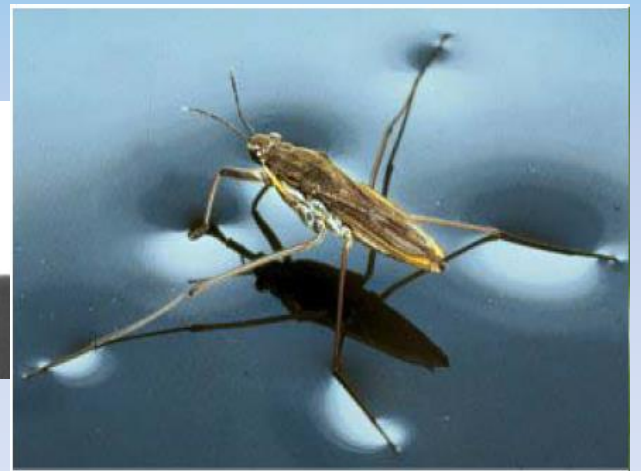
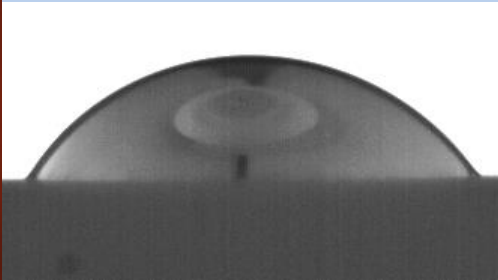
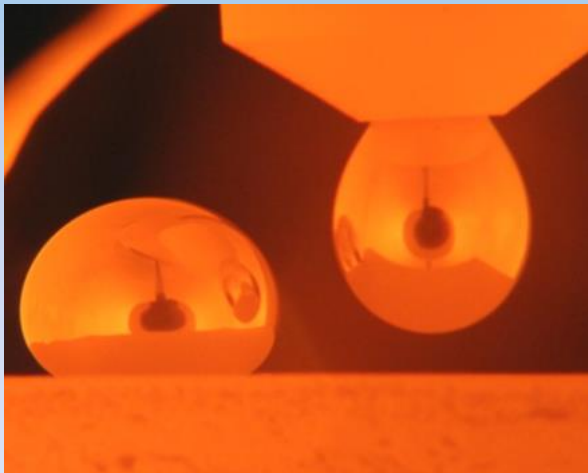
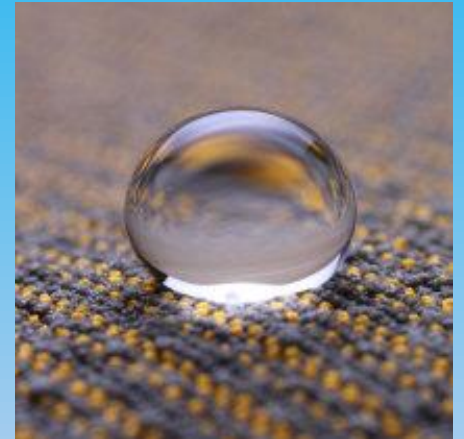


**SUPERFICI E INTERFACCE:**  
dalla  
***TENSIONE SUPERFICIALE***  
alla  
***BRASATURA METALLO-CERAMICO***

Alberto Passerone  
ICMATE – CNR, Genova

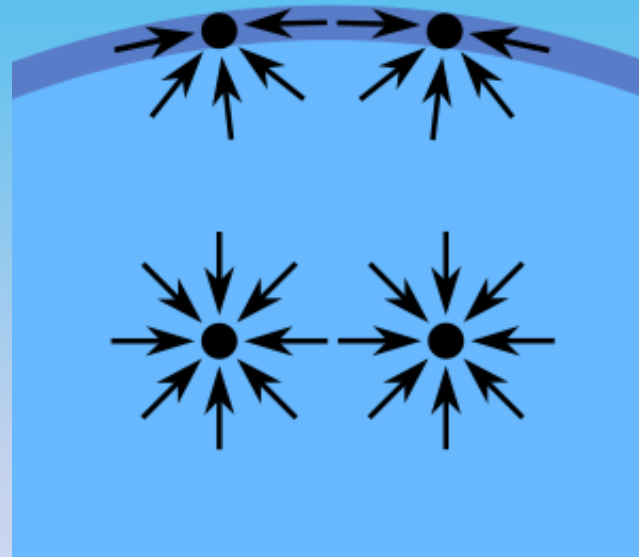


UNITE-DCCI-UNIGE, Genova Aprile 2019



*Barthlott, Wilhelm; Ehler, N. Eur. Pat. , EP 0772514, 1998*

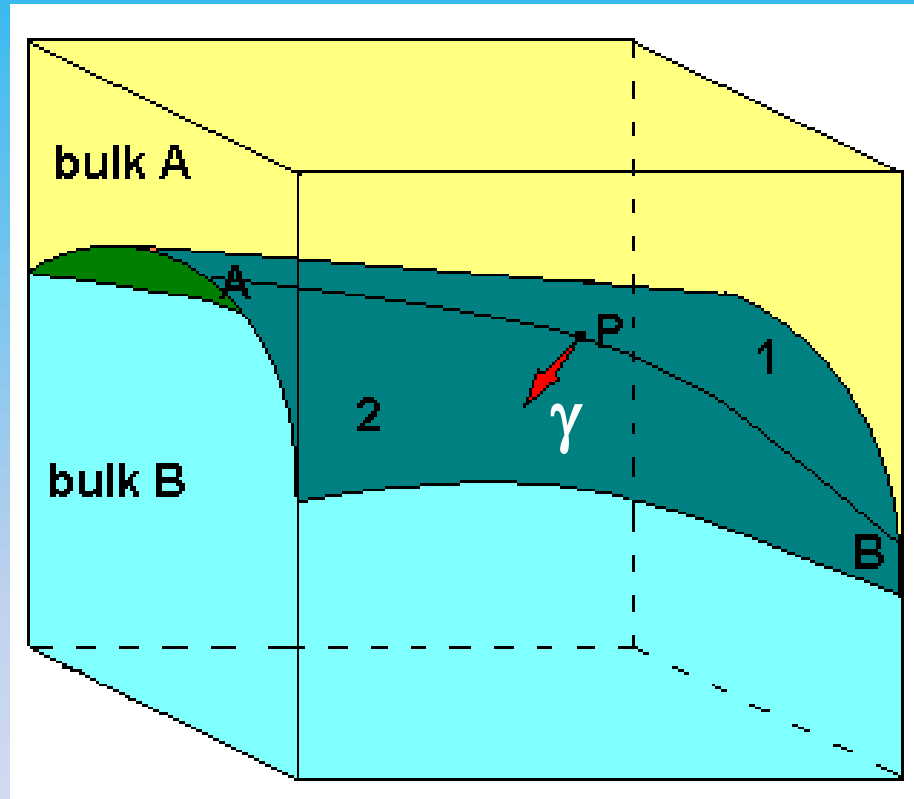
## Origine della TENSIONE SUPERFICIALE



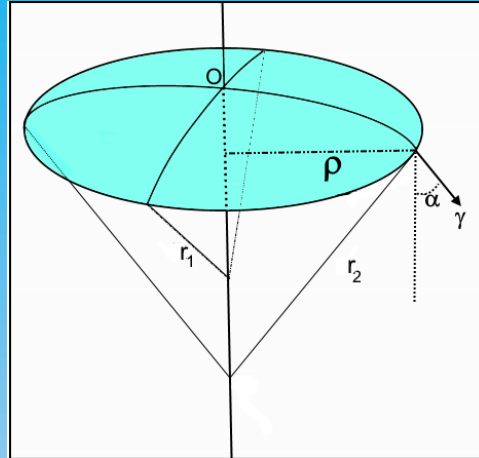
Le **forze di coesione** non-bilanciate tra le molecole del liquido sono responsabili del fenomeno noto come **tensione superficiale**. Infatti, le molecole alla superficie non sono contornate dallo stesso numero di molecole rispetto a quelle nel volume: pertanto, si attraggono più fortemente, creando una **pressione interna** e forzando la superficie liquida a contrarsi all'area minima.

All'interfaccia tra due materiali, le proprietà fisiche cambiano rapidamente a distanze paragonabili alla scala di separazione molecolare. Poiché **una molecola all'interfaccia è esposta a un ambiente diverso da quello interno al materiale**, avrà anche un'energia di legame diversa. La differenza nell'energia di legame molecolare si manifesta come densità macroscopica di **energia superficiale**.

Matematicamente, le forze superficiali interne sono rappresentate dalla **tensione superficiale**, definita come la forza tangente alla superficie per unità di lunghezza.



**Definizione di TENSIONE SUPERFICIALE  $\gamma$**



Se  $g=0$ , la calotta sferica ( $r=r_1=r_2$ )  
è sottoposta all'azione:

- a) Della **tensione superficiale**  $\gamma$  lungo la circonferenza,
- b) Delle **pressioni interna ed esterna**:  $p'$  e  $p''$ .

Equilibrio delle Forze in direzione Z:

1. Dovute alla pressione:  $F_1 = (p''-p') A = (p''-p') \pi \rho^2$

2. Dovute alla Tensione Superficiale  $F_2 = -\gamma \cos \alpha 2 \pi \rho$

Ma, dato che  $\rho/r = \cos \alpha$  otteniamo:  $F_2 = -\gamma \rho/r 2 \pi \rho = 2\gamma/r \pi \rho^2$

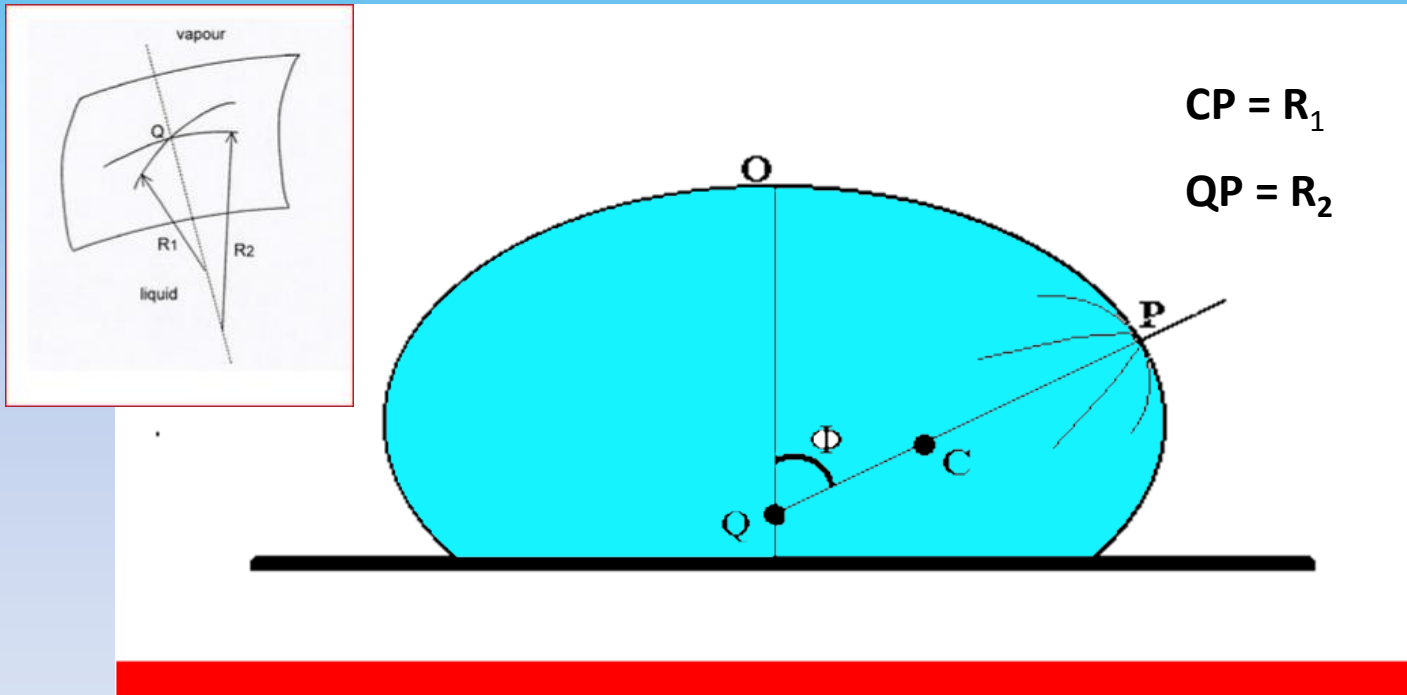
Equilibrio meccanico:  $F_1 + F_2 = 0 \implies (p''-p') \pi \rho^2 - 2\gamma/r \pi \rho^2 = 0$

$p''-p' = 2\gamma/r$       Equazione di LAPLACE  
per interfacce sferiche

Effetto della Gravità:

$p'$  and  $p''$  variano con l'altezza.

Goccia di liquido su superficie piana: la goccia assume una forma particolare; maggiore il volume (e/o la densità) del liquido, maggiore la deviazione del profilo della superficie dalla forma sferica



L'equazione di Laplace diviene:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \rho g Z \quad (1805)$$

Esplicitando i raggi di curvatura in coordinate cartesiane, questa equazione può essere riscritta nella forma:

$$\frac{1}{R_1/R_a} + \frac{\sin \phi}{x/R_a} = 2 + \beta \frac{z}{R_a}$$

Equazione di Bashforth-Adams (1883)

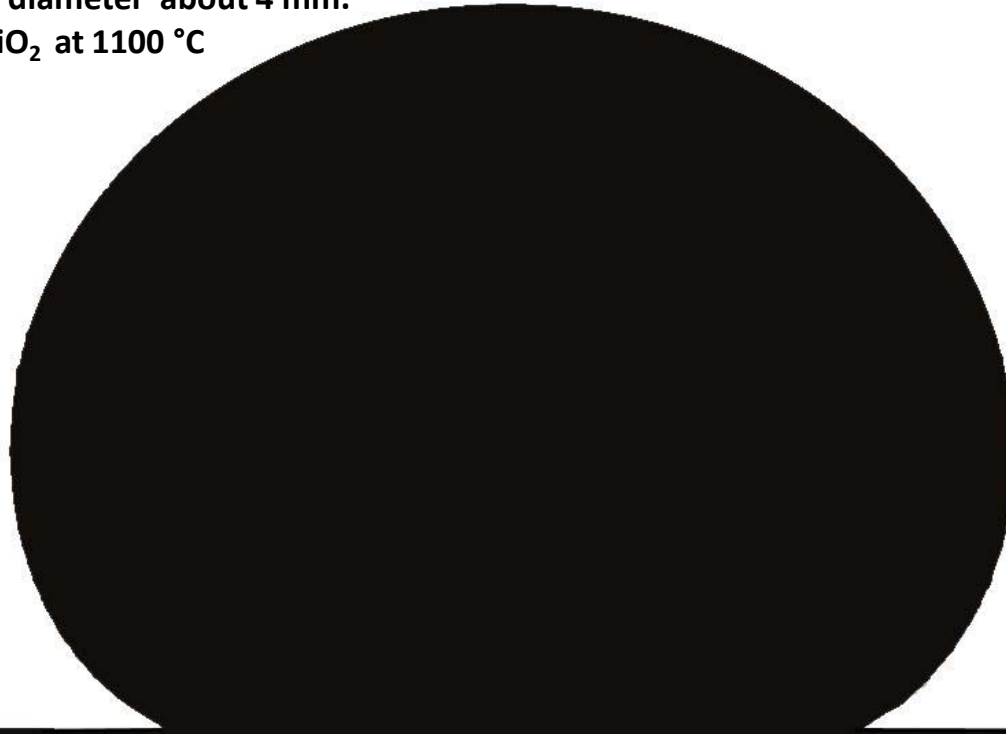
$$\beta = \frac{\Delta \rho g R_a^2}{\gamma}$$

