

POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Caratterizzazione dell'interazione tra liquido e solido nelle leghe leggere ai fini della brasatura

Relatori

Prof. Graziano Ubertalli Dott.ssa Sara Ferraris Tesi di Laurea di

Ilaria Piras

Anno Accademico 2018 - 2019

Alla mia amatissima sorella Giulia.

A Lorenzo, mio compagno di vita, mio migliore amico, mio tutto.

Ringraziamenti

Innanzi tutto, vorrei ringraziare il professore Graziano Ubertalli per avermi sempre guidato questo lavoro di tesi.

Ringrazio in modo particolare Sara per avermi istruito, seguito e per la sua disponibilità, pazienza e gentilezza.

Un grazie ai miei genitori, che col loro sostegno e affetto mi hanno permesso di arrivare fino a qui.

Ringrazio mia sorella Giulia per non aver mai smesso di credere in me, anche quando io stessa ho pensato che non ce l'avrei fatta. Non sarei qui senza la sua fiducia, il suo affetto e la sua forza.

Un ringraziamento speciale alla mia cara amica Monica, per avermi fatto sentire a casa, per l'impagabile compagnia e le risate.

In ultimo, ma non per importanza, grazie a Lorenzo, per aver condiviso con me ogni momento, per il suo immenso sostegno e per non avermi mai lasciato sola. Ma soprattutto, lo ringrazio perché col suo amore e il suo sorriso mi ha regalato la felicità.

Caratterizzazione dell'interazione tra liquido e solido nelle leghe leggere ai fini della brasatura

INDICE

Introduzione13		
CAP	ITOLO 1: La brasatura16	
1.1La	bagnabilità 17	
1.1.1	L'angolo di contatto	
1.1.2	Equazione di Young	
1.1.3	Modelli di Wenzel e Cassie – Baxter	
1.1.4	Isteresi dell'angolo di contatto	
1.1.5	Energia di superficie	
1.1.6	La bagnabilità nel processo di brasatura	
1.2 C	aratteristiche del giunto brasato29	
1.2.1	Progettazione del giunto	
1.2.2	Pulizia del metallo base	
1.2.3	Flux per brasatura	
1.2.4	Assemblaggio	
1.2.5	Processo di brasatura	
1.2.5.1	Brasatura capillare	
1.2.5.1.	1 Brasatura dolce	
1.2.5.1.	2 Brasatura forte	
1.2.5.2	Saldobrasatura	
1.2.6	Pulizia del giunto brasato45	
1.2.7	Controlli qualità45	
1.3 La	a brasatura delle leghe di alluminio49	

1.3.1	Leghe brasanti per l'alluminio	49
1.3.2	Alluminio e le sue leghe	50
BIBLI	OGRAFIA E SITOGRAFIA	57

CAPITOLO 2: Strategie migliorative e criticità per la brasatura delle

leghe di alluminio	61
2.1 Criticità per la brasatura delle leghe di Alluminio	61
2.2 Strategie migliorative per la brasatura delle leghe di Alluminio	62
2.2.1 Flux non corrosivi	62
2.2.1.1 Il processo Nocolok	62
2.2.1.2 Flux al cesio	65
2.2.2 Leghe brasanti a basso punto di fusione	66
2.2.2.1 Effetti dell'aggiunta di Zinco sul punto di fusione e sulla microstruttura	67
2.2.3 La brasatura laser con AlZn13Si10Cu4 come materiale d'apporto	68
2.2.3.1 Raggio laser singolo	70
2.2.3.2 Raggio laser doppio	71
2.2.4 Attivazione superficiale delle leghe Al-Zn-Mg-Cu	71
2.2.5 Metalli d'apporto per la lega di alluminio 6061	72
2.2.5.1 Lega Al-Si-Zn con aggiunta di Sr e Ti	72
2.2.5.2 Lega Al-Si-Zn-Sn	74
2.2.6 Brasatura a fiamma della lega di alluminio 3003 con Zn-Al come brasante	76
2.2.7 Tecnica CAMF per studiare la rimozione dell'ossido superficiale	78
2.2.8 Flux per la brasatura della lega di alluminio 5052	79
2.2.8.1 Rimozione del film di ossido con flux CsF–AlF ₃	79
2.2.8.2 Flux CsF–AlF3 contenente ZrF4	81
2.2.9 Brasatura a ultrasuoni della lega di alluminio 1060 con Zn-Al ipereutettico come brasante	84
2.2.10 Brasatura delle leghe di alluminio NVEB	85

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

CA	PITOLO 3: Materiali e metodi90
3.1	Materiali90
3.1.1	Substrati90
3.1.2	Leghe brasanti
3.2	Preparazione dei campioni metallografici95
3.2.1	Taglio
3.2.2	Preparazione della superficie95
3.2.2.	1 Pulizia e lavaggio in ultrasuoni
3.2.2.	2 Trattamenti superficiali
3.2.2.	3 Spreading tests
3.2.3	Campioni metallografici100
3.31	Cecniche di analisi

3.3.1	Microscopia ottica	101
3.3.2	Microscopia a scansione elettronica	103
3.3.3	Misura della durezza Vickers	104
3.3.4	Diffrazione dei raggi X	106
BIBLI	OGRAFIA E SITOGRAFIA	110

CAPITOLO 4: Analisi dei risultati112			
4.1 Ti	attamenti termici		
4.1.1	Substrato di alluminio e brasante di zinco	112	
4.1.1.1	Al 5182 – Zn	112	
4.1.1.2	Al 6016 – Zn	113	
4.1.1.3	Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Zn		
4.1.2	Substrato di alluminio e brasante di ZAMA 5	114	
4.1.2.1	Al 5182 – ZAMA 5 (Dynacast Italia S.p.A. ex Taurus'80 S.p.A.)	114	
4.1.2.2	Al 6016 – ZAMA 5 (Dynacast Italia S.p.A. ex Taurus'80 S.p.A.)	116	

4.1.2.3	Al 5182 – ZAMA 5	116
4.1.2.4	A1 6016 – ZAMA 5	117
4.1.2.5	Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Zn	118
BIBLI	OGRAFIA	119
4.2 M	licrostruttura	121
4.2.1 C	Campioni metallografici Al – Zn: analisi del piano trasversale	121
4.2.1.1	Al 5182 – Zn	121
4.2.1.2	A1 6016 – Zn	123
4.2.1.3	Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn	124
4.2.2 C	Campioni metallografici Al – ZAMA 5: analisi del piano trasversale	126
4.2.2.1	Al 6016 e Al 5182 - ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A	126
4.2.2.2	Al 5182 – ZAMA 5	127
4.2.2.3	A1 6016 – ZAMA 5	132
4.2.2.4	Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – ZAMA 5	133
4.2	Morfologia e composizione chimica	137
4.3.1	Campioni metallografici Al – Zn	137
4.3.1 4.3.1.1	Campioni metallografici Al – Zn Al 5182 – Zn	137
4.3.1 4.3.1.1 4.3.1.2	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn.	137 137 141
4.3.14.3.1.14.3.1.24.3.2	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5.	137 137 141 148
4.3.14.3.1.14.3.1.24.3.24.3.2.1	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A.	137 137 141 148 148
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.1.2 4.3.2 4.3.2.1 4.4 I 	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A.	137 137 141 148 148 155
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn.	137 137 141 148 148 155 156
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn.	137 137 141 148 148 155 156 156
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn.	137 137 141 148 148 155 156 156 158
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn.	137 137 141 148 148 155 156 156 158 160
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.2 	Campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn. Misurazioni sui campioni metallografici Al – ZAMA 5.	137 137 141 148 148 155 156 156 158 160 162
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.2 4.4.2.1 	Campioni metallografici $Al - Zn$ Al 5182 - Zn Al 6016 - Zn Campioni metallografici $Al - ZAMA 5$ Al 6016 e Al 5182 - ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A Durezza Vickers Misurazioni sui campioni metallografici $Al - Zn$ Al 5182 - Zn Al 6016 - Zn Al 6016 - Zn Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated $-ZnMisurazioni sui campioni metallografici Al - ZAMA 5Al 6016 e Al 5182 - ZAMA 5$ in Taurus '80 S.p.A	137 137 141 148 148 155 156 156 158 160 162 162
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.2 4.3.2.1 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.2 4.4.2.1 4.4.2.1 4.4.2.2 	Campioni metallografici Al – Zn Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn. Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn. Misurazioni sui campioni metallografici Al – ZAMA 5. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A.	137 137 141 148 148 155 156 156 158 160 162 162 162 164
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.1.2 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.2 4.4.2.1 4.4.2.2 4.4.2.3 	Campioni metallografici $A1 - Zn$. A1 5182 - Zn. A1 6016 - Zn. Campioni metallografici $A1 - ZAMA 5$. A1 6016 e A1 5182 - ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici $A1 - Zn$. A1 5182 - Zn. A1 6016 - Zn. A1 6016 - Zn. A1 6016 e A1 5182 Zn sputtering coated $- Zn$. Misurazioni sui campioni metallografici $A1 - ZAMA 5$. A1 6016 e A1 5182 - ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. A1 6016 - ZAMA 5. A1 6016 - ZAMA 5. A1 6016 - ZAMA 5.	137 137 141 148 148 155 156 156 158 160 162 162 164 164 166
 4.3.1 4.3.1.1 4.3.1.2 4.3.2 4.3.2.1 4.4.1 4.4.1.1 4.4.1.2 4.4.1.3 4.4.2 4.4.2.1 4.4.2.2 4.4.2.3 4.4.2.4 	Campioni metallografici Al – Zn Al 5182 – Zn Al 6016 – Zn Campioni metallografici Al – ZAMA 5 Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A Durezza Vickers . Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn Al 5182 – Zn. Al 6016 – Zn. Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn Misurazioni sui campioni metallografici Al – ZAMA 5 Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 in Taurus '80 S.p.A. Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 Al 6016 – ZAMA 5 Al 6016 – ZAMA 5 Al 6016 – ZAMA 5	137 137 141 148 148 155 156 156 158 160 162 162 164 166 168

4.4.3.1	Al 6016 e Al 5182 non trattati termicamente	170
4.4.3.2	Al 6016 e Al 5182 con trattamento termico a 450°C	170
4.4.3.3	Al 6016 e Al 5182 con trattamento termico a 490°C	170
4.5 Ai	nalisi delle fasi	172
4.5.1 XR	D sui campioni Al – Zn	172
4.5.1.1	Al 5182 – Zn	172
4.5.1.2	Al 6016 – Zn	172
4.5.1.3	Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Zn	173
4.5.2 XR	D sui campioni Al – Zama 5	173
4.5.2.1	Al 5182 – Zama 5	173
4.5.2.2	Al 6016 – Zama 5	174
4.5.2.3	Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Zama 5	174
4.5.3 Co	nfronti	175
4.5.3.1	Campioni con substrato di Al 5182 e brasante Zinco	175
4.5.3.2	Campioni con substrato di Al 5182 e brasante Zama 5	175
4.5.3.3	Campioni con substrato di Al 6016 e brasante Zinco	176
4.5.3.4	Campioni con substrato di Al 6016 e brasante Zama 5	176

Conclusioni

INTRODUZIONE

L'obiettivo di questo lavoro di tesi dal titolo "*Caratterizzazione dell'interazione tra liquido e solido nelle leghe leggere ai fini della brasatura*" è stato quello di studiare e descrivere il legame metallurgico che si instaura tra il metallo di base in lega di alluminio e la lega brasante nel processo di brasatura, attraverso la realizzazione di *spreading tests*, ossia simulazioni del processo di brasatura finalizzate all'analisi dello strato di reazione.

Al fine di ottenere un giunto brasato ottimale è necessaria, in primo luogo, un'affinità chimica e, attraverso l'uso di strategie migliorative, è possibile ottimizzare il processo in termini di bagnabilità della superficie, reattività tra il metallo base e la lega d'apporto, caratteristiche meccaniche e fisiche. Inoltre, è necessario eseguire in maniera metodica una serie di steps che vanno dalla progettazione del giunto, fino al controllo qualità del componente finale.

La letteratura scientifica offre numerose soluzioni nell'ambito del potenziamento delle leghe d'apporto più diffuse attraverso la modifica della composizione chimica, specie nell'ottica di realizzare brasanti a basso punto di fusione; tale strategia viene adoperata per via della stretta finestra operativa tra la temperatura di formazione del liquidus del metallo d'apporto e il solidus del substrato. Un altro aspetto oggetto di numerose indagini riguarda lo sviluppo e il miglioramento di tecniche per la rimozione dei film di ossido, che normalmente ricoprono le superfici metalliche e rappresentano un importante ostacolo alla brasatura delle leghe di alluminio.

In questo lavoro di tesi è prevista una prima parte frutto di una ricerca bibliografica, composta da un primo capitolo dedicato alla descrizione dei principi fondamentali della brasatura e delle tecniche esistenti, per poi analizzare più dettagliatamente la brasatura delle leghe di alluminio. Al fine di completare la panoramica sullo stato dell'arte, attraverso l'analisi della letteratura scientifica, è stato dedicato un secondo capitolo alla descrizione delle principali criticità sulla brasatura delle leghe di alluminio e delle strategie migliorative sviluppate per superarle.

La seconda parte di questo lavoro di tesi è dedicato all'attività sperimentale, articolata a sua volta in un terzo e un quarto capitolo.

Il terzo capitolo è dedicato alla descrizione dei materiali utilizzati (caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche), dei trattamenti superficiali e termici svolti, e della successiva realizzazione dei campioni metallografici. Completa il capitolo una descrizione dettagliata delle tecniche di analisi adoperate.

I substrati utilizzati negli esperimenti sono l'Al 5182 e Al 6016, ossia due tra le più comuni leghe dell'alluminio impiegate in svariati settori nell'industria quali automotive, aerospaziale, navale, nella produzione di attrezzature sportive etc. Per quanto concerne le leghe brasanti, sono stati scelti due materiali: lo Zinco, per via della grande affinità chimica e reattività con l'alluminio e le sue leghe,

come si evince anche dal diagramma di stato Al-Zn; questa scelta è anche in linea con le informazioni reperite dalla letteratura scientifica, da cui emerge che tale elemento chimico viene spesso inserito nelle leghe d'apporto per la brasatura dell'alluminio al fine di migliorarne la bagnabilità e abbassarne il punto di fusione. Il secondo materiale utilizzato è la Zama 5, una lega per pressocolata a base Zinco che contiene come componenti chimici anche l'Alluminio, il Magnesio e il Rame. Dalla letteratura scientifica non sono emerse applicazioni come lega d'apporto nella brasatura, di conseguenza, i parametri di processo utilizzati sono stati definiti esclusivamente attraverso l'attività sperimentale di questo progetto di tesi e della precedente esperienza di tirocinio.

La scelta di sperimentare la Zama e verificarne una eventuale reattività con i substrati sopra citati, deriva da un'esperienza di tirocinio curriculare svolto presso la Dynacast Italia S.p.A. (Ex-Taurus'80 S.p.A.), azienda specializzata nella pressofusione di particolari di precisione in lega di Zinco.

La tesi si conclude con un quarto capitolo, dedicato all'analisi dei risultati ottenuti.

Si è inizialmente proceduto all'osservazione visiva dei campioni a seguito delle prove di spreading, al fine di descrivere la condizione del brasante (se si fosse fuso, se avesse mutato forma etc.); si è proseguito poi con l'osservazione dello strato di reazione, tramite realizzazione di campioni metallografici, attraverso l'analisi della microstruttura, della composizione chimica e delle fasi e, infine, la misura della microdurezza Vickers.

I trattamenti superficiali e le prove di spreading sono stati eseguiti presso il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino e presso la sede di Grosso della Dynacast Italia S.p.A. (Ex-Taurus'80 S.p.A.).

Le analisi dei risultati sono state svolte interamente presso il Politecnico di Torino.

CAPITOLO 1

La brasatura: definizione e principi

La brasatura è una tecnica di giunzione di materiali metallici (e non) che si effettua attraverso la sola fusione del materiale d'apporto, mantenendo integri i lembi del metallo base; le temperature che si raggiungono in questo processo sono inferiori a quelle di fusione dei substrati ma sufficienti al fine di ottenere un legame metallurgico. [1]

Inoltre, per via della rapida diffusione del metallo d'apporto fuso, il legame metallico è anche caratterizzato da un interscambio di atomi tra il riempitivo e il substrato. [2]

I campi d'applicazione sono ad esempio: automotive, agricoltura, casalinghi, rubinetterie, idraulica, oleodinamica, elettrodomestici, impianti chimici e termosanitari per la brasatura di tubazioni in rame con giunto a bicchiere. [3]

I principali vantaggi derivanti dall'utilizzo di questa tecnica sono i seguenti:

- La preparazione alla brasatura non risulta complessa e, seguendo le corrette procedure, si possono ottenere buoni risultati;
- È possibile effettuare giunzioni tra spessori molto diversi tra loro;
- Si possono unire forme molto complesse;
- I metalli base, come espresso in precedenza, rimangono integri date le temperature con cui si opera durante il processo;
- Le deformazioni dei metalli rimangono contenute;
- È possibile giuntare metalli molto diversi tra loro;
- Non sono generalmente richieste operazioni di finitura a seguito del processo;
- Economicità del processo.

Tra gli svantaggi si possono menzionare i seguenti:

- Il giunto potrebbe assumere colorazioni molto diverse dal metallo base, per via della struttura diversa della lega brasante utilizzata;
- Esiste la possibilità che si formino composti intermetallici che causano fragilità della struttura;
- È necessario che entrambe le parti siano scaldate in modo omogeneo, il che può causare difficoltà nel realizzare grandi assemblaggi e giunti di grandi dimensioni. [4]

1.1 La bagnabilità

Al fine di comprendere l'interazione tra liquido e solido nel processo di brasatura, è necessario introdurre e descrivere il concetto di *bagnabilità* di una superficie solida da parte di un liquido depositato sopra di essa.

La scienza dell'adesione è una disciplina piuttosto recente. Le sue origini risalgono ai primi studi sulle forze intermolecolari e sulla meccanica della frattura, ma solamente dagli anni Settanta del ventesimo secolo ha ottenuto una propria autonomia.

I fenomeni adesivi sono processi piuttosto complessi e, per tali ragioni, non esiste un'unica teoria dell'adesione. Allo stato attuale è possibile affermare che quasi ogni coppia di materiali rappresenti una casistica assestante, descrivibile in maniera accurata solamente attraverso uno specifico modello. Tuttavia, sono stati individuati aspetti comuni a più sistemi, che ha permesso di elaborare teorie che comprendano molti casi fisici. Ciascuna di queste teorie spiega i fenomeni dell'adesione focalizzando l'attenzione su specifici aspetti. [3]

In questa sede ci si concentrerà sulla teoria dell'*energia superficiale*, secondo cui il liquido (adesivo) *bagna* la superficie solida e, maggiore è l'energia libera di superficie del solido, maggiore sarà l'adesione e quindi la bagnabilità (tale aspetto verrà esposto e approfondito successivamente).

Tale teoria, inoltre, rappresenta quella maggiormente affidabile per valutare l'adesione su tutte le classi di materiali.

Al fine di comprendere il meccanismo di formazione delle *gocce* di liquido e, quindi, il fenomeno di bagnatura, si devono innanzi tutto considerare le forze microscopiche esercitate all'interno di un materiale.

Ogni sostanza è costituita da atomi con caratteristiche differenti che, tramite dei legami chimici, formano delle strutture. I tre stati della materia, *solido*, *liquido* e *gas*, si differenziano tra loro per via per via dei vincoli che si instaurano tra i loro componenti; ad esempio: i liquidi sono costituiti da particelle che, pur essendo libere di muoversi, sono soggette a forze di attrazione elettrostatica reciproca tali da non rendere possibile la loro disgregazione. La *tensione superficiale* è dovuta proprio a tali forze.

Se si considerano le molecole all'interno di un liquido, si può affermare che esse interagiranno, in ogni direzione, con quelle adiacenti e si otterrà, di conseguenza, una forza netta uguale a zero. Le molecole dello strato superficiale, invece,



Figura 1.1: forze molecolari cui è soggetto un liquido [4]

percepiranno solamente l'attrazione di quelle interne e, per tale ragione, sono maggiormente attratte verso l'interno del liquido: la coesione tra queste molecole darà origine a una tensione tangenziale, come riportato schematicamente in *Figura 1.1*, che agendo parallelamente alla superficie del liquido darà origine a una sorta di film che riveste la goccia. L'intensità della tensione superficiale dipende, sostanzialmente, dal liquido e dalla sostanza che lo circonda.

Le forze che rendono possibile tale fenomeno sono alla base della spiegazione della bagnabilità, ossia il fenomeno che si presenta quando un liquido è posto a contatto con una superficie solida: esso indica la capacità che ha il liquido di espandersi sulla superficie, grazie alle interazioni intermolecolari che si manifestano quando avviene un contatto tra i due. Tale fenomeno si realizza in presenza di una terza fase che può essere gassosa o, più in generale, di un fluido immiscibile col primo.

Il grado di bagnabilità sarà determinato da un bilancio tra:

- *Forze di adesione*: sono forze attrattive tra specie molecolari diverse; nel caso di un contatto tra liquido-solido, queste forze rappresentano la caratteristica del liquido di espandersi a contatto con un solido; tali forze, quindi, favoriscono il fenomeno di bagnabilità. La reciproca attrazione di molecole di materiali diversi può avvenire per forze che agiscono a corto raggio (<0.3nm);
- *Forze di coesione*: sono forze di attrazione si esercitano tra molecole di tipo uguale (liquidoliquido, solido-solido); nel caso si realizzi un contatto liquido-solido, esse rappresentano la caratteristica del liquido di non entrare totalmente in contatto con il solido; tali forze, quindi, sfavoriscono il fenomeno della bagnabilità.

L'equilibrio tra queste due forze è rappresentato dall'angolo di contatto.

1.1.1 L'angolo di contatto

Il metodo maggiormente utilizzato per la misura della bagnabilità è la misura dell'angolo di contatto.

Al fine di descrivere l'angolo di contatto, è necessario definire il significato di *superficie di separazione*: essa corrisponde alla superficie che delimita le fasi solidoliquido-gas, già menzionate precedentemente; da un punto di vista fisico, invece, essa rappresenta la superficie in cui si verifica il fenomeno della tensione superficiale. Si può affermare, quindi, che l'equilibrio tra le tre fasi si



Figura 1.2: Identificazione dell'angolo di contatto [5]

presenta secondo una *linea di contatto* che separa i tre stati e, tramite essa, si può identificare l'angolo di contatto che, in un sistema composto da una goccia di un liquido posta a contatto con una superficie solida, rappresenta l'angolo che si forma tra la superficie e la tangente alla goccia nel punto di contatto con essa, come riportato in *Figura* 1.2.

Come affermato in precedenza, la bagnabilità è determinata dal bilancio tra le forze coesive e adesive e, di conseguenza, anche l'angolo di contatto è funzione di esse. La tendenza del liquido a spargersi

lungo la superficie e, quindi, il prevalere delle forze adesive, causa una diminuzione dell'angolo di contatto; a contrario, esso aumenta se le forze coesive prevalgono.

Come affermato all'inizio, l'angolo di contatto è solitamente calcolato al fine di valutare la bagnabilità di una superficie e, convenzionalmente. si può affermare che se esso è inferiore a 90° il liquido di diffonde facilmente lungo la superficie (il fenomeno della bagnatura è, quindi, favorito); mentre se esso è superiore a 90° si ha una minimizzazione del contatto tra la superficie e la goccia che risulta compatta (la bagnabilità è, in questo caso, sfavorita). Si riportano in *Figura 1.3* i vari gradi di bagnabilità.

Angolo di	Grado di	Forza di:		
contatto	contatto bagnabilita		Coesione	
θ=0	Perfetta	Molto Forte	Molto Debole	θ=0
0< 0 <90°	Alta	Forte	Forte	0<8<90°
		Debole	Debole	
90°<θ<180°	Bassa	Debole	Forte	90°<8<180°
θ=180°	Nulla	Molto Debole	Molto Forte	e=180°

Figura 1.3: Grado di bagnabilità del solido da parte del liquido [6]

Un aspetto da considerare nella valutazione della bagnabilità di una superficie è l'affinità chimica tra liquido e substrato: una scarsa bagnabilità della superficie comporta una scarsa adesione, tuttavia non è univocamente valido il contrario, infatti, una superficie può essere considerata bagnabile ma non avere una buona adesione con un determinato rivestimento. Quindi la bagnabilità è una condizione necessaria ma non sufficiente per ottenere una buona adesione.

Al fine di valutare l'affinità di un determinato rivestimento con uno specifico substrato, bisogna valutare l'affinità chimica superficiale attraverso la misurazione dell'energia superficiale (quindi il contributo dovuto ai legami deboli, ai legami forti, etc.).

Bisogna, tuttavia, sottolineare che la bagnabilità è fortemente condizionata dallo stato di levigatezza e dalla eventuale presenza di impurezze sulla superficie solida, specie se si tratta di contaminanti di natura organica, in quanto tali fattori influenzano fortemente i valori di energia superficiale.

1.1.2 Equazione di Young

Una delle principali relazioni impiegata nel modello energetico è l'equazione di Young che, attraverso il suo studio, correla l'energia superficiale del solido, del liquido e l'energia interfacciale, con l'angolo di contatto che forma la goccia con la superficie solida.

Come noto sia dall'esperienza che da numerosi studi, la forma della goccia, l'area della superficie da essa occupata e l'angolo di contatto sono funzione di diversi fattori, tra cui: il volume della goccia, le caratteristiche della fase gassosa che circonda il sistema liquido-solido, il materiale della superficie solida nonché la sua rugosità, la presenza di impurità o di una composizione superficiale etc.

Si consideri una superficie ideale, perfettamente piana e orizzontale, liscia e omogenea. In tale condizioni si vogliono analizzare le forze che agiscono sulla goccia di liquido che bagna una superficie solida. Il sistema in cui si vuole effettuare tale analisi è a tre fasi: solido (ossia la superficie bagnata dalla goccia), liquido



Figura 1.4: Rappresentazione delle tre tensioni superficiali formate dall'interfaccia solido-liquido-vapore [4].

(rappresentato, appunto, dalla goccia) e gas (si consideri aria). L'equilibrio tra queste tre fasi si presenta lungo la linea di contatto, che rappresenta il bordo comune delle tre interfacce. Come mostrato in *Figura* 1.4, su ognuna di queste interfacce agiscono le rispettive tensioni superficiali: γ_{SL} (solido-liquido) che è diretta verso l'interno della goccia; γ_{SV} (solido-aria) diretta verso l'esterno della goccia; γ_{LV} (liquido-vapore) diretta lungo la tangente alla goccia nel punto di contatto.

Poiché il problema è simmetrico, è possibile considerare una sezione verticale di taglio che passa per l'asse centrale della goccia.

La goccia, rispetto alla superficie solida in cui è depositata, forma un angolo di contatto finito. Se l'area del solido, ricoperta dalla goccia, si modifica di una quantità pari a (ΔA), si verificherà anche una variazione di energia libera di Gibbs sulla superficie, data da:

$$\Delta G_{sup.} = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_S) + \Delta A \times \gamma_L \times \cos(\theta - \Delta \theta)$$

Dove $(\Delta \theta)$ rappresenta la variazione di angolo di contatto che provoca un cambiamento di area di contatto.

All'equilibrio si ottiene la seguente relazione:

$$\lim_{\Delta A \to 0} \left(\frac{\Delta G_{sup.}}{\Delta A} \right)$$

In tali condizioni, affinché il bordo della superficie di interfaccia sia in equilibrio, dovrà essere soddisfatta la seguente relazione, espressa dalla nota equazione di Young:

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

Dove θ rappresenta l'angolo di contatto.

Young fu uno dei primi studiosi del fenomeno della bagnabilità, il quale comprese che l'angolo di contatto è generato dall'equilibrio di tre forze, rappresentate dalle tensioni superficiali.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è la viscosità del fluido, che influenza l'avanzamento della goccia sulla superficie. Le tensioni superficiali non raggiungeranno subito l'equilibrio, il che dà origine ad una forza risultante lungo la superficie solida che farà spostare il punto triplo; si parla in questo caso di *angolo istantaneo*, che si forma quando non tutta l'energia cinetica contenuta nella goccia è stata dissipata. Una





volta dissipata tale energia, si otterrà il valore dell'angolo statico. Tale fenomeno è rappresentato graficamente in *Figura 1.5*. La forza risultante, che nel caso rappresentato in figura è diretta da sinistra verso destra, è data dalla seguente relazione:

$$F = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \times \cos \theta' \neq 0$$

Quando F = 0, allora $\theta = \theta'$.

Bisogna sottolineare, tuttavia, che equazione di Young presenta delle difficoltà di applicazione in quanto $\gamma_{SV} \in \gamma_{SL}$ sono complesse da valutare; per poterle determinare è necessario avere un'altra relazione: per tale ragione, sono stati sviluppati diversi modelli matematici che consentono di rendere risolvibile l'equazione sviluppata da Young.

Inoltre, le condizioni a monte della teoria presentano dei limiti, in quanto essa è valida esclusivamente per superfici ideali e l'eventuale adsorbimento di una o più sostanze fluide sulla superficie solida non è ammesso. Il problema risulta, quindi, molto più complesso, in quanto le superfici reali presentano una rugosità superficiale e sono eterogenee da un punto di vista chimico e, di conseguenza, l'angolo di contatto può variare in ogni punto lungo la linea di contatto liquido-solido.

1.1.3 Modelli di Wenzel e Cassie – Baxter

Si considera una superficie reale, orizzontale e piana da un punto di vista macroscopico, su cui è depositata una goccia di liquido. Tale superficie, quindi, può presentare difetti e deformità tipici delle superfici reali, che possono essere sia chimici che fisici, sia prodotti volutamente al fine di variarne la bagnatura, sia casuali o intrinseci del materiale adoperato etc.

In questa analisi è necessario effettuare una distinzione tra *area superficiale proiettata* e *area superficiale vera*: la prima è rappresentata dalla proiezione della goccia di liquido sulla superficie del solido, ossia l'area che viene apparentemente bagnata dalla goccia; la seconda, invece, viene identificata come l'area realmente bagnata dalla goccia considerando la rugosità superficiale. Si introduce il parametro *r*, ottenuto dal rapporto tra l'area vera e la proiettata.

I due principali modelli sviluppati per valutare la bagnabilità di una superficie rugosa, sono quello di Wenzel e di Cassie-Baxter.



Figura 1.6: Modelli di bagnabilità di Cassie-Baxter e Wenzel [8]

Nel metodo sviluppato da Wenzel, si considera la goccia in contatto con tutti i punti della superficie su cui è depositata, come mostrato in *Figura 1.6(B)*, ossia si ha che r > 1; in altre parole significa che l'area superficiale vera è superiore a quella apparente.

Secondo tale modello, l'angolo di contatto è calcolato secondo la seguente relazione:

$$\cos\theta_W = r \times \cos\theta$$

Dove θ è l'angolo definito dall'equazione di Young e θ_W è quello di Wenzel.

Nel metodo sviluppato da Wenzel la rugosità superficiale ha un ruolo importante, in quanto fa aumentare la bagnabilità se la superfice è già incline a questa caratteristica, mentre la fa diminuire nel caso in cui non lo sia.

Nel metodo di Cassie-Baxter, invece, si considera che la goccia entri fisicamente in contatto esclusivamente con i picchi delle rugosità superficiali, e non con l'intera superficie solida sottostante, dando origine zone d'aria tra il liquido e il solido, come mostrato in *Figura 1.6(A)*.

Tale superficie si comporta, quindi, come superficie eterogenea composta dal materiale del solido e da aria, motivo per cui questa teoria può essere applicata anche a superfici multimateriale e prive di rugosità.

Di conseguenza, il calcolo dell'angolo di contatto deve tenere conto anche di una parte dovuta alla relazione energetica che si instaura tra la superficie solida e la fase gassosa:

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

Dove θ_C è l'angolo di Cassie, f_1 e f_2 sono frazioni di due diversi gruppi chimici, θ_1 e θ_2 angoli di contatto statico tra il liquido e l'interfaccia solido-gas.

Se una componente è aria, l'equazione diventa:

$$\cos\theta_{CB} = f\cos\theta + (f-1)$$

Dove θ_{CB} è l'angolo di Cassie-Baxter mentre *f* è la frazione solido-aria.

1.1.4 Isteresi dell'angolo di contatto

Il calcolo dell'angolo di contatto risulta essere difficoltoso, in quanto sono presenti parametri che non possono essere determinati in modo diretto sperimentalmente.

Considerando la superficie su cui viene depositata la goccia perfettamente liscia e ideale, se fosse inclinata il liquido scivolerebbe senza ostacoli come un corpo rigido; nel caso di piano orizzontale, invece, l'angolo di contatto rimarrebbe immutato, pur variando forma per via della forza di gravità cui è sottoposta la goccia.

Si può affermare, quindi, che per superfici ideali l'angolo di contatto statico è quello descritto dall'equazione di Young.

Se si considera una superficie reale si osserva che l'angolo di contatto, essendo una grandezza termodinamica e che quindi dovrebbe essere definito in maniera univoca, assume una molteplicità di valori; tale fenomeno deriva dal fatto che, quando l'interfaccia solido-liquido avanza lungo la superficie, si creano diversi stati di equilibrio. Per tale ragione si otterrà un range di valori di angoli di contatto che andranno da un minimo denominato *angolo di avanzamento* θ_a e un massimo denominato *angolo di ritiro* θ_r . Spesso θ_a è maggiore di θ_r , poiché l'interfaccia non ripercorre il cammino originario quando retrocede; si definisce quindi *isteresi dell'angolo di contatto*:

$$H = \theta_a - \theta_r$$

Dove H è funzione dell'isteresi dell'energia tra due fasi (almeno una delle due deve essere una fase solida). Tale processo implica una dissipazione di energia e non è reversibile.

Tra le cause dell'isteresi si possono menzionare: l'effetto della rugosità superficiale, dell'eterogeneità chimica (la presenza di contaminanti o di una composizione chimica superficiale variabile può influenzare in maniera notevole la bagnabilità), l'assenza di un equilibrio termico (effetto dei RI arrangiamenti molecolari), deformazione superficiale (l'avanzare o il retrocedere del liquido è influenzato dalla eventuale presenza di sostanze sulla superficie).

I principali metodi utilizzati per valutare gli angoli di avanzamento e ritiro sono due e verranno di seguito esposti.

a) Inclinazione della superficie e volume fisso della goccia

Tale metodo prevede l'inclinazione della superficie solida, su cui è depositata la goccia, di un certo angolo; tale procedimento deve essere effettuato in modo che la goccia non scivoli, mantenendo invariata la linea di contatto.

Attraverso la forza di gravità, la goccia subirà una distorsione che darà origine a due angoli, come mostrato in *Figura* 1.7. Se si aumenta l'inclinazione della superficie, la linea di contatto inizierà a spostarsi, aumentato l'area della superficie bagnata dalla goccia. I valori estremali di $\theta_{min} \in \theta_{max}$ che si ottengono dall'inclinazione della superficie solida senza che la goccia inizi a spostarsi sono, appunto, $\theta_r \in \theta_a$.



Figura 1.7: Angoli che si ottengono dall'inclinazione della superficie [9]

b) Superficie orizzontale e variazione del volume della goccia

Tale metodo prevede di depositare una goccia di liquido su una superficie solida posta in posizione orizzontale. La goccia possiede un certo angolo di contatto statico θ .

A questo punto si procede pompando acqua all'interno della goccia e si può notare come essa, inizialmente, mantenga invariata la superficie bagnata aumentando solamente il volume e l'angolo di contatto. Si otterrà un valore massimo dell'angolo di contatto, che corrisponde a θ_a , oltre il quale la goccia si espande e aumenta la superficie da essa bagnata.

Allo stesso modo si può procedere aspirando acqua dalla goccia, che porterà ad ottenere un angolo minimo, che corrisponde a θ_r , oltre il quale la goccia si ritrae rapidamente riducendo l'area occupata. Entrambi i fenomeni sono rappresentati *Figura* 1.8 sottostante.

La differenza tra questi due angoli è l'angolo di isteresi che corrisponde a:

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$$



Figura 1.8: Angoli di avanzamento e retrocessione in funzione della variazione di volume della goccia [7]

Tale angolo è caratteristico della tipologia di superficie, ossia:

- Superficie ideale: $\Delta \theta = 0$;
- Effetto "*petalo di rosa*": si ha quando → θ_a ≫ θ_r e Δθ~θ_a; il termine utilizzato per descrivere questo fenomeno, si riferisce alla forma sferica che assume una goccia d'acqua sulla superficie di un petalo di rosa, ossia la forza di adesione e l'angolo di contatto sono entrambi molto elevati. La goccia rimane, quindi, facilmente adesa;
- Effetto "foglia di loto": si ha quando → θ_a ≈ θ_re Δθ~0; anche in questo caso, la definizione utilizzata si rifà alla proprietà autopulente delle foglie di loto dotate di elevata idrorepellenza, fanno scivolare via velocemente una goccia d'acqua depositata.

1.1.5 Energia di superficie

L'energia di superficie quantifica la rottura dei legami intermolecolari essenziali per la formazione della superficie stessa.

Per un liquido, l'energia di superficie e la tensione superficiale coincidono. Per quanto riguarda la fisica dei solidi, invece, per energia di superficie ci si riferisce all'energia in eccesso che si ha nella superficie rispetto al bulk [6]

Le proprietà di bagnabilità dei solidi vengono studiate attraverso la misura degli angoli di contatto che si formano tra le superfici e le gocce di liquidi puri che vengono appositamente applicate su di esse. Tali metodi possono essere definiti "indiretti", in quanto le tensioni superficiali dei solidi vengono valutate in base alla stima delle forze adesive e coesive di tali superfici con liquidi che hanno caratteristiche superficiali note.

Si può individuare la seguente classificazione per le superfici dei solidi:

• *Superfici ad alta energia*: si tratta di materiali metallici, vetri, ceramiche e possiedono legami chimici molto forti (covalenti, ionici, metallici) che presentano valori di tensione superficiale da 500 a 5000 mN/m (le superfici di alluminio ossidato, ad esempio, hanno un valore di circa

550 mN/m). La maggior parte dei liquidi polari riesce a bagnare completamente tali tipologie di superfici.

- Superfici a bassa energia: si tratta di materiali come cere, polimeri e materiali plastici in genere; essi possiedono legami meno forti (legami di Van Der Waals e ponti idrogeno) che possono essere rotti con basse energie. Presentano valori di tensione superficiale tra 30 e 100 mN/m (il PVC, ad esempio, ha un valore di circa 39 mN/m). La bagnabilità di tali superfici è possibile o meno a seconda del liquido adoperato.
- *Superfici a bassissima energia*: si tratta di polimeri e materiali fluorati; le tensioni superficiali variano in un range compreso tra 5 e 30 mN/m (il teflon, ad esempio, possiede un valore di 18 mN/m).

Si riporta in Figura 1.9 un grafico che riporta la relazione tra l'energia superficiale e la bagnabilità.



Figura 1.9: influenza dell'energia superficiale sulla bagnabilità [6]

Da un punto di vista fisico, la bagnabilità è relazionata alle tre tensioni superficiali tramite il *coefficiente di spreading*, definito come:

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

Si possono presentare due casistiche, ossia:

- $S_{SL} > 0$: il liquido si espande completamente sulla superficie solida;
- $S_{SL} \le 0$: la diffusione del liquido sulla superficie non è favorita.

