

# Programma Short Term Mobility 2016

Relazione scientifica dell'attività di ricerca svolta  
13 giugno – 3 luglio 2016

**Fruitore:**

Sofia Gambaro

**Proponente:**

Maria Luigia Muolo

Istituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia - ICMATE – Sede Secondaria Genova

**Istituzione ospitante:**

Prof. DEZELLUS OLIVIER

Laboratoire des Multimaterieux et Interfaces- Université Claude Bernard de Lyon Domaine Scientifique de la DOUA; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, Lyon (F).

**Titolo del Programma:**

Thermodynamics in high temperature brazing of metal-ceramic systems.

Experimental determination of solid-liquid phase equilibria in metal-ceramic systems for CALPHAD assessment and interpretation of reactivity during high temperature brazing processes.



## Abstract

Durante il periodo trascorso presso il Laboratoire des Multimaterieux et Interfaces (Université Claude Bernard de Lyon), il lavoro di ricerca, condotto sotto la supervisione del Prof. Olivier Dezellus, ha permesso di raggiungere gli obiettivi prefissati:

- sono state gettate le basi per una futura collaborazione tra ICMATE-CNR e LMI-UCBL: l'approccio sperimentale e teorico che caratterizza il gruppo di ricerca di Lione è stato trasferito e applicato al sistema di interesse del CNR permettendo una approfondita caratterizzazione dei risultati sperimentali.

- il sistema Al-C-Si-Ti è stato valutato da un punto di vista teorico mediante l'utilizzo del software Thermocalc e da un punto di vista sperimentale mediante analisi SEM-EDS

I campioni giuntati SiC/Al<sub>3</sub>Ti/SiC prodotti nei laboratori del CNR di Genova sono stati preliminarmente osservati al SEM e sono stati inglobati in resina, sezionati e sottoposti ad una procedura di lappatura appositamente studiata per interfacce metallo-ceramico allo scopo di preservare le diverse caratteristiche di microdurezza delle fasi metalliche e della fase ceramica SiC. Questo ha consentito un'analisi EDS particolarmente accurata soprattutto per quanto riguarda la delicata valutazione del contenuto di carbonio ai fini di una corretta attribuzione delle fasi in termini di composizione. La composizione delle fasi è stata quindi determinata per 5 campioni.

I risultati ottenuti sono stati interpretati utilizzando il software Thermocalc e il database per il sistema Al-C-Si-Ti in fase di costruzione presso il CNR e l'Università di Genova.

I grafici prodotti hanno consentito di valutare le sezioni isoterme dei sistemi di interesse (alle temperature di analisi), le frazioni delle fasi formatesi durante il raffreddamento del sistema, la composizione della fase liquida e la solubilità degli elementi all'interno delle fasi.

È stato possibile delineare un potenziale cammino di raffreddamento per il sistemi valutati validato dall'accordo tra i risultati sperimentali analizzati e le fasi che risultano stabili nelle diverse sezioni isoterme del sistema Al-Si-Ti.

Questi risultati sono stati messi a confronto con quanto osservato a livello sperimentale. È stato in questo modo possibile studiare in modo approfondito le interazioni liquido-solido del sistema testato ad alta temperatura delineando un buon accordo tra i dati sperimentali e i parametri termodinamici per alcune fasi e alcune discrepanze per altre.

Questo ha permesso di progettare nuove prove sperimentali volte a definire il range di stabilità di alcune fasi del sistema, la composizione del primo liquido. Sono state inoltre individuate le fasi ternarie per le quali è necessaria una maggiore caratterizzazione delle proprietà termodinamiche.

Il lavoro svolto durante il Programma STM ha permesso di instaurare una collaborazione scientifica tra i due Istituti di Ricerca; la valutazione del sistema quaternario verrà infatti approfondita attraverso un lavoro complementare teorico-sperimentale che si svolgerà durante l'anno 2016-2017 del mio percorso di Dottorato.

# 1. Analisi SEM-EDS e osservazione al LOM dei campioni del CNR di Genova

I campioni analizzati includono 4 giunti SiC/SiC e un test di bagnabilità SiC/Al<sub>3</sub>Ti riportati in Tabella 1.

Tab. 1- Campioni prodotti al CNR di Genova e valutati durante il lavoro a Lione.

Samples	Wetting	Joining	T [°C]	Time	Cooling
W_CNR_3	SiC/Al <sub>3</sub> Ti	-	1500	10'	Quenching
J_SiC_8	-	SiC/Al <sub>3</sub> Ti/SiC Al <sub>3</sub> Ti: pieces	1500	10'	5°C/min
J_SiC_18	-	SiC/Al <sub>3</sub> Ti/SiC Al <sub>3</sub> Ti: paste	1500	10'	5°C/min
J_SiC_L1	-	SiC/Al <sub>3</sub> Ti/SiC Al <sub>3</sub> Ti: paste	1300	1h	Quenching
J_SiC_L6	-	SiC/Al <sub>3</sub> Ti/SiC Al <sub>3</sub> Ti: paste	1500	1h	Quenching

L'osservazione preliminare dei campioni SEM (AZtec software) ha consentito di individuare i corretti valori di analisi (acceleration voltage 7.00kV). La rugosità del giunto (Fig.1) ha portato ad una sovrastima del contenuto di C e ad una mancata possibilità di valutare il campione in modo dettagliato.

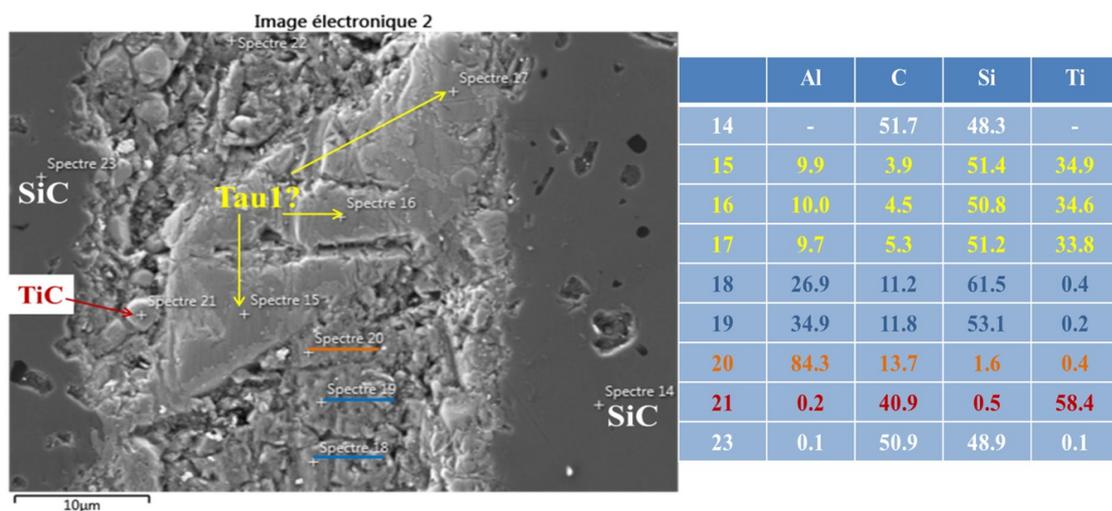


Fig.1- Immagine BSE del campione J\_SiC\_L1 prima del processo di lappatura effettuato presso l'Università di Lione.

Dopo il nuovo processo di lappatura seguito e in seguito al mantenimento dei campioni sotto vuoto è stato possibile individuare le fasi presenti nel profilo dei campioni anche mediante osservazione al LOM (Fig.2).

