

Relazione scientifica sui risultati dell'attività svolta dallo scrivente presso l'Università della California Berkeley(15/05/-04/06-2014) nell'ambito del Programma "Short Term Mobility"

Dr. Goffredo de Portu

**TITOLO DEL PROGETTO: Effetti su scala micro, meso e nano-metrica sulle prestazioni macroscopiche di giunzioni ceramica/metallo/ceramica**

**1. Introduzione.**

In accordo con il programma di attività presentato, lo scrivente ed il Prof Glaeser hanno valutato i risultati ottenuti dalla collaborazione già attiva, riguardante giunzioni ceramico/metallo, che vede coinvolto anche il Kyoto Institute of Technology.

La possibilità di produrre giunzioni di materiali ceramici attraverso l'uso di interlayer metallici è comunemente considerata una importante tecnologia abilitante. Questo perché gioca un ruolo chiave per ottenere componenti che possono essere trasferiti con successo in un prodotto finale di largo uso. Idealmente i processi utilizzati sono rapidi, a basso costo, affidabili e capaci di creare giunzioni robuste, che sono stabili nelle prospettate condizioni di esercizio. Sia che le giunzioni siano prodotte con un processo allo stato-solido quale il "diffusion bonding" o attraverso un processo che coinvolga una fase liquida come il "brazing" o "transient-liquid-phase (TLP) bonding", si creano generalmente tensioni residue dovute alla differenza nel coefficiente di espansione termica (CTE) tra il ceramico ed il metallo. Un metodo consiste nel cercare di ridurre le differenze tra i diversi CTE usando un interlayer duttile come avviene con alcuni metalli brasanti reattivi. Un approccio alternativo consiste nell'usare metalli che approssimino il più possibile il CTE del ceramico. Quest'ultima strategia è stata usata in "diffusion bonding" di  $Al_2O_3$  con Nb e, nel tentativo di facilitare il legame utilizzando il processo TLP in modo che interagisca con l'interlayer che deve accomodare il coefficiente di espansione termico, così da formare un refrattario.

Giunzioni tra materiali dissimili sono potenzialmente zone di interazione chimica che possono portare alla formazione di nuove fasi. Questo può avvenire sia con il metodo "solid-state" che "liquid-state joining". Queste nuove fasi e lo sviluppo sia di zone di reazione, in cui queste si formano, che di zone di diffusione, nelle quali la composizione del ceramico o del metallo viene alterata possono indurre modifiche locali del CTE in funzione della posizione. La zona di diffusione si estende ben oltre la zona in cui la nuova fase si forma. Se le fasi che si formano hanno una bassa

tenacità alla frattura o formano interfacce deboli queste costituiscono potenziali percorsi favorevoli al propagarsi di una frattura. Una frattura può generarsi sia come risultato della presenza di tensioni residue causate da un disaccoppiamento del CTE sia per la combinazione di tensioni residue ed applicate. Nel processo di “solid-state diffusion bonding” si riscontra spesso la presenza di porosità residua all’interfaccia. Questo riduce l’area della giunzione che può sostenere un carico esterno. Oltre a ciò pori a forma di cricca possono agire come importanti concentratori di stress. Pori residui si possono riscontrare anche in giunzioni prodotte con processi in fase-liquida, sia a causa della non ottimale bagnabilità del liquido tra i due solidi giuntati o come risultato di una variazione di volume che avviene durante la solidificazione.

Ne consegue che è estremamente importante acquisire conoscenze di base sulla scienza delle giunzioni e la correlazione che esiste tra la scelta dei materiali che formano il sistema, compresa la scelta degli interlayer e la progettazione del sistema, il processo ed i relativi parametri scelti. Infatti, tutto ciò ha influenza sulla microstruttura della zona della giunzione e sulle tensioni residue che possono generarsi con una ricaduta diretta sulle proprietà finali del sistema.