Si può affermare, quindi, che la bagnabilità di una superficie è favorita da alte energie libere superficiali del solido e basse tensioni superficiali del liquido depositato su di essa, come è evidente anche dalla *Figura 1.9* soprastante.

L'energia di superficie, come affermato in precedenza, rappresenta l'energia utile a rompere i legami intermolecolari necessari per la formazione della stessa. Tale energia può essere determinata grazie allo studio condotto da Duprè che, insieme a Young, ha elaborato una delle principali relazioni impiegate nel modello energetico [10].

Si suppone che due fasi condensate A (fase liquida) e B (fase solida) siano poste in contatto attraverso una superficie piana, come mostrato in *Figura 1.10*. Se le due fasi



Figura 1.10: Rappresentazione delle fasi A, B e C [7]

vengono separate e ciascuna delle due superfici create entrano in contatto con la fase C (che si suppone gassosa), si ottengono due nuove interfacce A-C e B-C che hanno la stessa area e sostituiscono l'interfaccia A-B. L'incremento di energia che si otterrà è dato da:

$$W_{AB} = (\gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB}) \times A = (\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \times A = W_{SL}$$

Da questa relazione e ricordando l'equazione di Young: $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$, si ottiene la relazione nota come equazione di Young-Duprè che esprime il lavoro di adesione solido-liquido:

$$W_{SL}^{ad} = \frac{W_{SL}}{A} = \gamma_{LV} \times (1 + \cos \theta)$$

Come osservato in precedenza, il calcolo dell'energia superficiale di un solido risulta complesso. Nell'equazione di Young, infatti, sono presenti due incognite, l'energia superficiale del solido e la tensione interfacciale in una sola equazione; per tale ragione, sono stati elaborati svariati modelli teorici che forniscono una soluzione di tipo analitico.

Il problema del calcolo della tensione superficiale solido-vapore viene superato da Zisman, il quale introduce il concetto di tensione superficiale critica: con l'utilizzo di una serie omologa di liquidi, ad esempio gli n-alcali, è stata scoperta l'esistenza di una relazione empirica lineare tra $\cos \theta \, e \, \gamma_{LV}$. Si tratta, sostanzialmente, di un artificio al fine di calcolare la tensione superficiale nei solidi.

Lo scienziato riuscì a ricavare una relazione empirica tra $\cos \theta = \gamma_{LV}$: si prendono in considerazione misurando diversi liquidi con caratteristiche chimiche simili posizionati sulla medesima superficie e si misura l'angolo di contatto.

I risultati si inseriscono in un grafico, riportando in ordinate gli angoli di contatto e in ascisse le tensioni superficiali dei liquidi, si ottiene una curva che è possibile estrapolare per il $\cos \theta = 1$. Il valore che viene



Figura 1.11: Metodo di Zisman

estrapolato dovrebbe corrispondere a quello della tensione superficiale del solido. Si riporta in *Figura 1.11* il grafico che si ottiene.

1.1.6 La bagnabilità nel processo di brasatura

La brasatura consente di giuntare dei materiali metallici attraverso la fusione di una lega metallica di apporto che presenta un punto di fusione inferiore del metallo di base. La brasatura dolce è caratterizzata dall'utilizzo di un materiale da apporto che presenta una temperatura di fusione inferiore ai 450°C mentre la brasatura forte presenta una lega metallica da apporto con un punto di fusione superiore ai 450°. Il legame metallurgico fra i materiali metallici viene assicurato dalle tecniche di brasatura che sfruttando il fenomeno della bagnabilità e della capillarità dei materiali per realizzare il giunto brasato. La saldobrasatura non presenta fenomeni di capillarità ma solo di bagnabilità.

Il materiale metallico da utilizzare nel processo di brasatura risulta bagnabile quando ad una determinata temperatura la lega da apporto riesce a penetrare all'interno del materiale metallico di base ad un livello intermolecolare. Questo fenomeno crea uno strato superficiale intermedio che si frappone tra il metallo di base e la lega da apporto andando a generare una giunzione fra i due metalli.

Il fenomeno della bagnabilità nella brasatura avviene alla temperatura di fusione della lega brasante e di conseguenza la bagnabilità inizia quando la lega brasante si presenta allo stato liquido e il metallo di base risulta invece allo stato solido. Raggiunta la temperatura di brasabilità, la lega di apporto riesce a penetrare a livello intermolecolare all'interno della struttura del metallo di base creando la giunzione. Questa penetrazione reciproca fra i due materiali consente la formazione di uno strato intermedio superficiale che in seguito alla fase di raffreddamento rappresenterà la giunzione.

I metalli di base e le leghe brasanti devono risultare compatibili per fare in modo che la bagnabilità abbia luogo, questo perchè non tutte le leghe hanno la capacità di bagnare i metalli di base.

La superficie del metallo di base, per poter essere bagnata dalla lega, deve essere sempre sottoposta ad un adeguato trattamento di pulizia per liberarla dalla presenza di ossidi e residui di sporcizia o di olio. L'eliminazione degli ossidi dalla superficie del metallo di base avviene grazie all'uso di disossidanti.

La capillarità di una lega da apporto è la sua capacità, quando si trova allo stato fuso, di penetrare all'interno delle intercapedini presenti nei giunti del metallo di base che abbiamo intenzione di unire. La lega brasante grazie alla sua capillarità riesce riempire le cavità e gli interstizi realizzando un giunto che non presenta aree porose o fori.

La forma del giunto influisce sulla forza della capillarità, è stato dimostrato che ad esempio le forme triangolari ed angolari presentano una maggiore forza di capillarità se confrontate con giunti di forma quadrata o tonda. La forma geometrica corrisponde alla forma della luce in cui deve riuscire a penetrare la lega da apporto in fase di brasatura.



Si riporta in Figura 1.12 la bagnabilità nella brasatura in funzione dell'angolo di contatto

1.12 Bagnabilità nei giunti brasati

1.2 Caratteristiche del giunto brasato

Al fine di realizzare un giunto brasato ottimale è necessario eseguire una serie di steps, in quanto una corretta progettazione dello stesso non è sufficiente per realizzarlo privo di difetti. Si tratta di procedure semplici (alcune durano pochi secondi) che devono essere sempre eseguiti per garantire qualità, resistenza, ermeticità, affidabilità e ripetitività. [11]

È possibile riassumerle in sette passaggi fondamentali, che verranno di seguito esposti.

1.2.1 Progettazione del giunto

Rappresenta la fase più importante nella realizzazione del giunto. Le due tipologie di giunzioni realizzabili tramite la brasatura sono il *giunto di testa (butt joint)* e il *giunto a sovrapposizione (lap joint)*, le altre tipologie esistenti sono sostanzialmente delle modifiche di queste due.

Come si può notare in *Figura 1.13*, il primo presenta un singolo spessore che coincide con la sezione trasversale dell'elemento più sottile. È una tipologia di giunto semplice da realizzare, tuttavia, la sua resistenza dipende dalla dimensione della superficie di "incollaggio" che, nel caso del giunto di testa, non può essere



Figura 1.13: Giunto di testa [11]

superiore alla sezione trasversale dell'elemento più sottile. In questa tipologia di giunto gli sforzi a trazione sono predominanti. [11]

Per quanto riguarda il secondo, raffigurato in *Figura 1.14* la superficie di giunzione è generalmente maggiore rispetto al caso precedente, il che significa che questi collegamenti possono reggere carichi superiori. Lo spessore del giunto risulta doppio e posizionare semplicemente un substrato sopra l'altro, è generalmente



Figura 1.14: Giunto a sovrapposizione [11]

sufficiente a garantire il giusto spazio per la lega brasante. Gli sforzi di taglio sono predominanti; la maggior parte dei giunti realizzati in questo modo hanno prestazioni migliori rispetto ai giunti di testa, motivo per cui questa tipologia è maggiormente utilizzata. [11]

Per il dimensionamento dei giunti si devono essere considerare: la superficie A[mm²]; il diametro d [mm], la forza trasmissibile F[N], la lunghezza di sovrapposizione l_s [mm], il momento torcente M [Nmm], lo spessore del substrato t [mm], un coefficiente di sicurezza k, la tensione di taglio ammissibile τ_{amm} [MPa], la resistenza a trazione σ_L [MPa], il limite di plasticizzazione a torsione τ_P [MPa]. [12]

È bene considerare alcuni accorgimenti:

- evitare la sollecitazione a trazione e a flessione dei giunti brasati (soprattutto se si tratta di brasatura dolce) e sollecitare solo a taglio;
- brasare utilizzando ampie superfici, in quanto la tensione di taglio ammissibile τ_{amm} del materiale d'apporto non è elevata (la forza trasmissibile corrisponde a $F = Tamm \times A$);
- nei collegamenti a lamiera la lunghezza di sovrapposizione dovrebbe essere dalle quattro alle sei volte lo spessore di quella più sottile. [12]

La forza trasmissibile e il momento torcente trasmissibile di una giunzione effettuata tramite brasatura con una sollecitazione al taglio, come rappresentato in *Figura* 1.15, si calcolano come:

$$F = b \times ls \times \tau_{amm}$$
; $M = b \times \pi \times d^2 \times \frac{\tau_{amm}}{2}$

Dove $\tau amm = \tau L/k$, con k che varia a seconda dell'applicazione (tipicamente oscilla tra 2 e 3).

Se una giunzione deve avere una resistenza attrazione pari a quella del metallo base (con resistenza a trazione $\sigma_L e$ spessore *s*), la lunghezza di sovrapposizione *l*_s sarà pari a:

$$l_s = s \times \frac{\sigma_L}{\tau_L}$$

Se tale giunto deve trasmettere lo stesso momento dell'albero libero il cui materiale possiede una certa $\tau_{P (che, come enunciato in precedenza, rappresenta il limite di plasticizzazione) la larghezza si calcola come:$

$$b = d \times \frac{\tau_P}{(8 \times \tau_L)}$$



Figura 1.15: Forze che si sviluppano in un giunto sottoposto a una sollecitazione di taglio [12]

In linea generale, la larghezza di sovrapposizione, al fine di avere una resistenza sufficiente, deve essere pari a circa tre volte lo spessore del substrato più sottile. [13]

Quando si progetta un giunto si mira a fornire almeno la resistenza minima sufficiente per una data applicazione. Si forniscono i valori indicativi per la resistenza delle giunzioni sottoposte a carichi statici in *Figura* 1.16, tenendo presente che nel caso di sollecitazioni dinamiche essa è circa 0.6-0.8 dei valori riportati. [12]

Materiale d'apporto	Resistenza a trazione σ _L N/mm ²	Resistenza al taglio σ _L N/mm²
Brasatura dolce	3545	2535
L-Sn40, L-SN60	con carico di breve durata	con carico di breve durata
Brasatura dolce	23	23
L-Sn40	sotto carico continuo	sotto carico continuo
Brasatura base ottone:	250350	150250
acciaio metalli pesanti	resistenza a trazione e al	resistenza a trazione e al
non ferrosi	taglio dei materiali di base	taglio dei materiali di base
Brasatura a base alpacca	350400	250300
rame: acciaio	200300	150220
base alpacca: acciaio	300400	150280
metalli pesanti	supera in genere la resistenza a tra-	supera in generale la resistenza a tra-
non ferrosi	zione e taglio dei materiali di base	zione e taglio dei materiali di base
L-AlSi13:	supera la resistenza a trazione e ta-	supera la resistenza alla trazione e al
metalli leggeri su base Al	glio dei materiali base	taglio dei materiali di base

Figura 1.16: Resistenza delle giunzioni realizzate tramite brasatura [12]

La brasatura utilizza il principio della capillarità per assicurare una corretta diffusione del metallo fuso tra i due lembi del metallo base. Pertanto, durante il processo, è necessario garantire una corretta distanza tra i due substrati al fine di ottenere una corretta azione capillare. A titolo di esempio si riporta in *Figura 1.17*, il grafico relativo alla realizzazione di un giunto di testa utilizzando come materiale di base l'acciaio inossidabile, il quale riporta la variazione della resistenza a trazione del giunto al variare del gioco tra i due substrati. Si può notare che i migliori risultati si ottengono con una distanza tra i due lembi di 0.038mm [14], se la distanza si riduce la resistenza del collegamento diminuisce



Figura 1.17: variazione della resistenza a trazione del giunto in relazione al gioco tra i due substrati di acciaio inossidabile [12]

fortemente a causa di un difetto crescente di legame. A contrario, una grandezza crescente di meato provoca anch'essa una riduzione della resistenza del giunto [12] in quanto non si avrebbe un corretto riempimento. La distanza tra i due lembi non dovrebbe, in ogni caso, superare 0.5mm; il range ottimale può considerarsi compreso tra tra 0.05mm e 0.2mm. [12] Da un punto di vista pratico, si può affermare che il semplice contatto metallo-metallo è sufficiente per realizzare un buon giunto brasato, in quanto la finitura superficiale dei metalli, mediamente, fornisce una sufficiente rugosità superficiale per creare "percorsi" capillari per il flusso della lega d'apporto fusa (le superfici troppo levigate, d'altro canto, tendono a limitare il flusso del metallo fuso).

C'è un altro aspetto da tenere in considerazione, ossia che le giunzioni vengono realizzate alla temperatura di brasatura e non a quella ambiente, quindi è necessario tenere conto del coefficiente di espansione termica dei substrati (aspetto particolarmente importante quando si tratta di gruppi tubolari in cui si ha la giunzione di materiali diversi). [11]

1.2.2 Pulizia del metallo base

Si tratta di una procedura indispensabile per ottenere una buona giunzione, in quanto l'azione capillare sarà ottimale solo se le superfici dei substrati sono pulite; si dovrà, quindi, provvedere a rimuovere oli, ruggine, adesivi, cere, residui di lavorazioni precedenti o in generale contaminanti, dai substrati. Essi infatti, formano una sorta di barriera tra le superfici metalliche di base e i metalli d'apporto, che impediscono alla lega brasante di "bagnare" il metallo base, di scorrere all'interno del giunto ed effettuare un collegamento permanente. Ad esempio, un metallo base con una superficie oleosa, ha un'azione repellente nei confronti dei *flux* (di cui si parlerà più approfonditamente nel paragrafo 1.2.3) lasciando quindi delle zone superficiali "scoperte" che, in questo modo, sotto l'azione del calore si ossideranno creando zone vuote. Oli e grassi, infatti, si carbonizzano se sottoposti a calore, formando una pellicola sulla quale il metallo base non scorre, in quanto non lega con una superficie arrugginita; per la rimozione di oli e grassi si può procedere in maniera semplice, utilizzando opportuni solventi/detergenti.

Tuttavia, la maggior parte dei metalli, anche nelle condizioni ambiente, sono ricoperti da uno strato di ossido superficiale (come l'ossido di alluminio che fonde a 2.050 °C e l'ossido di magnesio che fonde a 2.800 °C), che costituisce un ostacolo importante alla reazione della lega d'apporto con il substrato e

alla buona riuscita del processo; per la rimozione, si può procedere sia chimicamente, utilizzando ad adempio il *pickeling*, ossia un trattamento superficiale che di solito contiene acidi, utilizzato sui metalli per rimuovere le impurità, assicurandosi però che le sostanze chimiche utilizzate siano compatibili con i metalli base, e che non rimangano tracce di acidi sulla superficie; sia meccanicamente, adoperando strumenti abrasivi. [11]

1.2.3 Flux per brasatura

L'alluminio e le sue leghe sono stati ampiamente utilizzati nel settore automobilistico, industrie aerospaziali e delle costruzioni, per via della loro bassa densità e elevato rapporto resistenza / peso. La brasatura è un metodo di giunzione efficiente ed economico per le leghe di alluminio, inoltre può essere utilizzata anche per giuntare materiali dissimili (compresi i metalli per la ceramica), che non possono essere uniti tramite i tradizionali processi di saldatura a causa di incompatibilità metallurgiche tra molti materiali [1].

In atmosfera normale, qualsiasi superficie esposta di una lega di alluminio è sempre coperta da un film di ossido continuo e denso, che è chimicamente stabile e soggetto a riprodursi se una superficie è esposta all'aria. Per ottenere un forte legame con una lega di alluminio, è necessario che la sua superficie sia priva di ossido [1].

Durante tutto il processo diventa, quindi, necessario rimuovere tali ossidi e impurezze presenti sulle superfici da giuntare, e che queste siano accuratamente protette da una ricontaminazione ma, soprattutto, dalla riossidazione, problema importante nella brasatura in quanto il riscaldamento di una superficie metallica accelera l'ossidazione della superficie. Di conseguenza ad ogni lega brasante, a seguito della pulizia delle superfici da giuntare, può essere abbinato un mezzo protettivo efficace e di facile impiego.

Questo mezzo è il *flux*, un composto chimico costituito da complesse miscele di sali alcalini, che in commercio si può trovare sotto forma di polveri, paste, liquidi e bacchette rivestite. Se ne riporta un esempio in Figura 1.18. Questi prodotti devono essere depositati sulla superficie dei pezzi da giuntare prima dell'assemblaggio e del riscaldamento: i flux, sottoposti a somministrazione di



Figura 1.18: Tipologie di flux [15]

calore, diventano attivi e, in tal modo, rimuovono chimicamente gli ossidi presenti sulla superficie; essi, inoltre, ne prevengono la formazione di nuovi, grazie alla loro funzione di protezione del metallo dal contatto con l'ossigeno atmosferico. È necessario, infatti, che già in fase di progetto venga previsto lo spazio sia per la lega brasante che per il flux, il quale è essenziale nella brasatura delle leghe di alluminio [1].

Raggiunta la temperatura di brasatura, la lega brasante fusa scorre sulla superficie del substrato ed espelle il flux dal giunto che, a raffreddamento completato, dovrà essere rimosso con mezzi meccanici o chimici, al fine di evitare eventuali fenomeni corrosivi.

Oltre ad impedire la formazione di ossido superficiale durante tutto il processo di brasatura, esso è utile a rendere la superficie più ruvida e a diminuire la tensione superficiale della lega brasante aumentandone, quindi, lo scorrimento e la bagnabilità (tale concetto verrà ampiamente spiegato successivamente). [15]

Tra le proprietà importanti che i flux devono possedere, si possono menzionare le seguenti:

- <u>Attività chimica:</u> al fine di realizzare una buona giuntura, come affermato in precedenza, i prodotti formatisi per via dell'interazione tra le superfici dei metalli e l'atmosfera devono essere eliminati. Questi film sottili vengono rimossi tramite una reazione chimica: essi vengono fatti reagire chimicamente di modo che i composti derivanti dalla reazione siano solubili nel flux. Tale reazione può avvenire in modalità differenti, tra cui: la realizzazione di un terzo composto derivante dalla reazione tra il flux e l'ossido, solubile nel flux stesso o nel suo veicolo, oppure si può ottenere una reazione in cui l'ossido viene ridotto alla sua forma originale.
- <u>Stabilità termica</u>: il flux, durante il processo, deve provvedere alla formazione di un rivestimento protettivo sulla superficie (dapprima ripulita sia da ossidi che da contaminazioni di vario genere), e deve essere in grado di tollerare temperature elevate senza che si verifichino fenomeni di evaporazione.
- <u>Tempi</u>: nel mondo dell'industria, al fine di rimanere competitivi sul mercato, i tempi per svolgere i processi tecnologici devono essere ottimizzati il più possibile, per cui il flux deve svolgere la propria funzione in maniera rapida, tale da contribuire alla produzione del massimo numero di giunzioni nell'unità di tempo.
- <u>Temperature di funzionamento</u>: la caratteristica più importante per un flux è il suo range di temperature di funzionamento; l'estremo inferiore rappresenta quella alla quale diventa attivo, mente l'estremo superiore quella a cui diventa esausto, non svolgendo più la sua importante funzione protettiva e disossidante. Per tale ragione, di norma, si sceglie un flux la cui temperatura più bassa sia di almeno 50°C inferiore alla temperatura del solidus della lega d'apporto che si adopera, e la più alta sia di almeno 50°C superiore alla temperatura del liquidus della stessa.

Esistono diverse tipologie di flux, con differenti composizioni chimiche, range di temperature e proprietà, i quali possono essere adoperati con varie leghe. Si possono distinguere, in linea generale, le seguenti famiglie:

- Flux per le leghe di argento;
- Flux per le leghe di argento ad alta temperatura di lavoro;
- Flux per le leghe di argento ad alta temperatura e lunga vita;
- Flux ad alta temperatura per leghe a basso argento e per gli ottoni;
- Flux per alluminio;
- Flux per leghe dolci. [16]

Esistono casi in cui non è necessario l'utilizzo del flux, come ad esempio dell'utilizzo di rame-fosforo e rame-fosforo e argento come brasanti, in quanto è il fosforo stesso a svolgere l'azione di flux. Altri casi sono, ad esempio, la brasatura in atmosfera controllata, come l'idrogeno, l'azoto o l'ammoniaca dissociata, che escludono l'ossigeno e impediscono la riossidazione; tuttavia, anche in tali condizioni, l'utilizzo di una piccola quantità di flux migliora l'azione bagnante della lega brasante.

I flux a base di cloruri sono stati ampiamente utilizzati nella brasatura della lega di alluminio per via dei loro bassi punti di fusione e la facile applicazione alle varietà di leghe di alluminio [1].

È stato studiato il ruolo di ciascun composto costituente i flux a base di cloruri su superfici di alluminio puro durante la brasatura. È stato proposto che il film di allumina superficiale causi crepe durante il processo di riscaldamento a causa delle differenze di coefficienti di dilatazione termica tra l'Al e il suo film di ossido. Di conseguenza, il flux fuso permea attraverso le crepe e reagisce chimicamente con il substrato di Al, distruggendo il legame tra film di ossido e substrato di Al. Infine, il flux fuso spinge via e rimuove l'ossido [1].

Altri studi sostengono che l'aggiunta di un catalizzatore come ZnCl2 o ZrF4 al flux CsF-AlF3 può rimuovere efficacemente il film di ossido sulla superficie delle leghe di Al serie 5000. [1].

Inoltre, i flux commerciali a base di cloro contengono molti componenti, come miscele di sali fusi e fluoruri di metalli alcalini. Il ruolo di ciascun componente durante il trattamento non è molto chiaro ad oggi, e alcuni di essi devono essere rimossi / sostituiti a causa di problemi di tossicità e corrosione. Pertanto, vi è una necessità di comprendere chiaramente il ruolo di ciascun costituente durante il trattamento, per sviluppare flux più efficaci e più rispettosi dell'ambiente per le applicazioni di brasatura [1].

Per quanto riguarda la rimozione del film di ossido sulle leghe della serie 5000, uno studio ha analizzato la struttura del film di ossido della lega di alluminio 5052 e il meccanismo di rimozione di esso tramite un flux CsF–AlF₃. La caratterizzazione del film di ossido ha mostrato che, durante il

processo di brasatura, il magnesio attivato termicamente si separa dall'interno della lega e viene arricchito e ossidato. Quindi, la superficie esterna dell'ossido era costituita da una fase amorfa simile a MgO e l'interno del film di ossido comprendeva principalmente la fase amorfa di tipo MgO e MgAl₂O₄ distribuita in modo dispersivo e meno ordinata. La fase di tipo MgO era il principale ostacolo alla rimozione dell'ossido nella brasatura. Il flux attivato di ZnCl₂, che contiene CsF-AlF3, ha rimosso efficacemente il film di ossido e la lega 5052 Al è stata brasata con successo dal metallo di riempimento Zn-Al. Quando Zn2 + nel flux fuso permeava il film di ossido attraverso le crepe, la sua reazione chimica con il substrato di Al scioglie il film di ossido, che alla fine viene spinto via quando il metallo di apporto si diffonde sulla superficie della lega [37].

1.2.4 Assemblaggio

A seguito della pulizia e del rivestimento del flux, è necessario posizionare in modo corretto i due substrati da giuntare. Bisogna assicurarsi che le due parti rimangano allineate correttamente durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento, in modo che l'azione capillare possa realizzarsi in maniera ottimale.

Se la forma e il peso delle parti lo consentono, il modo più semplice per assemblarle è sfruttare la gravità, oppure aggiungere un ulteriore peso se necessario; entrambe le soluzioni sono riportate in *Figura* 1.19. [11]



Figura 1.19: Assemblaggio tramite forza di gravità (sinistra) e l'ausilio di un peso aggiuntivo (destra) [11]

Nel caso di configurazioni più complesse, in cui si devono assemblare più parti, si possono utilizzare dei dispositivi di supporto, come riportato in *Figura* 1.20, progettati con un peso ridotto ma sufficiente per svolgere la loro funzione e che realizzano un contatto minimo con le parti da brasare, in quanto un dispositivo ingombrante tenderebbe a condurre il calore lontano dalla zona da giuntare. Un ulteriore accorgimento può essere quello di utilizzare dei supporti che siano costruiti con materiali che non



Figura 1.20: Metodo di assemblaggio con l'ausilio di dispositivi di supporto [11]

siano buoni conduttori, come ad esempio l'acciaio inossidabile inconel e materiali ceramici che, quindi, trattengono un minimo calore. È inoltre consigliabile, utilizzare substrati che abbiano coefficienti di espansione termica compatibili, di modo che l'allineamento delle parti non venga alterato durante il ciclo di riscaldamento e mantenere una certa stabilità finché il giunto non è giunto a raffreddamento. Un'altra caratteristica importante consiste nell'essere facilmente rimovibile e flessibile, in modo che possa essere abbinato a più componenti da assemblare. [11]
1.2.5 Processo di brasatura

A seguito dell'assemblaggio, avviene la realizzazione effettiva del giunto brasato, che consiste nella somministrazione di calore al sistema composto dai substrati e dalla lega d'apporto, di modo che questa fonda e si crei un legame metallurgico tra metallo base e brasante.

Si possono distinguere due tipologie di brasatura:

Brasatura capillare: permette di realizzare giunti per infiltrazione capillare della lega brasante fusa fra i lembi accostati del metallo base; tale tipologia si può convenzionalmente suddividere in due sottocategorie, ossia la *brasatura dolce*, in cui si raggiungono temperature di brasatura di massimo 450°C, e *brasatura forte* in cui si superano i 450°C;

Saldobrasatura: presuppone la preparazione del giunto tipica della saldatura autogena a fusione e si raggiungono e superano gli 800°C di temperatura di brasatura.

Raggiunta la temperatura di brasatura dei due substrati (già assemblati), si procede con il deposito della lega brasante. Nel caso di una brasatura manuale tale operazione consiste nel tenere il metallo d'apporto nei pressi della zona d'interesse che inizierà a fondersi e, grazie all'azione capillare, si espanderà su tutta l'area. È possibile aggiungere del flux anche sulla lega brasante (mentre è ancora allo stato solido) per migliorarne la diffusione: sulle parti con maggiori dimensioni dove sono richiesti tempi di riscaldamento più lunghi o nei casi in cui il flux è già saturo di ossido, l'aggiunta di altro flux sulla lega d'apporto migliorerà il flusso e la penetrazione della lega brasante nell'area di interesse [11]



Figura 1.21: Apporto della lega brasante nella brasatura manuale [11]

La lega brasante fusa tende a fluire verso la fonte di calore e, quindi, nelle zone a temperatura maggiore. Nell'esempio riportato in *Figura* 1.21 il calore viene fornito dalla parte inferiore del substrato con spessore maggiore, di modo che il calore "trascini" completamente la lega brasante fusa verso la zona da giuntare. Un altro aspetto da sottolineare, è l'importanza di posizionare la barretta di lega brasante adiacente alla zona d'interesse perché, proprio per le motivazioni precedenti essa, una volta fusa, tende a diffondersi verso le zone a temperatura maggiore, che nel caso

riportano nell'esempio, corrisponde alla superficie inferiore del substrato. [11]

1.2.5.1 Brasatura capillare

La brasatura capillare, o più comunemente chiamata "brasatura", è un processo che consente la realizzazione di giunti saldati per infiltrazione capillare della lega brasante fusa fra i lembi quasi accostati, e non fusi, delle parti da giuntare. Alcuni esempi di giunti brasati sono rappresentati in *Figura 1.22*. È necessario che il gioco tra



Figura 1.22: Tipologie di giunti

i due lembi sia dell'ordine di qualche centesimo di millimetro: la lega brasante, grazie alle ottime proprietà di "bagnatura", si infiltra spontaneamente entro questo spazio per attrazione capillare.

Nel processo di brasatura, si possono distinguere le seguenti fasi:

- 1. Fusione della lega brasante;
- 2. Riscaldamento, senza giungere a fusione, dei componenti da giuntare;
- 3. Diffusione per capillarità della lega brasante;
- 4. Formazione locale di una lega di composizione chimica variabile, in funzione della diffusione della lega brasante nei componenti da giuntare (e viceversa). [24]

In funzione della temperatura di fusione della lega brasante si distinguono convenzionalmente: la **brasatura forte** (*"soldering"*) con temperature di brasatura oltre i 450°C; e la **brasatura dolce** (*"brazing"*) con temperature di brasatura fino a 450°C.

È necessario sottolineare che, al fine di eseguire correttamente il processo di brasatura si imposta, solitamente, una temperatura di circa 50°C sopra quella di formazione del liquido della lega d'apporto.

I materiali utilizzati come metallo d'apporto si possono trovare in varie forme, quali: fili, anelli, nastri, polveri, paste fili rivestiti etc.

Per quanto concerne i campi di applicazione, questa tecnica di brasatura viene utilizzata in particolare per giuntare pezzi di piccole dimensioni o di spessore sottile, sui quali non sarebbe possibile adoperare i tradizionali processi di fusione. [25]



Figura 1.23: Forme disponibili di materiali d'apporto [15]

1.2.5.1.1 Brasatura Dolce

Le leghe brasanti e i relativi substrati comunemente utilizzati nei processi di brasatura dolce sono riportati in *Figura 1.24*

Designazione	Designazione % in massa	Temper. °C	Materiale base
Lega stagno - piombo			
contenente antimonio:			
L-PbSn8Sb	8 Sn, 0,5 Sb resto Pb	305	
L-PbSn25Sb	25 Sn, 1,5 Sb resto Pb	260	Acciaio, leghe di rame e
L-PbSn40Sb	40 Sn, 2,4 Sb resto Pb	225	di zinco
Lega piombo - zinco			
scarso antimonio:	50 Sn, 0.5 Sb resto Pb	215	
L-Sn50PbSb			Acciaio e leghe di rame
Lega Pb-Sn senza Sb			
L-PbSn2	2 Sn, resto Pb	325	Acciaio e leghe di rame
Brasatura dolce speciale			
L-SnAg5	2.5 5.0 Ag resto Sn	235	
L-CdZnAg10	10,5 Ag 22 Zn resto Cd	380	
Lega Pb-Sn o aggiunta argento:			
L-Sn50PbCu	50 Sn. resto Pb	215	Acciaio e leghe di rame
2 011001 000	1216 Cu	2.10	Accidic e legite di futile
L-Sn60PbAg	60 Sp 3 4 Ag resto Ph	180	
L-Sn63PbAg	63 So 13 15 Ag		
L-GIUSFDAG	resto Ph	179	
	16510 FD	178	

Figura 1.24: Leghe brasanti e relativi substrati [12]

La fusione della lega brasante può essere ottenuta in diverse modalità, tra cui: l'utilizzo di un "saldatore", ossia uno strumento costituito da un blocco di rame collegato ad un'asta metallica avete il manico in materiale isolante; la presenza di una resistenza elettrica disposta nel blocco, ne permette il riscaldamento per effetto Joule, così da fondere il materiale d'apporto e, sotto forma di goccia, viene fatto scivolare tra le parti da giuntare. In altre applicazioni si immerge il particolare da brasare in un crogiolo, dove la lega brasante si trova allo stato liquido. È possibile anche operare per induzione. In ultimo, esiste la possibilità di utilizzare fiamme ossi-gas quali: ossimetanica, ossidrica, ossipropanica e ossiacetilenica.

1.2.5.1.2 Brasatura Forte

Le leghe brasanti con i relativi substrati utilizzati comunemente nei processi di brasatura forte sono riportati in *Figura 1.25*.

Designazione	Designazione % in massa	Temper. °C	Materiale base
Lega ottone L-Ms60	60 Cu, resto Pb	900	Acciaio, ghisa malleabile, nichel/leghe di Ni, leghe di Cu a 950 °C
L-Ms42	42 Cu, resto Zn	845	Preferibil. alpacca
Brasatura forte speciale			
L-MS	48 Cu, 10 Ni, resto Zn	910	Acciaio, ghisa malleabile, nichel, leghe di nichel
L-CuP8	S P, reso rame	770	Preferibilm, rame
Rame	rame elettrolitico	1110	Acciaio
Brasatura forte contenen-			
te Ag (brasatura a base ar-			
gento)	5 Ag, 55 Cu resto Zn	860	Leghe di acciaio e rame
L-Ag5	25 Ag, 43 Cu resto Zn	780	Acciaio, metallo duro
L-Ag25	27 Ag, 40 Cu resto Zn	840	Leghe di rame, bronzo,
L-Ag27	45 Ag, 20 Cd,	620	metalli nobili
L-AG45	19 Cu, resto ZN		
Brasatura forte e dolce			
L-AlSi12 brasat, forte	11 13 5 Si resto Al	590	
L-SnZn10 bras dolce	85 92 Sp resto 7p	210	Alluminio e leghe di allu-
L-CdZn20 bras. dolce	75 83 Cd resto Zn	280	minio
L'OULTEO DIAS. QUICE	7505 60 18510 211	200	Innito

Figura 1.25: leghe brasanti e relativi substrati nella brasatura forte [12]

In relazione alla composizione chimica, queste leghe possono variare alcune caratteristiche quali: il colore, la fluidità, l'intervallo di solidificazione, la resistenza alla corrosione, il prezzo etc. Esistono svariati metodi per portare a fusione la lega brasante; le tecniche più diffuse sono:

<u>Brasature al cannello</u>: si realizzano scaldando le superfici metalliche degli elementi da giuntare, sui quali viene disposta la lega brasante, con un cannello a



Figura 1.26: Sequenza della brasatura al cannello [26]

gas. La potenza del cannello deve essere adatta al fabbisogno termico dell'elemento da brasare. Durante la fase di riscaldamento, l'area interessata deve essere riscaldata uniformemente e su tutta la superficie. Mentre la brasatura al cannello automatizzata risulta semplice, la sua applicazione manuale risulta molto più complessa, non avviene infatti un cambiamento di colore dell'alluminio ad indicarci il raggiungimento della temperatura di brasatura. Per avere un indicatore della temperatura viene utilizzato come supporto un flux creato per cambiare colore (o per liquefarsi) quando si raggiunge una determinata temperatura [45],[46].

Oltre alla selezione del corretto flux e materiale di riempimento, un importante parametro del processo è la pulizia e il corretto allineamento geometrico delle singole componenti. Il metallo di riempimento deve essere pre-posizionato o aggiunto nel corso del processo di brasatura tramite un bastoncino. La pulizia post brasatura per rimuovere i residui cloridrici del flux è sempre necessaria [45],[46].



Figura 1.27: impianto di brasatura in forno [27]

<u>In forno</u>: utilizzata specie per produzioni in serie, vengono adoperati forni elettrici a resistenza. L'impianto può essere costituito da: una camera di preriscaldamento, una di brasatura e una per il raffreddamento. I pezzi, che solitamente hanno la lega brasante già disposta sulle superfici da giuntare, vengono disposti su un nastro trasportatore che attraversa in successione le camere. L'atmosfera

all'interno del forno può essere costituita sia da un gas reattivo che da un gas inerte; la brasatura in vuoto è utilizzata maggiormente per giuntare materiali che reagiscono facilmente con azoto, ossigeno o altri gas. La brasatura in forno (specialmente per la realizzazione di scambiatori di calore) è la tecnica più importante. Ma le tecniche tradizionali di brasatura, come la brasatura ad immersione (dip brazing) e brasatura al cannello (flame brazing) trovano ancora oggi delle applicazioni specifiche. A differenza della brasatura a fiamma, le tecniche ad uso industriale, come la brasatura ad immersione e in forno, richiedono un investimento molto oneroso e sistemi di produzione e controllo sofisticati. Inoltre, esistono altri metodi di brasatura come il TIG (conosciuto come GTA) e il MIG (comunemente detto GMA), brasatura al plasma, brasatura a raggi laser. Queste tecniche vengono comunemente utilizzate su piccoli volumi di produzione. Lo svantaggio di questa tecnica confrontata alla brasatura ad immersione è l'inferiore scambio di calore. Un riscaldamento lento e prolungato può portare alla liquefazione della lega di brasante, un insufficiente quantitativo di calore può portare invece ad una brasatura parziale ed insoddisfacente. Per queste ragioni l'utilizzo del forno trova una bassa applicazione per la brasatura delle leghe di alluminio. Il metodo di brasatura in forno più importante e più utilizzato per le leghe dell'alluminio è la brasatura per mezzo di un forno in vuoto con atmosfera controllata. Questa tecnica ha il vantaggio di avere un basso impatto ambientale rispetto alla brasatura ad aria aperta e la brasatura ad immersione. Un ulteriore vantaggio è che sia il processo di brasatura in vuoto senza l'utilizzo di flux che la brasatura in atmosfera controllata (CAB) con l'utilizzo di flux, risolvono il problema della penetrazione dell'ossido di alluminio, una condizione necessaria a

qualunque corretto processo di brasatura. Oggi il processo CAB è il più applicato perchè offre il migliore rapporto costi-benefici (incremento della produzione, criteri e costi di mantenimento dei forni ridotti). Gli ultimi sviluppi di questa tecnologia offrono la possibilita di applicare un processo di brasatura in forno ad atmosfera controllata (CAB), senza l'utilizzo di flux [45],[46].

<u>Ad induzione</u>: il calore viene prodotto per effetto Joule tramite un campo elettromagnetico creato da una corrente alternata in una bobina a induzione, progettata per la specifica geometria del giunto. I componenti da brasare vengono inseriti nella bobina e, tal modo, per induzione si ottiene un riscaldamento quasi immediato che fonde la lega brasante, dapprima disposta tra le superfici da giuntare. Il calore che si genera attraverso questa tecnica è semplice da controllare e regolare; si riduce, quindi, il rischio di surriscaldamenti che può determinare alti livelli di porosità e indebolire i giunti.



Figura 1.28: Brasatura a induzione [28]



<u>A resistenza</u>: il principio di funzionamento è simile alla saldatura a resistenza per punti, in cui si fanno percorrere da corrente elettrica i giunti da saldare ottenendo, per effetto Joule, la fusione della lega brasante.

Figura 1.29: brasatura a resistenza

<u>Brasatura a bagno</u>: la lega brasante viene opportunamente disposta tra le superfici da giuntare e il tutto viene poi immerso in un bagno di Sali oppure in un bagno di metallo allo stato fuso. La brasatura ad immersione è stata utilizzata largamente e con successo per diversi anni, specialmente per assemblaggi complessi. Questa tecnica fornisce un riscaldamento



Figura 1.30: Brasatura a immersione

uniforme e può aggiustare piccole tolleranze dimensionali. Una pulitura significativa in seguito alla brasatura è richiesta per rimuovere i residui del flux e deve essere prestata una grande attenzione alla progettazione del giunto per evitare la formazione di bolle d'aria [45],[46].