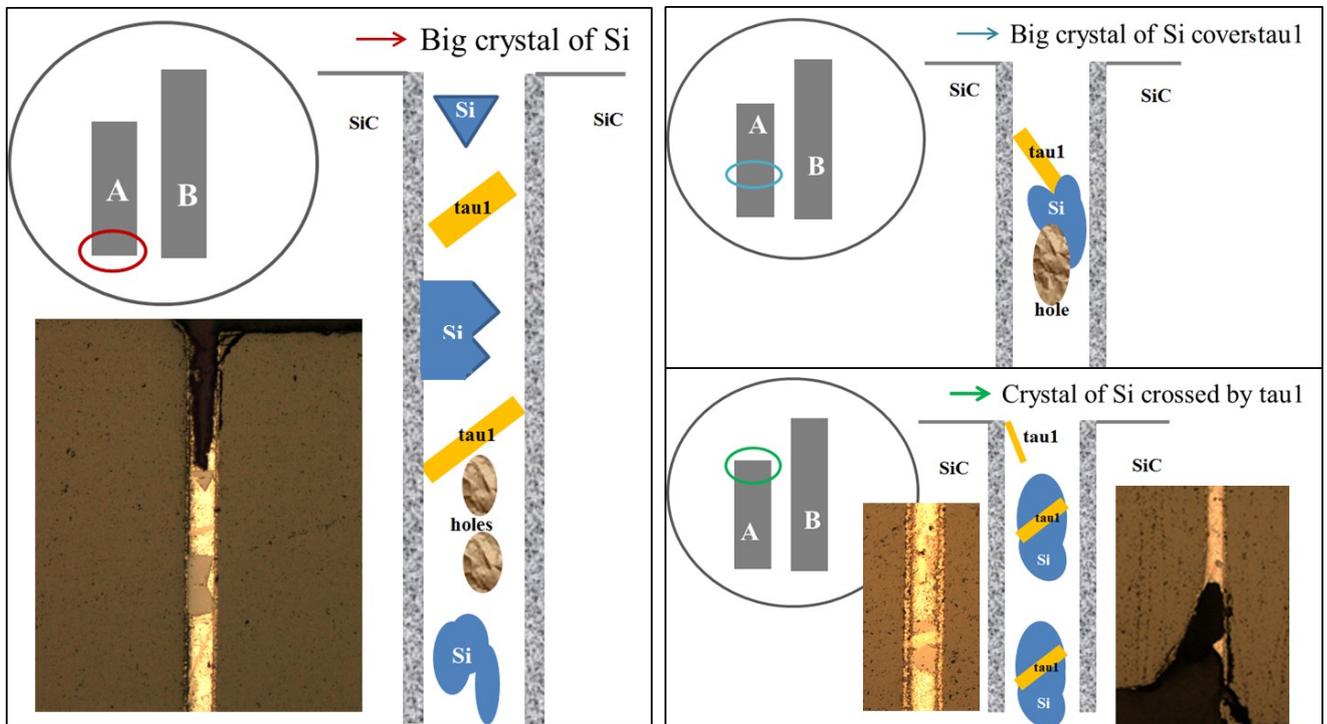


Fig.2- Osservazione al LOM dei 2 campioni J\_SiC\_L1; rappresentazione schematica dell'aspetto morfologico delle fasi osservate.

La maggiore continuità del profilo è stata osservata nella parte centrale del campione (Fig.3):

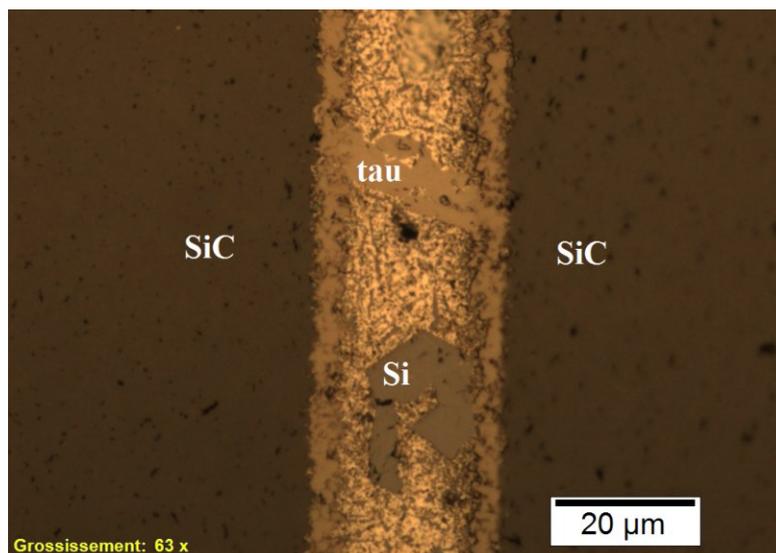


Fig.3- Osservazione al LOM della parte centrale del campione J\_SiC\_L1

Osservazione del campione J\_SiC\_L6 attraverso microscopia ottica (Fig.3):

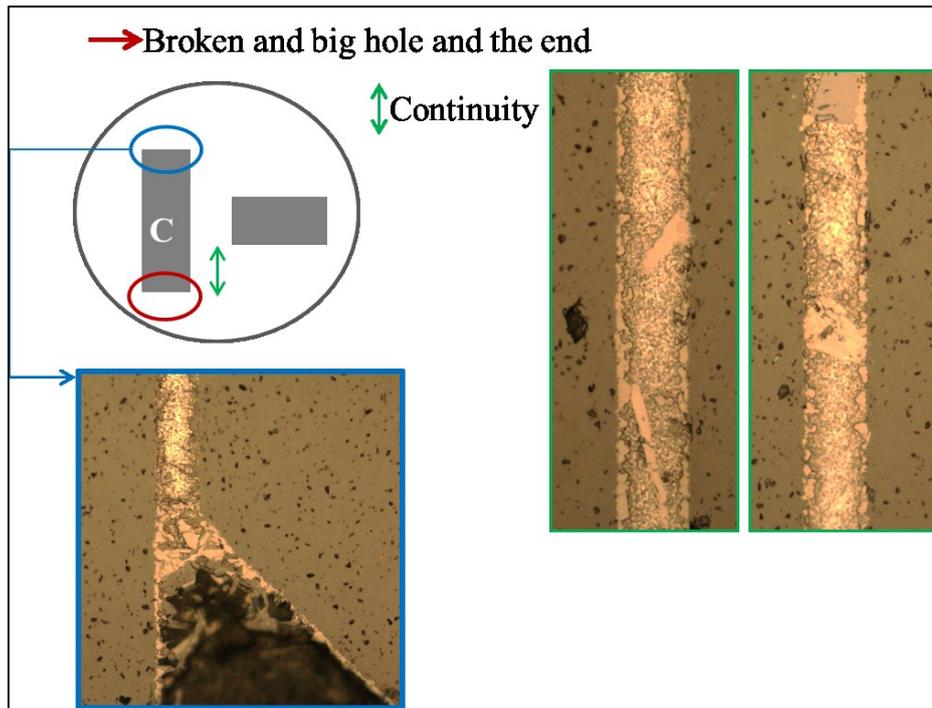


Fig.3- Osservazione al LOM del campione J\_SiC\_L6; rappresentazione schematica dell'aspetto morfologico delle fasi osservate.

I campioni sono stati quindi osservati nuovamente al SEM diminuendo l'intensità del filamento (7kV) in modo da ottenere una stima più accurata del contenuto di C all'interno delle fasi.

#### Campione J\_SiC\_L1

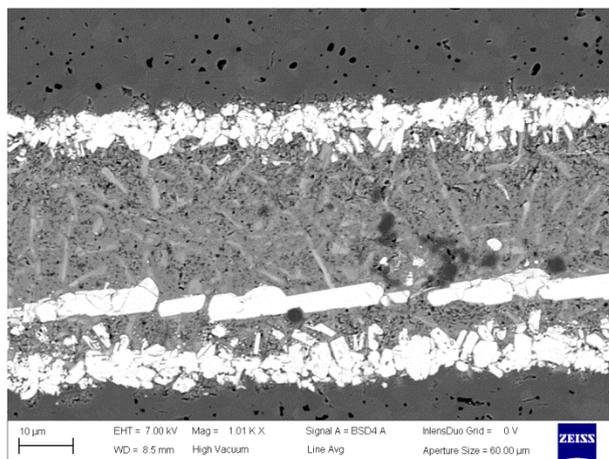


Fig.4- Immagine BSE del campione J\_SiC\_L1.

Si riporta in Fig.5 una media delle composizioni delle fasi effettuata su un numero maggiore di 10 punti.

