

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Brasatura metallo-ceramico per la produzione di batterie a sali fusi di Na e Zn.



Relatori

Prof.ssa Milena Salvo
Prof. Federico Smeacetto

Candidato

Giorgia Pagliarello

Luglio 2022

*Alla me del futuro.
Perché questo possa essere
soltanto l'inizio.*

Indice

Elenco delle figure	i-v
Elenco delle tabelle	vi-vii
Abstract	1
Introduzione	2
Capitolo 1: batterie a sali fusi	5
1.1 Principi di funzionamento delle batterie a sali fusi	6
1.2 Vantaggi e svantaggi delle batterie a sali fusi	7
1.3 Materiali	8
1.3.1 Proprietà e applicazione di Hastelloy®C-22	10
Capitolo 2: brasatura di giunzioni metallo-ceramico	12
2.1 Bagnabilità e capillarità	14
2.2 Lega brasante	20
2.3 Processo di brasatura	24
2.4 Geometria delle giunzioni	26
2.5 Giunzioni metallo-ceramico	27
2.6 Differenza di CET, stress termici e termo-meccanici	29
2.7 Microstruttura, fasi e diffusione	30
2.8 Proprietà meccaniche	34
2.9 Resistenza alla corrosione	38
Capitolo 3: materiali e metodi	41
3.1 Materiali	41
3.2 Metodi	44
Capitolo 4: risultati e discussione	51
4.1 Prove preliminari di bagnabilità sulle leghe brasanti	51
4.2 Giunzioni a geometria planare	54
4.2.1 Giunzioni C-22/C-22	54
4.2.2 Giunzioni allumina/allumina	63
4.2.3 Giunzioni allumina/C-22	71
4.2.4 Giunzioni planari a gradiente.....	74
4.3 Giunzioni a geometria circolare	80
4.3.1 Giunzioni allumina/C-22	80
Capitolo 5: conclusioni	92
Bibliografia	95
Ringraziamenti	101

Elenco delle figure

Figura 1 – Struttura della nuova cella Na Zn ad elettrolita liquido che lavora a 600°C [60].....	3
Figura 2 – A sinistra, la configurazione della giunzione planare Al ₂ O ₃ /C22 realizzata con substrati di dimensioni 10x15x3 mm al fine di creare una struttura tipo sandwich dove la lega brasante è interposta tra i due. A destra, la configurazione della giunzione circolare Al ₂ O ₃ /C22 creata mediante l’inserimento di un tondino di allumina in un tondino di C-22 in modo che si formi un’intercapedine di 0,5 mm circa riempita con la lega brasante.....	4
Figura 1.1 – Ciclo di carica e scarica di una tradizionale batteria a ioni litio [62].....	6
Figura 1.2 – Ciclo di carica (a) e scarica (b) per una batteria a sali fusi [63].....	7
Figura 1.3 – Struttura della batteria a sali fusi (MSB) [64].....	9
Figura 1.4 – Il grafico presenta il guadagno in massa (in grammi) in funzione del tempo per un campione di Hastelloy®C-22 sottoposto ad ambiente corrosivo a tre diverse temperature (500-550-600°C) (Figura 4 (a) [24]).....	11
Figura 2.1 – Equilibrio energie superficiali in un sistema liquido, solido e vapore.....	15
Figura 2.2 - Casi di angoli di contatto del liquido su un solido.....	15
Figura 2.3 – Prova della goccia sessile per un metallo su una superficie solida (in questo caso allumina) al fine di valutarne la bagnabilità tramite la successiva misura dell’angolo di contatto (Figura 2 [41]).....	16
Figura 2.4 - Ulteriori due prove della goccia sessile questa volta per una lega metallica eutettica su due diverse superficie solide (FeS ₂ e MgO) al fine di valutarne la bagnabilità tramite la successiva misura dell’angolo di contatto. (Figura 6 (b)(c) [40]).....	16
Figura 2.5 – Le immagini riportano due grafici in cui si propone l’andamento dell’angolo di contatto (ϑ) in funzione del raggio della linea di contatto trifase (R_{LSV}), per gocce d’acqua di dimensione diverse e sempre crescenti in modo da dimostrare che per dimensioni crescenti della goccia diminuisce il valore di ϑ . L’andamento di ϑ dipende, poi, dal tipo di substrato (Figura 6 (a)(c) [42]).....	17
Figura 2.6 – La figura riproduce due diverse condizioni di bagnabilità, in particolare a destra il caso di buona bagnabilità e a sinistra il caso di non bagnabilità, correlate a ciò che succede alla lega brasante durante il processo di brasatura. Solo nel primo caso, il fenomeno di bagnabilità del metallo all’interno della giunzione porta alla formazione di questa mentre nel primo la lega non aderisce ai substrati (Figura 10 [27]).....	17
Figura 2.7 - Grafico che riporta l’andamento della pressione capillare (in mbar) in funzione dello spazio tra i due substrati. Al diminuire di questo gap aumenta l’attrazione capillare (Figura 4 [25]).....	18
Figura 2.8 – Esempi di giunzioni con geometria differente dove viene evidenziato il fenomeno di penetrazione capillare e il posizionamento del metallo d’apporto nell’intercapedine all’interno della giunzione, evidenziato in blu [68].....	19
Figura 2.9 – In figura sono rappresentati i tre step del processo di brasatura con una particolare attenzione al comportamento della lega brasante evidenziata in rosso ([43]).....	19

Figura 2.10 – Il grafico riproduce lo schema piuttosto complesso di un trattamento termico utilizzato per brasatura. I numeri evidenziano gli step di dweel spesso richiesti per stabilizzare il grado di vuoto del sistema. La figura è tratta da [43].....	24
Figura 2.11 – Giunzione a lembi sovrapposti (a) e diversi tipi di giunzioni piane e tubolari (b).....	27
Figura 2.12 – L’immagine rappresenta un substrato di allumina su cui è stata depositata una goccia di rame per una prova di bagnabilità ad alte T e ciò che si vuole rilevare è la formazione di cricche sull’allumina probabilmente dovute agli stress termici dovuti al trattamento (Figura 8 [39]).....	29
Figura 2.13 – Sul grafico si riporta l’andamento dell’energia di frattura in funzione dello spessore dell’interlayer metallico utilizzato nella giunzione (Figura 17(b) [27]).....	30
Figura 2.14 – Sul grafico vengono rappresentati gli spessori delle zone di reazione per diversi tipi di lega brasante in funzione del tempo di brasatura e della temperatura di brasatura. Questi due sono i parametri fondamentali per determinare la velocità con cui la zona di reazione raggiunge lo spessore indicato di 15-20 μm (Figura 16 [27]).....	31
Figura 2.15 – Le due immagini evidenziano la formazione di diverse fasi nella zona di giunzione in due diversi punti della giunzione a seguito del trattamento termico (Figura 1(a)(c)[53]).....	31
Figura 2.16 – Le figure vogliono mettere in luce la formazione di microcricche e cricche all’interno della zona di giunzione oltre a sottolineare di nuovo la presenza di diverse fasi a seguito del trattamento termico (Figura 8 (b)(c) [53]).....	32
Figura 2.17 – In queste immagini si vede bene la zona di dissoluzione e segregazione all’interno della giunzione che ha una forma tipicamente dendritica (Figura 4 (a)(b)[55]).....	32
Figura 2.18 – In questo caso l’attenzione è focalizzata sullo strato di interazione tra il substrato e la lega brasante al fine di evidenziare la formazione di composti intermetallici e seconde fasi all’interfaccia diretta tra i due (Figura 9 [27]).....	33
Figura 2.19 – In (a) sono riportati degli esempi di mappe EDS composizionali di una giunzione in modo da valutare la distribuzione dei principali elementi (Figura 3 [35]). In (b) è proposto un esempio di diagramma di stato ternario Ti-Ni-Al utilizzato per identificare le fasi che si formano durante il trattamento termico dalla combinazione tra questi tre elementi (Figura 7 [56]).....	33
Figura 2.20 – In (a) è presentato un istogramma che evidenzia come la resistenza al taglio di una giunzione sia strettamente correlata alla T_{brazing} (Figura 7 [55]). In (b) un altro istogramma mette in luce come la resistenza al taglio della giunzione aumenti all’aumentare della T fino ad un massimo che è circa 200-250°C inferiore alla T_{brazing} applicata (Figura 8 [55]).....	34
Figura 2.21 – Il grafico riproduce l’andamento della resistenza meccanica per i due substrati (in questo caso acciaio AISI 304) in blu e per lega brasante impiegata (ovvero Ag350 ISO 17672) in rosso mentre la linea nera riporta la variazione della resistenza meccaniche del giunto in funzione dello spessore della zona di giunzione. Il valore massimo corrisponde ad uno spessore di 0.06 mm ovvero circa il 10% della lunghezza totale della giunzione che in questo caso è di 0.6 mm (Figura 5 [27]).....	35
Figura 2.22 – In (a) la lega brasante ha lo spessore adeguato per formare il menisco (circa il 10% della lunghezza totale della giunzione) e dare frattura duttile, in (b) lo spessore della lega brasante è ancora troppo piccolo per cui la zona di giunzione è molto rigida e può essere soggetta a frattura meno duttile.....	36

Figura 2.23 – Curva sforzo-deformazione per una giunzione sottoposta ad una prova di taglio, in cui si identificano dei punti caratteristici del comportamento meccanico della giunzione [58].....	36
Figura 2.24 - Peel test effettuato per valutare l'adesione all'interno della giunzione [69].....	37
Figura 2.25 – Schema di meccanismi di corrosione micro-galvanica e da pitting.....	38
Figura 2.26 – Le due coppie di figure presentano l'interfaccia del giunto prima e dopo la prova di corrosione e vogliono evidenziare l'effetto della corrosione che incide, in questo caso, solo sulla fase β -Ag che viene sostituita da una fase ricca di Cu (Figura 4 (a)(b)(d)(e) [47]).....	39
Figura 2.27 – In figura sono riprodotti alcuni profili di giunti brasati esposti a sodio per tempi differenti. In questo caso il fronte di reazione propaga in modo lineare, cioè la velocità di degradazione è lineare e più l'esposizione è lunga più la corrosione è profonda all'interno della giunzione (Figura 7(a) [47]).....	40
Figura 3.1 - Foglio di B-Ti5 o TiBraze620 (a) e polvere di B-Ti5 (b).....	43
Figura 3.2 - Configurazione realizzata per le 3 giunzioni planari: allumina/C-22, allumina/allumina, C-22/C-22.....	45
Figura 3.3 - Configurazione realizzata per la giunzione circolare allumina/C-22.....	47
Figura 3.4 - Forno Nabertherm, RHTH 70-150/16, Germany.....	49
Figura 3.5 - Forno Xerion, Serie XVAC, Germany.....	49
Figura 4.1 - Immagini caratteristiche del comportamento delle tre leghe, B-Ti5 foglio (a), TiBraze620 (b), B-Ti5 pasta (c), su C-22® durante la prova con HSM).....	51
Figura 4.2 - Campioni delle 3 leghe B-Ti foglio (a), TiBraze620 foglio (b), B-Ti5 pasta (c) dopo la prova con HSM, effettuate rispettivamente fino a 1000°C, 1100°C e 1200°C in atmosfera di flusso di Ar con velocità di riscaldamento pari a 5°C/min.....	52
Figura 4.3 - Campione macroscopico di giunzione dissimile ossidata realizzata in forno tubolare operante in condizioni vuoto nominale di 10^{-5} mbar e alta T.....	52
Figura 4.4 - Immagini macroscopiche di B-Ti5 prima (a) e a seguito della prova di goccia sessile, effettuata dal CNR di Genova, su substrati di C-22® (b) e allumina (c).....	53
Figura 4.5 - Grafico che riporta l'andamento dell'angolo di contatto della lega B-Ti5 su substrati di allumina e C-22 in funzione del tempo durante la prova di goccia sessile a 900°C in atmosfera di 5×10^{-4} Pa.....	53
Figura 4.6 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/B-Ti5foglio/C-22.....	54
Figura 4.7 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/B-Ti5foglio/C-22.....	55
Figura 4.8 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5/C-22 e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sulla Hastelloy®C-22®.....	56
Figura 4.9 - Immagine FE-SEM ad alto ingrandimento della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5/C-22.....	57

Figura 4.10 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5/C-22 su cui è stata effettuata un'analisi morfologica delle fasi.....	59
Figura 4.11 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/TiBraze620/C-22 ottenuta con trattamento a 850°C velocità di riscaldamento/raffreddamento 300°C/h (a) ottenuta con trattamento a 850°C velocità di riscaldamento/raffreddamento 150°C/h (b).....	60
Figura 4.12 - Immagine della cross-section TiBraze620/C-22 sulla giunzione planare C-22/TiBraze620/C-22.....	61
Figura 4.13 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/B-Ti5pasta/C-22.....	62
Figura 4.14 - Immagine SEM della cross-section B-Ti5pasta/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5pasta/C-22.....	62
Figura 4.15 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare allumina/B-Ti5/allumina.....	64
Figura 4.16 - Immagine SEM a più alto ingrandimento della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione planare allumina/B-Ti5/allumina.....	64
Figura 4.17 - Immagine FE-SEM ad alto ingrandimento dell'interfaccia B-Ti5/allumina della giunzione allumina/B-Ti5/allumina.....	65
Figura 4.18 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione planare allumina/B-Ti5/allumina e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sull'allumina.....	66
Figura 4.19 - Immagine SEM della cross-section TiBraze620/allumina sulla giunzione planare allumina/TiBraze620/allumina.....	67
Figura 4.20 - Immagine SEM ad alto ingrandimento della cross-section TiBraze620/allumina della giunzione planare allumina/ TiBraze620/allumina.....	68
Figura 4.21 - Immagine SEM della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione planare allumina/B-Ti5pasta/allumina.....	69
Figura 4.22 - Immagine macro della giunzione allumina/B-Ti5/C-22 a seguito del trattamento termico riportato in Tabella 3.8	71
Figura 4.23 - Analisi SEM della top-view della giunzione allumina/TiBraze620/C-22 (a) e della giunzione allumina/B-Ti5pasta/C-22 (b) dopo il trattamento di brasatura effettuato a 900°C per 12min.....	72
Figura 4.24 - Campione macroscopico dei due lati della giunzione allumina/ B-Ti5foglio/C-22 dopo il trattamento termico riportato in Tabella 3.8.....	73
Figura 4.25 - Campioni macroscopici delle giunzioni allumina/B-Ti5foglio/C-22 con substrati “non rivestiti” (a) e con substrati “rivestiti” (b); in entrambi i casi un solo foglio di B-Ti5 è stato utilizzato come lega brasante.....	73
Figura 4.26 - Immagine SEM delle cross-section dei quattro campioni di giunzioni a gradiente dopo il trattamento termico di brasatura: giunzione 1 (a), giunzione 2 (b), giunzione 3 (c), giunzione 4 (d).....	75
Figura 4.27 - (a,b) Immagini SEM della cross-section della giunzione 2 a gradiente. Le aree evidenziate sono quelle in cui è stata realizzata un'analisi EDS.....	77
Figura 4.28 - Immagini SEM della cross-section delle giunzioni a gradiente 5 (a) e 6 (b).....	78

Figura 4.29 - Tre campioni di giunzione allumina/B-Ti5foglio/C-22 dopo il trattamento di brasatura effettuato a 900°C per 12 min a tre diversi valori di D_{int} per il tondino di C-22.....	81
Figura 4.30 - Immagini macroscopiche della giunzione circolare prodotta con eccesso di lega brasante: prima (a) e dopo (b) il trattamento di brasatura a 900°C per 12 min.....	81
Figura 4.31 - Immagine SEM della cross-section della giunzione circolare allumina/B-Ti5foglio/C-22.....	82
Figura 4.32 - Immagini SEM ingrandite sulle zone che presentano cricche, della cross-section allumina/B-Ti5foglio/C-22 della giunzione circolare allumina/B-Ti5foglio/C-22.....	82
Figura 4.33 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione circolare allumina/B-Ti5/C-22 e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sulla Hastelloy®C-22®.....	83
Figura 4.34 - Immagine ingrandita sulla cross-section B-Ti5/allumina della giunzione circolare allumina/B-Ti5foglio/C-22.....	84
Figura 4.35 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione circolare allumina/B-Ti5/C-22 e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sull'allumina.....	85
Figura 4.36 - Immagini SEM della cross-section della giunzione allumina/B-Ti5foglio/C-22 mantenuta a 900°C per 5min.....	86
Figura 4.37 - Confronto microstrutturale delle cross-section B-Ti5/C-22 e allumina /B-Ti5 per le due giunzioni circolari allumina/B-Ti5/C-22 mantenuta a 900°C per 12 min (a)(b) e per 5 min (c)(d).....	87
Figura 4.38 - Immagine SEM sulla cross-section della giunzione circolare allumina/TiBraz620foglio/C-22..	88
Figura 4.39 - Immagine SEM della cross-section TiBraze620/C-22 (a) e TiBraze620/allumina della giunzione circolare allumina/TiBraze620foglio/allumina.....	88
Figura 4.40 - Immagine SEM a due diversi ingrandimenti della cross-section della giunzione circolare C-22/TiBraze620/allumina ottenuta con il trattamento di brasatura a 850°C per 12 min con rampa di riscaldamento/raffreddamento di 150°C/h.....	89
Figura 4.41 - Immagine SEM della cross-section della giunzione circolare C-22/B-Ti5pasta/allumina.....	89
Figura 4.42 - Immagine SEM della cross-section B-Tipasta/C-22 (a) e B-Tipasta/allumina (b) della giunzione circolare C-22/B-Tipasta/allumina.....	90

Elenco delle tabelle

Tabella 1.1 - Composizione in peso (%wt.) e atomica (%at.) dell'HASTELLOY®C-22® (Tabella 1[19])...	10
Tabella 1.2 - PRE number di alcune leghe di nichel e acciai di diversa composizione [65].....	10
Tabella 2.1 - Esempi di leghe brasanti, per brasatura dolce o forte, e relativi substrati su cui vengono applicate [68].....	13
Tabella 2.2 – In Tabella si riporta una classifica di alcuni metalli per brasatura con elemento attivo in base alla composizione, ai substrati e alle condizioni di processo. Inoltre, è anche riportato il valore di resistenza a seguito di una prova di trazione ASTM-F19 (Tabella 4 [27]).....	20
Tabella 2.3 – In Tabella sono presentate tre nuove leghe brasanti con i rispettivi valori di entropia di miscelazione che è il valore considerato per definire se sono sistemi ad alta entropia oppure no (Tabella 3 [44]).....	22
Tabella 2.4 – In Tabella sono proposti due tipi di giunzione, una metallo-metallo l'altra metallo-ceramico e per ciascuna i rispettivi dati consigliati per il processo di brasatura (T e tempo di permanenza alla T_{brazing}) (Tabella 1 [29]).....	23
Tabella 2.5 – In Tabella sono proposti due tipi di giunzione, una metallo-metallo l'altra metallo-ceramico e per ciascuna i rispettivi dati consigliati per il processo di brasatura (T e tempo di permanenza alla T_{brazing}) (Tabella 1 [29]).....	23
Tabella 2.6 – In tabella sono descritti i principali step di un trattamento termico di brasatura in forno.....	24
Tabella 2.7 – Elenco delle diverse condizioni di vuoto e intervallo dei valori di pressione corrispondenti in mbar.....	25
Tabella 2.8 – In tabella sono proposte diverse combinazioni di substrati ceramici e substrati metallici brasati insieme con diversi tipi di leghe brasanti (Tabella 4 [27]).....	28
Tabella 2.9 – In Tabella si riportano tre diversi processi di brasatura per la stessa lega brasante a base Ti-Zr-Ni-Cu che portano alla formazione di diversi tipi di fasi nella giunzione, ciascuna caratterizzata da un modulo elastico e una durezza diversi (Figura 5 [35]).....	37
Tabella 3.1 - Leghe brasanti e substrati nei formati forniti.....	41
Tabella 3.2 - Composizione in peso Hastelloy®C-22 lamina e barra.....	42
Tabella 3.3 – Valori di CTE per Hastelloy ®C-22® per diversi range di T [59].....	43
Tabella 3.4 - Composizione in peso (%wt.) delle leghe brasanti BTi-5 e TiBraze620.....	43
Tabella 3.5 - Alcune proprietà termiche della lega B-Ti5 e TiBraze620.....	44
Tabella 3.6 - Struttura delle prime quattro giunzioni a gradiente.....	46
Tabella 3.7 - Successive due giunzioni a gradiente ispirate alla giunzione 4 della Tabella 3.6.....	46
Tabella 3.8 - Trattamento termico per B-Ti5.....	48

Tabella 3.9 - Trattamento termico per TiBraz620.....	48
Tabella 4.1 - Valori di angolo di contatto θ per la lega B-Ti5 a seguito della prova di goccia sessile condotta dal CNR di Genova su due diversi substrati, in particolare allumina e Hastelloy®C-22®.....	53
Tabella 4.2 - Risultati EDS delle aree 1,2 e 3 segnate in Figura 4.7.....	55
Tabella 4.3 - Analisi EDS dei punti 1,2 e 3 in Figura 4.9.....	58
Tabella 4.4 - Risultati EDS delle aree 1 e 2 in Figura 4.12.....	61
Tabella 4.5 - Risultati EDS dei punti 1, 2, 3 e 4 in Figura 4.14.....	62
Tabella 4.6 - Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni planari C-22/C-22 per le tre diverse leghe, in termini di caratteristiche delle interfacce e formazione di cricche.....	63
Tabella 4.7 - Risultati EDS delle aree 1, 2 e 3 in Figura 4.16.....	64
Tabella 4.8 - Risultati EDS del punto 1 in Figura 4.17.....	65
Tabella 4.9 - Risultati EDS delle aree 1 e 2 in Figura 4.19.....	67
Tabella 4.10 - Risultati EDS dei punti 1 e 2 in Figura 4.20.....	68
Tabella 4.11 - Risultati EDS dei punti 1 e 2 in Figura 4.21.....	69
Tabella 4.12 - Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni planari allumina/allumina realizzate per le tre diverse leghe, in termini di interfacce e formazione di cricche.....	70
Tabella 4.13 - Risultati EDS delle aree 1, 2 e 3 in Figura 4.23a.....	72
Tabella 4.14 - Struttura delle prime quattro giunzioni a gradiente e campioni macro dopo il trattamento termico in Tabella 3.8.....	74
Tabella 4.15 - Risultati EDS delle aree 1, 2 e 3 in Figura 4.27.....	77
Tabella 4.16 - Risultati EDS dei punti 1, 2 e 3 in Figura 4.28a.....	79
Tabella 4.17 – Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni circolari allumina/C-22 realizzate per le tre diverse leghe, in termini di caratteristiche delle interfacce e formazione di cricche.....	79
Tabella 4.18 – Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni circolari allumina/C-22 realizzate per le tre diverse leghe, in termini di caratteristiche delle interfacce e formazione di cricche.....	90

Abstract

Recentemente il mondo della ricerca sta investendo molte risorse nell'ottimizzazione di nuovi sistemi per la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, ma da qui a breve si raggiungerà un livello tale di generazione di potenza per cui sarà fondamentale iniziare a trovare anche sistemi efficaci ed economici per stoccare l'energia al fine di poterla utilizzare con maggiore efficienza e su un più ampio arco temporale.

Una possibile soluzione per soddisfare questo bisogno potrebbe essere la realizzazione di batterie a sali fusi, più economiche e capienti delle ormai comuni tecnologie al litio, ma ancora oggetto di ricerche e studi in fase di sviluppo.

Questa tipologia di batterie costituiscono sistemi d'accumulo dotati di elevata sicurezza, basso costo e una buona densità energetica, costruiti in modo economico e con buone prospettive di immagazzinamento di energia, rispetto a quanto fino ad ora disponibile.

Il lavoro di tesi che viene presentato ha avuto come obiettivo lo sviluppo e la caratterizzazione morfologica e composizione di giunzioni metallo-ceramico realizzate mediante un processo di brasatura in forno in alto vuoto e destinate alla produzione di batterie a sali fusi Na-Zn impiegate ad alte temperature (600°C) e in ambiente corrosivo

Le giunzioni sono state realizzate con substrati di *allumina* e *HASTELLOY®C-22®*, utilizzando tre diverse leghe brasanti a base di titanio come materiale di giunzione, in forma di lamina (*B-Ti5* e *TiBraze620*) e sottoforma di polvere (*B-Ti5*). Inoltre, sono state prodotte con due diverse geometrie: configurazione planare, sia tra materiali simili che dissimili fra loro, e configurazione circolare assemblando campioni concentrici di Al_2O_3 in *C-22*. Le leghe da brasatura dimostrano comportamento differente nella giunzione, mentre la diversa geometria ha effetto sulla distribuzione degli stress termo-meccanici residui.

In particolare, non è stato possibile giuntare con le sole leghe brasanti i campioni con configurazione planare dissimili *allumina/C-22*, quindi è stato necessario modificare il design della giunzione in modo da sviluppare un gradiente di valori del coefficiente di espansione termica (*CET*) nella zona tra i due substrati, per accogliere meglio gli stress che si generano durante il trattamento termico. Il risultato migliore è osservabile nel caso di una giunzione che utilizza polveri di *Ni* e fogli di lega *B-Ti5*.

Da un punto di vista microstrutturale sono state individuate tre diverse fasi sulla lega *B-Ti5*, due sulla lega *TiBraze620* che si distinguono per morfologia e composizione. Inoltre, all'interfaccia tra le tre leghe brasanti e i due substrati si osservano, in tutti i campioni, degli strati di reazione, di spessore differente, in cui si formano composti intermetallici, seconde fasi, precipitati o ossidi metallici.

Le giunzioni circolari dissimili *allumina/C-22*, invece, hanno permesso di ottenere, un'interfaccia continua di entrambi i substrati con la lega brasante, e concludere che il comportamento delle tre leghe cambia rispetto alla natura del substrato, ma non è influenzato dalla co-presenza di substrati diversi. Tuttavia, un parziale disallineamento nella configurazione concentrica ha condotto ad un incompleto riempimento dell'intercapedine tra l'allumina e la controparte metallica. Un'ulteriore ottimizzazione del design dovrà essere realizzata per raggiungere una tolleranza dimensionale tale da evitare questo difetto.

Introduzione

Con lo sviluppo di tecnologie di nuova generazione basate sull'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili (energia solare, energia eolica, etc ...) è sempre più indispensabile avere a disposizione grandi sistemi di immagazzinamento dell'energia. Recentemente, i ricercatori sono sempre più interessati alla creazione di sistemi di accumulo energetico su larga scala che siano altamente affidabili, eco-friendly e possano utilizzare materiali poco costosi e disponibili in quantità elevate [1,2]. In questo contesto, le batterie sono effettivamente dei dispositivi che permettono di rispondere molto bene alle esigenze di accumulo di grandi quantità di energia, ma diventa fondamentale trovare dei candidati per sostituire il tradizionale litio [3].

Le batterie agli ioni litio sono largamente impiegate e hanno delle potenzialità non trascurabili, tuttavia, presentano dei limiti che occorre tenere in considerazione e riguardano, principalmente, le condizioni operative e ai costi. Tali sistemi possono andare facilmente incontro a degradazione ad alte T e perdita di capacità, inoltre il processo di estrazione del litio è complesso e dispendioso in termini di energie e anche lo smaltimento a fine vita ha dei costi elevati.

A tal proposito una proposta innovativa può essere fornita dall'impiego di materiali come il sodio e lo zinco [4–6].

Il progetto *SOLSTICE* (Sodium-Zinc Molten Salt Batteries for Low-Cost Stationary Storage) prova a rispondere agli obiettivi dell'UE al fine di apportare una significativa riduzione delle emissioni di gas serra e promuove la costruzione di *celle Na||Zn* per l'immagazzinamento di energia.

In generale, il progetto prevede la produzione di due tipi di celle sodio-zinco che lavoreranno a *temperature operative diverse*, rispettivamente 300°C e 600°C, e uno degli obiettivi fondamentali è l'utilizzo di materiali adatti a resistere alle difficili condizioni di lavoro in modo che non subiscano fenomeni di corrosione e consentano una lunga durata della batteria.

I due sistemi presentano degli elementi comuni ma anche delle peculiarità che riguardano, in particolare, lo stato della materia dei materiali che costituiscono gli elettrodi, lo ione conduttore e l'elettrolita.

- La prima batteria Na||Zn, caratterizzata dalla presenza di un elettrolita solido, è molto simile alla batteria ZEBRA®, già disponibile in commercio, e prevede la sostituzione del catodo di nickel (*Ni*) con uno in zinco (*Zn*), mentre mantiene Na-β"- *allumina* come conduttore ionico.
- Nella seconda batteria Na||Zn, sia gli elettrodi che l'elettrolita sono allo stato fuso (*Figura 1*).
La cella può resistere a numerosi cicli di lavoro senza subire particolari deterioramenti. [1,7]. In particolare, con questo lavoro di tesi saranno approfonditi gli aspetti che riguardano solo la seconda batteria.

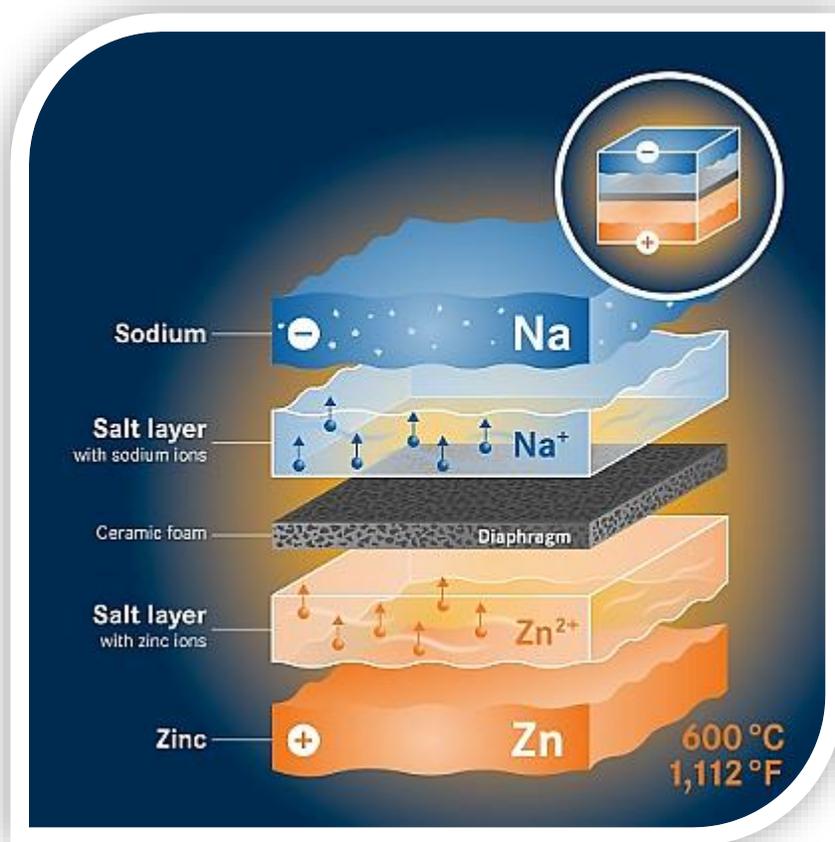


Figura 1 – Struttura della nuova cella Na||Zn ad elettrolita liquido che lavora a 600°C [60]

È interessante sottolineare che per diversi decenni, i sali fusi sono stati oggetto di studio riguardo il loro uso come elettroliti nelle batterie poiché presentano combinazioni di caratteristiche uniche come alta conducibilità ionica e bassa pressione di vapore.

