega e del carbonio.

La caratterizzazione della superficie mediante spettroscopia di fotoemissione (XPS) è stata realizzata utilizzando uno spettrometro elettronico, equipaggiato con una sorgente raggi-X Al K α ed un sistema di rivelazione con 5-channeltron. Gli esperimenti sono stati condotti lavorando ad una pressione in camera d'analisi di circa 5×10^{-10} mbar. Prima delle misure, la superficie dei campioni è stata pulita con l'ausilio di un cannone ionico Ar⁺, la cui energia è stata impostata a 3.0 keV e sui campioni è stata misurata una corrente di circa $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La scala delle energie di legame (BE) è stata calibrata prendendo come riferimento il segnale del carbonio grafite (BE = 284.6 eV). Gli esperimenti della spettroscopia Auger (AES) sono stati condotti utilizzando lo stesso spettrometro. Il cannone di elettroni utilizzato è un LEG 200 con il minimo diametro del fascio di 200 nm, che ha operato a 10 keV ed una corrente di 1 - 10 nA. Gli spettri Auger sono stati registrati nella modalità CRR = 1 : 2 (Constant Retard Ratio), mentre gli spettri XPS sono stati registrati in modalità CAE = 50 eV (Constant Analyser Energy). La raccolta e la separazione in energia degli elettroni è effettuata mediante un analizzatore emisferico (CHA) che, per mezzo di una lente elettronica e le aperture delle slitte (A1x22 o A3x8), permette di studiare i campioni nella modalità selected-area (SA-XPS), la quale assicura che siano registrati solo gli elettroni provenienti da un'area circoscritta del campione.

Le immagini chimiche sono state ottenute utilizzando uno spettrometro XPS. Per una descrizione dettagliata delle tecniche XPS e AES si rimanda ai riferimenti [6-8].

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'immagine chimica XPS del campione Pr1 (Fig. 3), a bassa risoluzione, mostra la disposizione spaziale degli elementi principali (Ti, Si e C) di cui è costituito il campione.

In particolare, osservando l'immagine chimica XPS in Fig. 4 con un più alto ingrandimento, si distinguono due differenti stati chimici del carbonio: sotto forma di grafite (BE di 284.7 eV) nel core interno e nel coating della fibra, in forma di carburo (BE di 283.0 eV) all'interno della fibra stessa.

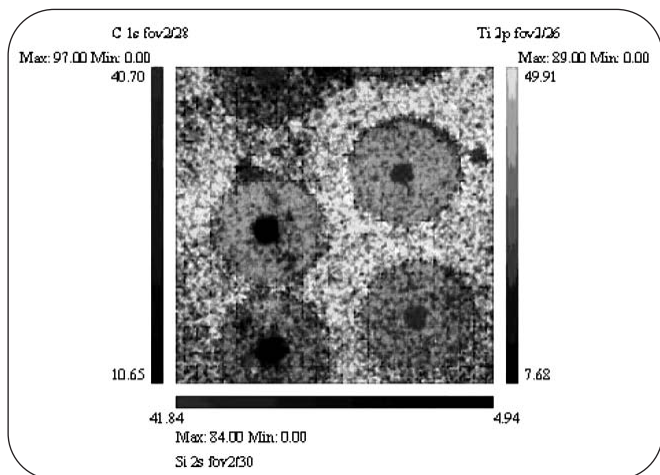


Fig. 3

Immagine chimica XPS del campione Pr1 sulla superficie di taglio lappata: sono distinguibili il carbonio, il silicio (Si 2p) nella fibra ed il titanio (Ti 2p) nella matrice.

XPS chemical image of the sample on the cutting surface: carbon, silicon (Si 2p) in the fiber and titanium (Ti 2p) in the matrix are noticeable.