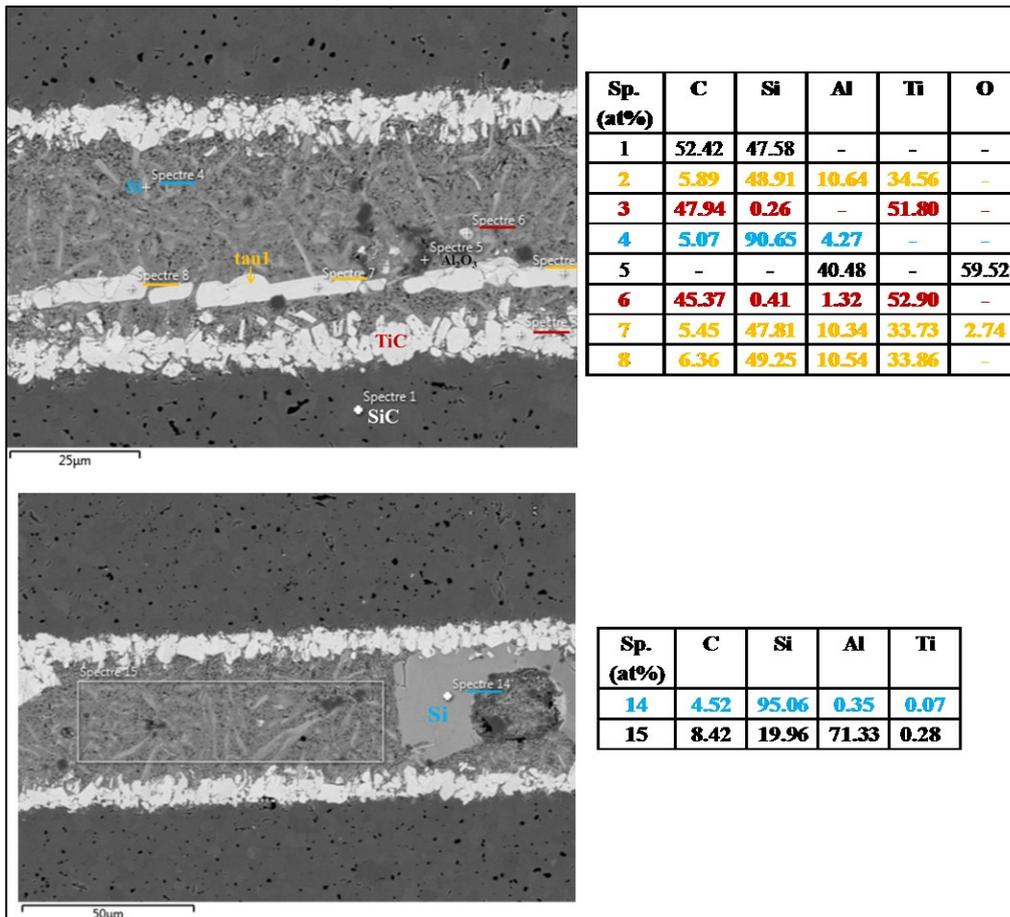


Fig.5- Immagine BSE del campione J\_SiC\_L1 e rispettive analisi.

### Campione J\_SiC\_L6

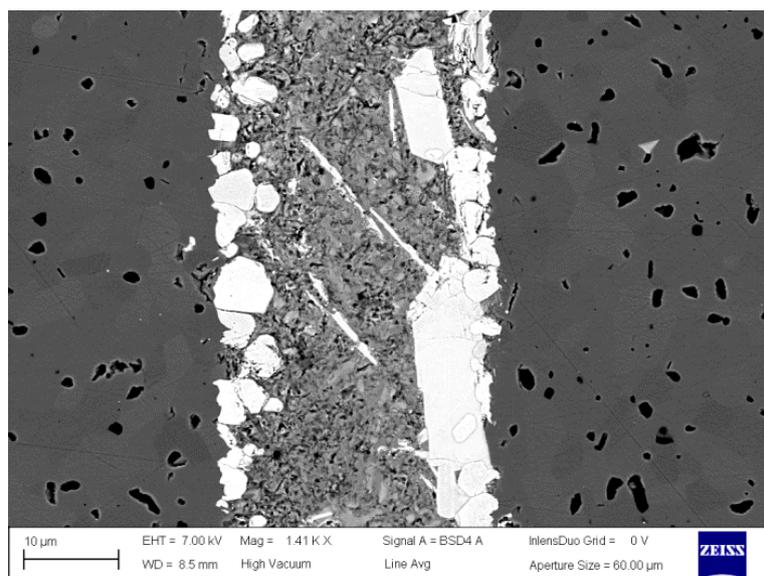


Fig.6- Immagine BSE del campione J\_SiC\_L6.

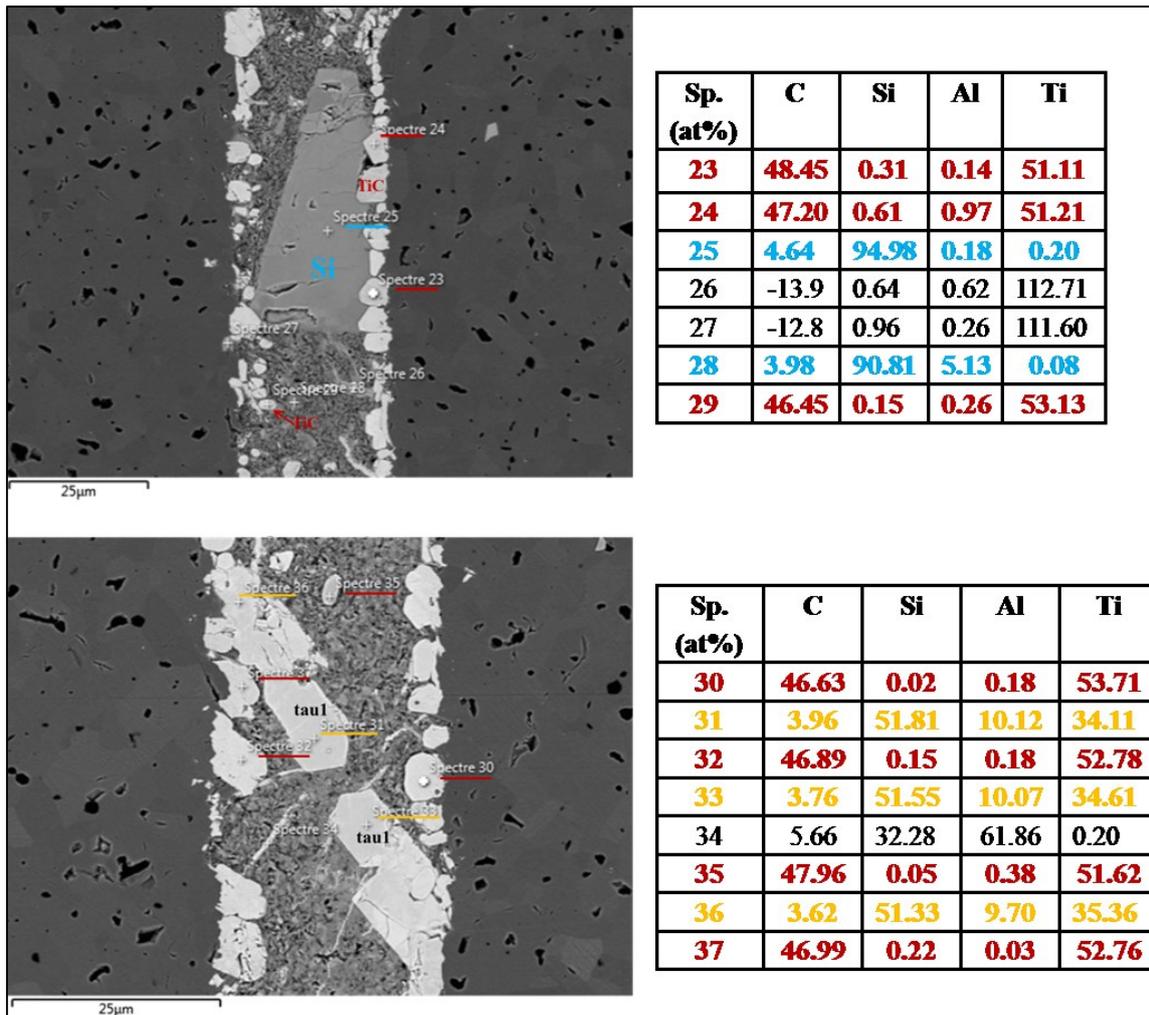


Fig.7- Immagine BSE del campione J\_SiC\_L6 e rispettive analisi.