Batterie completamente allo stato liquido possono raggiungere alte temperature e sono attivate termicamente [2,8–11]; di conseguenza, è proprio il riscaldamento del sistema a permettere al sale di fondere in modo che la batteria produca una potenza in uscita molto elevata grazie alla elevata conducibilità elettronica del sale allo stato fuso.

Tali dispositivi sono composti da due parti funzionali: un sistema di generazione di calore per fondere il sale e un sistema di generazione di energia elettrica. Inoltre, funzionano da sistemi di immagazzinamento di energia e possono mantenerla per circa 10 anni.

È necessario considerare, però, che uno degli effetti più negativi e dannosi per il dispositivo è l'elevata tendenza alla corrosione ad alte temperature [2,12,13] quindi è importante selezionare materiali altamente prestazionali per la costruzione della cella.

Il lavoro principale che sarà condotto dal Politecnico di Torino per il progetto *SOLSTICE* riguarda la creazione di giunzioni metallo-ceramico per celle completamente liquide al fine di unire il materiale che costituisce l'isolante elettrico (*allumina*) e il materiale dell'housing (*metallo*). Inoltre, l'obiettivo è quello di creare delle giunzioni adatte a resistere alle condizioni di lavoro del sistema in termini di resistenza meccanica e fenomeni di corrosione.

Considerando le sfide associate alla giunzione, fondamentale per migliorare la durata delle celle, nell'ambito del progetto saranno vagliati due diversi gruppi di materiali: sigillanti vetroceramici e leghe per brasatura, ma in questo lavoro di tesi saranno testate solamente quest'ultime.

La tecnica di giunzione attraverso brasatura, avviene in forno a vuoto e ad alte temperature, al fine di ottenere una giunzione per liquefazione della lega brasante, diffusione nell'intercapedine tra i materiali di base e successiva solidificazione.

Sarà necessario prestare particolare attenzione al coefficiente di espansione termica (*CET*) perché determina la possibilità di creare un buon giunto metallo-ceramico soprattutto in termini di resistenza meccanica. Inoltre, un ulteriore punto critico del sistema è presentato dalla temperatura di utilizzo (circa 600°C) e dalla elevata tendenza alla corrosione della cella.

L'obiettivo della tesi ha riguardato la realizzazione e la caratterizzazione chimica e morfologica di giunzioni metallo-ceramico con *due diverse geometrie* come riprodotto in *Figura 2*: una giunzione planare e una giunzione circolare.

In particolare, la giunzione circolare vuole riprodurre su scala inferiore il design della cella vera e propria, pertanto richiede l'utilizzo di pezzi cilindrici forati all'interno e inseriti l'uno nell'altro al fine di creare delle intercapedini riempite con la lega brasante in modo da ottenere le giunzioni tra allumina e metallo dell'housing.

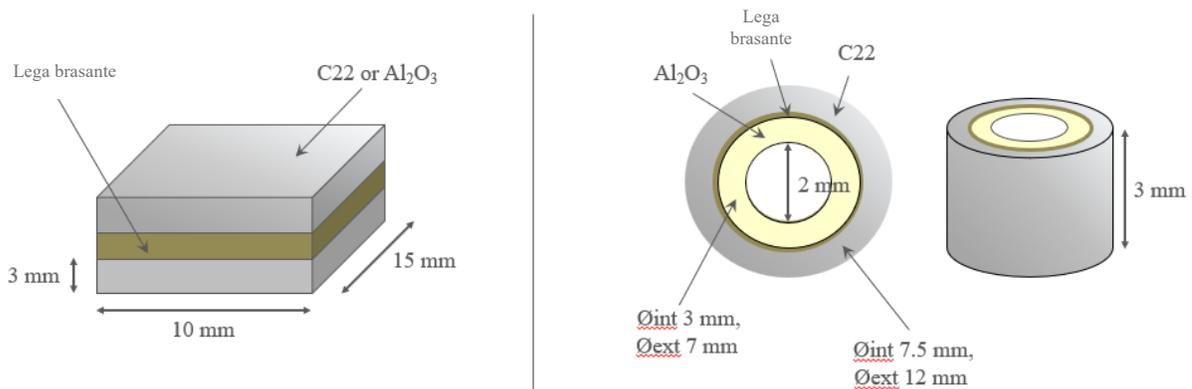


Figura 2 – A sinistra, la configurazione della giunzione planare Al₂O₃/C22 realizzata con substrati di dimensioni 10x15x3 mm al fine di creare una struttura tipo sandwich dove la lega brasante è interposta tra i due. A destra, la configurazione della giunzione circolare Al₂O₃/C22 creata mediante l'inserimento di un tondino di allumina in un tondino di C-22 in modo che si formi un'intercapedine di 0,5 mm circa riempita con la lega brasante

Il primo capitolo descrive lo stato dell'arte sulle batterie a sali fusi. Il secondo capitolo descrive il fenomeno della brasatura attiva delle giunzioni metallo-ceramiche. I materiali utilizzati e le procedure sperimentali sono illustrati nel terzo capitolo. Nel quarto capitolo sono illustrati e descritti i risultati ottenuti e nel quinto capitolo sono riportate le conclusioni.

Capitolo 1: batterie a sali fusi

Le tradizionali batterie agli ioni litio rappresentano sicuramente la soluzione più spesso utilizzata per quanto riguarda l'immagazzinamento di energia. Nonostante questa tipologia di batterie mostri prestazioni eccellenti, tuttavia presenta importanti limiti, soprattutto nel caso di progettazione di impianti per l'accumulo di energia su larga scala. I motivi principali sono legati alla scarsa disponibilità di litio in natura, alla vita limitata della batteria, alla lentezza di ricarica, alle ridotte capacità di immagazzinamento di energia e al pericolo di esplosione.

Attualmente, il prezzo del litio ha raggiunto valori molto elevati, soprattutto a causa di una domanda sempre più elevata ed un'offerta limitata (soprattutto a causa di tempi di estrazione molto lunghi). Come detto, inoltre, le batterie a ioni litio presentano tempi di ricarica troppo elevati, che determinano quindi un basso livello di autonomia combinato ad una ridotta capacità di stoccaggio di energia. Tutto ciò contribuisce a rendere questa tecnologia non particolarmente adatta a accumulare grandi quantità di energia per tempi prolungati.

Inoltre, le batterie agli ioni litio hanno mostrato importanti problemi di sicurezza; infatti, uno dei pericoli principali è la cosiddetta "fuga termica", un fenomeno per il quale il calore in eccesso non viene rilasciato all'esterno, ma si mantiene all'interno del sistema contribuendo a generare altro calore. Questo problema può dipendere da difetti interni alla cella, guasti meccanici o sovratensione. In questi casi il pericolo maggiore si può presentare quando la batteria raggiunge temperature molto elevate; questo, in aggiunta alla presenza di un accumulo di gas, può dare origine ad un'esplosione.

Una possibile alternativa alle batterie agli ioni litio, che ha visto un grande sviluppo negli ultimi decenni, è rappresentata dalle batterie a sali fusi (*MSB*). Tali sistemi impiegano sali fusi come elettroliti, in quanto questi permettono di combinare alte densità di corrente ad alte densità di energia. Inoltre, questo tipo di dispositivo è solitamente in grado di lavorare ad elevate temperature. Le prime celle a sali fusi ad essere prodotte sono state le batterie termiche monouso sviluppate da Georg Otto Erb e impiegate nel razzo V-2 durante la Seconda Guerra Mondiale [14]. Successivamente, nel 1966 la Ford Motor Company ha sviluppato delle batterie innovative a sali fusi del tipo *Na-S*. Queste sono il primo esempio di *MSB* per l'accumulo di energia utilizzate nei veicoli elettrici. Il sodio è stato inizialmente scelto come materiale per l'anodo perché unisce diverse caratteristiche piuttosto interessanti: oltre ad essere un materiale non tossico, presenta una densità ridotta, è abbondante in natura ed ha un costo contenuto. Soprattutto questo materiale è particolarmente indicato ad essere utilizzato come anodo per via del suo elevato potenziale di riduzione pari a -2.71 V.

Qualche anno più tardi nel 1978, è stato depositato il primo brevetto per una batteria al sodio e cloruro di nichel ad elettrolita solido (*ZEBRA*®) che rappresenta un promettente sistema di accumulo di energia su larga scala. Infatti, rispetto al sistema *Na-S*, le temperature di esercizio risultano essere inferiori, pur mantenendo alti gradi di efficienza. Il funzionamento, inoltre, è molto semplice poiché basato sulla reazione redox $NiCl_2/Ni$. Nel caso di questa batteria, per separare l'anodo (*Na*) dal catodo (composto principalmente da $NiCl_2$), entrambi allo stato fuso, è stato utilizzato come elettrolita una membrana ceramica in $Na-\beta''$ -allumina.

Un'ulteriore innovazione è rappresentata poi dalle batterie a metallo liquido (*LMB*). Sebbene la ricerca e lo sviluppo di queste sia iniziata nel 1900, grazie ai recenti progressi nella produzione elettrolitica di alluminio ad alta purezza e all'aumento di richiesta di utilizzo di fonti rinnovabili, negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse per questo tipo di tecnologia. Questi

dispositivi sono stati pensati per lavorare ad elevate T e per questo presentano al loro interno tutti i componenti allo stato fuso. Questo permette di abbinare ad elevate efficienze energetiche e densità di corrente, una lunga durata del ciclo di vita della cella stessa [7–10,15]. La combinazione delle caratteristiche appena descritte rende le *LMB* a base *Li* una soluzione interessante da essere impiegata nell’ambito dell’immagazzinamento di energia di fonti rinnovabili, come solare o eolico. Il principale limite di questa tecnologia è però rappresentato dall’elevata temperatura di esercizio che ne limita il campo di applicazione finale [2,8,10]. In un recente studio del 2022, *Cui et al.* hanno caratterizzato una nuova cella *LMB* basata sul *Li*, che presenta come elettrodo positivo un sistema *Sb-Bi-Sn (Pb)* ed un elettrolita di miscela eutettica *LiCl-KCl* in grado di lavorare a 100°C in meno rispetto alle classiche batterie *LMB* al *Li*. Questi risultati mostrano come in futuro ci sia ancora spazio per ulteriori miglioramenti per questo tipo di tecnologia, con la possibilità di trovare nuovi abbinamenti di elettrodi ed elettroliti per *LMB* in modo da migliorare ancora le prestazioni [2].

1.1 Principi di funzionamento delle batterie a sali fusi

Le comuni batterie a ioni litio sono dei dispositivi che si basano sul meccanismo di intercalazione dello ione litio tra l’elettrodo negativo (*anodo*) e l’elettrodo positivo (*catodo*).

In tali sistemi sono presenti un separatore e un elettrolita. Il primo ha il ruolo essenziale di separare fisicamente l’anodo ed il catodo evitando il corto tra gli elettrodi, il secondo è inserito all’interno del separatore per assicurarne l’adeguata conducibilità ionica.

L’elettrolita, generalmente, è costituito da una soluzione di un sale di litio (come esafluorofosfato di litio (LiPF_6) o tetrafluoroborato di litio (LiBF_4)) in un solvente organico polare.

Durante il ciclo di scarica il catodo funge da accettore di elettroni dando luogo alla riduzione elettrochimica mentre l’anodo si comporta da donatore di elettroni avviando un’ossidazione elettrochimica. In questo processo gli ioni di litio provenienti dall’anodo attraversano l’elettrolita e si vanno ad intercalare al catodo.

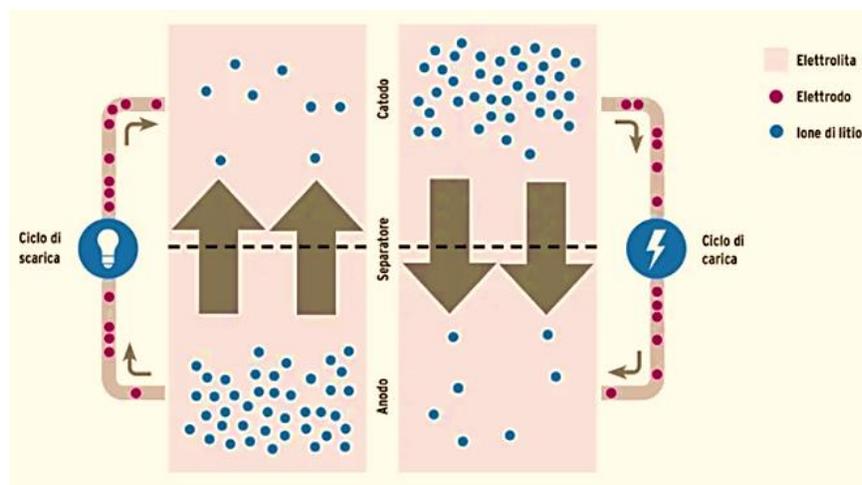


Figura 1.1 – Ciclo di carica e scarica di una tradizionale batteria a ioni litio [62]

Generalmente, nelle batterie tradizionali entrambi gli elettrodi sono allo stato solido, mentre nelle batterie a metallo liquido (*LMB*) sia gli elettrodi sia l'elettrolita si trovano allo stato liquido. Questa seconda tecnologia prevede l'impiego di un anodo metallico a bassa densità e un catodo metallico ad alta densità accoppiati tramite un elettrolita salino fuso a media densità. I diversi componenti sono inizialmente caricati in forma di polvere, successivamente vengono riscaldati e passano allo stato fuso. Dal momento che anodo, catodo ed elettrolita presentano densità diverse e sono immiscibili tra loro, questi tendono a stratificare e rimanere separati durante tutto il ciclo di vita della cella.

Il principio elettrochimico alla base del funzionamento delle batterie a metallo liquido (*LMB*) è il medesimo rispetto a quello delle batterie convenzionali. Infatti, come anche mostrato in *Figura 1.2*, durante il ciclo di carica e scarica, gli ioni metallici caricati positivamente si spostano da un elettrodo all'altro attraverso l'elettrolita mentre gli elettroni fluiscono in un circuito esterno per alimentare il carico.

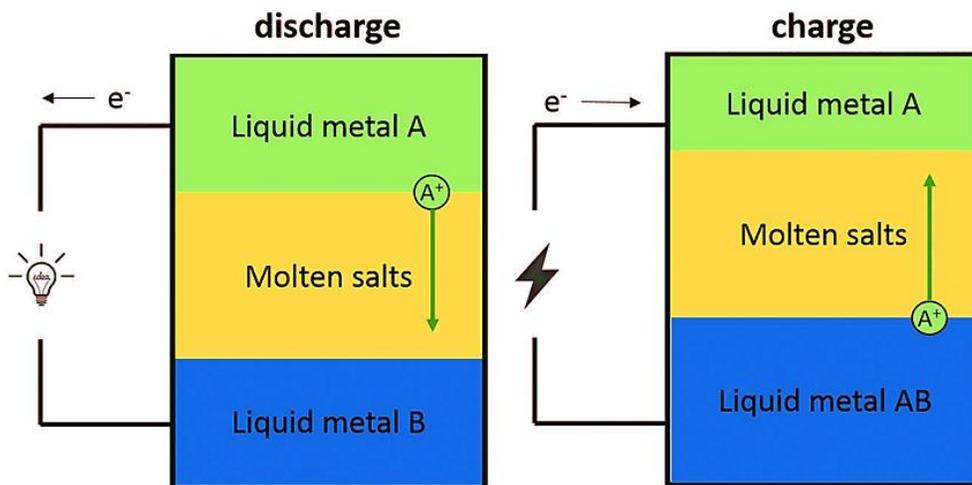


Figura 1.2 – Ciclo di carica (a) e scarica (b) per una batteria a sali fusi [63]

Una delle sfide principali legate all'utilizzo delle *LMB* è la necessità di fornire il calore necessario per portare e mantenere il sistema allo stato di fusione. Generalmente, una volta riscaldato l'elettrolita fino a portarlo allo stato liquido, il sistema è capace di mantenere la temperatura di esercizio costante (tipicamente 400-500°C), autogenerando il calore necessario ad ogni ciclo di carica e scarica. Nel caso delle *LMB* si può, quindi, parlare di batterie termicamente attivate [10,11,14] in quanto richiedono energia termica per iniziare a funzionare. Il principale vantaggio di questa tecnologia è quindi quella di produrre un'enorme potenza in uscita grazie all'elevata conduttività ionica del sale fuso alle temperature di esercizio.

1.2 Vantaggi e svantaggi delle batterie a sali fusi

Le batterie a metallo liquido sono state progettate principalmente per lo stoccaggio giornaliero di grandi quantità di energia, come nel caso degli impianti di produzione di energia rinnovabile. Da più di un decennio, infatti, si stanno sviluppando delle *LMB* con l'obiettivo principale di fornire un accumulo di energia stazionario ed economico.

In generale, questo tipo di batterie presenta diversi vantaggi rispetto alle batterie allo stato solido: hanno una risposta elettrica rapida e subiscono sollecitazioni meccaniche inferiori poiché gli elettrodi e gli elettroliti sono liquidi e non necessitano l'utilizzo di membrane o separatori. Presentano una durata maggiore rispetto alle batterie convenzionali poiché gli elettrodi sono soggetti ad un ciclo di carica-scarica, che li protegge da processi di degrado o corrosione. Inoltre, questa tipologia di sistema migliora la stabilità a lungo termine della cella e permette di realizzare prodotti a costo limitato. In aggiunta rende possibile l'impiego di materiali per la costruzione delle celle più abbondanti in natura, con la possibilità di ridurre ulteriormente i costi di produzione.

Tuttavia, le *LMB* presentano anche alcuni svantaggi: gli elementi di cui sono composte solitamente sono altamente reattivi e corrosivi e le celle presentano un'elevata velocità di autoscarica. Quest'ultima è normalmente dovuta all'alta solubilità metallica dell'elettrodo nell'elettrolita a sale fuso.

Per concludere, occorre aggiungere che i sistemi *LMB* tendono a non mantenere una carica per lunghi periodi e il fatto che l'intera cella sia allo stato liquido rende il funzionamento delle batterie più sensibile ai movimenti e potenzialmente pericoloso soprattutto quando gli elettrodi entrano in contatto fra loro, rischiando così di generare un cortocircuito e un'indesiderata generazione di calore.

1.3 Materiali

Come detto in precedenza, i sistemi *LMB* sono stati sviluppati per lavorare ad alte temperature e per questo motivo il design della batteria è fondamentale. Un esempio di schema di una cella è stato riportato in *Figura 1.3*. Come si può notare, lo strato più interno della cella è realizzato in materiale ceramico. Infatti, è importante che la parte a contatto con i componenti più interni (elettrodi ed elettrolita) presenti proprietà isolanti e refrattarie, in modo da evitare cortocircuiti e soprattutto un'eccessiva dispersione di calore. Per questi scopi, il materiale più spesso utilizzato è sicuramente l'allumina. Invece, per la costruzione dell'housing esterno si utilizza un materiale metallico, che garantisca una buona conducibilità degli elettroni prodotti agli elettrodi. Le celle fino ad ora prodotte impiegano solitamente acciai inox, principalmente per via della loro elevata resistenza all'ossidazione e alla corrosione. Tuttavia, questi tipi di materiale presentano anche alcune limitazioni soprattutto a livello ingegneristico quali un basso limite di snervamento, una bassa conducibilità termica, maggiori difficoltà nelle lavorazioni meccaniche e alti costi [61]. Inoltre, vanno evitate abrasioni e l'utilizzo di prodotti particolarmente aggressivi, come quelli contenenti cloro.

Per tutti questi motivi la ricerca di nuove soluzioni è particolarmente attiva. Ad esempio, recentemente è stato dimostrato come l'utilizzo di superleghe di nichel possa contribuire al miglioramento delle prestazioni delle celle *LMB*. Questo tipo di materiale è ampiamente impiegato in applicazioni ingegneristiche e in condizioni estreme, in particolare alte T e ambienti molto corrosivi.

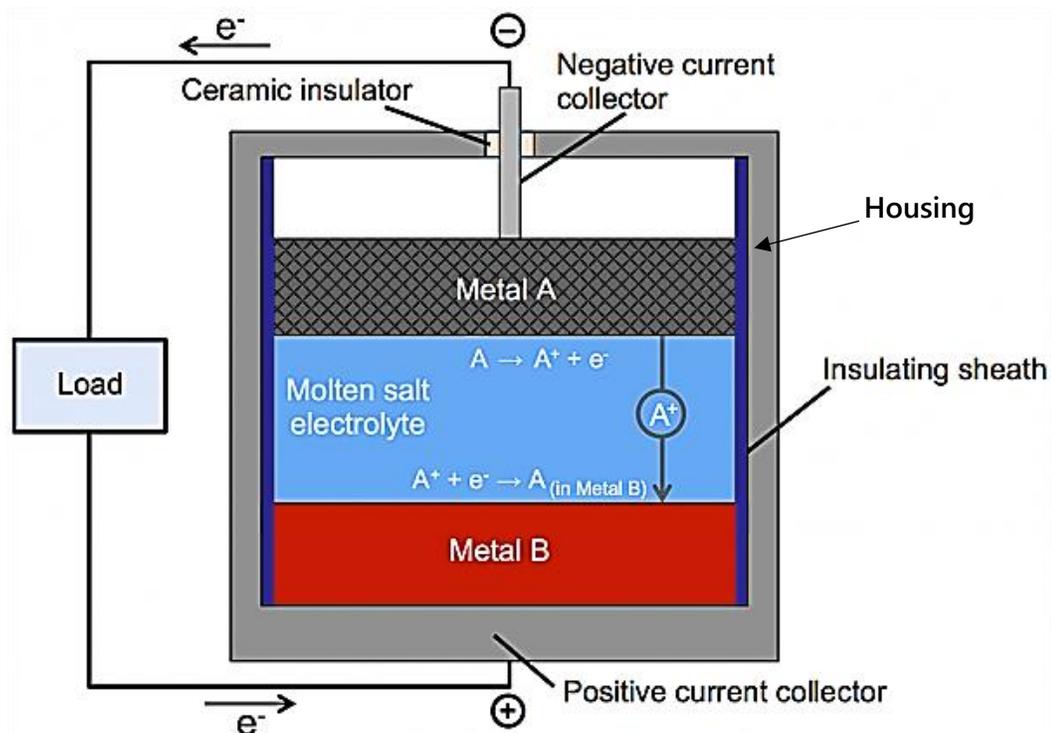


Figura 1.3 – Struttura della batteria a sali fusi (MSB) [64]

Il nichel ha una struttura cubica a facce centrate (*FCC*) stabile in temperatura e può essere legato a diversi elementi per produrre delle leghe con proprietà uniche e superiori a molti altri materiali. Presenta un'ampia solubilità solida per diversi elementi metallici come rame, ferro, cromo, molibdeno e cobalto ed è solito formare delle soluzioni solide binarie (ad esempio, leghe *Ni-Cu* e *Ni-Mo*) o ternarie (ad esempio, leghe *Ni-Fe-Cr* e *Ni-Cr-Mo*).

Un elemento particolarmente interessante è il *cromo*, capace di creare un film passivante di ossido Cr_2O_3 sulla superficie del materiale e proteggerlo dalla corrosione. Poiché il nichel ha un'alta solubilità solida nel cromo e uno stretto intervallo di temperatura di solidificazione quando è legato con esso, il *cromo* risulta essere un ottimo elemento da utilizzare in lega al *Ni* [16–18].

Grazie alle loro caratteristiche, le superleghe di *Ni* sono utilizzate frequentemente in ambienti acquosi e corrosivi e in applicazioni ad alte *T*. In generale, i bassi coefficiente di espansione termica (*CET*) delle superleghe di *Ni* rispetto agli acciai inossidabili austenitici, le rendono meno suscettibili alla distorsione e alle sollecitazioni residue per una data geometria di saldatura.

Special Metals Corporation – che ha proposto leghe come *INCONEL*® e *INCOLOY*® – e *Haynes International, Inc.* – che ha introdotto diverse leghe di successo resistenti alla corrosione e ad alta temperatura, conosciute come *HASTELLOY*® e *HAYNES*® – sono le due principali società che da sempre sono all'avanguardia nello sviluppo di leghe avanzate a base di *Ni*. All'interno della famiglia delle superleghe *HASTELLOY*®, presentano un'ottima resistenza alla corrosione prodotti commerciali come il *C-22*®, il *C-276*®. Tutti e due presentano una composizione di lega quaternaria *Ni-Cr-Mo-W*. La lega *C-276* (*UNS N10276*), per esempio, ha un minor coefficiente di espansione termica (*CET*), una minore conducibilità termica e una maggiore resistività elettrica rispetto a una lega *Fe-Cr-Ni* come la *304* (*UNSS30400*) [16].

1.3.1 Proprietà e applicazione di Hastelloy®C-22

Hastelloy® C-22 (UNS N06022) è la più versatile tra le leghe nichel-cromo-molibdeno-tungsteno disponibili oggi. La lega di composizione riportata in *Tabella 1.1* è ampiamente studiata per la sua eccellente resistenza alla corrosione in condizioni estreme, specialmente la corrosione sotto sforzo, la corrosione da pitting, la corrosione intergranulare e la corrosione interstiziale [18]. Alti contenuti di *Cr* e *Mo* favoriscono la passivazione. Il *Cr* reagisce con l'ossigeno dell'ambiente per produrre lo strato passivante di Cr_2O_3 sulla superficie del materiale e limita la diffusione del *Ni*, il *Mo* interviene nella resistenza alla corrosione localizzata poiché promuove la ri-passivazione veloce formando composti insolubili di *Mo*. Anche il *Co* contribuisce ad aumentare la resistenza all'ossidazione ad alte T [18,19]. Inoltre, l'*Hastelloy®C-22®* presenta un'elevata resistenza alla corrosione anche in atmosfera riducente, decisamente superiore agli acciai.

Tabella 1.1 – Composizione in peso (%wt.) e atomica (%at.) dell'*HASTELLOY®C-22®* (Tabella 1 [19])

	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Co	Mn	V	Si	P	S	C
wt.%	Bal.	21.26	13.43	3.59	2.88	1.7	0.23	0.21	0.03	0.007	0.004	0.004
at.%	Bal.	25.035	8.572	3.939	0.959	1.767	0.256	0.252	0.065	0.014	0.008	0.020

È stato anche dimostrato che la lega *C-22* è uno dei pochi materiali resistenti alla corrosione a bassa temperatura dell'acqua di mare [18,20,21]. Mostra buoni risultati se esposto a forti ossidanti, come cloruri ferrici e rameici, cloro, soluzioni contaminate calde organiche e inorganiche, acidi formici e acetici, anidride acetica e soluzioni di acqua di mare e salamoia.

In *Tabella 1.2* si riporta un elenco di alcuni acciai e superleghe a base nichel e il corrispondente *PRE* (Pitting Resistance Equivalent Number), ovvero l'indice calcolato per definire la resistenza alla corrosione. Più il valore del *PRE* è elevato, più è alta la resistenza alla corrosione da pitting del materiale in esame.

Tabella 1.2 – *PRE* number di alcune leghe di nichel e acciai di diversa composizione [65]

TABLE 2A: AUSTENITIC AND DUPLEX ALLOYS (NOTE 1)								
ALLOY	UNS	EN NUMBER	Cr	Ni	Mo	N	PRE NUMBER	
316L	S31603	1.4404	16.5-18.5	10.0-14.5	2.0-3.0	0.1	23	Austenitic
	S31603	1.4435	17.0-19.0	12.5-15.0	2.5-3.0	0.1	26	Austenitic
904L	N08904	1.4539	19.0-23.0	23.0-28.0	4.0-5.0	0.1	34	Superaustenitic
2205	S32205	1.4462	22.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	0.14-0.20	35	Duplex
2507	S32750	1.4410	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	0.24-0.32	42.5	Duplex
254SMO	S31254	1.4547	19.5-20.5	17.5-18.5	6.0-6.5	0.18-0.25	42	Superaustenitic
AL-6XN®	N08367	-	20.0-22.0	23.5-25.5	6.0-7.0	0.18-0.25	43	Superaustenitic

TABLE 2B: NICKEL ALLOYS (NOTE 2)								
ALLOY	UNS	EN NUMBER	Cr	Ni	Mo	N	PRE NUMBER	
625	N06625	2.4856	20.0-23.0	58	8.0-10.0	-	41	Nickel
C-276	N10276	2.4819	14.5-16.5	57	15.0-17.0	-	45	Nickel
C-22®	N06022	2.4602	20.0-22.5	56	12.5-14.5	-	46	Nickel

Nel lavoro di *C. Liu et al., 2022 [18]* sono state condotte alcune prove di corrosione in ambiente riducente di H_2S a 500-600°C su pezzi di *Hastelloy®C-22*. Dai risultati è possibile notare come la temperatura a cui il materiale viene esposto all'ambiente corrosivo giochi un ruolo importante sulla capacità di resistenza alla corrosione [24]. In particolare, la resistenza alla corrosione diminuisce al crescere della temperatura, anche se tale proprietà rimane ancora molto superiore per il *C-22®* rispetto all'acciaio *TP91* (Figura 1.4).