L’attività svolta è stata indirizzata alla caratterizzazione di giunzioni di  $Al_2O_3$  massiva prodotte usando un interlayer multistrato progettato per formare un TLP e creare un interlayer refrattario a predominanza metallica capace di operare ad alte temperature. Sono stati esplorati diversi disaccoppiamenti di coefficienti di espansione termica. In aggiunta sono state effettuate, in collaborazione con il Kyoto Institute of Technology caratterizzazioni complementari per determinare l’entità delle tensioni residue attraverso la spettroscopia a fluorescenza e la catodoluminescenza. All’ISTEC sono state effettuate prove di nano-indentazione per determinare le proprietà meccaniche nella regione della giunzione.

Tali informazioni sono state integrate con prove di resistenza a flessione su 4 punti che forniscono una misura della resistenza a frattura (inclusa la sua distribuzione) della giunzione così come informazioni sul percorso dominante della frattura.

Questi risultati sono stati ottenuti attraverso una collaborazione pluriennale tra le varie istituzioni coinvolte. La massa di dati ed informazioni raccolte necessitavano di essere ordinate, analizzate e valutate per potere essere riassunte in articoli scientifici di qualità. Questa parte importante del lavoro è stata quella essenzialmente svolta durante il soggiorno dello scrivente presso l’Università della California, Berkeley assieme al Prof. Andreas Glaeser. In quest’ambito sono stati valutati diversi modelli con i quali definire il Coefficiente di Espansione Termica (CTE) dei vari materiali coinvolti nel processo, arrivando a distinguere tra CTE istantaneo ad una determinata temperatura e

CTE cumulativo alla stessa temperatura. Questo punto, non molto analizzato in letteratura, è importante perché in caso di differenze nei coefficienti di dilatazione abbastanza ridotte, la scelta di un valore invece che di un altro, può determinare il segno degli stress residui misurati permettendo di modellare correttamente i risultati sperimentali ottenuti.

La presente relazione riassume le attività svolte nell'ambito dell'intero programma con particolare attenzione su quanto svolto durante il soggiorno dello scrivente presso l'Università della California, Berkeley.

Per brevità non verranno dettagliate tutte le fasi del lavoro rimandando, se richiesto, al manoscritto prodotto che a breve verrà sottoposto ad una rivista scientifica internazionale per la pubblicazione.

## 2. Attività Sperimentale

Sono stati prodotti diversi campioni con due tipi di giunzioni diverse. Un tipo di seguito identificato come Serie A e stato fabbricato con un interlayer di Ni/Mo/Nb/Mo/Ni con un cuore di 125  $\mu\text{m}$  di Nb rivestito da entrambi i lati con uno strato di 1  $\mu\text{m}$ -di Mo e, successivamente ricoperto con uno strato di 1  $\mu\text{m}$  Ni. Un secondo lotto, di seguito identificato come Serie B è stato fabbricato con un interlayer di Ni/Nb/V/Nb/Ni con un cuore di 125  $\mu\text{m}$  di V rivestito con 2  $\mu\text{m}$  di Nb a sua volta ricoperto con 2  $\mu\text{m}$  di Ni. Una rappresentazione schematica dei due tipi di giunzioni studiate è riportata in Figura 1.