### Campione J\_SiC\_8

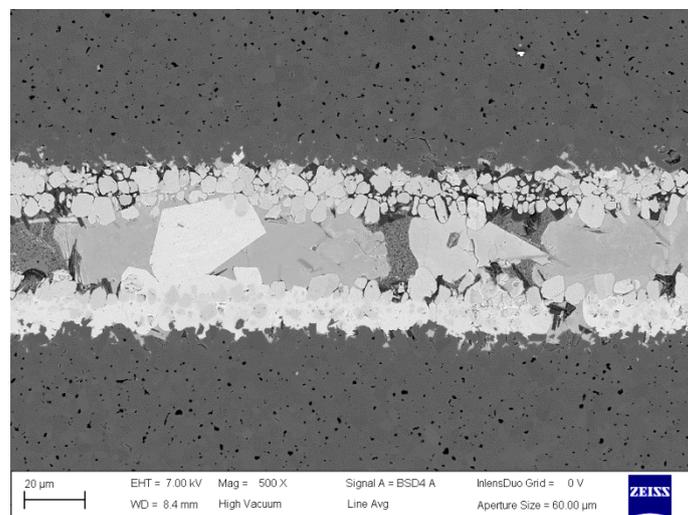


Fig.8- Immagine BSE del campione J\_SiC\_18.

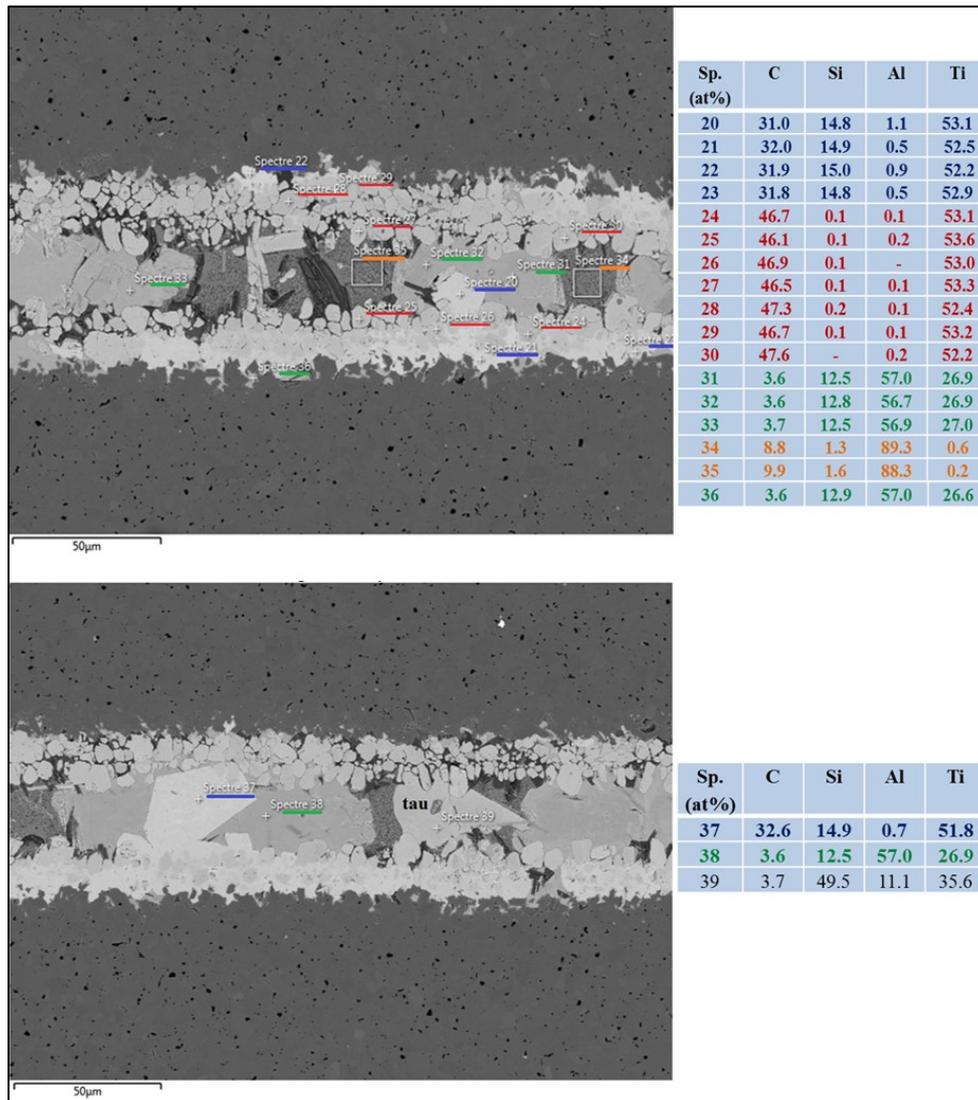


Fig.9- Immagine BSE del campione J\_SiC\_8 e rispettive analisi.

### Campione J\_SiC\_18

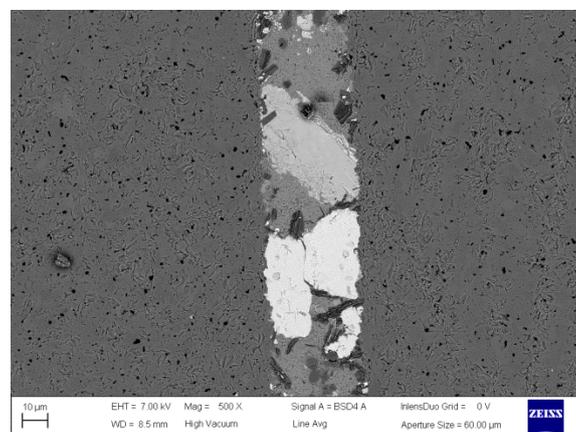


Fig.10- Immagine BSE del campione J\_SiC\_18.

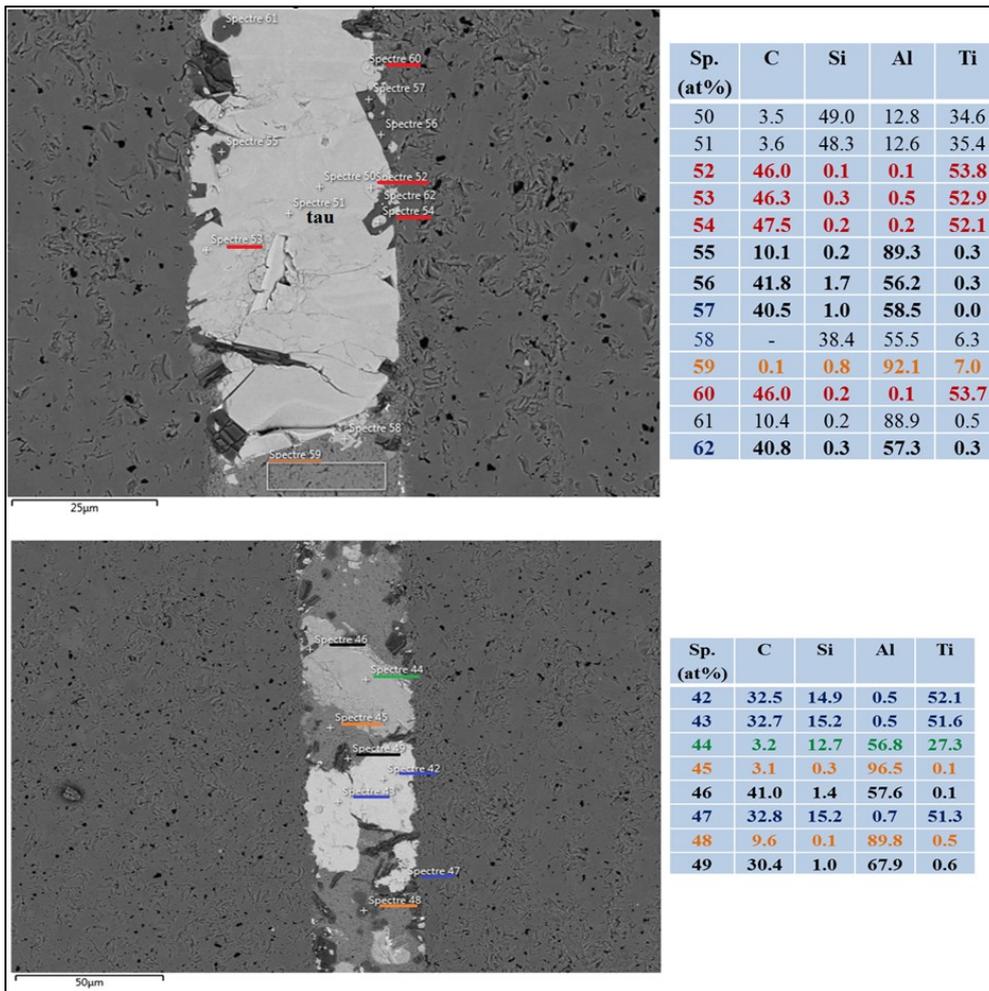


Fig.11- Immagine BSE del campione J\_SiC\_18 e rispettive analisi.