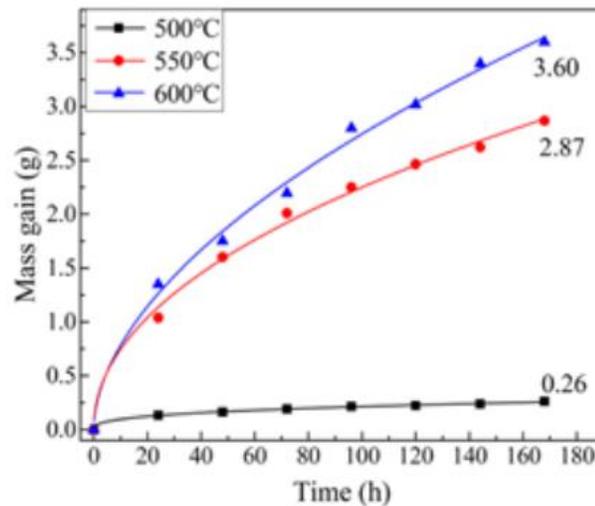


Figura 1.4 – Il grafico presenta il guadagno in massa (in grammi) in funzione del tempo per un campione di *Hastelloy®C-22* sottoposto ad ambiente corrosivo a tre diverse temperature (500-550-600°C) (Figura 4 (a) [24])

Inoltre, mediante un'analisi XRD, è stato possibile determinare la formazione di sottoprodotti che si vengono a formare a causa della corrosione del *C22®*. Tramite un'analisi EDS è stato anche possibile realizzare delle mappe composizionali del campione per rilevare i prodotti di corrosione e la loro stechiometria.

Infine, per classificare le prestazioni e le proprietà dell'*Hastelloy®C-22®*, si considerano in particolare la resistenza alla corrosione, anche ad alte T e il grado di sterilità del materiale.

La superlega è riconosciuta dallo standard ASME BPE che identifica diverse specifiche nella Part MM (Metallic Materials) e dalla Food and Drug Administration (FDA) statunitense [65] e presenta:

1. Buone pratiche di fabbricazione
2. Nessuna contaminazione microbica
3. Disponibilità del prodotto

Queste caratteristiche ne definiscono le principali applicazioni, prevalentemente in ambito farmaceutico, biotecnologico, alimentare. Tuttavia, spesso gli alti costi limitano il suo uso in ambito industriale [16,20,22,23].

La superlega di nichel è disponibile in diversi formati: tubi, lamiere, billette, fili, barre [65].

Capitolo 2: brasatura di giunzioni metallo-ceramico

La brasatura è un processo che permette di unire fra loro diverse parti di un certo materiale mediante l'ausilio di un metallo d'apporto. Quest'ultimo viene scaldato e portato a fusione, facendo però attenzione a raggiungere una temperatura che non alteri lo stato dei substrati da assemblare (contrariamente a quanto avviene durante il processo di saldatura).

I primi esempi che abbiamo dell'utilizzo di questa tecnica risalgono all'epoca dei Sumeri e degli Egizi, i quali "univano" oro o argento, usando leghe di questi metalli ma con l'aggiunta di rame per sopprimere la temperatura di fusione. In seguito, nel corso dei secoli, sono stati utilizzati metalli d'apporto sempre più complessi e adatti a nuovi materiali man mano impiegati in molteplici applicazioni. Ad esempio, a partire dai primi decenni del secolo scorso, negli Stati Uniti, *Handy & Harman* [66] iniziarono a sviluppare e commercializzare leghe metalliche per brasatura a base argento adatte ad applicazioni a bassa temperatura ($< 700^{\circ}\text{C}$). Tali sistemi si basavano principalmente su leghe quaternarie della famiglia AgCuZnCd o la lega ternaria AgCuP . Durante la Seconda Guerra Mondiale, poi, sono stati introdotti anche metalli d'apporto a base di nichel, al fine di soddisfare le caratteristiche richieste della nascente industria aerospaziale e la crescente necessità di giuntare fra loro materiali di natura diversa.

Ad oggi, la *brasatura* è un processo impiegato in molti settori dell'industria: aerospaziale, automobilistico, energetico, chimico e petrolchimico, nucleare [26–30]. Con lo sviluppo di nuove tecniche è ormai possibile parlare di brasatura di molteplici tipi di substrati metallo-metallo, metallo-ceramico e ceramico-ceramico, come ad esempio le giunzioni zaffiro-zaffiro usate nella realizzazione di finestre per aerei e componenti ingegneristici resistenti ai graffi [25].

Il processo offre molti vantaggi fra cui la capacità di unire materiali dissimili (es. metallo-ceramico) generando una limitata evoluzione microstrutturale [31–33] oppure la produzione di giunti con elevate resistenze, spesso elettricamente e termicamente conduttivi. La presenza di un materiale di apporto basso fondente consente di utilizzare temperature di processo più basse, rendendo la brasatura economicamente più conveniente rispetto alla saldatura. D'altra parte, però, questo comporta anche temperature di esercizio dei giunti inferiori rispetto a quelle ottenute mediante l'unione diretta dei componenti metallici.

Ad oggi, c'è un forte interesse nello sviluppo di leghe brasanti con le caratteristiche migliori per soddisfare le specificità delle loro applicazioni finali, al fine di ottenere un prodotto che sia in grado di stare al passo dello sviluppo scientifico (es. nanoelettronica, celle ad ossido solido) e dell'innovazione in settori già consolidati, oltre che realizzare strutture capaci di durare nel tempo [27,29,31].

Come detto in precedenza, durante il processo di brasatura il metallo d'apporto viene prima applicato in prossimità delle superfici da giuntare e successivamente scaldato e portato a fusione. In questo modo, il materiale può fluire fino a bagnare efficacemente le due superfici di base e diffondere, per effetto di capillarità, nell'intercapedine tra queste. In seguito, durante la fase di raffreddamento, la giunzione viene realizzata mediante la creazione di un *legame forte, permanente e metallurgico* [33–35].

I fenomeni fisici che vengono coinvolti durante la brasatura sono quindi la *bagnabilità*, la *penetrazione capillare* e la *diffusione atomica* della lega brasante sul substrato.

La brasatura può essere dolce o forte. Nella brasatura dolce, la temperatura di brasatura (T_{brazing}) è inferiore a 450°C e al punto di fusione dei materiali da brasare; nella brasatura forte T_{brazing} è superiore a 450°C ma sempre al di sotto del punto di fusione dei materiali da brasare. Le brasature

dolci vengono realizzate utilizzando come metallo d'apporto leghe a base di stagno, piombo oppure antimonio. Per quanto riguarda le brasature forti, invece, vengono utilizzate spesso leghe di argento, oro, palladio, rame e nichel.

In *Tabella 2.1* alcuni tipi di leghe brasanti e substrati sui cui vengono applicate.

Tabella 2.1 – Esempi di leghe brasanti, per brasatura dolce o forte, e relativi substrati su cui vengono applicate [68]

Designazione	Designazione % in massa	Temper. °C	Materiale base
Lega stagno - piombo contenente antimonio: L-PbSn8Sb L-PbSn25Sb L-PbSn40Sb	8 Sn, 0,5 Sb resto Pb 25 Sn, 1,5 Sb resto Pb 40 Sn, 2,4 Sb resto Pb	305 260 225	Acciaio, leghe di rame e di zinco
Lega piombo - zinco scarso antimonio: L-Sn50PbSb	50 Sn, 0,5 Sb resto Pb	215	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 L-CdZnAg10	2,5 ... 5,0 Ag resto Sn 10,5 Ag 22 Zn resto Cd	235 380	
Lega Pb-Sn o aggiunta argento: L-Sn50PbCu L-Sn60PbAg L-Sn63PbAg	50 Sn, resto Pb 1,2 1,6 Cu 60 Sn, 3 ... 4 Ag resto Pb 63 Sn, 1,3 ... 1,5 Ag resto Pb	215 180 178	Acciaio e leghe di rame
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 Rame	S P, reso rame rame elettrolitico	770 1110	Preferibilm. rame Acciaio
Brasatura forte contenente Ag (brasatura a base argento) L-Ag5 L-Ag25 L-Ag27 L-AG45	5 Ag, 55 Cu resto Zn 25 Ag, 43 Cu resto Zn 27 Ag, 40 Cu resto Zn 45 Ag, 20 Cd, 19 Cu, resto ZN	860 780 840 620	Leghe di acciaio e rame Acciaio, metallo duro Leghe di rame, bronzo, metalli nobili
Brasatura forte e dolce per alluminio L-AlSi12 brasat. forte L-SnZn10 bras. dolce L-CdZn20 bras. dolce	11...13,5 Si resto Al 85...92 Sn, resto Zn 75...83 Cd resto Zn	590 210 280	Alluminio e leghe di alluminio

Al fine di ottenere una buona brasatura occorre prestare attenzione a diversi fattori, fra i quali:

- lavorare con superfici pulite e minimizzare le contaminazioni;
- caratterizzare la lega brasante in termini di composizione, T di esercizio e resistenza all'ossidazione;
- definire il trattamento termico e i parametri di lavoro per realizzare il processo (ad esempio il grado di vuoto o T caratteristiche della lega brasante impiegata);
- limitare l'esposizione ad alte T per evitare precipitazioni di eventuali seconde fasi o fenomeni di corrosione.

Inoltre, per realizzare prodotti di elevata qualità ed evitare ambienti corrosivi per i metalli utilizzati, spesso il trattamento di brasatura viene svolto in *vuoto* o, al limite, in un'atmosfera controllata e inerte (*Ar* o *He*), a seconda della lega brasante utilizzata [25].

In alcuni casi, allo scopo di prevenire la formazione di elevate tensioni residue nel giunto, sono state introdotte nuove tipologie di leghe definite *attive* o *morbide*, capaci di accogliere o rilasciare le tensioni residue più facilmente rispetto alle alternative più comuni [26].

2.1 Bagnabilità e capillarità

Al fine di comprendere l'interazione tra liquido e solido nel processo di brasatura si deve innanzitutto tenere conto del processo di *bagnabilità*, ovvero la capacità che ha un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida. Il fenomeno è dovuto alle interazioni intermolecolari tra liquido e solido, quando questi sono in intimo contatto tra loro ed è determinata dall'equilibrio tra forze di adesione e forze di coesione.

Le forze di coesione (liquido-liquido o solido-solido) sono attrattive e si creano tra le particelle elementari di una sostanza, in modo da tenerle unite e opporsi ad eventuali forze esterne che agiscono per separarle.

Le forze di adesione, invece, sono forze attrattive tra specie molecolari diverse; nel caso di un contatto tra liquido e solido, queste forze rappresentano la caratteristica del liquido di espandersi sulla superficie di contatto con un solido. Tali forze, quindi, favoriscono il fenomeno di bagnabilità e agiscono a corto raggio (<0.3nm) [36,37].

fenomeni adesivi sono però piuttosto complessi, pertanto, non esiste una teoria unica per descrivere in modo esaustivo tutti i casi possibili. Infatti, è possibile affermare che quasi ogni coppia di materiali rappresenti un caso descrivibile in maniera accurata solamente attraverso uno specifico modello. Tuttavia, sono stati individuati aspetti comuni a più sistemi che hanno permesso di elaborare teorie che descrivano molti casi fisici

Tramite l'equazione di Young-Laplace è possibile descrivere l'equilibrio che si viene a formare fra le tensioni superficiali all'interfaccia di un sistema solido-liquido-vapore simile a quello schematizzato in *Figura 2.1*.

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

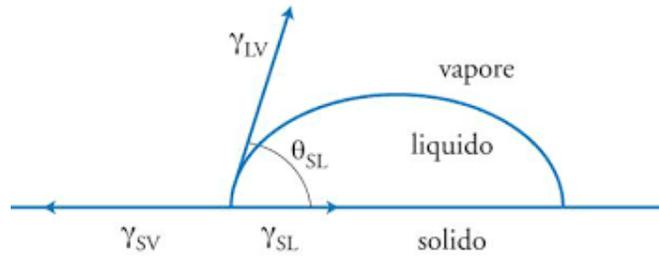


Figura 2.1 – Equilibrio energie superficiali in un sistema liquido, solido e vapore

Affinché un liquido riesca a spandersi sulla superficie di un solido, e quindi bagnarla, è necessario che la sua tensione superficiale (γ_L) sia inferiore alla tensione superficiale del solido (γ_s). Quando un liquido bagna un solido, forma una goccia che descrive con la superficie un angolo θ , detto angolo di contatto. Questo può essere compreso fra 0° e 180° e a seconda del valore che assume, è possibile definire il tipo di bagnabilità fra liquido e solido, come presentato in *Figura 2.2*.

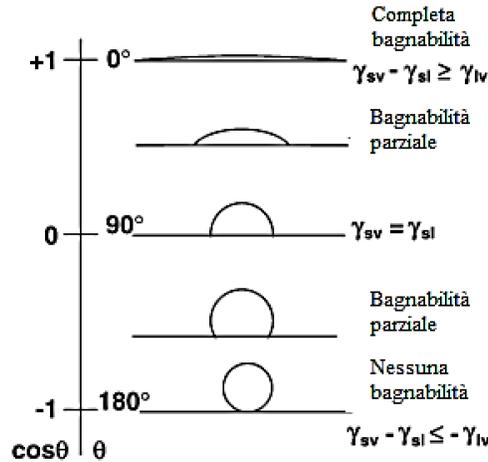


Figura 2.2 - Casi di angoli di contatto del liquido su un solido

È bene considerare che non tutte le leghe brasanti dimostrano la stessa propensione a bagnare i materiali di base allo stesso modo, pertanto, è necessario compiere una scelta adeguata in fase di scelta dei materiali da utilizzare in un processo di brasatura.

Esistono diversi metodi con cui possono essere condotte prove per lo studio della bagnabilità, uno dei più comuni è quello della goccia sessile [38–40]. La prova consiste nel creare una sfera di lega brasante mediante fusione e solidificazione, questa viene poi posizionata sul substrato su cui si vuole studiare la bagnabilità. Infine, riscaldando il sistema, la sfera man mano fonde, passando così allo stato liquido. Tramite lo studio di immagini analoghe a quelle presentate in *Figura 2.3* o in *Figura 2.4* è quindi possibile monitorare l'evoluzione dell'angolo di contatto fra il liquido e il substrato. Durante la prova è preferibile cercare di riprodurre il più possibile la condizione di lavoro in cui la giunzione ultima verrà realizzata (in termini di T, P e atmosfera), in modo da valutare la capacità bagnante della lega in una situazione reale. Il test termina quando il sistema liquido-solido raggiunge l'equilibrio e la goccia di fuso forma sulla superficie del solido un angolo di contatto stabile.



Figura 2.3 – Prova della goccia sessile per un metallo su una superficie solida (in questo caso allumina) al fine di valutarne la bagnabilità tramite la successiva misura dell'angolo di contatto (Figura 2 [41])

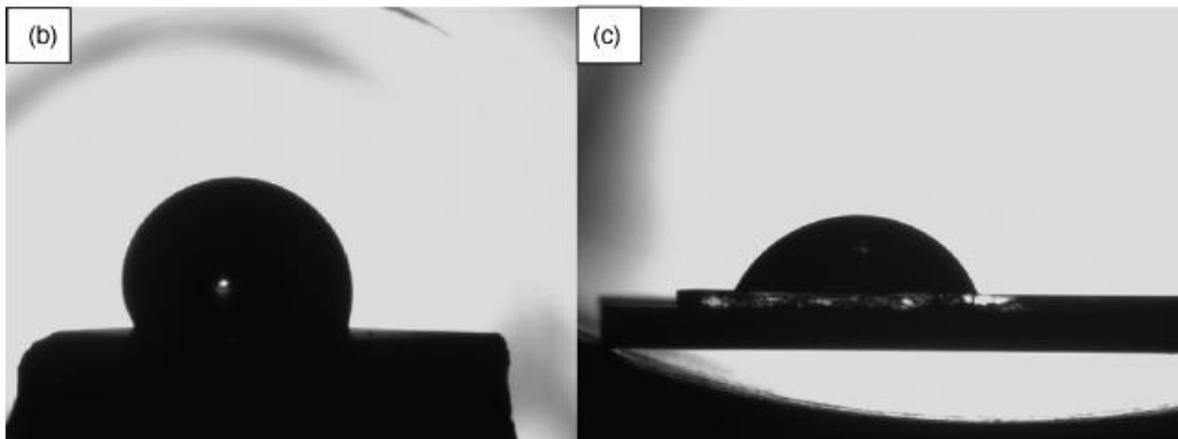


Figura 2.4 – Ulteriori due prove della goccia sessile questa volta per una lega metallica eutettica su due diverse superficie solide (FeS_2 e MgO) al fine di valutarne la bagnabilità tramite la successiva misura dell'angolo di contatto. (Figura 6 (b)(c) [40])

È possibile affermare che la bagnabilità di un liquido su una superficie solida dipenda dalle proprietà termodinamiche del sistema, come solubilità e reattività, ma anche da fattori esterni come la pressione parziale di ossigeno, l'orientazione cristallografica o l'assorbimento superficiale [30,40,42,68].

Un lavoro interessante riguardo la valutazione della bagnabilità mediante la goccia sessile è quello di *J.Park et al., 2015* [42] dove si dimostra che la essa dipende fortemente dalle dimensioni delle goccioline; può essere super-idrofobica quando le dimensioni delle gocce scendono a circa $5 \mu\text{m}$, oltre a dipendere dalla natura delle superfici e dalle caratteristiche di rugosità. In *Figura 2.5* sono riportati due grafici in cui si propone l'andamento dell'angolo di contatto per gocce d'acqua di dimensione diverse e sempre crescenti in modo da dimostrare che per dimensioni crescenti della goccia diminuisce il valore di θ .

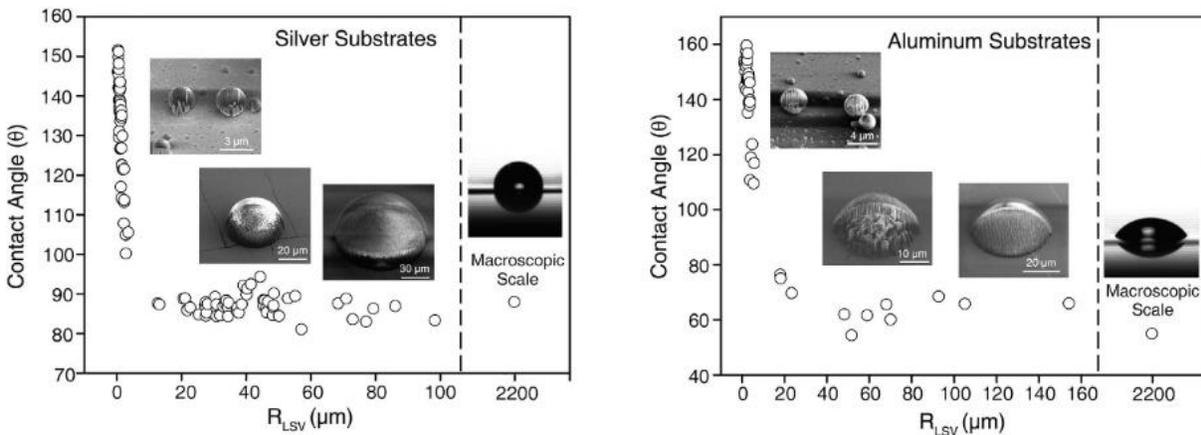


Figura 2.5 – Le immagini riportano due grafici in cui si propone l’andamento dell’angolo di contatto (θ) in funzione del raggio della linea di contatto trifase (R_{LSV}), per gocce d’acqua di dimensione diverse e sempre crescenti in modo da dimostrare che per dimensioni crescenti della goccia diminuisce il valore di θ . L’andamento di θ dipende, poi, dal tipo di substrato (Figura 6 (a)(c) [42])

Nello specifico, durante il processo di brasatura, il fenomeno della bagnabilità entra in gioco quando la lega brasante raggiunge lo stato di fusione del metallo d’apporto (T_{fus}), che quindi subisce una trasformazione di stato primaria dallo stato solido a quello liquido. Una volta raggiunta la temperatura di brasatura ($T_{brazing}$) – in genere superiore a T_{fus} – elementi della lega possono diffondere all’interno della struttura del materiale di base e, viceversa, elementi del materiale di base possono diffondere verso la lega fusa. Questo evento consente la formazione di uno strato intermedio all’interfaccia fra lega brasante e substrato. In alcuni casi, fra lega brasante e substrato può verificarsi una reazione con formazione di un composto.

In *Figura 2.6* si può osservare il fenomeno di bagnabilità durante la formazione della giunzione.

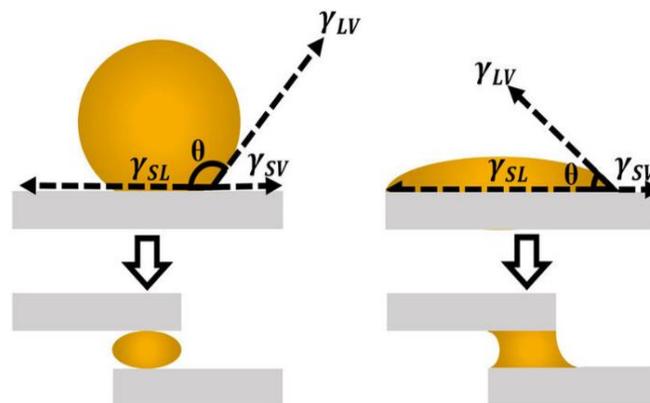


Figura 2.6 – La figura riproduce due diverse condizioni di bagnabilità, in particolare a destra il caso di buona bagnabilità e a sinistra il caso di non bagnabilità, correlate a ciò che succede alla lega brasante durante il processo di brasatura. Solo nel primo caso, il fenomeno di bagnabilità del metallo all’interno della giunzione porta alla formazione di questa mentre nel primo la lega non aderisce ai substrati (Figura 10 [27])

Per ottenere giunzioni ottimali mediante la tecnica della brasatura è quindi necessario che fra metallo di apporto fuso e substrato si formi un basso angolo di contatto, indice di un'ottima compatibilità fra i due materiali. Inoltre, nel caso di giunzioni metallo-ceramico, è necessario tenere conto anche di altri fattori, come il tempo di brasatura, lo spessore della brasatura ed il contenuto di elementi reattivi. Pertanto, spesso risulta non essere semplice predire o effettuare delle prove che diano risultati piuttosto certi riguardo il comportamento sessile della lega nella giunzione [39].

Si definisce brasatura capillare, il processo che consente la realizzazione di giunti saldati per infiltrazione capillare della lega brasante fusa fra i lembi accostati, e non fusi, delle parti da giuntare.

Il fenomeno della capillarità si manifesta sulla superficie di un liquido a contatto con un solido: se prevalgono le forze di adesione, il liquido è attratto dal solido, quindi "bagna" il solido e si verifica la "risalita capillare". È proprio per questo fenomeno che la lega liquida, alla $T_{brazing}$ viene attratta all'interno del giunto, dal substrato solido, con una forza di attrazione capillare che riesce a vincere anche la forza di gravità.

Come si può apprezzare dal grafico in *Figura 2.7* è necessario che il gioco tra i due substrati sia dell'ordine di qualche centesimo di millimetro per agevolare l'attrazione capillare.

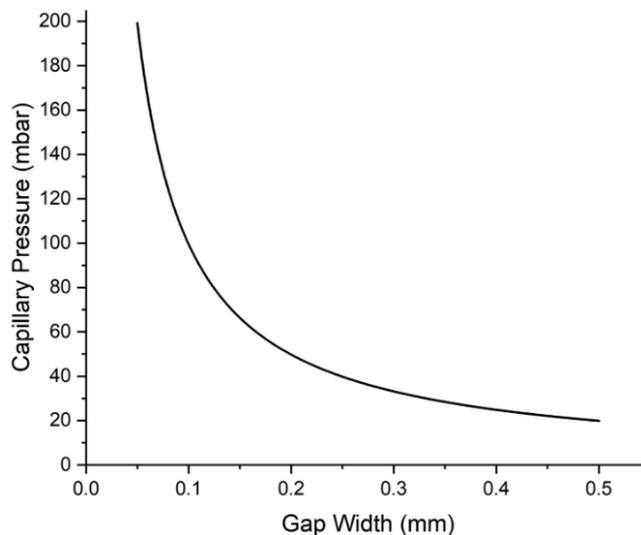


Figura 2.7 - Grafico che riporta l'andamento della pressione capillare (in mbar) in funzione dello spazio tra i due substrati. Al diminuire di questo gap aumenta l'attrazione capillare (*Figura 4* [25])

Inoltre, anche la forma del giunto può influire sulla forza di capillarità con cui la lega brasante viene spinta all'interno delle intercapedini. Infatti, forme di giunti triangolari o angolari hanno una forza capillare maggiore rispetto a giunti rotondi o quadrati. In questo caso, per forma geometrica si intende la forma della luce all'interno della quale deve infiltrare la lega brasante al momento della brasatura [38].

In *Figura 2.8* sono riportati alcuni esempi di possibili geometrie di giunzione in cui la penetrazione capillare del metallo di apporto svolge un ruolo significativo al fine di riempire il più possibile tutti gli interstizi senza lasciare vuoti o porosità nella giunzione.

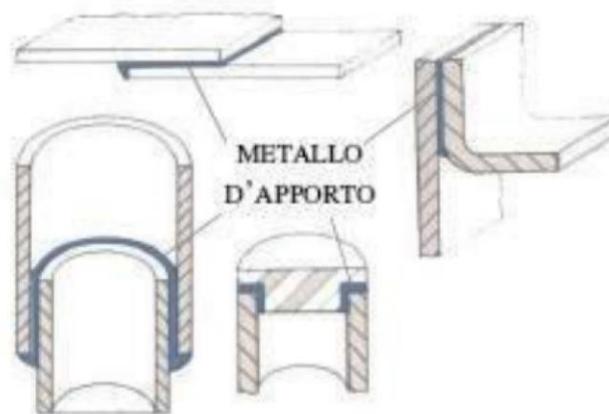


Figura 2.8 – Esempi di giunzioni con geometria differente dove viene evidenziato il fenomeno di penetrazione capillare e il posizionamento del metallo d'apporto all'interno della giunzione nell'intercapedine, evidenziato in blu [68]

Durante il processo di brasatura, si possono distinguere le seguenti fasi, rappresentate in *Figura 2.9*:

1. Fusione della lega brasante senza giungere a fusione dei materiali di base;
2. Diffusione per capillarità della lega brasante;
3. Formazione locale di una lega di composizione chimica variabile, in funzione della diffusione degli elementi della lega brasante nei substrati da giuntare e degli elementi dei substrati verso la lega.

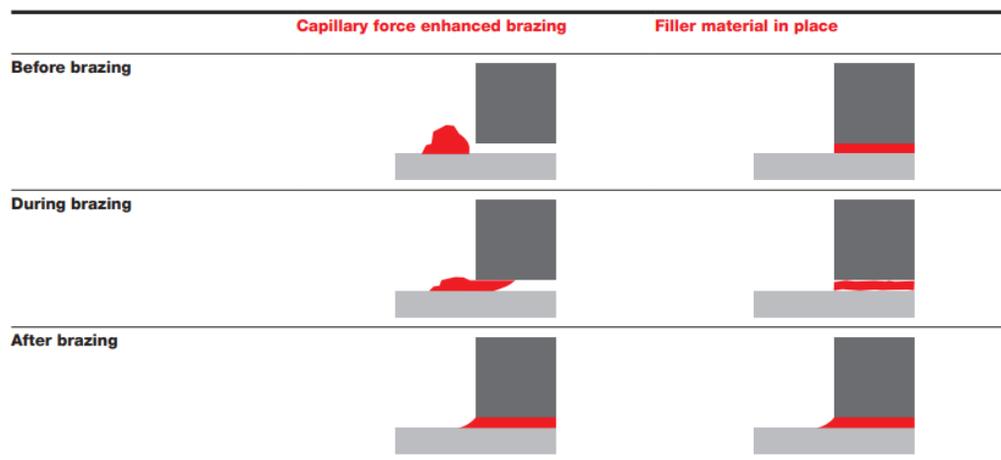


Figura 2.9 – In figura sono rappresentati i tre step del processo di brasatura con una particolare attenzione al comportamento della lega brasante evidenziata in rosso ([43])

2.2 Lega brasante

Si è soliti utilizzare il termine lega brasante per definire la lega (o metallo elementare) che serve a formare il giunto tra i materiali di base nel processo di brasatura. Essa è inserita tra due componenti e consente di realizzare la giunzione all'interno del gruppo di brasatura mediante fusione, diffusione e successiva solidificazione.

La scelta ottimale della lega brasante dipende da molteplici fattori, tra cui:

- Compatibilità metallurgica tra il metallo d'apporto e il metallo di base;
- Condizioni di servizio: temperatura e ambiente, livello e natura (statica o dinamica) del carico meccanico o presenza di un mezzo corrosivo (come un elettrolita);
- Progettazione e design del giunto;
- Forma del metallo d'apporto (filo, pasta, foglio);
- Requisiti legali e regolamenti. Alcuni elementi sono vietati in particolari applicazioni, ad esempio, le brasature contenenti cadmio sono proibite per l'uso su attrezzature nell'industria lattiero-casearia, alimentare e farmaceutica [27];

In aggiunta ai requisiti appena illustrati, per affinare ulteriormente la scelta esistono poi anche criteri secondari come l'estetica del giunto o il costo del metallo.

Secondo la normativa ISO 17672:2010 si possono definire otto diverse famiglie di leghe brasanti in base alla composizione e all'intervallo di temperatura solidus-liquidus di ciascuna. Queste sono state raccolte e riportate in *Tabella 2.2*.

Tabella 2.2 – *Elenco delle principali famiglie di leghe brasanti con le proprie T caratteristiche e qualche accenno sulle peculiarità e sulle possibili applicazioni [27]*

Famiglia	T_{liquidus} - T_{solidus}	Proprietà e applicazioni
<i>Leghe a base Al e Mg</i>	550-630 °C	Giunzioni tra alluminio e altre leghe, soprattutto a base titanio. Leghe a base magnesio usate soprattutto per leghe di magnesio.
<i>Leghe a base Ag</i>	650-950 °C	Leghe brasanti principalmente utilizzate. Giunzioni di acciai, leghe di rame (incluso il bronzo), leghe di nichel, carburi di tungsteno e diamante policristallino.
<i>Leghe a base CuP</i>	650-750 °C	Giunzioni di rame e leghe di rame, leghe di molibdeno.