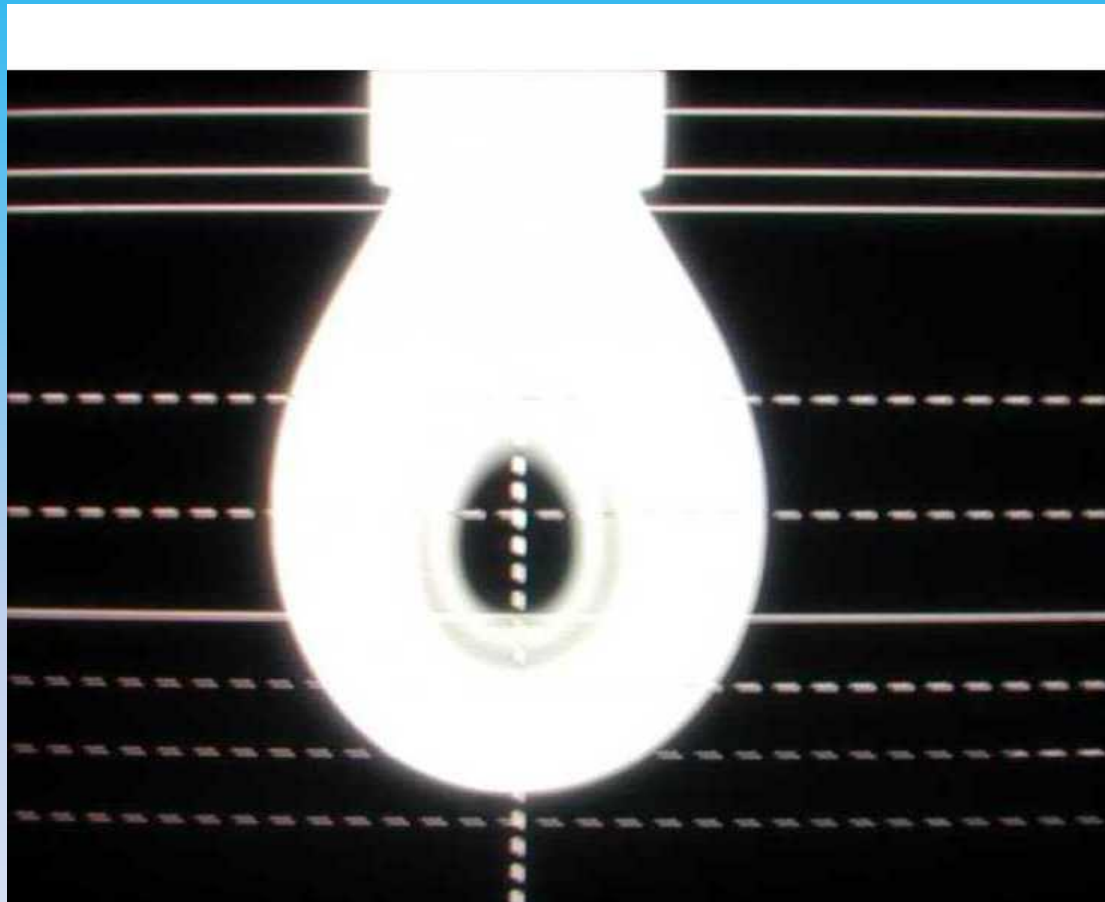
è detto **Bond Number**

$R_a$  è il raggio di curvatura all'apice della goccia

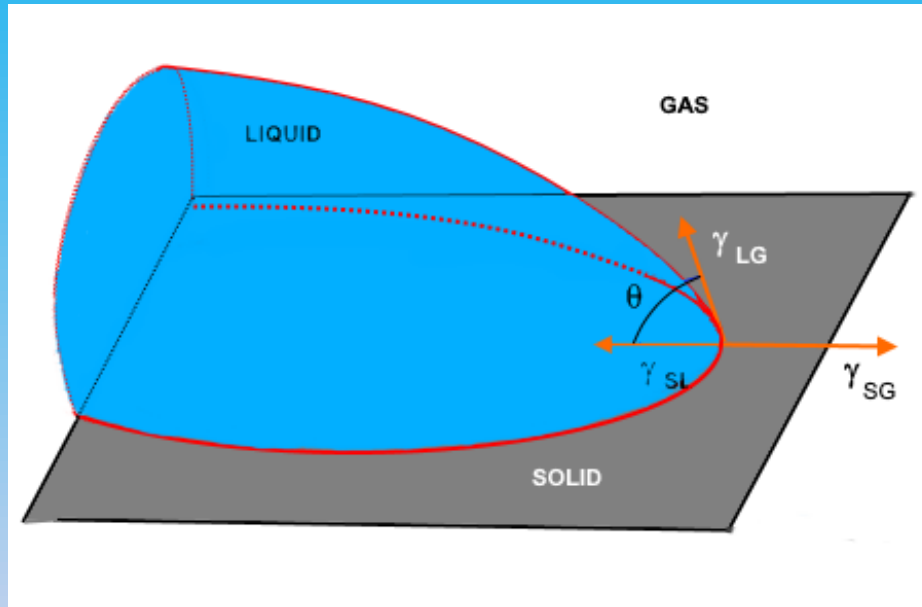


Sessile-drop: image in back-light,  
max diameter about 4 mm.  
Ag-SiO<sub>2</sub> at 1100 °C





**Pendent drop**



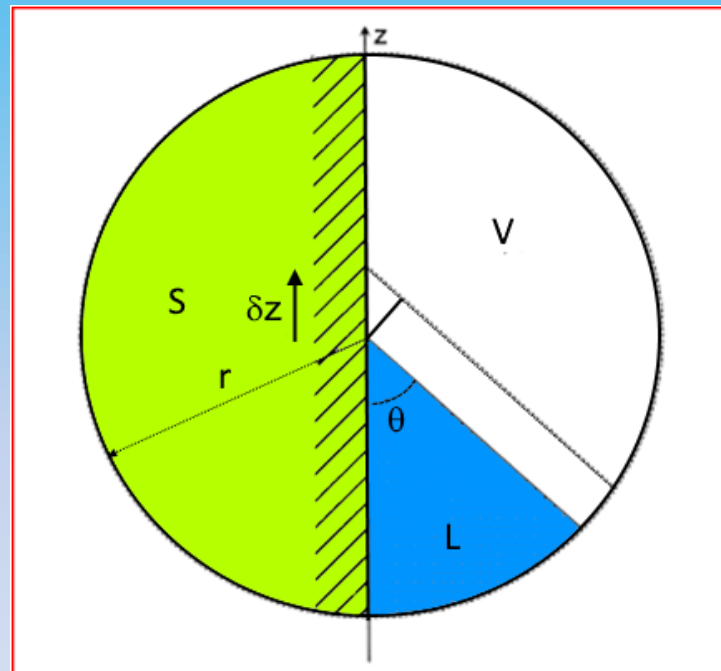
$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

**YOUNG Equation (1805)**

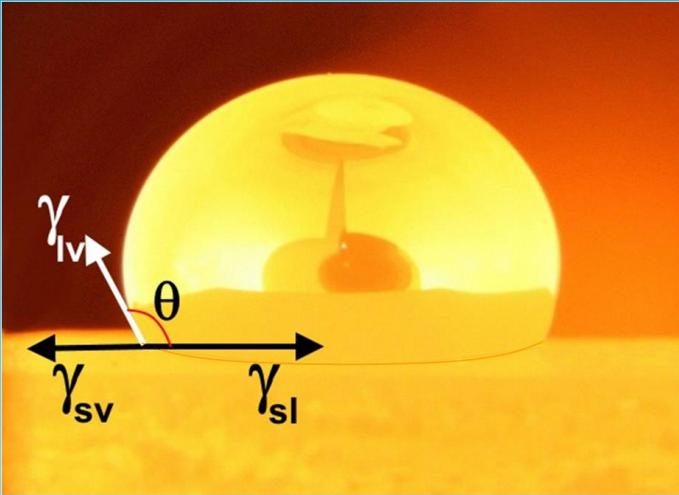
Derivazione eq. di Young:

$$F_s ( z+\delta z) - F_s(z) = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \delta z + \cos ( \theta ) \gamma_{LV} \delta z$$

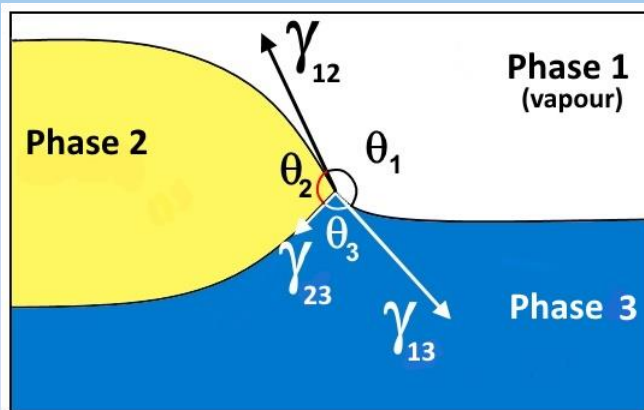
All'equilibrio:  
 $\delta F/\delta z=0$



$F_s$  = energia libera di superficie per unità di lunghezza

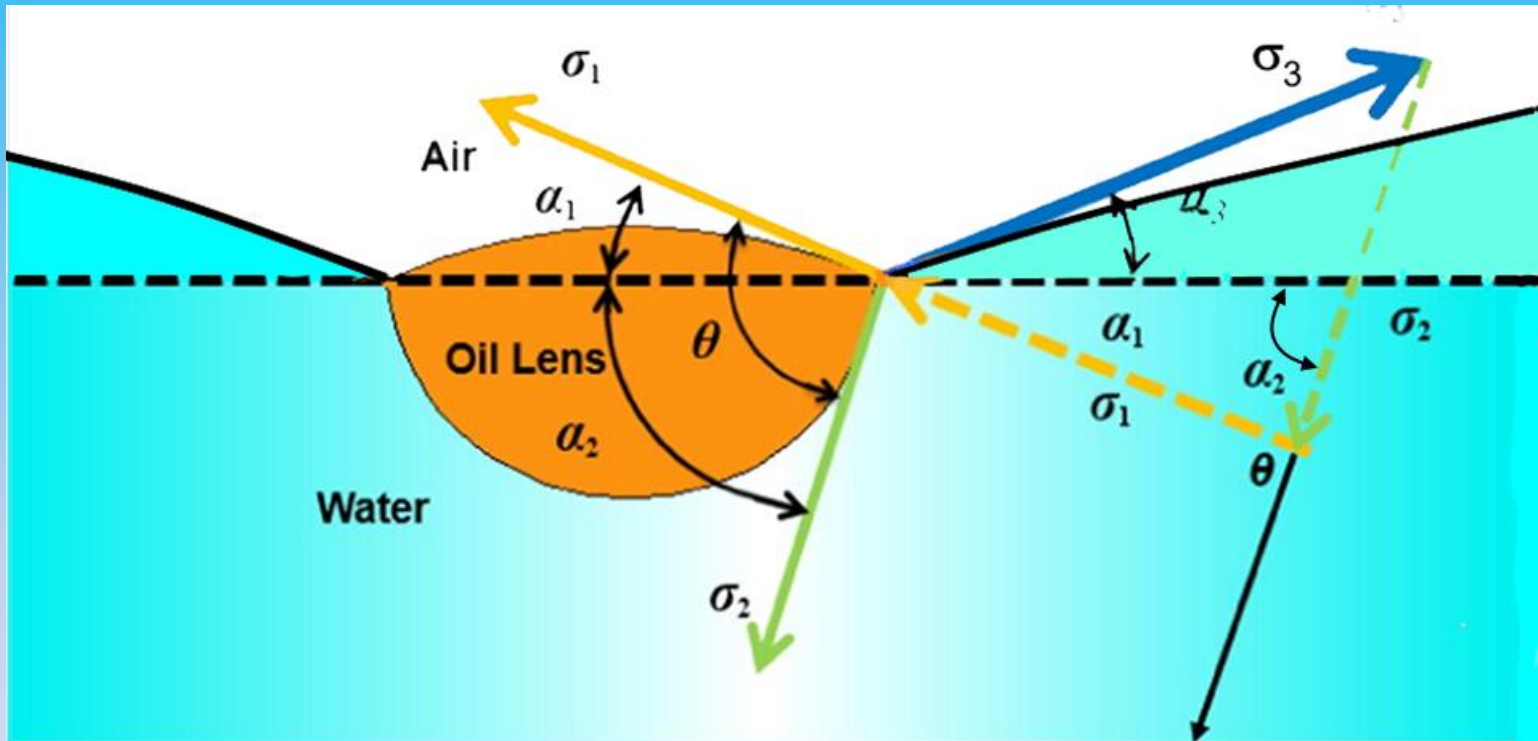


$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$



$$\sin \theta_3 / \gamma_{12} = \sin \theta_2 / \gamma_{13} = \sin \theta_1 / \gamma_{23}$$

“triangolo di Neumann”



## ***Relazioni Fondamentali***

**Equazione di Laplace**

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

**Equazione di Young**

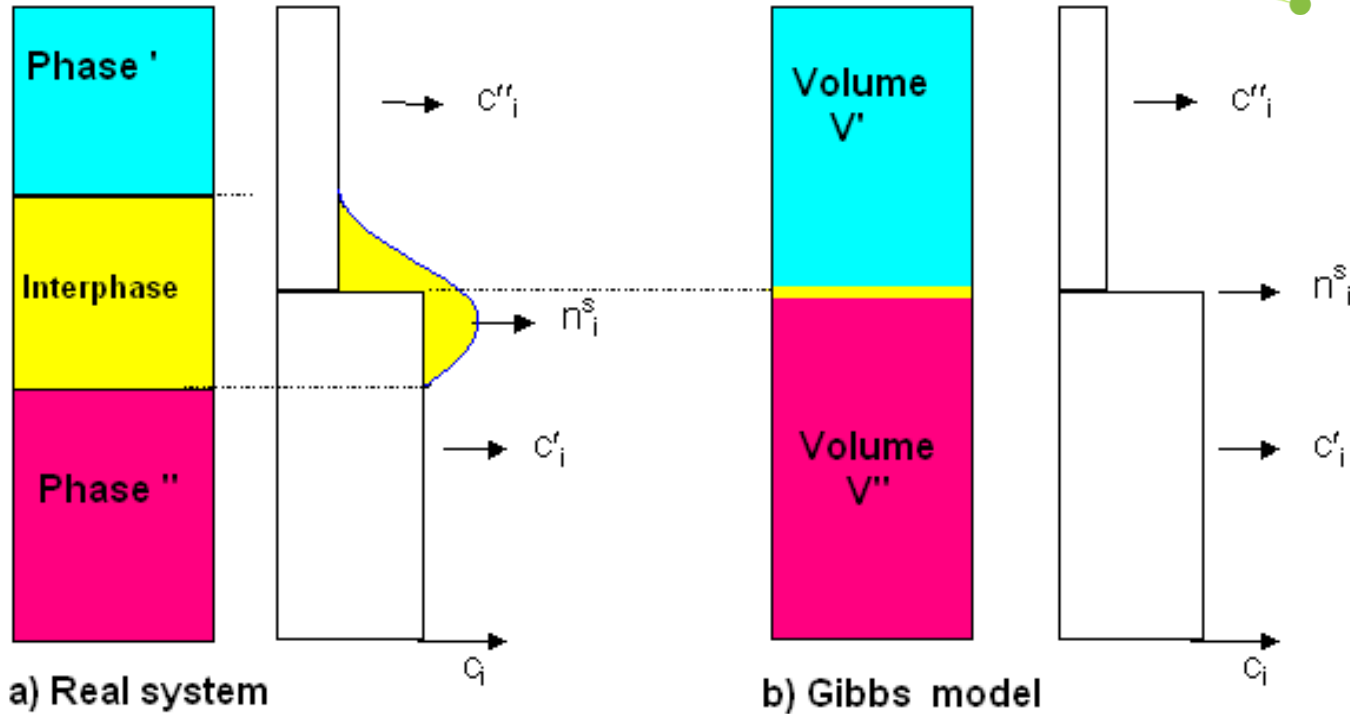
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

**Equazione di Young-Duprè**

$$W = \gamma_{LV} ( 1 + \cos \theta )$$

**Isoterma di adsorbimento di Gibbs**

$$d\gamma = -s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$



$$n_i^S = n_i - n_i' - n_i''$$

$$\Gamma_i = n_i^S / A$$



$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$$

A temperature e Pressione costante.