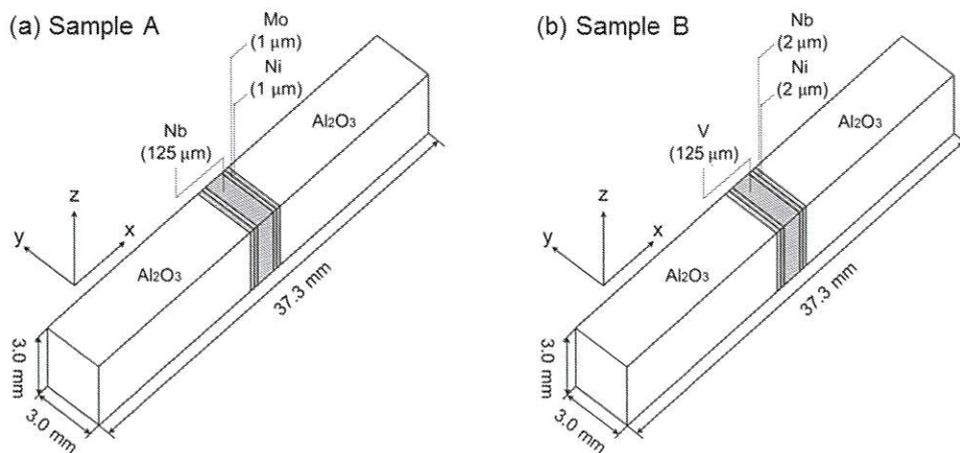


Figure 1. rappresentazione schematica dei due tipi di giunzioni studiate (Serie A e B in (a) e (b), rispettivamente).

Le giunzioni sono state realizzate pressando a 2.4 MPa i sistemi sopra descritti in un forno a 1400 °C per 6 h. Allo scopo di verificare l'eventuale presenza di difetti nelle giunzioni, queste sono state osservate al SEM. Micrografie dei due tipi di giunzione sono riportati in (Figura 2). Come si può notare in (b) appare evidente la presenza di pori e difetti all'interfaccia metallo/ceramica. Le ragioni all'origine di questi difetti sono state oggetto di una attenta valutazione ed i conclusioni raggiunte sono state riportate nel manoscritto avviato alla pubblicazione.

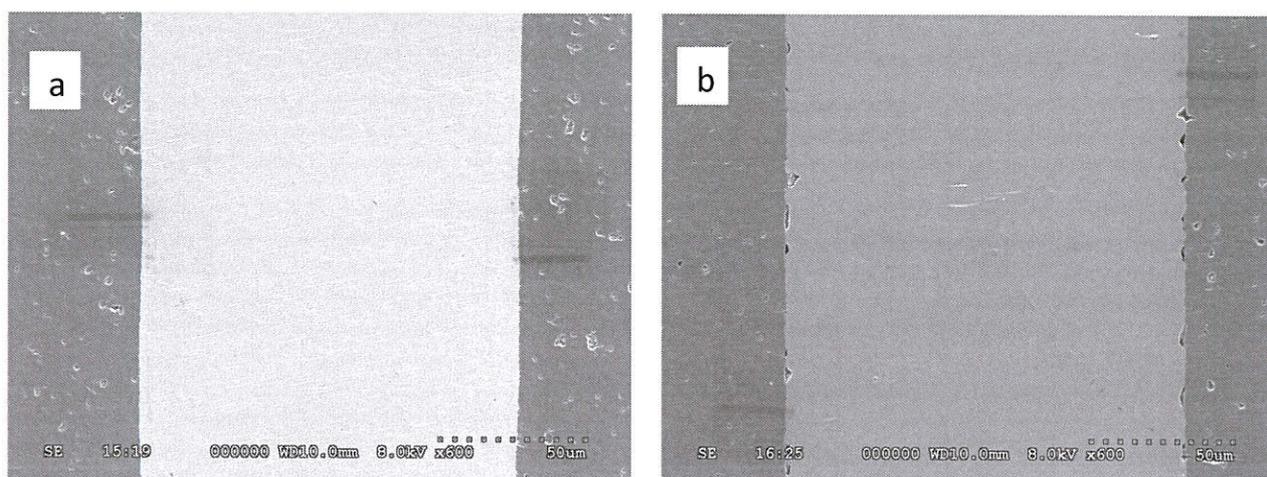


Figura 2. Micrografie SEM dell'interfaccia tra l'interlayer metallico e l'allumina in campione della Serie A (a) e B (b)