<i>Leghe a base Cu</i>	850-1050 °C	Giunzioni tra acciai e carburi di tungsteno.
<i>Leghe a base Cu-Zn e leghe speciali di Cu</i>	700-1050 °C	Giunzioni di acciai dolci, acciai-carburi di tungsteno, brasatura del rame. Molto meno utilizzate in ambito industriale a partire dagli anni 30.
<i>Leghe a base Ni</i>	900-1100 °C	Giunzioni di acciai, leghe e superleghe di nichel e cobalto.
<i>Leghe a base Pd</i>	800-1300 °C	Applicazioni soprattutto in ambito aerospaziale ed elettronico, industria chimica e del vetro.
<i>Leghe a base Au</i>	800-1300 °C	Applicazioni in ambito aerospaziale ed elettronico. Presentano eccellente resistenza alla corrosione. Le principali saldature di gioielli in oro sono a base di leghe <i>Au-Ag-Cu-Zn</i> .

A queste se ne possono aggiungere anche altre di più recente sviluppo, come ad esempio le leghe di titanio.

In commercio sono disponibili molti tipi di lega brasante, in modo tale da permettere di effettuare la scelta migliore di fronte a molteplici richieste e condizioni di lavoro o applicazioni.

In generale è possibile utilizzare la lega brasante in diverse forme: polveri, fogli di diversi spessori, tape, fili oppure anelli. Nel caso di leghe brasanti sottoforma di polveri, queste vengono applicate realizzando una pasta grazie all'aggiunta di un binder nelle giuste proporzioni.

Nell'ambito della brasatura è particolarmente interessante e innovativo il processo di *brasatura attiva*. Il metallo d'apporto utilizzato in questi casi contiene uno o più elementi in lega che, reagendo con il substrato ceramico, permettono la formazione di uno strato intermedio all'interfaccia base/lega che migliora le proprietà di bagnabilità e, di conseguenza, la brasatura. Il grande vantaggio di questo tipo di processo sta proprio nella possibilità di utilizzare tecniche di brasatura metallo-ceramiche standard, superando la necessità di applicare qualunque sorta di metallizzazione al substrato ceramico al fine di aumentarne la compatibilità termo-chimica con la controparte metallica. Il materiale utilizzato come lega brasante è quindi scelto in base alla natura dei substrati metallici e ceramici, ai parametri di processo e alle proprietà meccaniche che si vogliono ottenere per la giunzione [27].

Di seguito, in *Tabella 2.3*, sono riportati alcuni esempi di metalli per brasatura con elemento attivo classificati in base alla composizione, ai substrati e alle condizioni di processo. Inoltre, è anche riportato il valore di resistenza a seguito di una prova di trazione ASTM-F19.

Tabella 2.3 – In Tabella si riporta una classifica di alcuni metalli per brasatura con elemento attivo in base alla composizione, ai substrati e alle condizioni di processo. Inoltre, è anche riportato il valore di resistenza a seguito di una prova di trazione ASTM-F19 (Tabella 4 [27])

Filler Metal	Nonmetal Substrate	Metal Substrate	Brazing Temperature/Time	Furnace Atmosphere	Average Tensile Strength ^(a)
62 Cu-35 Au-2Ti-1Ni	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	1006°–1026°C 6–8 min	Vacuum/Partial pressure Ar	11–14 ksi/76–97 MPa
97 Ag-1Cu-2Zr	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	990°C/5 min	UHV/Dry Hydrogen	15.4 ksi/106 MPa
97 Ag-1Cu-2Zr	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	963°C, 3 min above liquidus	Partial pressure Ar	21.3 ksi/147 MPa
63.00 Ag-35.24Cu-1.75Ti	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	1040°C/2 min	Dry Hydrogen	14.5 ksi/100 MPa
63.00 Ag-35.25Cu-1.75Ti	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	825°–1040°C/2–10 min	Partial Pressure Ar	11–14 ksi/76–97 MPa
63.00 Ag-35.25Cu-1.75Ti	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	825°–1040°C/2–10 min	Vacuum	11–16 ksi/76–110 MPa
59.00 Ag-27.25Cu-12.5In-1.25 Ti	94% Alumina	Fe-29Ni-17Co	755°C/5 min	Vacuum	14.5 ksi/99 MPa
59.00 Ag-27.25Cu-12.5In-1.25 Ti	DuPont 951 LTCC	Fe-29Ni-17Co	755°C/5 min	Vacuum	8 ksi/55 MPa

A causa dell'elevata reattività degli elementi attivi, la brasatura attiva spesso richiede di essere svolta in un'atmosfera inerte o condizioni di vuoto anche piuttosto elevato (come si può leggere anche in *Tabella 2.3*). Infatti, un elevato contenuto di ossigeno all'interno dell'atmosfera di processo può dare origine a reazioni indesiderate con l'elemento attivo nel metallo d'apporto e di conseguenza compromettere la forza e l'integrità del giunto [27].

Molti giunti metallo-ceramico che usano come substrato metallico una lega di titanio e come ceramico allumina o grafite, ad oggi vengono realizzati tramite metalli d'apporto attivi basati sull'eutettico *Ag-Cu* attivato dall'1,25 - 4,5%wt. di *Ti* [27, 29]. Generalmente, vengono aggiunti alle comuni leghe brasanti il *Ti* e/o lo *Zr*, come elementi attivi che favoriscono la bagnabilità dei substrati, in particolare quella dei ceramici [30], e aumentano la velocità di crescita della zona di reazione all'interfaccia [27]. Tuttavia, la quantità di questi elementi, soprattutto di *Ti*, che può essere incorporata nelle leghe brasanti, è limitata dal rischio di reazione con l'ossigeno atmosferico e dalla *T* di lavoro [27].

Il titanio e le sue leghe sono materiali molto interessanti poiché presentano una buona combinazione tra leggerezza e buona resistenza alla corrosione, ma spesso devono essere utilizzati sottovuoto per soddisfare i requisiti di resistenza alle alte *T* necessari per applicazione in generatori elettrochimici, reattori o dispositivi di veicoli spaziali.

L'interazione e le reazioni interfacciali dei metalli d'apporto attivi con la ceramica e il titanio sono ben studiate. Sono caratterizzate principalmente dalla formazione di strati intermetallici all'interfaccia dei materiali di base e di fasi intermetalliche precipitate all'interno del metallo di giunzione. Non è raro, infatti, che durante il processo di brasatura si formino in modo non del tutto controllato microstrutture multifase all'interno della lega brasante [29]. Queste sono spesso la principale causa di limitazione delle proprietà meccaniche o di resistenza del giunto stesso. Un nuovo approccio originale e innovativo prevede la formulazione di nuove leghe per brasatura contenenti titanio. In questo modo è possibile ottenere una microstruttura che sia uniforme monofase o bifase, preferibilmente con soluzioni solide come fase principale. L'approccio progettuale si basa sull'aumento dell'entropia di miscelazione della composizione della lega e

l'applicazione delle regole di Hume-Rothery per selezionare la combinazione di metalli della composizione [44–46]. La lega *TiBraze 620* della Titanium Brazing Inc. ne rappresenta un ottimo esempio [29]. In *Tabella 2.4* viene riportata l'entropia di miscelazione di questa e di altre due nuove leghe di titanio per brasatura sviluppate dalla stessa azienda.

Tabella 2.4 – In Tabella sono presentate tre nuove leghe brasanti con i rispettivi valori di entropia di miscelazione che è il valore considerato per definire se sono sistemi ad alta entropia oppure no (Tabella 3 [44])

Brazing alloy	Mixing entropy, nR , $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	High entropy alloy or not
TiBraze620	1.18R	No
TiBraze625	1.20R	No
TiBraze920	1.46R	Yes

Tuttavia, esiste un altro modo per raggiungere composizioni ad alta entropia e proprietà appropriate, ovvero tramite la diffusione di alcuni elementi del metallo di base durante la brasatura. Di solito, queste leghe brasanti sono chiamate leghe “in situ”.

Un caso interessante riguarda il lavoro condotto da *Shapiro* [29] sullo studio di una giunzione tra grafite e titanio utilizzando un'altra lega brasante di nuova generazione, commercializzata come *B-Ti5 (TiBraze200)* [29]. Questa nuova lega di titanio quasi eutettica contiene *Zr*, *Cu* e *Ni* e rientra nella classificazione dei metalli d'apporto per brasatura ultra-attivi. Essa presenta un range di temperature di brasatura molto simile alle leghe comunemente utilizzate in brasatura, come *CusilABA®* e *Ticusil®* ma un coefficiente di espansione termica (*CET*) inferiore e molto più vicino al titanio o al materiale ceramico. Due esempi di processi di brasatura in vuoto che impiegano la lega *B-Ti5* e relativi parametri raccomandati per il processo sono riportati in *Tabella 2.5*.

Tabella 2.5 – In Tabella sono proposti due tipi di giunzione, una metallo-metallo l'altra metallo-ceramico e per ciascuna i rispettivi dati consigliati per il processo di brasatura (*T* e tempo di permanenza alla $T_{brazing}$) (Tabella 1 [29])

Brazing Filler Metal TiBraze200	Metal—to—metal: CP Ti, Ti—6Al—4V, Ti—3Al—2,5V alloys	Metal—to—ceramic: Alumina ceramic and graphite
Brazing temperature	890—900°C	920—970°C
Holding time	10—12 min	20—40 min

Nel medesimo studio, *Shapiro* dimostra come, per giunzioni metallo-ceramico, sia possibile ottenere risultati migliori (sia in termini di qualità che di resistenza per i giunti brasati in ceramica e grafite) semplicemente innalzando ulteriormente la temperatura di brasatura della *B-Ti5* e prolungando il trattamento rispetto a quanto non avvenga durante la brasatura di substrati metallici [29]. Lavorare in condizioni di surriscaldamento, favorisce l'intensificazione delle reazioni interfacciali e garantisce la formazione di giunti densi e resistenti. Inoltre, permette alla lega brasante liquida di scorrere meglio sulle superficie dei substrati ceramici [29].

2.3 Processo di brasatura

Tipicamente il processo di brasatura viene realizzato in forni elettrici ed è un processo destinato a produzioni di grandi volumi in quanto l'investimento iniziale è elevato. La camera viene tipicamente opportunamente resistenti, mentre una serie di schermature confina la zona calda, riducendo le perdite di calore verso l'esterno e rendendo uniforme quanto più possibile la temperatura all'interno. In questo modo è possibile di evitare surriscaldamenti localizzati dei pezzi trattati. Per contro, però, una volta avviato il trattamento, non è possibile per l'operatore intervenire in fase di brasatura ed è quindi necessario predisporre in maniera opportuna il materiale d'apporto e il disossidante dove richiesto.

Solitamente il trattamento termico realizzato per la brasatura è piuttosto lungo e complesso, rendendo necessari diversi step a temperature differenti. In *Figura 2.10* e in *Tabella 2.6* sono riportati alcuni esempi di trattamenti termici. La durata del processo dipende dalla rampa di salita e di discesa che si impostano e dalle T caratteristiche della lega brasante impiegata nella giunzione. In particolare, è importante raggiungere una T al di sopra della $T_{liquidus}$ della lega brasante in modo da favorire la sua fusione e i fenomeni di bagnatura e capillarità.

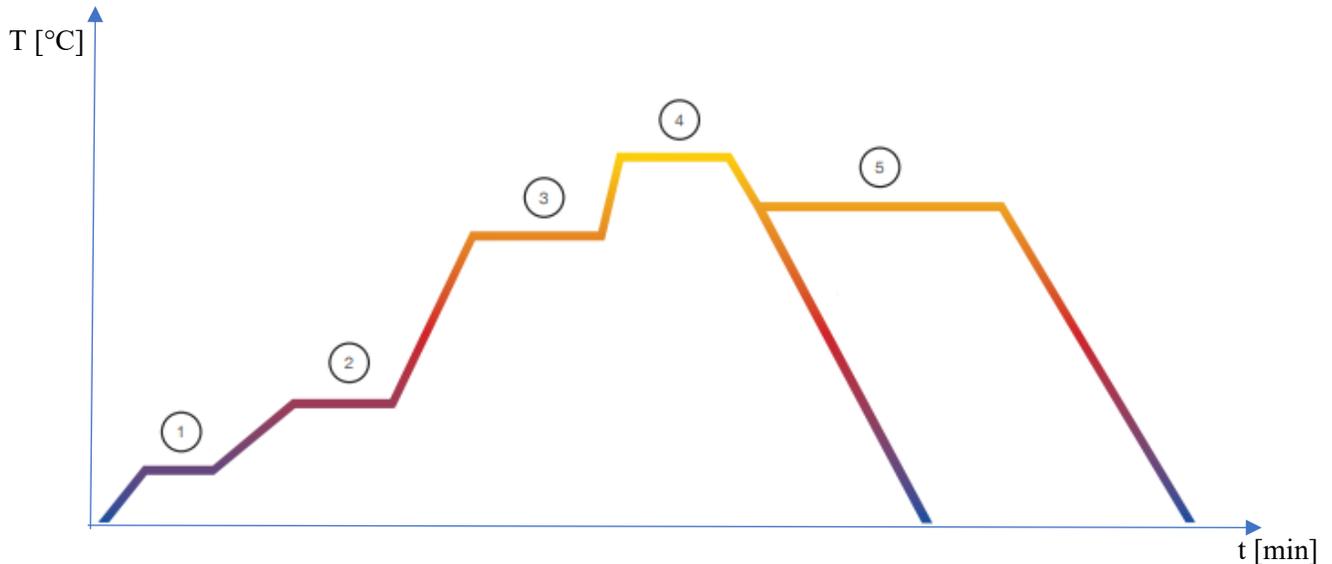


Figura 2.10 – Il grafico riproduce lo schema piuttosto complesso di un trattamento termico utilizzato per brasatura. I numeri evidenziano gli step di dwell spesso richiesti per stabilizzare il grado di vuoto del sistema. La figura è tratta da [43]

Tabella 2.6– In tabella sono descritti i principali step di un trattamento termico di brasatura in forno.

Primo stadio	Da T_{amb} a $T2$ (vicina a $T_{liquidus}$ della lega brasante)
Secondo stadio	Dwell termico per almeno 15-20 min a $T2$. Questo step, di solito, serve per stabilizzare il grado di vuoto
Terzo stadio	Salita fino a $T3$ (poco al di sopra di $T_{liquidus}$ e di $T_{brazing}$ del metallo d'apporto)

Quarto stadio	Dwell termico per almeno 5-10-12 min a T_3 . Questo step, di solito, serve per stabilizzare il grado di vuoto
Quinto stadio	Discesa fino a T_2
Sesto stadio	Dwell termico per almeno 15-20 min a T_2 . Questo step, di solito, serve per stabilizzare il grado di vuoto
Settimo stadio	Da T_2 a T_{amb}

Il trattamento termico può essere anche molto complesso e presentare numerosi step di dwell termico (come nel caso in *Figura 2.10*), oltre a diversi tipi di rampa di salita e di discesa. In particolare, è frequente diminuire la velocità di raffreddamento per favorire il rilascio delle tensioni termo-meccaniche formate nel giunto a causa della T e limitare le distorsioni e la formazione di cricche.

I forni per brasatura lavorano spesso utilizzando un flusso controllato di gas inerti, allo scopo di impedire l'ossidazione delle superfici da brasare ed evitare l'uso di disossidanti, eliminare la necessità di ripulire i giunti dagli ossidi dopo la brasatura e non alterare le caratteristiche della lega brasante ad elevata temperatura [27,32,46,47]. Nel caso in cui il rischio di ossidazione fosse particolarmente elevato, diventa particolarmente indicato l'impiego di forni a vuoto. In questi casi si fa riferimento a condizioni in cui la pressione è inferiore a quella atmosferica. L'unità di misura nel Sistema Internazionale (*SI*) è il Pascal ($\text{Pa} = 1\text{N/m}^2 = 10^{-2}$ mbar), ma nell'uso comune si fa utilizzare i millibar (mbar) dove $1\text{mbar} = 100 \text{ Pa}$. In base al valore della pressione misurata all'interno della camera del forno vengono definiti diversi gradi di vuoto. Questi sono riassunti in *Tabella 2.7*.

Tabella 2.7 – Elenco delle diverse condizioni di vuoto e intervallo dei valori di pressione corrispondenti in mbar

Basso vuoto	$1 \text{ mbar} < P < P_{\text{atm}}$
Medio vuoto	$10^{-3} \text{ mbar} < P < 1\text{mbar}$
Alto vuoto	$10^{-7} \text{ mbar} < P < 10^{-3}\text{mbar}$
Ultra-alto vuoto	$P < 10^{-7} \text{ mbar}$
Vuoto estremo	$P < 10^{-11} \text{ mbar}$

Il vuoto può essere prodotto tramite l'utilizzo di strumenti come pompe rotative, turbomolecolari, a vapore, criogeniche, ecc. ed è possibile raggiungere anche valori di vuoto molto spinto (10^{-11} mbar). Il principio per generare il vuoto in una camera, infatti, si basa sull'asportazione delle

molecole di gas/vapore in essa presenti e, di conseguenza, sull'inibizione di tutti i fenomeni chimico-fisici che prodotti da queste molecole.

Per ottenere un grado di vuoto di circa 10^{-5} - 10^{-6} mbar generalmente si utilizza un sistema composto da due pompe in serie:

- una *pompa rotativa*, che può raggiungere valori di vuoto fino a 10^{-3} mbar. Questa è costituita generalmente da un rotore provvisto di palette mobili che ruota eccentricamente in uno statore. Tra le palette e lo statore è sempre presente un velo d'olio come elemento di tenuta.
- la *pompa turbomolecolare*, invece, è utilizzata per ottenere e mantenere alto vuoto (circa 10^{-7} mbar). Essa funziona secondo il principio per cui molecole di gas possono essere colpite ripetutamente e collidere contro una superficie solida. È costituita da uno statore e da un rotore, su cui sono montate delle lamelle. Queste ultime urtano le molecole d'aria, spingendole verso le lamelle dello statore successive.

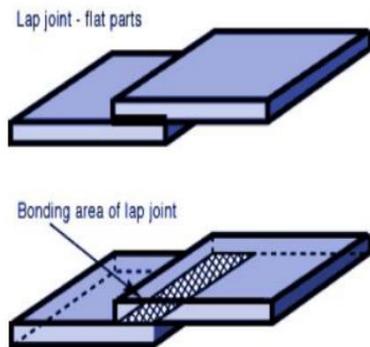
2.4 Geometria delle giunzioni

Un aspetto fondamentale di cui tenere conto durante la progettazione e realizzazione di un giunto è quello legato alle tolleranze dimensionali, che devono essere pensate in modo tale da consentire un flusso adeguato del metallo di apporto. La dimensione dell'intercapedine presente tra le superfici da giuntare, alla temperatura di brasatura, rappresenta infatti il più importante parametro per un corretto accoppiamento dei substrati. Per il corretto calcolo di questo parametro è necessario considerare anche le variazioni indotte dall'espansione termica durante il ciclo termico imposto.

È buona norma che le distanze tra le due parti da giuntare siano comprese tra 0,025 mm e 0,125 mm in modo che la distanza tra essi sia sufficiente a creare un legame tra i due e che il giunto presenti una buona resistenza meccanica. Intercapedini più ampie sono difficili da riempire e determinano un maggior consumo di materiale d'apporto, senza portare ad un aumento della resistenza meccanica. D'altra parte, però, meati troppo sottili possono non essere riempiti completamente a causa di eccessiva difficoltà di penetrazione del materiale d'apporto.

Esistono diverse configurazioni in cui i substrati possono essere posizionati prima di realizzare la brasatura. Il tipo di giunto più utilizzato è quello a lembi sovrapposti (vedi *Figura 2.11a*) poiché le due basi sono facilmente allineabili e autobloccanti. In caso di substrati tubolari la sovrapposizione può avvenire tra due tubi con diametri differenti, utilizzando manicotti di raccordo oppure creando un incastro perfetto tra due tubi con stesso diametro (vedi *Figura 2.11b*).

(a)



(b)

Giunti	Piani	Tubolari
di testa		
a sovrapposizione		
misto		
a lembi obliqui		

Figura 2.11 – Giunzione a lembi sovrapposti (a) e diversi tipi di giunzioni piane e tubolari (b)

2.5 Giunzioni metallo-ceramico

In molti processi industriali è richiesto l'uso di materiali che resistano in condizioni severe, per esempio applicazioni ad alta temperatura oppure ad alte sollecitazioni oppure giunzioni ermeticamente sigillate. La produzione di componenti importanti come le pareti dei reattori termonucleari, le turbine automobilistiche o aeronautiche avanzate e gli scambiatori di calore dipende dal controllo delle tecniche di giunzione tra ceramica e metallo, specialmente di brasatura diretta [30,31,38]. Alcuni esempi di questo tipo di giunzioni metallo-ceramico sono riportati in Tabella 2.8.

Il principale limite che presenta la realizzazione di una giunzione metallo-ceramico è dovuto alla natura dissimile dei due materiali, che presentano quindi proprietà spesso molto diverse, soprattutto in termini di chimica superficiale e di comportamento termo-meccanico. Il coefficiente di espansione termica (CET), in particolare, è un parametro importante quando si realizzano giunzioni mediante processi termici. Inoltre, le proprietà finali di un giunto e la sua affidabilità, sono influenzate da diversi fattori come la $T_{brazing}$, la geometria del giunto, il grado di vuoto. Lo studio approfondito delle strutture che si formano è particolarmente importante per valutare l'influenza che queste possano avere sulla realizzazione del giunto [26,50].

Come è stato presentato in precedenza, il modo in cui il metallo fuso bagna l'interfaccia del substrato ceramico è fortemente influenzato dalla composizione chimica dei componenti in gioco, dalle rugosità superficiali, ma anche eventuali da scanalature e buchi presenti nel reticolo dei grani su scala microscopica o ancora dai fenomeni legati alla bagnatura reattiva o non reattiva che si verifica con meccanismi su scala nanometrica. In particolare, questo ultimo effetto può contribuire ad una migliore comprensione della formazione di interfacce complesse e del comportamento tipico dei giunti metallo/ceramico. Infatti, la presenza di almeno un *elemento attivo* è spesso essenziale per garantire giunzioni fra materiali dissimili, poiché può promuovere una maggiore

diluizione degli elementi contenuti nella parte ceramica, promuovendo la formazione di legami più forti [39].

Tabella 2.8 – In tabella sono proposte diverse combinazioni di substrati ceramici e substrati metallici brasati insieme con diversi tipi di leghe brasanti (Tabella 4 [27])

Ceramic	Metal														
	Steel						Titanium			Ni Superalloys					
	Stainless		Carbon steel				TI	TI-6Al-4V	TiAl	FeNiCo	Cu	Inconel 600	Inconel 718	Invar	Nb
	304	410	KSCB2	AISI 1045	42CrMo Steel										
Carbon Fibre reinforced SIC	TiZrBe [115]														
Alumina								AgCuTi [116]	AgCuZr [96]	CuAgTi [108]	AgCuAlTi [117]	SnAgTi [103]		TiNiNb [102]	
AlN										CuAgTiNb [118]					
ZrC-SiC								TiCuNi [119]							
Si3N4	AgCuHF [100]	AgCuTi [106]			AgCuTiPd [120]			AgCuTi [121]					AgCuTi [122]		
C-C composite/graphite								AgCuTi [123]	AgCuTi [107]		NiCrPCu [114]			AgCuTi [124]	
Diamond			CuSnTi [125]	NiCrP [39]											
SiC-BN							AgCuTi [126]								
Zirconia													AgCuTi [127]	AgCuTi [112]	
SiO2								AgCuTi [128]							
SiC	AgCuHF [100]														
TiC	CuNiMnNb [100]														

Le interazioni che si formano alle *interfacce* dei vari componenti coinvolti in una giunzione giocano un ruolo critico nel determinare l'affidabilità meccanica dei giunti dissimili. Il meccanismo di formazione del legame all'interfaccia determina la struttura dell'interfaccia, che dipende fortemente dalle condizioni di lavoro e dalle proprietà dei materiali di base e dalla lega brasante. Un aspetto particolarmente cruciale, da tenere sempre in conto quando si intende realizzare processi di unione allo stato solido come l'incollaggio per diffusione, è la necessità di lavorare con superfici pulite e prive di difetti [38,51]. Questo può avere infatti una forte influenza sulle interazioni che si vengono a generare fra i componenti del giunto.

Anche i *parametri del processo* utilizzati durante la realizzazione di una giunzione hanno una forte influenza sulla possibilità di ottenere un'interfaccia ben adesa e di alta qualità. Per esempio, la pressione applicata sulle superfici da giuntare ha un'influenza significativa sulla realizzazione del contatto interfacciale tra le superfici del materiale di base. Inoltre, nella fase iniziale del processo di giunzione, la deformazione plastica dovuta alla pressione applicata può portare ad un contatto più intimo delle superfici e quindi favorire i processi di bagnatura e capillarità [26]. Ulteriori parametri di processo che è necessario controllare per ottenere una buona giunzione sono la temperatura e il tempo di mantenimento, i quali intervengono soprattutto sulle possibili reazioni chimiche all'interfaccia.

Di solito, durante il trattamento di brasatura, all'interfaccia tra due materiali in contatto si creano degli *strati di reazione* con proprietà diverse rispetto ai materiali impiegati nella giunzione [52]. La formazione di nuove fasi può avere un effetto positivo sulle proprietà finali del giunto, ma è anche possibile che si formino dei composti intermetallici a carattere fragile o soluzioni solide che spesso causano una riduzione della resistenza della giunzione. Un incremento della temperatura del processo di brasatura e l'eccessivo tempo di mantenimento generalmente favoriscono le reazioni chimiche e portano alla formazione di strati di reazione anche piuttosto spessi e di tensioni residue che sono deleterie per la resistenza del giunto [26].

Nel caso di giunzioni fra materiali dissimili la brasatura è spesso scelta come metodo primario grazie alla sua convenienza, in termini economici e di semplicità del processo. L'ostacolo principale riguardo la brasatura di un materiale ceramico è legata alla bagnabilità della superficie di quest'ultimo da parte della lega brasante, alla fragilità intrinseca del materiale e alla formazione di tensioni residue durante la realizzazione del giunto.

In alcuni casi è possibile utilizzare tecniche di modifica superficiale del substrato ceramico, in modo da aumentarne la compatibilità con la lega brasante. Questo tipo di trattamento superficiale dei materiali ceramici presenta però alcune criticità, in quanto possibile fonte di danni superficiali, che possono rappresentare un problema durante il processo di giunzione, agendo come concentratori di tensioni, portando così alla rottura del componente.

2.6 Differenza di CET, stress termici e termo-meccanici

Il fenomeno della dilatazione termica dei materiali durante un trattamento ad alte T è inevitabile. Uno dei principali problemi durante la creazione del giunto è la mancata corrispondenza del coefficiente di espansione termica (CET) tra il substrato ceramico e quello metallico. In particolar modo, nel caso di giunti dissimili, è frequente lavorare con CET anche molto diversi. Questa differenza genera spesso tensioni di natura termomeccanica all'interno della giunzione, che possono trasformarsi in stress residui permanenti nella struttura e quindi indebolirla. Nei casi più gravi, una volta estratto il giunto dal forno è possibile notare un eventuale danneggiamento, la presenza di cricche nella giunzione oppure un fallimento nella realizzazione della giunzione per cui è evidente che la brasatura non sia avvenuta. Inoltre, a causa della presenza di un complesso campo di stress già esistente nella ceramica nel punto di inizio e di propagazione della cricca, la previsione accurata del fallimento degli assemblaggi ceramica-metallo rimane una sfida [30].

In *Figura 2.12* è possibile osservare come si presenta un substrato di allumina su cui è depositata una goccia di rame, dopo una prova di bagnabilità eseguita ad alte T . È molto facile notare la formazione di una cricca sul ceramico dovuta probabilmente alla formazione di stress residui all'interno del materiale durante il raffreddamento per la differenza di CET tra metallo (in questo caso Cu) e ceramico.

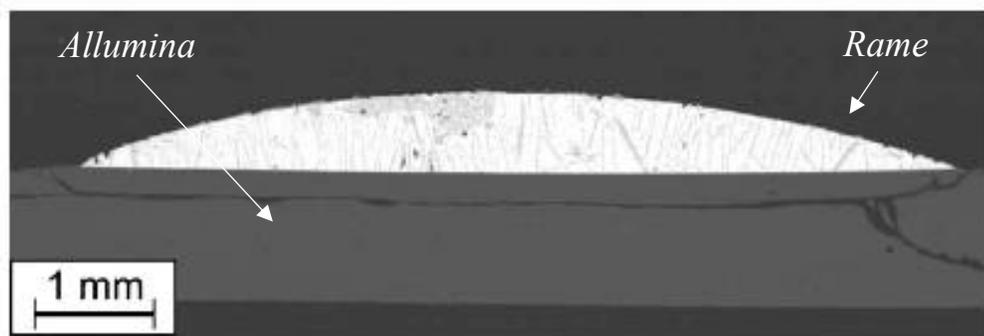


Figura 2.12 – L'immagine rappresenta un substrato di allumina su cui è stata depositata una goccia di rame per una prova di bagnabilità ad alte T e ciò che si vuole rilevare è la formazione di cricche sull'allumina probabilmente dovute agli stress termici dovuti al trattamento (Figura 8 [39])

Mitigando la differenza tra *CET* dei materiali impiegati è possibile inibire la formazione di cricche dovute alla concentrazione di stress termo-meccanici rimanenti nella lega, all'interfaccia o nel ceramico, diminuendo di conseguenza il rischio di una frattura prematura per fatica termica del giunto [41,50]. Una strategia impiegata in molte occasioni prevede l'inclusione di un interstrato spesso di materiale duttile in grado di subire deformazione plastica per accomodare parte dello stress residuo soprattutto nel ceramico [27]. Sul grafico in *Figura 2.13* si riporta l'energia di frattura in funzione dello spessore della giunzione (bond radius) *ZrO₂-superlega di Ni* dopo aver impiegato diversi materiali per l'interlayer (in particolare *Cu, Nb, Ti e Ni*). In questo caso a seconda della natura del materiale metallico usato come interlayer si può osservare un'attenuazione sempre maggiore del valore di energia di frattura della giunzione ceramico-ceramico.