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad 1)$$

Integrando al 1):

$$\int_0^{G^\sigma} dG^\sigma = \gamma \int_0^A dA + \sum_i \mu_i \int_0^{n_i^\sigma} dn_i^\sigma$$

da cui:

$$\gamma = G^\sigma/A - \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad 2)$$

Se ora differenziamo la 2) si ottiene:

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + (Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i) = 0$$

La relazione (2) mostra che, in generale, **la tensione superficiale non può essere identificata con l'energia superficiale specifica**; tuttavia, ciò è vero nel caso di liquidi puri.

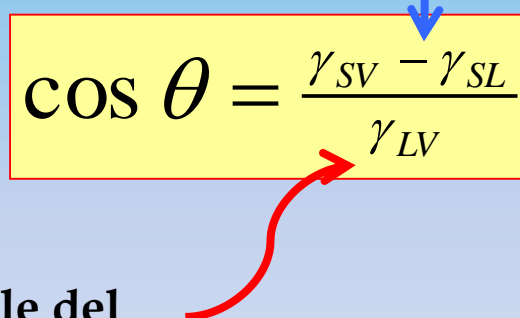
## Equazione di adsorbimento di Gibbs

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Come **aumentare la bagnabilità** di un solido? ( $\cos \theta \rightarrow 1$ )

Diminuire la tensione interfacciale mediante:

- a) **adsorbimento** all'interfaccia
- b) **reazione**


$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Diminuire la tensione superficiale del liquido mediante l'aggiunta di **elementi tension-attivi**

(*ma solo se l'angolo di contatto iniziale è  $< 90^\circ$* )

Per migliorare la bagnabilità in un sistema metallo-ceramico si può agire per:

a) **Modificare** la superficie del ceramico, (**adsorption**), cambiare la sua **stechiometria** o, semplicemente.....

.....usare **coatings** ad-hoc!

b) **Aggiungere elementi reattivi** alla fase liquida per formare prodotti intermedi di reazione (all'interfaccia) che siano bagnati meglio dalla fase liquida.

# Effetto della composizione

Per una soluzione binaria, a  $T = \text{cost.}$ , l'equazione di adsorbimento di Gibbs diviene

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B$$

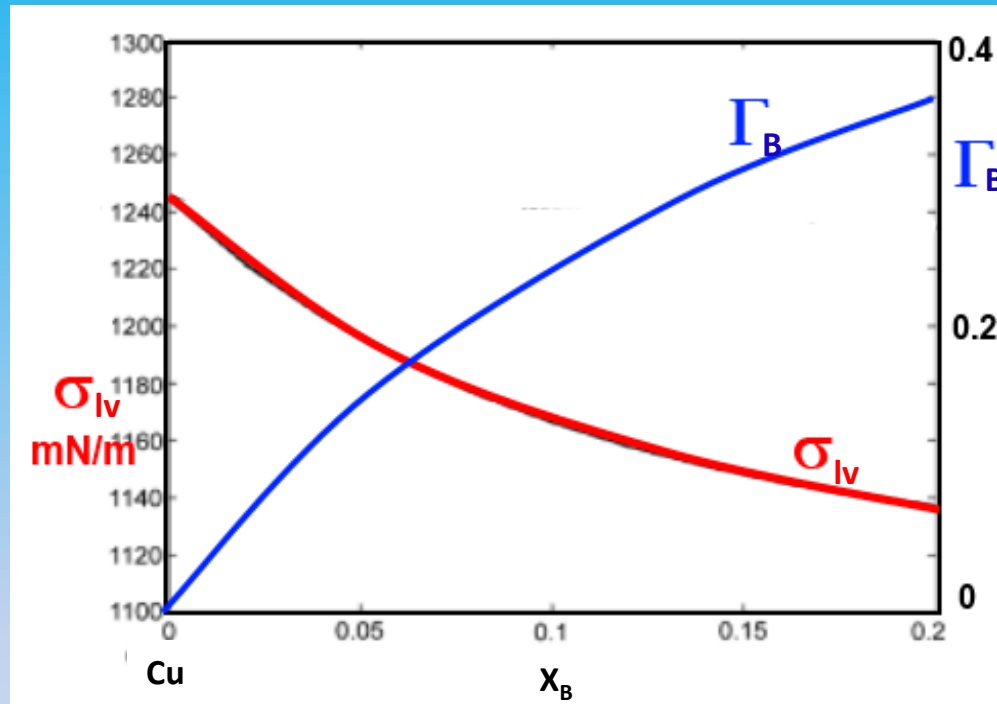
Trascurando la composizione della fase vapore otteniamo:

$$d\gamma = -\Gamma_{B,A} d\mu_B = -\left( \Gamma_B - \frac{X_B}{X_A} \Gamma_A \right) d\mu_B$$

Se poi ipotizziamo di essere in presenza di **soluzione diluita** ( legge di Henry) si ha:

$$\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln X_B} \approx -\Gamma_{B,A} \approx -\Gamma_B$$

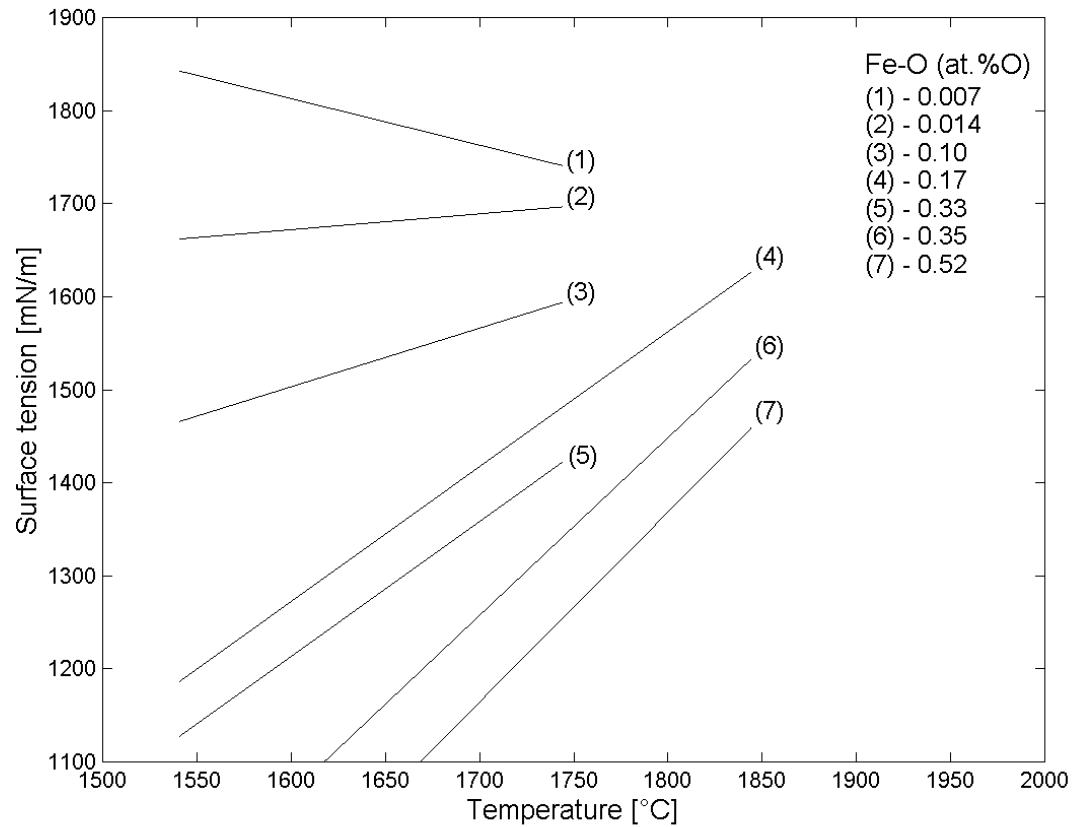
Più un soluto **abbassa** la tensione interfacciale, più tale soluto **segrega** all'interfaccia



Cu-B , 1870 K

A.Passerone , M.L.Muolo, R. Novakovic, D.Passerone  
 Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3277–3285

### Tensione Superficiale del Ferro in funzione del contenuto in ossigeno



**WETTING**  
**ad**  
**ALTA TEMPERATURA**  
**(sistemi metallo/ceramico)**

## I processi di bagnabilità sono governati da:



1. **Forze Fisiche** che prevalgono nelle interazioni a bassa temperatura di:

- **solidi a bassa tensione superficiale**
- **liquidi organici**
- **materiali con tipo di legame molto diverso (es. metalli-polimeri)**

Ma anche ad Alte Temperature in caso di **Bagnabilità Non-Reattiva**

In questi casi la bagnabilità può essere messa in relazione alle proprietà elettroniche, quali: **Potenziali di ionizzazione, polarizzabilità, costante dielettrica, resistività**, etc..

2) **Interazioni Chimiche**, che hanno un ruolo preminente nel **Wetting Reattivo**

In tali casi si devono prendere in considerazione:

- **I potenziali chimici degli elementi nelle differenti fasi**
- **l'energia libera di formazione dei possibili composti**
- **I coefficienti di diffusione**



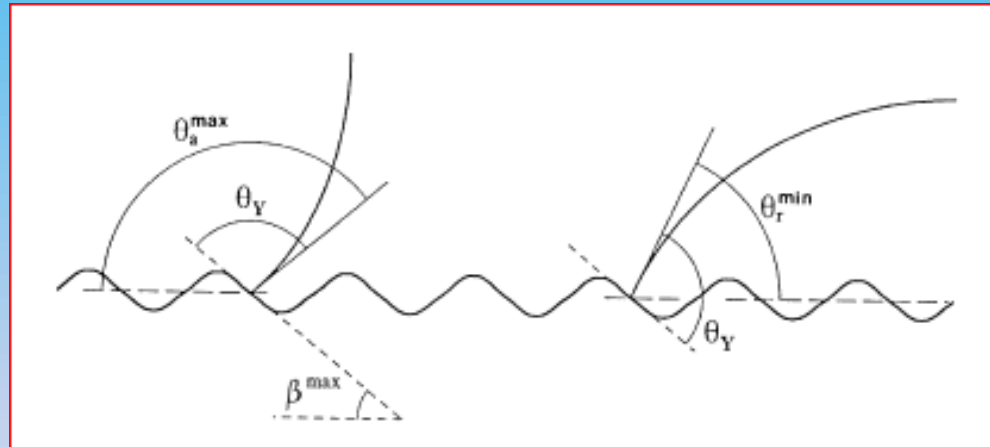
## Come valutare le proprietà di una coppia metallo-ceramico ai fini della bagnabilità.

E' necessario misurare, o valutare per via teorica:

- la **tensione superficiale** del metallo liquido ( $\gamma$ )
- l'**angolo di contatto** ( $\theta$ ) metallo-ceramico
- i **coefficienti di temperatura** di  $\gamma$  e di  $\theta$
- la possibilità di **reazioni** all'interfaccia
- la **tensione superficiale** del ceramico
- la sua **anisotropia**
- il **lavoro di adesione** e la **resistenza meccanica**
- i **DIAGRAMMI di FASE** degli elementi coinvolti

**CONDIZIONI  
che possono alterare i  
PROCESSI  
di  
BAGNABILITA'**

# RUGOSITA' DELLA SUPERFICIE



$$\cos \theta_w = R \cos \theta_Y$$

Wenzel equation

**Wenzel** propose, per superfici “rugose”, la seguente equazione che lega l’angolo di contatto “macroscopico”  $\theta_m$  all’angolo “intrinseco”  $\theta_Y$ :

$$\cos \theta_m = r \cos \theta_Y$$

$r$  è la “rugosità media” ( area reale/ area proiettata).

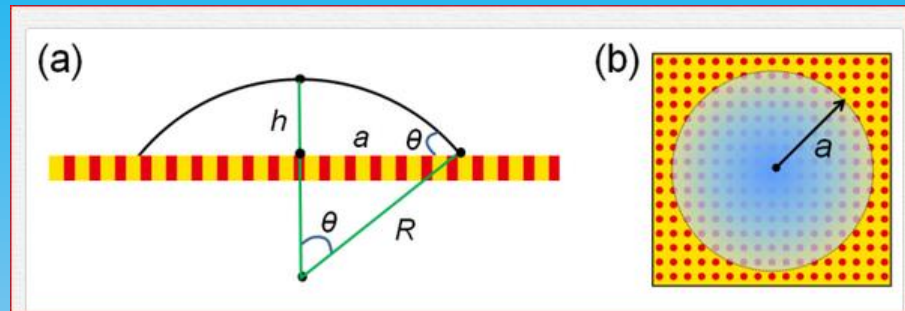
Siccome  $r$  è sempre  $\geq 1$ , ne consegue che

se  $\theta > 90^\circ$ ,  $\theta_m$  cresce col crescere della rugosità; accade il contrario quando  $\theta_m < 90^\circ$ .