La Fig. 5 mostra l'immagine SEM del campione Pr1 preparato metallograficamente secondo la procedura precedentemente descritta e schematizzata in Fig. 2. La freccia indica la direzione lungo la quale sono state eseguite 10 misure di punto EDS con passo costante di 10 μm dal punto P1 a P10. La direzione è parallela all'asse della fibra. I risultati delle misure microanalitiche EDS sono riportati in Fig. 6. Per ottenere una miglior risoluzione spaziale è stata usata una tensione di accelerazione degli elettroni primari di 12 kV, relativamente bassa rispetto alle condizioni operative normalmente impiegate in questo tipo di misura. In queste condizioni il volume di interazione

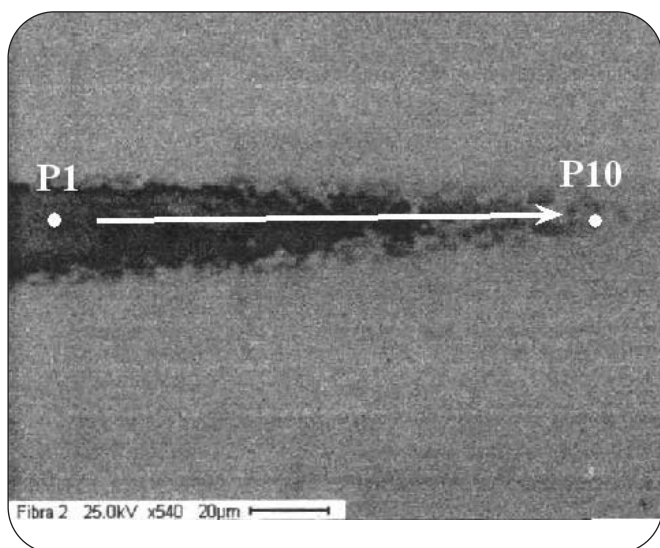


Fig. 5

Composito tal quale: micrografia SEM di una zona con fibra e matrice. La freccia indica la direzione lungo la quale sono state eseguite le misure EDS.

As-fabricated composite: SEM micrograph of a fiber-matrix zone. Arrow indicates the direction along which EDS measurements have been performed.

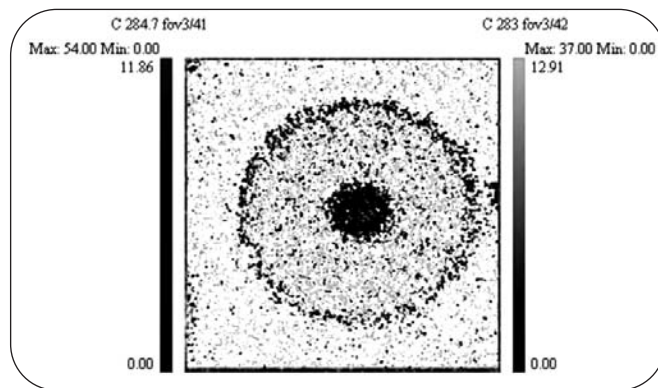


Fig. 4

Immagine chimica XPS del campione sulla superficie di taglio lappata: sono distinguibili il core ed il coating di carbonio in forma grafite (284.7 eV) dal carbonio in forma carburo interno alla fibra (283.0 eV).

XPS chemical image of the sample on the cutting surface: the carbon-graphite (284,7 eV) on core and coating of the fiber and the carbon-carbide (283,0 eV) inside the same fiber are noticeable.

ha un diametro di $\sim 1.5 \mu\text{m}$ per la matrice, di $\sim 4 \mu\text{m}$ per la fibra e lo strato di carbonio.

Nonostante alcune fluttuazioni derivanti principalmente da irregolarità superficiali prodotte dal processo di lucidatura di un campione contenente diverse fasi con caratteristiche meccaniche molto diverse tra loro, la Fig. 6 mostra chiaramente alcuni aspetti:

- 1- nello strato di grafite si trova silicio (P3-P9),
- 2- il segnale del silicio diventa nullo al bordo della matrice (P10),
- 3- esiste una regione di transizione nella quale il segnale del carbonio progressivamente decresce mentre quello del titanio cresce (P8-P10).

Pur non essendo alta la risoluzione spaziale ottenibile con EDS, essa è comunque sufficiente, data la particolare preparazione del campione, a garantire che gli andamenti descritti siano reali e non artefatti sperimentali.