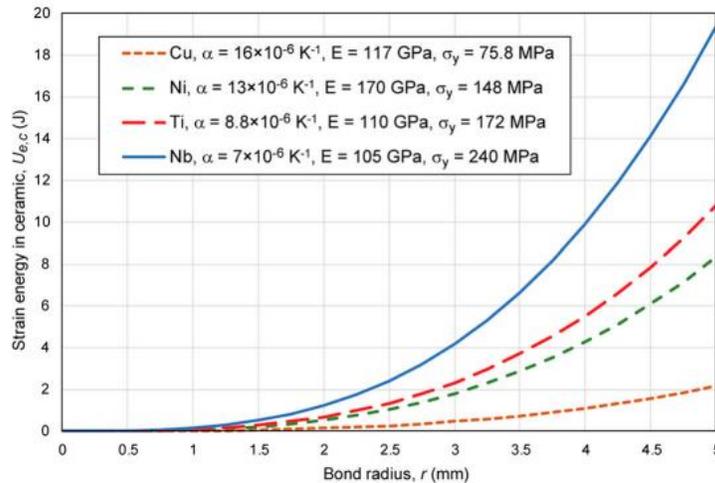


Figura 2.13 – Sul grafico si riporta l'andamento dell'energia di frattura in funzione dello spessore dell'interlayer metallico utilizzato nella giunzione (*Figura 17(b)* [27])

2.7 Microstruttura, fasi e diffusione

Molto spesso durante il trattamento termico adottato durante il processo di brasatura si osserva la formazione fronti di reazione all'interfaccia, di precipitati o la segregazione di seconde fasi. Generalmente i prodotti di reazione che si formano tra la lega attiva e il ceramico sono composti fragili, pertanto, è preferibile limitare il più possibile lo spessore dello strato di reazione, in modo da diminuire la probabilità di formazione di cricche che si possono poi propagare lungo tutta l'interfaccia. In generale si consiglia uno spessore di 15-20 μm [27]. Come mostrato nel grafico in *Figura 2.14*, lo spessore della zona di reazione può variare molto a seconda della T del trattamento e del metallo d'apporto impiegati.

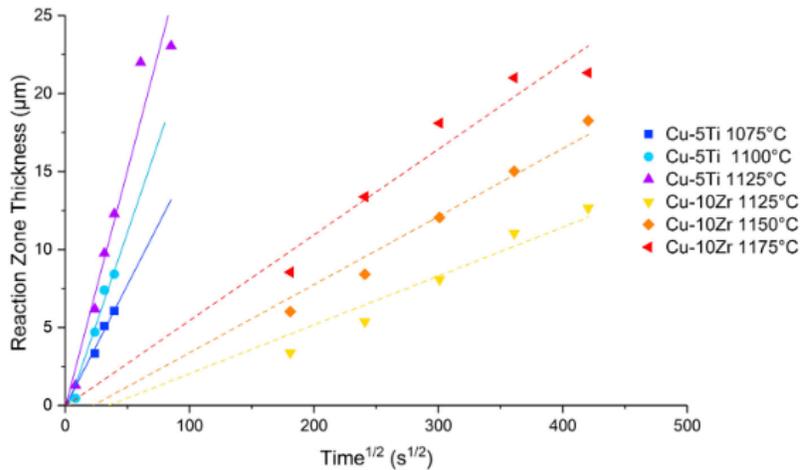


Figura 2.14 – Sul grafico vengono rappresentati gli spessori delle zone di reazione per diversi tipi di lega brasante in funzione del tempo di brasatura e della temperatura di brasatura. Questi due sono i parametri fondamentali per determinare la velocità con cui la zona di reazione raggiunge lo spessore indicato di 15-20 µm (Figura 16 [27])

Anche la formazione di precipitati e la segregazione di seconde fasi durante il processo di brasatura può rappresentare un problema per la tenuta delle giunzioni. Infatti, questi composti intermetallici sono spesso più fragili e con proprietà meccaniche inferiori rispetto ai materiali utilizzati e per questo rappresentano siti ideali per la nucleazione di cricche [35,48]. Un esempio di questo tipo di prodotti è mostrato in Figura 2.15 dove sono riportate due immagini realizzate con elettroni di backscattered (BED-C) di due diverse leghe brasanti contenenti *Ni*, *Ti* e *Nb*. In questo caso appare evidente la formazione di fasi diverse a seguito del trattamento termico.

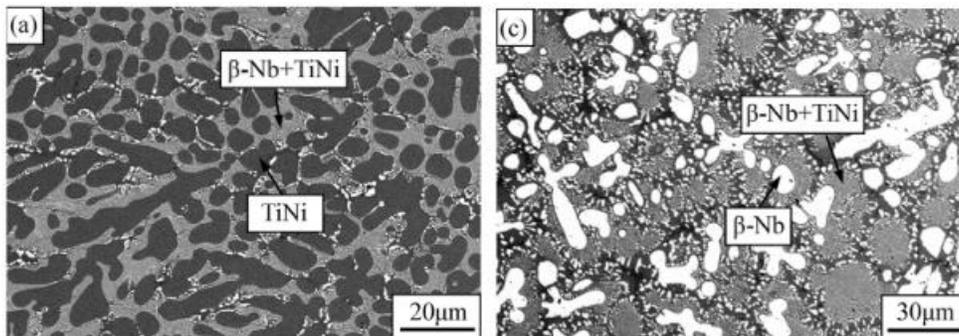


Figura 2.15 – Le due immagini evidenziano la formazione di diverse fasi nella zona di giunzione in due diversi punti della giunzione a seguito del trattamento termico (Figura 1(a)(c)[53])

Nello stesso lavoro di Y. Wang et al., 2017 vengono presentate delle interfacce di una giunzione in cui si sono sviluppate delle fasi probabilmente fragili che hanno condotto la formazione di cricche e micro-cricche. Le immagini raccolte sono riportate in Figura 2.16.

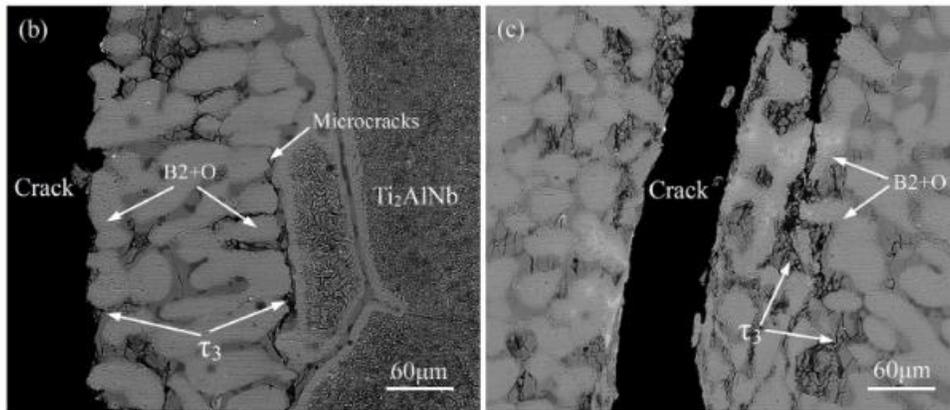


Figura 2.16 – Le figure vogliono mettere in luce la formazione di microcricche e cricche all'interno della zona di giunzione oltre a sottolineare di nuovo la presenza di diverse fasi a seguito del trattamento termico (Figura 8 (b)(c) [53])

Al contrario, in alcuni casi la diffusione di elementi è utile a creare un buon legame interfacciale. Per questo motivo un trattamento ad alte T, circa $0.6-0.8 \cdot T_{liquidus}$ [30,54] favorisce proprio questa diffusione e la conseguente formazione di precipitati o strati di reazione [35]. Nel caso di giunzioni metallo-metallo, nella zona di interfaccia, è comune osservare una zona di dissoluzione di alcuni elementi che, a raffreddamento, porta alla segregazione di caratteristiche fasi dendritiche [55] (un esempio è riportato in *Figura 2.17*). Quest'ultima ha una importante influenza sulle proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione della giunzione stessa; in particolare aumenta la resistenza meccanica perché i due metalli reagiscono chimicamente tra di loro e si forma un legame metallurgico piuttosto forte. Anche la resistenza alla corrosione aumenta perché alcuni elementi presenti nei metalli reagiscono nello strato di dissoluzione e quindi la zona di interfaccia diventa meno reattiva.

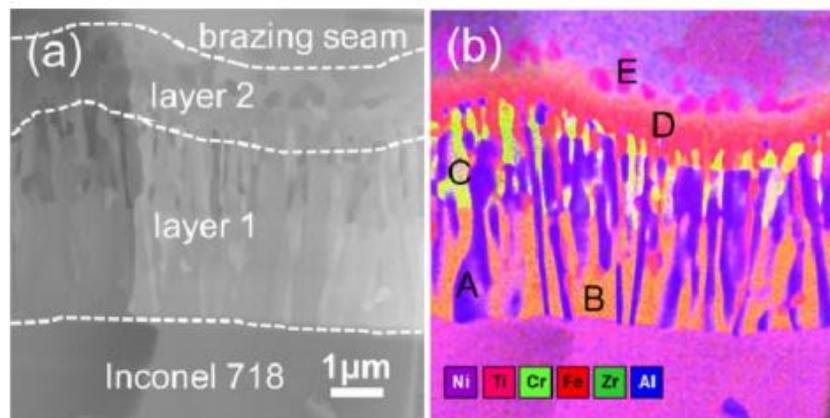


Figura 2.17 – In queste immagini si vede bene la zona di dissoluzione e segregazione all'interno della giunzione che ha una forma tipicamente dendritica (Figura 4 (a)(b)[55])

In *Figura 2.18* è riportato un ulteriore esempio di zone di reazione all'interfaccia fra due metalli. Nelle due immagini in *BED-C* si può osservare l'interfaccia tra la lega *Ag-155* e un substrato di rame a sinistra e uno di acciaio a basso tenore di carbonio a destra. In entrambi i casi sono

evidenziate le zone di interazione tra i due materiali che definiscono uno strato di diffusione e la formazione di composti intermetallici.

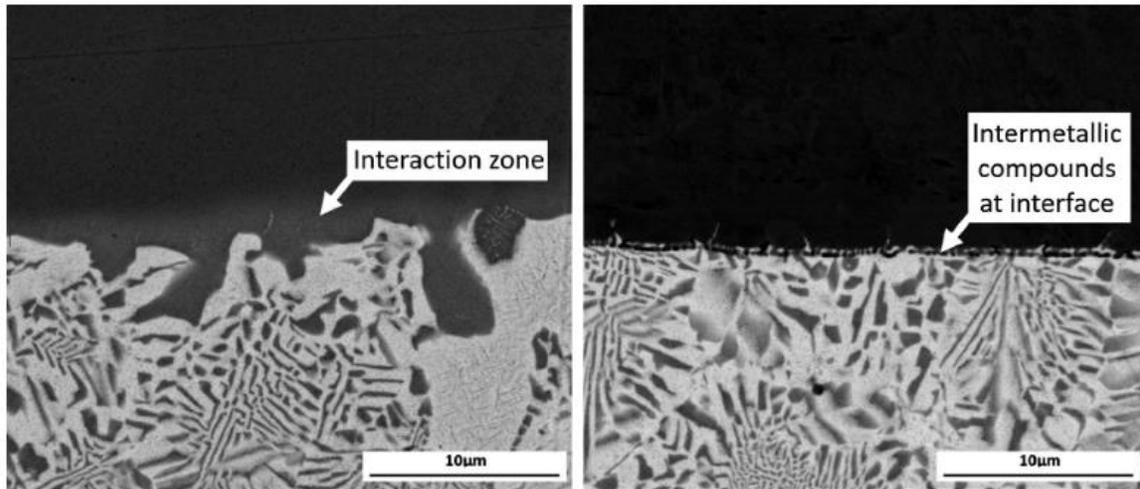


Figura 2.18 – In questo caso l’attenzione è focalizzata sullo strato di interazione tra il substrato e la lega brasante al fine di evidenziare la formazione di composti intermetallici e seconde fasi all’interfaccia diretta tra i due (Figura 9 [27])

Uno strumento utile per l’identificazione delle diverse fasi che possono venire a formarsi durante il processo di brasatura è rappresentato dai diagrammi di stato (un esempio è stato riportato in Figura 2.19b). Insieme ad analisi EDS per analizzare la composizione chimica delle diverse fasi (simili a quelle mostrate in Figura 2.19a), infatti, è possibile identificare, oltre alla composizione, la natura delle diverse fasi che si sono formate durante il trattamento.

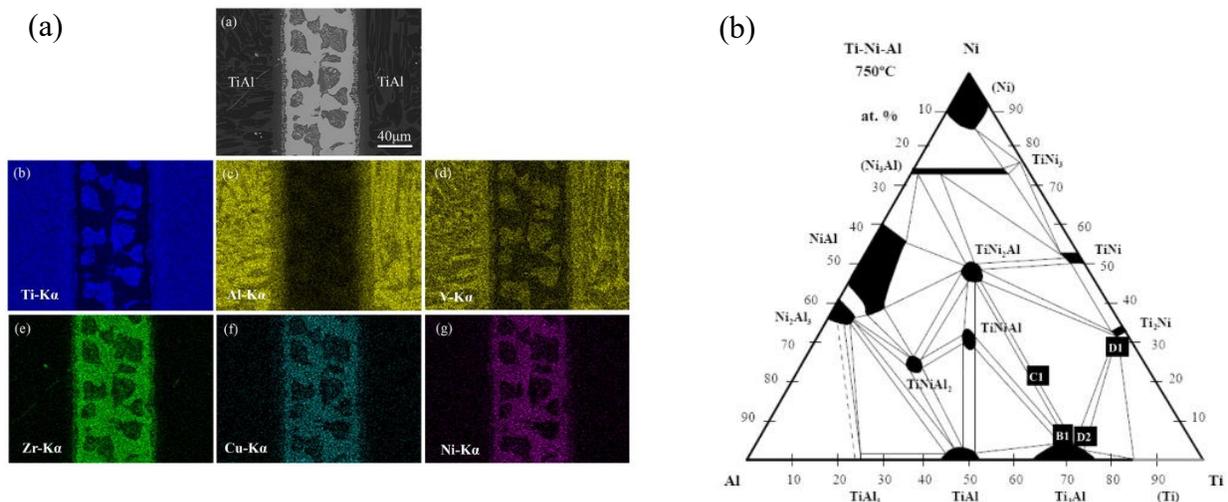


Figura 2.19 – In (a) sono riportati degli esempi di mappe EDS composizionali di una giunzione in modo da valutare la distribuzione dei principali elementi (Figura 3 [35]). In (b) è proposto un esempio di diagramma di stato ternario Ti-Ni-Al utilizzato per identificare le fasi che si formano durante il trattamento termico dalla combinazione tra questi tre elementi (Figura 7 [56])

2.8 Proprietà meccaniche

Naturalmente il parametro principale di cui si deve tenere in conto per valutare l'efficacia di un processo di giunzione è sicuramente la sua tenuta meccanica. È fondamentale valutare la correlazione tra l'evoluzione microstrutturale all'interno della zona di giunzione e il suo comportamento meccanico [48]. Per questo motivo occorre definire i meccanismi di giunzione e i parametri di lavoro con cui si realizza il trattamento termico, in modo da tenere in conto delle proprietà dei materiali che si utilizzano e controllare la microstruttura [35,49,53,55].

Per caratterizzare le proprietà meccaniche delle giunzioni, la tipologia di test più utilizzato è quello della resistenza al taglio, in quanto permette di valutare la forza di adesione che si instaura tra lega e substrati.

Come è stato presentato in precedenza, esiste una forte correlazione fra temperatura di processo e microstruttura della lega brasante, in quanto quest'ultima è fortemente dipendente da fenomeni di diffusione e dissoluzione dei vari elementi. Un interessante lavoro di *T. Zhang et al., 2015* dimostra l'esistenza di una forte dipendenza fra la resistenza al taglio dei giunti e la microstruttura dei materiali utilizzati [55].

Dai risultati ottenuti, è possibile affermare che la resistenza al taglio della giunzione dipende dalla temperatura del processo di brasatura, come anche mostrato dai grafici in *Figura 2.20a*, ma il suo valore massimo non corrisponde alla $T_{brazing}$, che quasi sempre è la temperatura massima del processo. Infatti, dai grafici in *Figura 2.20b* si nota che la resistenza al taglio aumenta all'aumentare della T e raggiunge il valore massimo a circa 200-250°C al di sotto della $T_{brazing}$; questo indica che la giunzione ha un potenziale di applicazione ad alte T. Successivamente il valore della resistenza al taglio inizia a diminuire pur rimanendo ancora piuttosto elevato ad alte T.

In conclusione, si può affermare che la resistenza al taglio, in un primo momento cresce poi inizia a decrescere all'aumentare della T.

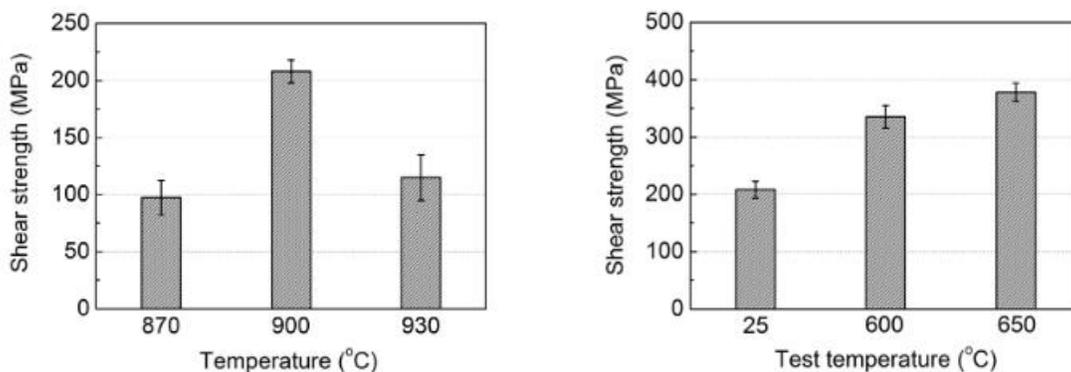


Figura 2.20 – In (a) è presentato un istogramma che evidenzia come la resistenza al taglio di una giunzione sia strettamente correlata alla $T_{brazing}$ (Figura 7 [55]).

In (b) un altro istogramma mette in luce come la resistenza al taglio della giunzione aumenti all'aumentare della T fino ad un massimo che è circa 200-250°C inferiore alla $T_{brazing}$ applicata (Figura 8 [55])

Un altro parametro che influenza fortemente le proprietà meccaniche dei giunti è lo spessore della giunzione. In particolare, per spessori troppo elevati, la resistenza al taglio della zona di

giunzione tende ad assumere valori simili a quelli intrinseci della lega brasante (solitamente inferiori rispetto a quelli dei substrati). Diminuendo la dimensione della giunzione, invece, l'influenza di effetti dovuti alle forze superficiali di cui si è discusso in precedenza, aumentano portando di conseguenza un miglioramento della resistenza meccanica del pezzo giuntato. Dall'altra parte, però, intercapedini troppo strette e quantità di lega troppo basse, inibiscono l'interazione fra substrato e lega, impedendo di sfruttare al massimo le potenzialità del giunto. Come dimostrato dagli studi condotti da *M. Way et al., 2020 [27]*, ottimizzando lo spessore della zona brasata, è possibile raggiungere valori di resistenza al taglio fino a tre volte superiori rispetto a quelli propri della lega brasante utilizzata [27]. In *Figura 2.21* sono state riportate proprio le misure di resistenza a trazione in funzione dello spessore della giunzione raccolte nell'ambito di questo lavoro [27].

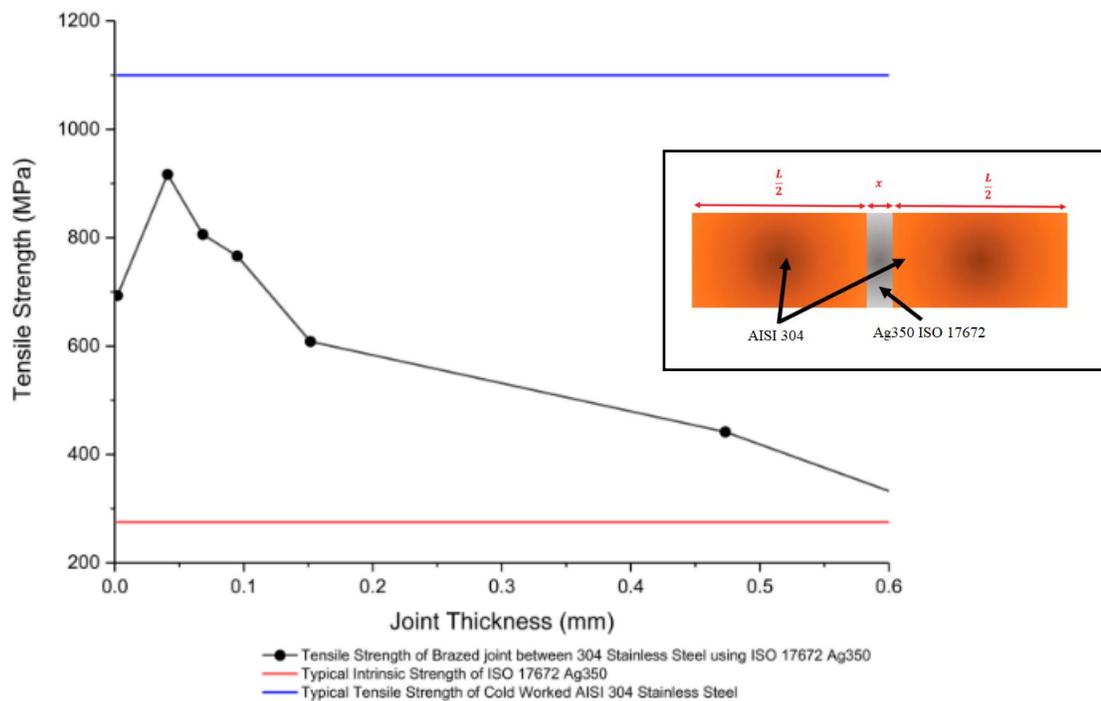


Figura 2.21 – Il grafico riproduce l'andamento della resistenza meccanica per i due substrati (in questo caso acciaio AISI 304) in blu e per lega brasante impiegata (ovvero Ag350 ISO 17672) in rosso mentre la linea nera riporta la variazione della resistenza meccaniche del giunto in funzione dello spessore della zona di giunzione. Il valore massimo corrisponde ad uno spessore di giunzione di 0.06 mm ovvero circa il 10% della lunghezza totale della giunzione che in questo caso è di 0.6 mm (*Figura 5 [27]*)

Inoltre, è stato osservato che per spessori di giunzione sufficientemente elevati, la lega si deforma se sottoposta ad uno sforzo di trazione e forma un menisco, come mostrato in *Figura 2.22*. Questo fenomeno favorisce una frattura duttile quindi non catastrofica del giunto. Invece, per uno spessore di lega troppo piccolo, la giunzione è troppo rigida ed è impossibile la formazione del collo; pertanto la deformazione è più difficile e la frattura è meno duttile [27].

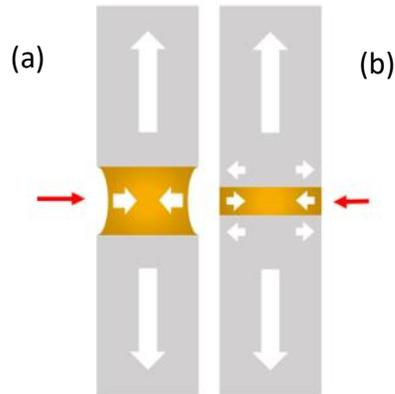


Figura 2.22 – In (a) la lega brasante ha lo spessore adeguato per formare il menisco (circa il 10% della lunghezza totale della giunzione) e dare frattura duttile, in (b) lo spessore della lega brasante è ancora troppo piccolo per cui la zona di giunzione è molto rigida e può essere soggetta a frattura meno duttile (Figura 7 [27])

Per una prova di taglio, il grafico sforzo-deformazione per un giunto si presenta come in *Figura 2.23*.

La distribuzione effettiva delle sollecitazioni in una prova di questo tipo non è lineare e non è uniforme, ma varia a seconda di parametri come lo spessore dello strato di giunzione, la forma del giunto, le proprietà meccaniche dei materiali di giunzione. Solitamente, la componente di sollecitazione di taglio raggiunge il picco all'estremità del giunto ed è relativamente bassa al centro. Sulla curva in *Figura 2.23* sono indicati diversi punti caratteristici di una prova sulla giunzione per valutare la resistenza ad uno sforzo di taglio. Generalmente si fa riferimento al punto di snervamento, che identifica l'allontanamento dall'idealità del comportamento meccanico, oppure al carico massimo [58].

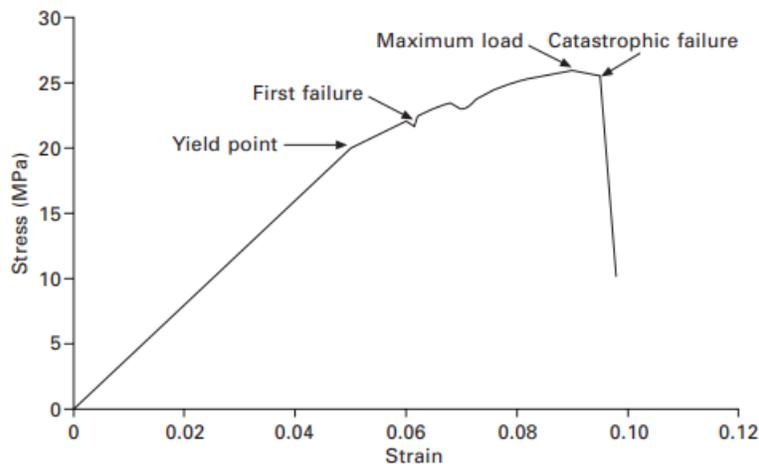


Figura 2.23 – Curva sforzo-deformazione per una giunzione sottoposta ad una prova di taglio, in cui si identificano dei punti caratteristici del comportamento meccanico della giunzione (Figura 14.2[58])

In aggiunta alla misura degli stress di frattura, due grandezze che vengono spesso indagate sono la durezza (H) e modulo elastico (E). Queste vengono solitamente misurate direttamente sulle fasi di reazione presenti nelle giunzioni mediante prove di nano-indentazione. I due parametri determinano l'affidabilità del giunto brasato e permettono di rilevare un'ulteriore correlazione tra la microstruttura e la resistenza al taglio dei giunti brasati.

Un esempio di analisi di questo tipo è riportato da *Q. Qui et al., 2016*, di cui si propone la tabella che correla le diverse fasi che si formano in giunzioni brasate a condizioni differenti e i valori di E e H misurati per ciascuna di esse (*Tabella 2.9*). Lo studio rivela che nel caso in cui all'interno del giunto prevalgano fasi molto dure, queste possono rendere il giunto più fragile e dare luogo alla formazione di cricche. Al contrario, la formazione di fasi con bassi valori di modulo elastico (E) può influenzare positivamente la duttilità della giunzione, dal momento che queste sono capaci di mitigare meglio gli stress termici residui [35].

Tabella 2.9 – In Tabella si riportano tre diversi processi di brasatura per la stessa lega brasante a base Ti-Zr-Ni-Cu che portano alla formazione di diversi tipi di fasi nella giunzione, ciascuna caratterizzata da un modulo elastico e una durezza diversi (*Figura 5* [35])

Brazing condition	Phase	Modulus/GPa	Hardness/GPa
Ti-Zr-Ni-Cu 980 °C/20 min	γ -TiAl	191.891	8.397
	B ₂ phase in TiAl	146.855	6.522
	γ -(Ti, Zr) ₂ (Cu, Ni)	153.453	8.137
	α -Ti	182.912	9.602
Ti-Zr-Ni-Cu 1060 °C/20 min	B ₂ in diffusion layer	133.654	5.236
	τ_3	219.335	12.570
Ti-Zr-Ni-Cu + 4wt.% Mo 980 °C/20 min	β -Ti	134.974	7.618

Degli esempi di test distruttivi eseguiti sulle giunzioni possono essere:

- Peel test, metodo di valutazione dell'adesione tra i vari componenti della giunzione, particolarmente utile per valutare giunzioni planari. In questa prova, entrambi i lati della giunzione sono sottoposti a forze di trazione o taglio fino a quando non si verifica un cedimento e le due metà del campione si separano (*Figura 2.24*) [69].
- Prove di fatica, vengono effettuate sia sul metallo di base sia sulla giunzione.
- Impact test: è un metodo per valutare la durezza e la sensibilità dell'intaglio dei materiali, e solitamente viene utilizzato per testare la tenacità dei metalli [37].

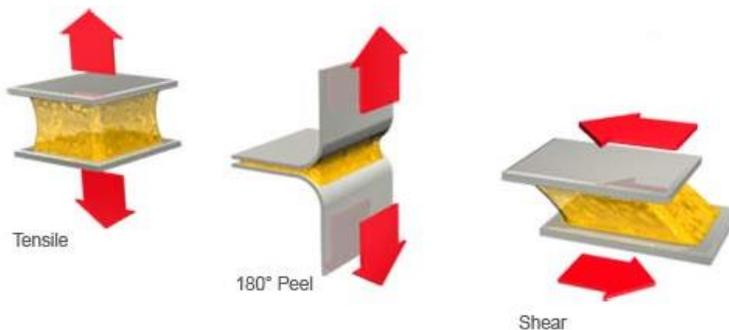


Figura 2.24 - Peel test effettuato per valutare l'adesione all'interno della giunzione [69]

2.9 Resistenza alla corrosione

La corrosione è un problema insidioso per molti sistemi e può essere particolarmente complesso nel caso di giunti brasati. Si può parlare di corrosione solamente in presenza di un'alterazione nelle proprietà del sistema che provoca effetti indesiderati come cedimento, formazione di cricche, fessurazioni. Alla base del fenomeno di corrosione c'è quasi sempre lo scambio di elettroni fra una specie chimica che li cede (ossidazione) e una specie chimica che li acquista (riduzione). Durante la reazione redox la specie chimica che si corrode è quella che perde gli elettroni e quindi diventa carica positivamente. I processi corrosivi si verificano quando le condizioni sono favorevoli alla termodinamica delle reazioni e dipendono da molteplici fattori quali il tipo di ambiente di lavoro o il modo in cui i materiali vengono accoppiati. La presenza di materiali diversi a contatto tra loro fornisce un ambiente ideale per alti tassi di corrosione [25].