Nel caso di **superfici piane eterogenee** i.e. superfici formate da due materiali differenti o da fasi differenti, l’angolo di contatto macroscopico può essere calcolato usando l’equazione di **Cassie**:

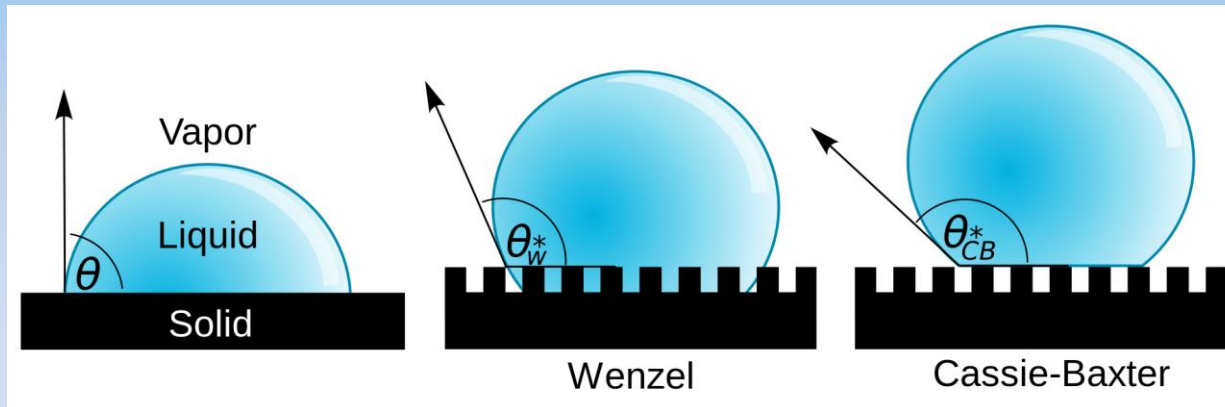
$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

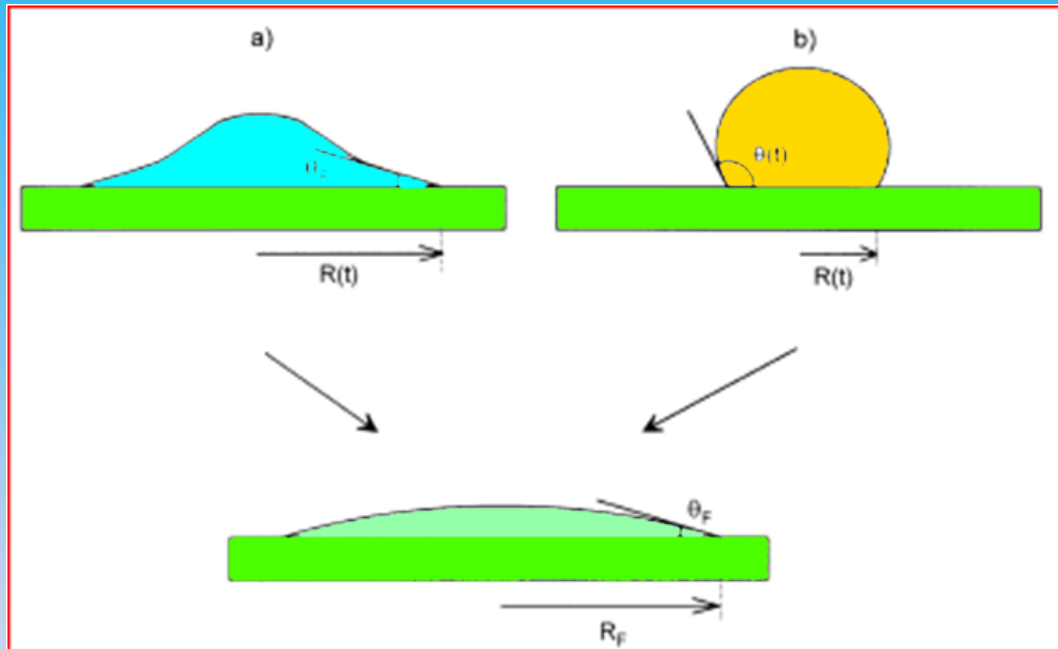
dove  $\theta_1$  e  $\theta_2$  rappresentano gli angoli di contatto sulle frazioni  $f_1$  ed  $f_2$  dell’area totale di contatto, rispettivamente.



Equazione di Cassie-Baxter

$$f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = \cos \theta$$





**Spreading inerziale (a) e viscoso (b);  
Sistema solido-liquido non-reattivo**

Effetto del

**SURFACE  
RESTRUCTURING**

L'energia libera di superficie è funzione dell'orientazione cristallografica dei grani che si affacciano alla superficie, così che anche l'energia interfacciale solido-liquido, e quindi la bagnabilità, siano affette da anisotropia.

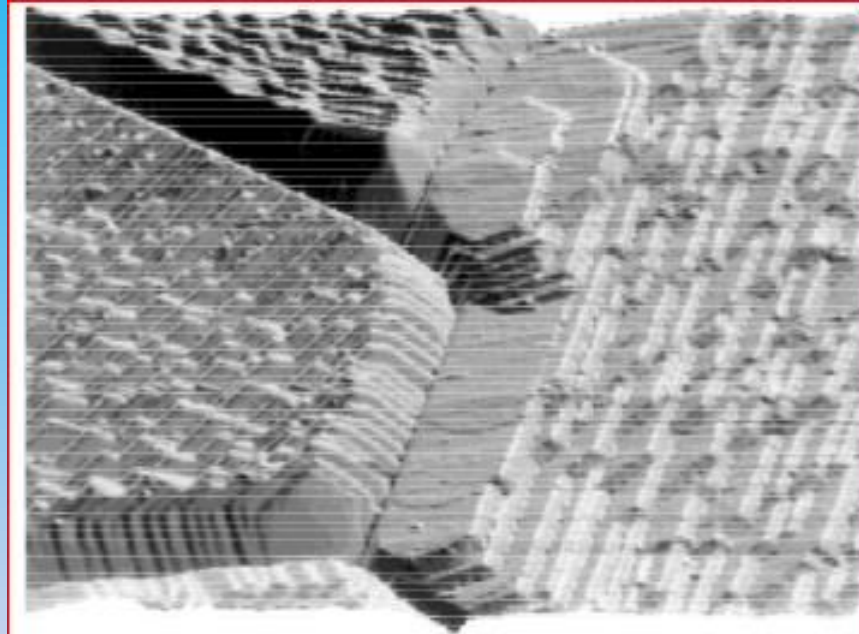
Se le tensioni interfacciali variano con l'orientazione, anche l'angolo di contatto di Young varierà (conseguenza: una goccia sessile non sarà più assi-simmetrica).

Ad alta temperature, per la maggiore mobilità atomica, i grani della superficie tendono a riorientarsi localmente per esporre i piani cristallografici più stabili.

Ciò comporta la nascita del faceting, per minimizzare l'energia totale.

Conseguenza: aumento della rugosità della superficie, e importanti conseguenze sullo spreading e sull'angolo di contatto di equilibrio.





**Fig. 5.** Atomic force microscopy image of the surface of an alumina sample sintered at 1600°C for 10 h and thermally faceted at 1500°C for 1 h; the area scanned is 10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  and the height scale is 300 nm.

J.E. Bendell et al. J Am Ceram Soc 82 (1999) 1889-1900

**Effetto della**

**STECIOMETRIA**

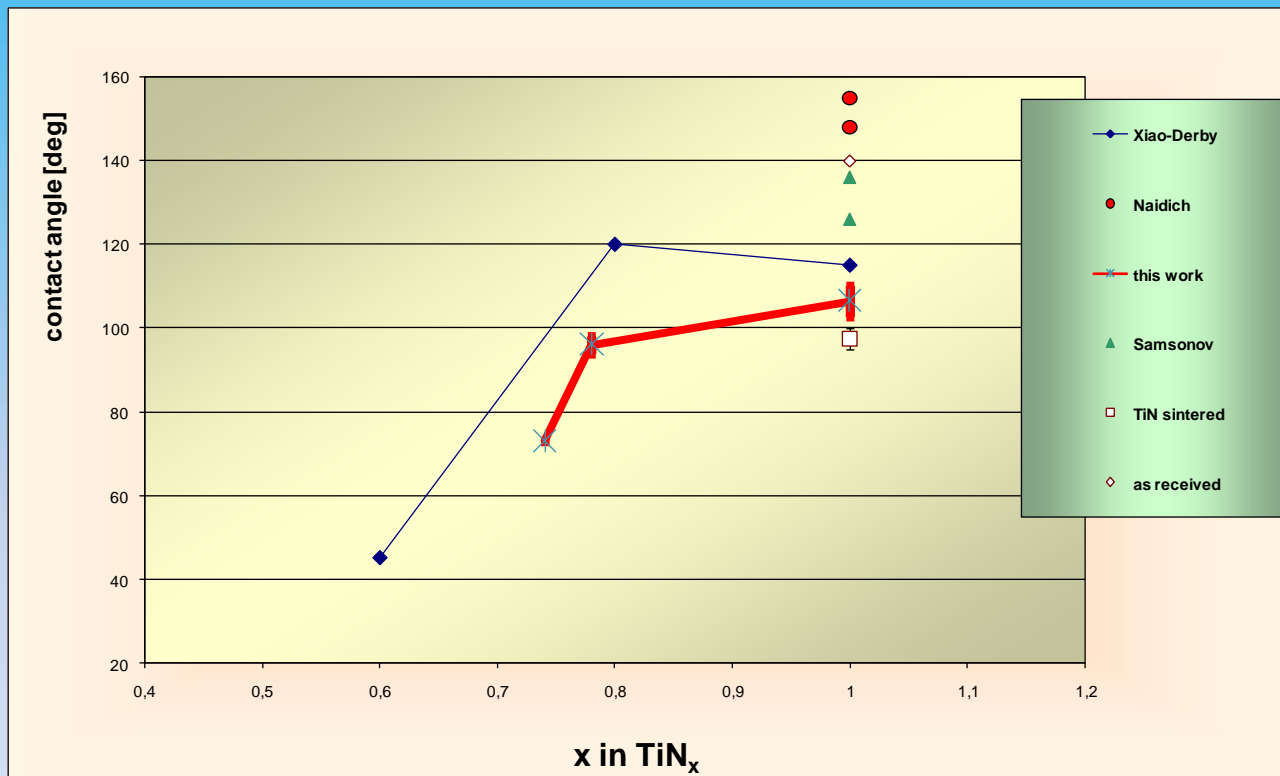
**SUPERFICIALE**

Studi nella seconda parte del secolo scorso e altri più recenti, nonostante una certa dispersione dei dati sperimentali, dovuti principalmente alla difficoltà di caratterizzare le proprietà della superficie solida e le reali condizioni sperimentali, sembrano convergere alla conclusione che **maggiore è l'ipo -stechiometria nella superficie solida migliore è la sua bagnabilità da metalli liquidi**, grazie ad una struttura elettronica del substrato simile al metallo.

Un esempio è rappresentato dallo studio del WETTING del **TiN da parte del RAME liquido**.

Risultati simili sono stati ottenuti nei casi di wetting di **diboruri di metalli di transizione, zirconia , titania etc.**

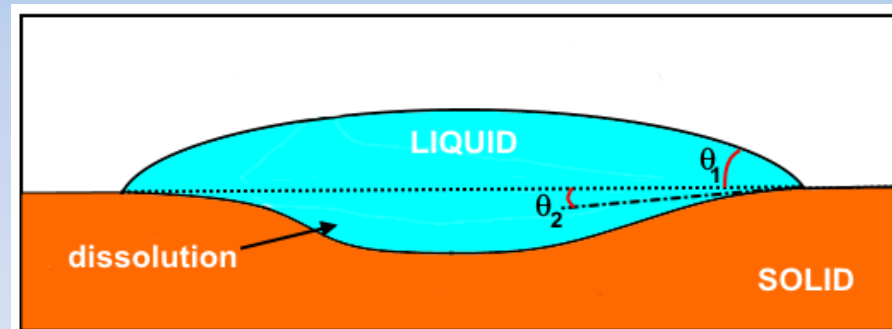
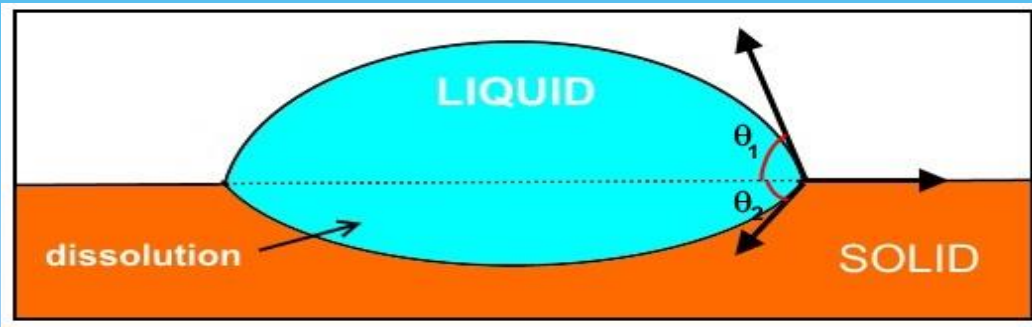
## Angoli di contatto Cu/TiN in funzione della concentrazione di N nel $TiN_x$



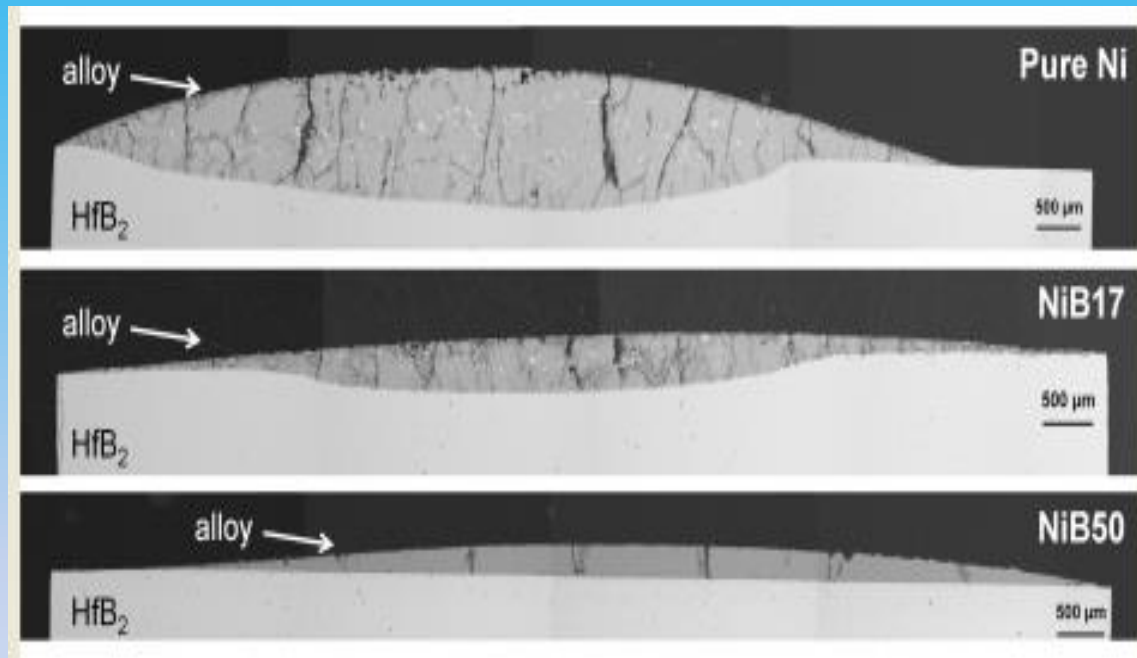
Muolo M.L., Bassoli M., Wollein B., Lengauer W., Passerone A. et al. TRANS.-JWRI 30 (2001) 49-54

**Effetti di**  
**dissoluzione**  
*e/o*  
**reazioni**

## Wetting Dissolutivo



## Wetting Dissolutivo + Reattivo



### Sezioni dei campioni dopo i test ad alta temperatura NiB/HfB<sub>2</sub>

Passerone A. et al. Acta Materialia 57 (2), 356-364

Passerone A. et al. Journal of Materials Science 47 (24), 8275-8289

**FINE della PARTE 1**



# PERCHE' fare GIUNZIONI?

**Interconnettere materiali diversi è stata ed è ancora una necessità tecnologica per sfruttare al meglio le caratteristiche specifiche di più materiali il cui uso congiunto crea vantaggi addizionali.**