Prima dell'immersione nel bagno di flux fuso, i giunti sono solitamente preriscaldati a circa 540°. Il flux è composto da un mix di cloruri di Na, K e Li con l'aggiunta di fluoruri di Na, Al e Mg e viene periodicamente corretto con ulteriori aggiunte di cloruri e fluoruri. La temperatura del bagno dovrebbe

rimanere controllata intorno a 3° e non dovrebbe scendere di più di 6° quando le leghe di alluminio vengono immerse nel bagno. Il tempo di immersione può variare da 30 secondi a 30 minuti a seconda delle dimensioni e del peso del giunto brasato che viene immerso [45],[46].

È molto importante che i residui del flux siano rimossi dopo la brasatura per inibire l'attacco corrosivo del materiale. Un altro svantaggio del processo di brasatura ad immersione è che ha un forte impatto ambientale, infatti genera dei vapori corrosivi e un grande spreco di acqua. Oggigiorno è una tecnica sempre meno utilizzata [45],[46].

<u>Brasatura laser</u>: il principio della brasatura col raggio laser si basa sulla fusione di un materiale da apporto freddo con un raggio laser. Il materiale da apporto va a formare il giunto brasato. Il materiale da apporto, una volta fuso, fluisce nel giunto e forma il giunto brasato. Come alternativa all'utilizzo del materiale da apporto, può essere usato un foglio di alluminio con una superficie di rivestimento [45],[46].



Figura 1.31: Brasatura con raggio laser

Il processo di brasatura con raggio laser è usato nell'industria automobilistica per giuntare componenti galvanizzati e parti della carrozzeria. È un processo di brasatura relativamente freddo in cui il materiale di base non viene fuso e gli strati di zinco vicino alla giunzione rimangono intatti. Generalmente i giunti brasati col laser presentano delle superfici molto liscie e normalmente non richiedono ulteriori lavori di finitura, anche nelle giunzioni a vista della carrozzeria (class A joints) [45],[46].

A confronto col la saldatura laser, la brasatura laser migliora l'estetica dei giunti in modo da nascondere le scanalature presenti nella carrozzeria dell'autoveicolo [45],[46].

La brasatura laser consente di effettuare un processo ad alta velocità, e a differenza della brasatura ad arco può essere facilmente automatizzato collegando un laser ottico ad un robot. Una possibilità interessante è quella di migliorare le proprietà di assorbimento dell'alluminio modificando la composizione del flux applicato. La composizione del flux può essere successivamente personalizzata secondo i requisiti tecnici richiesti dal giunto specifico [45],[46].

In pratica la brasatura con raggio laser viene usata principalmente per giuntare l'alluminio ad altri materiali, soprattutto l'acciaio. La brasatura laser delle leghe di alluminio con l'acciaio rivestito di zinco ha dimostrato di essere un metodo di giuntura affidabile e con un buon rapporto costi-benefici [45],[46].

La tecnica di brasatura ad arco può essere classificata come: Gas Metal Arc Brazing e Gas Tungsten Arc Brazing [45],[46].

<u>Brasatura MIG</u>: la tecnica di brasatura GMA (definita anche MIG) è stata introdotta nel 1990. È un processo di brasatura che presenta diversi punti in comune con la saldatura e la principale differenza è l'utilizzo di un metallo di riempimento con un basso punto di



Figura 1.32: Tecniche di brasatura ad arco

fusione, poichè il materiale di base non si deve fondere durante la brasatura MIG. Essendo una tecnica realizzata con un arco di bassa potenza, sono richieste particolari precauzioni per il monitoraggio della sorgente di energia. Generalmente l'impulso dell'arco genera una giuntura piatta rispetto al processo di brasatura ad arco corto. L'argo è spesso usato come gas di schermatura, piccole quantità di altri gas possono essere aggiunti per migliorare la produttività e diverse proprietà [45],[46].

L'input a bassa temperatura rende la brasatura MIG particolarmente interessante per la saldatura di lastre ricoperte di zinco nel settore automotive. A causa del basso quantitativo di calore lo strato di zinco rimane senza alcun tipo di danno o distorsione termica. la brasatura MIG è comunemente usata nella riparazione nel settore automotive. Al giorno d'oggi non esiste una applicazione industriale della

brasatura MIG per le leghe di alluminio, però sono stati raggiunti dei buoni risultati con i test in laboratorio utilizzando bastoncini nuovi di riempimento presso il BIAS (Bremer Institut fur angewandte Strahltechnik). Con un corretto adattamento dei macchinari e delle procedure anche la GTA (Gas Tungsten Arc Brazing), e il metodo al plasma possono essere usati per la brasatura. In particolare, la brasatura al plasma offre diversi vantaggi rispetto alla brasatura ad arco MIG: meno schizzi, migliore estetica del giunto ed dello evaporazione minima zinco. Purtroppo, queste tecniche non hanno



Figura 1.33: Brasatura ad arco MIG

ancora trovato una applicazione a livello industriale con le leghe di alluminio, per ora solo l'acciaio viene brasato industrialmente con la tecnica GTA e al plasma [45],[46].

<u>Brasatura a raggi infrarossi</u>: vengono utilizzate lampade al quarzo in un'atmosfera controllata, di solito in vuoto o gas neutro. [24] [29] [30]

1.2.5.2 Saldobrasatura

La saldobrasatura è un procedimento molto diffuso ancora oggi ed applicato sia dall'industria che nell'artigianato.

La preparazione del giunto è simile a quella della saldatura autogena e il deposito avviene tramite passate successive; i lembi da saldobrasare vengono lavorati con smusso a V o a X con angoli di 90°. Le temperature di lavoro adoperate sono di poco superiori a quella di fusione del metallo d'apporto. [24]

Utilizzando leghe d'apporto a temperature relativamente elevate, nella saldobrasatura non si sfrutta a pieno la capillarità, fenomeno tipico della brasatura. Il fenomeno fisico più importante attraverso cui si realizzano i giunti è la *diffusione (o bagnabilità)* della lega d'apporto sui lembi del metallo base; tale tecnica conferisce elevati valori di resistenza alla struttura della giunzione. Al fine di ottenere una corretta diffusione è necessario adottare le seguenti azioni preliminari: [24]

- Preriscaldamento delle superfici da saldobrasare (la temperatura da adoperare è funzione del metallo d'apporto);
- Effettuare una pulizia accurata dei lembi da giuntare;
- Al fine di impedire la formazione di ossidi a caldo è necessario appositi flux disossidanti; essi vanno depositati sia sui lembi che sulla bacchetta (o piastrina) del metallo d'apporto. In commercio si trovano sotto forma di polveri, paste o bacchette d'apporto.

Un altro aspetto importante è la formazione di una lega di transizione, che si ottiene dalla mescolanza del metallo d'apporto allo stato fuso e del metallo base che è, invece, solamente riscaldato. A tale scopo si utilizzano le seguenti fonti di calore: [31]

- Fiamma del cannello ossiacetilenico;
- Riscaldamento per induzione;
- Riscaldamento in forno (in atmosfera controllata e non);
- Resistenza elettrica (calore sviluppato per effetto Joule);
- Arco voltaico.

I metalli d'apporto utilizzati sono perlopiù a base di rame, tra le quali si trovano:

- Ottone al Silicio;
- Ottone al Nickel;

- Rame e Argento, anche se usati raramente;
- Leghe speciali. [31]

1.2.6 Pulizia del giunto brasato

Realizzato il giunto, è necessario procedere con la pulizia dello stesso che generalmente si articola in due fasi, ossia la rimozione del flux e il pickling.

Rimozione del flux: la maggior parte dei flux sono solubili in acqua, quindi, il metodo migliore per rimuoverli consiste nel far raffreddare il giunto in acqua calda - circa 50°C o poco più - mentre è ancora caldo, assicurandosi tuttavia che la lega brasante abbia solidificato completamente. La rimozione del flux a termine del processo è importante per diversi motivi, tra cui: la sua presenza non permette di ispezionare il giunto e quindi di procedere con i controlli qualità; i flux hanno anche una funzione legante, quindi, anche un giunto non idoneo potrebbe sembrare apparentemente funzionante; sono igroscopici, quindi assorbono acqua dall'ambiente, il che può causare la corrosione del giunto; nel caso si dovessero utilizzare vernici o altri rivestimenti, non aderirebbero alla superficie se ricoperta da flux. Per quanto riguarda i metodi di rimozione, i flux sono generalmente solubili in acqua, come affermato in precedenza, ma se ne possono adoperare anche di diversi: pulizia tramite un getto di vapore sottopressione surriscaldato; pulizia chimica, che prevede l'utilizzo di soluzioni acide o basiche, con tempi relativamente brevi al fine di evitare il deterioramento dei metalli di base; pulizia meccanica, tramite sabbiatura o l'utilizzo di spazzole metalliche, tenendo comunque presente che, metalli teneri come l'alluminio, possono essere vulnerabili a trattamenti come la sabbiatura perché potrebbero "incorporare" particelle. È sempre necessario assicurarsi che il metodo di pulizia scelto sia compatibile con i metalli costituenti il giunto; in alcuni casi, il giunto brasato, ottiene l'effetto desiderato proprio a seguito della pulizia, ad esempio, materiali come l'acciaio inox e l'alluminio potrebbero trarre benefici dall'immersione chimica, che migliora la resistenza superficiale alla corrosione.

<u>Pickling</u>: si tratta di un trattamento superficiale per eliminare impurità tramite soluzioni di acido o alcali. Nel caso dei metalli, il trattamento rimuove lo strato di ossido superficiale o di altri contaminanti. In questo caso è utile a rimuovere gli ossidi che si sono formati durante il processo di brasatura nelle zone che non sono protette dal flux. [11]

1.2.7 Controlli qualità

I controlli qualità e la conformità delle specifiche possono essere di due tipologie: non distruttivi e distruttivi.

Controlli non distruttivi: ce ne sono diversi, di seguito ne verranno elencati alcuni. [17]

<u>Ispezione visiva</u>: è il metodo di prova più comunemente usato nell'industria, comporta l'osservazione visiva della superficie di un oggetto di prova per valutare la eventuale presenza di porosità, incrinature superficiali, raccordi discontinui, grandezza e forma di difetti in genere, etc. Le ispezioni visive

possono essere effettuate tramite la visualizzazione diretta, oppure possono essere migliorate con l'uso di strumenti ottici quali lenti di ingrandimento, specchi, boroscopi, dispositivi con accoppiamento di carica (CCD) e sistemi di visualizzazione assistita da computer (visualizzazione remota). [18]



Figura 1.34: Macchinario per il Bubble

Leak Testing [19]

<u>Test di tenuta</u>: tale tecnica viene utilizzata per rilevare eventuali perdite e si può svolgere in differenti modalità tra cui il *Bubble Leak Testing*, che si basa sulla rilevazione visiva di un gas (solitamente aria) che fuoriesce da un sistema pressurizzato. Il componente da analizzare può essere pressurizzato e immerso in un serbatoio di liquidi e, se ci sono perdite, si formeranno bolle, mostrando la posizione della perdita; *Pressure Change Testing* può essere eseguito solo su sistemi chiusi, dove il rilevamento di

una perdita viene effettuato pressurizzando il sistema o creando il vuoto, quindi, monitorando la pressione. La perdita di pressione in un determinato periodo di tempo indica che c'è una perdita nel sistema; *Halogen Diode Testing* viene eseguito pressurizzando un sistema con una miscela di aria e un gas tracciante alogeno; dopo un determinato periodo di tempo, viene utilizzata un'unità di rilevamento a diodi alogeni o "sniffer" per localizzare le perdite; *Mass Spectrometer Testing* può essere eseguito pressurizzando il componente con elio o una miscela di elio / aria all'interno di una camera di test e, utilizzando uno sniffer, si invia un campione di aria allo spettrometro. Un'altra tecnica crea un vuoto all'interno della camera di prova in modo che il gas all'interno del sistema pressurizzato venga aspirato nella camera attraverso eventuali perdite. Lo spettrometro di massa viene quindi utilizzato per campionare la camera del vuoto e qualsiasi particella di elio presente sarà ionizzato, rendendo facilmente rilevabili quantità molto piccole di elio. [18]

<u>Esame radiografico</u>: utile a rilevare difetti interni, grandi fessure e vuoti. Tale metodo impiega un fascio di radiazioni ionizzanti dirette verso il giunto in esame che assorbe parte delle radiazioni incidenti in funzione del proprio spessore e della densità locale. L'assorbimento differenziale delle radiazioni si traduce in differenti gradazioni di grigio su una pellicola, se c'è un vuoto o un difetto nella parte, passano più radiazioni, causando un'immagine più scura sulla pellicola o sul rivelatore. Per materiali più sottili o meno densi come l'alluminio, vengono comunemente utilizzate le radiazioni X





generate elettronicamente (raggi X), e per materiali più spessi o più densi si usa generalmente la radiazione gamma. Tale meccanismo di funzionamento è riportato in maniera schematica in *Figura* 1.35. [18]



Figura 1.36: Test a ultrasuoni [11]

<u>Test a ultrasuoni</u>: viene sfruttato il fenomeno della preparazione nei solidi (ma anche nei liquidi e gas) di fasci di onde elastiche di tipo meccanico. Tali onde, inviate al sistema da analizzare, vengono attenuate, dalla materia che incontrano e riflesse, deviate o assorbite da eventuali difetti/discontinuità in genere contro cui si imbattono; al difetto, colpito dagli ultrasuoni, assorbe energia e vibra emettendo onde elastiche. Il segnale che torna indietro alla sonda contiene tutte le informazioni necessarie (dimensione, geometria natura del difetto etc). tale procedimento è schematicamente

osservabile in Figura 1.36. [18]

Esame metallografico la superficie di un campione metallografico viene preparata con vari metodi di levigatura, lucidatura e incisione. Dopo la preparazione, viene spesso analizzato mediante microscopia ottica o elettronica; si tratta di un test della qualità generale, ossia sulla presenza delle porosità, sulla verifica del flusso di metallo di apporto (se insufficiente oppure no), erosione del metallo di base etc. [18]

<u>Esame dei liquidi penetranti</u>: tale metodo prevede che il componente di cui si debba testare l'integrità superficiale, venga cosparso da un penetrante, tipicamente di colore rosso/viola, tramite spruzzatura, pennello o immersione. Grazie all'azione capillare, si verifica la penetrazione di tale liquido negli eventuali difetti affioranti; successivamente viene rimosso l'eccesso in superficie tramite dei lavaggi, e il componente dovrà risultare esente da tracce di penetrante. Dopodiché viene cosparso un mezzo di contrasto, ossia il *rivelatore* tipicamente di colore bianco (a base di silice amorfa) che, sempre grazie alla capillarità, rivelerà eventuali difetti superficiali per via della differenza cromatica. Tale tecnica è rappresentata schematicamente in *Figura* 1.37. [18]



Figura 1.37: Test dei liquidi penetranti [18]

<u>Test delle emissioni acustiche</u>: viene eseguito applicando una forza esterna localizzata, come ad esempio un carico meccanico improvviso o una variazione rapida della temperatura o della pressione sulla parte sottoposta a test. Le onde di stress risultanti a loro volta generano onde elastiche di breve



durata ad alta frequenza sotto forma di piccoli spostamenti di materiale, o deformazione plastica, sulla superficie della parte. Tali spostamenti vengono rilevati dai sensori che sono stati fissati alla superficie della parte. Quando si utilizzano più sensori, i dati risultanti possono essere valutati per individuare le discontinuità nella parte. Tale tecnica è riportata in *Figura 1.38* [18]

Figura 1.38: Test delle emissioni acustiche [20]

<u>Test termico/infrarossi</u>: 1 test termico / infrarosso, o termografia a infrarossi, viene utilizzato per misurare o mappare le temperature superficiali in base alla radiazione infrarossa emessa da un oggetto mentre il calore fluisce attraverso, verso o da tale oggetto. La maggior parte delle radiazioni infrarosse è più lunga in lunghezza d'onda rispetto alla luce visibile, ma può essere rilevata utilizzando telecamere a infrarossi. Se usato correttamente, questo metodo può rilevare danni da corrosione, vuoti, inclusioni e molte altre condizioni dannose, in particolare, rileva le aree brasate come punti luminosi e quelle vuote come punti scuri. [18]

<u>Test di prova</u>: consiste nel sottoporre un giunto brasato a un carico superiore al livello di servizio, applicato con metodi idrostatici, carichi di trazione o spin testing, a dimostrazione del margine di sicurezza e di progettazione. [21]

<u>Controlli distruttivi</u>: tali test vengono generalmente effettuati su lotti o campioni random. Si possono distinguere i seguenti.

<u>Peel test</u>: tale test è particolarmente utile per valutare i giunti di sovrapposizione (*lap joint*), in cui i giunti vengono sottoposti a forze di trazione sui loro lati non legati fino a quando si verifica un cedimento e le due metà del campione si separano. La forza richiesta per eseguire questa operazione è registrata così come il cambio di distanza tra le pinze. Si riporta uno schema della tecnica in *Figura* 1.39 [10]



Figura 1.39: Schema del tensile stress test - peel test - shear stress test [23]

<u>Prove di trazione e di taglio</u>: il test di resistenza al taglio è il test standard più comunemente usato per determinare la forza di legami di media resistenza e alta resistenza. Per fare questo, un campione viene bloccato con delle ganasce autoallineanti, in modo che la forza agisca nel centro della zona di adesione. Similmente viene condotto il test di trazione. [22]

<u>Prove di fatica</u>: vengono effettuate sia nel metallo base che nella zona del giunto, si tratta di test dispendiosi in termini economici. [11]

<u>Impact test</u>: è un metodo per valutare la durezza e la sensibilità dell'intaglio dei materiali, determina le proprietà di base dei giunti brasati. Solitamente viene utilizzato per testare la tenacità dei metalli.

1.3 La brasatura delle leghe di alluminio

1.3.1 Leghe brasanti per l'alluminio

I metalli d'apporto utilizzati nelle leghe di alluminio sono anch'esse leghe di alluminio, in particolare [16]:

<u>Leghe binarie Al-Si</u>: con contenuto di Si nell'intervallo 7-12% in peso e punti di fusione nell'intervallo 560-610 ° C [16]; quelle che presentano il 12% sono le più fluide, vengono considerate leghe ad uso generico; possono essere utilizzate per la brasatura di alluminio-alluminio (in tal caso presenta un'eccellente resistenza alla corrosione) ma anche dell'alluminio con altri materiali, presenta un colore bianco/grigio e si presta bene alla brasatura in forno e al cannello. [32]

Lega Al-Si-Cu: con Si al 10% e Cu al 4%, intervallo di fusione 520-585 °C; ha caratteristiche simili alla precedente. [32]

<u>Lega Al-Si-Mg</u>: con Si al 9.75% e Cu al 1.5%, può contenere anche Bi allo 0.1%; intervallo di fusione 555-590°C; questa lega si presta per la brasatura in vuoto (atmosfera controllata); ha la tendenza alla lisciviazione, per cui devono essere scaldate velocemente nel range di fusione [32]

<u>Lega Al-Cu-Zn-Si:</u> con Cu al 4%, Si al 10% e Zn al 10%; intervallo di fusione 516-560 °C; questa lega va sempre utilizzata con il flux e non è adatta per la brasatura in vuoto a causa dell'elevato contenuto di zinco; la resistenza alla corrosione è inferiore alle precedenti; ha la tendenza alla lisciviazione, per cui devono essere scaldate velocemente nel range di fusione; ha un colore bianco/grigio. [32]

<u>Lega Zn-Al</u>: con percentuale di dal 2% al 22%; intervallo di fusione 381- 482 °C; è una lega brasante per uso generico; con una percentuale di Al al 22% ha un'elevata resistenza e si utilizza in particolare per la brasatura alluminio-alluminio alluminio-rame e alluminio-ottone. Tali leghe si prestano per la brasatura al cannello; hanno una colorazione bianco/grigio. [32]

<u>Lega Al-Cu-Si-Ni-Bi-Be-Sr</u>: con Cu al 20%, Si 5%, Ni2% e piccole percentuali dei restanti componenti, rientra nella famiglia delle leghe Al-Cu-Si, intervallo di fusione 515-535 °C; può avere anche lo Zn con una percentuale intorno al 10%; le tracce di bismuto e berillio contrastano la superficie di ossido di alluminio; o stronzio raffina la struttura granulare della lega per brasatura, migliorando la duttilità e la tenacità.

Lega Al-Cu-Si-Sn: Cu al 20%, Si 7% e Sn 2%, rientra nella famiglia Al-Cu-Si, intervallo di fusione 501-525°C; può essere presente anche Mg 1%. [34]

1.3.2 L'Alluminio e le sue leghe

L'Alluminio è uno degli elementi più diffusi sulla terra, dopo l'ossigeno e il silicio, rappresenta infatti l'8.5% della litiosfera. L'alluminio non è chimicamente inerte, per cui in natura si trova sempre combinato con altri elementi e si trova in diversi minerali, specie sottoforma di silicati (come il caolino) e di ossidi di alluminio (come l'allumina).

Nonostante sia un elemento molto abbondante sulla terra, è stato prodotto a prezzi competitivi solo alla fine del secolo scorso, per via della difficoltà e non economicità dei processi di estrazione: l'alluminio, infatti, ha una elevatissima affinità con l'ossigeno, che richiede circa 20 kW per ogni kg, che se paragonato al quantitativo necessario alla produzione degli acciai, risulta essere molto più elevato.

Si è cercato, quindi, di mettere a punto processi produttivi più convenienti possibili, dato il notevole costo del dispendio energetico (che corrisponde al 20-30% dei costi di produzione).

Dal punto di vista industriale, questo metallo leggero (la sua densità è di 2.71 g/cm³) viene prodotto a partire dalla bauxite (roccia rosso bruno o giallo), composto per circa il 50% di allumina e che consente, quindi, una produzione economica dell'alluminio. [35]

Tra le caratteristiche più importanti dell'alluminio "puro" si trovano:

- Basso peso specifico, pari a circa un terzo di quello dell'acciaio o delle leghe di Rame;
- Elevata resistenza alla corrosione;
- Alta conducibilità termica ed elettrica;
- Atossicità;
- Elevata plasticità;
- Eccellente duttilità e malleabilità;
- Basso potere radiante
- Riciclabilità

Tuttavia, l'impiego dell'alluminio puro, specie per via delle modeste proprietà meccaniche in termici di resistenza statica e a fatica, è limitato. Questo aspetto ha spinto, negli anni, a effettuare delle aggiunte di diversi elementi in lega al fine di migliorarne ne caratteristiche, dando quindi origine a un materiale che fosse leggero ma avesse elevate caratteristiche di resistenza meccanica.

Per creare una famiglia di leghe leggere con caratteristiche meccaniche eccellenti sono sufficienti piccole concentrazioni di altri elementi chimici, come ad esempio Cu, Si, Mg. Queste leghe, inoltre, conservano il vantaggio della leggerezza che, per definizione, corrisponde ad avere un peso specifico inferiore 3000 kg/m3. Tali aspetti hanno determinato l'introduzione delle leghe di alluminio in applicazioni in cui l'elevato rapporto resistenza-peso è un fattore fondamentale.

Le principali caratteristiche dell'alluminio puro che vengono migliorate dall'aggiunta di alliganti sono le seguenti:

- *Proprietà meccaniche*: alcuni elementi chimici hanno la capacità di migliorare caratteristiche quali carico di rottura e di snervamento e l'allungamento percentuale.
- *Peso specifico*: questo aspetto rappresenta il vantaggio principale dell'alluminio e delle sue leghe. Gli elementi che, aggiunti in lega, aumentano il peso specifico sono i seguenti: Pb, Cu, Ni, Fe, Mn, Zn; mentre quelli che lo abbassano sono: B, Si, Be, Mg, Li.
- *Conduttività elettrica e termica*: si possono individuare elementi con un'influenza minima, tra cui Ni, Si, Zn, Fe; un'influenza media viene conferita da Cu, Ag, Mg; mentre modifiche importanti sono apportate da elementi come Ti, V, Mn, Cr.
- *Resistenza alla corrosione*: tale caratteristiche è generalmente funzione del grado di purezza dell'alluminio

Le leghe di alluminio hanno alcune caratteristiche comuni, quali:

- Temperatura di fusione compresa tra i 510 ed i 650°C;
- Peso specifico, compreso tra 2,66 e 2,85 gr/cm³;
- Elevata conducibilità elettrica e termica;
- Contenuto di Alluminio maggiore del 95%.

Materiali come: Rame, Silicio, Magnesio, Zinco, Manganese sono i leganti utilizzati per l'alluminio a costituire le leghe madri; in aggiunta ad essi, tuttavia, si possono utilizzare anche altri elementi, definiti *correttivi*, al fine di potenziare/migliorare alcune caratteristiche. Tali elementi sono, ad esempio, piccole percentuali di: nichel, zirconio piombo, cadmio bismuto, scandio, stagno, ferro (presente come impurezza), titanio, cromo. In base al numero di tali elementi che vengono aggiunti all'alluminio, si possono avere leghe binarie, ternanie etc. [35]

L'alluminio è, ad oggi, è uno dei più importanti metalli industriali non ferrosi. Al e le sue leghe sono ampiamente utilizzate per componenti in molte applicazioni come automobilistica, aerospaziale, ecc. per via delle loro interessanti proprietà meccaniche e metallurgiche [39].

La classificazione internazionale prevede un sistema di quattro cifre di cui la prima indica il principale elemento alligante:

- 1XXX = Alluminio con purezza minima del 99%
- 2XXX = Leghe Al-Cu;
- 3XXX = Leghe Al-Mn;
- 4XXX = Leghe Al-Si;
- 5XXX = Leghe Al-Mg;
- 6XXX = Leghe Al-Mg-Si;

- 7XXX = Leghe Al-Zn;
- 8XXX = Leghe Al con altri elementi;
- 9XXX = serie sperimentale.

Leghe di Alluminio della serie 1000: si può considerare alluminio puro, poiché contiene una percentuale minima del 99%. Tali leghe presentano elevata resistenza alla corrosione, conducibilità termica ed elettrica e buona duttilità, con caratteristiche meccaniche decisamente basse che possono essere di poco incrementate tramite il trattamento di incrudimento. Tali leghe trovano principalmente impiego in applicazioni come: corpi riflettenti, scambiatori di calore, applicazioni architettoniche/decorative. [35]

Leghe di Alluminio della serie 2000: presenta come elemento principale il Rame, con percentuale massima del 12%. che elemento incrementa la resistenza meccanica, specie a caldo, e anche la lavorabilità, presenta inoltre il modulo elastico maggiore tra le leghe di alluminio; tuttavia possiede una difficile saldabilità e resistenza alla corrosione inferiore alle altre serie, quindi, per servizi severi è necessario adoperare sistemi di protezione.



Figura 1.40: Diagramma di Stato Alluminio - Rame

In alcune di queste leghe vengono aggiunti anche Mg e Si, che influenzano il processo

di invecchiamento, e Mn e Cr per controllare la ricristallizzazione. Sono leghe da trattamento termico e, per raggiungere le caratteristiche meccaniche d'impiego, devono essere sottoposte a trattamenti termici (solubilizzazione, tempra e invecchiamento) e a seguito, dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, diventano paragonabili agli acciai al carbonio.

Le leghe Alluminio-Rame non sono molto utilizzate da un punto di vista commerciale ma, con l'aggiunta di alcuni elementi (come Magnasio, Manganese, Silicio, Nickel e Litio) sono principalmente impiegate dove sono richiesti rapporti resistenza/peso notevoli, come ad esempio per le ruote di velivoli e sospensioni per autoveicoli o in campo aeronautico, aerospaziale e missilistico, in alcune applicazioni industriali e sport, o dove sono impiegate temperature fino ai 150°C.

La lega Al-Cu presenta l'eutettico a 548°C con il 33% di Rame (valore espresso in peso). Si prestano ad essere lavorate alle macchine utensili. Tali leghe induriscono per precipitazione [35].

Si riporta in Figura 1.40 il diagramma di stato Alluminio – Rame.

Leghe di Alluminio della serie 3000: in questa serie di leghe di alluminio, l'elemento principale è il Manganese, presente in percentuale massima al 2.5%, il quale ha la caratteristica di aumentare la

resistenza meccanica, alla corrosione intergranulare, elevata formabilità e ottima saldabilità; tuttavia, la eventuale presenza di composti intermetallici può causare riduzione di duttilità.

In alcuni casi si aggiunge il Magnesio per incrementare la resistenza meccanica.

Tali leghe formano un eutettico a 658°C con il 2% di Mn. La fase intermetallica MnAl₆ si separa.

Il sistema composto da Al-Mn si trova di rado in equilibrio: il Manganese ha poca solubilità nell'alluminio, non andrà in soluzione solida con le percentuali indicate nel diagramma di stato, quindi, MnAl₆ sarà presente come microcostituiente;

Questa lega viene generalmente utilizzata in ambienti contenenti acidi, come ad esempio serbatoi per oli e benzine, ma anche in applicazioni totalmente diverse come l'edilizia, imballaggio, scambiatori di calore e utensili da cucina [35]

Leghe di Alluminio della serie 4000: si tratta di leghe Alluminio-Silicio; la presenza del silicio, con un massimo del 25%, rende la lega più fluida e provoca la riduzione del coefficiente di dilatazione termica, qualità importante specie nella tecnologia dei getti e nelle saldature; un'altra caratteristica importante che fornisce è una maggiore resistenza all'usura e elevata rigidezza.

Tale sistema ha un eutettico a 577 °C con 11.7%Si, e poiché non forma composti intermetallici, il Silicio precipita dalla matrice della soluzione solida primaria. A livello commerciale, si ha di solito l'aggiunta anche di altri elementi, quali Cu e Mg. [35]

Leghe di Alluminio della serie 5000: l'elemento principale delle leghe della serie 5000 è il Magnesio (con percentuale massima del 5%), che potenzia caratteristiche come la resistenza alla corrosione, la resistenza meccaniche (in particolare le sollecitazioni a fatica e la tenacità), a caldo, e possiede una particolare duttilità e lavorabilità.

Generalmente non è necessario svolgere un trattamento termico di invecchiamento e possiede una buona saldabilità per fusione.

Il magnesio presenta una buona solubilità nell'alluminio (solamente lo zinco presenta una solubilità maggiore), infatti, leghe che presentano meno del 7% non presentano una precipitazione apprezzabile; tuttavia, se in lega presenti anche altri elementi, tale sono percentuale diminuisce. Nonostante ciò, è possibile ottenere un certo effetto indurente grazie a lavorazioni a freddo, visto che la presenza del Mg consente di mantenere una duttilità eccellente.



Figura 1.41: Diagramma di Stato Alluminio - Magnesio

Queste sono leghe da incrudimento ed è possibile potenziare le caratteristiche meccaniche con la laminazione a freddo ma non con trattamenti termici. Tuttavia, le caratteristiche meccaniche sono generalmente inferiori alle leghe delle serie 2000.

Grazie alla caratteristica delle leghe 5000 di avere una buona resistenza alla corrosione, come affermato in precedenza, e una buona saldabilità, esse vengono utilizzate come materiale da carrozzeria, serbatoi per carburante, rivetti esposti ad ambiente particolarmente corrosivo, nella produzione di componenti meccanici, nell'industria alimentare, stampi per materie plastiche , modelli per fonderia e anche in ambito marino, mentre in ambito militare sono utilizzate per la realizzazione di componenti per missili . L'eutettico Al-Mg₂Al₃ si forma con una percentuale del 35% di Mg ad una temperatura di 450°C. [35]

Leghe di Alluminio della serie 6000: gli elementi principali presenti nella serie 6000 sono il Silicio (massimo 25%) e il Magnesio (massimo 5%). Sono leghe da trattamento termico e, successivamente, sviluppano discrete caratteristiche meccaniche, tuttavia inferiori a quelle della serie 2000. Sono caratterizzate da una buona formabilità, lavorabilità, truciolabilità e saldabilità.

Principalmente impiegate per applicazioni architettoniche, telai per motocicli e biciclette e strutture saldate in generale, nel campo navale, ferroviario e nella costruzione di infissi in alluminio.

Queste leghe presentano una serie di proprietà molto utili: buona resistenza meccanica e alla corrosione, sensibilità alla tempra non elevata, elevata formabilità a caldo, tanto da essere considerate le leghe da estrusione per eccellenza, buona deformabilità a freddo, ottima saldabilità, caratteristiche meccaniche da medie a medio alte in funzione del tenore di alliganti.

L'indurimento si verifica specie per la precipitazione del composto Mg₂Si. Se si vuole impiegare questa lega come materiale da estrusione, è preferibile che il magnesio e il silicio stiano in percentuali inferiori all'1.5%.

La presenza del silicio, come nel caso delle leghe della serie 4000, aumenta la fluidità e riduce il coefficiente di dilatazione termica. [35]

Si riporta in *Figura 1.42* in diagramma di stato Al-Si.



Figura 1.42: Diagramma di Stato Alluminio - Silicio

Leghe di Alluminio della serie 7000: si tratta di leghe alluminio-zinco, con una percentuale massima del 8%.

Lo Zinco possiede una grande reattività con l'alluminio e rappresenta l'elemento con la più elevata solubilità in esso, fino all'83% alla temperatura di 380°C e si riduce al 2% a temperatura ambiente [40],

La presenza dello Zinco conferisce un aumento della resistenza e della durezza e favorisce l'autotemprabilità.

Il sistema composto da Zinco e Alluminio forma un eutettico quando lo Zn è presente con una percentuale del 95% a 382°C e, in tali condizioni e per quasi tutte le composizioni, si verifica solidificazione di una soluzione solida primaria. Come scende la temperatura, il campo di stabilità crolla e lo zinco precipita.

Si riporta in *Figura 1.43* il diagramma di stato binario Al-Zn. Lo zinco conferisce una resistenza che non è manutenuta a caldo, ciò si traduce in un campo di esercizio limitato, è quindi scongiurato l'utilizzo l'uso sopra gli 80°C.

Lo Zinco rappresenta l'elemento alligante dell'alluminio più efficace per aumentarne le caratteristiche tensili.

L'aggiunta dello Zinco, insieme al Rame e al Magnesio, con la formazione di Mg₃Zn₃Al₂ conferisce le massime caratteristiche meccaniche che si possono ottenere nelle leghe leggere in alluminio.



Figura 1.43: Diagramma di Stato Zinco - Alluminio

Alle leghe Al-Zn vengono, generalmente, preferite le leghe Al-Zn-Mg con tenori 4- 5% Zn, 1- 2% Mg, che danno origine a leghe di altissima resistenza, paragonabile a quella degli acciai, consentendo una riduzione di peso degli elementi, conferendo inoltre buona attitudine alla tempra e alla saldabilità.

Le leghe della serie 7000 vengono impiegate principalmente per strutture aeronautiche, mezzi di trasporto e strutture/componenti molto sollecitati in generale, industria aerospaziale, armamenti, bulloneria, meccanica. [35]

Le leghe dell'alluminio presentano caratteristiche molto differenti tra loro, ad esempio, nelle serie 5000 e 6000 la resistenza alla corrosione è notevole, mente nelle 2000 e 7000 e molto bassa. Le prime saranno, quindi, adatte a essere utilizzate in ambienti corrosivi, a differenza delle seconde. La serie 5000 e 6000 hanno in comune il magnesio (con differente composizione) e, con aggiunta di silicio e manganese e trattamenti termici, le caratteristiche tecnologiche aumentano. [35] Il rapporto tra la massa e le caratteristiche meccaniche rende le leghe di alluminio le più utilizzate nel settore aerospaziale. [35]

L'alluminio e le sue leghe possono essere giuntati con diverse tecniche, tra cui saldatura a fusione e resistenza, brasatura forte e dolce, incollaggio e metodi meccanici come rivettatura e bullonatura [38]. La realizzazione di un giunto brasato con le leghe leggere è influenzata dalla composizione chimica del substrato e dalla lega d'apporto utilizzata.

Le leghe consigliate per la brasatura sono, ad esempio, le lega della serie 1000 e della 3000; altrettanto valide sono quelle della serie 6000 Al-Mg-Si, anche se meno delle precedenti, come anche le leghe della serie 5000 con percentuali ridotte di magnesio (come, ad esempio, la 5005). Nella brasatura delle leghe contenenti magnesio mediante la brasatura in atmosfera controllata, la diffusione del magnesio influisce negativamente sulle buone proprietà di diffusione del flux, di bagnatura e di dissoluzione dell'ossido a causa della formazione di composti di tipo MgF2, KMgF3, K2MgF4 per via della reazione con flux e MgO e MgAl2O4 per via della reazione con l'ossigeno. Questi composti aumentano il punto di fusione del flux bloccando il potere di dissoluzione dell'ossido del flusso vergine, le proprietà di diffusione e di assorbimento del flusso [42]. Inoltre, gli ossidi di Magnesio sono molto stabili e quindi difficili da rimuovere. In questi casi si può intervenire utilizzando dei flux contenenti cesio, che facilitano la brasatura delle leghe 5000 (tale aspetto verrà approfondito nel CAPITOLO 2) [43].

Per quanto riguarda le leghe della serie 7000, ossia leghe che hanno una elevata resistenza, e quelle della serie 2000, la brasatura è sconsigliata [36]. Le leghe 2024 e 7075, ad esempio, hanno un punto di fusione inferiore inferiore a quello delle leghe brasanti AlSi12, che sono le più diffusa e utilizzate per la brasatura delle leghe di alluminio.

La lega d'apporto AlSi12, in generale, presenta una temperatura di fusione elevata (tra 587°C-591°C) in relazione al punto di fusione delle altre leghe di alluminio, in particolare presenta una temperatura di fusione vicina alle leghe con alto contenuto di Magnesio (5000 e 6000). Ciò che ne consegue è che i pezzi in alluminio durante la brasatura possono essere parzialmente fusi; tale problematica si può ovviare utilizzando altri elementi in lega che abbassano il punto di fusione della lega brasante, come lo Zinco, il Rame, Nichel, Stagno, Germano etc. [41], [43].

Sono state studiate come leghe brasanti le Al-Zn, per via del basso punto di fusione. Anche in questo caso, è necessario introdurre altri elementi in lega al fine di scongiurare la corrosione del giunto che può verificarsi per via dell'altissima solubilità dello Zinco nell'alluminio. Leghe come Al-Si-Zn con aggiunta di Stronzio e Titanio risolvono tale problematica [43].

Le leghe ad alta resistenza, che contengono rame e zinco, possono dare origine a penetrazione intergranulare di zinco e causare possibili cricche. [36]

In generale, le leghe da lavorazione plastica sono più brasabili rispetto a quelle da fonderia, che hanno generalmente concentrazioni elevate di silicio, magnesio e rame. Inoltre, i getti sono solitamente porosi, ossia la rimozione di eventuali flux è complessa, e le irregolarità geometriche che solitamente presentano, creano problematiche relative alla normalizzazione delle distanze tra i substrati. [36]

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

[1] Zhu et al. "First conductive atomic force microscopy investigation on the oxide-film removal mechanism by chloride fluxes in aluminum brazing" *Scripta Materialia* 138 (2017) 12–16

[2] Shinichi Imura, Makoto Wada, Hironori Omori, "Joint Arthroplasty",

[3] www.salbra.com

[4] www.treccani.it

[5] www.briteguard.com

 [6] Dott.ssa Laura Basiricò "Forze di interazione tra particelle e superfici" Seminario per il corso di Bioingegneria Elettronica – A.A. 2010/2011

[7] Dott.ssa Giulia Fioravanti, "Angolo di contatto e bagnabilità", Corso di Chimica delle Superfici e Interfasi, Università degli Studi dell'Aquila – Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

[8] www.phys.org

[9] Iannotta Andrea, "Effetto Loto", Università degli Studi di Napoli "Federico II", Scuola Politecnica e delle Scienze di Base - Corso di Processi Chimici per il Trattamento di Acque Contaminate

[10] H. Z. Kock-Yee Law, "Surface Wetting, Characterization, contact angle and fundamentals, Springer", (2016).