Nel caso di acciai inossidabili brasati con comuni metalli di riempimento a base di argento (ad esempio *AgCuZnSn* o *Ag-Cu-Ti*) la corrosione interfacciale è particolarmente problematica. Pertanto, una delle caratteristiche principali che deve presentare un materiale esposto ad ambiente corrosivo è una buona resistenza alla corrosione contro l'attacco del metallo liquido: questo tipo di corrosione può modificare la microstruttura, la composizione, la morfologia superficiale dei substrati e influenzare le proprietà meccaniche e fisiche del giunto [25].

Lo stato della giunzione a valle del processo di corrosione dipende principalmente dal tempo di esposizione, oltre che essere anche funzione della temperatura del sistema. Infatti, le alte temperature, spesso, fungono da catalizzatore della corrosione e la accelerano. Inoltre, anche la presenza di elementi più reattivi di altri sia nella giunzione sia nell'ambiente a cui essa è esposta gioca un ruolo fondamentale nel determinare la velocità di corrosione [47, 71].

Per quanto riguarda il tempo di esposizione, più è grande e più la corrosione penetra all'interno della giunzione, secondo i meccanismi di dissoluzione, formazione di vuoti e formazione di nuove fasi o porosità. In entrambi i casi il fenomeno è dannoso per la giunzione e la indebolisce perché viene fisicamente eliminato parte del materiale.

Esistono diversi tipi di corrosione: corrosione da pitting, corrosione intergranulare, corrosione micro-galvanica. In Figura 2.25 sono rappresentati alcuni di questi meccanismi nel caso di una giunzione metallo-metallo.

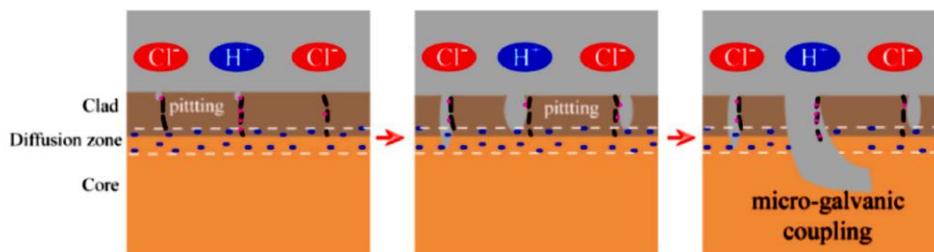


Figura 2.25 – Schema di meccanismi di corrosione micro-galvanica e da pitting

La corrosione galvanica è spesso agevolata dalla combinazione di materiali diversi, soprattutto metalli, che accoppiati in sistemi multi-componente fungono da anodo e catodo. Il metallo meno

nobile diventa un anodo e quello più nobile un catodo, con un aumento della corrosione sul materiale anodico soprattutto in ambienti acquosi. Può verificarsi tra le singole fasi di una lega oppure all'interfaccia di reazione tra i due materiali.

In presenza di ambienti corrosivi, pertanto, diventa fondamentale la scelta di materiali che presentino un'elevata resistenza alla corrosione, essendo meno affini alla reazione chimica con i principali elementi corrosivi come *Na* o *Cl*.

Nell'ambito delle batterie a sali fusi, la corrosione promossa dal sodio è spesso uno dei principali motivi di frattura dei giunti. *Heo et al. 2018* [47], hanno studiato in particolare il comportamento a corrosione di una giunzione eterogenea in ambiente ricco di sodio (*Na*). Dalle immagini in *Figura 2.26* si può osservare come, a seguito della corrosione, alcune fasi si dissolvano e generalmente lascino dei vuoti che vengono riempiti con altre fasi oppure rimangono come porosità all'interno della giunzione.

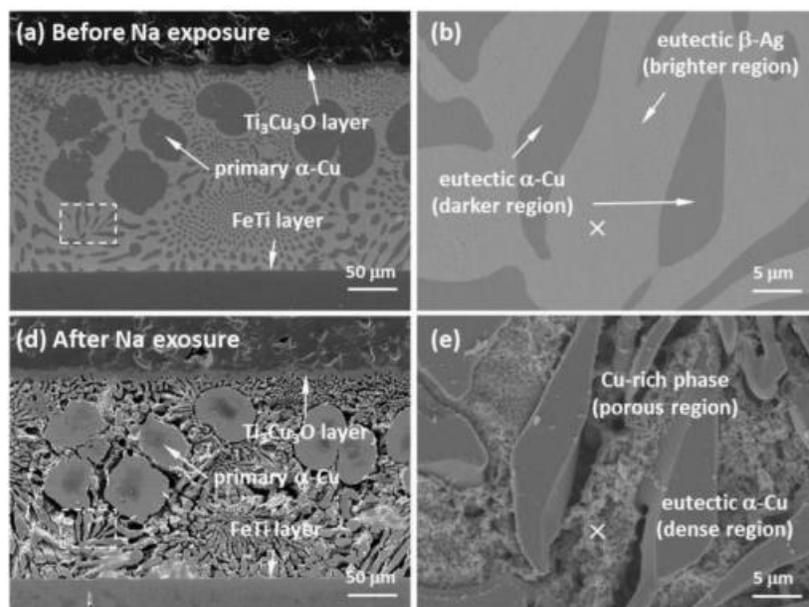


Figura 2.26 – Le due coppie di figure presentano l'interfaccia del giunto prima e dopo la prova di corrosione e vogliono evidenziare l'effetto della corrosione che incide, in questo caso, solo sulla fase β -Ag che viene sostituita da una fase ricca di Cu (Figura 4 (a)(b)(d)(e) [47])

Per misurare la velocità di corrosione delle leghe brasanti, spesso vengono studiati i fronti di propagazione della reazione, misurando la profondità di penetrazione dell'agente corrosivo in funzione del tempo di esposizione. In *Figura 2.26* sono riportati alcuni profili di giunti brasati sottoposti allo stesso ambiente ma per tempi di esposizione differenti. In generale, maggiore è il tempo di esposizione, più la corrosione agisce in profondità. Inoltre, se la corrosione avviene a T superiori l'ambiente diventa ancora più reattivo, influenzando quindi la velocità di propagazione del fronte.

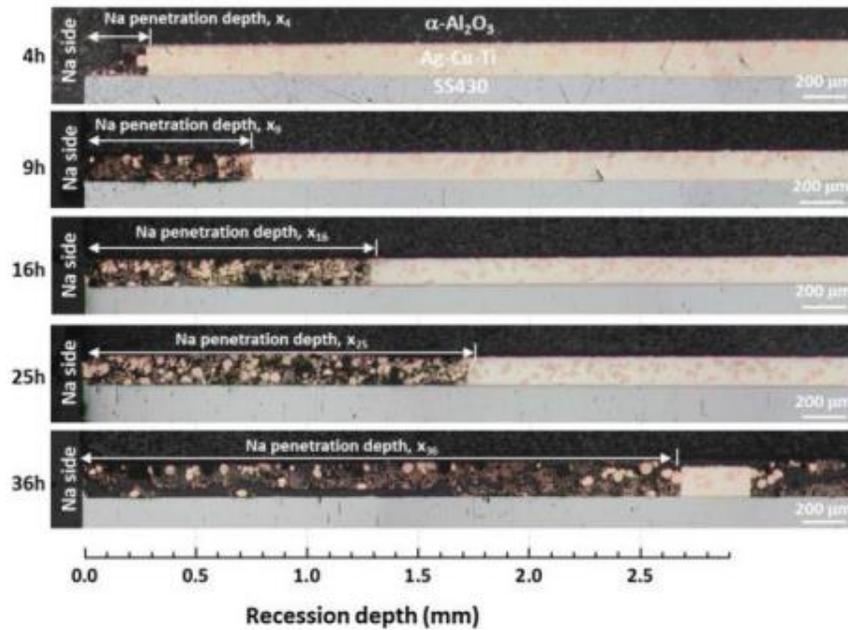


Figura 2.27 – In figura sono riprodotti alcuni profili di giunti brasati esposti a sodio liquido a per tempi differenti. In questo caso il fronte di reazione propaga in modo lineare, cioè la velocità di degradazione è lineare e più l'esposizione è lunga più la corrosione è profonda all'interno della giunzione (Figura 7(a) [47])

Capitolo 3: materiali e metodi

In questo capitolo verranno descritti i materiali, la procedura di preparazione delle giunzioni e il trattamento termico a cui sono stati sottoposti i campioni per la realizzazione delle giunzioni metallo-ceramico. Successivamente saranno descritti gli step per ottenere dei campioni metallografici sottoposti ad analisi di microscopia a scansione elettronica (SEM) per lo studio morfologico delle superfici e delle interfacce, e mappe composizionali con la sonda EDS per la caratterizzazione chimica.

Durante il lavoro di tesi sono state prodotte giunzioni con due diverse geometrie: planare e circolare. Giunzioni simili (tra substrati dello stesso materiale) e dissimili (tra materiali diversi) sono state prodotte con geometria planare con lo scopo di ottimizzare il design e la zona di giunzione per eventuali test meccanici. La geometria circolare è utilizzata solo per la realizzazione di giunti dissimili e rappresenta l'obiettivo finale, infatti sarà scalata per sviluppare le celle Na||Zn completamente liquide proposte da *SOLSTICE*.

3.1 Materiali

I campioni realizzati prevedono l'impiego di due diversi substrati che sono l'*allumina* per la parte ceramica e una superlega a base *Ni*, indicata come *HASTELLOY®C-22®*, per la parte metallica, brasati mediante due diverse leghe: *B-Ti5* e *TiBraze620*.

I materiali sono disponibili in diversi formati, come riportato in *Tabella 3.1*.

Tabella 3.1 – Leghe brasanti e substrati nei formati forniti

Nome commerciale	Stato	Informazioni sul produttore
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Placchette (10x15x3mm)	VS & S s.r.l.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Tondini forati ($D_{\text{ext}} = 7\text{mm}$, $D_{\text{int}} = 3\text{mm}$)	VS & S s.r.l.
<i>HASTELLOY®C-22®</i>	Placchette (10x15x3mm)	ORIC
<i>HASTELLOY®C-22®</i>	Tondini forati ($D_{\text{ext}} = 12\text{ mm}$, $D_{\text{int}} = 7\text{mm}$)	ORIC
<i>B-Ti 5</i>	Polveri (mesh 140)	Titanium Brazing, Inc.
<i>B-Ti 5</i>	Foglio (spesso 70 μm)	Titanium Brazing, Inc.
<i>TiBraze620</i>	Foglio (spesso 70 μm)	Titanium Brazing, Inc.

Allumina

L'allumina è uno dei materiali ceramici più comunemente usati per l'ingegneria dei materiali, poiché offre alta durezza e resistenza all'usura con eccellenti proprietà di isolamento elettrico [2]. Grazie all'eccezionale combinazione di resistenza meccanica e bassi coefficienti di conducibilità termica ed elettrica è largamente impiegata in molti settori dell'industria.

Negli ultimi anni l'allumina è diventata particolarmente interessante per la realizzazione di giunzioni metallo-ceramiche utilizzate per esempio in applicazioni aerospaziali.

L'impiego del ceramico presenta però anche dei limiti legati soprattutto alla sua elevata fragilità intrinseca, evidente soprattutto in abbinamento ai materiali metallici dove il rischio maggiore è una grande discrepanza tra i *CET* dei due materiali e la formazione di tensioni residue e cricche nel ceramico a seguito del trattamento termico. Possono essere utilizzati metodi di rivestimento del substrato in allumina per limitare tali fenomeni e aumentare l'affinità con il metallo [41,48,52].

In questo caso è stata utilizzata un'allumina molto pura (purezza >99%) fornita da VS & S s.r.l., Mesero (MI), Italia che può raggiungere una temperatura operativa massima di 1750°C e ha un *CET* di $8.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (25-100°C)

Hastelloy®C-22®

L'*Hastelloy® C-22®* (UNS N06022) è la più versatile tra le leghe nichel-cromo-molibdeno-tungsteno disponibili e studiate oggi in quanto presenta un'eccellente resistenza a diversi tipi di corrosione in condizioni estreme.

In particolare, il *C-22®* è una ottima alternativa agli acciai super austenitici inox (AL-6XN, 904L e 254 SMO®) e acciai duplex (2205 e 2507) soprattutto quando ci sono da sopportare condizioni altamente aggressive e supera le prestazioni di altre leghe di nichel come *C-276*, *Alloy 20* e *Alloy 625* in applicazioni che utilizzano una varietà di miscele industriali o prodotti chimici.

In *Tabella 3.2* si riportano le composizioni in peso (%wt.) dell'*Hastelloy®C-22®* fornita da ORIC sottoforma di barra e lamina.

Le composizioni sono leggermente diverse in quanto i due prodotti sono stati ottenuti da due colate differenti.

Tabella 3.2 – Composizione in peso Hastelloy®C-22 lamina e barra

	<i>Ni</i> (%wt)	<i>Cr</i> (%wt)	<i>Fe</i> (%wt)	<i>Mo</i> (%wt)	<i>W</i> (%wt)	<i>Si, S, Mn,</i> <i>P, Co, V, C</i> (%wt)
LAMINA	57.0	21.8	5.2	14.0	2.6	<0.2
BARRA	58.7	21.3	2.8	13.6	2.9	<0.50

Per quanto riguarda il valore di *CET* del *C-22* cambia a seconda del range di temperature di utilizzo. In questo lavoro, l'intervallo di temperatura di lavoro è compreso tra T_{amb} e 850-900°C, pertanto, il valore di *CET* considerato è $15.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (*Tabella 3.3*).

Tabella 3.3 – Valori di CTE per Hastelloy ®C-22® per diversi range di T [59]

<i>Temperatura</i>	<i>CTE</i>
24 – 649 °C	$14.6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$
24 – 760 °C	$15.3 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$
24 – 871 °C	$15.8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$

B-Ti5 e TiBraze620

Nel lavoro che viene presentato si valuta la possibilità di utilizzare due diverse leghe brasanti di ultima generazione, conosciute come *B-Ti5* e *TiBraze620* per realizzare le giunzioni tra i materiali della cella, ovvero allumina e metallo.

In *Tabella 3.4* si riportano le composizioni in peso (%wt.) delle leghe *B-Ti5* e *TiBraze620*.

Tabella 3.4 – Composizione in peso (%wt.) delle leghe brasanti *BTi-5* e *TiBraze620*

	<i>Zr (%wt)</i>	<i>Ti (%wt)</i>	<i>Ni (%wt)</i>	<i>Cu (%wt)</i>	<i>Nb (%wt.)</i>	<i>Hf (%wt.)</i>
<i>B-Ti5</i>	19-21	37-43	19-21	19-21	-	1-2
<i>TiBraze620</i>	64-67	10-21	19-21	-	6-8	1-2

Hf è presente come impurezza comune dello *Zr* poiché è molto difficile da separare. Non è attesa una significativa influenza di questo durante il processo di brasatura.

Entrambe le leghe prodotte da Titanium Brazing, Inc, Hilliard, Ohio, USA sono state utilizzate sottoforma di foglio con spessore 70µm (*Figura 3.1a*); solo la *B-Ti5* è stata usata anche in forma di polvere con mesh 140 che deve essere addizionata ad un binder polimerico per l’ottenimento di una pasta (*Figura 3.1b*); sono adatte sia per giunzioni metallo-metallo sia per giunzioni metallo-ceramico.



Figura 3.1 – Foglio di *B-Ti5* o *TiBraze620* (a) e polvere di *B-Ti5* (b)

B-Ti5 e *TiBraze620* hanno delle proprietà termiche un po' differenti come mostrato in *Tabella 3.5*.

Tabella 3.5 – Alcune proprietà termiche della lega *B-Ti5* e *TiBraze620*

	<i>B-Ti5</i>	<i>TiBraze620</i>
<i>CTE</i>	$\sim 8.8 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$	$\sim 8.5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$
<i>Intervallo di fusione</i>	835-863 °C	791-808°C
<i>Intervallo di brasatura</i>	880-920 °C	830-850 °C

3.2 Metodi

Per ciò che riguarda il processo di preparazione dei campioni, questo lavoro di tesi prevede la realizzazione di due tipi di giunzione: la prima a geometria planare, la seconda a geometria circolare.

Sulle leghe brasanti, sono state effettuate delle prove preliminari con la microscopia riscaldante HSM (Hesse Instruments, Harzgerode Germany) al fine di valutarne il comportamento al riscaldamento sono stati realizzati i campioni utilizzando piccole quantità di lega brasante al fine di ottenere una struttura simile ad un pellet di dimensioni 3x3x3 mm su cui realizzare una misura HSM.

Per quanto riguarda le leghe *B-Ti5* e *Tibraze620* in forma di foglio, il pellet è stato prodotto tagliando una striscia di materiale poi avvolta su se stessa. Per il campione con le polveri di *B-Ti5*, il pellet è stato realizzato mediante la tecnica tradizionale e in questo caso il legante unito alle polveri è lo stesso che si utilizza per creare la pasta di *B-Ti5*.

I tre pellet, una volta ottenuti, sono posizionati su un substrato di *HASTELLOY®C-22®* con l'obiettivo di valutare il comportamento di ciascuna lega durante il riscaldamento e di raggiungere la fusione di queste in modo da poter osservare la bagnabilità

La misura è stata condotta a tre diverse T_{max} , in atmosfera di *Ar*.

Le giunzioni planari sono preparate ponendo su una placchetta di *C-22®* di dimensione 10x15 mm, ottenuta mediante l'uso di una troncitrice a partire da una lamina di materiale spessa circa 3 mm, la lega brasante e infine una placchetta di allumina che ha più o meno le stesse dimensioni dell'*Hastelloy* in modo da costruire una struttura tipo sandwich.

Dal momento che lo spessore di lega brasante per la giunzione suggerito sia nel caso dei foglietti sia nel caso della pasta è compreso tra 0.12-0.15 mm [27,29,57] generalmente si posizionano tra i substrati 2 fogli di *BTi-5* o *TiBraze620* oppure una quantità di pasta tale da raggiungere lo spessore suggerito.

È possibile ottenere una pasta di lega *BTi-5* mediante l'unione di 85-90%wt di polvere e 10-15%wt. di legante polimerico. Questi sono stati miscelati manualmente ottenendo un sistema omogeneo e applicabile sul substrato.

Sulla giunzione viene poi posizionato un peso in tungsteno di circa 35 g prima dell'inserimento in forno, al fine di favorire il contatto tra i diversi materiali di giunzione.

La configurazione planare prevede l'ottenimento di 3 diversi tipi di giunzione: *C-22/C-22*, *allumina/C-22*, *allumina/allumina* che poi saranno sottoposti a eventuali test meccanici.

In Figura 3.2 sono presentati i modelli delle tre configurazioni.

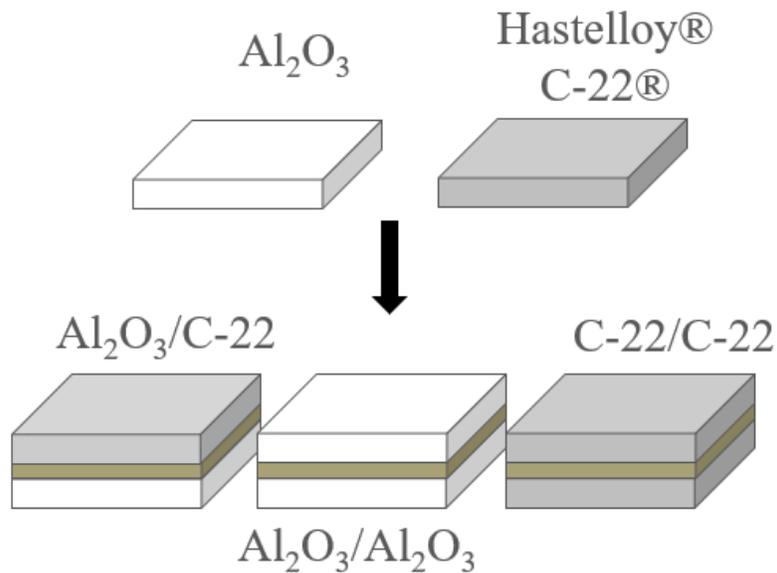


Figura 3.2 – Configurazione realizzata per le 3 giunzioni planari: *allumina/C-22*, *allumina/allumina*, *C-22/C-22*

Sempre nell'ambito delle giunzioni planari, poi, sono state realizzate delle giunzioni a gradiente con l'idea di ottenere un gradiente di valori di *CET* compresi tra quello dell'*allumina* ($8.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e quello dell'*HASTELLOY®C-22®* ($15.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) utilizzando, in particolare, i fogli di *B-Ti5* ($\text{CET}: 8.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e fogli o polveri di *Ni* ($\text{CET}: 13.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) o *Ti* ($\text{CET}: 8.5-9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Sono state sviluppate le prime 4 giunzioni con una struttura come quella presentata in *Tabella 3.6* e successivamente altre due giunzioni la cui struttura è riportata in *Tabella 3.7*.

Tabella 3.6 – *Struttura delle prime quattro giunzioni a gradiente*

Giunzione 1	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 2 fogli di <i>B-Ti5</i> (spessore 70µm) • 1 foglio di titanio (spessore 25 µm) • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • <i>C-22</i>
Giunzione 2	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 2 fogli di <i>B-Ti5</i> (spessore 70µm) • 1 foglio di nickel (spessore 25 µm) • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • <i>C-22</i>
Giunzione 3	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • Strato di mix di polveri: <i>B-Ti5</i> (85%wt.) e nickel (15%wt.) + binder • <i>C-22</i>
Giunzione 4	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • Strato di <i>B-Ti5</i> polvere + binder • Strato di polveri di nickel + binder • <i>C-22</i>

Tabella 3.7 – *Successive due giunzioni a gradiente ispirate alla giunzione 4 della tabella precedente*

Giunzione 5	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • Polveri <i>Ni</i> • <i>C-22</i>
Giunzione 6	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 2 fogli di <i>B-Ti5</i> • Polveri <i>Ni</i> • <i>C-22</i> •

Per quanto riguarda la creazione delle giunzioni circolari, invece, si hanno a disposizione delle barre di *C-22*® di diametro 12 mm, le quali vengono prima forate all'interno e poi tagliate in cilindri di spessore di circa 3mm con una troncatrice.

La dimensione del diametro interno non è fissa ma sono state condotte delle prove a partire da un valore di 8mm e quindi un'intercapedine di 1mm per poi scalare verso numeri più piccoli a seguito dei risultati ottenuti nei campioni giuntati in termini di adesione e stabilità dell'interfaccia tra il metallo e l'allumina.

In questo caso la giunzione si ottiene ponendo all'interno dei tondini di *Hastelloy*® i tondini di allumina a loro volta forati all'interno ($D_{ext} \sim 7\text{mm}$, $D_{int} \sim 3\text{mm}$) in modo da poter riprodurre la configurazione finale che avrà la cella.

La lega in forma di foglio o pasta è inserita nell'intercapedine tra il diametro interno del pezzo di C-22® e il diametro esterno del campione di allumina.

Il giunto circolare è solo di tipo dissimile e si presenta come in *Figura 3.3*.

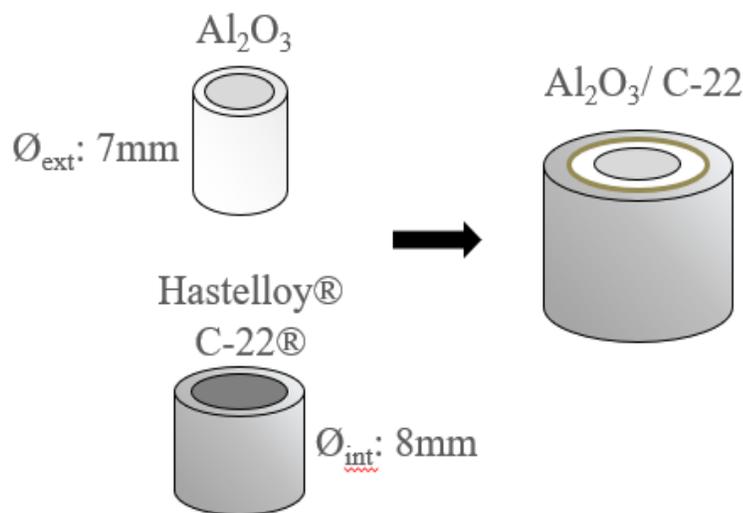


Figura 3.3 – Configurazione realizzata per la giunzione circolare allumina/C-22

Le giunzioni sono dapprima preparate a T_{amb} e poi introdotte in un forno a vuoto e sottoposte al trattamento termico attraverso il quale si raggiunge la brasatura.

A seconda della lega brasante utilizzata, il processo di brasatura in forno ha richiesto due diversi trattamenti termici, scelti a partire dalle indicazioni suggerite dal produttore e riportati in *Tabella 3.8* e *Tabella 3.9*.

Tabella 3.8 – Trattamento termico per B-Ti5

Temperatura	Rampa termica	Tempo di mantenimento
T _{amb} -750 °C	350°C/h	
750°C		20 min
750-900°C	350°C/h	
900°C		12 min
900-750°C	350°C/h	
750°C		20 min
750°C - T _{amb}	350°C/h	

Tabella 3.9 – Trattamento termico per TiBraze620

Temperatura	Rampa termica	Tempo di mantenimento
T _{amb} -720 °C	300°C/h	
720°C		20 min
720-850°C	300°C/h	
850°C		12 min
850-720°C	300°C/h	
720°C		20 min
720°C - T _{amb}	300°C/h	

Inizialmente è stato usato il forno tubolare in allumina (Nabertherm, RHTH 70-150/16, Germany) situato presso il dipartimento del DISAT del Politecnico di Torino e rappresentato in *Figura 3.4*. Il sistema è dotato di una pompa rotativa e una pompa turbomolecolare che possono raggiungere un valore nominale di vuoto pari a 10^{-5} mbar.



Figura 3.4 - Forno Nabertherm, RHTH 70-150/16, Germany

Purtroppo però, a seguito dell'esito di alcune prove è stato necessario utilizzare un secondo forno questa volta situato presso il centro interdipartimentale J-Tech del Politecnico di Torino e apprezzabile in *Figura 3.5*. Si tratta di un forno a camera in lega di molibdeno (Xerion, Serie XVAC, Germany) dotato di pompa rotativa e pompa molecolare, capace di operare in alto vuoto e raggiungere una pressione di 5×10^{-6} mbar con il quale sono state realizzate gran parte delle giunzioni.



Figura 3.5 – Forno Xerion, Serie XVAC, Germany

Dopo il trattamento termico di brasatura i campioni giuntati sono preparati per l'osservazione al SEM e l'analisi EDS. A tal scopo, è necessario ottenere una superficie che sia conduttiva e il più possibile piana.

Il primo passaggio prevede l'inserimento della giunzione in uno stampino dove viene inglobata con una resina. Poi, il campione viene tagliato e lucidato.

La lucidatura è uno step fondamentale per ottenere dei campioni lucidati a specchio e si realizza mediante l'utilizzo di una lucidatrice automatica, su cui sono applicati fogli abrasivi magnetici in *SiC* di grana sempre crescente: 120, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400.

L'obiettivo è quello di ottenere una superficie di liscia e omogenea, priva di righe, pertanto è buona norma, ogni volta che si cambia carta, guardare il campione al microscopio ottico.

Al termine della lucidatura si può procedere con la metallizzazione. Essa è effettuata mediante la tecnica dello sputtering di oro (*Au*) o platino (*Pt*) al fine di depositare un sottile strato di materiale metallico sul campione inglobato (in quanto la resina non è un materiale conduttivo) o su un campione non conduttivo per renderlo conduttivo. Il passaggio è necessario ogni volta che vogliamo osservare un campione al SEM, in quanto esso lavora con fasci di elettroni e richiede campioni superficialmente conduttivi per evitare accumulo di carica sul provino che si sta osservando.

La caratterizzazione morfologica del campione viene effettuata utilizzando il SEM (JCM-6000 plus, Jeol, Peabody, Massachusetts, USA) e il FE-SEM (Merlin electron microscope, ZEISS, Oberkochen, Germany) poiché permettono di valutare l'adesione tra i substrati e il materiale di giunzione, le superfici di frattura, la presenza di fenomeni di cricche e delaminazione,

Un ulteriore strumento che si utilizza per realizzare analisi composizionali e mappe sui campioni e sulle zone di interfaccia è la sonda EDS (Zeiss Supra TM 40, Oberkochen, Germany)

Capitolo 4: risultati e discussione

4.1 Prove preliminari di bagnabilità sulle leghe brasanti

Gli esiti della prova di microscopia riscaldante (HSM) condotta in atmosfera inerte sulle tre leghe brasanti impiegate in questo lavoro di tesi, sono riportati qui di seguito. Dai profili dei campioni in *Figura 4.1* si nota che la forma cambia e, in particolare, all'aumentare della temperatura si assiste prima ad un ritiro volumetrico e poi ad un aumento di volume, fino a raddoppiare quasi il valore iniziale. Tale comportamento può essere correlato al fatto che si sta lavorando con dei metalli che sono soliti a subire una forte dilatazione termica ad alte T, pertanto è facile assistere ad un'espansione del campione.