**Tecniche più utilizzate:**

**DIFFUSION BONDING, FRICTION STIR WELDING, WELDING e BRAZING**

**Presentiamo qui la BRASATURA, una procedura di giunzione, normalmente fatta ad alta temperatura, in cui le parti sono unite mediante l'interposizione di una lega liquida**

**La Brasatura è importante per applicazioni in ambienti aggressivi quali AEROSPAZIO, PRODUZIONE di ENERGIA, AUTOMOTIVE ...**



## Introduzione

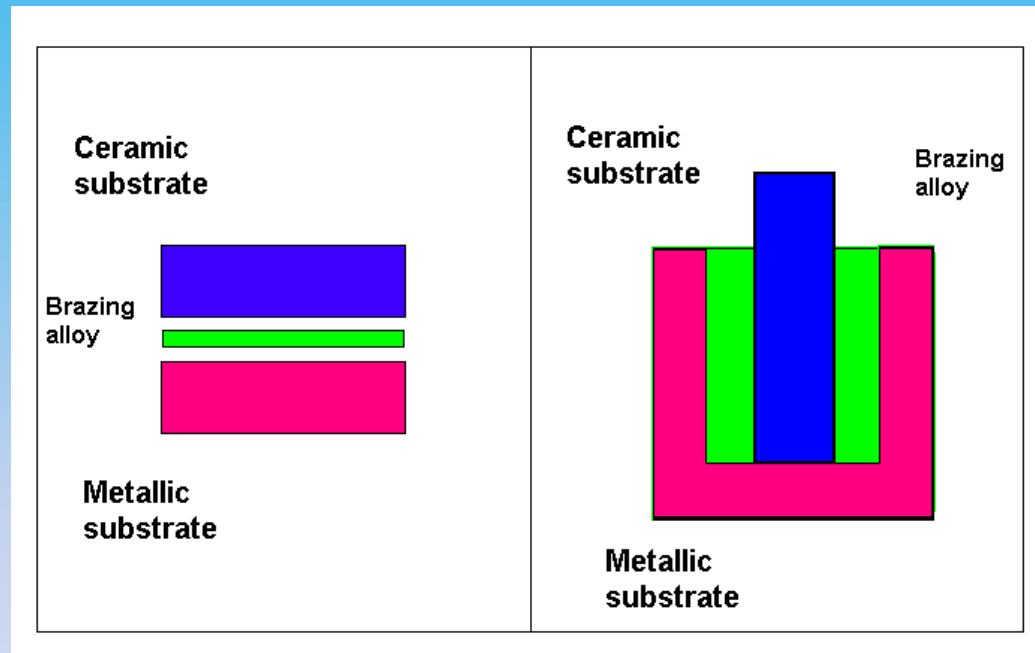
Quando si progettano nuovi processi di giunzione per **brasatura**, è di fondamentale importanza comprendere:

- **se la fase liquida bagna bene le superfici solide da unire**
  - **le interazioni chimiche tra liquido e solidi**
    - **le energie interfacciali che entrano in gioco**
      - **come controllare le reazioni interfacciali**

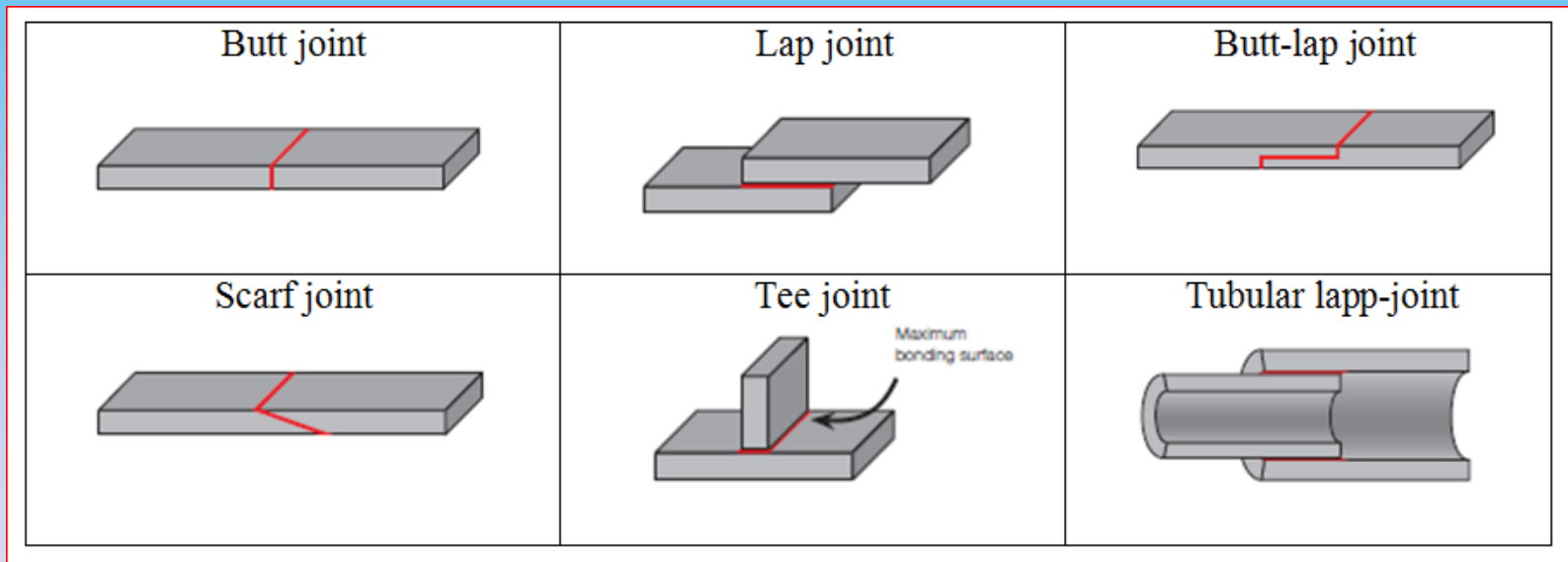
Qui ci occuperemo di mostrare:

- **Come lo studio dei Diagrammi di Stato (DdS) sia fondamentale per la scelta di procedure corrette**
- **Alcuni “case studies” riferiti a materiali ceramici (UHTC e SiC) dove l’uso dei DdS si è dimostrato essenziale per il controllo di wettability e reattività per ottenere buoni giunti per applicazioni ad alte temperature**

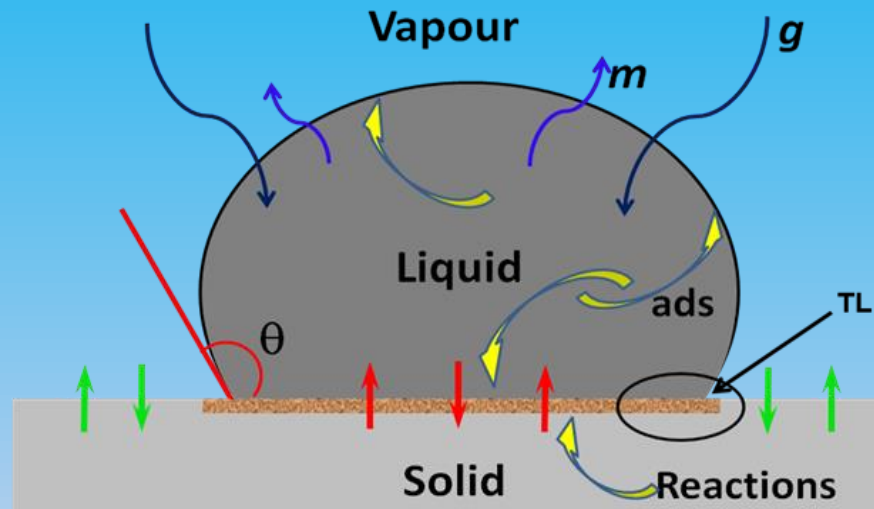
# MONTAGGI TIPICI PER LA BRASATURA



## Configurazioni tipiche per la brasatura



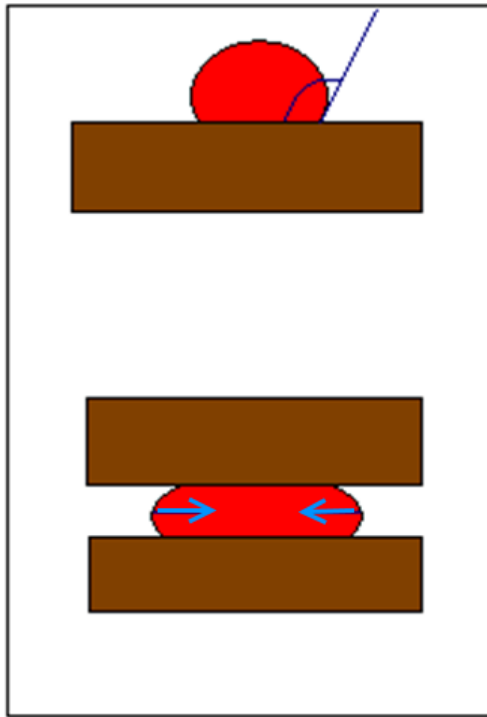
# RELATIONI tra WETTING e BRAZING



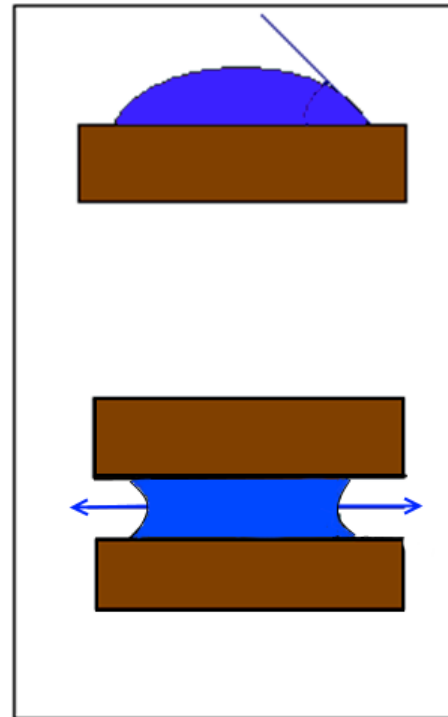
TL= Linea Tripla

All' **interfaccia solido/metallo-liquido**, si possono verificare I seguenti fenomeni:

- **dissoluzione** del solido nel liquido,
- **penetrazione/diffusione** di component del liquido nel solido,
- **adsorbimento** di componenti della fase liquida all'interfaccia solido-liquido
- **Reazioni** e **formazione di nuove fasi**,
- **Ristrutturazione** dinamica della superficie solida.

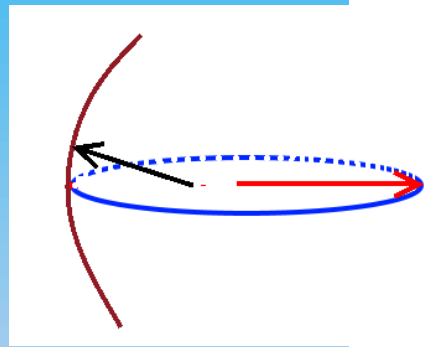


**Non-wetting**

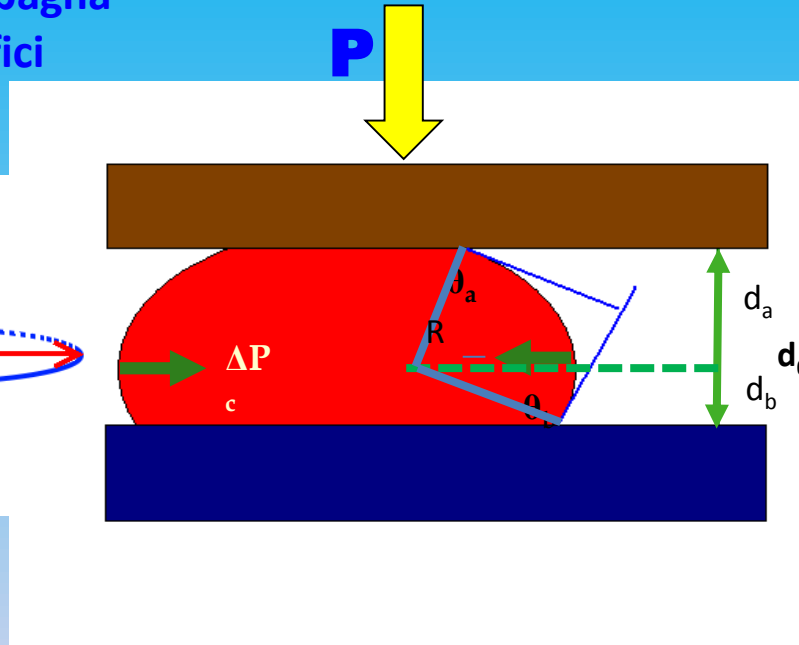


**Wetting**

1° caso: il liquido non bagna  
entrambe le superfici  
 $\theta_a, \theta_b > 90^\circ$



$R_1$   
 $R_2$



$$\Delta P_c = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

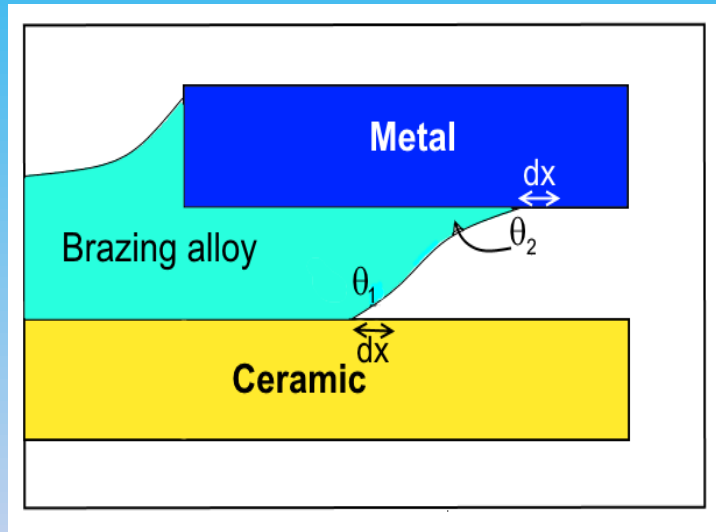
$$d_0 = R (\cos \theta_a + \cos \theta_b) \quad (\text{interfaccia cilindrica})$$

Se  $R_2 \gg R_1$

$$P \geq \Delta P_c = \frac{\sigma (\cos \theta_a + \cos \theta_b)}{d_0}$$



2<sup>o</sup> caso: il liquido bagna almeno una superficie



### Conditions per l' infiltrazione

$$dF = dx (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})_m + dx (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})_c \leq 0$$

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

$$dF/dx = \gamma_{lv} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \leq 0$$

$$(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) = 2 \cos [(\theta_1 + \theta_2)/2] \cos [(\theta_1 - \theta_2)/2]$$

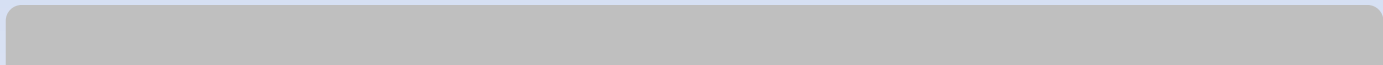
But, being  $\cos [(\theta_1 - \theta_2)/2] > 0$

$$\cos [(\theta_1 + \theta_2)/2] \leq 0 \quad \text{i.e.} \quad [(\theta_1 + \theta_2)/2] \leq \pi/2 \quad \Rightarrow \quad (\theta_1 + \theta_2) \leq 180^\circ$$