Al fine di ottenere ulteriori informazioni sugli elementi leggeri e una risoluzione spaziale di circa 200 nm, sono state eseguite misure di

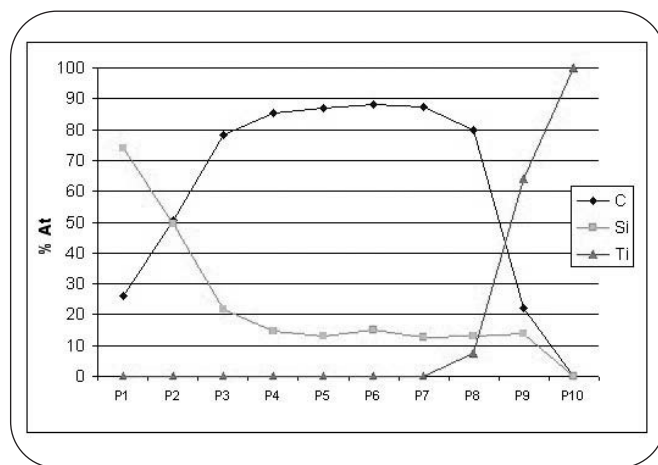


Fig. 6

Concentrazione degli elementi misurata con EDS lungo la direzione mostrata in Fig. 5.

Concentration element profiles measured by EDS microanalysis along the direction shown in fig. 5.

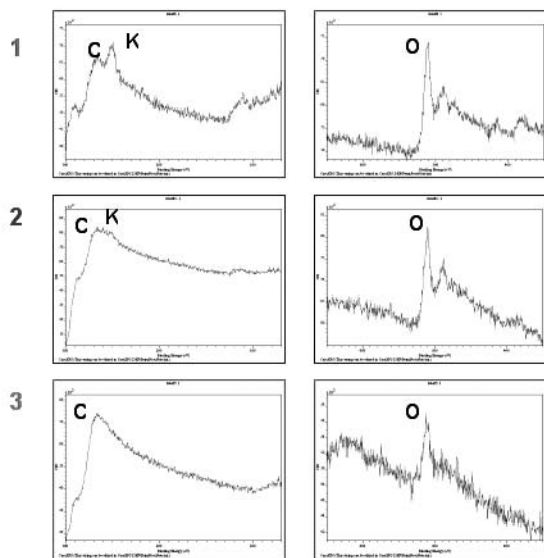
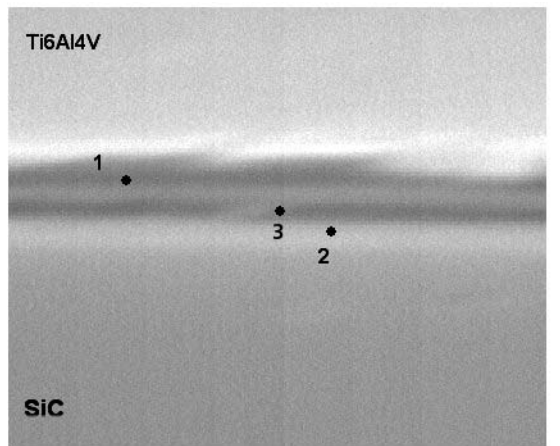


Fig. 7

Immagine SEM dello strato di carbonio intorno ad una fibra nel campione tal quale ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$). Sono riportati dall'alto verso il basso gli spettri Auger misurati nei punti 1, 2 e 3.
SEM image of the carbon coating around a fiber in the as-fabricated material ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$). Auger spectra obtained in points 1, 2, 3 are displayed.

spettroscopia Auger. In particolare sono state analizzate la matrice, le fibre, lo strato di carbonio che circonda le fibre concentrando le indagini nelle due interfacce carbonio-matrice e carbonio-SiC. I campioni analizzati sono quelli riportati in Tab. 1, tuttavia per brevità, saranno riportati solo i risultati ottenuti nelle indagini relative al campione come preparato (Pr 1) e quello che ha subito il trattamento termico di 1000 h a 600°C (Pr 7).

L'analisi del campione Pr 1 ha evidenziato la presenza di elementi contaminanti come calcio e potassio probabilmente dovuti alla preparazione meccanica-metallografica.

Inoltre, quantità variabili di ossigeno sono presenti in ogni parte del campione. Dal confronto diretto tra il campione tal quale e trattato termicamente, si evidenzia come in quest'ultimo vi sia un contenuto maggiore di ossigeno. Quanto appena esposto è documentato nelle Figg. 7 e 8, in cui sono riportate le immagini SEM e i rispettivi spettri AES acquisiti nelle interfacce tra fibra-carbonio e carbonio-matrice.

Nel campione tal quale (Fig. 7) lo spessore di carbonio non è costan-

te e si possono distinguere tre zone diverse, identificate dai punti 1-3, sui quali è stata eseguita l'analisi con elettroni Auger.