Il profilo composizionale attraverso gli interlayer (Figura 3) è stato determinate attraverso la microanalisi a sonda elettronica (EPMA). Per brevità in Figura 3 viene riportato, quale esempio, solo il profilo relativo ad un campione della serie B. Queste indagini sulla composizione dell'interlayer metallico sono risultate di estrema importanza perché ci hanno permesso di ipotizzare fenomeni di diffusione dei vari elementi e la possibile formazione di leghe con conseguente variazione locale di coefficiente di espansione termica (CTE). Tale parametro risulta essere di grande rilevanza nella creazione di tensioni residue nella giunzione. Questo punto, come verrà evidenziato in seguito, è stato oggetto di particolare studio ed approfondimento nel periodo di soggiorno dello scrivente presso l'Università della California Berkeley, nell'ambito del Programma STM.

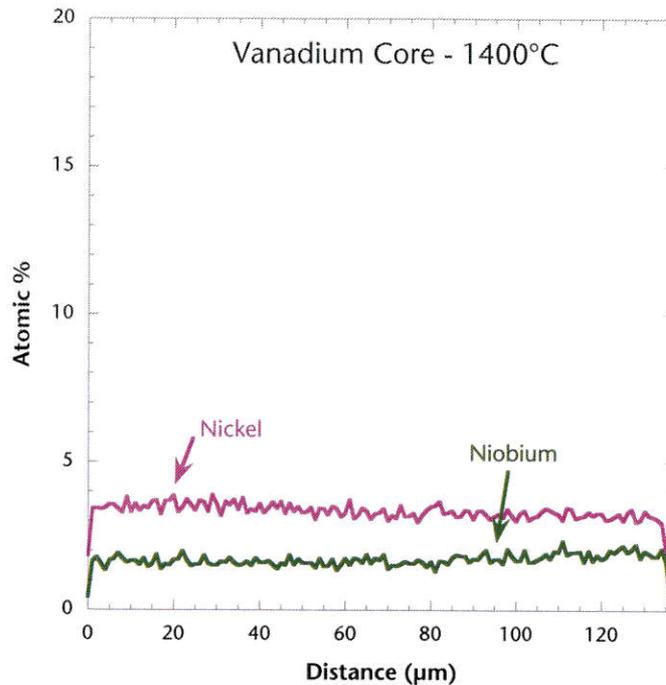


Figura 3. Esempio di indagine EPMA attraverso l'interlayer Ni/Nb/V/Nb/Ni (Serie B) dopo il processo di giunzione

La resistenza meccanica della giunzione è stata determinata con prove di flessione su 4 punti su barrette rettificate e lucidate con dimensioni geometriche pari a 3 mm x 3 mm x 40 mm.

In questo modo i valori medi della resistenza meccanica delle giunzioni sono stati ricavati assieme alla distribuzione statistica dei valori ottenuti con i singoli campioni. Tali analisi ci consentono di valutare la resistenza meccanica macroscopica delle singole giunzioni. A causa dei difetti riscontrati nella giunzione (Figura 2 b) e delle considerevoli tensioni residue misurate all'interfaccia (Figura 5) la giunzione relativa alla serie B è risultata meno performante della giunzione della serie A. In figura 4 viene riportata la probabilità di frattura in funzione dello sforzo applicato per la giunzione Ni/Nb/V/Nb/Ni (Serie B). Tutti i campioni sottoposti a test si sono rotti lungo l'interfaccia ad valori di sforzo ben al di sotto di quelli aspettati per la rottura del ceramico e perfino molto sotto a quelli misurati nella Serie A.

Analoga analisi è stata effettuata per i campioni della Serie A ma, per brevità, il grafico non viene riportato nella presente relazione.