[11] www.lucasmilhaupt.com

[12] Il manuale dell'ingegnere meccanico

[13] Klas Weman, "Soldering and brazing", Welding Processes Handbook (Second Edition), 2012

[14] www.thefabricator.com

[15] www.stella-welding.com

[16] S. Lathabai, "Joining of aluminium and its alloys", *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, 2011

[17] www.astm.org

[18] www. asnt.org

[19] leaktesting.wordpress.com

- [20] engineering.vanderbilt.edu
- [21] www.testdevices.com
- [22] www.adhesivetest.com

[23] www.adhesivetest.com

[24] Muraro, "Impianti automatici per la saldatura: soluzioni e tendenze", Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, 2011

- [25] www.ghinduction.com
- [26] irp-cdn.multiscreensite.com
- [27] www.cieffe.it
- [28] www.ambrell.com
- [29] www.efd-induction.com
- [30] www.legor.com/it
- [31] www.uniroma2.it

[32] "Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications" (Mundt, 1994; Oates, 1996, P. 85).

[33] Philip Roberts "Industrial Brazing Practice" CRC Press, 2 edition (March 27, 2013)

[34] David M. Jacobson Giles Humpston "Principles of Brazing", ASM International (30 Aug. 2005)

[35] Corso di Metallurgia dei metalli non ferrosi; Docente: Prof. Ing. Colombo; A.A. 2001/2002;Università degli Studi di Trento – Facoltà di Ingegneria - Corso di laurea in Ingegneria dei Materiali

[36] Alluminio, processi di produzione innovativi e tecnologie meccaniche; Docente: Prof. Ing.Colombo; A.A. 2002/2003; Università degli Studi di Trento - Facoltà di Ingegneria - Corso di Metallurgia dei Metalli non Ferrosi

[37] Xiao et al "Oxide film on 5052 aluminium alloy: Its structure and removalmechanism by activated CsF–AlF3flux in brazing" *Applied Surface Science* 337 (2015) 208–215

[38] F. Giusti, M. Santochi "Tecnologia Meccanica e Studi di Fabbricazione", Ambrosiana Edit., 1992.

[39] L.M. Liu, J.H. Tan, L.M. Zhao, X.J. Liu "The relationship between microstructure and properties of Mg/Al brazed joints using Zn filler metal" *Materials Charaterization* 59 (2008) 479 – 483.

[40] Cabbio M., "Leghe e Metalli Non Ferrosi", Seconda edizione gennaio 2018

[41] L.C. Tsao, M.J. Chiang, W.H. Lin, M.D. Cheng, T.H. Chuang "Effects of zinc additions on the microstructure and melting temperatures of Al–Si–Cu filler metals" *Materials Characterization* 48 (2002) 341–346

[42] J. Garcia and C. Massoulier, Ph. Faille "Brazeability of Aluminum Alloys Containing Magnesium by CAB Process Using Cesium Flux" (2001).

[43] D. Wei, X. Songbai, S. Bo, L. Jiang, W. Suiqing "Study on Microstructure of 6061 Aluminum Alloy Brazed with Al-Si-Zn Filler Metals bearing Sr and Ti" *Rare metal Materials and Engineering* 42 (2013) 2442-2446.

[44] www.italbras.it

- [45] Specification for Aluminum Brazing American Welding Society, 29-Jun-2005
- [46] European Aluminum Association, 2015

CAPITOLO 2

Strategie migliorative e criticità per la brasatura dell'alluminio

2.1 Criticità per la brasatura delle leghe di Alluminio

Le leghe di alluminio presentano tre principali criticità riscontrabili nel corso del processo di brasatura. La prima criticità che presentano le leghe di alluminio nel processo di brasatura è la presenza dell'ossido di alluminio che si forma facilmente sulla superficie esterna del metallo e di conseguenza va ad interferire con la brasatura. Per questo motivo è fondamentale rimuovere tutto l'ossido di alluminio esistente prima di procedere con il processo di brasatura in modo anche da prevenire la sua nuova formazione quando la lega di alluminio viene surriscaldata. Durante la brasatura il metallo di riempimento liquido deve essere protetto dall'atmosfera, viene utilizzato un flux per brasatura per pulire la superficie brasata da ogni genere di contaminazione e per rimuovere lo strato di ossido di alluminio. L'unico modo per evitare l'uso del flux è praticare la brasatura in atmosfera controllata (in vuoto o in flusso di gas inerte) [28],[29].

La seconda è la bassa temperatura di fusione dell'alluminio che richiede un maggiore controllo del calore nel corso della brasatura. Infatti, la temperatura a cui avviene il processo di brasatura è pericolosamente vicina al range di fusione delle leghe di alluminio. Le leghe di alluminio tipicamente fondono in un range compreso fra i 560° e i 660°, mentre le leghe di alluminio standard, basate su sistemi Al-Si e Al-Si-Mg, fondono in un range di temperature compreso fra i 520° e i 610°. La temperatura di brasatura dell'alluminio è solitamente compresa fra i 580° e i 620°. Di conseguenza le leghe di alluminio ad alta resistenza (high strenght aluminum alloys), basate su composti chimici contenenti rame, Al-Cu e Al-Zn-Mg-Cu, presentano temperature inferiori allo stato liquido e sono generalmente non giuntabili con la brasatura. Bisogna inoltre tenere conto che una alta temperatura di brasatura indebolisce significativamente la resistenza della lega di alluminio [28],[29].

La terza problematica riguarda il monitoraggio visivo del processo di brasatura. Le leghe di alluminio quando vengono brasate hanno una particolarità, non presentano un cambiamento delle tonalità di colore quando vengono surriscaldate. Chi opera il processo di brasatura non ha dunque alcun riferimento visivo dato dal cambio delle tonalità di colore della lega di alluminio brasata, per questo è difficile a livello visivo capire se il metallo ha raggiunto la corretta temperatura di brasatura [28],[29].

2.2 Strategie migliorative

2.2.1 Flux non corrosivi

2.2.1.1 Il processo Nocolok

Al giorno d'oggi l'alluminio è riconosciuto come materiale ideale per la produzione degli scambiatori di calore nell'ambito automotive, tra cui radiatori, riscaldatori, condensatori, evaporatori, refrigeranti olio etc., e viene utilizzato specie per il suo peso ridotto, la sua resistenza alla corrosione, l'ottima conducibilità, la resistenza meccanica e riciclabilità. Una lega brasante molto utilizzata in questo ambito è la Al-Si, che ha un punto di fusione più basso dei componenti del giunto; nell'industria automotive, per la produzione di scambiatori di calore, viene fornita in fogli, che vengono posizionati tra i due substrati che poi subiscono il processo di brasatura [1] [I]. Si riportano in *Figura 2.1* i componenti in alluminio sottoposti al processo di brasatura in un autoveicolo.



Figura 2.1: scambiatori di calore in alluminio prodotti tramite brasatura in un autoveicolo [1]

Nei primi scambiatori di calore in alluminio brasato si impiegavano flux contenenti cloruri, una miscela di cloruro di sodio con una piccola parte di additivi fluorurati in un quantitativo tra i 150 g/m² e i 300 g/m². Le parti da brasare venivano immerse in un bagno di sali fusi, i quali agivano sia da flux che da mezzo per innalzare la temperatura fino a quella di brasatura. Tuttavia, questa tecnica lasciava dei residui igroscopici corrosivi sullo scambiatore di calore. Erano richiesti, quindi, trattamenti post brasatura quali lavaggi in acqua, il pickling, e processi di passivazione per prevenire ulteriori azioni corrosive. Al fine di ridurre il quantitativo di flux e, quindi, l'entità dei trattamenti post brasatura, sono stati imposti requisiti stringenti di atmosfera del forno (ad esempio punto di rugiada \leq - 40 ° C). I trattamenti post brasatura erano comunque ancora richiesti per rimuovere i residui corrosivi di flux; il

costo e l'inquinamento di tali trattamenti hanno rappresentato una barriera per una più ampia applicazione di prodotti in alluminio brasato [1], [I].

L'attenzione del settore era allora diretta verso processi di brasatura senza flux, ossia brasatura sottovuoto. Questa tecnica infatti eliminò la necessità di trattamenti post brasatura, ma presentava tolleranze molto più stingenti rispetto al forno in atmosfera (punto di rugiada \leq -60 ° C) e per la pulizia della superficie. In questo processo la realizzazione del vuoto e, quindi, il mantenimento della purezza dell'ambiente interno al forno, era difficile e costosa e l'attenzione fu presto reindirizzata ai processi che utilizzano un flux [I].

Fin dai primi anni '80, la *Controlled Atmosphere Brazing*, ossia la brasatura in atmosfera controllata (CAB), con flussi non corrosivi si è evoluto come la tecnologia leader per la produzione di scambiatori di calore in alluminio nel settore automobilistico, superando la brasatura sottovuoto. Il processo di brasatura ideale per questi componenti, che si è diffuso ampiamente nel mondo, è il processo NOCOLOKÆ. [1] L'obiettivo era sviluppare un processo che offrisse i benefici del flux e evitasse lo svantaggio di dover effettuare trattamenti post brasatura; quest'ultimi erano necessari a rimuovere i residui lasciati dal flux al cloro, utilizzati per produrrei i primi scambiatori, i quali possono causare corrosione [1] [I].

Il NOCOLOK consiste in un processo di brasatura con flux non igroscopici e non corrosivi di fluoro alluminato di potassio, con una dimensione delle particelle compresa tra 2 μ m e 50 μ m, che prendono il nome di flux NOCOLOK; tale processo avviene in atmosfera controllata a basso contenuto di azoto (-40 ° C ± 10 ° C), che impedisce l'ingresso di contaminanti dall'esterno del forno, a pressione atmosferica. Questa tipologia di flux rimuove con successo l'ossido superficiale e non reagiscono con Al né allo stato solido ne liquido e può rimanere sulla superficie del componente brasato come un sottile residuo inerte; esso è solubile in acqua in una percentuale compresa tra lo 0.2% e lo 0.4% [1] [1].



Diagramma 2.1: processo di produzione del flux Nocolok [I]

Il flux NOCOLOK viene prodotto in fase liquida utilizzando Al (OH)₃, HF e KOH, come indicato nel *Diagramma 2.1*. Tolleranze di processo stringenti e controlli qualità danno origine a un flux di qualità.



Figura 2.2: Diagramma di Stato KF- AlF3

È prodotto sottoforma di polvere bianca con una formula del tipo K₁₋₃ Al F₄₋₆; alla temperatura di brasatura corrisponde a KF- AlF3 nel diagramma di fase, riportato in *Figura 2.2.* [4] Il flux rimane inattivo sotto 560 ° C e diventa attivo alla temperatura di brasatura. Nell'intervallo di temperatura da 530 a 560 ° C, tracce di KAlF4 evaporano e in presenza di umidità può reagire e formare tracce di HF. Pertanto, il punto di rugiada è strettamente controllato, non solo per fornire una buona atmosfera per la brasatura, ma per ridurre la generazione di HF [2]. La composizione risultante del flux ha un eutettico con punto di fusione nell' intervallo tra 565 ° C e 572 ° C, al di sotto del punto di fusione della lega brasante Al-Si comunemente usata, che si trova a 577°C.

Molte leghe di alluminio sono compatibili col metodo NOCOLOK. Leghe come AA-3003 e AA-3005 sono

comunemente usati come materiali di base per scambiatori di calore brasati col flux NOCOLOK [1]. Per ottenere una maggiore resistenza e lavorabilità, certe leghe contengono Mg come elemento legante. Tuttavia, c'è un limite alla quantità di Mg che può essere tollerata per la brasatura NOCOLOK. Vi è una ridotta possibilità di brasabilità in forno per leghe di alluminio contenenti più dello 0,5% Mg. Il flusso NOCOLOK® ha una solubilità limitata per l'ossido di magnesio che si forma sulla superficie del substrato [1]. Inoltre, Mg può diffondersi verso la superficie della lega durante la brasatura e reagire con il flux, cambiando così la sua composizione, e quindi la sua efficacia. Rapide velocità di riscaldamento e carichi più pesanti come quelli usati nelle applicazioni di brasatura a fiamma tollereranno concentrazioni di Mg leggermente superiori [1].

2.2.1.2 Flux al cesio

La richiesta di una maggior durata e resistenza dei componenti in alluminio nell'industria meccanica ha portato all'uso di più alti livelli di magnesio nel materiale principale.

La tecnica di brasatura utilizzata è, anche in questo caso, la CAB: durante tale processo il magnesio si diffonde, formando ossido di magnesio e fluoruro di magnesio, quindi, l'uso di un flux convenzionale diventa inefficace e la probabilità di realizzare un giunto brasato con discontinuità diventa più alta [5], [6].

Si è constatato che in un processo di brasatura di un componente in lega di alluminio, utilizzando un flux che contiene un po' di cesio nella sua composizione, è possibile ottenere giunti brasati forti. Inoltre, l'inclusione di cesio nel flux rende possibile brasare le leghe di alluminio con livelli più elevati di magnesio, conferendo una maggiore resistenza meccanica e alla corrosione. [5]

La brasatura di leghe di alluminio in atmosfera controllata, richiede un metallo di apporto con punto fusione leggermente inferiore rispetto a quello del materiale di base, nonché un flux non corrosivo del tipo K₁-₃AlF₃-₆ (fluoruro di potassio alluminato). I residui di flux non hanno bisogno di essere rimossi dopo brasatura, perché il flux è insolubile in l'acqua ed è non corrosivo. Esso agisce sciogliendo, diffondendo e poi dissolvendo il film di ossido. La fusione inizia a 562 ° C ed è completata a 575 ° C. Non appena il flux si scioglie inizia a dissolvere lo strato di ossido, ma il processo di solvatazione continuerà fino a che l'ossido non ci sarà più, anche se la lega d'apporto si è sciolta. Il metallo d'apporto si scioglie a 577 ° C e consiste in un eutettico alluminio-silicio [5]. Secondo alcuni studi, la solvatazione si basa sulla dissociazione della allumina secondo la seguente:

$$Al_2O_3 \rightarrow AlO_2^- + AlO^+$$

È stato evidenziato che sebbene una quantità considerevole di allumina sia stata sciolta nel flusso, non sarebbe possibile individuare nessuna differenza nel punto di fusione tramite un'analisi DTA.

Tuttavia, nella brasatura delle leghe di alluminio contenenti magnesio si verificano reazioni chimiche tra il flux e il magnesio. È stato constatato che si ha la formazione di K_2MgF_4 e MgF₂, che sono due prodotti stabili. La reazione del flux con Magnesio e il MgO formato spontaneamente, fa salire il punto di fusione del flux, che riduce la sua attività. [5] L'effetto "avvelenamento" è causato dal magnesio che consuma il flux producendo composti stabili. Questo significa che la quantità di flux disponibile per la rimozione dell'ossido è sostanzialmente ridotta, quindi, il restante ossido di Al o Mg che si formeranno impedirà una bagnatura efficace, che si traduce in giunzioni deboli. [5]

Per risolvere tale problema nella brasatura, bisogna evitare la formazione dei composti di magnesio sopra descritti. Sono stati brevettati diversi flux contenenti cesio, che forma composti chimici che non interferiscono con il processo di giunzione in alluminio. Questi flux hanno il seguente caratteristiche [5]:

- Fluoraluminati di cesio: esistono in diverse composizioni e fasi cristallografiche, principalmente: CsAlF4, Cs [AlF4 (H2O) 2], CsAlF5, CsAlF5. Intervallo di fusione: 430 450 ° C. Tende a seccare in condizioni CAB, se usato per leghe di alluminio con metallo di riempimento AlSi. Elevata solubilità in acqua (> 45 g / 1 a temperatura ambiente). Elevata solubilità in acqua dei residui di flux post-brasatura (> 25 g / 1 a temperatura ambiente) [5].
- Composti di cesio: Cs_aK_bAl_cF_d. Intervallo di fusione: 545 570 ° C. Solubilità in acqua: 2,5 g / l a temperatura ambiente. Bassa solubilità del residuo di flux post-brasatura (> 2 g / l a temperatura ambiente) [5].

2.2.2 Leghe brasanti a basso punto di fusione

di tecnologie Tra una varietà di incollaggio, brasatura è stata la ampiamente adottata come metodo affidabile per giuntare componenti in alluminio, in cui le Al-12%Si in peso, è riconosciuta come la lega d'apporto più diffusa; tuttavia, la sua temperatura di fusione è elevata in relazione al punto di fusione di queste leghe di alluminio. Ciò che ne consegue è che i pezzi in alluminio durante la brasatura possono essere



Figura 2.3: Fasi e microstruttura nella lega brasante AlSi12 [6]

parzialmente fusi a causa dell'irregolarità nella distribuzione della temperatura all'interno del forno industriale. La temperatura di brasatura più alta può anche causare il degrado delle proprietà meccaniche delle leghe di alluminio. Anche nei casi di molte leghe di alluminio importanti nell' ingegneria come le leghe di alluminio 2024, 5083 e 7075, la brasatura con il metallo d'apporto Al-12Si tradizionale non è pratico a causa del fatto che le temperature del solidus di queste leghe di alluminio sono inferiori del punto eutettico della lega Al-12Si [6].

Si riporta in Figura 2.3 le fasi e la microstruttura del metallo d'apporto Al12Si.

Per risolvere questo problema, sono stati fatti molti sforzi per sviluppare metalli d'apporto a punto basso punto di fusione con una forza adesiva soddisfacente per la brasatura della maggior parte delle leghe di alluminio [6].

Sono state sviluppate una serie di metalli d'apporto Al-Ge-Si-Mg con punti di fusione abbastanza bassi e forze di giunzione sufficienti per la brasatura della lega di alluminio 6061. Tuttavia, il germanio ha circa 400 volte il prezzo dell'alluminio, rendendo questi metalli d'apporto eccessivamente costosi per la maggior parte delle applicazioni. [6]

Altri studi indicano la lega d'apporto Al-5Si-20Cu-2Ni con una temperatura di fusione con un intervallo tra 518 e 538 C, come una possibile soluzione. Quando questo metallo di riempimento è stato utilizzato per la brasatura di una lega di alluminio 3003, a è stata ottenuta una resistenza al taglio superiore a 75 MPa [6].

Sono state studiate anche le serie Al-Si-Zn come metalli d'apporto. Si è giunti alla conclusione che aumentando l'aggiunta di zinco al filler Al-12Si da 0 a 50% in peso, i punti eutettici di tali leghe ternarie Al-Si-Zn sono diminuite linearmente da 577 a 525 °C [6].

È stata sviluppato un metallo di riempimento Al-7Si-20Cu-2Sn-1Mg con una temperatura di fusione compresa tra 501 e 522 C. Quando questo metallo d'apporto è stato usato per brasare una lega di alluminio 6061-T6, è stata ottenuta una resistenza di 196 MPa. [6]

Per lo sviluppo di un metallo di riempimento a punto basso punto di fusione per leghe di alluminio per brasatura, sono state studiate una serie di leghe Al-Si-Cu-Zn e attraverso la DTA (Differential Thermal Analysis) sono state determinate le loro temperature di fusione. I risultati mostrano che l'aggiunta di 10-30% in peso di Rame nel il metallo di apporto Al-12%Si provoca una diminuzione della temperatura del solidus di circa 60 ° C. Un'aggiunta di 10-30% in peso di Zinco in tali leghe ternarie di Al-Si-Cu, farà sì che la loro temperatura del solidus diminuisca ulteriormente, a un valore inferiore a 500 C. Le osservazioni metallografiche indicano che l'aggiunta di zinco nelle leghe Al-Si-Cu inibisce la formazione delle fasi eutettiche Al-Si, Al-Cu e Al-Si-Cu. Le fasi rimanenti sono un composto intermetallico CuAl, una soluzione solida α -Al e particelle di silicio [6].

2.2.2.1 Effetti dell'aggiunta di Zinco sul punto di fusione e sulla microstruttura

Al fine di studiare gli effetti della aggiunta di Zinco, sono state realizzate una serie di metalli d'apporto Al-Si-Cu-Zn con varie composizioni, partendo dalla base di una lega di Al-12% in peso di Si.

Una volta realizzate, il punto di fusione è stato determinato con la DTA (*Differential Thermal Analysis*).

Si può vedere che il solidus e il liquidus del tradizionale metallo d'apporto Al-12Si diminuisce drasticamente da 579 a 518 C e da 593 a 565 C, rispettivamente, quando viene aggiunto in lega il 10% di rame [6].

Una ulteriore aggiunta di zinco nel metallo d'apporto Al-Si-10Cu di circa il 10% si traduce in una diminuzione delle temperature di solidus e liquidus di circa 25 e 15°C, rispettivamente. Tale

diminuzione potrebbe essere attribuita al basso punto di fusione dell'elemento zinco (420°C), che si scioglie con un'altra solubilità nelle leghe Al-Si-Cu [6].

Quando il contenuto di rame dei metalli d'apporto Al-Si-Cu viene aumentato dal 10% al 20%, le temperature di solidus sono rimaste pressoché costanti nell'intervallo tra 518 e 524°C. Tuttavia, le temperature del liquidus scendono ancora bruscamente a 543°C quando il rame viene aggiunto fino al 20% [6].

In questa situazione, l'aggiunta di circa il 10% di zinco nel metallo d'apporto Al-Si-20Cu ha causato l'abbassamento di temperatura del solidus e liquidus di circa 35 e 20 C, rispettivamente [6].

Poiché il contenuto di rame del metallo di apporto Al-Si-Cu è ulteriormente aumentato dal 20% al

30%, mostra che la temperatura del solido è rimasta costante e la temperatura del liquido è leggermente diminuita [6].

Per riassumere i risultati dell'analisi termica e le osservazioni della microstruttura, viene suggerito un metallo di apporto Al-7.2Si-20Cu-20Zn, che possiede un intervallo di temperatura di fusione tra 456 e 496 C. Si riporta in *Figura 2.4* la microstruttura e le fasi che si formano [6].



Figura 2.4: Fasi e microstruttura nella lega brasante A-7.2Si-20Cu-20Zn

2.2.3 La brasatura laser con Al-Zn₁₃-Si₁₀-Cu₄ come materiale d'apporto

I processi di brasatura laser dell'alluminio con entrambe le tecniche a raggio singolo e doppio, sono stati sviluppati utilizzando un nuovo metodo, ossia un metallo di riempimento AlZn13Si10Cu4 che presenta un intervallo di solidificazione inferiore rispetto al più comunemente utilizzato AlSi12. Sono stati condotti degli esperimenti di brasatura su diverse tipologie di giunti, e si è dimostrato che il nuovo materiale ha dato un ottimo risultato per quanto riguarda la bagnabilità sui campioni di alluminio [9].

La tecnologia di brasatura a laser è oggi un metodo diffuso nella produzione di carrozzerie. I materiali tipici utilizzati sono lamiere di acciaio con rivestimento di zinco e con un filo di apporto a base di rame. L'alluminio è diventato sempre più utilizzato nella produzione, per via del fatto che si tratta metallo leggero. In termini di adesione, la maggior parte delle leghe di alluminio devono essere saldate, il che può portare ad una qualità della giunzione insufficiente e a una distorsione dell'intera parte [9].

Solo pochi materiali sono adatti alla brasatura dell'alluminio, per vie delle loro temperature di fusione che devono essere più basse di quelle dell'alluminio. Nell'industria automobilistica, ad esempio, l'alluminio deve essere brasato in forno con materiale d'apporto sottoforma di pasta o polvere, che determina un un costo elevato in termini di tempo per giuntare i componenti che costituiscono la carrozzeria. I materiali di riempimento commerciali tipici per la brasatura in forno sono AlSiZn10Cu4, AlSi5Zn45 e AlSiZn40Cu5. È stata sviluppata la lega AlSi7Cu20Sn2 che ha una temperatura del liquidus pari a 526°C; ad ogni modo, sia il rame che lo zinco possono determinare una bassa duttilità e bassa malleabilità di una lega di alluminio, il che limita la possibilità di utilizzare queste tipologie di materiali d'apporto [9].

La lega AlZn13Si10Cu4 è stata prodotta mediante spray forming, che conferisce una struttura a grana fine e quindi buona malleabilità nel materiale; è stato possibile, quindi, estrudere questa lega in un filo con un diametro di 1,2 mm che può essere utilizzato per il processo di brasatura laser [9].

Utilizzando la tecnica del doppio raggio la qualità della brasatura viene migliorata, poiché il primo raggio laser preriscalda la zona da giuntare, in modo da migliorare la bagnabilità del metallo d'apporto sulla superficie, mentre il secondo raggio fonde il riempitivo durante la brasatura. Infatti, la fusione del materiale di base non potrebbe essere evitata applicando la tecnica a raggio singolo con una potenza laser di 3kW, ad esempio, poiché nel caso del doppio raggio l'energia totale del laser viene divisa in due fasci, e quindi densità di energia è inferiore a quella del raggio singolo [9].

Inoltre, l'aumento della durezza del giunto con il nuovo riempitivo AlZn13Si10Cu4, che necessita di un minore apporto di calore per produrre lo stesso giunto rispetto alla AlSi12, indica migliori proprietà meccaniche delle giunzioni [9].

Tale studio è stato condotto adoperando un substrato di Al 6083 da lo spessore di 1.5mm, utilizzando entrambi i riempitivi AlSi12 e AlZn13Si10Cu4 [9].

In *Figura 2.5* sono rappresentate le configurazioni della brasatura laser con entrambe le tecniche a raggio singolo e doppio raggio. È stato utilizzato il laser YAG con una potenza massima di 4 kW. Nella brasatura a fascio unico il laser è stato sfocato sul pezzo da lavorare; il filo di riempimento è posizionato davanti al laser fascio lungo la direzione di brasatura. Con la testa operatrice a doppio raggio, il raggio laser è stato diviso attraverso un divisore di fascio in due fasci, che sono focalizzati sul pezzo da lavorare: il primo raggio laser lungo la direzione di brasatura preriscalda il pezzo da lavorare, in modo che la bagnabilità del filo sulla superficie possa essere migliorata, mentre il secondo raggio scioglie il riempitivo durante la brasatura [9], [10].



Figura 2.5: Configurazioni della brasatura laser con le tecniche a raggio singolo e doppio raggio

Per studiare le caratteristiche di bagnatura dei fili d'apporto, sono stati misurati gli angoli di contatto e la durezza Vickers secondo le seguenti condizioni [9].

	Single beam technique	double beam technique
Laser source:	Nd:YAG Laser HL 4006 D	Nd:YAG Laser HL 4006 D
Laser spot diameter		
on the work piece D:	7.5 mm	6.7 mm
Brazing speed v:	0.5 – 2 m/min	0.5 – 2 m/min
Wire feeding v _w :	0.75 - 4 m/min	0.75 - 4 m/min

Figura 1: Condizioni di lavoro [9]

Con il filo di riempimento AlSi12 il giunto ha raggiunto una durezza pari a quella del materiale di base di AA 6082 T4 a circa 85 HV0,1. Usando il riempitivo AlZn13Si10Cu4 la durezza potrebbe essere notevolmente aumentata a circa 150 HV0.1 [9].

In generale la lega AlZn13Si10Cu4 ha mostrato una buona bagnabilità sui campioni di alluminio e ha richiesto un minore apporto di calore, in alcuni casi fino al 73% in meno di calore in confronto al filo di riempimento AlSi12 [9].

2.2.3.1 Raggio laser singolo

Tranne la piccola area nella zona di fusione sul materiale di base, la giunzione con filo Al-Zn (AlZn13Si10Cu4) aveva una buona qualità. Rispetto al giunto con filo AlSi12 era necessario molto meno apporto di calore per produrre lo stesso giunto con la stessa quantità di filo, solo il 27% del calore di input per il giunto a flangia con filo AlSi12 [9].

L'angolo di bagnatura aumenta con l'aumentare della velocità di brasatura con il filo AlSi12. Con AlZn13Si10Cu4 è possibile eseguire una bagnatura migliore anche con velocità di brasatura più elevate e una potenza laser inferiore di 3 kW. Brasando con il filo AlZ13Si10Cu4 il calore di input dovrebbe essere mantenuto ad un livello basso da 1,6 a 2,4 kJ / cm. Con una velocità di brasatura troppo bassa (ad esempio 0,5 m / min) il materiale di base verrebbe fuso poiché il filo AlZn13Si10Cu4 ha un intervallo di solidificazione inferiore e ha bisogno di un input di calore molto più basso rispetto al filo AlSi12 [9].

Con l'aumento della velocità di alimentazione del filo aumenta l'angolo di bagnatura. A una velocità di alimentazione inferiore con entrambi i fili, i materiali di base sono stati fusi. Confrontando i due fili di apporto, il filo AlZn13Si10Cu4 mostra di nuovo una bagnatura migliore (angolo di bagnatura inferiore) sul materiale di base con un input di calore ancora più basso [9].

2.2.4.2 Raggio laser doppio

Non è stato possibile evitare la fusione del materiale di base applicando la tecnica a raggio singolo con una potenza laser di 3 kW. In confronto, buone giunzioni di brasatura sono state realizzate usando la testa di lavoro a doppio raggio. La ragione dovrebbe essere che, la potenza totale del laser è stata divisa in due fasci laser, in modo che la densità di energia sia diventata inferiore a quella del raggio singolo. Di conseguenza, attraverso la testa operatrice a doppio raggio, è stata raggiunta una migliore distribuzione di energia per la brasatura dell'alluminio [9].

Anche con brasatura a doppio raggio, il filo di apporto AlZn13Si10Cu4 ha mostrato una migliore bagnabilità del materiale di base rispetto a AlSi12 [9].

A seconda della velocità di brasatura, il filo di apporto AlZn13Si10Cu4 potrebbe raggiungere buone prestazioni di bagnatura sul materiale di base anche con velocità di brasatura di 2,5 m / min, mentre AlSi12 ha un range di processo limitato che raggiunge una bagnatura fino alla velocità di brasatura di 1,5 m / min [9].

2.2.5 Attivazione superficiale delle leghe Al-Zn-Mg-Cu

La brasatura di leghe di alluminio con diversi riempitivi è una tecnologia efficace per la produzione di componenti giuntati. Tuttavia, il film di ossido sulla superficie delle leghe di alluminio non solo inibisce il contatto metallo-metallo, ma rimane anche nella giunzione brasata, causando difetti quali vuoti e crepe, che deteriorano la microstruttura e le proprietà meccanica dei giunti brasati. Sono stati applicati molti metodi per rimuovere la pellicola di ossido superficiale sia prima che durante il processo di brasatura, come ad esempio la lucidatura, il lavaggio chimico e il flux per brasatura. Tra questi metodi, lucidatura e pulizia chimica non potevano impedire il riossidazione della superficie e l'impiego di flux per brasatura non è sempre facilmente rimosso dal giunto finale, con possibile deterioramento delle proprietà. [11].

È stato effettuato uno studio in cui è stato proposto un nuovo metodo di attivazione della superficie che consiste in un trattamento al plasma per rimuovere l'ossido prima della brasatura. La superficie del substrato di Al 7075 è stata dapprima trattata al plasma (Ar, 15 min) per rimuovere l'ossido e poi per depositare un film di rame mediante sputtering di 20 micrometri [11]. I risultati hanno indicato che l'attivazione della superficie è un metodo efficace per rimuovere la pellicola di ossido superficiale e la microstruttura e le proprietà meccaniche del giunto brasato risultano migliorate. Inoltre, la distribuzione della densità delle dislocazioni viene incrementata per via dell'attivazione della

superficie, che ha promosso la diffusione atomica durante il processo di brasatura e formato il giunto saldobrasato. La microstruttura all'interfaccia e resistenza a taglio di brasatura dei giunti, sono state migliorate. [11]

La brasatura della lega 7075 utilizzando lo strato di Cu depositato è stata eseguita a 560°C per 15 minuti in un'atmosfera di vuoto di 5 x10⁻³ Pa [11].

Per studiare l'effetto dell'attivazione superficiale sul film di ossido superficiale, i componenti atomici di superficie del substrato stati analizzati mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) prima e dopo il bombardamento degli ioni Ar. La morfologia dei grani e il disorientamento dei bordi dei grani sono stati caratterizzati da diffrazione di elettroni in backscattering (EBSD). La microstruttura interfacciale delle giunzioni brasate è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS) [11].

In *Figura 2.6* si riporta il comportamento del film di ossido in relazione al tempo di sputtering. Si nota che il film di ossido superficiale del substrato composto principalmente da $Al^{3+} e O^{2-}$, che corrispondono alle energie leganti della fase Al2O3, hanno un'intensità che diminuisce gradualmente accompagnando l'aumento dell'intensità del picco Al0 durante il processo bombardamento degli ioni Ar. Dopo un tempo di sputtering di 300 s, i picchi principali di $Al^{3+} e O^{2-}$ erano quasi invisibili e veniva rilevato solo il picco principale di Al0. Si può dedurre che il film di ossido di superficie della lega 7075 è stato rimosso efficacemente dal bombardamento degli ioni Ar [11].



Figura 2.6: Composizione atomica superficiale del substrato 7075 ottenuta da XPS. (a) Al2p e (b) O1s

2.2.5 Metalli d'apporto per la lega di alluminio 6061

2.2.5.1 Lega Al-Si-Zn con aggiunta di Sr e Ti

È difficile brasare le leghe di alluminio 6061 usando la lega del sistema Al-Si, che viene generalmente utilizzata per la brasatura dell'alluminio, perché i punti di fusione delle leghe di alluminio con alto contenuto di Mg sono vicini a quelli delle leghe Al-Si. Per risolvere questa problematica, sono state sviluppate una serie di metalli di riempimento a basso punto di fusione per la brasatura le leghe di
alluminio, aggiungendo un terzo elemento in leghe Al-Si come rame, germanio, zinco o stagno [13], [14].

Allo stesso tempo, le leghe Zn-Al sono state studiate anche per la brasatura delle leghe di alluminio per via del basso punto di fusione. Tuttavia, quando si utilizza un metallo d'apporto a base zinco, si potrebbe verificare il fenomeno della corrosione nelle giunture brasate, per via della grande solubilità dello zinco nell'alluminio. [13]

Sono state introdotte per risolvere questo problema le leghe Al-Si-Zn, ma le informazioni che si hanno a riguardo risultano ancora frammentarie [13].

Il magnesio nel 6061Al si diffonde, formando un ossido di magnesio che è molto stabile e difficile da rimuovere durante la brasatura. Pertanto, deve essere utilizzato un flusso di alluminio modificato contenente del Cesio [5].

Per quanto riguarda il nuovo materiale d'apporto Al-Si-Zn con aggiunta di piccole quantità Sr e Ti, esso è stato utilizzato nella brasatura della lega di alluminio 6061 e le giunzioni effettuate sono state studiate tramite misurazione della tensione di trazione e analisi della microstruttura all'interfaccia. Tali analisi hanno fornito i seguenti risultati: la lega 6061 può essere brasata dalla nuova lega Al-Si-Zn-Sr-Ti come metallo d'apporto.



Figura 3.8: Interfaccia del giunto brasato a) b) Al-Si-Zn-Sr-0.04Ti; *c)d) Al-Si-Zn-Sr-0.08Ti*



Figura 2: Curve DTA del materiale d'apporto

La temperatura di solidus della lega d'apporto si riduce da 583 ° C a circa 495 ° C, come riportato dall'analisi DTA riportata in *Figura* 2.7.

La lega per brasatura è costituita di fase α -Al, η -Zn e Si. L'aggiunta di una piccola quantità di elemento Sr nella lega Al-Si-Zn cambierà la forma l'eutettico Al-Si, dapprima simile ad un ago per poi assumere un aspetto fibroso. L'aggiunta di Ti provoca un miglioramento della fase ricca di Al. Inoltre, Sr e Ti modificano il giunto brasato con Al 6061 [13]. Si riporta in *Figura 2.8* le immagini relative alla morfologia, alle fasi e alla zona di reazione del giunto brasato ricavate al SEM. In *Figura 2.9* sono presenti le fasi formatesi.

	Al	Si	Zn	Mn	Fe
А	74.17	1.09	24.75		
В	86.24	1.06	12.70		
С	18.58		81.42		
D	26.44	3.41	66.85	1.12	2.18
Е	77.06	1.57	21.37		
F	87.89	1.60	10.51		
G	20.78	0.70	78.52		
Н	59.75	12.61	9.24	2.25	16.15

Figura 2.9: Fasi nella zona di reazione Al 6016 – Al-Si-Zn-Sr-Ti

2.2.5.2 Lega Al-Si-Zn-Sn

La lega di alluminio 6061 è una delle più utilizzate della serie 6000; essa è ampiamente utilizzata nel settore automobilistico, come così come per i raccordi elettrici e connettori [15],[16]. La brasatura è una tecnologia indicata per le applicazioni in cui è richiesta una giunzione di precisione. Tuttavia, la lega 6061 è nota per essere difficile da brasare a causa della stretta finestra operativa tra il punto di fusione della lega per brasatura Al-12Si (577 °C) e del solidus della lega 6061 (582 °C) [15].

Precedenti indagini sulla brasatura della lega 6061 hanno ha portato allo sviluppo di un certo numero di leghe brasanti a bassa temperatura: le leghe della serie Al-Si-Cu le con il 20% di rame, riducono il punto di fusione a 520°C; tuttavia la concomitante formazione di una fase fragile di Al₂Cu ha peggiora la loro lavorabilità. I metalli delle terre rare si sono rivelati utili nel migliorare le proprietà del metallo d'apporto di Al-Si-Cu; ad esempio, è stato dimostrato che l'aggiunta di Er alla lega Al-Si-Cu, ha influito sulle dimensioni e la forma dei componenti delle fasi. L'elemento Re potrebbe migliorare la bagnabilità della lega per brasatura, perfezionare la microstruttura delle giunture, diminuire il conglomerato di impurità per unità di superficie nei bordi grano. Anche lo zinco è stato anche selezionato come elemento additivo per la lega Al-Si-Cu [15], in quanto, si è dimostrato, che abbassi la temperatura di brasatura a circa 500 °C. Tuttavia, l'aggiunta di Zn non ha impedito la formazione del composto intermetallico Al₂Cu. È stato osservato che una gocciolina di Zn-Al come materiale d'apporto mostrava un'eccellente bagnabilità del substrato Al 6061/Al₂O_{3p} [15].