Gli spettri AES corrispondenti ai punti 1, 2 e 3 sono riportati dall'alto verso il basso in Fig. 7. Gli spettri mostrano la presenza di ossigeno nelle due interfacce (punti 1 e 2) e in misura minore nello strato di carbonio.

Fig. 8 mostra lo strato di carbonio nel materiale trattato per 1000 h a 600°C . Anche in questo caso, come in Fig. 7, gli spettri AES misurati nei punti 1, 2 e 3 sono riportati dall'alto verso il basso. Si può osservare che lo strato di carbonio appare più uniforme, ma anche più sottile rispetto al campione di partenza. L'analisi spettroscopica mostra che un segnale intenso di ossigeno è presente solo nell'interfaccia carbonio-matrice.

La composizione chimica determinata tramite analisi XPS lungo la sezione di taglio dei campioni (su un'area di circa 1 mm^2), è riportata in Tab. 2. Il confronto diretto delle concentrazioni conferma che il campione trattato termicamente contiene una quantità di ossigeno superiore rispetto a quello non trattato.

Purtroppo, da questa analisi, non è possibile identificare con certezza la presenza di TiC in quanto il segnale del Ti 2p è piuttosto complesso per la presenza di diverse specie chimiche: nitruri e ossidi. In particolare i nitruri di titanio danno luogo ad un segnale che si sovrappone

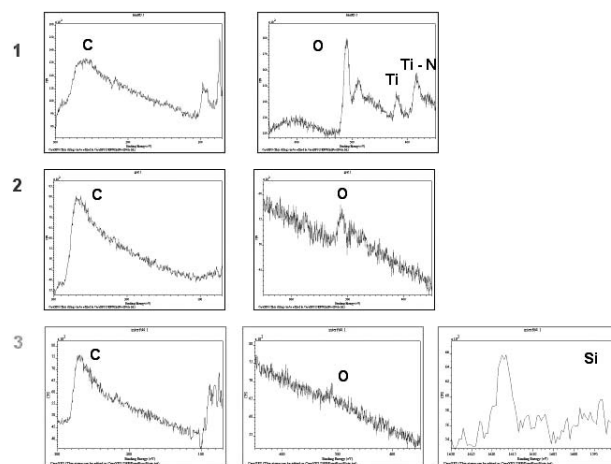
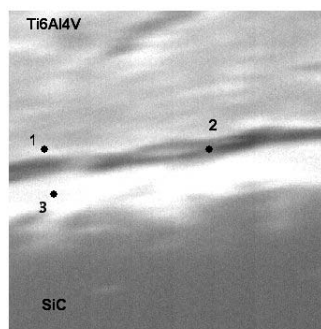


Fig. 8

Immagine SEM dello strato di carbonio intorno ad una fibra nel campione trattato a 600°C per 1000 h ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$). Sono riportati dall'alto verso il basso gli spettri Auger misurati nei punti 1, 2 e 3.

SEM image of the carbon coating around a fiber in the material treated at 600°C for 1000 h ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$). Auger spectra obtained in points 1, 2, 3 points are displayed.

	C (carb.)	C (graf.)	C (C=O, C=C)	O	Si	Ti
Pr 1 (% atomica)	14.4	15.8	-	14.2	31.3	24.2
Pr 7 (% atomica)	11.2	21.7	3.9	21.2	27.4	14.6

Tab. 2

Composizioni chimiche, espresse in % atomica, dei campioni Pr1 e Pr7, ottenute nelle misure XPS delle superfici lungo le sezioni di taglio. C (carb.) e C (graf.) si riferiscono rispettivamente al carbonio presente sotto forma di carburo (SiC) e nella grafite. C (C=O, C=C) è invece il carbonio legato con ossigeno o in altro modo con carbonio.

Chemical compositions, expressed in atomic %, of the sample Pr1 and Pr7, obtained by XPS measurements on the sections. C (carb.) and C (graph.) refer respectively to carbon in form of carbide (SiC) and grafite. C (C=O, C=C) is the carbon binded with oxygen or in other way with carbon.

pone al segnale del carburo di titanio generando ambiguità nell'interpretazione dei dati e, qualora fossero entrambi presenti, non sarebbe possibile identificarli se non da un'analisi indiretta dei dati.