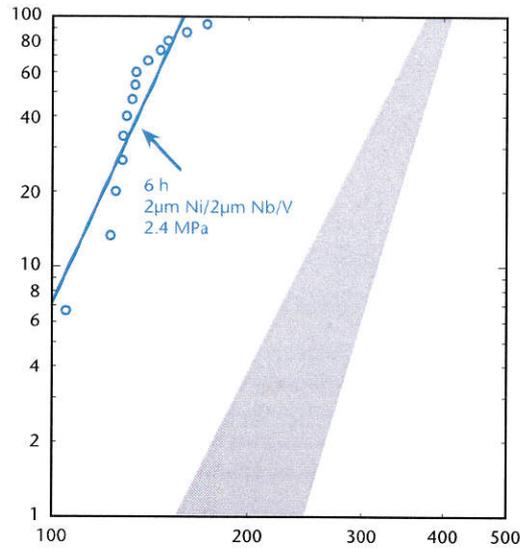


Figura 4. Probabilità di frattura in funzione dello sforzo applicato per la giunzione Ni/Nb/V/Nb/Ni.

La distribuzione degli stress a livello microscopico è stata determinata con il metodo non distruttivo basato sulla piezo-spettroscopia a fluorescenza. Usando la fluorescenza del rubino, è stato determinato lo spostamento delle frequenze caratteristiche  $R_1$ ,  $R_2$  dovute alle tensioni residue all'interfaccia ceramico/metallo e da questo ricavati i valori e la distribuzione degli stress. Nella Figura 5 è riportato l'andamento delle tensioni residue nell'allumina in funzione della distanza dall'interfaccia, per i diversi campioni.

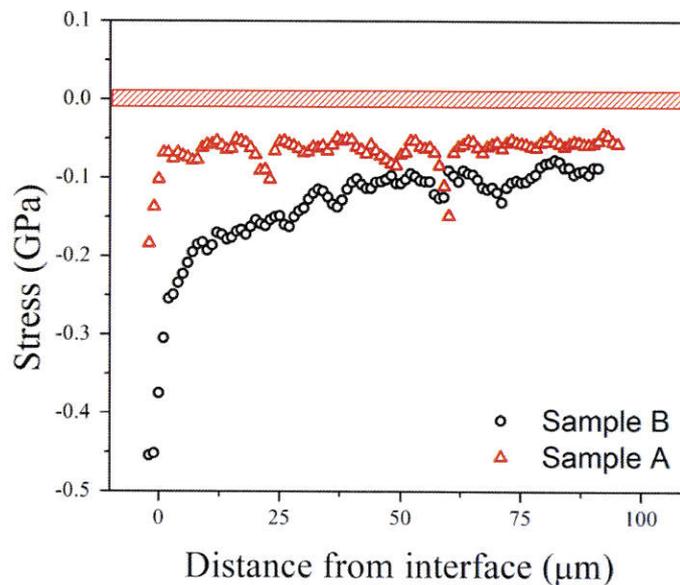


Figura 5. Scansione sul piano delle tensioni residue nell'allumina in funzione della distanza dall'interfaccia applicando il metodo piezo-spettroscopico alle bande di fluorescenza registrate in prossimità dell'interfaccia metallo/ceramica.

La tecnica della la catodo-luminescenza (CL) è stata usata allo scopo di monitorare la concentrazione dei difetti reticolari creatisi sulla superficie dell'allumina (per esempio vacanze ossigeno ed alterazioni stoichiometriche). Una mappa della distribuzione delle vacanze ossigeno ottenuta attraverso la catodo-luminescenza (CL) su campioni della serie A e B sono riportate in Figura 6. Le zone più chiare sono indice di una più alta concentrazione di vacanze ossigeno.

E' chiaramente visibile una diversa distribuzione e concentrazione dei difetti reticolari nella allumina, dovuti alle due diverse giunzioni.