La microstruttura e le proprietà della lega Al–6.5Si–42Zn–xSr con diversi contenuti di Sr è sono state studiate al fine di adoperarla come metallo d'apporto per l'alluminio 6061. I risultati hanno mostrato che l'aggiunta dello Sr non ha modificato il punto di fusione del metallo d'apporto Al–6.5Si–42Zn che, senza drogaggio di Sr, è 521°C. Per formare un giunto ottimale, la temperatura di brasatura dovrebbe circa 20°C sopra il liquido di lega brasante. Quindi, prendendo in considerazione i punti di

fusione dei metalli d'apporto Al-Si-Zn, la temperatura di circa 550°C è stata ritenuta sufficiente per la brasatura dell'alluminio 6061. Non vi è alcun cambiamento significativo del punto di fusione delle leghe per brasatura dopo l'aggiunta di Sr nella Al-Si-Zn: le temperature di liquidus di Al-Si-Zn-0.01Sr, Al-Si-Zn- 0,06Sr, Al-Si-Zn-0,09Sr si sono rivelate essere 521.60°C, 522.39°C e 523.55°C, rispettivamente [15].

All'aumentare del contenuto di Sr, nelle leghe Al-6.5Si-42Zn-xSr, il numero di particelle primarie di Si diminuisce e la microstruttura eutettica cambia morfologia (da aghiforme a fine e fibrosa).

La Fig. 2.10 mostra la microstruttura delle leghe con diverso contenuto di Sr¹. Come si può osservare nella Figura 2.10a, nel materiale di partenza della lega Al-Si-Zn sono state osservati dendriti sparse ben sviluppate e fasi con microsctruttura eutettica con forma aghiforme (senza legante Sr). Tuttavia, la microstruttura subito ha cambiamenti significativi quando il contenuto di Sr è stato aumentato a 0,03% in peso, come si può vedere dalla Figura 2.10c. La fase eutettica ha



Figura 2.11: Microstruttura della lega brasante Al–Si–Zn–xSr. Lega pressofusa: (a) x = 0; (c) x = 0.03; (e) x = 0.09. Lega estrusa: (b) x = 0; (d) x = 0.03; (f) x = 0.09.

modificato la propria forma notevolmente (simile, ora, a un crisantemo), con una gran quantità di particelle di Si nel bulk. Con l'ulteriore aumento del contenuto di Sr, le particelle di Si nel bulk si sono divise in due o più parti, con alcuni vuoti. Le particelle di Si nel bulk sono state considerate particelle primarie e la loro formazione nella struttura era principalmente dovuta a una bassa velocità di raffreddamento durante la solidificazione. L'aggiunta di Sr fino allo 0,09% in peso si traduce in una microstruttura molto più fine, i confini tra l' α -Al primaria e la regione eutettica più chiari, la fase di Si era distribuita in modo più dispersivo e le dimensioni delle dendriti e delle regioni eutettiche si sono ridotte. Con l'aumento del contenuto di Sr, le particelle di Si primarie sono scomparse e la fase eutettica di Al-Si è passata da una struttura lamellare a una fase a bastoncino sottile. Le microstrutture dei metalli di riempimento estrusi sono mostrate in *Figura 2.10b*, d e f. Dopo l'estrusione, le particelle

¹ Le leghe per brasatura, per poter essere utilizzate, sono state estruse in fili con il diametro 2,0 mm. La temperatura di estrusione è di 380 ° C e il rapporto di estrusione è 40.

di Si erano ben disperse, e sono state trovate sia le fasi di Si nel bulk che le piccole particelle di Si. Il numero di particelle di Si primarie è diminuito mentre quello delle particelle di Si più piccole aumentavano con l'aumentare del contenuto di Sr [15].

La bagnabilità delle leghe per brasatura Al-6.5Si-42Zn-xSr e le proprietà meccaniche dei giunti brasati in lega 6061 sono stati significativamente migliorati aggiungendo una quantità adeguata di Sr. I test di trazione hanno dimostrato che la resistenza dei giunti, sia in quelli di testa (lap joints) che a sovrapposizione (butt joints), potrebbe essere aumentata del 14% e 11% [15].

2.2.6 Brasatura a fiamma della lega di alluminio 3003 con Zn-Al come brasante

Utilizzando lega brasante Zn-Al con un contenuto di alluminio dal 2%-22% (frazione in massa) abbinato al flux CsF-AlF₃, sono state studiate le proprietà di bagnabilità della lega brasante sul substrato di alluminio 3003. Sono state studiate, inoltre, le proprietà meccaniche e la microstruttura del giunto brasato. I risultati indicano che è possibile produrre giunti eccellenti mediante la brasatura a fiamma quando il contenuto di Al è inferiore all'8%. La struttura metallografica nella giunzione brasata è composta principalmente da soluzioni solide a base Al e soluzioni solide a base Zn. L'elevato valore di durezza della giunzione di brasatura della lega di alluminio 3003 è superiore a quello del metallo di base a causa dell'effetto del rafforzamento della soluzione solida. Da un punto di vista della microstruttura si possono individuare tre zone: metallo base, interfaccia e zona di diffusione. La distribuzione della soluzione solida nella giuntura è il fattore principale della resistenza alla trazione piuttosto che la larghezza della zona di diffusione vicino all'interfaccia [17].

Per via delle proprietà di resistenza, formabilità eccellente e buona resistenza alla corrosione, la lega di alluminio 3003 è stata ampiamente utilizzata nella produzione di scambiatori di calore, dove la brasatura e la saldatura sono una scelta fattibile nel processo di produzione. Il metallo d'apporto disponibile in commercio è solitamente basato su una lega di alluminio-silicio [17].

Uno studio riporta l'analisi della microstruttura di un giunto brasato con una lega Al-Si e metallo base Al-3003, adoperando il metodo Nocolok in atmosfera controllata. Tuttavia, al fine di ottenere un effetto collante soddisfacente, è necessario che l'operazione di brasatura sia condotta ad una temperatura attorno da condurre a 640 ° C. effettuare la brasatura adoperando una temperatura molto vicina al punto di fusione del metallo base, potrebbe causare la parziale fusione o deterioramento delle proprietà meccaniche [17].

Al fine di risolvere questo problema, diversi sforzi sono stati dedicati allo sviluppo di un materiale d'apporto con un basso punto di fusione [17].

È stata introdotta una tecnologia a rapida solidificazione per formare una nuova lega Al-Si-Cu, modificando la velocità di raffreddamento, che ha dato come risultato una microstruttura a grana fine; tuttavia l'industrializzazione è ancora lontana [17].

In un altro studio è stato aggiunto il 20% di rame al metallo d'apporto Al-12Si metallo d'apporto per abbassare la temperatura del solidus a 522 ° C e la temperatura di liquidus a 535 ° C [17]

Ma troppo Cu nel metallo d'apporto genera una grande frazione di volume di composto intermetallico CuAl2 che potrebbe produrre fragilità, quindi, la lavorabilità di questa lega è limitata [17].

La lega Al-Ge presenta un eutettico a 424 ° C, ed è stata considerata ottima per la brasatura di Al-Al. Tuttavia, l'alto prezzo di Ge limita la prospettiva per un'ampia applicazione. Oltre a questo, i metalli d'apporto Zn-Al hanno suscitato grande interesse, sia per il basso punto di fusione che per il prezzo. È stato studiato il fenomeno di diffusione della lega brasante di Zn-Al su Al 6061 composito e, si è messo in evidenza che con vibrazioni ultrasoniche, il metallo d'apporto potrebbe diffondersi bene [17].

Come è noto, la proprietà bagnante del metallo d'apporto è influenzata dalla sua fluidità e dalla reazione tra il metallo d'apporto e il substrato. Quando il riempitivo liquido si dissolve nel metallo base o reagisce con esso per formare l'IMC, la sua proprietà di bagnatura è solitamente migliore. Tuttavia, l'eccessiva solubilità è dannosa per le prestazioni di diffusione. A causa dell'elevato tasso di solubilità di Zn in Al, la fluidità del metallo di apporto sul substrato di Al non è buona come quella del metallo di apporto Al -Si. È stato riscontrato che l'area di diffusione è aumenta con l'aumento del contenuto di Al, come riportato in *Figura 2.12*.



Figura 2.12: effetto dell'aggiunta di Alluminio sulla bagnabilità nelle leghe d'apporto Zn – Al [17]



Figura 2.13: effetto dell'aggiunta di Alluminio sulla resistenza a trazione nelle leghe d'apporto Zn - Al [17]

Per quanto riguarda l'applicazione della brasatura a fiamma utilizzando Zn-Al come lega brasante e Al 3003 come substrato, sono stati ottenuti i seguenti risultati: la resistenza a trazione delle giunzioni cambia con aumento del contenuto di Al nel metallo di apporto. I risultati indicano che è possibile ottenere buoni giunti e la resistenza a trazione potrebbe essere vicina a 160 MPa quando il contenuto di Al varia nel range del 2% 8%; tuttavia, la forza delle articolazioni degenera quando il contenuto di Alluminio supera il 12%. Il massimo la forza dei giunti si ottiene quando il contenuto di Al è del 2%. Si riporta il *Figura* 2.13 l'andamento della resistenza a trazione in funzione della concentrazione di Alluminio.



A causa dell'effetto di rafforzamento della soluzione solida, il valore di microdurezza della saldatura è molto più alto rispetto a quello del substrato in alluminio 3003. La microstruttura dei giunti Zn -Al contiene una soluzione solida basata su Al (fase α) e un solido su soluzione base Zinco (fase β) [17].

Si riporta in *Figura 2.14* la morfologia della lega brasante Zn-Al ricavata al SEM.

Figura 2.14: Morfologia e microstruttura [17] c) Zn98Al d) Zn80Al

2.2.7 Tecnica *Conductive Atomic Force Microscopy* per studiare la rimozione dell'ossido superficiale

La tecnica CAFM è stata utilizzata, per la prima volta, per mettere in evidenza la rimozione del film di ossido durante il la brasatura con flux, che consente di verificare la conduttività elettrica delle superfici di alluminio. I risultati della CAFM mostrano che gli ioni F⁻ hanno sciolto il film, formando microcrepe sul film di ossido. Successivamente, gli ioni Zn2 + penetrarono nel film attraverso le fessure e reagirono chimicamente con il substrato di alluminio, distruggendo il legame tra lo strato di ossido e il substrato stesso. Questi importanti i risultati aprono la strada allo sviluppo di flux ecocompatibili senza cloro per applicazioni industriali [18].

L'alluminio (Al) e le sue leghe sono state ampiamente utilizzate nel settore automobilistico, industrie aerospaziali e delle costruzioni, per via della loro bassa densità e elevato rapporto resistenza / peso. La brasatura è stata un metodo di unione efficiente ed economico per le leghe di alluminio. Inoltre, la brasatura può essere utilizzata anche per unire materiali dissimili (compresi i metalli per la ceramica), che non possono essere uniti da tradizionali processi di saldatura a fusione a causa di incompatibilità metallurgiche tra molti materiali [18].

In atmosfera normale, qualsiasi superficie esposta di una lega di alluminio è sempre coperta da un film di ossido continuo e denso, che è chimicamente stabile e soggetto a riprodursi se una superficie fresca è esposta all'aria. Per costruire un forte legame con una lega di alluminio, bisogna mantenere la sua superficie priva di ossido [18].

Quando una lega di alluminio deve essere brasata, vengono utilizzati diversi flux per rimuovere il film di ossido, impedire la e favorire la bagnatura tra il metallo base e metallo di riempimento fuso. Quindi, l'utilizzo del flux è un passo essenziale nella brasatura dello alluminio [18].

I flux contenenti cloro sono stati ampiamente utilizzati nella brasatura in lega di alluminio per via dei loro bassi punti di fusione e facile applicazione a una vasta varietà di leghe di alluminio [18].

È stato studiato il ruolo di ciascun composto che costituisce il flux contenente cloro su superfici di alluminio puro durante la brasatura. È stato proposto che il film di allumina superficiale sia il responsabile della formazione di crepe durante il processo di riscaldamento, a causa delle differenze di coefficienti di dilatazione termica tra l'Al e il suo film di ossido. Quindi, il flux fuso permea attraverso il film e reagisce chimicamente con il substrato di Al, distruggendo il legame tra film di ossido e substrato di Al. Infine, il filler spinge e rimosso il film [18].

È stato rilevato l'aggiunta di un attivatore nel flusso di cloro, come ZnCl2 o ZrF4, in CsF-AlF3 il flux può rimuovere efficacemente il film di ossido sulla superficie delle leghe Al serie 5000 [18].

Tuttavia, il meccanismo di rimozione del film dei flux contenenti cloro non è stato molto chiaro, dal momento che è difficile rilevare se i film (tipicamente circa 5 nm) sono stati rimossi durante la brasatura, a causa delle limitazioni strumentali [18].

I campioni di alluminio trattati con flussi di cloro sono stati analizzati tramite tecnica CAFM, per rilevare il flussaggio del film di ossido. Poiché la resistività elettrica di substrati di Al è relativamente bassa (27,8 n Ω m a 20 ° C) e quella dello strato Al₂O₃ (>12 Ω m) è molto più alta del substrato, lo spessore e la distribuzione del film di ossido distribuiti sulla superficie possono essere determinati dalla corrente mappe ottenute da CAFM. In breve, i risultati CAFM possono fornire nuove conoscenze sul meccanismo di rimozione del film di ossido [18].

2.2.8 Flux per la brasatura della lega di alluminio 5052

2.2.8.1 Rimozione del film di ossido con flux CsF-AlF₃

Sono stati studiati la struttura del film di ossido sulla lega di alluminio 5052 e il meccanismo di rimozione del film mediante il flux per brasatura attivata CsF-AlF₃[21].

La caratterizzazione del film di ossido mostra che il Mg attivato termicamente, escluso dall'interno della lega, è stato notevolmente arricchito e ossidato durante la brasatura a media temperatura. Quindi, la superficie esterna dell'ossido era formata da una fase amorfa simile a MgO e l'interno del film di

ossido comprendeva principalmente la fase amorfa di tipo MgO e MgAl2O4 distribuita in modo dispersivo e meno ordinata. La fase simil-MgO era il principale ostacolo alla rimozione dell'ossido nella brasatura [21].

Lo ZnCl2 contenente CsF-AlF3 rimuoveva efficacemente il film di ossido, e la lega Al 5052 veniva brasata con successo dal metallo di riempimento Zn-Al e dal flusso attivato. Quando Zn2 + permeava attraverso le crepe, la sua reazione chimica con il substrato Al sciolse il film di ossido, che alla fine viene spinto via quando il metallo di apporto si diffonde sulla superficie della lega [21].

La lega Al 5052 è una delle più utilizzate leghe Al-Mg serie 5XXX in attrezzature e strumenti per la manipolazione di alimenti, utensili da cucina e applicazioni marine per via della loro elevata resistenza specifica e buona resistenza alla corrosione. Quando una lega di alluminio viene brasata, la bagnatura tra il metallo di apporto fuso e la lega di alluminio si verifica solo se il film di ossido di superficie è stato rimosso. La comprensione della struttura del film di ossido e la scelta del flusso appropriato per rimuovere il film da una lega di alluminio sono essenziali per la brasatura [21].

Ci sono stati molti studi di sui film di ossido superficiale sulle leghe di Al-Mg. La separazione e l'ossidazione di Mg avvengono quando la lega di Al-Mg è riscaldata, e la composizione del film di ossido varia con la quantità di Mg e le condizioni di riscaldamento [21].

Sono state studiate la struttura di un film di ossido sulla lega 5083 alla temperatura di riscaldamento ed è emerso che il film di ossido consisteva di MgO e MgAl2O4 dopo il riscaldamento. Anche in questo caso, la struttura e la morfologia dei film di ossido su molte leghe Al-Mg in condizioni di riscaldamento, nel processo di brasatura, rimangono poco chiare a causa del loro diverso contenuto di Mg [21].

I flussi al fluoro contenenti cloruro di cesio (compreso il CsF-AlF3flux binario e il flusso ternario di AlF3-KF-CsF) sono utili per la brasatura a media temperatura delle leghe di Al perché sono non corrosivi e hanno bassi punti di fusione. Tuttavia, non possono rimuovere il film di ossido sulle leghe Al serie 5XXX contenenti più del 2% in peso di Mg [21].

L'aggiunta di agenti attivi all'interfaccia in un flusso può ridurre la tensione interfacciale tra i metalli di riempimento fusi e i metalli di base, facilitando così la rimozione del film di ossido. È stato sviluppato un flux CsF-AlF3contenente ZnF2 attivato, ha rimosso con successo il film di ossido sulle leghe Al-Li nella brasatura. Nella brasatura di leghe serie 5XXXAl-Mg e acciaio, i flux KF-AlF3 modificati contenenti Zn, Sn e K2SiF6, sono stati sviluppati per migliorare la bagnatura del metallo di apporto e le proprietà meccaniche del giunto [21].

Tuttavia, ci sono stati pochi reports sugli agenti attivi all'interfaccia, progettati per l'uso di flux a base di fluoro contenenti cloruro di cesio per la rimozione di film di ossido dalle leghe Al serie 5XXX. I meccanismi di rimozione del film di ossido dei flussi di fluoro contenenti Cs-sale attivati non sono ben compresi, anche se la conoscenza in questo settore sarebbe di grande importanza per la produzione di flussi di fluoro attivati [21].

2.2.8.2 Flux CsF–AlF3 contenente ZrF4⁻

La brasabilità delle leghe di alluminio della serie 5000 contenenti più del 2,0% in peso di Mg è scadente, perché il film di ossido arricchito con Mg, che è difficile da rimuovere, si forma sulla superficie delle leghe durante la brasatura. Inoltre, poiché molte leghe di alluminio della serie 5000 hanno le temperature del solidus relativamente basse (ad es. 574 ° C per la lega 5083 Al) devono essere brasate una temperatura media inferiore a 550 ° C [22].

La brasatura con l'utilizzo del flux è ampiamente utilizzata nell'industria per la giunzione di componenti in leghe di alluminio; scegliere il flux appropriato per rimuovere il film di ossido superficiale è essenziale per la brasatura. Tra i flussi usati nella brasatura delle leghe di alluminio, il CsF-AlF₃ è particolarmente vantaggioso per la brasatura a temperatura intermedia perché non corrosivo e ha una temperatura di fusione bassa di 471°C; questo flusso è stato ampiamente ricercato e applicato nella brasatura delle leghe di alluminio nell'ultimo decennio [22]

Per leghe di alluminio contenenti meno del 2,0% in peso di Mg (ad esempio, le leghe di alluminio 1060, 3003, 4032 e 6061), il film di ossido formatosi sulla superficie durante la brasatura è principalmente composto dalla fase Al_2O_3 e il flusso CsF-AlF3 puro può rimuovere il film di ossido. Al contrario, per le leghe contenenti più del 2,0% in peso di Mg (ad esempio le leghe Al 5052 e 5083), il film di ossido superficiale è composto principalmente da MgO e MgAl₂O₄ e il flusso CsF-AlF3 puro non è in grado di rimuovere il film di ossido [22].

L'aggiunta di agenti attivanti nel flusso può ridurre la tensione all'interfaccia tra il metallo di riempimento fuso e il metallo di base, facilitando così la rimozione del film di ossido. È stato dimostrato che l'aggiunta di ZnF_2 nel flux CsF-AlF₃ ha migliorato la sua capacità di rimuovere il film di ossido formato sulle leghe Al-Li durante la brasatura. In altri studi si riporta la brasatura della lega 5052 Al usando metalli d'apporto Zn-Al e il flusso CsF-AlF3 contenente ZnCl2; tuttavia, Cl⁻ è corrosivo per il giunto brasato; pertanto, sebbene siano stati sviluppati alcuni flussi contenenti agenti attivanti, non sono ancora presenti flussi modificati non corrosivi che possono essere applicati alla brasatura delle leghe Al serie 5000 [22].

Anche lo ZrF₄ è stato individuato come agente attivante ed è stato, quindi, sviluppato un nuovo flusso CsF-AlF₃. La lega 5052 Al, una tipica lega della serie 5000, è stata scelta per sperimentare la brasatura con questo nuovo flusso sviluppato. Tre metalli di riempimento ipereutettici Zn-Al tipici (cioè Zn-8Al, Zn-15Al e Zn-22Al) sono stati utilizzati come metalli d'apporto, per via della loro moderata temperatura di brasatura, elevata resistenza alla corrosione e proprietà meccaniche elevate. Sono stati

analizzati la microstruttura e le proprietà meccaniche delle giunzioni brasate e la rimozione del film di ossido durante la brasatura [22].

I risultati mostrano che il flux CsF-AlF3 contenente ZrF4 ha migliorato la bagnabilità dei metalli di riempimento Zn-Al sulla superficie della lega di alluminio 5052. Gli spreading tests hanno dimostrato che tutti e tre i metalli d'apporto Zn-Al non si sono diffusi sulla superficie della lega 5052 Al quando è stato utilizzato il flux CsF-AlF3 puro; tale risultato indica che il film di ossido non è stato rimosso. Il flux CsF-AlF3 può rimuovere il film di ossido γ-Al2O3 formatosi sulla superficie dell'alluminio puro reagendo con esso e quindi dissolvendolo durante la brasatura. Tuttavia, il flux CsF-AlF3 puro non può sciogliere MgO e MgAl₂O₄, che sono le fasi principali del film di ossido sulla lega 5052 Al durante la brasatura. Grazie all'utilizzo del flux CsF-AlF3 contenente ZrF4, i metalli d'apporto Zn-Al si diffondono sulla superficie della lega [22].

Anche che quando viene usata la stessa quantità di flux, l'area di diffusione aumenta con l'aumentare del contenuto di Al nei metalli d'apporto. Le prestazioni di bagnatura del metallo di apporto sono influenzate dalla fluidità del metallo d'apporto e dall'interazione tra quest'ultimo e il metallo di base. Per via della grande solubilità dello Zn in Al, il metallo di riempimento Zn-Al fuso si diffonde negli spazi intergranulari della lega di Al mentre scorre, riducendo la fluidità del brasante sulla lega di alluminio. Si riporta in *Figura 3.15* la relazione tra il contenuto di ZrF₄ e la zona soggetta alla diffusione del metallo d'apporto. Tutte le aree di diffusione mostrate sono state calcolate come media dei valori ottenuti dai tre campioni. La lega di alluminio 5052 è stata brasata con successo con metalli d'apporto Zn-15Al e Zn-22Al e con flux CsF-AlF₃ contenente 4-6%mol di ZrF₄; questi metalli d'apporto hanno dimostrato eccellenti capacità di riempimento della lega 5052 Al. Poiché la temperatura di brasatura quando si utilizza Zn-22Al è superiore a quella quando si utilizza Zn-15Al, la zona di diffusione usando il metallo d'apporto Zn-22Al è più ampia. Al contrario, brasatura con il metallo d'apporto Zn-8Al non ha permesso una brasatura ottimale della lega 5052 Al, a causa della sua scarsa fluidità [22].



Figura 2.15: relazione tra il contenuto di ZrF4 e l'area soggetta a diffusione [7]

In alcuni studi è stato dimostrato che l'utilizzo del flux CsF-AlF3 con aggiunta di ZrF4, i metalli d'apporto Zn-Al hanno le stesse prestazioni, in termini di bagnatura, anche su altre leghe Al serie 5000 tipiche come la lega 5083 Al (contenuto di Mg: 4,0-4,9% in peso) e la lega Al 5A06 (contenuto di Mg: 5,8-6,8% in peso). Quindi, il flusso CsF-AlF3 contenente ZrF4 è efficace nella rimozione del film di ossido su leghe di Al della serie 5000 [22].

Le osservazioni microstrutturali della giunzione hanno mostrato che era composta dalla fase α -Al, dalla struttura eutettoide, dalla fase β -Zn e dalla struttura eutettica Zn-Al; solo una piccola quantità di Mg è si è dissolta nella giunzione durante la brasatura. In *figura 3.16* sono rappresentate le fasi presenti nelle giunzioni brasate con i metalli d'apporto Zn-22Al e Zn-15Al, le quali consistono: fase α -Al (regioni A ed E), struttura eutettoide (regioni B e F), fase β -Zn (regioni C e G) e struttura eutettica Zn -Al (regioni D ed H). In *Figura 3.17* si riportano i risultati dell'EDS dell'analisi in loco dei punti [22].



F G <u>50.0 pm</u>

Figura 2.16: microstruttura del giunto brasato con metallo d'apporto Zn-22Al

Figura 2.17: microstruttura del giunto brasato con metallo d'apportoZn-15Al

Filler metal	Point	Zn	Al	Mg
Zn-22Al	А	65.17	34.75	0.08
	В	75.36	24.57	0.07
	С	98.60	1.29	0.11
	D	96.50	3.45	0.11
Zn-15Al	E	68.29	31.58	0.13
	F	77.92	22.08	0.09
	G	98.59	1.35	0.06
	Н	95.77	4.21	0.02

Figura 2.18: Fasi nella lega d'apporto Zn-Al

La resistenza del giunto Zn-15Al (166,9 MPa) era superiore a quella del giunto di brasatura Zn-22Al (157,5 MPa), poiché la temperatura relativamente bassa utilizzata durante la brasatura con il metallo d'apporto Zn-15Al ha comportato un ridotto addolcimento del metallo di base [22].

2.2.9 Brasatura a ultrasuoni della lega di alluminio 1060 con Zn–Al ipereutettico come brasante

I giunti in lega di alluminio con grandi superfici di incollaggio e ottime proprietà di adesione (ad es., forza di legame, resistenza alla corrosione e rapporto di adesione) sono essenziali in molti componenti brasati, come scambiatori di calore e conduttori elettrici, tra gli altri [24].

Recentemente, le leghe ipereutettiche Zn-Al sono state considerate metalli d'apporto promettenti per la brasatura delle leghe di alluminio; i loro vantaggi includono: una moderata temperatura di brasatura, una maggiore resistenza alla corrosione e proprietà meccaniche superiori rispetto ad altri riempitivi metallici. Il più grande problema che si pone nell'uso di metalli d'apporto ipereutettici è che le dendriti sono prodotti facilmente in normali condizioni di brasatura a causa dei loro ampi intervalli di raffreddamento. Tali strutture dendritiche grossolane di solidificazione possono ridurre la resistenza alla corrosione e la duttilità della lega Zn-Al. Pertanto, eliminare la formazione di queste dendriti grossolane è fondamentale al fine di migliorare le proprietà dei giunti [24].

Alcuni studi hanno evidenziato che, nei processi di brasatura in cui si adoperano metalli d'apporto ipereutettici, se vengono eseguiti con condizioni tali da portare il brasante allo stato semi-solido, la formazione di strutture dendritiche può essere evitata. Tuttavia, i metodi di brasatura convenzionali, che impiegano i fluxes per rimuovere le pellicole di ossido dalle superfici dell'alluminio, non sono adatti per giuntare leghe di alluminio con metalli di riempimento semisolidi. Questo perché le bolle generate dalla reazione del flux non hanno facilità ad essere rilasciate in atmosfera, quindi, rimangono intrappolate nella miscela semisolida [24].

Le leghe di alluminio allo stato semisolido possono essere impiegate adoperando sistemi di vibrazioni meccaniche, attraverso cui è possibile eliminare e rimuovere le pellicole di ossido sulle superfici di alluminio. Tuttavia, questi metodi non sono adatti per la fabbricazione di giunti con grandi superfici di giunzione o forme complicate.

La brasatura a ultrasuoni della lega Al 1060 con un metallo d'apporto ipereutettico Zn-14Al è stata studiata a diverse temperature. Sono stati studiati gli effetti della temperatura di brasatura sul grado di legame, resistenza al taglio e microstruttura delle giunzioni. Cavità e fessure discontinue sono state trovate nel giunto brasato a ultrasuoni a 410 ° C e mostrava un basso rapporto di adesione e scarsa resistenza al taglio. Eccellente rapporti di adesione e elevata resistenza al taglio sono stati ottenuti nelle giunture brasate ad ultrasuoni a 440 ° C e 470 C. La fase primaria α -Al mostrava una raffinata forma sferica nel giunto brasato a ultrasuoni a 440 ° C, ma mostrava una struttura dendritica grossolana se brasata a 470 C o a 440 ° C senza vibrazione ultrasonica [24].

2.2.10 Brasatura delle leghe di alluminio con la brasatura Non Vacuum Electon Beam

I materiali da costruzione leggeri, in particolare le leghe di alluminio, sono diventati di recente particolarmente importanti come materiali da costruzione per via del loro peso ridotto, della elevata resistenza e buone proprietà di usura e corrosione.

Per poter utilizzare i vantaggi derivanti dall'uso di leghe di alluminio, sono necessari metodi di giunzione potenti e affidabili che riducano il calore immesso nel componente e quindi la distorsione e la modifica della struttura dell'insieme il meno possibile.

Un nuovo approccio è rappresentato dalla brasatura NV-EB, ossia *Non Vacuum Electon Beam* a bassa tensione, tecnologia generalmente impiegata nella saldatura [27].

In particolare, due aspetti devono essere risolti per realizzare una brasatura ottimale delle leghe di alluminio. Da un lato, lo strato di ossido sulla superficie del pezzo in alluminio deve essere rimosso. Dall'altro bisogna fornire sufficiente calore per fondere la lega d'apporto e mantenere integri i materiali di base. Spesso si utilizza il flusso di tetrafluoroaluminoso di potassio "Nocolok"; inoltre, vengono utilizzati il fluoro alluminato di cesio e anche un mix dei due, che è nocivo per la salute. Oltre agli aspetti sanitari, l'uso dei flux causa sporcizia e corrosione, il che contribuisce all'instabilità del processo [26].

Per le ragioni sopra descritte, alcuni studi si sono concentrati su una brasatura NVEB di leghe di alluminio senza flux, dove viene utilizzato un fascio di elettroni con una tensione di di 60kV.

I materiali d'apporto utilizzati nello studio sono Al-Cu-Si e Al-Si12 e la lega di alluminio è la 6063.

I risultati hanno mostrato che il processo di brasatura che utilizza NVEB di 60kv è molto sensibile alla posizione del filo, che dovrebbe avere un angolo di massimo 10 ° e distanza di 1 mm tra il filo d'apporto e il materiale di base. Inoltre, il filo dovrebbe essere posizionato nel mezzo del punto del fascio di elettroni. Queste caratteristiche geometriche sono necessarie per ottenere una saldatura o brasatura di alta qualità [26].

I parametri del fascio devono stare all'interno dei seguenti range: energia di input 54-144 J / mm; corrente del fascio 28-40mA, velocità di avanzamento del processo e del filo 1-2 m / min.

Entrambi i materiali d'apporto Al-Cu-Si AlSi12 mostra una buona bagnabilità.

Un'applicazione del fascio di elettroni inclinato offre la migliore bagnabilità con AlSi12 sul materiale di base, ma aumenta la profondità di fusione.

È stata riscontrata la presenza di porosità nella giunzione, il che indica la presenza di idrogeno o di diverse impurità superficiali (olio o grasso) durante il processo di brasatura [26].



Figura 2.19: Principio di funzionamento del processo NVEB A_d = distanza di lavoro

- β = angolo tra metallo d'apporto e substrato c= distanza tra metallo d'apporto e substrato

BIBLIOGRAFIA

[1] Dr. Hans - Walter Swidersky, "Aluminium Brazing with Non-corrosive Fluxes State of the Art and Trends in NOCOLOKÆ Flux Technology", (2001).

[2] Daniel C. Lauzon, Ursula Bentrup, "HF Generation in NOCOLOK Flux Brazing Furnaces".

[5] J. Garcia and C. Massoulier, Ph. Faille, "Brazeability of Aluminum Alloys Containing Magnesium by CAB Process Using Cesium Flux", (2001).

[6] L.C. Tsao, M.J. Chiang, W.H. Lin, M.D. Cheng, T.H. Chuang, "Effects of zinc additions on the microstructure and melting temperatures of Al–Si–Cu filler metals", *Materials Characterization* 48 (2002) 341–346

[9] Z. Tang, T. Seefeld, F. Vollertsen, "Laser brazing of aluminum with a new filler wire AlZn13Si10Cu4 Z", *Physics Procedia* 41 (2013) 128 – 136.

[10] L.M.Galantucci L.TricaricoR.Spina, "A Quality Evaluation Method for Laser Welding of Al Alloys Through Neural Networks", *CIRP Annals* Volume 49, Issue 1, 2000, Pages 131-134

[11] S.P. Hu, C.N. Niu, H. Bian, X.G. Song, J. Cao, D.Y. Tang, "Surface-activation assisted brazing of Al-Zn-Mg-Cu alloy: Improvement in microstructure and mechanical properties", *Materials Letters* 218 (2018) 86–89.

[12] G. Sierra, P. Peyre, F. Deschaux Beaume, D. Stuart & G. Fras, "Steel to aluminium braze welding by laser process with Al–12Si filler wire", *Materials Letters* 218 (2018) 86–89

[13] D. Wei, X. Songbai, S. Bo, L. Jiang, W. Suiqing, "Study on Microstructure of 6061 Aluminum Alloy Brazed with Al-Si-Zn Filler Metals bearing Sr and Ti", *Rare metal Materials and Engineering* 42 (2013) 2442-2446.

[15] Wei Dai, Songbai Xue, Jiyuan Lou, Shuiqing Wang, "Development of Al–Si–Zn–Sr filler metals for brazing 6061 aluminum alloy", *Materials and Design* 42 (2012) 395–402.

[16] Miller WS, Zhuang L, Botema J., "Recent development in aluminium alloys for the automotive industry", *Mat Sci Eng* A280 (2000) 37–49.

[17] D. Weil, X. Song-bail, L. Ji-yuan, L. Yin-bin, W. Shui-qing, "Torch brazing 3003 aluminum alloy with Zn \Box Al filler metal", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(2012) 30-35.

[18] Ziang Zhu, Yiqing Chena, Alan A. Luo, Lihua Liu, "First conductive atomic force microscopy investigation on the oxide-film removal mechanism by chloride fluxes in aluminum brazing", *Scripta Materialia* 138 (2017) 12–16.

[21] B Xiao, D Wang, F Cheng, Y Wang, "Oxide film on 5052 aluminium alloy: Its structure and removalmechanism by activated CsF–AlF3flux in brazing", *Applied Surface Science* 337 (2015) 208–215.

[22] Bing Xiao, Dongpo Wang, Fangjie Cheng, YingWanga, "Development of ZrF4-containing CsF– AlF3 flux for brazing 5052 aluminium alloy with Zn–Al filler metal", *Materials and Design* 90 (2016) 610–617.

[24] Yong Xiao, Hongjun Ji, Mingyu Li, Jongmyung Kim, Hongbae Kim, "Microstructure and joint properties of ultrasonically brazed Al alloy joints using a Zn–Al hypereutectic filler metal", *Materials and Design* 47 (2013) 717–724.

[26] G. Klimov, H- J Maier, A. Beniyash and T. Hassel, "Fluxless Brazing of aluminum alloys using non vacuum electron beam by 60kV acceleration voltage", *Beam Technologies and Laser Application* (2018).

[27] F. W. Bach, A. Szelagowski, R. Versemann, M. Zelt, "Non Vacuum Electron Beam Welding of Light Sheet Metals and Steel Sheets", *Welding in the World*, Volume 47, Issue 3–4, pp 4–10, (2003)

SITOGRAFIA

[I] www.solvay.it

CAPITOLO 3

Materiali e metodi

In questo capitolo verranno esposti i materiali, i trattamenti superficiali e termici, gli strumenti e le tecniche di analisi utilizzati negli esperimenti svolti in questo lavoro di tesi e finalizzati a caratterizzare l'interazione tra il substrato (solido) e la lega brasante (liquido) nel processo di brasatura.

Sono stati dapprima realizzati 20 campioni, di cui:

- 14 campioni costituiti da substrato e lega brasante dei quali: 12 sottoposti a trattamenti superficiali e termici presso i laboratori del *DISAT* (Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia) al Politecnico di Torino; mentre gli altri due campioni sono stati trattati presso la Taurus'80 S.p.A., azienda specializzata nella pressofusione di particolari di precisione in lega di zinco. A seguito dei trattamenti superficiali e termici, sono stati realizzati i campioni metallografici, tutti presso i laboratori del DISAT.
- 6 campioni con il solo substrato di alluminio, di cui: due non trattati termicamente, mentre gli
 altri quattro sono stati sottoposti a diversi trattamenti termici al fine di comprende se
 quest'ultimi hanno apportato modifiche alle caratteristiche del materiale di base. Anche questi
 campioni sono stati, successivamente, preparati metallograficamente.

Realizzati i campioni metallografici, sono state utilizzate le seguenti tecniche di analisi: la microscopia ottica, la microscopia a scansione elettronica, la difrattometria a raggi - X e la misura della durezza Vickers.

Si riportano in maniera dettagliata i materiali e i metodi utilizzati.

3.1 Materiali

3.1.1 Substrati

I substrati utilizzati per condurre questo studio sono due tra le più comuni leghe dell'alluminio utilizzate nell'automotive, nello sport e nell'aerospace:

Al 5182: è una lega Al-Mg della serie 5000, ha ottime caratteristiche di resistenza alla corrosione e di saldabilità, e viene spesso utilizzata per la produzione di intere scocche portanti nel settore automotive [I];

Al 6016: appartiene alla famiglia delle leghe Al-Si-Mg, possiede una buona resistenza alla deformazione e meccanica, di conseguenza, anche all'ammaccatura, superiore anche a quella dell'acciaio; la presenza del silicio le conferisce proprietà meccaniche migliori rispetto alla 5182.

Caratteristiche chimiche									
Lega	%Si	%Fe	%Cu	%Mn	%Mg	%Cr	%Zn	%Ti	%Al
Al 5182	0,2	0,35	0,15	0,2 - 0,5	4,0 - 5,0	0,1	0,25	0,1	Rimanente
Al 6016	1 - 1,5	0,5	0,2	0,2	0,25 - 0,6	0,1	0,2	0,15	Rimanente

Si riportano nella seguente *Tabella 3.1* le caratteristiche chimiche:

Tabella 3.1: caratteristiche chimiche di Al 5182 e Al 6016 [II]

Si riportano in *Tabella 3.2* le caratteristiche meccaniche:

Caratteristiche meccaniche							
Lega	Tempra	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A ₅₀ %	Resistenza a corrosione	E [GPa]	
Al 5182	0/H111	255-315	110-130	26	Buona	69,6	
Al 6016	T4	170-250	80-140	23	Buona	69	

Tabella 2.2: caratteristiche meccaniche di Al 5182 e Al 6016 [II]

3.1.2 Leghe brasanti

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due diversi materiali brasanti: lo Zinco puro e la ZAMA 5.

Lo zinco è il 23° elemento più abbondante nella crosta terrestre. L'uso dello zinco è suddiviso nelle seguenti categorie principali: rivestimenti per acciaio, leghe di zinco, elemento di lega con ottone e altre leghe, leghe di zinco lavorate, polvere e prodotti chimici di zinco. L'uso di zinco secondario è del $20 \pm 40\%$ del consumo totale in tutto il mondo [1].

Si riporta in *Tabella 3.3* le caratteristiche dello Zn.