### Campione W\_CNR\_3

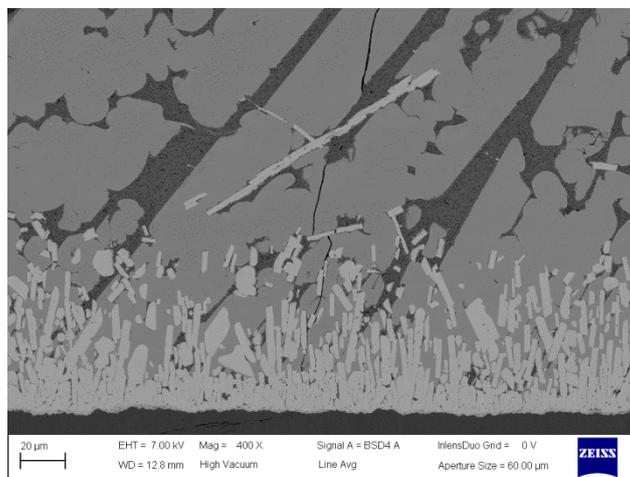


Fig.12- Immagine BSE del campione W\_CNR\_3.

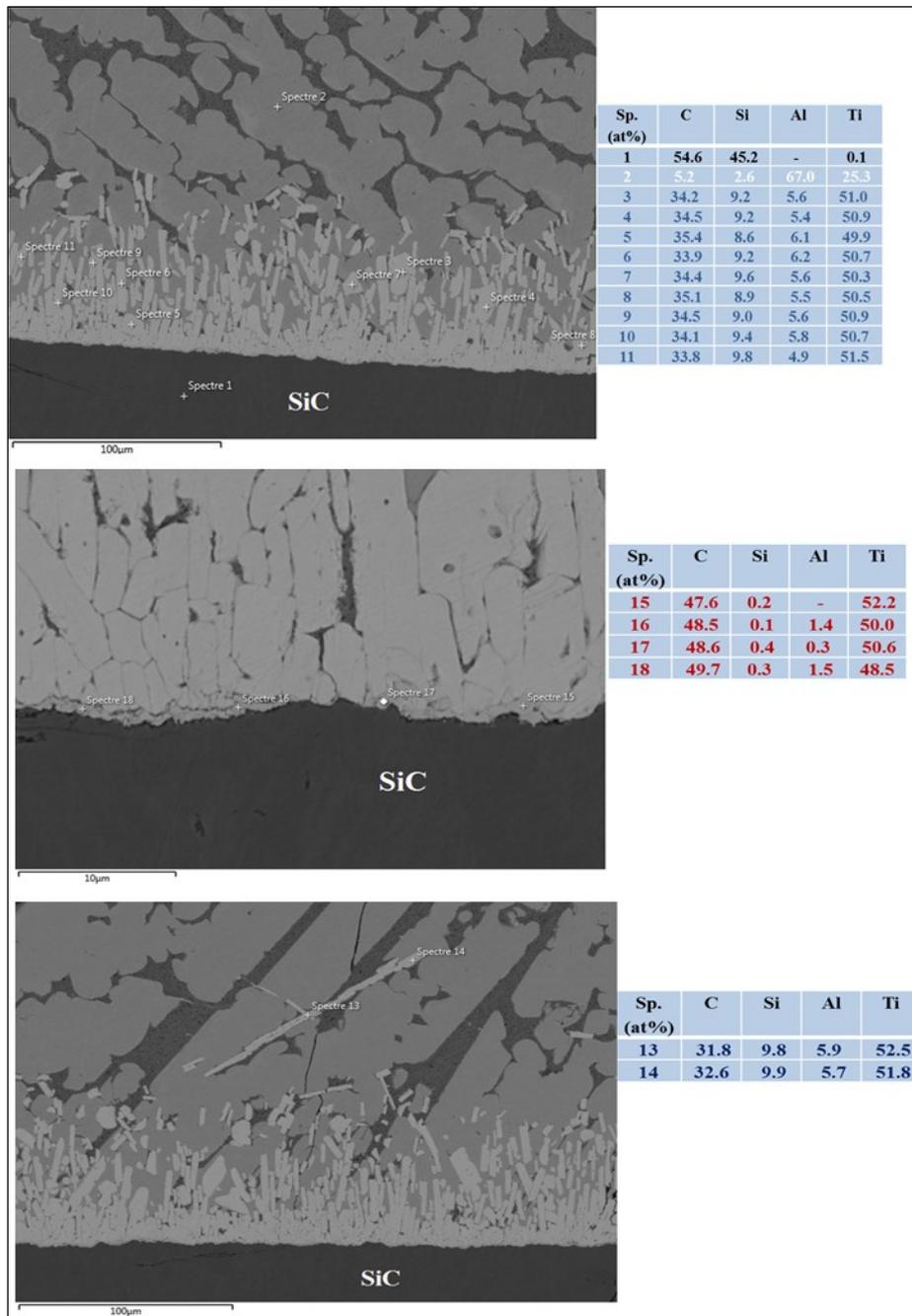


Fig.13- Immagine BSE del campione W\_CNR\_3 e rispettive analisi.

## 2. Valutazione dei risultati sperimentali utilizzando l'approccio di tipo termodinamico.

Dall'analisi dei risultati ottenuti mediante analisi EDS è stato possibile valutare come la composizione del liquido abbia un ruolo determinante per la formazione delle fasi nei diversi sistemi.

La formazione di uno strato di TiC a contatto con il carburo di Si è osservata sia nei risultati delle prove di bagnabilità sia in quelli relativi ai campioni giuntati. La presenza di questo carburo nei giunti temprati ci consente di concludere che questa è la fase stabile ad alta temperatura, formatasi quindi durante il mantenimento dei campioni alla temperatura di analisi. Valutando infatti i valori di entalpia di reazione, il TiC sembra essere la fase più favorita.

Tab.3- Valori di  $\Delta H$  [joule] per diverse reazioni tra lega di Al e il substrato ceramico

T=1327°C (1600K)	$\Delta H$ [joule]
<b><math>Al_3Ti + SiC = TiC + 3(Al) + (Si)</math></b>	<b>-29430.4</b>
$3Al_3Ti + 2SiC = Ti_3SiC_2 + 9(Al) + (Si)$	111462
$4Al_3Ti + 2SiC = 2Ti_2AlC + 10(Al) + 2(Si)$	116380.5
$2Al_3Ti + 2SiC = TiAlC + 4(Al) + 2(Si)$	73571.5
$2Al_3Ti + SiC = TiC + 6(Al) + TiSi$	-74572.3
$3Al_3Ti + 2SiC = 3TiC + 9(Al) + TiSi_2$	-53235
$8Al_3Ti + 3SiC = 3TiC + 24(Al) + Ti_5Si_3$	-82763

Nei test di wetting, dopo la formazione dello strato di carburo (reazione 1), il liquido L2 (Al-Ti), in fase di raffreddamento, consuma lo strato di TiC (trovato solo in tracce a fine processo: layer a contatto con il SiC di Fig.13) e forma la fase MAX della reazione 2) ( $Ti_3(Al,Si)C_2$ ) una volta raggiunta la saturazione in Si.