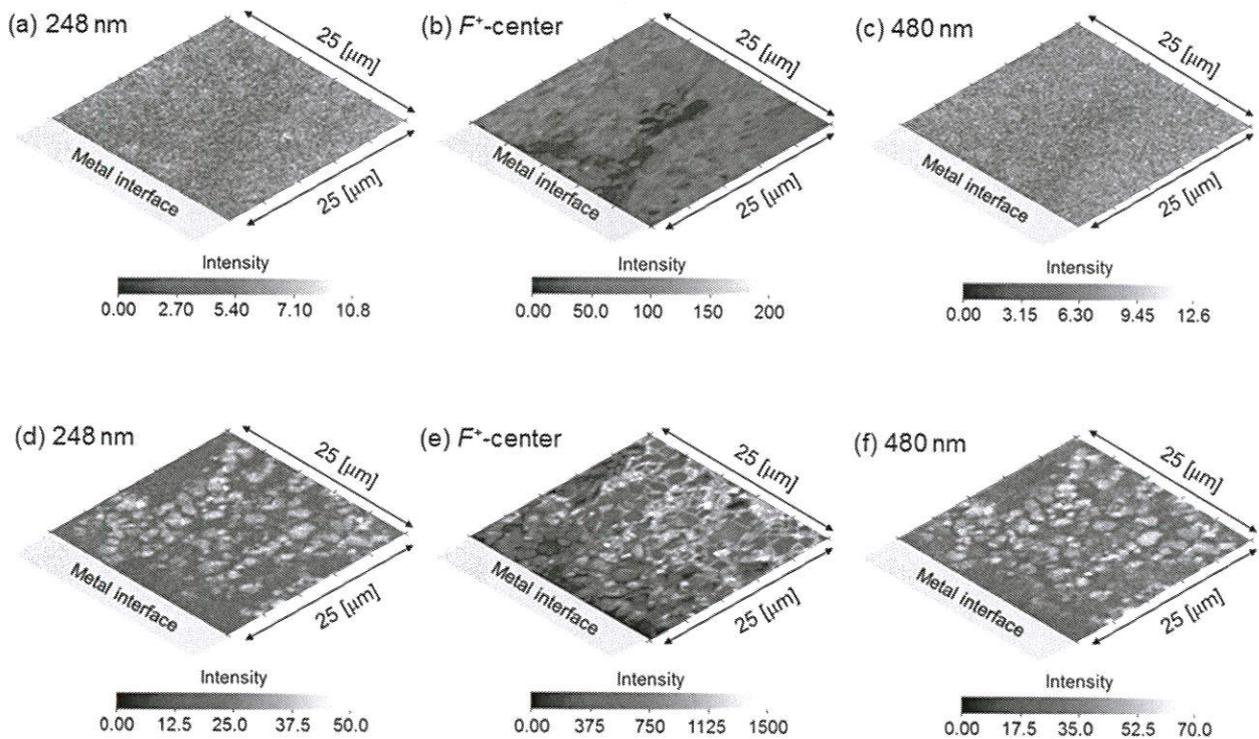


Figura 6. Mappe di intensità di CL per le bande collocate a 245 nm, 325 nm (F+-center), e 480 nm fino a 25 μm dall'interfaccia nei due tipi di giunzioni metallo/allumina studiate (Seria A and B in (a-c) and (b-d), rispettivamente).

Allo scopo di verificare una possibile variazione spaziale delle proprietà meccaniche sia all'interno degli interlayer di giunzione che nella ceramica, sono stati effettuati test di nano-indentazione per misurare la durezza (H) ed il modulo di Young (E). Per brevità nella Figure 7 è riportato solo l'andamento dei valori di micro-durezza misurati nell'allumina e nella giunzione metallica.