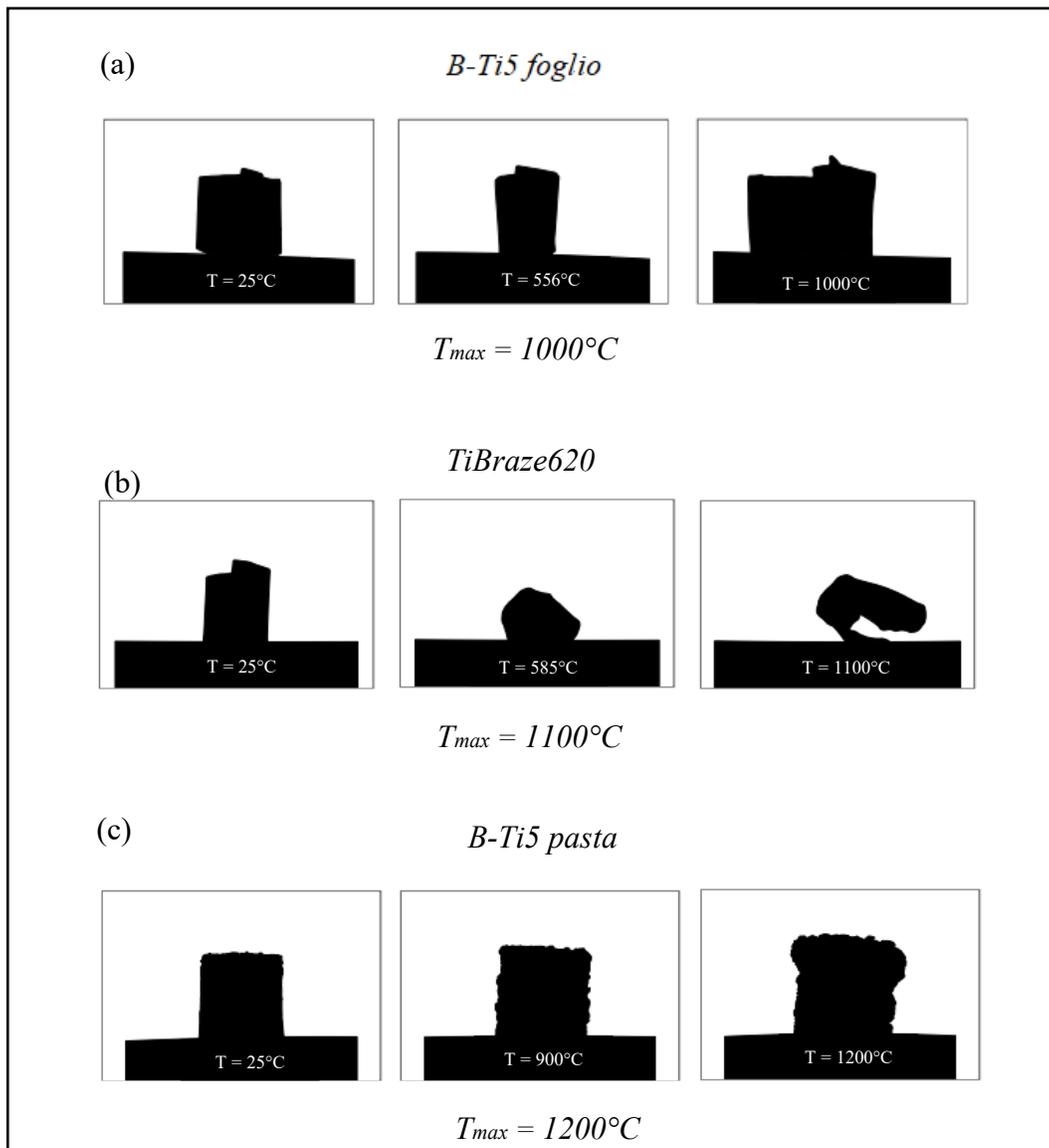


Figura 4.1 – Immagini caratteristiche del comportamento delle tre leghe, B-Ti5 foglio (a), TiBraze620 (b), B-Ti5 pasta (c), su C-22® durante la prova con HSM)

Inoltre, al termine della prova, è evidente che sia le leghe brasanti sia la lega C-22 sono ossidate; le immagini sono riportate in *Figura 4.2*.

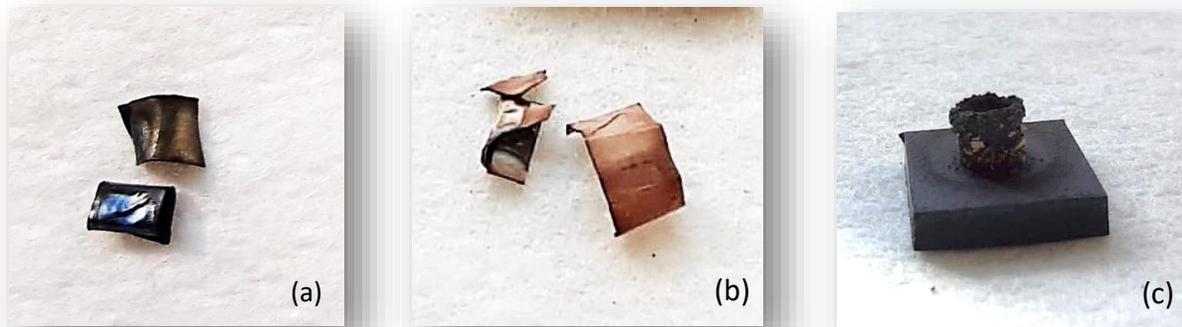


Figura 4.2 – Campioni delle 3 leghe B-Ti foglio (a), TiBraze620 foglio (b), B-Ti5 pasta (c) dopo la prova con HSM, effettuate rispettivamente fino a 1000°C, 1100°C e 1200°C in atmosfera di flusso di Ar con velocità di riscaldamento pari a 5°C/min

Da queste prove preliminari si deduce, quindi, una forte tendenza all'ossidazione per B-Ti5 e TiBraze620, in particolare in un ambiente in cui non è garantito l'alto vuoto come dimostrato in [25, 27, 55]. Nessuna delle tre leghe raggiunge la fusione, quindi non è stato possibile valutare la bagnabilità sul substrato di *Hastelloy*.

Un'ulteriore prova effettuata su una giunzione circolare, in un forno tubolare operante in condizioni vuoto nominale di 10^{-5} mbar e alta T ha permesso di evidenziare come la lega brasante non raggiunga la fusione e l'*Hastelloy* si dimostri molto sensibile a questo tipo di ambiente. Come si può vedere dall'immagine in *Figura 4.3*, infatti, il tondino di C-22 ha completamente cambiato colorazione.



Figura 4.3 – Campione macroscopico di giunzione dissimile ossidata realizzata in forno tubolare operante in condizioni vuoto nominale di 10^{-5} mbar e alta T

Una seconda prova di bagnabilità è stata, poi, condotta sulla lega *B-Ti5*, in collaborazione con il CNR di Genova. Si tratta di un test realizzato tramite il metodo della goccia sessile, per cui sono state realizzate due sfere di lega brasante, ciascuna a partire da 0.4g di foglio, poi fuso e formato. Esse sono state posizionate successivamente sui due substrati, *allumina* e *C-22®*, su cui si vuole valutare l'effetto bagnante della lega.

La prova è stata condotta in condizioni di vuoto di 5×10^{-4} Pa circa, a 900°C per 300s, fino a raggiungere la fusione della lega. I campioni ottenuti si possono osservare in *Figura 4.4*.



Figura 4.4 – Immagini macroscopiche di *B-Ti5* prima (a) e a seguito della prova di goccia sessile, effettuata dal CNR di Genova, su substrati di *C-22®* (b) e *allumina* (c)

Dai dati riportati in *Tabella 4.1*, si nota che l'angolo di contatto della *B-Ti5* è diverso a seconda della natura del substrato; i valori di θ , indicano che la lega ha un forte tendenza a bagnare molto bene la superficie di *allumina* poiché θ è di 12° , ovvero un valore molto vicino alla condizione di perfetta bagnabilità (in riferimento alla *Figura 2.2*). Il valore di angolo di contatto della lega *B-Ti5* sul substrato di *C-22*, invece, è di 47° , che indica una condizione di bagnabilità parziale.

In *Figura 4.5*, poi, si riporta l'andamento dell'angolo di contatto nei due casi, in funzione del tempo.

Tabella 4.1 – Valori di angolo di contatto θ per la lega *B-Ti5* a seguito della prova di goccia sessile condotta dal CNR di Genova su due diversi substrati, in particolare *allumina* e *Hastelloy®C-22®*

Allumina	$\theta = 12^\circ$
Hastelloy	$\theta = 47^\circ$

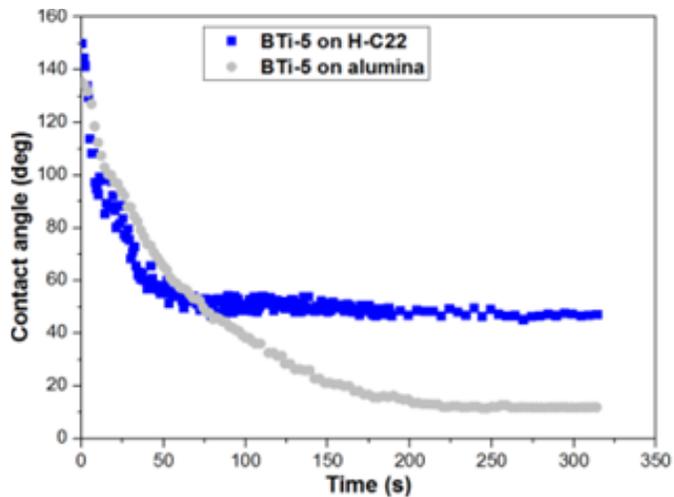


Figura 4.5 – Grafico che riporta l'andamento dell'angolo di contatto della lega *B-Ti5* su substrati di *allumina* e *C-22* in funzione del tempo durante la prova di goccia sessile a 900°C in atmosfera di 5×10^{-4} Pa

4.2 Giunzioni a geometria planare

Le giunzioni realizzate con geometria planare sono sia di tipo cosiddetto “simile” perché prevedono l’impiego dello stesso materiale per entrambi i lati della giunzione, che di tipo “dissimile” perché al contrario sono costituite da materiali diversi.

Per ciascuna delle tre leghe brasanti impiegate è stata realizzata una giunzione C-22/C-22 , una giunzione *allumina/allumina* e una giunzione *allumina/C-22*.

4.2.1 Giunzioni C-22/C-22

La giunzione si ottiene ponendo tra due substrati di *Hastelloy®C-22®* la lega brasante.

Nel caso della giunzione con *B-Ti5* sia sottoforma di foglio sia sottoforma di pasta il trattamento termico è quello riportato in *Tabella 3.8* mentre per la *TiBraz620* si effettua il trattamento riportato in *Tabella 3.9*.

Nelle giunzioni metallo-metallo occorre lavorare in condizione di buona compatibilità metallurgica tra substrato e lega al fine di ridurre la presenza e la formazione di fasi fragili che possano favorire le cricche a caldo o infragilire il legame di interfaccia [16].

Dall’analisi SEM sul primo campione realizzato, ovvero la giunzione *C-22/B-Ti5foglio/C-22*, è possibile osservare che la lega ha aderito molto bene entrambi su entrambi i substrati; l’adesione all’interfaccia è ottima e la lega ha avuto risalita capillare (riferimento alla *Figura 4.6*).

Lo strato di giunzione è spesso circa 100 μm .

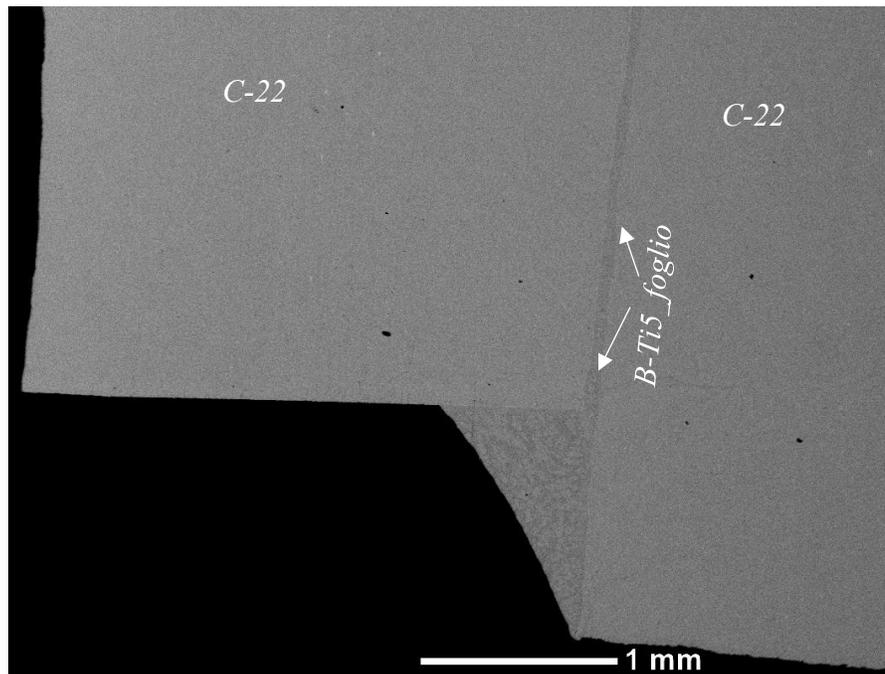


Figura 4.6 – Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/B-Ti5foglio/C-22

Su un'immagine successiva, ad ingrandimento maggiore (*Figura 4.7*), risulta visibile la morfologia della lega *B-Ti5* in foglio. In figura, è possibile notare la presenza di diverse fasi sulla lega, in particolare tre che differiscono per forma, dimensione e zona in cui si formano.

Ci sono una fase molto scura (area 2), di dimensione di circa 5 μm e di forma irregolare, che sembra essere dispersa in una matrice di lega in cui si possono differenziare due zone: una zona più chiara proprio nel bulk della lega (area 3) e una zona più scura concentrata all'interfaccia con l'*Hastelloy* (area 1) in cui è a sua volta dispersa una fase aghiforme bianca molto fine.

Per definire le eventuali differenze di composizione, invece, è stata realizzata un'analisi EDS di area su tre zone della lega, i cui risultati si possono apprezzare in *Tabella 4.2*. Dai dati si deduce che sulla lega *B-Ti5* sono, effettivamente, presenti 3 fasi chimicamente diverse: l'elemento principale, presente in tutte, è il *Ti*, percentualmente predominante nella composizione della lega *B-Ti5* (riferimento alla *Tabella 3.4*), ma si può comunque notare una fase più ricca di *Ti* (punto 2) che si differenzia da una fase ad alto contenuto *Ni* (punto 1) e una fase ricca di *Zr* (punto 3).

La fase aghiforme ai lati della lega è molto fine e difficilmente rilevabile da un'EDS, pertanto, è stata investigata con altri strumenti, in particolare con delle mappe.

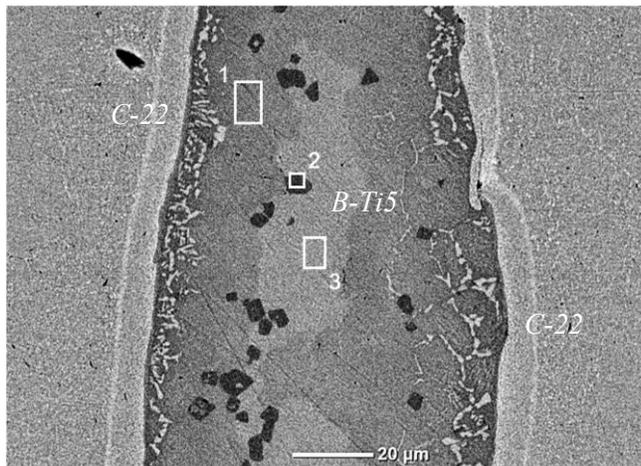


Figura 4.7 – Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/B-Ti5foglio/C-22

Tabella 4.2 – Risultati EDS delle aree 1,2 e 3 segnate in *Figura 4.7*

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]	3 [%at.]
<i>Ti</i>	37.4	46.0	38.9
<i>Ni</i>	30.2	23.5	22.5
<i>Zr</i>	9.6	13.4	15.8
<i>Cu</i>	22.8	17.1	22.6

Infatti, al fine di valutare la diffusione e la distribuzione degli elementi della lega e del *C-22*, la morfologia e la composizione delle fasi e della zona di giunzione sono state realizzate con l'EDS delle mappe composizionali (*Figura 4.8*) e con il FE-SEM delle immagini ad ingrandimento molto elevato.

Dalle mappe è possibile fare delle considerazioni riguardo il comportamento dei principali elementi presenti su *Hastelloy* e *B-Ti5* al fine di individuare delle zone di diffusione e ipotizzare la formazione di composti intermetallici, seconde fasi, precipitati anche in riferimento ai dati presenti in letteratura.

Ni è un elemento presente in entrambi i materiali, come si vede dalle composizioni %wt. in *Tabella 3.4*, ma nella zona di interfaccia è poco presente, pertanto, non è un elemento che diffonde verso interfaccia ma si sposta verso il bulk della lega e del *C-22*.

Cr, *Mo* e *Fe*, invece, sono gli elementi del *C-22* che diffondono maggiormente dal bulk dell'*Hastelloy* verso la zona di interfaccia. Questi tre insieme al *W* si concentrano tra le due strisce

più chiare, indicate in *Figura 4.8*, infatti l'interfaccia può essere paragonata ad una banda, chiamata cordone di brasatura.

Per quanto riguarda gli elementi presenti nella lega, invece, si può dedurre che il *Ti* non è un elemento che diffonde dalla lega verso l'Hastelloy ma rimane piuttosto presente sulla lega, sotto la zona di interfaccia. *Zr* caratterizza le fasi chiare, irregolari e micrometriche presenti sulla lega e si distribuisce in modo da creare un'immagine quasi in negativo rispetto a quella che crea il *Ti*, che invece si distribuisce su tutta la lega ed è il principale elemento presente nella composizione delle fasi che si formano, nonostante siano morfologicamente diverse. Inoltre, *Zr* è il principale elemento legante che diffonde nell'Hastelloy;

Per quanto riguarda il *Cu*, è concentrato soprattutto nel bulk della lega *B-Ti5* ma diffonde parzialmente verso il C-22.

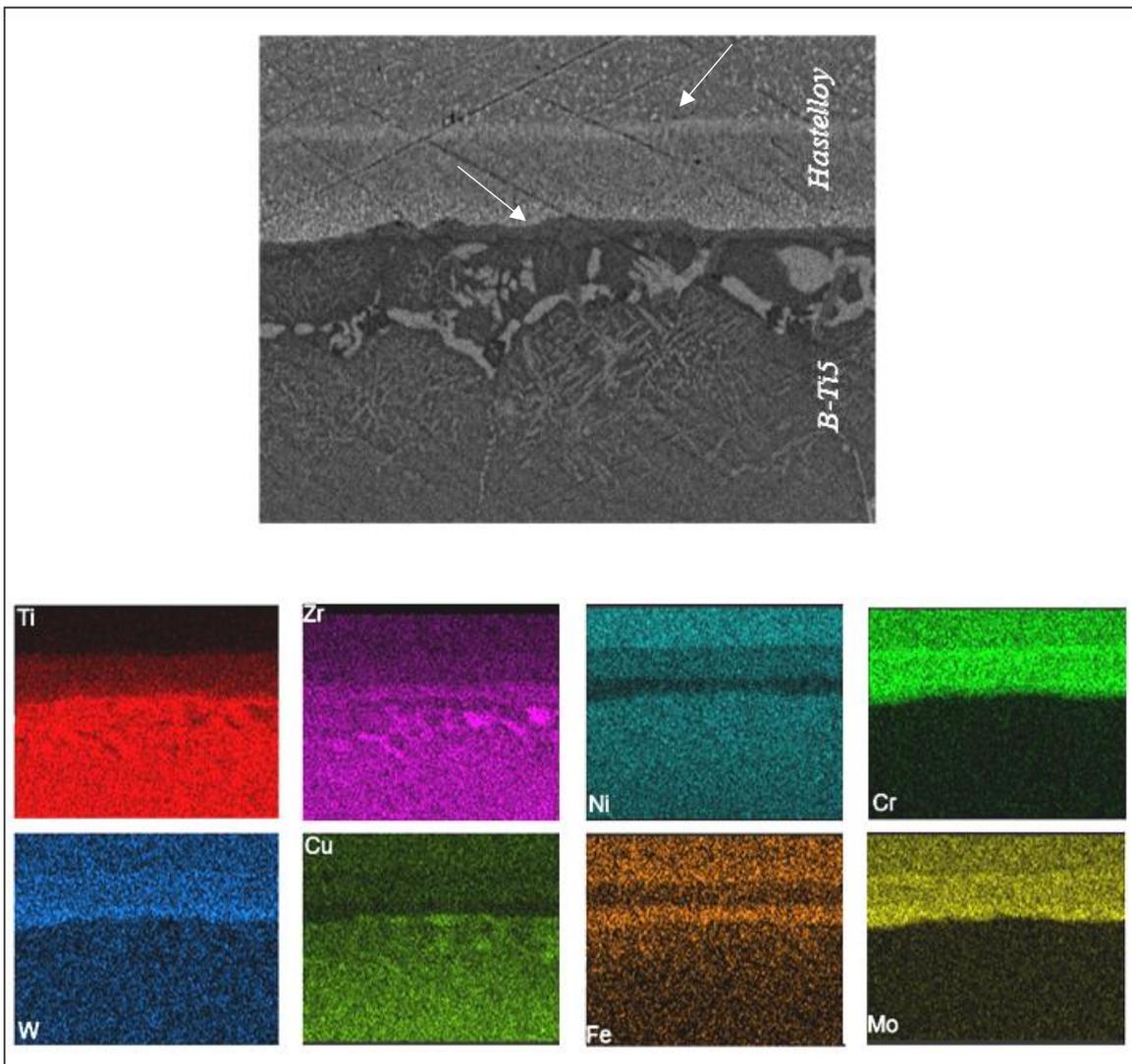


Figura 4.8 – Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5/C-22 e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sulla Hastelloy®C-22®

Nel riquadro in *Figura 4.9* si può apprezzare bene la zona dendritica tipica dell'interfaccia metallo-metallo e già citata in diversi lavori di *T.Zhang et al. [55]*.

Lo spessore della zona dendritica è di circa 20 μm ed è poi seguita da un secondo strato, più sottile, caratterizzato principalmente da due fasi.

Sull'immagine, sono stati individuati dei punti su cui è stata realizzata un'analisi EDS, riportata in *Tabella 4.3*. Anche da questi ultimi risultati si conferma ciò detto fino ad ora, ovvero: *Mo* e *Fe* sono i principali elementi che diffondono dal bulk dell'Hastelloy verso l'interfaccia tra Hastelloy e lega e *Zr* è il principale elemento della lega che diffonde nell'Hastelloy.

Per quanto riguarda *Ti* è concentrato praticamente tutto sulla lega e in prossimità di essa mentre *Ni*, nonostante sia un elemento presente in entrambi i materiali (vedi *Tabella 3.4*), all'interfaccia è pressoché assente.

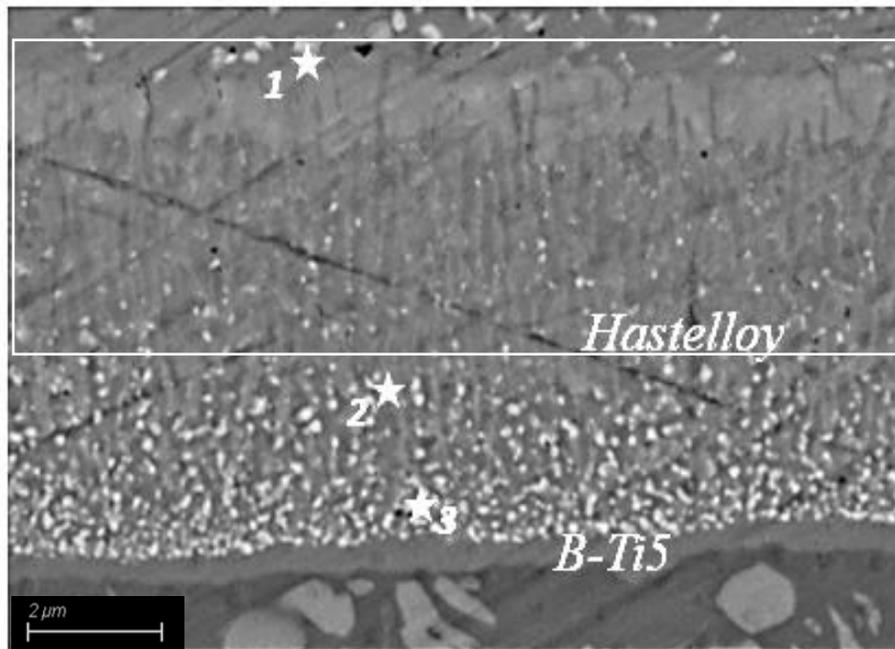


Figura 4.9 – Immagine FE-SEM ad alto ingrandimento della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5/C-22

Tabella 4.3 - Analisi EDS dei punti 1,2 e 3 in Figura 4.9

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]	3 [%at.]
<i>Ti</i>	2.8	20.4	29.1
<i>Zr</i>	3.6	7.7	11.4
<i>Cu</i>	-	1.2	6.5
<i>Ni</i>	33.2	21.6	40.3
<i>Cr</i>	37.8	24.0	6.8
<i>Mo</i>	11.9	13.5	1.1
<i>Fe</i>	8.2	8.9	4.0
<i>W</i>	1.6	1.5	-

Come ultima valutazione sulla giunzione planare *C-22/B-Ti5foglio/C-22* si propone un tentativo di identificazione delle diverse fasi sulla zona di interfaccia.

L'immagine presa in considerazione è quella riportata qui in *Figura 4.10* sulla quale sembra possibile distinguere 4 fasi con morfologia differente, in particolare:

- Una fase granulare molto fine, di dimensioni nanometrica, ma molto fitta e diffusa sulla linea di interfaccia tra *C-22* e *B-Ti5* (area 1);
- Una fase molto irregolare e chiara, di dimensione dell'ordine del 10 μ m, già sulla lega *B-Ti5*, immersa in una matrice decisamente scura, molto vicina all'interfaccia con l'*HASTELLOY* (area 2);
- Una fase aghiforme finissima (area 3), di dimensione sub-nanometrica, orientata casualmente nella matrice scura di lega vicino all'interfaccia con l'*Hastelloy* e inserita tra la fase micrometrica irregolare dell'area 2;
- Una fase aghiforme fine, di dimensione dell'ordine dei nm, disordinata, perché non ha un orientamento preferenziale con cui si distribuisce, e inserita in una matrice molto scura, situata già più all'interno della lega e più distante dall'interfaccia con il *C-22* (area 4);

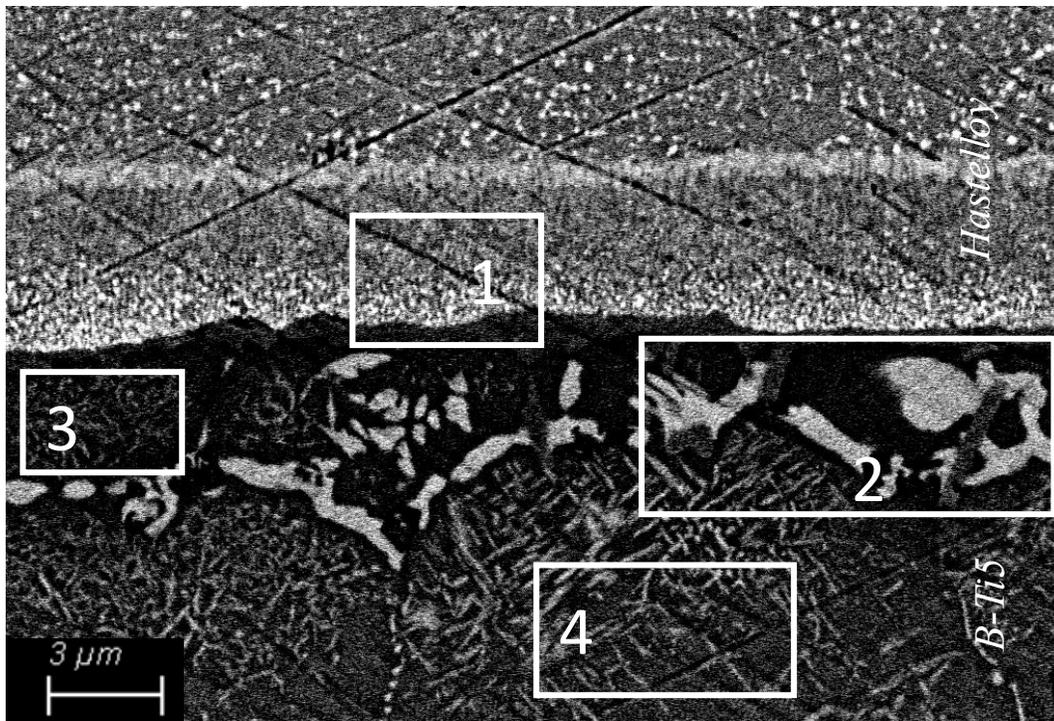


Figura 4.10 – Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5/C-22 su cui è stata effettuata un'analisi morfologica delle fasi

La prima fase citata può essere riconducibile a precipitati di *Fe* e *Mo* in quanto questi elementi sono concentrati esattamente in quella zona della giunzione.

La terza fase è probabilmente sempre una fase del titanio ma è immersa in una matrice molto scura che fa pensare ad un'elevata presenza di *Ni*. In effetti, se si guarda sulle mappe riportate in *Figura 4.7* si nota che il *Ni* presente sulla lega è molto concentrato nella zona appena sotto l'interfaccia con il C-22.

La seconda e la quarta fase sono forme tipiche di fasi del titanio. In effetti il titanio non diffonde, ma rimane prevalentemente sulla lega e sulle mappe non si vedono particolari differenze di composizione per le due fasi: è quindi lecito affermare che si trattino di 2 fasi del *Ti*, una più ricca di *Zr* (fase 2) e l'altra più ricca di *Cu* (fase 3).

In riferimento al lavoro di *Y.He et al. del 2018* [70] la fase granulare e nanometrica all'interfaccia potrebbe essere una seconda fase precipitata, ipoteticamente di composizione *Mo₃Ti*, mentre la fase micrometrica e irregolare dell'area 2 può essere ricondotta ad un composto intermetallico tra *Ti* e *Ni*, ad esempio *Ni₃Ti*.

Il secondo campione analizzato è la giunzione C-22/*TiBraze620*/C-22 che si presenta come in *Figura 4.11a*. Dall'immagine si osserva la presenza di una cricca lungo quasi tutta la lunghezza della giunzione proprio sulla lega brasante, tuttavia l'interfaccia tra *TiBraze620* e C-22 appare riempita, senza pori o difetti per tutta la sua lunghezza.