- 1)  $Al_3Ti + SiC = TiC + 3(Al) + (Si)$
- 2)  $6TiC + 3(Al) + 2(Si) = 2Ti_3(Si,Al)C_2 + (Al,Ti)binary\ liquid$

Il liquido L2 (Al-Ti) saturato in Si è infatti in equilibrio con la fase MAX (Fig.14).

La composizione del L2, vicino a quella dell' $Al_3Ti$ , si ritrova nella matrice grigio chiara della goccia raffreddata rapidamente (spettro2 Fig.13(a)).

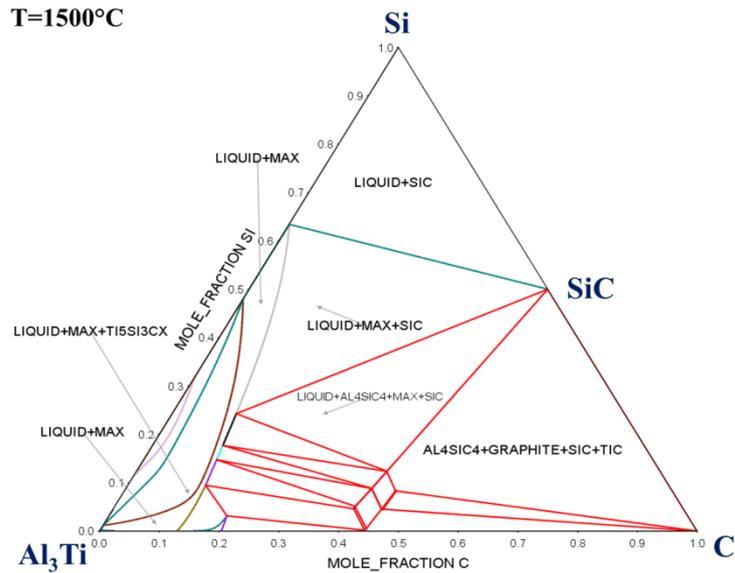


Fig.14. Isoterma calcolata per il sistema Al<sub>3</sub>Ti-Si-C.

Nei test di **giunzione**, dove la quantità di Si disciolto ad alta temperatura è maggiore a causa della configurazione del sistema stesso, il liquido è arricchito in Si e la sua composizione si può collocare nel binario Al-Si (liquido1: L1 in Fig.15).

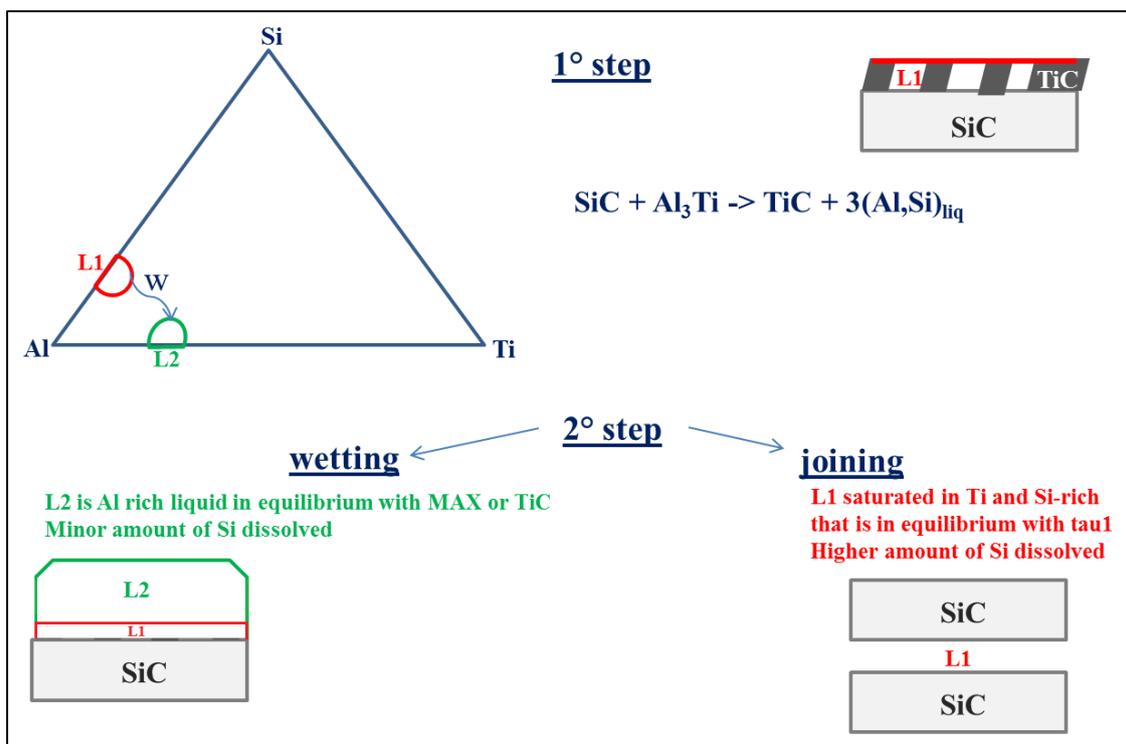


Fig.15 Rappresentazione schematica della diversa composizione del liquido nei 2 processi.

Questo liquido risulta in equilibrio con la fase tau (fase termaria Al-Si-Ti la cui presenza è confermata dai risultati sperimentali) e con il SiC alla temperatura di analisi (1500°C).

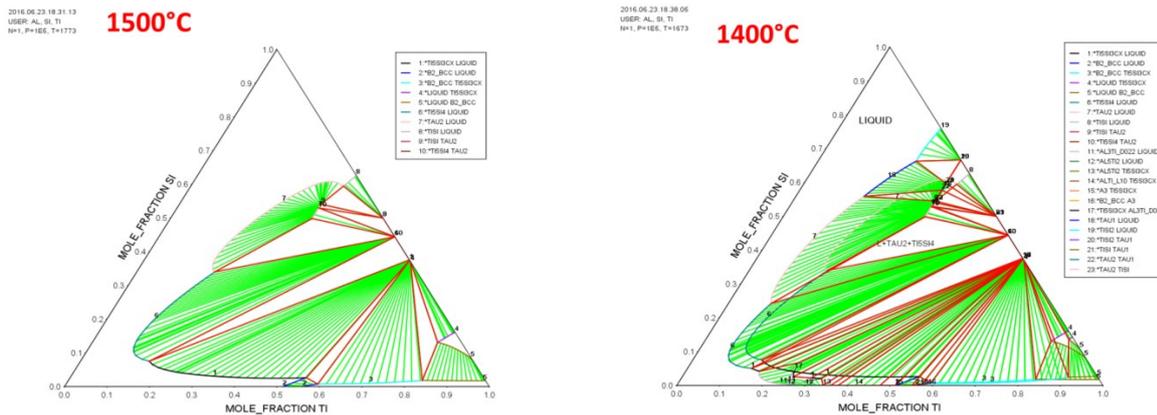


Fig.16- Isoterme del sistema Al-Si-Ti calcolata mediante metodo CALPHAD.

La successiva solidificazione del L2 porta alla formazione di cristalli di Si e (Al). Per poter stimare il possibile cammino di solidificazione in fase di raffreddamento del sistema dopo il processo isoterma si è valutata la percentuale, in media, delle diverse fasi presenti (Fig.16).

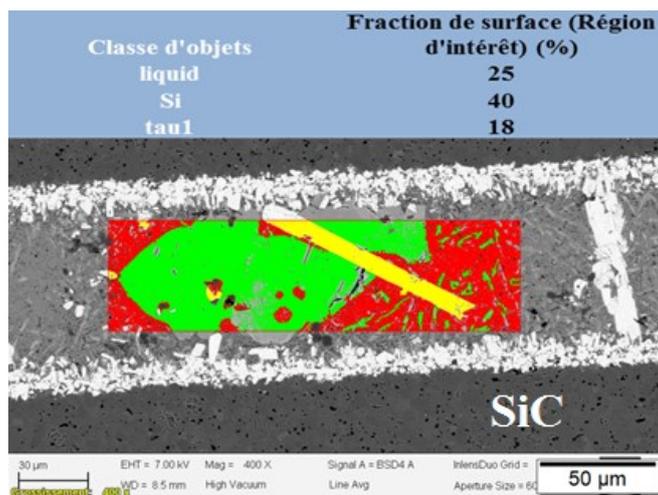


Fig.16- Frazione delle diverse fasi presenti nel giunto (J\_SiC\_L1).