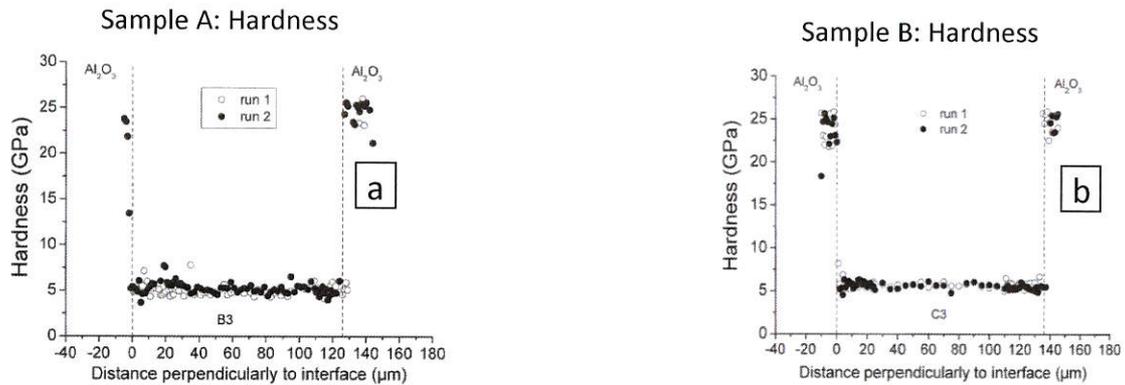


Figura 7. Microdurezza all'interno ed all'esterno della giunzione in funzione della distanza dall'interfaccia metallo/ceramica. a) Campione della Serie A; b) Campione della Serie B.

Dalla figura appare chiaramente il salto dei valori di durezza quando si passa dall'interlayer metallico alla ceramica. Come aspettato, analogo andamento si registra per le misure di modulo di Young.

### 3. Considerazioni finali

Questa enorme mole di dati, generata da attività sperimentali e da caratterizzazioni così diverse, andava valutata, ordinata e razionalizzata. In particolare al fine di spiegare alcuni fenomeni, nella fattispecie l'entità, il segno e la distribuzione delle tensioni residue si è dovuto procedere ad un calcolo accurato dei coefficienti di espansione termica (CTE). A questo scopo sono stati presi in considerazione diversi modelli e basandosi su dati sperimentali e banche dati preesistenti si è potuto differenziare i valori di CTE istantaneo da quello cumulativo ad una determinata temperatura. Con questo tipo di calcolo e valutazione si è potuto giustificare il segno dello stress residuo (negativo e quindi di compressione) nelle giunzioni della Serie A.

Solo questo lavoro di analisi, definizione delle equazioni più appropriate e calcolo, ha comportato un impegno di diversi giorni.

L'attività di ricerca ha consentito di acquisire conoscenze di base importanti al fine di progettare e realizzare giunzioni tra componenti ceramici a base di ossido di alluminio per impieghi strutturali.

Tale risultato non si sarebbe potuto raggiungere senza la possibilità di approfondire, integrare ed analizzare, anche dal punto di vista teorico, i dati ottenuti da una cospicua attività sperimentale, e

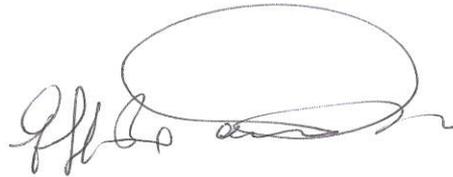
questo è stato possibile grazie al programma STM che ha consentito allo scrivente di trascorrere 3 settimane presso l'Università della California Berkeley.

In fine è stato prodotto un manoscritto che noi riteniamo di buona fattura, che dopo marginali integrazioni presso ISTECC verrà sottoposto ad una rivista scientifica internazionale di buon livello per la pubblicazione.

Nei ringraziamenti viene esplicitamente citato il CNR e si riconosce che l'attività di ricerca ed il lavoro svolto sono stati possibili grazie al programma STM finanziato dall'Ente. Lo scrivente è estremamente grato al CNR per l'opportunità offerta attraverso questo Programma. Questo riconoscimento verrà incluso in qualsiasi altra futura pubblicazione che derivi da questa attività.

Faenza 16-06-2014

In fede

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and flourishes, positioned below the text 'In fede'.

Goffredo de Portu