Per cercare di ottenere maggiori informazioni, lo studio AES è stato effettuato anche sulla sezione dei campioni generata mediante il trattamento descritto in Fig. 2.

La Fig. 9 riporta l'immagine SEM del campione trattato termicamente sulla quale sono stati ottenuti gli spettri AES. La posizione e la preparazione della superficie permettono di essere nelle migliori condizioni per osservare l'interdiffusione degli elementi nell'interfaccia carbonio-matrice. Nella micrografia in alto si rileva carbonio all'interno della matrice in una posizione distante dall'interfaccia originaria.

Gli spettri acquisiti nei diversi punti della micrografia in basso, evidenziano come tracce di titanio si trovino all'interno dello strato originario di carbonio, ma solo in prossimità dell'interfaccia con la matrice. Questi dati mostrano come, rispetto al confine originario, il carbonio sia penetrato nel titanio e il titanio nel carbonio.

Il risultato è in accordo con quanto osservato da altri ricercatori [1-3, 9]. Questo secondo processo (diffusione del titanio nel carbonio) è ovviamente meno profondo in quanto il titanio è molto meno mobile del carbonio. In ogni caso esiste una zona dove sono presenti sia titanio che carbonio a conferma di quanto rilevato con microanalisi EDS già nel campione tal quale.

I risultati sperimentali non mostrano importanti variazioni dell'interfaccia carbonio-matrice a seguito dei trattamenti termici eseguiti. Questo è in buon accordo con quanto evidenziato da prove meccaniche eseguite su provini sottoposti agli stessi trattamenti. Questi dati, riportati in un altro lavoro, [10], mostrano come le caratteristiche ricavate in prove di trazione dei campioni trattati siano sostanzialmente simili a quelle dei campioni appena fabbricati.

Per spiegare questo comportamento occorre ricordare che il procedimento di fabbricazione del composito prevede una permanenza del materiale a 890 °C per circa 1,5 h. In queste condizioni le fibre reagiscono con la matrice e la crescita della zona di reazione può esser descritta da una legge parabolica:

$$(1) \quad x = kt^{1/2}$$

dove x è lo spessore della zona di reazione, t il tempo. k è una funzione della temperatura di esposizione T :

$$(2) \quad k = k_0 e^{-\frac{Q}{2RT}}$$

essendo k_0 il fattore pre-esponenziale, Q l'energia di attivazione apparente, R la costante dei gas.

Prendendo $k_0 = 4.88 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1/2}$ e $Q = 252 \text{ kJ/mole}$ [9] si ottiene per

le condizioni del processo di fabbricazione $x = 0.78 \mu\text{m}$.

Se consideriamo tra i trattamenti termici da noi eseguiti quello a temperatura e tempo maggiori ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 1000 \text{ h}$), la relazione (1) fornisce uno spessore $x = 0.26 \mu\text{m}$. Questo valore sovrastima di gran lunga il dato reale per le seguenti ragioni.

1) I valori di k_0 e Q utilizzati nel calcolo sono stati misurati da Gundel & Wawner [9] in regione bifasica ($\alpha + \beta$). Essendo la diffusività del carbonio nella fase β maggiore di quella nella fase α , è la prima ad influenzare maggiormente il processo e quindi i valori di k_0 e Q . Nel caso dei trattamenti termici considerati il materiale invece è costituito solo da fase α .

2) Il materiale sottoposto ai trattamenti termici ha già una zona di reazione, formatasi al momento della fabbricazione, quindi esistono zone di TiC attraverso le quali la diffusione è molto più lenta che nella matrice.

Nonostante le semplificazioni adottate, che portano a stimare molto in eccesso lo spessore della zona di reazione, il valore trovato ($x = 0.26 \mu\text{m}$) è ancora molto inferiore a quello calcolato per il processo di fabbricazione.