Peso molecolare	65,38
Numero atomico	30
Densità allo stato solido	7,140 gr/cc
Densità al punto di fusione	6,92 gr/cc
Densità allo stato liquido	6,59 gr/cc
Punto di fusione	419,45 °C
Punto di ebollizione (760mm)	906 °C
Calore specifico a 18°C	0,0925 cal/gr/°C
Calore latente di fusione	22,6/24 cal/gr
Calore di evaporazione	27,1/32,8 cal/gr
Conducibilità termica a 18°C	0,265 cal/sec/°C/cc
Conducibilità elettrica a 20°C	28% rispetto al rame
Dilatazione termica da 20 a 100°C	0,0000397 mm/°C
Proprietà magnetiche	Nessuna (lo zinco è diamagnetico)
Solubilità ai gas	Nessuna (lo zinco non ha tendenza, allo stato liquido, a mantenere in soluzione akun gas)
Struttura reticolare	Reticolo cristallino esagonale

Tabella 3.3: proprietà fisiche dello Zinco [1]

Il consumo di zinco per la produzione di leghe è circa il 65-70% del totale di questo metallo, incluso il riciclato¹. Negli ultimi 20 anni il mercato per le leghe di zinco è aumentato del 1,5% all'anno [1].

Si riportano in *Figura 3.1* settori di applicazione delle leghe di zinco.



Figura 3.1: settori d'impiego delle leghe di zinco [1]

In ambito automotive, le leghe di zinco si possono trovare in componenti quali: air-bag, antenne, avvisatori acustici, cinture di sicurezza, riscaldamento e climatizzazione, contatori, cruscotti,

¹ Le leghe di zinco sono riciclabili al 100% [1].

illuminazione, freni, guarnizioni e interni, strumenti di bordo, lava vetri, pezzi meccanici vari, maniglie, pompe, retrovisori, serrature [1].

In ambito edile tali leghe vengono impiegate per la fabbricazione di articoli per mobili, bricolage, chiavi, climatizzazione, distributore gas, ferma porte, materiali per giardinaggio, meccanismi per tapparelle e persiane, minuteria metallica, piastre, maniglie, sanitari, serrature, ventilazione, catenacci, condotti di illuminazione [1].

Nel settore dell'elettronica si trovano in componentistica per allarmi, automatismi e asservimenti, rivelatori, distributori (elettroidraulici), illuminazione (industriale, pubblica, domestica) elettrovalvole, linee trasporto energia, motori elettrici, segnaletica [1].

Nell'abbigliamento in fibbie per cintura, scarpe e bagagli, bottoni, cursori per cerniere, diversi articoli per la decorazione di abiti [1].

Le caratteristiche proprie della zama ne permettono l'impiego anche a scopi decorativi, ad esempio nell'illuminazione (interruttori, connettori), in ambito sanitario (accessori per il bagno) e nel settore della telefonia [1].

Lo zinco iperpuro viene associato in lega con altri metalli al fine di esaltare le sue proprietà e caratteristiche in relazione agli specifici impieghi [1].

La ZAMA 5 rientra tra le leghe di zinco per pressocolata maggiormente utilizzate, poiché il basso punto di fusione la rende ideale per tale processo. Essa contiene zinco iperpuro al 99,995% [1].

La denominazione Zamak per alcune leghe di zinco da pressocolata è un marchio depositato (marchio N0715 Registro Verbali A 20 UPC). Le leghe Zamak sono contraddistinte fra loro da un numero e corrispondono nella composizione alle leghe unificate nella tabella UNI 3717; la zama 5 riporta il marchio ZAMAK 5 - LEGA ZA4C1 [1].

Si riporta in Tabella 3.4 la composizione chimica della Zama 5

	Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Sn	Cd	Impurezze
Zama 5	3,9 - 4,3	0,75 -1,25	0,03 - 0,06	0,05	0,005	0,002	0,005	<0,008

Tabella 3.4: caratteristiche chimiche della Zama 5

La Zama 5 possiede una buona resistenza a trazione, elevata resistenza alla corrosione, un'ottima resistenza all'urto e un'elevata stabilità dimensionale [1].

La presenza in lega dell'alluminio conferisce una maggiore fluidità del metallo e migliori proprietà di resistenza meccanica. La presenza ti tale elemento, inoltre, scoraggia l'attacco elettrochimico al contatto con materiali ferrosi e consente l'abbassamento del punto di fusione. Si verifica, in aggiunta, una riduzione di dimensione dei grani. Bisogna sottolineare, tuttavia, che l'alluminio in lega causa fenomeni di invecchiamento e, con la presenza di impurezze, può indurre corrosione intercristallina. La percentuale di alluminio presente, indicata anche nella *Tabella 3.4*, non può scendere al di sotto in quanto si verificherebbe una temperatura di colata eccessiva, mentre al di sopra si riduce la resistenza agli urti [1].

La presenza in lega del rame incrementa la durezza, la resiste del getto e all'usura. Tuttavia, esso risuce anche l'allungamento percentuale e può causare instabilità dimensionale. Percentuali maggiori di quelle indicate in *Tabella* 3.4 causerebbero un aumento della temperatura del liquidus [1].

Il magnesio comporta, in lega, un'affinazione del grano e, quindi, migliori caratteristiche meccaniche (aumento di durezza, inibizione della corrosione intercristallina etc.). Esso, tuttavia, riduca le fluidità e l'allungamento percentuale; favorisce, inoltre, la formazione di cricche a caldo e tende a essere volatile nel caso di rifusione.

Lega	Densità	Punto di	Calore	Conduz. Termica	Coeff.	Resist.	Ritiro
	di	fusione	specifico	[cal/sec/cm/°C]	Dilat.	elettr.	lineare
	volume	[°C]	[cal/gr/°C]		[1/°C]	20°C	solidif.
	[g/cm3]					[μ/Ω/cm]	[%]
Zama 5	6,7	380-386	0,102	0,26	2,74E-05	6,55	11,7

Si riportano in Tabella 3.5 le caratteristiche fisiche della Zama 5

Tabella 3.5: caratteristiche fisiche della Zama 5

Si riportano in *Tabella 3.6* le caratteristiche meccaniche della Zama 5²

	Zama 5
Resistenza a trazione [kg/mm2]	33 - 42
Allungamento [%]	2-4
Resilienza [kg/cm/mm2]	
-Con intaglio	5-9
-Senza intaglio	1,0-2,4
Resistenza a compress. [kg/mm2]	65-75

² Queste caratteristiche sono state ricavate operando secondo le condizioni riportate nelle tabelle UNI.

Resistenza al taglio [kg/mm2]	30-35
Flessione trasversale [mm]	4 - 5
Modulo rottura [kg/mm2]	85 - 95
Durezza Brinnel [kg/mm2]	90 - 105

Tabella 3.6: caratteristiche meccaniche della Zama 5

3.2 Preparazione dei campioni metallografici3.2.1 Taglio

Si è proceduto dapprima con il taglio dei metalli base, al fine di ottenere dei piastrine in lega di alluminio di $1.5 \ cm \times 1.5 \ cm \times 1.2 \ mm$ circa; tale procedimento è stato eseguito tramite una troncatrice automatica (Brillant 220, ATA) con lama in allumina alla velocità di $0.020 \ mm/s$ in condizione di lubrificazione. In seguito, i campioni sono stati lavati con acqua distillata per eliminare residui di materiale e il lubrificante della macchina.

Sono stati ricavati 20 substrati di alluminio, di cui 10 di Al5182 e 10 di Al 6016.

3.2.2 Preparazione della superficie

Si è proseguito con la preparazione della superficie del substrato in lega di alluminio, costituita di diverse fasi riportate di seguito.

3.2.2.1 Pulizia e lavaggio in ultrasuoni

Per quanto concerne i campioni realizzati presso i laboratori del DISAT, si è proceduto con la rimozione manuale dell'ossido di alluminio dalla superficie dei substrati tramite l'utilizzo di carta abrasiva 320. Tale operazione è di particolare importanza, in quanto esso rappresenta un ostacolo alla brasatura, essendo alto fondente.

Si è proseguito con la sonicazione: essa è utile a rimuovere eventuali contaminanti e impurità presenti sulla superficie da trattare, ad esempio, particelle organiche, di carta abrasiva utilizzata per la rimozione manuale dell'ossido superficiale, residui di ossido, di grasso etc. L'effetto energetico che viene principalmente sfruttato è la cavitazione sonica. I campioni sono stati inseriti in bagno a ultrasuoni, ossia un apparecchio in acciaio inox che genera delle vibrazioni meccaniche amplificate per mezzo di corrente elettrica, ad alta frequenza, prodotta da un generatore. Gli ultrasuoni vengono trasmessi in una vasca di acqua, per la quale è selezionabile anche la temperatura. Le onde ultrasonore generano onde di compressione e depressione a velocità molto elevata, la quale è funzione della frequenza di lavoro del generatore di ultrasuoni, che generalmente oscilla tra 28 a 50 khz. Durante la fase di depressione, si creano all'interno del liquido delle bolle di gas, che aumentano di dimensione per tutta la durata della pressione negativa. Nella fase di compressione viene esercitata una pressione elevata sulle bolle, formatesi durante la fase di depressione, il che causa la il loro collasso con relativo rilascio di energia.

Tale fenomeno provoca un urto che colpisce l'oggetto riposto nel bagno a ultrasuoni, provocando un'interazione fisica e chimica. Nel caso specifico di questo studio si è proceduto, quindi, nel seguente modo: i campioni sono stati dapprima riposti all'interno di un becher in etanolo; successivamente sono stati inseriti all'interno del bagno ed è stato selezionato un lavaggio di 10 minuti a 60°C. Sono stati, infine, asciugati con carta assorbente per poi essere avvolti con carta alluminio, al fine di proteggerli da una riossidazione massiccia, e riposti all'interno di bustine protettive con relativo nome identificativo del substrato di alluminio.

I campioni realizzati presso la Taurusu'80 S.p.A., invece, sono stati esclusivamente sabbiati tramite sabbiatrice semi automatica, al fine di asportare grassi e impurità in genere dalla superficie senza danneggiarla. Il trattamento consiste nel colpire la superficie da trattare con un abrasivo appropriato a diverse granulometrie.

3.2.2.2 Trattamenti superficiali

Prima di procedere con i trattamenti termici, sono stati adottati alcuni metodi rimuovere lo strato di ossido dalla superficie dei substrati in lega di alluminio, proteggerla dalla riossidazione e migliorare la simulazione del processo di brasatura. Le strategie miglorative adottate sono le seguenti:

<u>Applicazione di un Flux</u>: essi rimuovono chimicamente gli ossidi presenti sulla superficie; essi, inoltre, ne prevengono la formazione di nuovi, grazie alla loro funzione di protezione del metallo dal contatto con l'ossigeno atmosferico, come riportato nel paragrafo 1.2.3. Il flux, utilizzato su 4 campioni, è l'*Alluminum Flux Al6 Stella Welding allooys*.

<u>Sputtering</u>: si tratta di una delle tecniche di *PVD (Physical Vapor Deposition)* maggiormente utilizzate per la creazione di film sottili su un materiale; si possono realizzare spessori dalla frazione di nanometri a pochi micrometri. Lo sputtering è un fenomeno fisico in cui si verifica l'emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari, da parte di un materiale solido, definito *target (bersaglio)*, per via di un bombardamento della sua superficie con un fascio di particelle energetiche, solitamente ioni positivi di un plasma o gas inerte. Si tratta di un fenomeno che dipende dall'energia cinetica degli ioni, definiti incidenti, i quali provocano una serie di collisioni nel bersaglio e se la loro energia residua è maggiore dell'energia di legame degli atomi della superficie solida del target, la struttura reticolare di quest'ultimo si modifica. Nel caso in cui la massa dell'atomo del bersaglio è maggiore di quella dello ione incidente, quest'ultimo viene riflesso; in caso contrario, entrambi gli ioni si dirigono verso l'intero del bersaglio. Per un trasferimento efficiente della quantità di moto, il peso atomico del gas sputtering dovrebbe essere vicino al peso atomico del target.

Bisogna sottolineare che l'emissione di un atomo da parte di quest'ultimo deriva da una cascata di collisioni; se così non fosse, non sarebbe possibile ottenere una componente di velocità in direzione contraria a quella dello ione incidente e, quindi, l'espulsione di materiale dal target.

L'angolo di incidenza dello ione rappresenta un parametro significativo nel fenomeno di sputtering. Gli

atomi espulsi sono perlopiù neutri e, per tale ragione, non risentono del campo elettrico applicato, quindi, andranno a rivestire il supporto su cui si vuole effettuare il coating, ossia il *substrato*. Si parla, quindi, di *PVD (Physical Vapour Deposition)*, in quanto il target, che si trova in fase solida, passa alla fase gassosa tramite un processo fisico [1],[2]. Si riporta uno schema semplificato di tale fenomeno in *Figura 3.2*.



Figura 3.2: schema semplificato del fenomeno di sputtering

Tra i processi di sputterig si possono distinguere i seguenti: *Sputtering DC, sputtering AC, magnetron sputtering e sputtering reattivo*. Bisogna, tuttavia, sottolineare che esistono anche soluzioni ibride. Il magnetron sputtering è la tecnica PDV maggiormente diffusa.

All'interno della camera di sputtering è necessario realizzare un vuoto molto spinto, al fine di ottenere un grado di pulizia elevato e di evitare contaminazioni da parte dei gas normalmente presenti nell'aria. Si riescono ad ottenere valori di pressione dell'ordine di 10-7 mbar.

Il gas di processo utilizzato nella camera di sputtering per la deposizione di film metallici, il quale viene iniettato a seguito del raggiungimento delle condizioni di vuoto ottimali, deve avere determinate caratteristiche tra cui: possedere un peso atomico tale da assicurare l'espulsione degli atomi dal bersaglio, essere sicuro (ciò esclude l'utilizzo di gas tossici, pericolosi e esplosivi), essere inerte (si preferiscono, generalmente, i gas nobili); per tali ragioni, un gas molto utilizzato è l'Argon.

La realizzazione di film sottili riveste una notevole importanza in diversi settori industriali. Tali rivestimenti vengono utilizzati in diversi campi di applicazione e con svariate funzioni tra cui: antiossidazione, decorazione, protetzione da effetti termici e atmosferici, per fini estetici etc. [2],[3]

In questo lavoro di tesi, lo sputtering è stato utilizzato come tecnica anti-ossidazione; in letteratura si evince che i risultati rivelano che l'attivazione della superficie tramite questa tecnica è molto efficace per rimuovere la pellicola di ossido superficiale e la microstruttura e le proprietà meccaniche del giunto brasato risultano, anch'esse, migliorate [4].

In tale caso i substrati di alluminio sono stati dapprima sottoposti a un *plasma etching*, ossia un processo che prevede la rimozione di ossidi superficiali e impurità in genere, per poi realizzare un rivestimento di Zn protettivo sul substrato.

Si riportano i dettagli del trattamento nella seguente Tabella 3.7

Questo trattamento è stato effettuato su diversi campioni tuttavia, ai fini di questo studio, ne sono stati utilizzati 4 (due campioni di Al 5182 e due di Al 6016). A seguito del processo, tali campioni sono stati avvolti in carta alluminio, al fine di proteggerne il più possibile la superficie, e riposti in una bustina identificativa, in attesa di svolgere i test successivi.

Si riportano in *Figura 3.3* i campioni prima del trattamento e in *Figura 3.4*. Completato il processo di coating,



Figura 3.3: campioni prima del rivestimento di Zn



Figura 3.4: campioni dopo il rivestimento di Zn

SCOPO	SPUTTERING	TEMPO	CAT 1	ANODO	PRESSIONE	Ar
Plasma Etching su Al	Kenosistec	00:15:00	-	200 W RF, 487V (Al6016), 495V (Al5182)	5.3 ubar	50 sccm
Zn su Al	Kenosistec	00:30:00	100 W DC, 0.187 A, 538 V, Zn		5.3 ubar	25 sccm

Tabella 3.7: parametri di processo dello sputtering di Zn

3.2.2.3 Spreading test

Ultimate le operazioni di pulizia e i trattamenti superficiali, si è proceduto con lo spreading test.

Il procedimento che è stato eseguito consiste in più simulazioni del processo di brasatura che coinvolge lo Zn e ZAMA 5 come brasanti e Al 5182 e Al 6016 come substrati, quest'ultimi con un trattamento superficiale differente per ogni simulazione (ossia quelli descritti nel paragrafo 3.2.2.2). Tale test è stato svolto al fine di studiare e caratterizzare la bagnabilità della superficie del substrato in lega di alluminio, l'efficacia delle strategie migliorative adottate e l'affinità chimica di zinco e ZAMA 5 con i relativi substrati.

Alcuni test sono stati eseguiti nei laboratori del DISAT, sottoponendo i campioni ai trattamenti termici. Essi sono stati svolti tramite l'utilizzo di un forno tubolare in atmosfera controllata, nello specifico con flusso di argon. Quest'ultimo, essendo un gas inerte, non reagisce con la superficie del substrato di alluminio e si elimina la presenza dell'ossigeno dalla camera del forno.

Si riporta in Figura 3.5 il forno utilizzato.

Altri test sono stati svolti presso la Taurus'80 S.p.A.; in questo caso, per eseguire i trattamenti termici, È stato utilizzato un forno in atmosfera non controllata, riportato in *Figura 3.6*.



Figura 3.5: Forno tubolare utilizzato presso il Politecnico di Torino



Figura 3.6: forno utilizzato presso la Taurus'80 S.p.A.

I test di spreading effettuati nei laborati del DISAT sono stati realizzati come segue: per quanto riguarda le leghe brasanti, sono state ricavate piastrine di alluminio e trucioli di ZAMA 5 dal peso di 0.16 g da posizionare sopra i substrati di alluminio [5].

I substrati e i relativi materiali d'apporto sono stati riposti su un supporto di grafite, alla cui estremità è stata posizionata una spugna di titanio qualora ci fosse ossigeno residuo nell'atmosfera, seppur controllata, all'interno del forno tubolare, come riportato in *Figura 3.7*. I campioni sono stati, poi, inseriti all'interno del forno tubolare.



Figura 3.7: preparazione dei campioni Al-Zn (sinistra) e Al-ZAMA 5 (destra) per lo spreading test

Per quanto riguarda i trattamenti svolti presso la Taurus'80 S.p.A., si è proceduto come segue: i trucioli di ZAMA 5 sono stati ricavati da un lingotto da fonderia tramite processo di fresatura del pezzo. Essi sono stati poi distribuiti sulla superficie della piastra di Al 5182 e poi Al 6016, riposti su un supporto in Ferro e poi inseriti in forno, dapprima preriscaldato.

Si riporta in Figura 3.8 la preparazione del campione.



Figura 3.8: preparazione dei campioni per lo spreading test presso la Taurus'80 S.p.A.

3.2.3 Campioni metallografici

Una volta eseguiti tutti i trattamenti termici sui campioni di alluminio con relativa lega brasante, sono stati realizzati i campioni metallografici.

Ogni campione è stato tagliato grossomodo in mezzeria, sempre tramite utilizzo della troncatrice automatica (Brillant 220, ATA) con lama in allumina alla velocità di 0.020mm/s e in condizione di lubrificazione, al fine di ricavare due piastrine di circa $1.5 cm \times 0.75 cm \times 1.2 mm$, delle quali una sarebbe stata utilizzata per realizzare il campione metallografico e l'altra per effettuare l'analisi cristallografica ai raggi – X.

Per realizzare i campioni metallografici, la piastrina è stata posizionata come riportato in *Figura 3.9*, con l'ausilio di una clip, e riposta all'interno di una formella in materiale polimerico; si è proseguito con la preparazione della resina per poi depositarla all'interno della formella. Il campione è stato fatto raffreddare per circa un giorno, per poi essere rimosso dalla formella e riposto in un'apposita bustina identificativa del campione.



Figura 3.9: preparazione del campione metallografico - piastrina trattata termicamente in posizione trasversale

Successivamente si è proseguito con le operazioni di lucidatura della superficie, al fine di rendere visibile la microstruttura al microscopio ottico.

Tale procedura è stata eseguita per steps tramite l'ausilio della lucidatrice in condizione di lubrificazione in acqua; sono state adoperate, in successione, le carte abrasive 320, 600, 1200, 2500, 4000, al fine di rendere la superficie del campione sempre più piana e con una bassa rugosità superficiale.

Per ottenere una superficie lucidata a specchio, si è proseguito con l'utilizzo di un panno in velluto, sempre montato sulla lucidatrice, in condizione di lubrificazione utilizzando una soluzione di acqua distillata e allumina.

3.3 Tecniche di analisi

Come affermato in precedenza, i test di spreading sono stati svolti per caratterizzare l'interazione tra i substrati Al 5182 e Al 6016 e i brasanti di Zn e ZAMA 5.

Le tecniche utilizzate per l'analisi dei risultati sono: la microscopia ottica [6],[7], la microscopia a scansione elettronica [6],[7], la misura della durezza Vickers [8] e la cristallografia a raggi X [9]. Si riporta la descrizione delle tecniche utilizzate.

3.3.1 Microscopia ottica

Il microscopio ottico è uno strumento che utilizza la luce con lunghezza d'onda fino all'ultravioletto, e copre tutto lo spettro visibile. Si possono ottenere ingrandimenti fino a 1500X senza immersione e fino a 2500X invece con immersione. Tale strumento consente di osservare campioni attaccati o solamente lucidati.

Il microscopio ottico è costituito da due sistemi di lenti all'interno in un tubo ottico: l'oculare, in cui si guarda il campione, e l'obiettivo, posizionato in prossimità di quest'ultimo. La luce riflessa permette di mettere in evidenza in maniera più o meno dettagliata, a seconda della risoluzione, la microstruttura del campione metallografico oggetto di analisi. Tale luce viene riflessa, all'interno di un sistema di lenti che si trova nello strumento, in modo diverso a seconda dei diversi componenti che costituiscono la superficie del campione. Il potere della risoluzione è rappresentato dalla distanza minima sotto cui non è più possibile percepire una distanza tra due punti; in tale strumento, il potere della risoluzione è superiore rispetto a quello dell'occhio umano di 400 volte.

Si riporta in Figura 3.10 il microscopio a luce riflessa in maniera schematica.



Tabella 3.10: componenti fondamentali del microscopio ottico a luce trasmessa

I componenti del microscopio ottico a luce trasmessa, indicati in Figura, svolgono le seguenti funzioni:

- *Stativo*, che rappresenta un sostegno centrale, in materiale metallico, per gli altri componenti dello strumento.
- *Tavolino porta oggetti*, dove si posiziona il campione da osservare, provvisto di una apertura attraverso cui viene trasmessa la luce verso il campione.
- *Tubo ottico*, già menzionato all'inizio del paragrafo, all'interno del quale sono presenti l'oculare e l'obiettivo. L'immagine può anche essere trasmessa allo schermo di un pc, che consente di ricavare delle immagini.
- *Vite macrometrica* e *micrometrica*, che consentono la messa a fuoco dell'immagine. La prima serve per effettuare spostamenti verticali del tubo ottico, la seconda svolge la medesima funzione ma consente spostamenti minimi.
- Obiettivo e oculare, che sono i due sistemi di lenti presenti nello strumento. L'obiettivo si trova nella parte inferiore del tubo ottico, mentre l'oculare si trova superiormente. Gli oculari possono essere uno o due (si parlerà, quindi, di monoculare o binoculare); ugualmente, si possono avere più obiettivi che consentono diversi ingrandimenti.
- *Illuminazione,* si tratta di un apparato che può essere costituito da una lampada alla base o può essere presente uno specchio orientabile che indirizza la luce verso il campione.
- *Condensatore*, è regolabile in verticale e ha la funzione di concentrare la luce sul campione.
- Diaframma ad iride, serve a regolare l'intensità luminosa sul campione.

In questa sede è stato utilizzato un microscopio binoculare con ingrandimento minimo di 20X e massimo di 1000X. Da un punto di vista costruttivo, questi tipi di microscopi vengono realizzati con sistemi ottici che prima suddividono il fascio luminoso, utilizzando solitamente un prisma o un sistema di prismi triangolari, in due differenti tragitti ottici che poi riportano sul piano focale.

Nel sistema sono presenti aberrazioni cromatiche, dovute al fatto che le lenti del sistema non possiedono gli stessi indici di rifrazione per ogni componente monocromatica della radiazione luminosa, che devono essere tenute in considerazione, ossia calcolate e compensate.

3.3.2 Microscopia a scansione elettronica

Lo strumento utilizzato in questa tecnica di analisi è il microscopio elettronico a scansione, il quale utilizza un fascio di elettroni per riprodurre l'immagine del campione, invece che la luce. Esso presenta numerosi vantaggi rispetto al microscopio ottico, in quanto consente di ottenere immagini con risoluzioni altissime (in linea teorica si possono ottenere ingrandimenti di 800000 x, a livello pratico 750000 x). I componenti dello strumento sono riportati in *Figura 3.11*.

Il meccanismo di funzionamento consiste in una sorgente di elettroni, ossia un filamento riscaldato, che produce un fascio, il quale viene accelerato grazie a un campo elettrico e viene indirizzato sul campione grazie a una serie di lenti



Figura 3.11: componenti del microscopio a scansione elettronica

elettromagnetiche opportunamente predisposte all'interno dello strumento. In sede di analisi il campione viene quindi "bombardato" da un fascio di elettroni, ossia da particelle cariche; ciò significa che, prima di essere sottoposto all'osservino al SEM, il campione deve essere metallizzato, al fine di evitare che si accumuli carica sulla superficie del campione.

L'apparato interno viene dapprima messo sottovuoto (minimo 10^{-4} torr), così da evitare l'ossidazione del filamento, una possibile reazione del fascio elettronico (la quale è instabile) provocata dalla presenza di gas, e si evita di ostacolare la trasmissione del fascio elettronico per via della presenza di altre molecole.

Il generatore di elettroni è costituito dai seguenti componenti: il catodo, un filamento generalmente di Tungsteno che produce il fascio elettronico per via di un passaggio di corrente, un anodo verso cui gli elettroni accelerano grazie alla differenza di potenziale rispetto al catodo e un guscio di protezione, il quale ha la funzione di collimare gli elettroni e dirigerli verso l'anodo. Tali collisioni anelastiche, che avvengono tra gli elettroni del fascio e quelli del materiale, danno origine a elettroni secondari; l'ottenimento dell'immagine, e quindi la morfologia della superficie, è consentito dalla presenza di rilevatori per elettroni secondari, che hanno la capacità di convertire e trasmettere i segnali e renderli visibili tramite uno schermo.

Le collisioni tra il fascio e il materiale producono, inoltre, fotoni X e, grazie ad un opportuno rilevatore EDS, si può effettuare l'analisi *SEM-EDS* che fornisce informazioni sulla composizione chimica degli elementi presenti nei campioni.

La risoluzione è funzione del diametro del fascio elettronico, detto anche spot: più il diametro è piccolo e migliore sarà la risoluzione; il diametro del fascio, infatti, all'inizio è circa 25000-50000Å per poi arrivare a 100 Å grazie alla riduzione provocata da lenti magnetiche. Si ottiene, quindi, una risoluzione molto elevata, il che consente di ottenere immagini molto dettagliate che forniscono indicazioni precise sulla morfologia del campione.

L'altra analisi che si può effettuare è la *mappatura EDS*, ossia delle scansioni degli elementi costituenti il campione; vengono, quindi, fornite delle immagini che mostrano come i diversi elementi sono distribuiti sulla superficie oggetto di analisi.

Per svolgere l'analisi SEM è necessario che il campione sia conduttivo. Si procede dapprima con la preparazione del campione che, come affermato in precedenza, deve essere metallizzato, si utilizzano materiali come cromo, argento, etc. si procede poi con la preparazione del porta campione conduttivo, sul quale deve essere disposto un ancoraggio a sua volta conduttivo (adesivi a base di grafite o colla con argento); qualora il materiale soggetto ad analisi fosse già conduttivo, come ancoraggio si può utilizzare un nastro biadesivo. A questo punto, il campione può essere ancorato nel porta campione e sottoposto ad analisi SEM.

Nel caso studio in questione, i campioni inglobati in resina erano in materiale conduttivo (lega di alluminio, appunto) quindi come ancoraggio è stato utilizzato un pezzetto di nastro biadesivo; per quanto riguarda la superficie, è stata metallizzata con un sottile film di Cr.

3.3.3 Misura della durezza Vickers

Il durometro è uno strumento utilizzato per la misurazione della durezza dei materiali, esistono diverse tipologie di durometri destinati ognuno ad una applicazione specifica per la quale si utilizza una determinata scala di misura. La misurazione del grado di durezza del materiale avviene attraverso una penetrazione che il durometro effettua su di esso, sul punto che è stato testato viene lasciata una impronta chiamata anche "testimone".



Figura 3.12: impronta lasciata dal penetratore del durometro Vickers

Questa tipologia di prova effettuata con il

durometro è generalmente definita come un test non distruttivo, infatti il materiale che viene esaminato può mantenere una sua integrità e funzionalità. In seguito al test il durometro lascia una impronta e quindi va usato su appositi provini che sono realizzati con lo stesso materiale che si ha l'intenzione di testare. A causa delle modifiche che subisce il campione testato, non si può ripetere la misurazione nella stessa posizione, infatti la superficie del materiale testato nella prossimità dell'impronta viene strutturalmente e geometricamente modificata.

Le varie tipologie di durometri utilizzano il medesimo principio di funzionamento, una punta (o penetratore), viene spinta con una forza nota sul materiale oggetto del test. La punta penetra poi a diversa profondità a seconda del materiale testato. L'indicazione della durezza del materiale la si ottiene misurando sia la dimensione dell'impronta che la profondità della penetrazione della punta.

La scala Vickers viene utilizzata per il test su ogni genere di metallo, dai più teneri ai più duri. Si utilizza un penetratore costituito da un diamante tagliato a piramide su base quadrata con una apertura di 136°. Il valore della durezza viene ricavato come il rapporto fra la forza esercitata e la superficie del testimone (o impronta) del penetratore. Per rilevare la durezza nella scala Vickers sono necessari due strumenti:

- Il durometro necessario a generare l'impronta
- Il microscopio incorporato o schermo di proiezione con una scala graduata che abbia un reticolo graduato necessario alle operazioni di rilevamento delle dimensioni delle due diagonali del testimone.

Per rilevare una durezza in una scala Micro-Vickers sono necessari:

- Il microdurometro per generare l'impronta sul materiale testato.
- Un sistema video in grado di esercitare degli ingrandimenti compresi in un range da 50X a 400X.

I test di durezza Micro-Vickers sono eseguiti su ogni tipo di materiale, dai più duri ai più sottili, materiali che vengono sezionati per valutare il grado di durezza dei trattameti superficiali come la nichelazione o la cromatura.

La struttura dei durometri cambia a seconda della metodologia di misura che si applica, generalmente però i durometri assomigliano a delle presse manuali con una struttura a C in cui il materiale oggetto del test viene poggiato su una base piana o a V mentre dall'alto cala il penetratore. Il penetratore lo si aziona o tramite una leva o tramite un motore, a seconda della tipologia di macchinario che può essere meccanico o automatico di ultima generazione. Per fornire la forza necessaria ad effettuare il test si utilizza un sistema meccanico o idraulico in grado di moltiplicare la forza destinata alla leva che azione il penetratore. Il durometro ha un indicatore di forza e di spostamento necessari ad effettuare la rilevazione nel corso del test. Una rilevazione dei dati di forza e spostamento che avviene in modo continuo è definita "indentazione strumentata"; è anche presente un indicatore che direttamente visualizza la durezza del materiale.

In questo caso studio sono state misurate le microdurezze dei 14 campioni metallografici utilizzati nella simulazione di brasatura e nei 6 campioni in cui sono stati inglobati solamente i substrati.

Per quanto riguarda i primi, sono state misurate le durezze nella zona di reazione (quando presente) e nel bulk.

Lo strumento utilizzato in questa sede è riportato in Figura 3.13



Figura 3.13: durometro Vickers laboratori DISAT

3.3.4 La diffrattometria di raggi X

Si tratta di una tra le tecniche di analisi più utilizzate per lo studio della struttura dei solidi cristallini.

La diffrazione è un fenomeno associato alla propagazione delle onde e si verifica quando si imbattono in un ostacolo di dimensione comparabile alla loro lunghezza d'onda, il quale causa una distorsione della traiettoria delle onde stesse [10].

Tale fenomeno è tipico di ogni tipologia di onda, come il suono, le onde elettromagnetiche, le onde radio etc.

Poiché la spaziatura tra gli atomi di un cristallo possiede un ordine di grandezza paragonabile alla lunghezza d'onda λ , esso costituisce un reticolo di diffrazione per i raggi X, le cui direzioni sono funzione della geometria del cristallo stesso. Per quanto riguarda l'intensità dei raggi X difratti, esse sono determinate dalla distribuzione degli elettroni, per cui, forniscono informazioni su tale distribuzione [10].

L'energia sviluppata da tali radiazioni è molto elevata, motivo per cui si tratta di un'analisi che permette di indagare sul materiale in profondità; qualora, invece, si volessero investigare solo gli strati superficiali, occorre ridurre l'angolo radente [10].

L'interazione tra le radiazioni elettromagnetiche e la materia può avvenire tramite:

- Assorbimento: viene ceduta al materiale tutta o gran parte dell'energia della radiazione, il che provoca transizioni elettroniche che portano all'espulsione degli elettroni dagli atomi (tale fenomeno è anche definito (*effetto fotoelettrico*);
- diffusione (scattering): in tale caso si verifica la diffusione delle radiazioni dalla materia e le
 onde ad esse correlate mutano la direzione di propagazione. L'interazione tra onde
 elettromagnetiche e la materia può avvenire in due modalità di scattering, ossia, *scattering
 elastico*, in cui si verifica la deviazione in ogni direzione dei fotoni della radiazione incidente
 senza perdita energetica; oppure *scattering anelastico*, in cui la diffusione della radiazione dalla
 materia è accompagnata da scambio di energia [10].

I raggi X si possono produrre secondo due modalità:

- Eccitazione di elettroni di core negli atomi: questo metodo è utilizzato nei tubi a raggi X, per applicazioni di laboratorio;
- Accelerazione di elettroni liberi: tale metodo, invece, viene utilizzato nei sincrotroni.

Si riporta in *Figura 3.14* un'immagine a un diffrattometro da laboratorio.



Tabella 3.15: diffrattometro da laboratorio [10]

in Figura sono riportati i principali componenti e parametri dello strumento, tra cui:

- *X-ray Tube tower*, ossia la sorgente della radiazione;
- Soller slits, utili a minimizzare la divergenza assiale del raggio incidente e del raggio diffratto;
- Collimating slits consistono in un dispositivo che restringono il fascio di radiazioni;
- Sample holder, sul quale viene disposto il campione;
- *Receving slit*, il quale serve a ridurre la divergenza laterale del raggio diffratto; la risoluzione e l'intensità dei picchi sono condizionati da questo componente.

• *Detector* ha la funzione di convertire i fotoni provenienti dalla diffrazione della radiazione in impulsi elettrici.

Il fenomeno della diffrattometria è governato dalla Legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

In cui:

- θ è l'angolo che formano fascio uscente e piano cristallino;
- λ rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione;
- *d* è la istanza tra due piani cristallini adiacenti,
- *n* corrisponde a un numero intero positivo.

Secondo tale legge i raggi X incidenti su piani cristallini diversi ma paralleli vengono in parte trasmessi e in parte riflessi; per questo motivo si osservano fenomeni di interferenza. La direzione dei raggi che hanno subito la diffrazione è funzione solamente del reticolo di traslazione, ossia dei parametri cella elementare a prescindere dal numero di atomi da essa contenuti [10].

Si riporta in Figura 3.16 uno schema relativo al fenomeno fisico espresso da tale legge.



Tabella 3.15: Schema del fenomeno di interferenza [11]

Le quantità osservabili in un'analisi XRD sono la posizione, l'intensità, la forma dei picchi e il fondo sottostante.

La posizione dei picchi dipende solamente dalle deformazioni della cella elementare in esame e dai parametri reticolari. Facendo riferimento alla legge di Bragg, si può notare come la distanza tra due piani cristallini adiacenti d si possa ricavare in modo semplice dalla conoscenza dell'angolo θ .

Per quanto riguarda l'intensità dei picchi, essa è funzione del peso atomico degli atomi presenti nella cella elementare, dalle loro posizioni e dalla struttura della cella stessa.
L'ampiezza dei picchi, invece, dipende dalla grandezza delle fasi presenti nel materiale in esame: se si osservano picchi stretti significa che sono presenti grani cristallini di grandi dimensioni; mentre se si verificano picchi ampi, significa che sono presenti grani cristallini molto fini [10].

In questa sede si sono stati sottoposti a tale analisi 12 campioni, ossia quelli realizzati interamente nei laboratori del DISAT, al fine di verificare le fasi formatesi a seguito della simulazione di brasatura.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. Andreoni "Le leghe di Zinco Zama", *Quaderno della colata a pressione delle leghe di Zinco*, Ediment (1998).

[2] Kiyotaka Wasa, Shiregu Hayakawa, "Handbook of sputter deposition technology - Principles, technology and applications", 1992

[3] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi, "Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials", (2003)

[4] S.P. Hu, C.N. Niu, H. Bian, X.G. Song, J. Cao, D.Y. Tang, "Surface-activation assisted brazing of Al-Zn-Mg-Cu alloy: Improvement in microstructure and mechanical properties", *Materials Letters* 218 (2018) 86–89.

[5] W. Dai et al. Trans. Non ferrous Mat. Soc. China, 22 (2012) 30-35

[6] Xiao B. et al. "Oxide film on 5052 aluminium alloy: Its structure and removalmechanism by activated CsF–AlF3flux in brazing", *Applied Surface Science* 337 (2015) 208–215

[7] Gancarz T. et al "Effect of Ag addition to Zn-12Al alloy on kinetics of growth" *Journal of Alloys* and Compounds 582 (2014) 313-322

of intermediate phases on Cu substrate

[8] Z. Tang, T. Seefeld, F. Vollertsen, "Laser brazing of aluminum with a new filler wire AlZn13Si10Cu4 Z", *Physics Procedia* 41 (2013) 128 – 136.

[9] D. Wei, X. Songbai, S. Bo, L. Jiang, W. Suiqing, "Study on Microstructure of 6061 Aluminum Alloy Brazed with Al-Si-Zn Filler Metals bearing Sr and Ti", *Rare metal Materials and Engineering* 42 (2013) 2442-2446.

[10] Materiale didattico del corso di Chimica Fisica, corso di laurea in Scienza dei Materiali, docenteA. Corrias, anno accademico 2011/2012, Università degli Studi di Cagliari.

[11] B. Mihaylova, U. Bismayer, "Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures", (2012)

SITOGRAFIA

[I] www.cometmetalli.it

[II] www.makeitfrom.com

CAPITOLO 4 Analisi dei risultati

4.1 Trattamenti termici

Sono stati effettuati 14 trattamenti termici di cui:

- 12 trattamenti presso i laboratori del DISAT del Politecnico di Torino, dei quali: tre utilizzando come brasante lo zinco e substrato Al 5182 (senza flux, con il flux e con il coating di Zinco); altri tre utilizzando sempre lo Zinco come brasante, mentre Al 6016 come substrato (anch'esso senza flux, con il flux e con il coating di Zinco); gli altri sei trattamenti sono stati effettuati utilizzando come lega brasante la ZAMA 5 e i medesimi substrati e rispettivi trattamenti superficiali.
- 2 trattamento presso la Taurus'80 S.p.A., utilizzando la ZAMA come lega brasante e Al 5182 e Al 6016 come substrati dapprima sabbiati.