1

Brasatura di UHTC

**Diboruri di Ti,Zr,Hf**



## Perchè “refrattari UHTC” ?

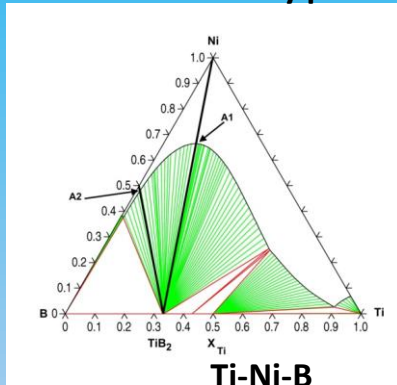


**I materiali UHTC sono estremamente promettenti per impieghi in applicazioni dove sono presenti alte temperature, alti flussi termici, severi stress di superficie**

	<b>TiB<sub>2</sub></b>	<b>ZrB<sub>2</sub></b>	<b>HfB<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiC</b>
<b>T<sub>melting</sub> [°C]</b>	<b>3225</b>	<b>3245</b>	<b>3380</b>	<b>2050</b>	<b>2730</b>
<b>Density [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>4.52</b>	<b>6.09</b>	<b>11.2</b>	<b>3.99</b>	<b>3.21</b>
<b>ΔG<sub>form</sub> [KJ/mol]</b>	RT -355 1000 K -307	-319 -308	-325 -320	- -1582	-71 -67
<b>μhardness [GPa]</b>	<b>33</b>	<b>29.4</b>	<b>31.4</b>	<b>25</b>	<b>28</b>
<b>Young Mod. [GPa]</b>	<b>224</b>	<b>490</b>	<b>450</b>	<b>394</b>	<b>476</b>
<b>Electr. Resist. [μΩ cm]</b>	R.T. 20.4 1000 °C 57	7.8 17	10.6 46	> 10 <sup>6</sup>	10 <sup>14</sup>
<b>Th.Cond. [W/(m K)]</b>	<b>25</b>	<b>23 – 25</b>	<b>83</b>	<b>42</b>	<b>41</b>
<b>Th.Exp.C. [μm/mK]</b>	<b>8.2</b>	<b>5.9</b>	<b>6.3</b>	<b>8.39</b>	<b>5.12</b>

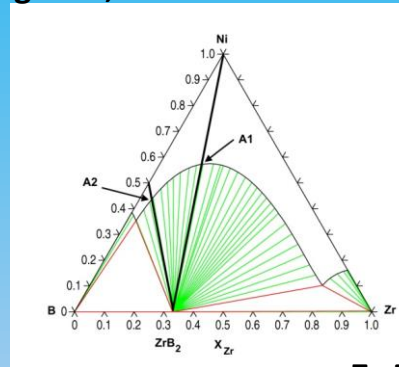
- Per leghe a base **Ni non** esistevano DdS ternary con riferimento ai **diboruri dei metalli di transizione**.
  - I nostri calcoli ci hanno permesso di tracciare **sezioni isoterme ternarie** a temperature fino al punto di fusione della lega, che evidenziano tutte le fasi binarie, le fasi liquide nonché, in particolare, la fase ternaria  **$X_2Ni_{21}B_6$**  "tau" (X=Ti,Zr,Hf).
  - Inoltre, tutte le **isopleths** necessarie per definire le trasformazioni delle coppie Ni/Diboruro così ottenute, **hanno reso possibile interpretare le strutture di solidificazione**.
- a) L. Kaufman, G. Cacciamani, M.L. Muolo, F. Valenza and A. Passerone, *CALPHAD* 34, 2-5 (2010).  
b) G. Cacciamani, P. Riani and F. Valenza, *CALPHAD*, 35, 601-619 (2011)  
c) Passerone A., Valenza F., Muolo M. L., *Journal of Materials Science*, 47 (2012), 8275 - 8289.  
d) Valenza F., Artini C., Passerone A., Cirillo P., Muolo M.L., *J. Mater. Eng. Performance*, 25 (2014) 1555-1560  
c) A. Passerone, M.L. Muolo, F. Valenza, *J. of Materials Engineering and Performance* 25 (8), (2016), 3330-3347

### Calculated ternary phase diagrams, isothermal sections at $T = 1500^\circ\text{C}$

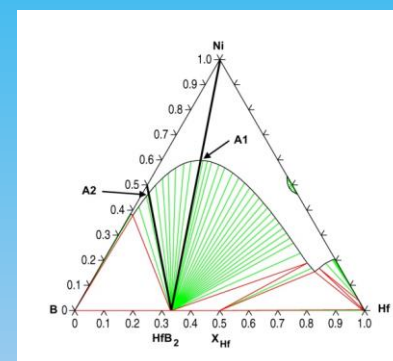


**Ti-Ni-B**

**Hf-Ni-B**

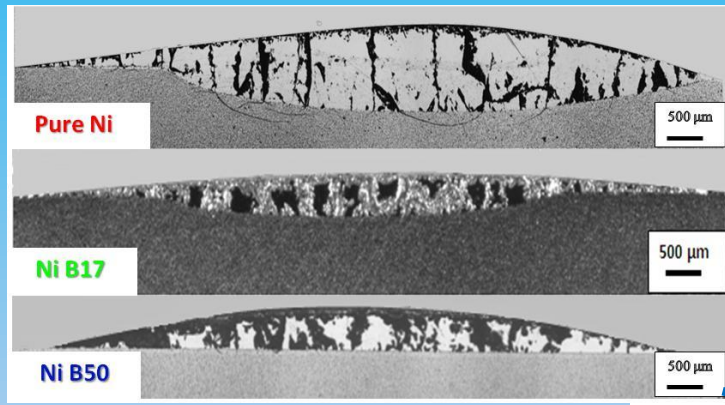


**Zr-Ni-B**



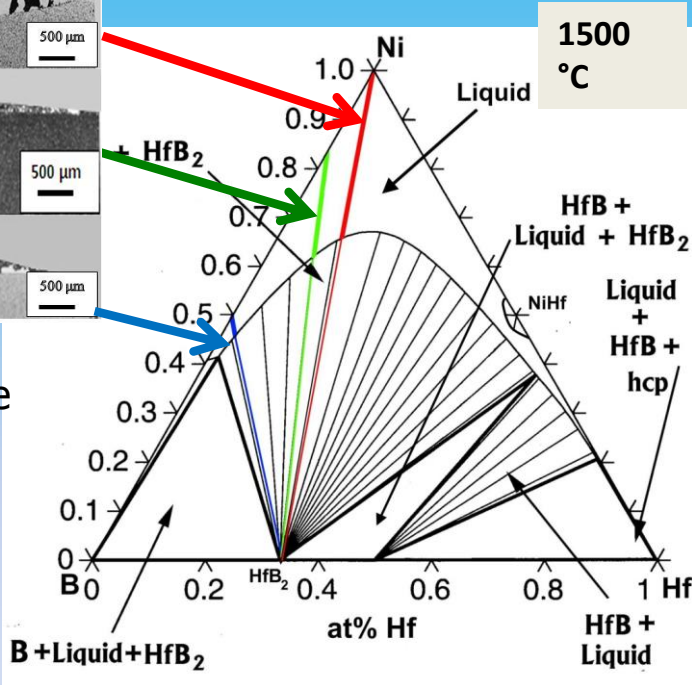
It is clear that when molten Ni is brought into contact with  $\text{XB}_2$ , an equilibrium condition is established between the **solid  $\text{XB}_2$**  and a **liquid Ni-rich** phase.

This **suggests** that **additions of boron** to the Ni matrix can **limit the dissolution** of the substrate.



## Aggiunta di Boro al Ni

Le **aggiunte di boro** alla matrice liquida **limita la dissolution** del substrato, fino a **sopprimerla**.





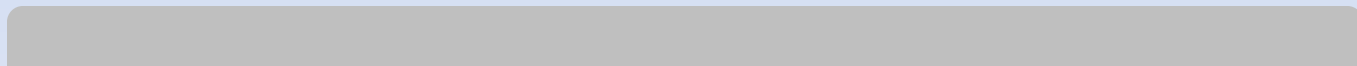
**I risultati dello Wetting supportano la validazione del DdS!**



Esiste una stretta relazione :

**Calcolo del Diagramma di Stato**  **esperimenti**

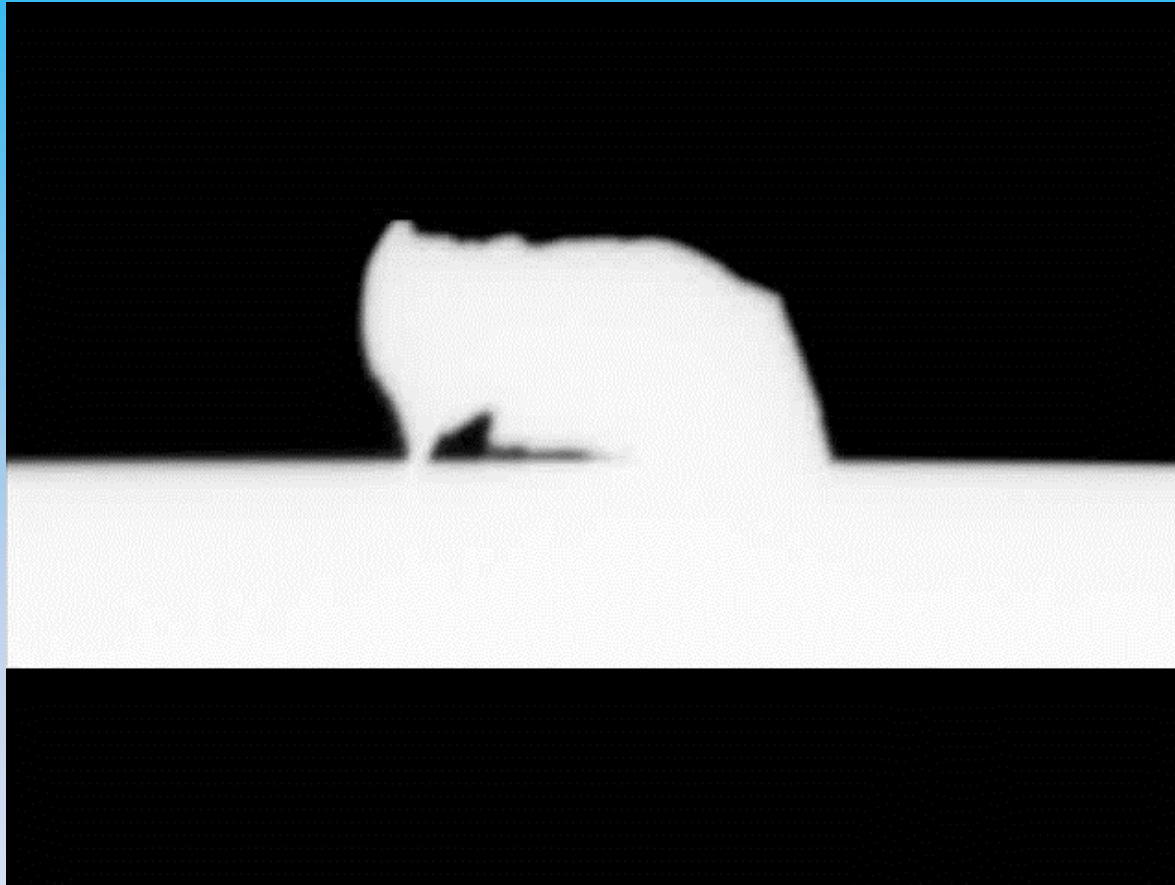
Questo è un esempio di come il DdS aiuta ad interpretare l'esperimento e, **viceversa**, come gli esperimenti possano fornire dati essenziali alla **validazione** dei Diagrammi...







## Spreading of Ni-17B on ZrB<sub>2</sub> at 1130 °C

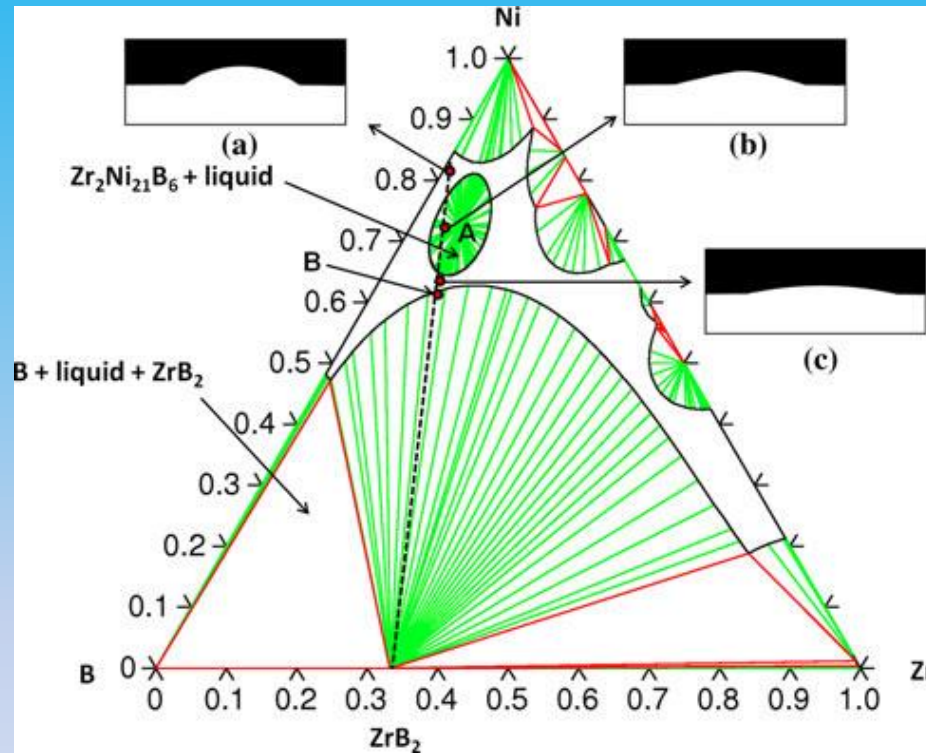


5sec:  **fusione**

25sec:  **inizio solidificazione**

40 sec:  **rifusione**

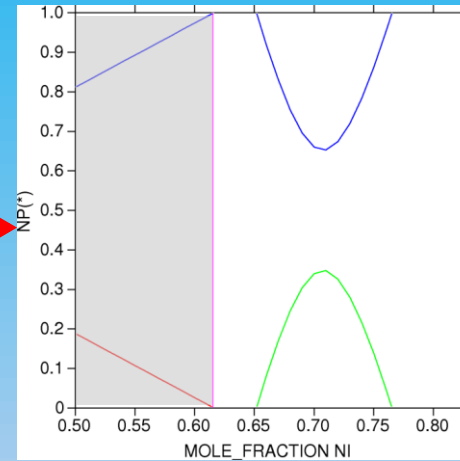
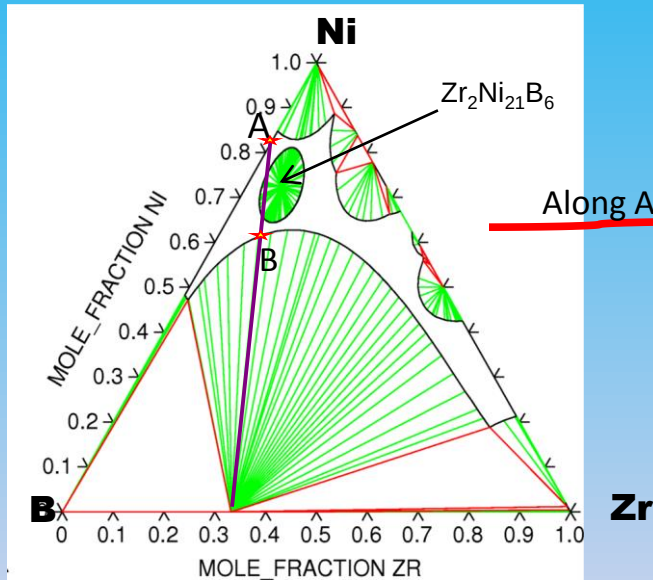
## Sezione isoterma a 1130 °C del sistema B–Ni–Zr