Questo significa che le reazioni che hanno luogo all'interfaccia carbonio-matrice durante la fabbricazione del composito sono molto

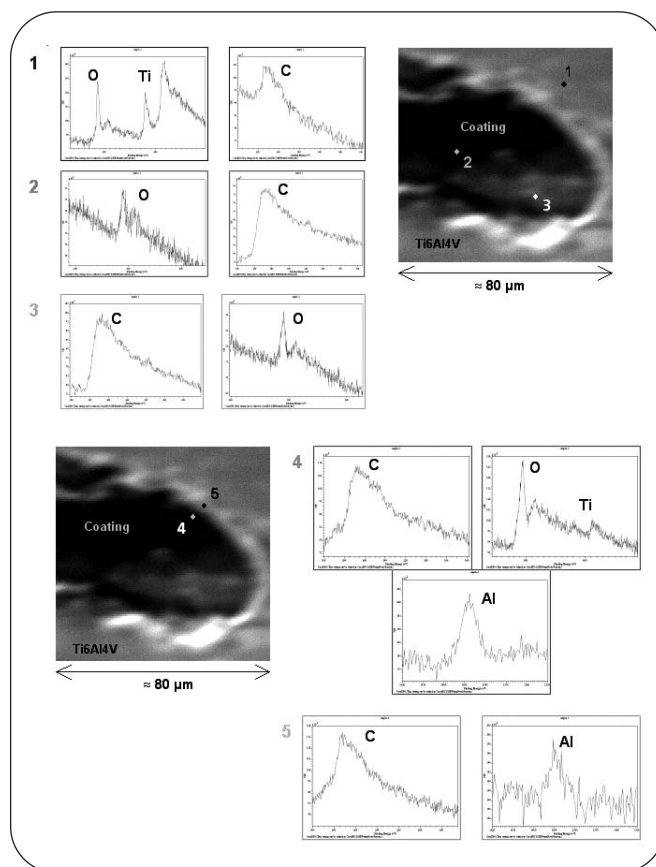


Fig. 9

Spettri AES registrati su un campione trattato a 600°C per 1000 h e preparato metallograficamente come mostrato in Fig. 2.

AES spectra obtained by examining a sample heat-treated at 600°C for 1000 h and prepared as shown in fig. 2.

più importanti di quelle che possono avvenire successivamente a seguito di trattamenti fino a 600 °C anche per tempi prolungati di esposizione.

CONCLUSIONI

Questo lavoro mostra che non si verificano importanti variazioni dell'interfaccia carbonio-matrice a seguito dei trattamenti termici eseguiti. Le reazioni che hanno luogo all'interfaccia carbonio-matrice durante la fabbricazione del composito sono molto più importanti di quelle che possono avvenire successivamente a seguito di trattamenti fino a 600 °C anche per tempi prolungati di esposizione.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C. ARVIEU, J.P. MANAUD and J.M. QUENISSET, J. of Alloys and Compounds 368 (2004) p.116.
- 2) Y.C. FU, N.L. SHI, D.Z. ZHANG and R. YANG, Materials Science and Engineering A426 (2006), p.278.
- 3) G. DAS, Metallurgical Transactions A 21A (1990) p.1571.
- 4) P. MARTINEAU, R. PAILLER, M. LAHAYE and R. NASLAIN, J. of Materials Sci. 19 (1984) p.2749.
- 5) M.E. TATA, R. MONTANARI, C. TESTANI and G. VALDRE', La Metallurgia Italiana 7-8 (2005) p.43.
- 6) S. KACIULIS, Spettroscopia elettronica delle superfici, in Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali, a cura di R. Montanari, AIM, 2005, p. 103-129.
- 7) J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOLE, K.D. BOMBEN, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, USA 1995.
- 8) L.E. DAVIS, N.C. MAC DONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH, R.E. WEBER, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, USA 1976.
- 9) D.B. GUNDEL and F.E. WAWNER, Scripta Metall. et Mater. 25 (1991) p.437.
- 10) C. TESTANI, G. COSTANZA, R. MONTANARI, M.E. TATA, Atti del 31° Convegno Nazionale AIM, Milano Novembre 2006.

ABSTRACT

MICRO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF FIBER-MATRIX INTERFACE IN Ti6Al4V-SiC COMPOSITE

Keywords: composite materials, titanium and alloys, materials characterization, electron microscopy, heat treatments

The examined composite has the Ti6Al4V matrix reinforced by unidirectional SiC fibers (SCS-6) whose structure is shown in Fig.1. Under thermo-mechanical stresses diffusion phenomena and chemical reactions may occur at the fiber-matrix interface leading to instability and rupture [1-4].

The material has been fabricated at C.S.M. Spa (Centro Sviluppo Materiali) by Hot Isostatic Pressing process (HIP); details of its preparation and characterization are reported in [5]. The samples have been subjected to the heat treatments reported in the Tab. 1.