Si è quindi effettuata una stima della quantità di Si e Ti disciolti nel giunto, escludendo lo strato di carburo di Ti (8µm di spessore) formatosi a contatto con il SiC e considerando quindi le 3 fasi: matrice di Al, fase tau, Si.

Tab.2- Quantità di si e Ti disciolti nel giunto.

	Amount of Si in the joint	Amount of Ti in the joint
Matrix:80Al,20Si at%	$0.25 \cdot 0 = 0$	$0.25 \cdot 0 = 0$
Tau:50Si, 10Al, 35Ti at%	$0.40 \cdot 100 = 40$	$0.40 \cdot 0 = 0$
Si crystal: 100Si at%	$0.18 \cdot 50 = 9$	$0.18 \cdot 35 = 6.3$ at% of Ti
	<b>49 at% of Si in the joint</b>	<b>6.3 at% of Ti in the joint</b>

Utilizzando il software Thermocal e fissando le quantità di Si e Al è stato possibile prevedere il cammino di raffreddamento per il sistema (Fig.17)

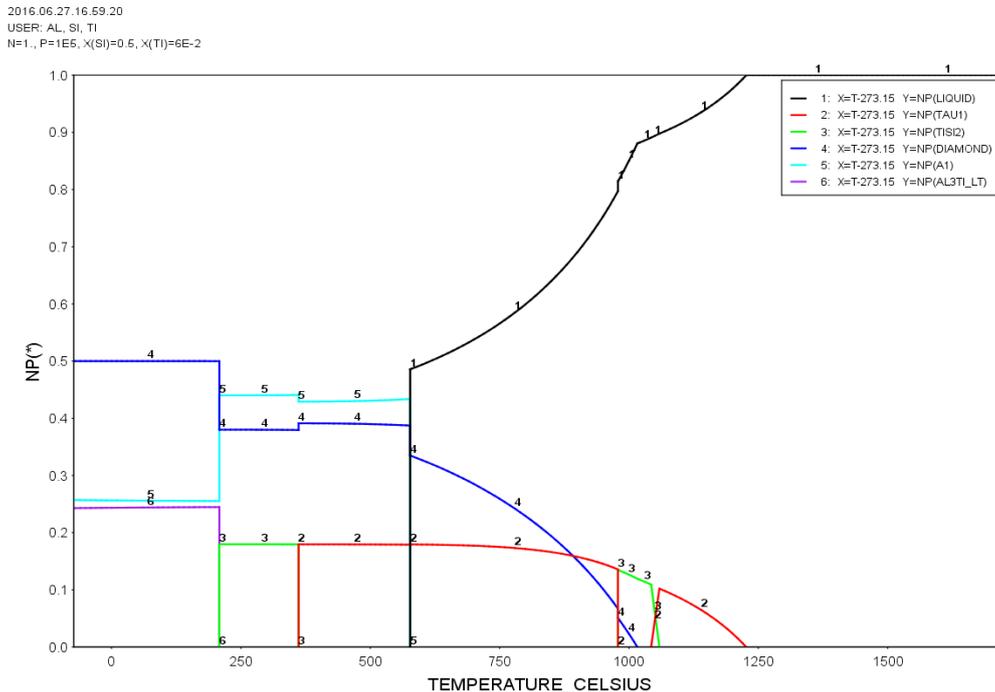


Fig.17- Formazione delle fasi durante il raffreddamento fissato il contenuto in Si e Ti.

A 1500°C il giunto è completamente liquido; liquido si trova, durante il raffreddamento, compreso tra 2 layer di TiC. Quindi in questo caso non considero la presenza del C nel calcolo del cammino di raffreddamento. Le fasi di interfaccia sono il risultato della solidificazione di questo liquido. A 550°C si osserva circa 20% di fase ternaria tau e 40% di Si (Fig.17). I risultati ottenuti utilizzando il database sembrano in accordo con i risultati sperimentali.

Una volta formatosi il TiC (1) dopo reazione dell'Al<sub>3</sub>Ti liquido con il SiC, il sistema discioglie Si; il risultante liquido 1 ricco in Si è in equilibrio con la fase tau.

Risulta molto importante per la valutazione del cammino di raffreddamento del sistema valutare la composizione del liquido dopo la formazione dello strato di TiC. All'inizio del processo si ha una mole di Al<sub>3</sub>Ti (quindi 3 moli di Al e 1 mole di Ti). Alla fine, nel giunto, si avranno 3 moli di Al, 1 di Ti, 1 di Si e 1 di C.

Si va quindi a determinare il raffreddamento del liquido per la composizione stimata:  $x(C)=x(Si)=x(Ti)=1/6=0.16$  (Fig.18).

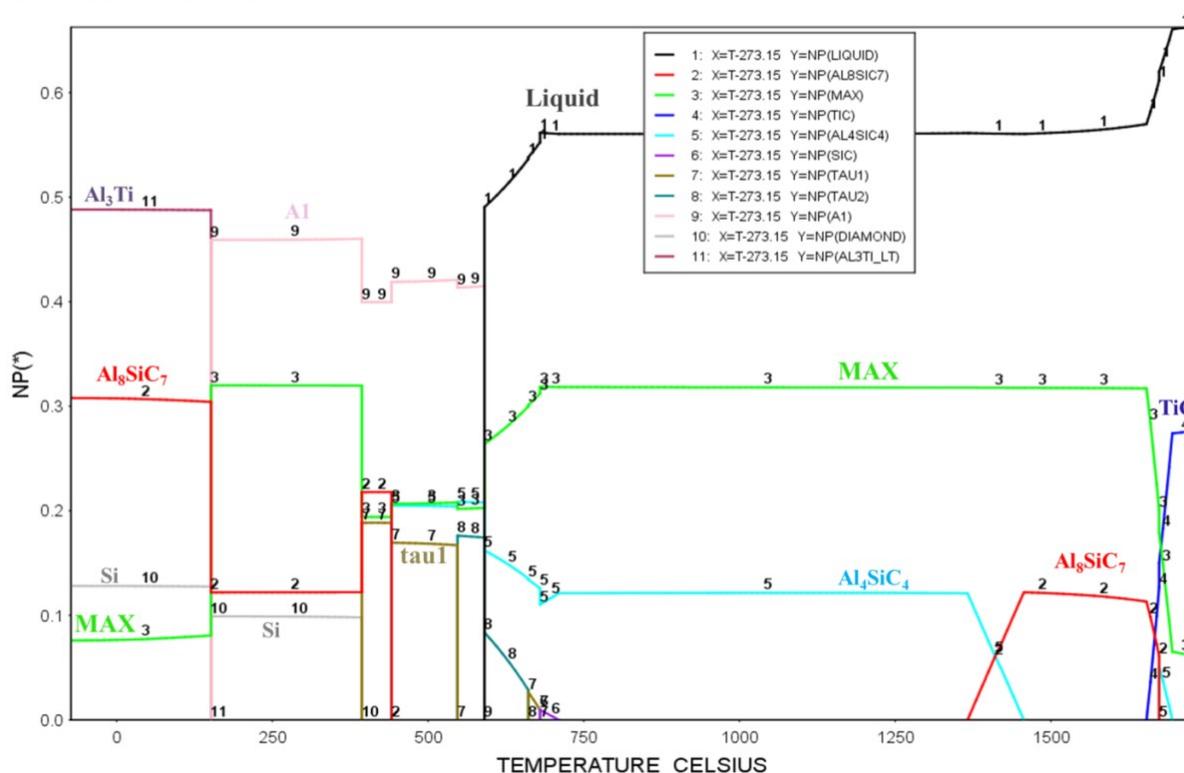


Fig.18- Formazione delle fasi durante il raffreddamento del liquido di composizione definita.

La decomposizione del TiC a formare la fase MAX è in accordo con i risultati sperimentali.

Dalla reazione tra il liquido, il TiC e Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> si formano Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> e Al<sub>8</sub>SiC<sub>7</sub> ad una temperatura di 1670°C (reazione invariante visibile in Fig.18)

Da questi risultati emergono due discrepanze da tenere in considerazione durante l'assessment del database termodinamico per il sistema quaternario.