C. Artini, M.L. Muolo, A. Passerone, G. Cacciamani, F. Valenza. *J Mater Sci* 48 (2013), 5029-5035.

C. Artini, M.L. Muolo, A. Passerone, F. Valenza, P. Manfrinetti, G. Cacciamani, *J Alloys Comp* 592 (2014) 115-120

# Wetting: $ZrB_2$ - Ni-17at%B $T=1130\text{ }^\circ\text{C}$

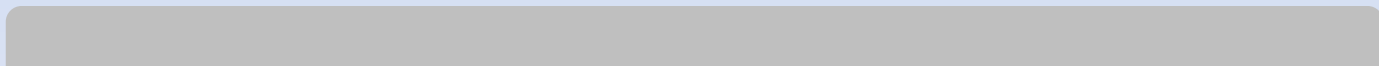


Wetting di  $ZrB_2$  da  $Ni_{.83}B_{.17}$  a  $1130\text{ }^\circ\text{C}$   
(simulazione)

- Liquido
- $Zr_2Ni_{21}B_6$
- $ZrB_2$

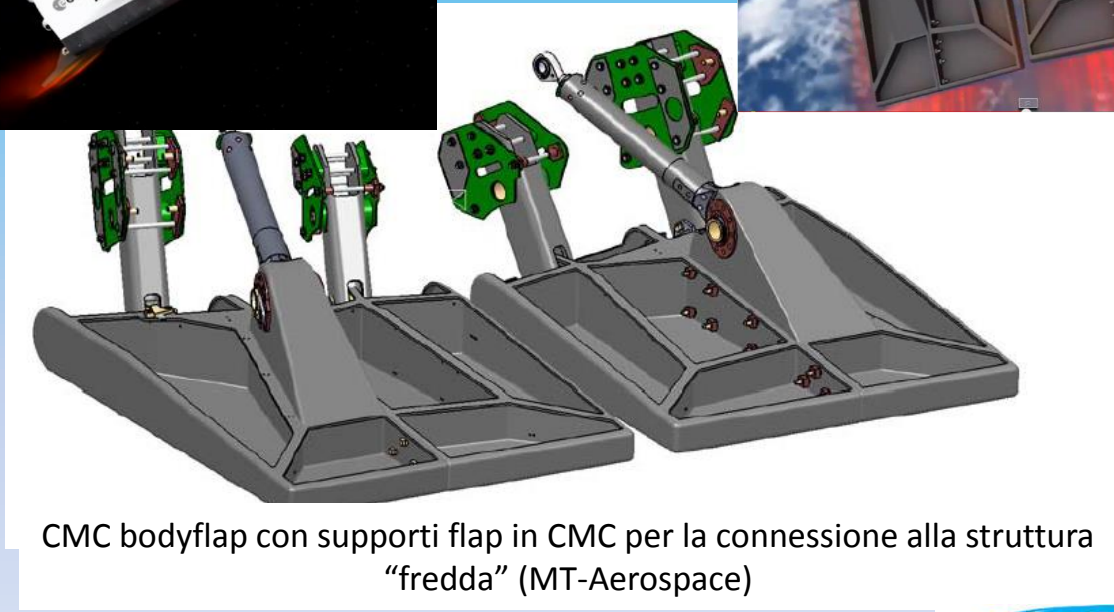
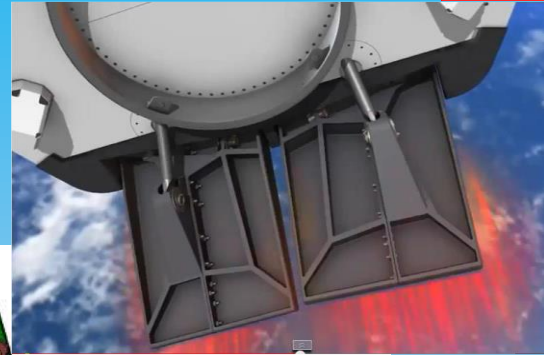


# 3 Brazing di materiali a base SiC





ESA IXV  
Intermediate  
eXperimental  
re-entry Vehicle



CMC bodyflap con supporti flap in CMC per la connessione alla struttura "fredda" (MT-Aerospace)

Progetto **ADMACOM** (Advanced manufacturing routes for metal/composite components for aerospace, [www.admacomproject.eu](http://www.admacomproject.eu)), EU-FP7 2007-2013, grant agreement 609188.

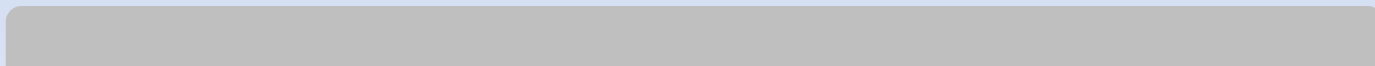


### Natura della reattività interfacciale tra SiC e metalli liquidi

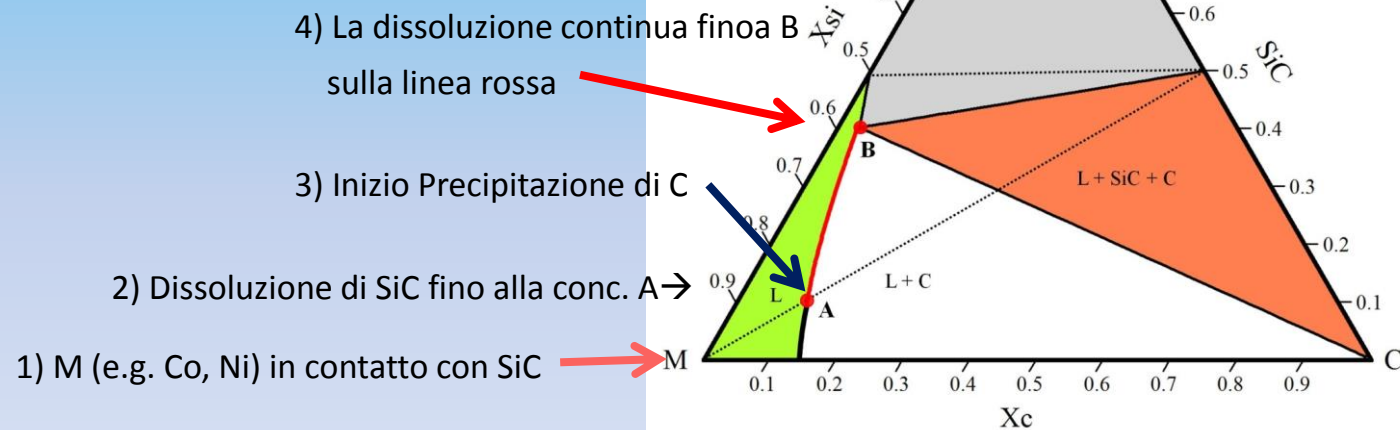
Reactivity for pure metals	Metal feature	Ex.
None		Pb, Au, Ag.
$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{silicide} + \text{C}$	No stable carbide, stable silicides	Ni, Co, Fe, Cu
$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{Si} + \text{carbide}$	Stable carbides	V, Al, Nb
$\text{Me} + \text{SiC} \rightarrow \text{silicide} + \text{carbide}$	Stable carbides, stable silicides	Zr, Hf, Cr, Ta, W, Ti, Mo

E' necessario controllare la **reattività** del metallo liquido a contatto con il SiC per selezionare i **prodotti di reazione** e lo **spessore** della zona di reazione.

## Alcuni esempi.....



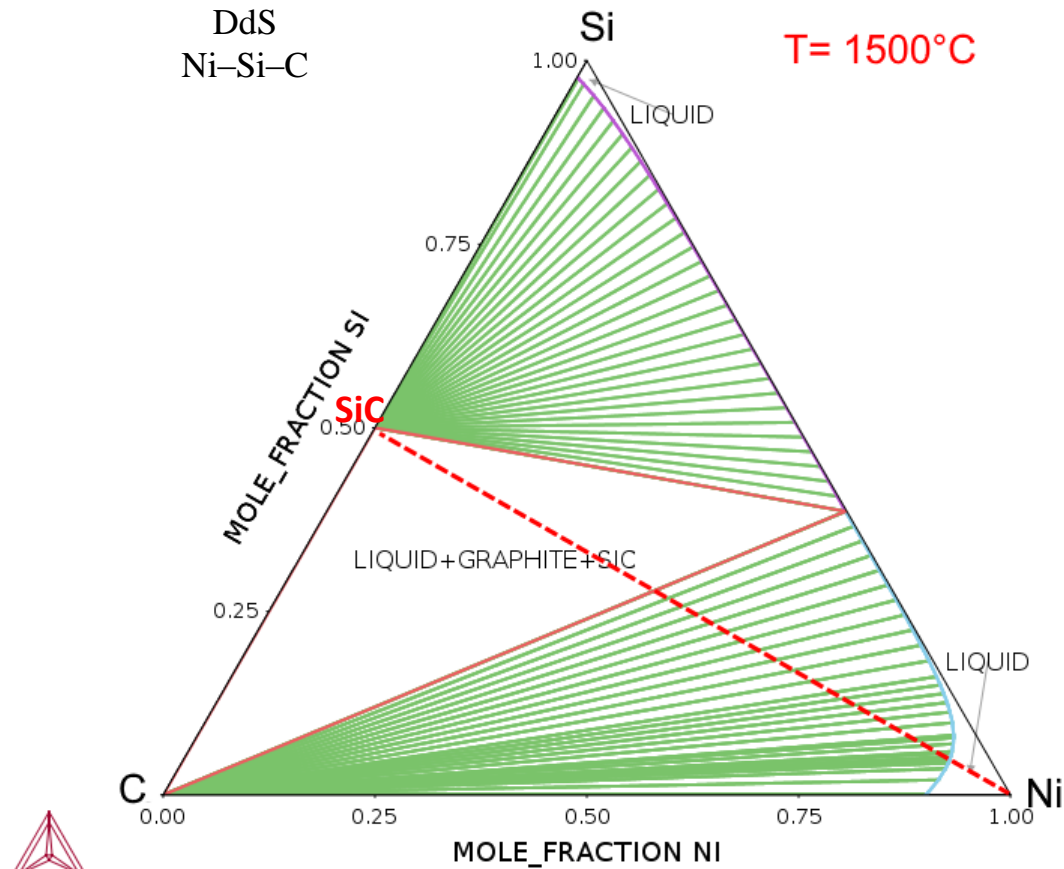
## Sezione **schematica** isoterma del DdS **M-Si-C** (M = metal che NON forma carburi stabili)



### Section isoterma **Reale** del

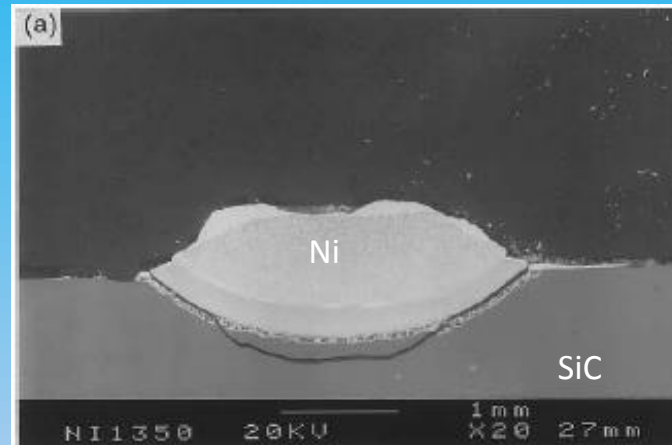
DdS  
Ni-Si-C

**T = 1500°C**





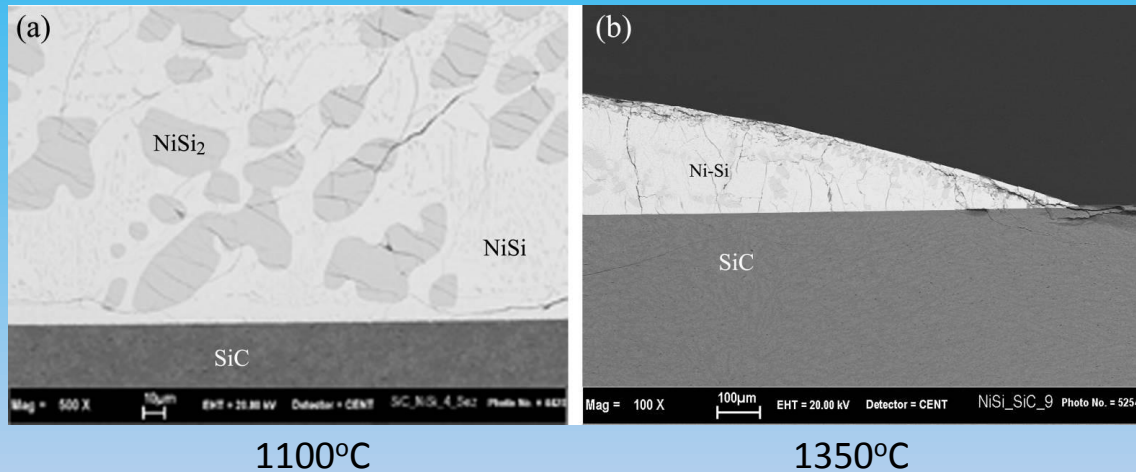
Ni Puro (\*)



Sezione di una  
coppia Ni/SiC con  
wetting  
reattivo/dissolutivo

Ni-/SiC a 1350°C: **dissoluzione!!**

(\*) Rado C., Kalogeropoulos S., Eustathopoulos N., Acta Materialia **47** (1999) 461-473



### Comportamento **NON reattivo del sistema NiSi-SiC**

Quando il contenuto di Si in Ni è circa del 40% , si stabilisce l'equilibrio tra Ni-Si e SiC dopo un primo breve fenomeno di dissoluzione del substrato (non visibile a questa scala).

Liu G.W., Valenza F., Muolo M.L., Qiao G.J., Passerone A., J. of Materials Science **44** (2009) 5990-5997

## Nostri recenti risultati per il sistema

**Al-Ti / SiC**

Valenza F., Gambaro S., Muolo M.L., Salvo M., Casalegno, V.

**«Wetting of SiC by Al-Ti alloys and joining by in-situ formation of interfacial  $Ti_3Si(Al)_2$ »**,  
J. European Ceramic Society 38 (2018)3727-3734

Gambaro S., Valenza F., Cacciamani G., Muolo M.L., Passerone A., Toche F., Chiriac R., Dezellus O.