The interface has been examined by energy dispersion spectrometry (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) to assess chemical profiles in as-fabricated condition and after different heat treatments in vacuum. A detailed description of XPS and AES techniques can be found in ref. [6-8].

The concentration of the chemical elements has been determined by examining metallographic sections. Analyses have been performed in several positions of fiber, fiber-carbon interface, carbon coating and matrix. To get observation zones of greater extension, surfaces forming a small angle ($\approx 2^\circ$) with the major axis of fibers have been prepared by mechanical polishing (sketch in Fig.2).

Fig. 3 shows the XPS chemical image of a cross-section in as-fabricated state. The image and its detail in Fig.4 indicate that the chemical status of carbon is of two different types: graphite (BE of 284.7 eV) and carbide (BE of 283.0 eV). Fig.5 shows the SEM image of a sample prepared as described in Fig.2. Ten EDS measurements, from point P1 to P10, have been carried out along the direction indicated by the arrow; the distance between each test position is 10 μm . The results, plotted in Fig.6, can be summarized as follows:

- 1- Si is found in graphite (P3-P9),
- 2- Si signal disappears at the boundary graphite-matrix,
- 3- there is a transition region where progressively the signal of carbon decreases while that of titanium increases (P8-P10).

In EDS measurements the diameter of interaction volume is 1,5 μm for matrix and 4 μm for carbon. To get an higher spatial resolution ($\sim 200 \text{ nm}$), AES examinations have been performed on all the samples. To simplify only the results about the most different samples (as-fabricated and treated 1000

h at 600 °C) are reported in this paper (Fig.7 and Fig.8 respectively).

Fig.7 shows that the thickness of carbon layer is not homogeneous and three different zones (points 1, 2 and 3) are observed. AES spectra indicate the presence of oxygen in the interfaces (points 1 and 2) and in minor quantity also in the carbon layer (point 3). Potassium has been found too.

In the heat treated sample (Fig.8) the carbon layer is thinner and more uniform than in as-fabricated one. The signal of oxygen is high only at the interface carbon-matrix where titanium is also present.

XPS quantitative analyses on cross sections of 1 mm^2 (Tab. 2) show the higher content of oxygen in the heat treated samples but are not able to find evidence of TiC. Fig.9 shows the image of a sample heat treated at 600 °C for 1000 h and prepared as shown in Fig.2.

In fact, the preparation of the surface allows to examine in the best conditions the diffusion of elements through the interface carbon-matrix. The AES spectra evidence the presence of titanium inside the carbon coating near the interface (point 4) and of carbon inside the matrix (point 5). Therefore, with respect the as-fabricated condition, carbon is penetrated in titanium and titanium in carbon. This result is in agreement with those from EDS micro-analysis (Fig. 6) and with literature data [1-3, 9].

The aforesaid analyses show that the interface after heat treatment do not undergo relevant changes with respect the as-fabricated state. To explain experimental data theoretical models [9], which allow to calculate the reaction zone growth, have been considered. According to these models the values of the thickness x of the reaction zone have been obtained for fabrication condition ($T_1 = 890^\circ\text{C}$, $t_1 = 1,5 \text{ h}$) and for heat-treatment parameters ($T_2 = 600^\circ\text{C}$, $t_2 = 1000 \text{ h}$). The values of Q and k_0 introduced in eqs.(1) and (2) have been taken from ref. [9] and were determined for a ($\alpha+\beta$) structure.

In the second case the calculated data lead to overestimate the thickness of the reaction zone because the values of Q and k_0 introduced in eqs.(1) and (2) refer to a biphasic structure while at 600 °C the matrix is made exclusively of α phase. It is worth to recall that the carbon diffusion is larger in β than in α . Moreover, the heat treated material already has a zone of reaction, formed during fabrication process, thus carbon should cross first the TiC layer where diffusion is slower than in the matrix. In spite of that, the calculated data indicate that the reaction zone in the heat treated material ($x = 0,26 \mu\text{m}$) is lower than in the as-fabricated one ($x = 0,78 \mu\text{m}$). The result indicates that the reactions in the carbon-matrix interface during the fabrication of composite, are much more important than those occurring after prolonged exposure at 600 °C, working temperature foreseen for the material application in aeromobile engines. That is confirmed also by mechanical tests performed by some of us on the same materials [10].