Si riportano gli esiti dei trattamenti termici eseguiti.

4.1.1 Substrato di alluminio e brasante di zinco

4.1.1.1 Al 5182 – Zn

Si è proceduto con lo spreading test adoperando Al 5182 come substrato e lo zinco come brasante secondo la seguente procedura:

- Il primo step del test è riportato in *Figura 4.1*, nella quale si può osservare che i campioni sono stati dapprima posizionati su un supporto di grafite di cui: il primo campione con solo zinco (posizionato a sinistra); il secondo campione con flux e zinco posizionato a destra, accanto a una spugna di titanio.
- Successivamente i campioni sono stati inseriti nel forno tubolare con le seguenti condizioni²:
 - Atmosfera controllata con flusso di Argon.
 - ➢ Temperatura: settaggio a 450°C (480°C effettivi).
 - ➢ Tempo: 5 minuti.
 - ➢ Rampa:10 °C/minuto.

In *Figura 4.2* sono rappresentati entrambi i campioni di Al 5182 – Zn dopo il trattamento termico, sui quali si si osserva un mutamento nella piastrina di zinco a seguito del trattamento: nel campione Al 5182 – Zn (sinistra) è presente il pezzetto rettangolare di zinco che è rimasto parzialmente integro dopo il taglio; per

² Sono state utilizzate tali condizioni poiché, in attività sperimentali precedenti a tale studio, si sono rivelate ideali per effettuare una simulazione di brasatura utilizzando leghe leggere come substrato e lo Zn puro come brasante. Esse verranno utilizzate anche nei trattamenti successivi, in cui è stato adoperato tale metallo d'apporto.

quanto riguarda il campione Al 5182 – Zn con flux (destra) è evidente che lo zinco sia passato allo stato liquido durante il processo, infatti si possono facilmente osservare delle gocce dalla forma allungata.



Figura 4.1: Al 5182 – Zn (sinistra) e Al 5182 – Zn con flux (destra) prima del trattamento termico



Figura 4.2: Al 5182 – Zn (sinistra) e Al 5182 – Zn con flux (destra) dopo il trattamento termico

4.1.1.2 Al 6016 – Zn

Si è proseguito con lo spreading test adoperando Al 6016 come substrato e zinco come brasante. In *Figura* 4.3 si riportano Al 6016-Zn (sinistra) e Al 6016-Zn con il flux (destra, accanto alla spugna in titanio) prima del trattamento termico; mentre in *Figura* 4.4 si riportano i campioni a seguito del trattamento, effettuato sempre nel forno tubolare con le condizioni descritte nel sotto-paragrafo 4.1.1.1.



Figura 4.3: Al 6016 – Zn (sinistra) e Al 6016 – Zn con flux (destra) prima del trattamento termico



Figura 4.4: Al 6016 – Zn (sinistra) e Al 6016 – Zn con flux (destra) *dopo il trattamento termico*

In assenza di flux il pezzo di zinco appare minimamente modificato mantenendo la propria forma rettangolare; mentre in presenza di flux è evidente il passaggio dello zinco allo stato liquido durante il trattamento e la sua solidificazione sotto forma di gocce sulla superficie dell'alluminio.

4.1.1.3 Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated - Zn

In tali campioni si è proceduto con lo spreading test a seguito del trattamento superficiale di sputtering. Si riportano in *Figura 4.5* i campioni prima del trattamento termico, in cui si ha Al 5182-Zn a sinistra Al 6016-Zn a destra, accanto alla spugna di Ti. Il risultato del trattamento è riportato in *Figura 4.6*, utilizzando sempre le condizioni descritte nel paragrafo 4.1.1.





Figura 4.5: Al 5182 – Zn (sinistra) e Al 6016 – Zn (destra) prima del trattamento termico

Figura 4.6: Al 5182 – Zn (sinistra) e Al 6016 – Zn (destra dopo il trattamento termico

Al termine del trattamento termico i pezzi di zinco hanno mantenuto una forma rettangolare su entrambi i campioni ma evidenziano segni di modifica e di parziale passaggio allo stato liquido durante il trattamento.

4.1.2 Substrato di alluminio e brasante di ZAMA 5

4.1.2.1 Al 5182 – ZAMA 5 (Taurus'80 S.p.A.)

Lo spreading test su questo campione è stato realizzato presso la Taurus'80 S.p.A. adoperando la ZAMA 5 come brasante e Al 5182 come substrato secondo i seguenti steps:

- Disposizione dei trucioli di ZAMA 5 sulla superficie, come riportato in Figura 4.7.
- Trattamento termico per mezzo di un forno secondo le seguenti condizioni:
 - > Atmosfera non controllata (condizioni ambiente).
 - > Temperatura di primo tentativo: settaggio a 464 °C (484°C effettivi).
 - > Temperatura di secondo tentativo: settaggio 477 °C (504 °C effettivi).
 - Temperatura di terzo tentativo: settaggio a 500 °C (519 °C effettivi).
 - ➤ Tempo: 45 minuti in forno.

L'esito del trattamento termico è riportato in Figura 4.8.



Figura 4.7: Al 5182 e trucioli di ZAMA 5 prima del trattamento termico



Figura 4.8: Al 5182 e trucioli di ZAMA 5 dopo il trattamento termico

A seguito del trattamento i trucioli di ZAMA 5 sembrano aver mantenuto la loro forma e tendono a distaccarsi dal substrato. Il substrato risulta di colore più scuro (rispetto a come appariva prima del trattamento) e su di esso sono comparsi degli aloni in corrispondenza dei trucioli. Tale risposta da parte del substrato indicherebbe che si è verificata una reazione tra la lega di alluminio e la Zama 5.

L'esperimento descritto in questo paragrafo, svolto presso la Taurus '80, è stato il primo ad essere realizzato in questo lavoro di tesi; i tests svolti presso il Politecnico di Torino, sia quelli in cui è stato utilizzato lo Zinco sia quelli con la Zama 5, sono stati realizzati successivamente.

Per quanto riguarda la scelta della temperatura di processo, si è dovuto procedere per tentativi, in quanto dalla letteratura scientifica non sono state riscontrate informazioni riguardo l'utilizzo della Zama come lega brasante.

La Zama 5 possiede una temperatura di fusione che si trova nel range 379°C - 388°C [1], di conseguenza, si è scelta una temperatura di primo tentativo più alta al fine di verificare se, nelle tempistiche stabilite, si manifestasse una reattività della Zama liquida con le piastre di Alluminio.

Tuttavia, trascorso il tempo di processo, con questa temperatura di setaggio si è considerato che la Zama non avesse reagito col substrato di alluminio, in quanto gli stessi trucioli non avevano mutato il loro aspetto, conservando lo stato riportato in *Figura 4.7*.

Si è proceduto con un secondo test sul medesimo campione, settando la temperatura a un valore maggiore del precedente di circa 10°C-15°C. Con la temperatura di secondo tentativo i trucioli hanno mostrato un cambiamento nella forma, ossia apparivano distesi sulla superficie ma non adesi; anche il substrato di alluminio non mostrava una reazione evidente sulla superficie.

Si è scelto, quindi, di adottare una temperatura di terzo tentativo di 500 °C, aumentando di circa 20°C rispetto a quella di secondo tentativo, e si è ripetuto il test. Concluso il processo, il risultato ha mostrato una evidente reazione della Zama liquida, come si può osservare dalla *Figura 4.8*.

Per via del fatto che la temperatura adottata nel terzo test abbia mostrato una reazione tra Zama e lega di Alluminio e per via della mancanza di informazioni dalla letteratura scientifica, si è scelto di utilizzarla anche per i successivi tests con la Zama svolti nei laboratori del DISAT.

Si può ritenere che, nonostante in condizioni statiche la temperatura di fusione sia nettamente inferiore, la Zama abbia una cinetica di formazione del liquido più lenta rispetto allo Zinco puro, data la presenza del Rame e dell'Alluminio in lega; per tale ragione, è possibile che sia necessario un tempo maggiore per ottenere la formazione del liquido. Di conseguenza, al fine di mantenere invariato il parametro relativo al tempo di processo, è stato necessario adottare temperature molto elevate al fine di rilevare una reazione.

Dai risultati ottenuti è stato evidenziato anche un altro aspetto: quando si verifica la formazione del liquido, esso raggiunge alte temperature ed è quindi molto reattivo con l'Alluminio; di conseguenza, le prime gocce che si formano penetrano velocemente all'interno del substrato, mentre la restante parte del truciolo rimane allo stato solido.

Dall'analisi dei risultati, tuttavia, è ragionevole affermare che tale temperatura sia eccessiva, in quanto la reazione che si è sviluppata è troppo spinta e, in alcuni punti, ha attraversato l'intero spessore della piastra di alluminio, dando origine ad aloni di colore scuro anche sulla superficie opposta del campione.

4.1.2.2 Al 6016 – ZAMA 5 (Taurus'80 S.p.A.)

Sempre presso la Taurus'80 S.p.A. è stato realizzato un secondo spreading test, utilizzando in questo caso Al 6016 come substrato e, come brasante, sempre la ZAMA 5. Si è proceduto secondo le seguenti condizioni:

- Disposizione dei trucioli di ZAMA 5 sulla superficie, come riportato in Figura 4.9.
- Trattamento termico in forno secondo le seguenti condizioni:
 - Atmosfera non controllata (condizioni ambiente).
 - ➤ Temperatura: settaggio a 500 °C (519 °C effettivi).
 - ➤ Tempo: 15 minuti in forno.
 - L'esito del trattamento è osservabile in Figura 4.10.



Figura 4.9: Al 6016 - ZAMA 5 prima del trattamento



Figura 4.10: Al 6016 - ZAMA 5 dopo il trattamento

Anche in questo caso, a seguito del trattamento i trucioli di ZAMA 5 sembrano aver mantenuto la loro forma e tendono a distaccarsi dal substrato. Il substrato risulta di colore più scuro (rispetto a come appariva prima del trattamento) e su di esso sono comparsi degli aloni in corrispondenza dei trucioli.

4.1.2.3 Al 5182 – ZAMA 5

La ZAMA 5 è stata adoperata come brasante anche nell'attività sperimentale svolta al Politecnico di Torino. Le condizioni utilizzate nello spreading test, adoprando Al 5182 come substrato, sono le seguenti:

• In *Figura 4.11* sono riportati entrambi i campioni prima del trattamento, di cui Al 5182-ZAMA 5 a sinistra e Al 5182-ZAMA 5 con il flux a destra, accanto alla spugna di titanio.

- I campioni sono stati successivamente inseriti nel forno tubolare secondo le seguenti condizioni:
 - Atmosfera controllata con flusso di Argon.
 - ➤ Temperatura: settaggio a 490°C (522°C effettivi)
 - ➢ Tempo: 5 minuti.
 - ➢ Rampa: 10 °C/minuto.

In Figura 4.12 è riportato l'esito dello spreading test.





Figura 4.11: Al 5182 – Zama 5 (sinistra) e Al 5182- Zama 5 con flux (destra) prima del trattamento termico

Figura 4.12: Al 5182 – Zama 5 (sinistra) e Al 5182- Zama 5 con flux (destra) dopo il trattamento termico

In assenza di flux l'aspetto del campione è simile a quento osservato nel test precedente condotto in aria presso Taurus 80. I trucioli mantengono la loro forma e si osserva la comparsa di aloni sulla superficie del campione, al contrario in presenza di flus i trucioli appaiono come goccioline sulla superficie del campione (a indicare formazione di liquido durante il trattamento) e la superficie del campione non presenta né aloni né variazioni di colore.

4.1.2.4 Al 6016 – ZAMA 5

Si è proseguito effettuando lo spreading test adoperando Al 6016 come substrato e ZAMA 5 come brasante. Sono state impostate le medesime condizioni di processo descritte nel sotto paragrafo 4.1.2.3. In *Figura 4.13* sono riportati i campioni Al 6016-ZAMA 5 (sinistra) e Al 6016-ZAMA 5 con il flux (destra) prima del trattamento termico. In *Figura 4.14* si riportano i campioni a seguito del trattamento.





Figura 4.13: Al 6016-Zama 5 (sinistra) e Al 6016-Zama5 con flux (destra) prima del trattamento termico

Figura 4.14: Al 6016-Zama 5 (sinistra) e Al 6016-Zama5 con flux (destra) dopo il trattamento termico

Anche in questo caso, in assenza di flux l'aspetto del campione è simile a quanto osservato nel test condotto in aria presso Taurus 80, i trucioli mantengono la loro forma tuttavia, rispetto al campione prima descritto (Al5182) gli aloni superficiali in corrispondenza dei trucioli sono meno evidenti. Al contrario in presenza di flux i trucioli appaiono come goccioline sulla superficie del campione (a indicare formazione di liquido durante il trattamento) e la superficie del campione non presenta né aloni né variazioni di colore.

4.1.2.5 Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Zama 5

L'ultimo spreading test è stato effettuato con i substrati Al 5182 e Al 6016 sottoposti dapprima al trattamento superficiale di sputtering con Zn, per poi proseguire con il trattamento termico adoperando la ZAMA 5 come brasante. Sono state impostate le medesime condizioni di processo descritte nel sotto paragrafo 4.1.2.3. Si riportano in *Figura 4.15* i campioni prima del trattamento, con Al 5182-ZAMA 5 (sinistra) e Al 6016-ZAMA 5 (destra). In *Figura 4.16* sono presenti i campioni a seguito del trattamento termico.



Figura 4.15: Al 5182-Zama 5 (sinistra) e 6016-Zama 5 (destra) prima del trattamento termico



Figura 4.16: Al 5182-Zama 5 (sinistra) e 6016-Zama 5 (destra) dopo il trattamento termico

In entrambi i casi i trucioli mantengono la loro forma a seguito del trattamento, ma si può notare una significativa variazione di colore del substrato a seguito del trattamento (esso appare più chiaro).

A seguito dei trattamenti termici effettuati su tutti i campioni, è stata osservata la superficie al microscopio ottico. Si ritiene di riportare le immagini più significative in cui in un caso, *Figura 4.17*, si osserva un cambio di colore ma, apparentemente, non un cambio di morfologia mentre, quest'ultimo, è evidente nel caso riportato in *Figura 4.18*. In altri casi, la superficie non ancora preparata per l'osservazione del piano trasversale risultava troppo rugosa e, pertanto, non è stato possibile riportare ulteriori immagini.



Figura 4.17: Al 5182 - Zn a 200X



Figura 4.18: Al 6016 - Zn a 200X

BIBLIOGRAFIA

[1] Zinco e le leghe zinco per getti, Normativa italiana UNI EN 12844, (ottobre 2000)

4.2 Microstruttura

A seguito dei trattamenti superficiali e termici effettuati sui campioni, si è proceduto con la preparazione metallografica dei campioni e l'osservazione al microscopio ottico del piano trasversale, al fine di analizzarne la microstruttura.

Sono stati preparati 14 campioni, di cui:

- 6 con lo zinco come brasante dei quali: Al 5182 Zn con e senza flux, Al 6016 Zn con e senza flux e Al 5182 e 6016 Zn con il rivestimento di zinco.
- 8 con la ZAMA 5 come lega brasante dei quali: Al 5182 ZAMA 5 con e senza flux, Al 6016
 ZAMA 5 con e senza flux, Al 5182 e 6016 ZAMA 5 con il rivestimento di zinco, Al 5182 e 6016 ZAMA 5 dapprima sabbiati.

Le piastrine di zinco e i trucioli di ZAMA 5 posizionati sopra la superficie del substrato di alluminio, quando raggiungono una determinata temperatura durante lo spreading test, passano allo stato liquido in modo più o meno considerevole; in tale condizione si possono verificare due possibilità: o il brasante bagna in modo uniforme la superficie, oppure si concentra in alcune zone in funzione della bagnabilità della superficie e, in relazione a quest'ultima, si realizza o meno una reazione tra brasante e substrato. Tali aspetti sono stati analizzati e si riportano i risultati ottenuti dall'osservazione della microstruttura e della morfologia al microscopio ottico.

4.2.1 Campioni metallografici Al – Zn: analisi del piano trasversale

4.2.1.1 Al 5182 – Zn

$\underline{A1\ 5182-Zn}$

In tale caso, nonostante l'utilizzo di alti ingrandimenti, non è stato possibile individuare una zona di reazione a livello microstrutturale, come riportato in *Figura 4.19* e *Figura 4.20*.

Si rimanda alla misura della microdurezza e all'analisi EDS la verifica di un'eventuale presenza di una zona di reazione tra alluminio e zinco.



Figura 4.19: interfaccia Al 5182 - Zn a 500X



Figura 4.20: zona dell'alluminio a 500X

<u>Al 5182 – Zn con flux</u>

In questo campione, a seguito del trattamento termico, si è verificata la formazione di gocce sulla superficie del substrato di diversa dimensione e forma. In *Figura 4.21* e *Figura 4.22* sono riportate le due gocce che è stato possibile esporre nella preparazione metallografica e, quindi, osservare. Esse sembrano essersi dilatate leggermente, come riportato in *Figura 4.23* e non presentano una zona di contatto con in substrato di lega di alluminio. Si riporta in *Figura 4.24* la zona interna della goccia.



Figura 4.21: Al 5182 - Zn (goccia grande) a 20 X



Figura 4.22: Al 5182 - Zn (goccia piccola) a 50X



Figura 4.23: interfaccia Al 5182 - Zn a 200X



Figura 4.24: centro della goccia a 500X

L'osservazione al microscopio ottico della sezione trasversale del campione evidenzia che le gocce di lega brasante, formatesi sulla superficie a seguito del trattamento termico, non presentano uno stretto legame con la superficie della lega di alluminio.

4.2.1.2 Al 6016 - Zn

$\underline{Al\ 6016-Zn}$

Si riportano le immagini relative al campione metallografico Al 6016 – Zn senza utilizzo del flux. Dall'osservazione effettuata al microscopio ottico emerge una zona superficiale con una colorazione leggermente più chiara, come riportato in *Figura 4.25*; tuttavia, essa potrebbe essere riconducibile alle operazioni di lucidatura della superficie. Non si evidenziano invece importanti differenze di microstruttura tra la superficie e il cuore del campione. Tale osservazione verrà successivamente verificata tramite la misura della microdurezza e l'analisi EDS effettuata al FESEM.



Figura 4.25: interfaccia Al 6016 - Zn a 200X e 500 X

<u>Al 6016 – Zn con flux</u>

Si riportano le immagini relative al campione metallografico Al 6016 - Zn con il flux, dalle quali emerge che la reazione si è spinta in profondità e delle porosità da ritiro, come riportato in *Figura 4.26*.



Figura 4.26: Al 6016 - Zn con flux a 20 X - diffusione dello Zn in due zone del campione

In questo caso l'interfaccia goccia di lega brasante (formatasi nel trattamento termico) e superficie risulta più continua rispetto al caso della lega Al 5182. Si osserva, in alcuni casi, che si è verificata una reazione con penetrazione della lega brasante attraverso lo spessore della lega di alluminio con formazione di una zona di reazione, come riportato in *Figura 4.27*, dalla quale emerge una struttura globulare e una microstruttura mista fine eutettica.



Figura 4.27: zona di reazione nella goccia a 200X

4.2.1.3 Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated - Zn

Al 5182 Zn sputtering coated - Zn

Si riportano le immagini relative al campione metallografico Al 5182 – Zn con trattamento superficiale di rivestimento di Zn tramite sputtering della piastrina di alluminio. Gli spessori di riporto sono inferiori a mezzo micrometro. In *Figura 4.28* è evidente una struttura dendritica in corrispondenza della zona superficiale.



Figura 4.28: interfaccia Al 5182 – Zn a 50X e 200X

Lo spessore visibile dello strato superficiale è di circa 50 micrometri. Si ritiene che esso derivi sostanzialmente dal materiale di brasatura e solo minimamente da quello riportato con sputtering.

Nel caso in esame, è evidente che il piccolo spessore di liquido che si è formato si è distribuito su tutta la superficie della piastra di alluminio (bisogna tuttavia evidenziare che lo zinco potrebbe non essere passato tutto allo stato liquido istantaneamente). Una volta che la temperatura ha raggiunto il valore di settaggio del forno e, dopo mantenimento per 5' inizia poi a scendere. Prendendo in considerazione l'affinità tra Al e Zn (vedere diagramma di stato) è possibile una solubilizzazione di Al che potrebbe avere arricchito il liquido, inizialmente formato solo da Zn. In tale condizione, il liquido formatosi inizia a solidificare dando origine a piccoli germi di nucleazione i quali crescono e vanno ad occupare un determinato spessore. Il liquido, nel passaggio allo stato solito, subisce una contrazione di volume dando origine agli spazi tra i bordi grano. Tali spazi, come osservabile in *Figura 4.28*, hanno una dimensione maggiore in corrispondenza dei bordi grano superficiali e minore in corrispondenza di quelli vicini alla zona dell'alluminio. Tale fenomeno potrebbe ricondursi al fatto che l'alluminio, avendo una conducibilità termica più elevata, nella zona di contatto con lo zinco allo stato liquido permetta una crescita di particelle di dimensione inferiore rispetto a liquido superficiale; quest'ultimo, infatti, solidifica per ultimo ed è, quindi, permessa la crescita di particelle più grandi e maggiori porosità.

In *Figura 4.29* è stata ricavata un'immagine relativa alla zona dell'alluminio in cui si può notare la presenza di particelle di seconda fase.



Figura 4.28: zona dello zinco a 500X e 1000X



Figura 4.29: zona dell'alluminio a 1000X

Al 6016 Zn sputtering coated - Zn

Dalle immagini ricavate al microscopio ottico emerge una sorta di alone in corrispondenza della superficie ma non un cambio di morfologia, come riportato in *Figura 4.30*; per questo motivo, è ragionevole pensare che questa differenza di colorazione sia riconducibile alla lucidatura. Tale osservazione verrà successivamente verificata tramite la misura della microdurezza e l'analisi EDS effettuata al FESEM.



Figura 4.30: interfaccia Al 6016 - Zn a 50 X e 200 X

4.2.2 Campioni metallografici Al – ZAMA 5

4.2.2.1 Al 6016 e Al 5182 - ZAMA 5 (Taurus '80 S.p.A.)

<u>Al 6016 – ZAMA 5</u>

Per quanto concerne l'utilizzo della ZAMA 5 si è scelto di impostare una temperatura per il trattamento termico maggiore rispetto a quanto fatto per lo zinco puro. Dalle immagini ricavate si evidenzia che il liquido non solo ha reagito con l'alluminio, ma la zona di reazione in alcuni punti ha interessato completamente lo spessore del campione, come riportato in *Figura 4.31*. Tale comportamento dipende prioritariamente dall'alta temperatura di settaggio.



Figura 4.31: Al 6016 – ZAMA 5 a 100 X e 200 X

<u>Al 5182 – ZAMA 5</u>

Anche in questo caso, utilizzando Al 5182 come substrato, si può notare una zona di reazione in superficie di colore chiaro e infiltrazioni scure tra la lega di alluminio e la zama 5, come riportato in *Figura 4.32* e, a più alti ingrandimenti, in *Figura 4.33*. Sono presenti anche zone eutettiche.



Figura 4.32: zona di reazione tra Al 5182 - ZAMA 5 200X



Figura 4.33: zona di reazione tra Al 5182 - ZAMA 5 a 500X

4.2.2.2 Al 5182 – ZAMA 5

<u>Al 5182 – ZAMA 5</u>

Si riporta la condizione generale, a bassi ingrandimenti, del campione metallografico Al 5182 – ZAMA 5 in *Figura 4.34*.



Figura 4.34: Al 5182 - ZAMA 5 a 20X e 50X

Questo campione presenta un significativo strato di reazione superficiale che interessa in modo continuo tutta la superficie e, in alcuni punti penetra più in profondità, creando delle zone di reazione simili a gocce. In questo caso si osserva la presenza di uno strato di reazione anche sulla superficie opposta a quella sulla quale era stata posizionata la lega brasante, come riportato in *Figura 4.36*, e sui lati, come evidenziato dalla *Figura 4.37*. Da tali immagini si può riscontrare un comportamento analogo al

campione Al 5182 Zn sputtering coated – Zn, descritto nel sotto paragrafo 4.2.1.3, per quanto riguarda la formazione di bordi grano molto evidenti e con spazi tra le dendriti maggiori in corrispondenza della superficie e minori vicino all'interfaccia con l'alluminio.



Figura 4.35: interfaccia superiore Al 5182 - ZAMA 5 a 500X



Figura 4.36: interfaccia inferiore Al 5182 - ZAMA 5 a 500X



Figura 4.37: interfaccia laterale Al 5182 - ZAMA 5 a 500X



Figura 4.38: bordi grano con formazione di miscela eutettica a 1000X



Figura 4.39: bordi grano superficiali a 1000 X

Quando si forma un sufficiente quantitativo di liquido, esso reagisce e penetra in profondità; tale liquido reagisce nelle zone in cui il solido è più "debole", ossia a bordo grano e, per questa ragione, essi sono molto evidenti, come emerge dalla *Figura 4.38* (nella quale sono presenti anche zone con formazione di miscela eutettica) e dalla *Figura 4.39*.

Al 5182 – ZAMA 5 con flux

Come emerge dalla *Figura 4.40* e *Figura 4.41*, si è verificata la formazione di due gocce di diversa dimensione che non presentano una zona di contatto con in substrato di lega di alluminio e non sembrano essersi dilatate; questo aspetto potrebbe significare l'assenza di una reazione.

Non si osserva, infatti, in corrispondenza della superficie della lega di alluminio, la presenza di alcuno strato di reazione evidente.

Bisogna sottolineare che il magnesio, già presente in quantità importante nelle leghe dell'alluminio della serie 5000 (nella lega 5182 adoperata negli esperimenti si trova tra il 4-5%), dà origine all'ossido di magnesio, il quale è difficile da rimuovere e non permette una buona distribuzione del liquido.



Figura 4.46: Al 5182 - ZAMA 5 (sfera più grande) a 20X



Figura 4.47: Al 5182 - ZAMA 5 (sfera più piccola) a 20X



Figura 4.42: interfaccia Al 5182 - ZAMA 5 (sfera grande) a 100X



Figura 4.43: interfaccia Al 5182 - ZAMA 5 (sfera piccola) a 100X

A più alti ingrandimenti si possono osservare, in corrispondenza della goccia, i cristalli dendritici e le zone interdendritiche, come evidenziato dalla *Figura 4.42* e dalla *Figura 4.43*.

In *Figura 4.44* si possono notare, sempre in corrispondenza della goccia, delle strutture eutettiche, quasi lamellari, con una colorazione tendente al marrone e alcune zone grigie; quest'ultime sono ancora più evidenti in *Figura 4.45*, nella quale è presente anche una sorta di sfondo grigio uniforme riflettente. È possibile, quindi, che si siano formate tre fasi.



Figura 4.44: confine laterale della sfera a 1000X



Figura 4.45: confine inferiore della sfera a 1000X

In *Figura 4.46* è riportata la zona centrale della sfera grande, nella quale le dendriti non sono così evidenti come nelle zone di confine; mentre in *Figura 4.47* si riporta la zona dell'alluminio, nella quale si possono osservare particelle di seconda fase.



Figura 4.46: centro goccia a 1000X



Figura 4.47: zona dell'alluminio a 1000X

4.2.2.3 Al 6016 – ZAMA 5

<u>Al 6016 – ZAMA 5</u>

In questo caso è evidente che si sia verificata una reazione importante. Si può affermare che l'assenza del flux ha fatto in modo che il liquido non si distribuisse in modo omogeneo, ma si concentrasse in gocce; questo fatto, in aggiunta all'utilizzo di una temperatura elevata, ha dato origine a una reattività notevole. Si riportano in *Figura 4.48* la condizione generale del campione e in *Figura 4.49* i dettagli della struttura dendritica formatasi in alcune zone.



Figura 4.48: Al 6016 – ZAMA 5 a 20X



Figura 4.49: struttura dendritica a 200X

Come nel caso del campione metallografico Al 5182 – ZAMA 5 descritto nel sotto paragrafo 4.2.4.2, è evidente una reazione sia in corrispondenza della superficie sulla quale sono stati riposti i trucioli di ZAMA 5, riportata in *Figura 4.50*, sia sulla superficie opposta, *Figura4.51*, sia sui lati, *Figura 4.52*.

Ad alti ingrandimenti è evidente la formazione di miscela eutettica, in corrispondenza delle zone di reazione interdendritiche, come riportato in *Figura 4.53*.



Figura 4.50: interfaccia superiore Al 6016 - ZAMA 5 a 500X



Figura 4.51: interfaccia inferiore Al 6016-ZAMA 5 a 500X



Figura 4.52: superficie laterale Al 6016-ZAMA 5 a 500X



Figura 4.53: zona di reazione a 1000X

<u>Al 6016 – ZAMA 5 flux</u>

Si può osservare un significativo strato di reazione superficiale, in corrispondenza dell'interfaccia lega brasante-substrato. Anche in questo caso lo strato non è omogeneo e uniforme su tutta la superficie ma, come si può osservare dalla *Figura 4.54*; in alcune zone la reazione si è spinta in profondità e sono presenti notevoli ramificazioni verso l'esterno della piastrina di alluminio, tuttavia non si osservano strati di reazione sulla superficie inferiore del campione, né sulle superfici laterali. Sono evidenti strutture dendritiche.



Figura 4.54: Al 6016 –ZAMA 5 a 20X e 50X

Si riportano in *Figura 4.55* la zona di reazione in corrispondenza delle dendriti ad alti ingrandimenti, in cui è possibile osservare la formazione di miscela eutettica.



Figura 4.55: zona di reazione a 500X e 1000X

4.2.2.4 Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated - ZAMA 5

Al 6016 Zn sputtering coated – ZAMA 5

In questo campione, come riportato in *Figura 4.56*, si può osservare una superficie omogenea, a differenza dei campioni metallografici descritti in precedenza in cui è stato possibile apprezzare una reazione tra il substrato e il brasante. È possibile affermare che sia presente una miscela almeno bifasica.



Figura 4.56: Al 6016 - ZAMA 5 a 20X e 200X

Ad alti ingrandimenti è possibile osservare la formazione di miscela eutettica nella zona di reazione, come riportato in *Figura 4.57*.



Figura 4.57: interfaccia di reazione Al 6016 - ZAMA 5 a 1000X

Al 5182 Zn sputtering coated – ZAMA 5

In questo caso è evidente che si sia sviluppata una reazione molto significativa. Essa è visibile anche a bassi ingrandimenti, come riportato in *Figura 4.58*, in cui si può osservare una zona in cui la reazione si è spinta anche attraverso il campione; in *Figura 4.59* si riportano i dettagli della medesima zona, in cui è evidente una struttura globulare e i bordi grano sono molto evidenti.



Figura 4.58: zona di reazione al centro del campione Al 5182-ZAMA 5 a 20X



Figura 4.59: zona di reazione al centro del campione Al 5182-ZAMA 5 a 200X

Nella *Figura 4.60* si riporta una zona differente dalla precedente, in cui si può notare anche a bassi ingrandimenti che la reazione si è sviluppata anche sulla superficie inferiore del campione.



Figura 4.60: zone di reazione del campione Al 5182-ZAMA 5 a 20X

Si può osservare a grandi ingrandimenti l'interfaccia superiore, in *Figura 4.61*, e l'interfaccia inferiore in cui si evidenzia una crescita quasi colonnare, in *Figura 4.62*.



Figura 4.61: interfaccia superiore Al 5182 - ZAMA 5 a 500X



Figura 4.62: interfaccia inferiore Al 5182 - ZAMA 5 a 500X

4.3 Morfologia e composizione chimica

A seguito dell'osservazione effettuata al microscopio ottico, si è proseguito con l'analisi EDS al FESEM dei campioni maggiormente rilevanti da un punto di vista della microstruttura, al fine di comprendere meglio in che misura, brasante e substrato, hanno reagito e, approssimativamente, lo spessore della zona di reazione.

Sono stati analizzati anche i campioni che, dall'osservazione al microscopio ottico, non presentavano una differenza di microstruttura tra bulk e zona superficiale ma solo una differenza di colorazione, al fine di comprendere se ci sia stata o meno una reazione.

I campioni selezionati per l'analisi sono i seguenti:

- Al 5182 Zn con e senza flux;
- Al 6016 Zn con e senza flux;
- Al 6016 e 5182 ZAMA 5 realizzati presso la Taurus'80 S.p.A.

Si riportano i risultati ottenuti dall'analisi effettuata.

4.3.1 Campioni metallografici Al – Zn

4.3.1.1 Al 5182 – Zn

$\underline{A15182} - \underline{Zn}$

In *Figura 4.85* si riporta la prima zona del campione soggetta ad analisi, che corrisponde all'interfaccia tra substrato e brasante.



Figura 4.85: Interfaccia Al5182 – Zn (zona 1)

In *Figura 4.86* è rappresentato l'esito dello spectrum 1, dal quale si evidenzia la presenza di magnesio e alluminio, ma non lo zinco.

Spectrum 1			95 - 1 1100 Active 20 (2010)	1 2 25 3 23 4 43 4 100
en Landerse, Lui, geschoolen zusscher Bilder	Elemento	Wt%	At%	
	Mg	4,4	510	
	Al	85,4	89,28	
	Ca	0,5	0,35	
	Cr	9,71	5,27	
	Zn	0	0	

Figura 4.86: Analisi EDS Al 5182-Zn

È stata effettuata un'analisi EDS anche in una seconda zona del campione, riportata in Figura 4.87.



Figura 4.87: interfaccia Al 5182 - Zn (zona2)

In *Figura 4.88* sono riportati lo spectrum 2 e spectrum 3, nelle quali si nota una notevole presenza di magnesio che dovrebbe essere presente nella lega, ma non a questi tenori, quindi, esiste la possibilità che si sia concentrato. Lo zinco continua ad essere assente.



Figura 4.88: Analisi EDS Al 5182 - Zn (zona 2)

Al 5182 - Zn con flux

In Figura 4.89 si riporta l'immagine ricavata al FESEM relativa all'interfaccia Al 5182-Zn con il flux.



Figura 4.89: interfaccia Al 5182 con flux – Zn (zona 1)

In Figura 4.90 si può evidenziare la presenza dello zinco nello spectrum 4 e spectrum 6.



Figura 4.90: Analisi EDS Al 5182 con flux – Zn (zona 1)

In *Figura 4.91* si riporta un'altra zona del campione analizzata. Si può notare una parte di colorazione chiara, probabilmente causata dall'allumina, adoperata per lucidare il campione metallografico.



Figura 4.91: interfaccia Al 5182 con flux - Zn (zona 2)

In *Figura 4.92* si riportano gli spectrum 7, 9 e 10, dai quali emerge l'assenza di zinco in questa zona del campione. Tale analisi avvalora l'ipotesi iniziale secondo cui la colorazione chiara che emerge dall'immagine possa essere riconducibile alle operazioni di lucidatura.



Figura 4.92: Analisi EDS Al 5182 con flux - Zn (zona 2)

4.3.1.2 Al 6016 – Zn

$\underline{Al\ 6016-Zn}$

Si riporta in Figura 4.93 la prima zona di analisi relativa al campione Al 6016 – Zn.



Figura 4.93: interfaccia Al 6016 – Zn (zona 1)

In *Figura 4.94* si riporta l'esito dell'analisi effettuata. Emerge un quantitativo di carbonio importante. Nello spectrum 3 è presente un grande quantitativo di ossigeno e carbonio, ma sono presenti anche magnesio e zinco. Quest'ultimo è stato rilevato anche nello spectrum 1.



Figura 4.94: analisi EDS Al 6016- Zn (zona 1)

In Figura 4.95 si riporta l'immagine relativa a una seconda zona, scelta per effettuare l'analisi EDS.



Figura 4.95: interfaccia Al 6016 - Zn (zona 2)

L'esito dell'analisi si riporta nella *Figura 4.96* seguente. Anche nello spectrum 4 e 6, come nell'1 e 3, sono presenti importanti quantitativi di carbonio e ossigeno; si rileva anche la presenza di zinco, il quale

si avvicina all'eutettico, come si può osservare dal diagramma di stato Al-Zn riportato nel paragrafo 1.3.2.



Figura 4.96: analisi EDS Al 6016 - Zn (zona2)

Nella seguente *Figura 4.97* si riporta nel dettaglio, a maggiori ingrandimenti, la zona in cui è stato rilevato lo zinco.



Figura 4.97: interfaccia Al 6016-Zn (zona 3)

Come si può osservare in *Figura 4.98*, sono stati scelti tre punti: lo spectrum 7 leggermente sopra l'interfaccia Al 6016 - Zn, il punto 8 è stato preso sull'interfaccia e il 9 sotto, più vicino al lato dell'alluminio. Lo zinco è presente in tutte e tre le zone analizzate, si rilevano anche alte percentuali di carbonio e ossigeno.



Figura 4.98: analisi EDS Al 6016- Zn (zona 3)

In *Figura 4.99* si riporta l'analisi relativa al punto numero 10 e 11. La zona considerata è sotto l'interfaccia, si rilevano ancora tracce di zinco.



Figura 4.99: analisi EDS Al 6016-Zn (zona 3)

In *Figura 4.100* si riporta la scansione lineare per verificare la presenza degli elementi più rilevanti. Si mette in evidenza, quindi, tutto lo spettro lungo i punti appena analizzati (dallo spectrum 1 all'11).

Si può notare la presenza dello zinco lungo tutto lo spettro.



Figura 4.100: scansione lineare Al 6016 - Zn (zona 3)

$\underline{A1\,6016} - \underline{Zn\,con\,flux}$

Si riporta in *Figura 4.101* la prima zona del campione Al 6016 – Zn con flux soggetta ad analisi. Essa corrisponde alla goccia formatasi sulla superficie del substrato durante lo spreading test sulla quale, anche in tale analisi, sono ben visibili le dendriti.



Figura 4.101: Al 6016 – Zn con flux (zona 1)

Verrà analizzata, in particolare, l'interfaccia tra substrato e brasante, riportata in *Figura 4.102* a più alti ingrandimenti. Dall'immagine si evidenzia che, come già osservato al microscopio ottico, l'interfaccia risulta continua.



Figura 4.102: interfaccia Al 6016 - Zn con flux (zona 1)

Dalla *Figura 4.103* si evidenzia una fase ricca di zinco in corrispondenza dello spectrum 13, dove sono presenti crisalli monofasici; l'alluminio è presente all'1,27%, dato in linea con la solubilità massima dell'alluminio nello zinco che corrisponde a circa il 2%. La zona interdendritica e eutettica con la miscela delle due fasi la si può identificare in corrispondenza dello spectrum 12 e 15, dove si ha puù zinco rispetto all'alluminio. Tra il punto 13 e il 12 (come anche il 15) si evidenzia una notevole differenza di quantitativo di zinco e alluminio.

Nello spectrum 14 e 16 si evidenzia una percentuale di silicio che, soprattutto nel primo caso, è molto rilevate. Esso è presente nelle leghe di alluminio della serie 6000, quindi, si tratta di un precipitato che, durante lo spreading, si è depositato in un cristallo che si trovava nella zona del liquido.