La fase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, trovata nelle analisi sperimentali, non appare in seguito ai calcoli effettuati. Per questo saranno necessari ulteriori test per valutare gli equilibri di fase. Il prodotto ottenuto potrebbe anche imputarsi a fattori cinetici.

La temperatura di stabilità del TiC risulta minore dai dati sperimentali rispetto a quanto ottenuto a livello teorico con il database di utilizzo.

Tuttavia sono stati controllati e confermati i parametri termodinamici adottati per la fase. La solubilità degli elementi nel TiC risulta in accordo con i risultati sperimentali trovati in letteratura (Fig.19).

Si devono allora verificare le stabilità delle altre fasi che potrebbero modificare quella del TiC, come per esempio la fase MAX e la fase ternaria H (Ti<sub>2</sub>AlC).

2016.06.30.16.23.50  
 USER: AL, C, SI, TI  
 B=1., P=1E5, X(SI)=0.16, X(TI)=0.16, X(C)=0.16

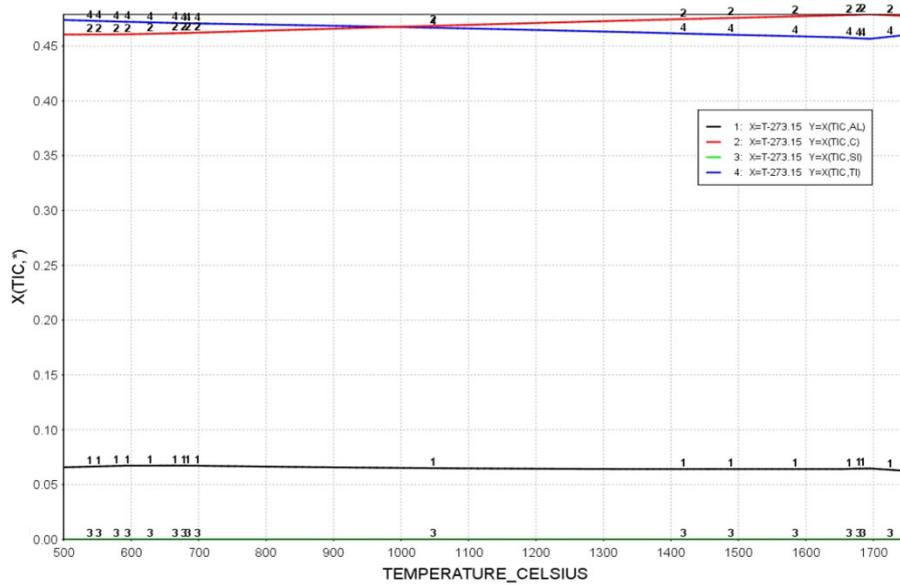


Fig.19- Solubilità degli elementi del sistema nel TiC.

2016.06.30.17.00.58  
 USER: AL, C, SI, TI  
 B=1., P=1E5, X(SI)=0.16, X(TI)=0.16, X(C)=0.16

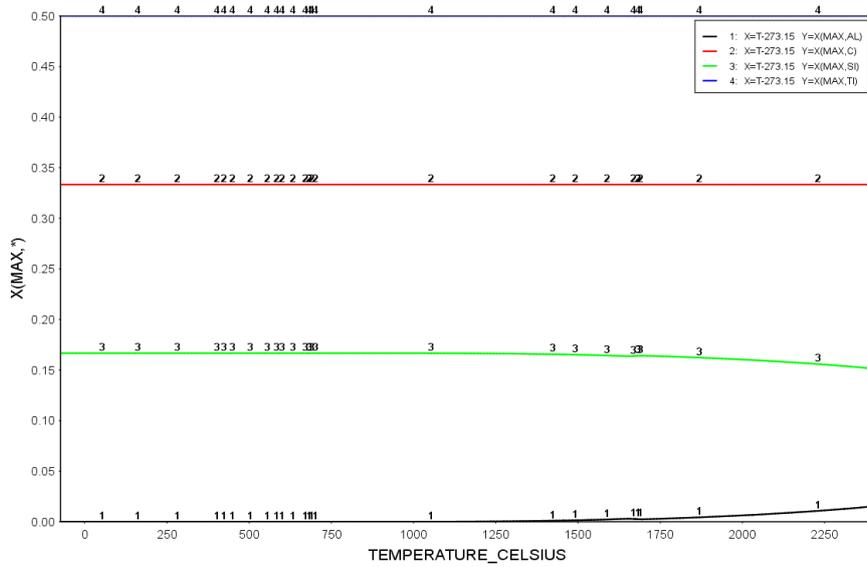


Fig.20- Solubilità degli elementi del sistema nel  $Ti_3SiC_2$ .

Anche la solubilità degli elementi nella fase MAX sembra essere coerente con i risultati sperimentali (Fig.20). Un'ulteriore caratterizzazione della fase dovrà essere effettuata: i valori sperimentali di Cp e G della fase dovranno essere confrontati e fatti fittare con quelli teorici.

### 3. Conclusioni e lavoro futuro

Sulla base dei risultati ottenuti e dell'interpretazione mediante un approccio di tipo termodinamico del sistema è stato possibile progettare nuove prove sperimentali volte a supportare, modellare e validare il database termodinamico in costruzione.

Il lavoro svolto durante il Programma STM ha permesso di instaurare una collaborazione scientifica tra i due Istituti di Ricerca; la valutazione del sistema quaternario verrà infatti approfondita attraverso un lavoro complementare teorico-sperimentale che si svolgerà durante l'anno 2016-2017 del mio percorso di Dottorato.

Nel test di wetting il liquido formato ha una composizione vicina a quella dell' $\text{Al}_3\text{Ti}$  e quando si satura in Si è in equilibrio con la fase MAX ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ). Il liquido può essere anche in equilibrio con il TiC; la competizione tra le 2 fasi è legata alla saturazione in C.

La formazione del TiC avviene durante il processo isoterma (affermazione validata dall'analisi dei campioni temprati e dalle sezioni ricalcolate Al-Si-Ti) e la fase, sottoforma tracce, è visibile anche nei campioni raffreddati lentamente durante i quali il carburo è stato consumato dal liquido per formare la fase MAX, più stabile a bassa temperatura.

Per ottenere fase MAX con una distribuzione più omogenea all'interno del giunto è necessario quindi un maggiore controllo della dissoluzione del Si. Il liquido ricco in Si porta infatti alla formazione della fase ternaria tau.

Per poter valutare il sistema in modo più approfondito si sono progettate delle ulteriori prove sperimentali:

- un test di bagnabilità  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{SiC}$  per determinare la temperatura più bassa alla quale si forma il liquido a contatto con il carburo di silicio. La coppia  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{SiC}$  verrà quindi scaldata progressivamente a partire da  $1000^\circ\text{C}$  e mantenuta a temperatura fino ad individuata fusione. Il sistema temprato verrà quindi analizzato in termini di composizione.

- due test di giunzione  $\text{SiC}/\text{Al}_3\text{Ti}$  pasta/ $\text{SiC}$  mantenuti a  $1500^\circ\text{C}$  rispettivamente per 4 e 8h. I sistemi temprati verranno analizzati allo scopo di definire con maggiore sicurezza le fasi termodinamicamente stabili all'interno del sistema.

- un test di infiltrazione alla temperatura di fusione definita dal test di wetting.

Quindi già a  $1300^\circ\text{C}$  il TiC sembra essere in equilibrio con la fase liquida. Questo andrà confermato attraverso appositi test sperimentali nei laboratori di Lione. Particelle di TiC e polveri relative alla composizione del liquido verranno mantenuti per ore a  $1500^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  in appositi crogioli e temprati.

Il database termodinamico verrà modificato secondo le considerazioni presentate nella relazione. La temperatura di stabilità del TiC deve essere modificata, la fase MAX e la fase H devono essere caratterizzate in modo più completo.

L'assenza delle fasi  $\text{Al}_4\text{C}_3$  e  $\text{Al}_3\text{Ti}$  nei cammini di solidificazione è inoltre da valutarsi in modo più accurato in quanto in disaccordo con i risultati emergenti dalle analisi sperimentali.