**«High temperature reactivity evaluation of Al-Ti alloys in contact with SiC»**  
Submitted...

## Scopo del lavoro

- Ottenere **validi giunti SiC to SiC** mediante la formazione in-situ della fase **MAX**  $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ , partendo da un sottile strato di lega Al –Ti
- La fase **MAX** ha una **combinazione unica di proprietà metalliche e ceramiche**, quali **alto punto di fusione**, **resistenza all'ossidazione**, allo sfregamento e all'irraggiamento; inoltre i suoi parametri reticolari sono simili a quelli del SiC.
- $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ha un interessante comportamento di **deformazione plastica** a temperature sopra i 1200 °C, che **mitiga gli stress quando i giunti sono usati ad alte temperature**.
- Si sa che **Al bagna il SiC**, ma che forma il composto  **$\text{Al}_4\text{C}_3$  fragile all'interfaccia** metallo-ceramico. Aggiungendo qualche at% di un **elemento attivo**, ad es. Ti, si migliora la bagnabilità e si **sopprime** la formazione del **dannoso  $\text{Al}_4\text{C}_3$**  in favore di una fase ricca in Ti quale è **TiC**.
- I test di Wetting sono stati fatti usando **differenti composizioni di Al-Ti** in contatto con substrati. **CVD-SiC ultra-puri**.

## Studio CALPHAD della formazione delle fasi

E' stato realizzato un database termodinamico **Al-C-Si-Ti** :

- Integrando i dati di letteratura esistenti [1-4]
- Adattandoli al fine di ottenere un set auto-consistente di modelli di fase e di parametri di interazione

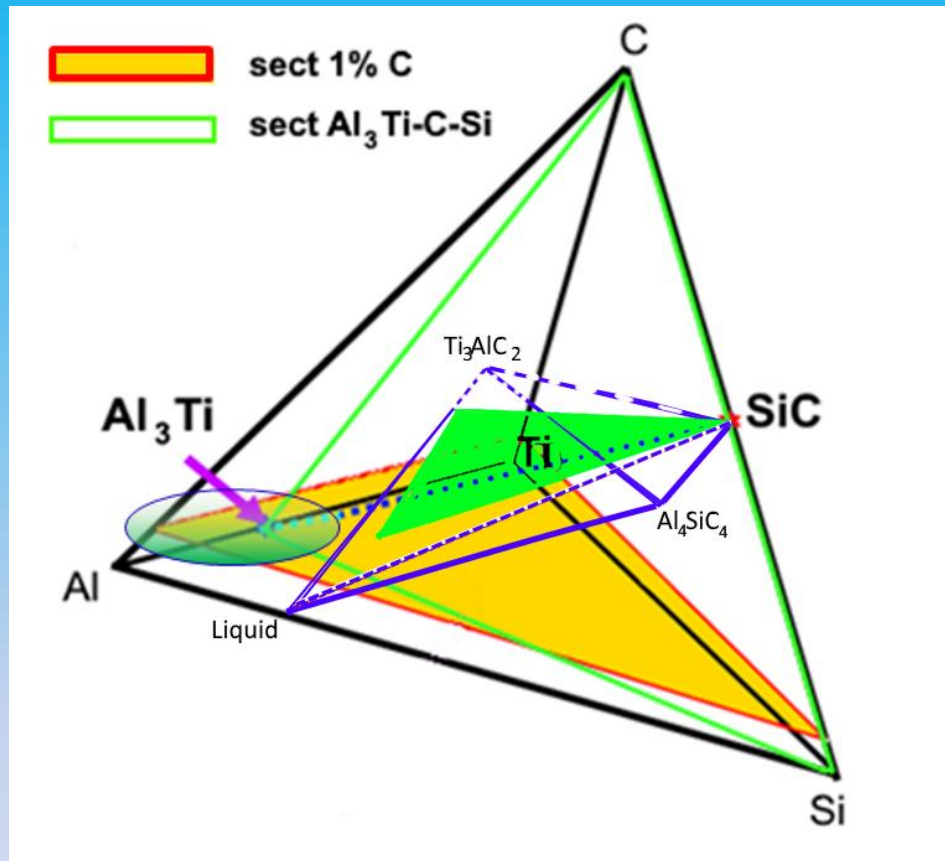
I calcoli, **eseguiti mediante CALPHAD**, sono stati utilizzati per descrivere ed interpretare sia le fasi metalliche sia quelle ceramiche, bulk e di interfaccia.

[1] J. Grobner, H.-L. Lukas, F. Aldinger. *J. of Alloys and Comp.* 220 (1995), 8-14.

[2] H. J. Seifert et al. *Z. Metallkd.* 87 (1996), 1-13.

[3] Yong Du and Julius C. Schuster . *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), 197-200.

[4] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rexa, T.Ya. Velikanova. *J. Of Alloys and Comp.* 465 (2008), 64-67.



Il **triangolo verde** rappresenta l'intersezione del piano  **$\text{Al}_3\text{Ti-C-Si}$**  con il **tetraedro 3-dimensionale** i cui vertici sono « **$\text{SiC-Al}_4\text{SiC}_4\text{-Ti}_3\text{AlC}_2\text{-liquido}$** »

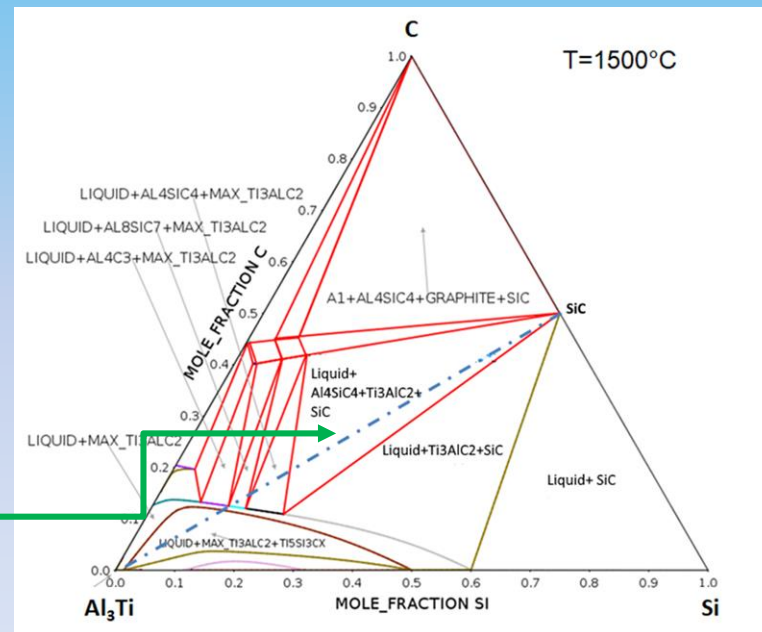
## $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{SiC}$ $T = 1500^\circ\text{C}$

Al raggiungimento delle condizioni isoterme a  $1500^\circ\text{C}$ , l'alluminio è completamente fuso e perciò la quantità di Ti nella fase liquida raggiunge il valore massimo, vicino alla composizione  $\text{Al}_3\text{Ti}$ .

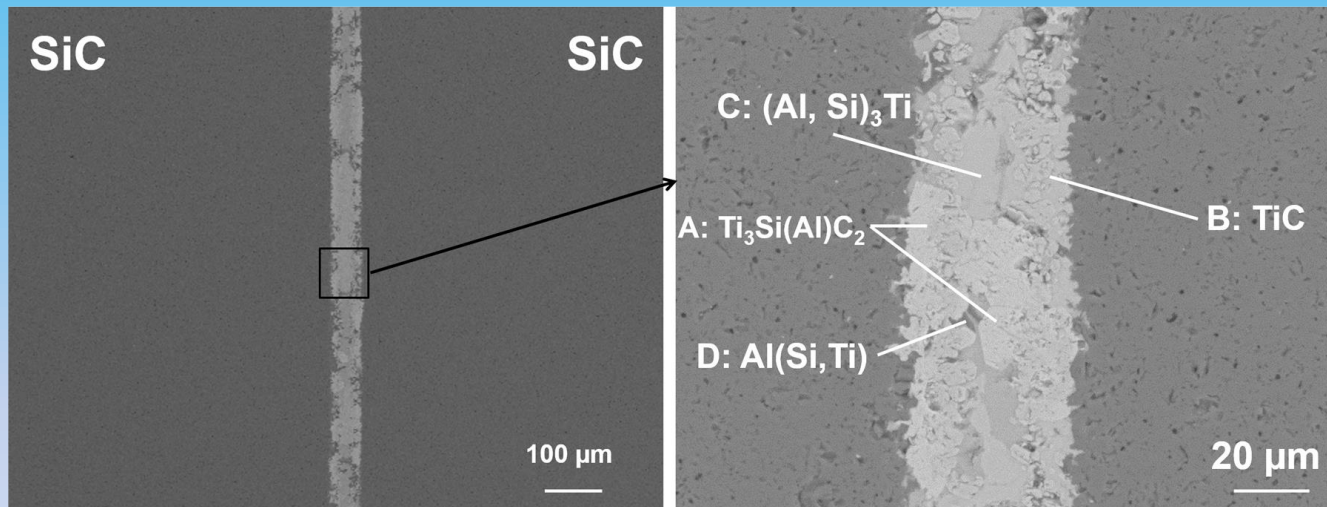
A causa della bassa solubilità del C nel liquido, si può considerare che **tutto il C** rilasciato dal SiC sia intrappolato nelle fasi solide appena formate:

**$\text{TiC}$  e  $\text{Ti}_3(\text{Al},\text{Si})\text{C}_2$**

Composizione della fase liquida  
 **$\text{Al}_{71.4}$ ;  $\text{Si}_{28}$ ;  $\text{Ti}_{0.6}$ ;  $\text{C}_{0.01}$  at%**



Sezione del giunto  $\text{SiC}/\text{Al}_3\text{Ti}/\text{SiC}$  –1500°C  
Tecnica: infiltrazione



**Sommario delle caratteristiche principali dei giunti ottenuti.**

Tecnica	Fasi risultanti	Spessore [ $\mu\text{m}$ ]
Resistenza a taglio [MPa]		
$\text{Al}_3\text{Ti}$ infiltrazione	$\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ , $\text{Al}_3\text{Ti}$ , Al, TiC	50
	296 ± 20	



## Conclusioni

- Abbiamo **combinato**, con successo, **esperimenti e calcoli termodinamici** per capire **la reattività** tra SiC e leghe Al-Ti in funzione di temperatura, composizione e tempi di contatto.
- Sono state definite, **sulla base dei test di bagnabilità e di calcoli CAPHAD**, le condizioni per la formazione della fase-MAX **Ti<sub>3</sub>(Al,Si)C<sub>2</sub>** quale principale prodotto.
- Questo approccio, producendo una **forte riduzione** di test randomizzati, aiuta a focalizzare la ricerca sulla **scelta dei migliori parametri** in quei processi, come il BRAZING, nei quali il controllo dei prodotti interfacciali è elemento critico.



**In riferimento allo studio dei processi di BRASATURA,**

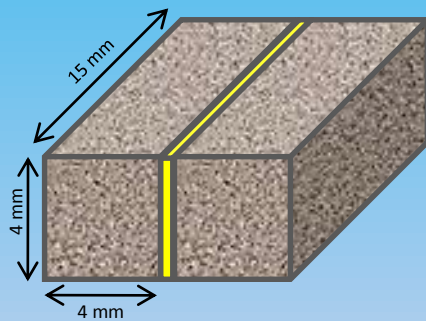
**I Diagrammi di Stato multi-componente**

permettono di:

- **predire il comportamento all'interfaccia metallo/ceramico (dissoluzione, reattività...)**
- **interpretare i fenomeni liquido/solido**
- **interpretare lo wetting e i risultati microstrutturali**
- **assistere nella scelta di nuove composizioni delle leghe di brasatura**
- **assistere nell'interpretazione della struttura finale del giunto.**



Joining tests by capillary infiltration of Ni50B



Ni50B at% - HfB<sub>2</sub>

T= 1300 °C

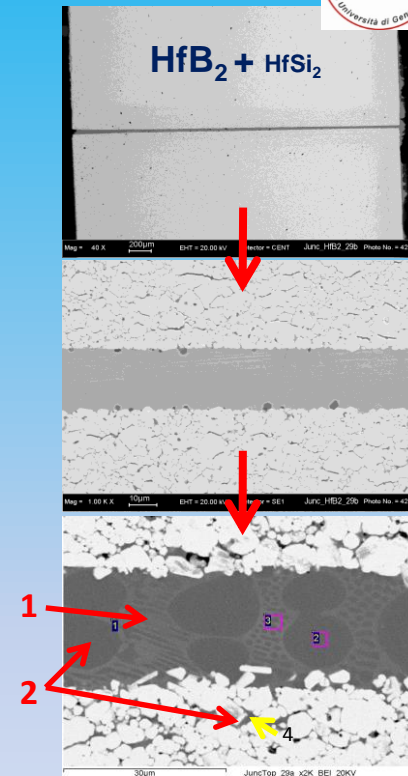
Hold. Time: 10'

1 Ni40 B50 Si10 at%

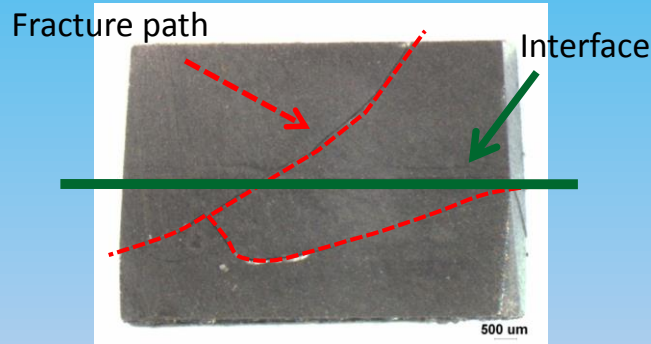
2 Ni50 B50

The CTE value for NiB 50at.% is quite close to that of HfB<sub>2</sub>

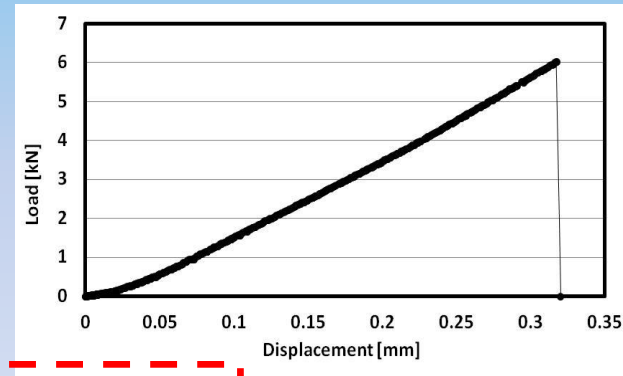
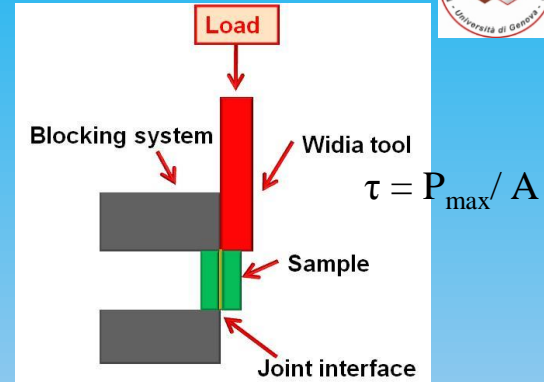
$$(\alpha_{\text{pure HfB}_2} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1} ; \alpha_{\text{NiB50}} = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1})$$



Shear tests - results



a brittle fracture happens in the ceramic body and **not** along the joint



**τ = 146 MPa**