Avvicinandosi verso l'interfaccia si rileva più alluminio e meno zinco che, tuttavia, rimane presente in quantità importante; esso, infatti, si trova ancora sullo spectrum 16, punto rilevato vicino all'interfaccia ma nella zona dell'alluminio. Infine, è stato analizzato il punto 17 in cui non è più presente.

+Sp Spectrum 14 +	ectrum 13													
and the state of the second	Spectrum 12	Elemento Spectrum 12		Spectrum 13		Spectrum 14		Spectrum 15		Spectrum 16		Spectrum 17		
	Spectrum 15		Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
	+ Spectrum 16	С	16,19	41,72	6,66	23,59			7,49	22,1	11,62	25,12	12,54	23,74
	+ Spectrum 17	0	3,76	7,28	7,18	19,1	3,58	6,47	5,11	11,32	3,41	5,53	4,44	6,31
	•	Al	19,47	22,33	1,27	2	0,89	0,95	24,88	32,68	61,13	58,83	83,02	69,95
		Si					85,42	88,09			2	1,85		
· [Zn	60,57	28,67	84,9	55,3	10,11	4,48	62,51	33 <i>,</i> 89	21,84	8,68		

Figura 4.103: analisi EDS Al 6016 - Zn con flux (zona 1)
In *Figura 4.110* è rappresentata una seconda zona che è stata oggetto di analisi, in corrispondenza dell'altra goccia formatasi in questo campione metallografico. Anche in questo caso è evidente la struttura dendritica dapprima osservata nell'analisi effettuata al microscopio ottico.



Figura 4.110: Al 6016 con flux - Zn (zona 2)

Verrà analizzata, in particolare, l'interfaccia laterale tra substrato e brasante, riportata in *Figura 4.111* a più alti ingrandimenti. Anche in questo caso l'interfaccia appare continua.



Figura 4.111: interfaccia laterale Al 6016-Zn con flux (zona 2)

In *Figura 4.112* si riporta l'esito dell'analisi EDS eseguita nei punti dal 18 al 22. Il 18,19 e 20 sono stati presi nella goccia (quest'ultimo nei pressi dell'interfaccia); mentre il 21 si trova nella zona dell'alluminio, sempre nei pressi dell'interfaccia; infine il punto 22 si trova in una ramificazione esterna al campione, al fine di comprendere se si tratti di una zona d'interesse o meno.

La presenza dello Zn è stata rilevata in ogni zona esaminata, la cui percentuale è funzione della fase che si è formata.

Per quanto riguarda lo spectrum 18 e 20, essi sono relativi alla stessa zona eutettica lamellare che presenta una colorazione scura, in cui si ha una presenza importante di zinco e inferiore di alluminio.

Il punto 19 è stato posizionato nella zona relativa alla fase ricca di zinco che presenta una colorazione più chiara; essa riporta infatti percentuali molto significative di zinco e l'alluminio entro il 2% che, come affermato in precedenza per l'analisi relativa alla prima goccia (zona 1), rappresenta la quantità massima di alluminio solubile nello zinco.

Il 21 si trova dal lato dell'alluminio, che in questo caso è preponderante, ma si evidenzia ancora la presenza dello zinco.

Per quanto riguarda lo spectrum 22, si evidenzia la presenza del cesio, il quale potrebbe essere associato al flux (che contiene fluoruro di cesio); è presente anche l'ossigeno in percentuale importante e il carbonio, che potrebbero essere entrambi associati al flux: quest'ultimo è in parte evaporato e ha depositato composti metallorganici che sono rimasti presenti.



Figura 4.112: analisi EDS Al 6016 con flux-Zn (zona2)

4.3.2 Campioni metallografici Al – ZAMA 5

4.3.2.1 Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 presso Taurus '80 S.p.A

<u>Al 5182 – ZAMA 5</u>

In *Figura 4.118* si riporta la zona relativa all'indagine della morfologia. In corrispondenza della superficie si può evidenziare, come già osservato al microscopio ottico, un evidente strato diu reazione. Attraverso di esso sono presenti evidenti fessurazioni che rappresentano delle cricche, probabilmente causate dal taglio della piastra di alluminio.



Figura 4.118: Al 5182-ZAMA5 (Taurus'80 S.p.A.)

Verrà analizzata, in particolare, la zona di reazione in corrispondenza della superficie del campione, riportata in *Figura 4.119* a più alti ingrandimenti.



Figura 4.120: zona di reazione Al 5182-ZAMA5 (Taurus'80 S.p.A.)

Nonostante si tratti di una lega di alluminio della serie 5000, che solitamente risulta difficile da brasare a causa di un importante strato di ossido di magnesio superficiale che ne inibisce la reattività, le immagini evidenziano lo sviluppo di un importante strato di reazione e la presenza di percentuali importanti di zinco sulla superficie della lega (*Figura 4.121*).

Nel punto 1 e 5 ci sono percentuali di alluminio e zinco notevoli. Dall'immagine ricavata sembrerebbe che si tratti di un grande cristallo monofasico che, tuttavia, secondo il diagramma di stato, dovrebbe decomporsi eutettoiticamente in alluminio e zinco. Si rileva anche la presenza del magnesio.

Nel punto 4 si rileva tanto magnesio, zinco, poco alluminio e tracce di rame; quest'ultimo è presente nelle leghe ZAMA infatti, come si può notare dall'immagine, è presente nell'eutettico.

+Spectrum 2									
and the second	Elemento	Spect	rum 1	Spectrum 2		Spectrum 4		Spectrum 5	
Spectrum 1		Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
	С			4,72	13,54	4,21	12,83		
SperSperthum 3	0	10,58	19,06	12,06	25,99	10,96	25,06	10,59	18,79
Spectrum 5	Na			3,54	5,31			1,66	2,05
	Mg	0,98	1,16	0,7	0,99	13,38	20,14	0,91	1,07
	Al	65,02	69,45	16,69	21,32	2,5	3,39	65,42	68,8
	Cu					0,8	0,46		
	Zn	23,42	10,32	62,29	32,85	68,15	38,13	21,42	9,3
25µm									

Figura 4.121: analisi EDS della zona di reazione di Al 5182 - ZAMA5 (Taurus'80 S.p.A.)

Si riporta in *Figura 4.126* una seconda zona in cui è stata effettuata l'analisi EDS, che si trova sotto la superficie di reazione, in corrispondenza dell'ultima ramificazione verso la zona dell'alluminio.



Figura 4.126: Al 5182-ZAMA5 sotto la superficie di reazione (Taurus'80 S.p.A.)

Si riporta in *Figura 4.127* il risultato dell'analisi EDS. Nel punto 6 si rileva una percentuale notevole di alluminio ma anche dello zinco.



Figura 4.127: analisi EDS Al 5182-ZAMA5 sotto la superficie di reazione (Taurus'80 S.p.A.)

In *Figura 4.128* si riporta un'altra zona soggetta ad analisi, che corrisponde alla superficie opposta a quella di reazione in cui è stata riposta la ZAMA 5 per effettuare lo spreading test. Si è proceduto ad effettuare l'analisi EDS al fine di verificare l'eventuale presenza di una reazione anche sulla superficie inferiore.



Figura 4.128: superficie inferiore di Al 5182-ZAMA5 (Taurus'80 S.p.A.)

Si riporta in *Figura 4.129* l'esito dell'analisi EDS. Il punto 7 è stato scelto in corrispondenza della superficie, mentre l'8 si trova nella zona dell'alluminio. In nessuno dei due è stato rilevato lo zinco e, quindi, una zona di reazione, analogamente a quento osservato al microscopio ottico.



Figura 4.129: analisi EDS Al 5182-ZAMA5 sulla superficie inferiore (Taurus'80 S.p.A.)

Al 6016 – ZAMA 5 presso la Taurus'80 S.p.A.

In *Figura 4.130* si riporta il campione Al 6016 – ZAMA 5. La zona esaminata è quella in corrispondenza della quale la reazione si è spinta in profondità.



Figura 4.130: Al 6016-ZAMA5 (Taurus'80 S.p.A.)

In *Figura 4.131* si riporta, a più alti ingrandimenti, la zona d'interesse, che corrisponde alla linea sottile che congiunge i due lembi laterali del campione.



Figura 4.131: zona sottile di Al 6016-ZAMA5 (Taurus'80 S.p.A.)

Si può osservare in Figura 4.132 l'esito dell'analisi EDS. In tutti e tre i punti considerati si evidenzia la presenza dello zinco e dell'alluminio.



Figura 4.132: analisi EDS Al 6016-ZAMA5 sulla zona sottile del campione (Taurus'80 S.p.A.)

4.4 Durezza Vickers

Per quanto riguarda i campioni metallografici Al-Zn e Al-ZAMA 5, si è proceduto alla misura della durezza Vickers in diverse zone d'interesse, in particolare in corrispondenza della superficie, del bulk e ove ci fossero evidenti zone di reazione. Tale analisi è stata effettuata al fine di mettere in evidenza differenze e analogie tra il comportamento, in termini di durezza, dei differenti campioni a seguito dei trattamenti superficiali e termici a cui sono stati sottoposti.

Per questa analisi, inoltre, oltre a procedere con la misura della durezza nei campioni metallografici già osservati in precedenza sia al microscopio ottico che al FESEM, sono stati realizzati altri sei campioni, utilizzando il solo substrato di alluminio, al fine di comprendere se i trattamenti termici abbiano inciso sulla durezza delle due leghe. I campioni sono stati realizzati come segue:

- un campione di alluminio 6016 e uno 5182 non tratti termicamente;
- un campione di alluminio 6016 e uno 5182 adoperando la temperatura utilizzata nei trattamenti termici con lo zinco (450°C);
- un campione di alluminio 6016 e uno 5182 con la temperatura adottata per i trattamenti con la ZAMA 5 (490°C).

Le misurazioni sono state effettuate utilizzando 10 gf per un tempo pari a 10 secondi.

Sono state effettuate 5 misure per ogni zona d'interesse, per le quali è stata calcolata la media matematica e la deviazione standard, scartando il valore più basso.

4.4.1 Misurazioni sui campioni metallografici Al – Zn

4.4.1.1 Al 5182 – Zn

<u>Al 5182 – Zn</u>

In questo campione metallografico si è scelto di effettuare la misura in corrispondenza della superficie sulla quale era stata riposta la piastrina di zinco e nel bulk, ossia la zona relativa all'alluminio. Si riportano in *Figura 4.133* le zone d'interesse.



Figura 4.133: Al 5182 - Zn

Si riportano nella *Tabella 4.1* le misure effettuate con la relativa media matematica e deviazione standard. Non si osservano differenze rilevanti tra le due medie. Questo dato si può considerare in linea sia con l'osservazione effettuata al microscopio ottico, da cui anche ad alti ingrandimenti non è stata osservata né una zona di reazione né una differente struttura, sia con l'analisi effettuata al FESEM, in cui non è stata rilevata la presenza di zinco.

D		Media	Dev. St.				
Superficie	29,3 33,3 36,7 41,5 43,3						4,6
Bulk	39,6 ¹	42,4	40,5	41,1	40,5	41,1	0,9

Tabella 4.1: Durezza Vickers Al 5182 - Zn

¹ I valori indicati in colore rosso sono stati scartati ai fini del calcolo della media matematica e della deviazione standard. Anche nelle tabelle seguenti verrà utilizzato lo stesso colore per indicare le misure scartate per il calcolo.

<u>Al 5182 – Zn flux</u>

In questo campione si è scelto di effettuare le misurazioni nella zona dell'alluminio (bulk) e nella goccia formatasi sopra la superficie. Le zone d'interesse si riportano in *Figura 4.114*.



Figura 4.114: Al 5182 - Zn con il flux

Si riporta in *Tabella 4.2* le misurazioni effettuate. I risultati ottenuti si differenziano da quelli ottenuti dagli altri campioni in cui è stata utilizzata la lega 5182, in cui è stata evidenziata una durezza media nella zona di reazione maggiore di quella del bulk. In questo caso il fenomeno è spiegabile considerando che la zona di analisi qui non è propriamente una trsato di reazione superficiale ma una goccia di lega brasante separata dalla superficie che non presenta interfaccia continua con essa. Tale aspetto è presente anche nella lega 6016.

	Media	Dev. St.					
Goccia	32,2	34	34,2	35,2	3,6		
Bulk	41,7	38,2	45,4	44,7	36.4	42,5	3,3

4.4.1.2 Al 6016 – Zn

<u>Al 6016 – Zn</u>

In *Figura 4.115* si riportano le zone d'interesse sulle quali sono state effettuate le misurazioni. Si sono scelte la superficie, al fine di comprendere se la zona di colore più chiaro sia una zona di reazione o sia dovuta alla lucidatura del campione, e il bulk.



Figura 4.115: Al 6016 - Zn

In *Tabella 4.3* sono riportate le misure effettuate. Come si può notare, non ci sono differenze rilevanti tra la media calcolata in corrispondenza del bulk e della superficie. Questo dato, assieme all'osservazione effettuata al microscopio ottico da cui non è stato possibile evidenziare una zona di reazione definita o una differenza di struttura, potrebbe far concludere che non si sia verificata una reazione significativa tra substrato e liquido; tuttavia bisogna sottolineare che, dall'analisi EDS riportata e descritta nel sotto paragrafo 4.3.1.2 del capitolo 4.3, erano emerse tracce di zinco (1.25% nel punto 1 e 2.53% nel punto 3, entrambe in corrispondenza della superficie del campione).

	Media	Dev. St.					
Superficie	24	26,3	26	26,1	1,6		
Bulk	20,8	20.2	24,5	22,3	22,7	22,6	1,5

Tabella 4.3: Durezza Vickers Al 6016 - Zn

Al 6016 - Zn con flux

In *Figura 4.116* si riportano le zone d'interesse. In questo caso è presente una evidente zona di reazione che presenta non solo una colorazione differente ma anche una chiara struttura dendritica. Per tale ragione, in relazione alla zona di reazione, si è scelto di misurare la microdurezza sia nella goccia, sia lungo la linea di confine tra essa e la zona dell'alluminio, al fine di verificare eventuali differenze tra le due. Infine, si è proceduto con la misura della durezza nel bulk.



Figura 4.116: Al 6016 - Zn con flux

In *Tabella 4.4* si riportano le misure effettuate. Si rileva una differenza sostanziale tra la durezza misurata nella zona di reazione e nel bulk. L'interfaccia e la goccia presentano una media pressoché uguale.

	Durezza Vickers [HV=0,01]								
Goccia	73,3	72,5	77	66,5	64.1	72,3	4,4		
Interfaccia	56.1	73,3	65,9	78,6	73,3	72,8	5,2		
Bulk	22,8	21.5	24,2	23,4	23,8	23,6	0,6		

Tabella 4.4: Durezza Vickers Al 6016 - Zn con flux

4.4.1.3 Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn

Al 6016 Zn sputtering coated - Zn

In *Figura 4.117* sono riportate le zone d'interesse. Si è scelto di effettuare le misure in corrispondenza dell'alone superficiale che emerge dall'immagine, al fine di comprendere meglio se si tratta di una zona di reazione o meno, e nel bulk.



Figura 4.117: Al 6016 Zn sputtering coated - Zn

Si riportano in *Tabella 4.5* le misure eseguite. Non emergono differenze sostanziali tra le due medie matematiche; tale dato, in aggiunta all'osservazione effettuata al microscopio ottico dalla quale non è stata rilevata una chiara zona di reazione né una differenza strutturale, potrebbe significare l'assenza di una reazione e ricondurre l'alone superficiale, visibile nell'immagine, alla lucidatura del campione.

	Media	Dev. St.					
Superficie	12,9 19,4 19,5 18,7 21,8						1,3
Bulk	Bulk 19,3 19 21,1 21,4 20,2						0,9

Tabella 4.5: Durezza Vickers Al 6016 Zn sputtering coated- Zn

Al 5182 Zn sputtering coated - Zn

Si riportano in *Figura 4.118* le zone d'interesse. In questo caso è presente una evidente zona di reazione con una struttura dentritica, sulla quale è stato possibile ricavare delle misure. Quest'ultime sono state confrontate con quelle effettuate nel bulk.



Figura 4.118: Al 5182 Zn sputtering coated - Zn

In *Tabella 4.6* sono presenti le misure effettuate. Si può notare una differenza di durezza notevole tra la media relativa alla zona di reazione e al bulk.

		Media	Dev. St.				
Zona di reazione	58,6	64,7	63	61,4	61,9	2,6	
Bulk	41,7	41,7	40,5	42,4	39,6	41,6	0,8

Tabella 4.6: Durezza Vickers Al 5182 Zn sputtering coated- Zn

4.4.2 Misurazioni sui campioni metallografici Al – ZAMA 5

4.4.2.1 Al 6016 e Al 5182 – ZAMA 5 presso Taurus '80 S.p.A

<u>Al 6016 – ZAMA 5 (Taurus '80 S.p.A)</u>

In questo caso la reazione si è spinta in profondità, passando attraverso il campione; per questo motivo, è stata individuata come zona di reazione quella riportata in *Figura 4.119*. Il bulk è stato individuato grossomodo a metà sezione del campione.



Figura 4.119: Al 6016 - ZAMA 5

In *Tabella 4.7* si riportano le misure effettuate. La media relativa al bulk presenta un valore superiore rispetto a quello degli altri substrati in lega 6016 fatti reagire con lo zinco, osservabile nei sotto paragrafi 4.4.2.1 (Al 6016 – Zn con e senza flux) e 4.4.1.3 (Al 6016 Zn sputtering coated – Zn).

	Media	Dev. St.					
Zona di reazione	81	79,4	78,6	82,8	78,6	80,5	1,9
Bulk	41,1	33,1	36,1	37,2	32,5	36,9	3,3

Tabella 4.7: Durezza Vickers Al 6016 - ZAMA 5 (Taurus'80 S.p.A.)

<u>Al 5182 – ZAMA (Taurus '80 S.p.A)</u>

In questo caso si è scelto di effettuare le misure in corrispondenza delle zone evidenziate in *Figura* 4.120.



Figura 4.120: Al 5182 - ZAMA 5 (Taurus'80 S.p.A.)

Si riportano in *Tabella 4.8* le misurazioni effettuate. Anche in questo caso, come per l'esperimento svolto presso la Taurus'80 con la lega 6016 e la ZAMA 5, si evince un aumento della durezza del bulk rispetto alle agli altri substrati in lega 5182 che sono stati fatti reagire con lo zinco (Al 5182 – Zn con e senza flux descritti nel sotto paragrafo 4.4.1.1 e Al 5182 Zn sputtering coated – Zn nel 4.4.1.3).

Ι	Media	Dev. St.
Zona di reazione	102,5	4,2
Bulk	53,8	7,1

Figura 4.8: Durezza Vickers Al 5182 - ZAMA 5 (Taurus'80 S.p.A.)

4.4.2.2 AI 5182 – ZAMA 5

<u>Al 5182 – ZAMA 5</u>

In *Figura 4.121* si può notare una evidente zona di reazione che, in alcune zone, si è spinta in profondità; essa è caratterizzata da cristalli di dimensioni maggiori nella zona superficiale e più piccoli in corrispondenza dell'interfaccia con l'alluminio. Per tale ragione, in relazione allo strato di reazione, si è scelto di misurare la durezza sia nella zona più superficiale (zona di reazione), sia nella zona d'interfaccia.



Figura 4.121: Al 5182 - ZAMA 5

Si riportano in *Tabella 4.9* le misurazioni effettuate. La durezza misurata in tutte le zone risulta inferiore a quelle del campione Al 5182 – ZAMA 5 realizzato presso la Taurus '80 S.p.A., esposte e descritte nel sotto paragrafo 4.4.2.1, in particolare la zona di reazione (media di 102.5, come riportato in *Tabella 4.8* contro il 68.1 in *Tabella 4.9*).

	Durezza Vickers [HV]								
Zona di reazione	65,3	66,5	67,2	73,3	64,1	68,1	3,6		
Interfaccia	60,2	46,8	48,8	62,4	50,3	55,4	6,9		
Bulk	41,4	42,7	39,9	41,4	39,1	41,4	1,1		

Figura 4.9: Durezza Vickers Al 5182 – ZAMA 5

<u>Al 5182 – ZAMA 5 con flux</u>

In *Figura 4.122* si riportano le zone d'interesse relative al campione Al 5182 – ZAMA 5 con l'utilizzo del flux. In questo caso sono state scelte come zona di reazione la goccia, dove si possono notare i cristalli dendritici e le zone interdendritiche, e nella quale è stato dapprima ipotizzata la presenza di tre fasi (sotto paragrafo 4.2.4.2 del capitolo 4.2)



Figura 4.122: Al 5182 - ZAMA 5 con il flux

Si riportano in *Tabella 4.10* le misure effettuate. Anche in questo caso si possono effettuare le medesime considerazioni del campione Al 5182 – ZAMA 5 senza il flux, ossia che la media delle durezze in entrambe le zone è inferiore di quelle relative al campione Al 5182 – ZAMA 5 realizzato presso la Taurus '80 S.p.A., esposte e descritte nel sotto paragrafo 4.4.2.1.

Per quanto riguarda la media della durezza nel bulk, essa è lievemente inferiore ma paragonabile ai campioni in lega 5182 in cui è stato utilizzato lo zinco come brasante, osservabile nei sotto paragrafi 4.4.1.1 (Al 5182 Zn sputtering coated – Zn) e 4.4.1.3 (Al 5182 – Zn con e senza flux).

	Media	Dev. St.					
Goccia	42,7	46,8	52	51,5	4,3		
Bulk	Bulk 29,7 38,2 31,4 38,5 38,2						

Figura 4.10: Durezza Vickers Al 5182 - ZAMA 5 con il flux

4.4.2.3 Al 6016 – ZAMA 5

<u>Al 6016 – ZAMA 5</u>

In *Figura 4.123* sono rappresentate le zone d'interesse del campione. Come zona di reazione si è scelta quella relativa ai cristalli di grandi dimensioni che si sono formati nei punti in cui la zama si è concentrata; si è proceduto anche alla misura della durezza lungo la linea di confine tra la zona di reazione e l'alluminio, poiché ben definita e contraddistinta da una colorazione chiara. Segue poi la misura della durezza nella zona del bulk.



Figura 4.123: Al 6016 - ZAMA 5

Si riporta in *Tabella 4.11* le misurazioni sul campione. In questo caso, rispetto al campione Al 6016-ZAMA5 realizzato presso la Taurus '80 S.p.A., si verifica una diminuzione della durezza sia nel bulk che nella zona di reazione, come osservabile nel sotto paragrafo 4.4.2.1.

I campioni con lega 6016 e brasante zinco, presentano una media di durezza paragonabile con quella riportata nella seguente *Tabella 4.11*, come riportato nei sotto paragrafi 4.4.1.2 (Al 6016 – Zn con e senza flux) e 4.4.1.3 (Al 6016 Zn sputtering coated – Zn).

	Durezza	ı Vickers [H	IV 0,01]			Media	Dev. St.
Zona di reazione	66,5	61,8	64,7	61,8	61,3	63,7	2,3
Interfaccia	64,1	63,5	62,4	69,8	74	67,9	5,0
Bulk	25,7	24	24	24,4	26,4	25,1	1,1

Tabella 4.11: Durezza Via	<i>kers Al</i> 6016 - <i>ZAMA</i> 5
---------------------------	-------------------------------------

<u>Al 6016 – ZAMA 5 con il flux</u>

In *Figura 4.124* si possono osservare le zone d'interesse. Come zona d'interesse sono state scelte le ramificazioni verso l'esterno e interno del campione. Anche l'interfaccia tra l'alluminio e le dendriti è definita, per cui si è misurata la durezza anche lungo la linea di confine. Si è proseguito con il bulk.



Figura 4.124: Al 6016 - ZAMA 5 con il flux

Le misure sono state riportate nella Tabella 4.12.

In questo caso, rispetto al campione Al 6016-ZAMA5 realizzato presso la Taurus '80 S.p.A., si verifica una diminuzione della durezza solamente nel bulk, mentre la durezza nella zona di reazione risulta paragonabile, come osservabile nel sotto paragrafo 4.4.2.1.

Per quanto riguarda il campione Al 6016 – ZAMA senza flux, si verificano delle differenze solo per quanto riguarda la zona di reazione (la media della durezza del campione con il flux è maggiore), mentre la media misurata nel bulk è paragonabile.

Come nel caso del campione Al 6016 – ZAMA 5 senza il flux, anche quello con il flux presenta una media di durezza del bulk paragonabile a quella dei campioni con lega 6016 e brasante zinco, come riportato nei sotto paragrafi 4.4.1.2 (Al 6016 – Zn con e senza flux) e 4.4.1.3 (Al 6016 Zn sputtering coated – Zn).

	Durezza V	/ickers [H	[V = 0,01]			Media	Dev. St.
Zona di reazione	83,6	69,1	69,1	69,1	71,1	73,2	7,0
Interfaccia	78,6	76,2	83,6	72,5	77,8	79,1	3,2
Bulk	30	25,7	26,3	25,5	28,9	27,7	2,1

Figura 4.12: Durezza Vickers Al 6016 - ZAMA 5 con il flux

4.4.2.4 Al 6016 e Al 5182 Zn sputtering coated – ZAMA 5

Al 6016 Zn sputtering coated - ZAMA

Si riportano le zone d'interesse in *Figura 4.125*. Come zona di reazione sono state individuate le due indicate nell'immagine sottostante, vista la loro diversa struttura. Si è proseguito poi con le misure di durezza nella zona relativa al bulk.



Figura 4.125: Al 6016 Zn sputtering coated - ZAMA 5

In Tabella 4.13 sono indicate le misure effettuate.

Per quanto riguarda la media del bulk, essa è paragonabile a quella sia degli altri substrati in lega 6016 con cui è stata utilizzata la zama come brasante, sia in quelli in cui è stato utilizzato lo zinco (campione Al 6016 – Zn con e senza flux nel paragrafo 4.4.1.2; campione Al 6016 Zn sputtering coated – Zn nel paragrafo 4.4.1.3; campione Al 6016 – ZAMA 5 presso la Taurus'80 nel paragrafo 4.4.2.1; Al 6016 – ZAMA 5 con e senza flux nel paragrafo 4.4.2.3)

La media calcolata nella zona di reazione risulta inferiore rispetto a quella calcolata negli altri campioni Al 6016 – ZAMA 5 (campione Al 6016 – ZAMA 5 presso la Taurus'80 nel paragrafo 4.4.2.1; Al 6016 – ZAMA 5 con e senza flux nel paragrafo 4.4.2.3).

Dı	ırezza Vio	kers [HV	= 0,01]			Media	Dev. St.
Zona di reazione (1)	38,2	40,5	43	53	36,4	43,7	6,5
Zona di reazione (2)	26,4	30,4	36	36,4	28,8	32,9	3,9
Bulk	21,6	22,8	21,8	23,3	22,4	22,6	0,6

Tabella 4.13: Durezza Vickers Al 6016 Zn sputtering coated - ZAMA 5

Al 5182 Zn sputtering coated - ZAMA 5

Si riportano in *Figura 4.126* le zone analizzate. Come zona di reazione è stata individuata quella con la struttura dendritica; è stato possibile effettuare misurazioni anche all'interfaccia tra essa e la zona dell'alluminio.



Figura 4.126: Al 5182 Zn sputtering coated - ZAMA 5

In *Tabella 4.14* si riportano le misure effettuate.

Per quanto riguarda la media del bulk, essa è paragonabile a quella sia degli altri substrati in lega 5182 con cui è stata utilizzata la zama come brasante, sia in quelli in cui è stato utilizzato lo zinco (campione Al 5182 – Zn con e senza flux nel paragrafo 4.4.1.1; campione Al 5182 Zn sputtering coated – Zn nel paragrafo 4.4.1.3; campione Al 5182 – ZAMA 5 presso la Taurus'80 nel paragrafo 4.4.2.1; Al 5182 – ZAMA 5 con e senza flux nel paragrafo 4.4.2.2)

La media calcolata nella zona di reazione risulta superiore rispetto a quella calcolata nei campioni Al 5182 – ZAMA 5 con e senza flux (paragrafo 4.4.2.2) ma inferiore a quella del campione Al 5182 – ZAMA 5 presso la Taurus'80 (paragrafo 4.4.2.1).

-	Media	Dev. St.					
Zona di reazione	77	78,6	81,9	73,3	75,5	78,3	2,7
Interfaccia	74,7	76,2	71,1	81,9	81,1	78,5	3,6
Bilk	42,7	40,8	40,5	43,3	41,4	42,1	1,2

Tabella 4.14: Durezza Vickers Al 5182 Zn sputtering - ZAMA 5

4.4.3 Misurazioni sui substrati Al 5182 e Al 6016

4.4.3.1 Al 6016 e Al 5182 non trattati termicamente

<u>Al 6016</u>

	Dur	ezza Vick	ers [HV =	• 0,01]		Media	Dev. St.
Bulk	33	39.1	42,7	49	43,7	43,6	4,1

<u>Al 5182</u>

	Dure	zza Vick	ers [HV =	0,01]		Media	Dev. St.
Bulk	28,9	35,4	43,3	38,2	40,2	39,3	3,3

4.4.3.2 Al 6016 e Al 5182 con trattamento termico a 450°C

<u>Al 6016</u>

	Durezza Vickers [HV = 0,01]					Media	Dev. St.
Bulk	44	45,4	39,6	43,3	44,3	44,3	0,9

<u>Al 5182</u>

	Dure	ezza Vicker	s [HV = 0	,01]		Media	Dev. St.
Bulk	39,9	43,3	41,1	45	43,3	42,9	2,1

4.4.3.3 Al 6016 e Al 5182 con trattamento termico a 490°C

<u>Al 6016</u>

	Du	rezza Vicke	ers [HV =	0,01]		Media	Dev. St.
Bulk	26,4	24,8	23,8	26,4	25,2	25,7	0,8

<u>Al 5182</u>

	Dure	ezza Vick	ers [HV =	0,01]		Media	Dev. St.
Bulk	23,3	20,9	21,8	23,4	21,7	22,6	0,9

4.5 Analisi delle fasi

È stata svolta l'analisi XRD dei 12 campioni realizzati interamente al Politecnico, al fine di investigare su quali fasi si sono formate a seguito dei trattamenti termici.

I campioni sono stati selezionati a seguito del taglio delle piastrine e riposti in contenitori identificativi; si riportano in *Figura 4.127* i campioni sottoposti ad analisi.



Figura 4.127: campioni selezionati per l'analisi XRD

4.5.1 XRD sui campioni Al – Zn

4.5.1.1 Al 5182 – Zn

$\underline{Al\ 5182-Zn}$

Campione	Fasi rilevate				
Al 5182 - Zn	Zn / Al / ZnO ₂				
Tabella 4 21 · Fasi presenti in Al 5182 - Zn					

<u>Al 5182 – Zn con flux</u>

Fasi rilevate
Zn / Al /
Al0,4 - Zn0,6

Tabella 4.22: Fasi presenti in Al 5182 – Zn con flux

4.5.1.2 Al 6016 – Zn

$\underline{A1\,6016-Zn}$

Campione	Fasi rilevate
Al 6016- Zn	Zn / Al /
	Al0,7 - Zn0,3
Tabolla 1 22. Easi nuosonti in 116016 7n	

Tabella 4.23: Fasi presenti in Al 6016 - Zn

Al 6016 - Zn con flux

Campione	Fasi rilevate
Al 6016- Zn	Zn / Al /
	Al _{0,7} - Zn _{0,3}

Tabella 4.24: Fasi presenti in Al 6016 – Zn con flux

4.5.1.3 Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Z

$\underline{Al\ 5182-Zn}$

Campione	Fasi rilevate
Al 5182- Zn	Zn / Al /
	Al _{0,7} - Zn _{0,3} / ZnO ₂
Taballa 1 25. Environmenti in AL5102 Zu	

Tabella 1.25: Fasi presenti in Al 5182 - Zn

<u>Al 6016 - Zn</u>

Campione	Fasi rilevate
	Zn / Al / ZnO /
Al 6016- Zn	CuMg ₂ Si /
	Al _{1,9} CuMg _{4,1} Si _{3,3}
Taballa 1.26: Easi presenti in 11.6016 7n	

Tabella 4.26: Fasi presenti in Al 6016 - Zn

4.5.2 XRD sui campioni Al – Zama 5

4.5.2.1 Al 5182 – Zama 5

<u>Al 5182 – Zama 5</u>

Campione	Fasi rilevate
Al 5182- Zama 5	Zn / Al / ZnO ₂ /
	Cu _{1,44} MgSi _{0,56} /
	Al ₂₅ Mg _{37,5} Zn _{37,5} /
	Mg ₃₂ (Al,Zn) ₄₉

Tabella 4.27: Fasi presenti in Al 5182 – Zama

4.5.2.2 Al 6016 – Zama 5

<u>Al 6016 – Zama 5</u>

Campione	Fasi rilevate
	Zn / Al /
Al 6016- Zama 5	A0,403Zn0,597 /
	Al50Mg48Cu2
	11 (01(7 5

Tabella 4.28: Fasi presenti in Al 6016 – Zama 5

4.5.2.3 Al 5182 e Al 6016 Zn sputtering coated – Zama 5

<u>Al 5182 – Zama 5</u>

Campione	Fasi rilevate
Al 5182- Zama 5	Zn / Al / ZnO ₂ /
	Al_2O_3 /
	Alo 402 $7n_{0.507}$ /
	7 11 0,403 2 110,597 7
	Al ₆ CuMg ₄ /
	-
	Al _{4,2} Cu _{3,2} Zn _{0,7}
Tabella 4.29: Fasi presenti in Al 5182 – Zama 5	

<u>Al 6016 – Zama 5</u>

Campione	Fasi rilevate
Al 6016- Zama 5	Zn / Al / ZnO

Tabella 4.30: Fasi presenti in Al 6016 – Zama 5

4.5.3 Confronti



4.5.3.1 Campioni con substrato di Al 5182 e brasante Zinco

Grafico 4.1: Confronto tra le leghe Al 5182 – Zn con diversi trattamenti superficiali

4.5.3.2 Campioni con substrato di Al 5182 e brasante Zama 5



Grafico 4.2: Confronto tra le leghe Al 5182 - Zama 5 con diversi trattamenti superficiali



4.5.3.3 Campioni con substrato di Al 6016 e brasante Zinco

Grafico 4.3: Confronto tra le leghe Al 6016 – Zn con diversi trattamenti superficiali



4.5.3.4 Campioni con substrato di Al 6016 e brasante Zama 5

Grafico 4.4: Confronto tra le leghe Al 6016 - Zama 5 con diversi trattamenti superficiali

CONCLUSIONI

In questo progetto di tesi è stata caratterizzata l'interazione tra i substrati in lega di Alluminio Al 5182 e Al 6016 e i metalli d'apporto in Zinco e Zama 5, finalizzata alla brasatura.

Tenendo conto dell'affinità chimica tra lo Zinco e l'Alluminio, si è scelto di adottare strategie migliorative mirate alla rimozione degli ossidi superficiali. In particolare, sono stati confrontati: kla semplice rimozione di ossido mediante carte abrasive seguita da pulizia superficiale con etanolo, l'applicazione di un flux, ossia un composto chimico pastoso che, cosparso sulle superfici dei substrati e attivato termicamente dal processo di brasatura, è capace di rimuovere gli ossidi superficiali e prevenirne la formazione di nuovi e la rimozione di ossido mediante plesma etching con Ar seguita dalla deposizione sputtering di un sottile strato di zinco volto a prevenire la riossidazione e aumentare l'affinità chimica del substrato per la lega brasante. .

Sono stati realizzati 14 campioni metallografici costituiti da substrato e brasante di cui: tre Al 5182 – Zn, dei quali uno senza flux, uno col flux e uno con il coating di Zinco; quattro Al 5182 – Zama 5, di cui sempre uno senza flux, uno col flux, uno con il coating di Zinco e infine uno sabbiato (realizzato presso la Dynacast Italia S.p.A). I tre campioni Al 6016- Zn e i quattro di Al 6016 – Zama 5 sono stati realizzati con i medesimi trattamenti superficiali. Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante osservazione macroscopica della superficie, analisi metallografica microdurezze e analisi al microscopio elettronico sulle sezioni trasversali.

Alla luce dei risultati ottenuti, si possono fare se seguenti considerazioni.

Il Magnesio è presente in quantità importante nelle leghe dell'alluminio della serie 5000; se attivato termicamente si separa e si ossida, ricoprendo la superficie della lega con un film che è difficile da rimuovere e non permette una buona distribuzione del liquido. Dai risultati ottenuti, la lega di Alluminio 5182 ha mostrato una reattività notevole nei confronti della Zama 5; si può ritenere che la percentuale di Alluminio e Magnesio presenti in questa lega abbiano contribuito a limitare la formazione degli ossidi di Magnesio. Inoltre, è emerso che il flux sia svantaggioso e differenza del coating di Zinco, sia con l'utilizzo della Zama 5 sia con lo Zinco.

In generale, si può ritenere che l'Al 5182 abbia un'affinità maggiore con la Zama 5 rispetto allo Zinco. Pertanto, questa lega risulta promettente per la brasatura delle leghe della serie 5000. Anche la strategia della rimozione al plasma dell'ossido superficiale e la successiva deposizione sputtering di un sottile strato di zinco risulta promettente al fine di migliorare la brasatura delle leghe 5000 con Zinco puro.

Per quanto riguarda la lega Al 6016, essa ha mostrato una notevole reattività nei confronti della Zama 5 in tutte e quattro le condizioni superficiali. Tale lega appare promottente quindi anche per la brasatura delle leghe serie 6000, in condizioni simili a quento fatto con lo zinco puro. Quando è stato utilizzato lo Zinco, invece, si è verificata una reattività significativa solamente con l'utilizzo del flux, mentre è minima senza l'utilizzo del flux; inoltre, rimozione al plasma dell'ossido superficiale e la successiva deposizione sputtering di un sottile strato di zinco non ha portato risultati significativi e non merita quindi ulteriori approfondimenti.

Bisogna tuttavia sottolineare che la temperatura adottata nelle simulazioni di brasatura in cui è stata adoperata la Zama 5 si è rivelata troppo alta. Si può ritenere che, nonostante in condizioni statiche la temperatura di fusione della Zama 5 sia nettamente inferiore a quella di settaggio, essa abbia una cinetica di formazione del liquido più lenta rispetto allo Zinco puro, data la presenza del Rame e dell'Alluminio in lega; per tale ragione, è possibile che sia necessario un tempo maggiore per ottenere la formazione del liquido. Di conseguenza, al fine di mantenere invariato il parametro relativo al tempo di processo, è stato necessario adottare temperature molto elevate al fine di rilevare una reazione.

Dai risultati ottenuti è stato evidenziato anche un altro aspetto: quando si verifica la formazione del liquido, esso raggiunge alte temperature ed è quindi molto reattivo con l'Alluminio; di conseguenza, le prime gocce che si formano penetrano velocemente all'interno del substrato, mentre la restante parte del truciolo rimane allo stato solido.

È ragionevole affermare, quindi, che tale temperatura sia eccessiva, in quanto la reazione che si è sviluppata è troppo spinta, gli strati di reazione riportavano eccessive cavità da ritiro e, in alcuni casi, la reazione si è spinta anche attraverso il campione dando origine ad aloni di colore scuro anche sulla superficie opposta del campione. Lavori futuri potranno quindi considerare di ripetere gli esperimenti ad una temperatura più bassa (quella testata per lo zinco).