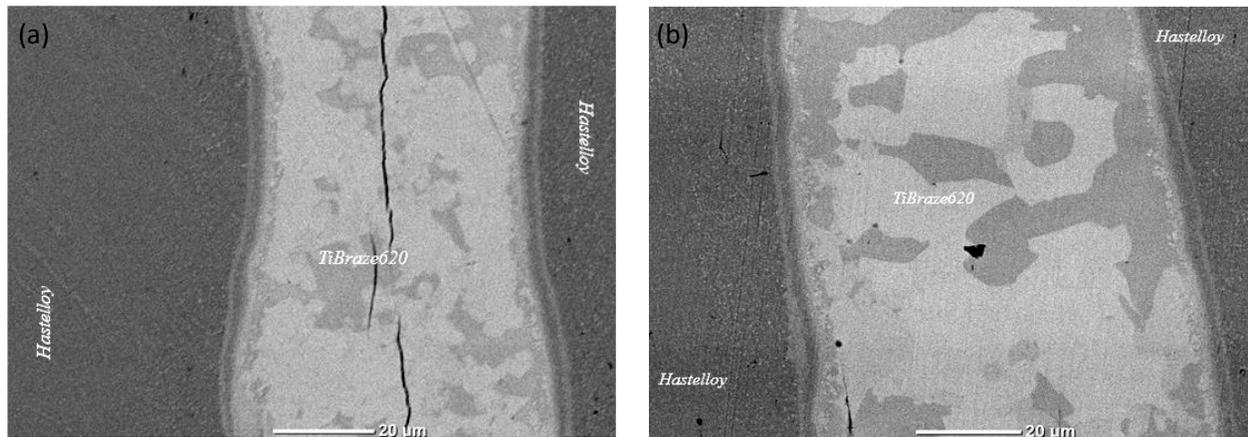


Figura 4.11 – Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/TiBraze620/C-22 ottenuta con trattamento a 850°C velocità di riscaldamento/raffreddamento 300°C/h (a) ottenuta con trattamento a 850°C velocità di riscaldamento/raffreddamento 150°C/h (b)

Per tentare di risolvere problema relativo alla presenza della cricca si è pensato di apportare una modifica nel trattamento termico, in particolare dimezzando la rampa di discesa della temperatura, da 300°C/h a 150°C/h, perché la differenza di CTE potrebbe aver indotto stress termo-meccanici che in fase di raffreddamento possono causare la formazione di cricche. Infatti, una differenza elevata di CTE spesso comporta una prematura rottura per fatica termica [16, 25], tuttavia, rallentando il tempo di discesa gli stress hanno più tempo per essere accomodati dalla struttura e anche, eventualmente, dalle fasi che si formano nella giunzione.

La nuova giunzione C-22/TiBraze620/C-22, in Figura 4.11b, dimostra che la cricca è pressoché scomparsa quindi la modifica effettuata ha migliorato il risultato.

Lo spessore dello strato di giunzione, in entrambi i casi, è circa 70µm.

Per quanto riguarda l'analisi morfologica, anche nel caso della TiBraze620, sembra che sulla lega siano presenti fasi differenti. In particolare, si notano due fasi distinte per forma, dimensione e posizione. Una fase più scura e irregolare, di dimensione attorno ai 20 µm sembra essere immersa in una seconda fase più chiara, che funge da matrice.

Per definire la composizione della lega, è stata realizzata un'analisi EDS di area (in Tabella 4.4) in riferimento all'immagine SEM in Figura 4.12, da cui si deduce la presenza di almeno due fasi distinte sulla TiBraze620 anche rispetto alla composizione chimica.

In particolare, si tratta di una fase ad alto contenuto di Ti e Nb (area 2) immersa in una fase più ricca di Zr e Ni (area 1).

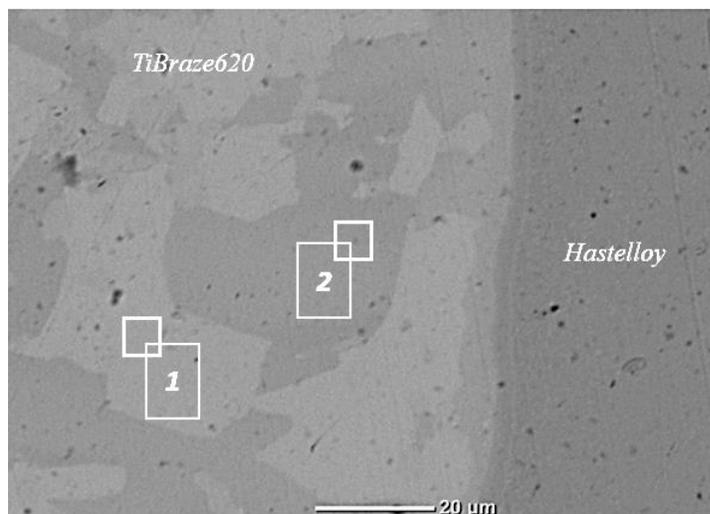


Figura 4.12 – Immagine della cross-section TiBraze620/C-22 sulla giunzione planare C-22/TiBraze620/C-22

Tabella 4.4 - Risultati EDS delle aree 1 e 2 in Figura 4.12

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]
Zr	54.4	34.0
Ti	4.5	25.5
Ni	37.5	32.0
Nb	3.6	8.5

Per ultima è stata analizzata la giunzione *C-22/B-Ti5pasta/C-22* che si presenta al SEM come in *Figura 4.13*. Da questa è possibile osservare che la *B-Ti5* in pasta sembra avere una morfologia notevolmente diversa rispetto alla stessa lega utilizzata sottoforma di foglietti, tuttavia, dall'immagine della cross-section *B-Ti5pasta/C-22* a più alto ingrandimento (*Figura 4.14*), i cristalli appaiono morfologicamente e dimensionalmente simili a quelli che si formano sulla *B-Ti5* in foglio. Infatti, anche in questo caso, è possibile individuare la presenza di una fase chiara, molto irregolare e piuttosto grande (di dimensione dell'ordine dei 5-10 μm), immersa in una matrice scura, che si forma molto vicino all'interfaccia con l'*HASTELLOY*; una fase aghiforme nanometrica, disordinata, all'interno della lega e una fase granulare molto fine, diffusa sulla linea di interfaccia tra *C-22* e *B-Ti5*.

Un'immagine molto simile a quella in *Figura 4.13* è riportata nel lavoro di *Q.Qui et al. 2016* [35], in cui si evidenzia come cambia la microstruttura della lega *Ti-Ni-Zr-Cu* a seconda della %at. di *Mo* presente. La quantità di fase scura aumenta e i cristalli diminuiscono di dimensione al crescere della %at. di *Mo* inserita, pertanto, è possibile che la morfologia diversa della fase scura all'interno della *B-Ti5* pasta sia legata alla presenza del *Mo*, che dal *C-22* diffonde verso la lega. Tale effetto è più accentuato rispetto al caso della lega in foglio perché il *Mo* riesce a diffondere più agevolmente tra le polveri di *B-Ti5*.

Sempre in riferimento al lavoro in [35], in particolare alla composizione chimica della fase, fino ad ora descritta, si nota che questa è ricca di *Ti*.

Per quanto riguarda i risultati dell'EDS realizzata all'interfaccia di giunzione (*Figura 4.14* e *Tabella 4.5*), invece, si può osservare che il *Fe* è un elemento che diffonde dall'*Hastelloy* verso l'interfaccia e lì tende ad accumularsi, così come *Mo* e *W*; il *Ni* diminuisce sulla zona di interfaccia, mentre il *Cr* aumenta all'interfaccia.

Nonostante i risultati siano meno precisi rispetto a quelli ottenuti con le mappe si rilevano molte similitudini con il comportamento degli elementi del *C-22* già descritto nel caso della giunzione *C-22/B-Ti5foglio/C-22*.

Relativamente agli elementi della lega il *Ti* sembra diffondere molto di più verso l'interfaccia rispetto alla giunzione con *B-Ti5 foglio* e sulla fase più chiara prevalgono *Ni* e *Zr* per cui è più difficile trovare delle corrispondenze.

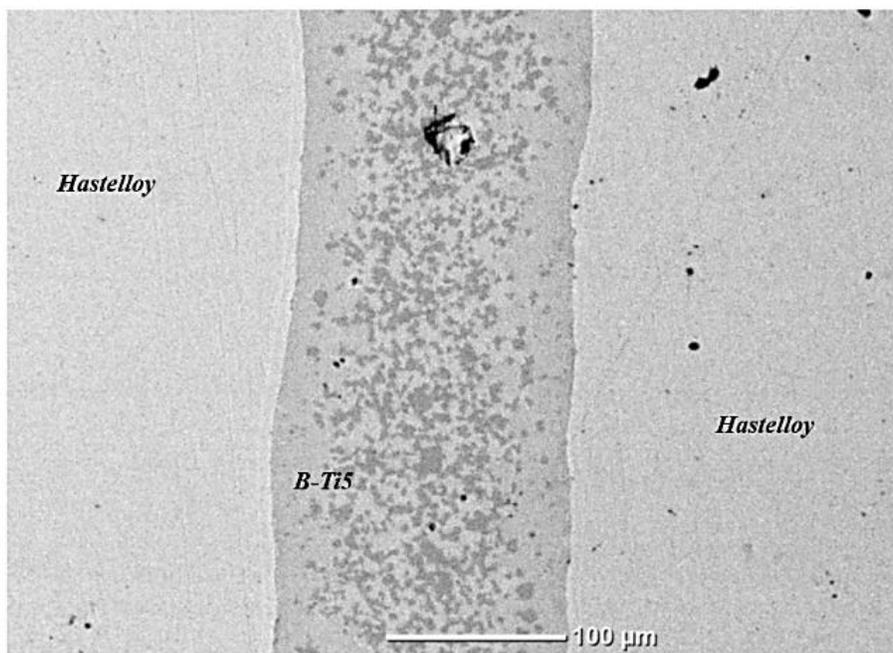


Figura 4.13 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare C-22/B-Ti5pasta/C-22

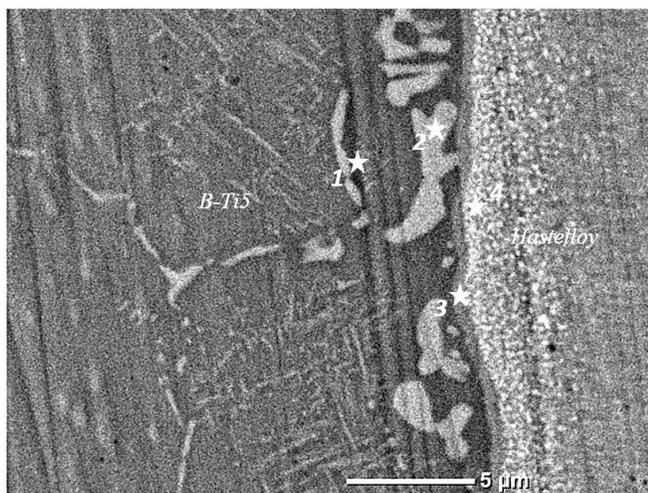


Figura 4.14 - Immagine SEM della cross-section B-Ti5pasta/C-22 della giunzione planare C-22/B-Ti5pasta/C-22

Tabella 4.5 - Risultati EDS dei punti 1, 2, 3 e 4 in Figura 4.14

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]	3 [%at.]	4 [%at.]
<i>Ti</i>	26.3	22.7	35.7	32.7
<i>Ni</i>	38.2	44.6	44.7	36.5
<i>Zr</i>	14.0	15.2	7.0	6.8
<i>Cu</i>	17.3	13.0	4.2	3.9
<i>Cr</i>	0.4	0.2	1.7	9.8
<i>Fe</i>	0.5	1.0	4.5	7.0
<i>Mo</i>	0.7	0.6	0.7	2.0
<i>W</i>	0.1	-	0.2	0.5

In *Tabella 4.6* si presenta un riassunto dei risultati ottenuti per le giunzioni planati C-22/C-22, per le tre diverse leghe, in termini di caratteristiche delle interfacce e formazione di cricche

Tabella 4.6 – *Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni planari C-22/C-22 per le tre diverse leghe, in termini di caratteristiche delle interfacce e formazione di cricche*

	C-22/C-22 Piana
<i>BTi5_foglio a 12min</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche ▪ Interfaccia C-22/B-Ti5 regolare e omogenea
<i>TiBraze620_foglio con rampa di discesa a 300°C/h</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cricca nella lega ▪ Interfaccia C-22/TiBraze620 regolare e omogenea
<i>TiBraze620_foglio con rampa di discesa a 150°C/h</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Piccolissime cricche nella lega ▪ Interfaccia C-22/TiBraze620 regolare e omogenea
<i>BTi5_pasta</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche ▪ Interfaccia C-22/B-Ti5 regolare e omogenea

4.2.2 Giunzioni allumina/allumina

La giunzione è creata interponendo tra due substrati di allumina la lega brasante, e i trattamenti termici che sono stati effettuati sono riportati in *Tabella 3.8* per la *B-Ti5* e in *Tabella 3.9* per la *TiBraze620*.

Il primo campione osservato al SEM è la giunzione *allumina/B-Ti5foglio/allumina* (*Figura 4.15*). Come citato da *Shapiro* nel suo lavoro del 2015 [29] la lega *B-Ti5* esibisce un'ottima bagnabilità sull'*allumina* ed è in grado di formare delle giunzioni dense e con ridotto numero di vuoti o difetti all'interfaccia.

La zona di interfaccia allumina/lega brasante è relativamente semplice [48], appare omogenea e regolare e si osserva un unico strato di reazione spesso circa 2-3 μm . Lo spessore totale dello strato di giunzione, invece, è pari a circa 70 μm .

Da un punto di vista microstrutturale, sulla *B-Ti5* appaiono fasi distinte, come già visto nel caso della giunzione *C-22/B-Ti5foglio/C-22*, ma di tipo, forma, dimensione diverso. Infatti, nel caso della giunzione *allumina/B-Ti5/allumina*, si notano sulla lega solo due fasi: un più scura, di dimensione inferiore a 5 μm , di forma irregolare e presente in diverse zone della lega ma

quantitativamente prevalente all'interfaccia con l'allumina. Questa prima fase sembra avvolta da una fase più chiara, di dimensione maggiore che funge da matrice.

Per la valutazione chimica-composizionale è stata realizzata su alcune aree dell'immagine in *Figura 4.16*, un'analisi EDS, riportata in *Tabella 4.7*.

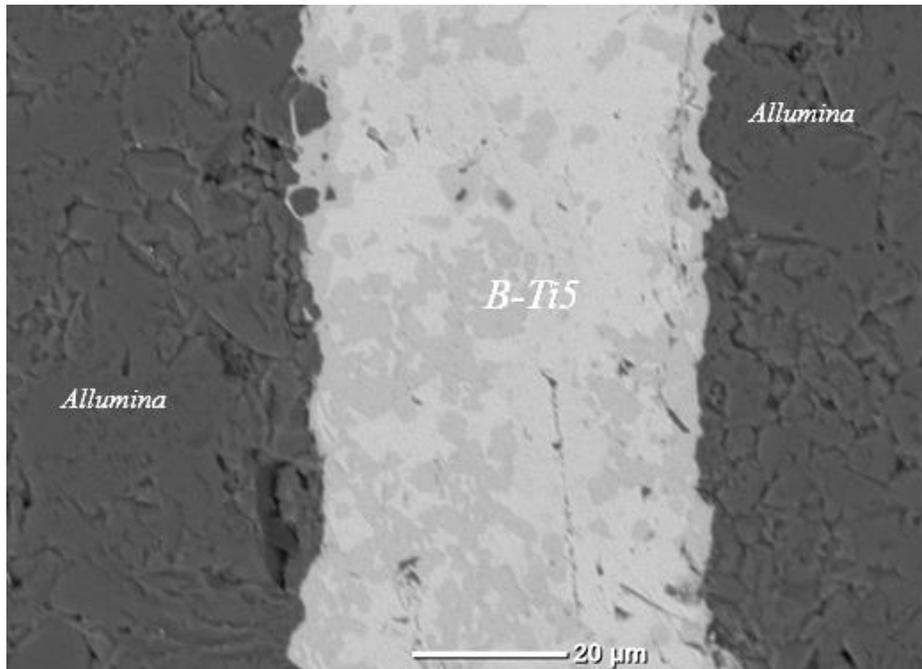


Figura 4.15 - Immagine SEM della cross-section della giunzione planare allumina/B-Ti5/allumina

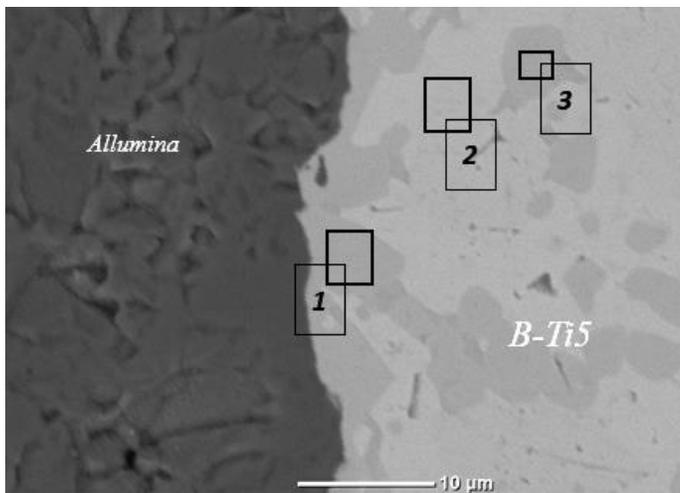


Figura 4.16 - Immagine SEM a più alto ingrandimento della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione planare allumina/B-Ti5/allumina

Tabella 4.7 - Risultati EDS delle aree 1, 2 e 3 in *Figura 4.16*

Elemento	1	2	3
	[%at.]	[%at.]	[%at.]
O	21.0	13.3	13.5
Ti	41.6	37.4	46.8
Ni	18.8	17.8	19.8
Zr	7.1	13.2	6.1
Cu	11.0	17.5	9.6

Dai dati riportati si nota che il *punto 1* contiene molto *ossigeno* e *titanio*, pertanto, anche se la quantità di ossigeno viene sempre trascurata in analisi di questo tipo, si può ipotizzare che all'interfaccia tra l'allumina e la lega, si formi ossido di titanio o un ossido più complesso in riferimento a quanto suggerito dal lavoro di *Shapiro* [29] dove si evidenzia la presenza di un doppio strato, sottilissimo, di ossidi complessi, di formula $(Al, Ti, Zr) O_x$, proprio all'interfaccia tra la *B-Ti5* e l'*allumina*.

Inoltre, è stato approvato sperimentalmente e riportato anche da *J.Cao et al.* nel loro lavoro del 2012 [48] che per alti contenuti di *Ti* (> 40-50 %at) e in presenza di *Cu* (attorno al 10-15 %at.) e *O* (10 e 15%at.) si formano frequentemente dei composti ternari *Ti-O-Cu* oppure dei composti intermetallici di tra *Ti* e *Cu*

Invece, per quanto riguarda le altre due aree segnate in *Figura 4.16* si possono distinguere: una fase ricca di *Ti* e *Ni* (punto 3) e una fase ricca di *Cu* e *Zr* (punto 2).

A seguito di queste prime valutazioni sono state realizzate delle mappe con l'EDS (*Figura 4.18*) per osservare la distribuzione degli elementi principali di *B-Ti5* e *allumina* e anche dalle mappe appare chiaro che si possono distinguere due fasi composizionalmente e morfologicamente diverse sulla lega *B-Ti5*; in particolare si identificano una fase più ricca di *Ti* e *Ni*, in grigio scuro, irregolare e di dimensione micrometrica, maggiormente concentrata nella zona di interfaccia con il *C-22*. La stessa fase risulta anche dispersa, nel bulk della lega, in una fase più ricca di *Cu* e *Zr* sulla lega, in grigio chiaro in *Figura 4.18*, la quale funge da matrice; infatti è piuttosto estesa e circonda la fase più scura.

Al e *O* dell'allumina non diffondono verso la lega.

Pertanto, all'interfaccia di una giunzione metallo-ceramica, è difficile osservare particolari zone di diffusione o la formazione di composti intermetallici o fragili (tipo ossidi). Nel caso di presenza di strati di ossidi metallici, di solito, sono molto sottili e quindi molto complicati da individuare.

Un'immagine ad alto ingrandimento realizzata con il FE-SEM, come quella in *Figura 4.17*, può aiutare a visualizzare meglio lo strato di reazione tra allumina e *B-Ti5*.

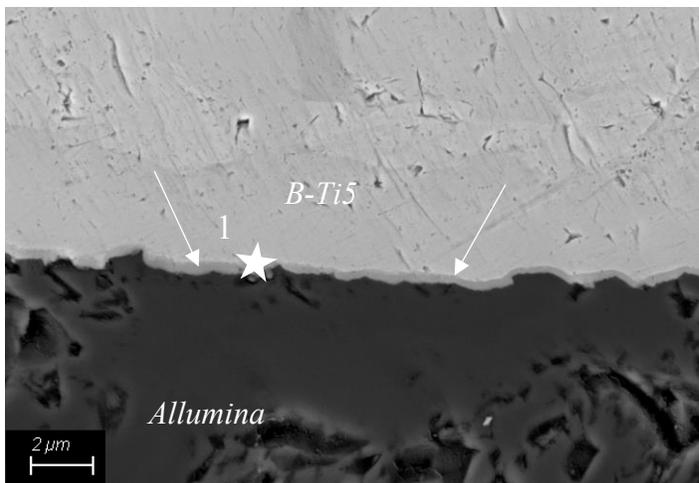


Figura 4.17 – Immagine FE-SEM ad alto ingrandimento dell'interfaccia *B-Ti5/allumina* della giunzione *allumina/B-Ti5/allumina*

Tabella 4.8 - Risultati EDS del punto 1 in *Figura 4.17*

Elemento	1 [%at.]
<i>O</i>	16.1
<i>Ti</i>	6.3
<i>Ni</i>	11.8
<i>Zr</i>	20.4
<i>Al</i>	22.7

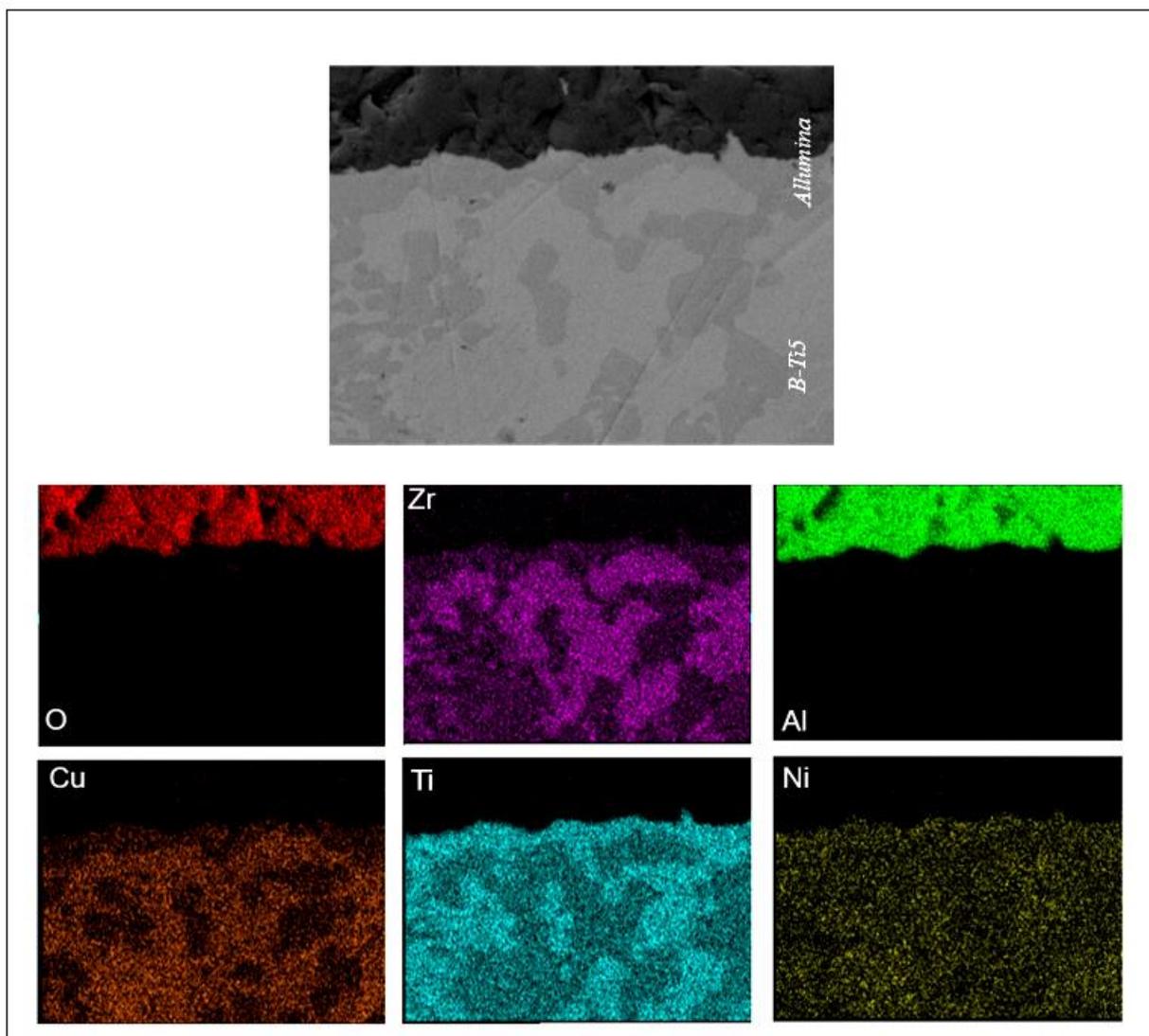


Figura 4.18 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione planare allumina/B-Ti5/allumina e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sull'allumina

Per quanto riguarda la giunzione *allumina/TiBraz620/allumina* si presenta come in *Figura 4.19*; l'interfaccia *allumina/TiBraz620* appare omogenea, ben riempita ma a tratti irregolare. Lo spessore dello strato di giunzione è circa 100 μm .

La lega *TiBraz620* presenta una morfologia peculiare in cui si possono individuare due diverse fasi: una molto irregolare, di dimensione compresa tra 5 e 20 μm , diffusa in tutte le zone della lega e una fase più chiara in cui la precedente è immersa. Questa seconda fase è a contatto con l'interfaccia *TiBraz620/C-22*.

È stata realizzata un'analisi EDS (*Tabella 4.9*) su alcune aree della lega, in riferimento alla *Figura 4.19*, i quali si distinguono per la presenza di una fase ricca di *Zr* e *Ni* (punto 1) e una fase ricca di

Ti e Nb (punto 2). È possibile affermare che la lega appare con una morfologia molto simile a quella che si nota nella giunzione nella giunzione C-22/C-22.

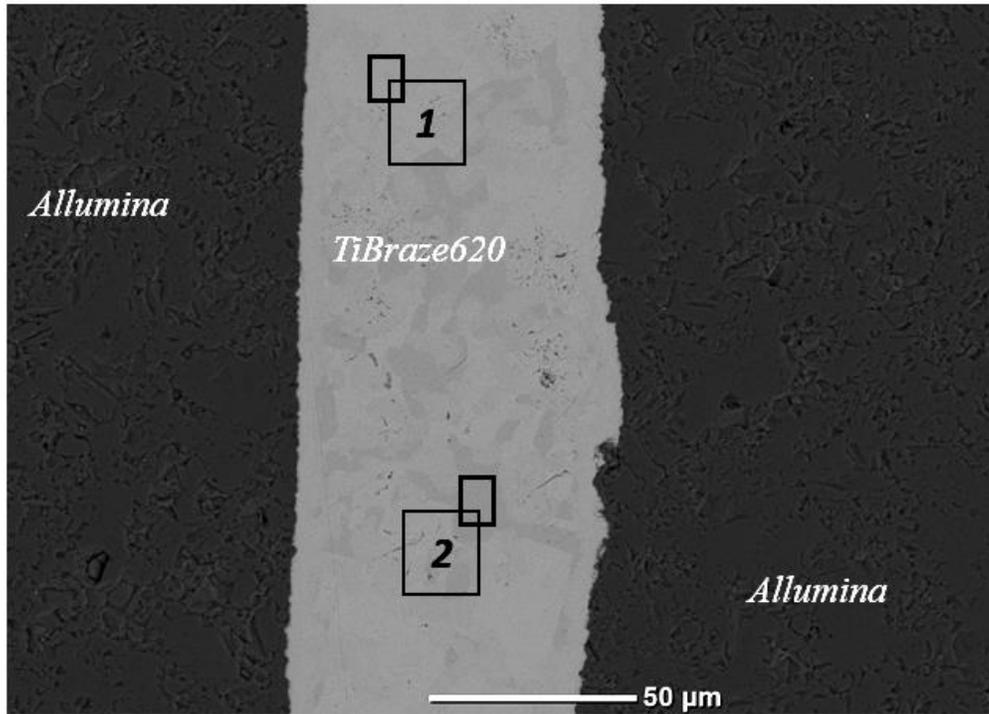


Figura 4.19 - Immagine SEM della cross-section TiBraze620/allumina sulla giunzione planare allumina/TiBraze620/allumina

Tabella 4.9 - Risultati EDS delle aree 1 e 2 in Figura 4.19

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]
<i>O</i>	18.5	16.2
<i>Ti</i>	6.0	22.8
<i>Ni</i>	23.8	21.7
<i>Zr</i>	48.9	34.3
<i>Nb</i>	1.6	4.2

Infine, l'immagine successiva (*Figura 4.20*) è ingrandita in particolare sulla zona di interfaccia per capire meglio se si formano degli ossidi metallici o dei composti intermetallici.

La foto risulta piuttosto sfocata perché l'ingrandimento è molto alto per il SEM da banco ma da un'analisi EDS condotta su due punti in prossimità dell'interfaccia e dalle percentuali atomiche degli elementi riportati in *Tabella 4.10*, si nota soprattutto che la composizione del *punto 1* contiene una quantità di *zirconio* e il tenore di *ossigeno* non è trascurabile, quindi si potrebbe pensare alla

formazione di un ossido di zirconio. Nonostante *Zr* sia meno affine del *Ti* all'ossigeno, ma presente in maggiore quantità sulla lega *TiBraze620*, può legarsi per formare un suo ossido. Nella letteratura scientifica non sono stati trovati precedenti lavori in cui sia stata identificata e discussa la formazione di uno strato di ossido di zirconio all'interfaccia di giunzioni metallo-ceramico ottenuta mediante brasatura ma Shapiro nel suo lavoro [29] suggerisce anche la formazione di ossidi misti contenenti zirconio.

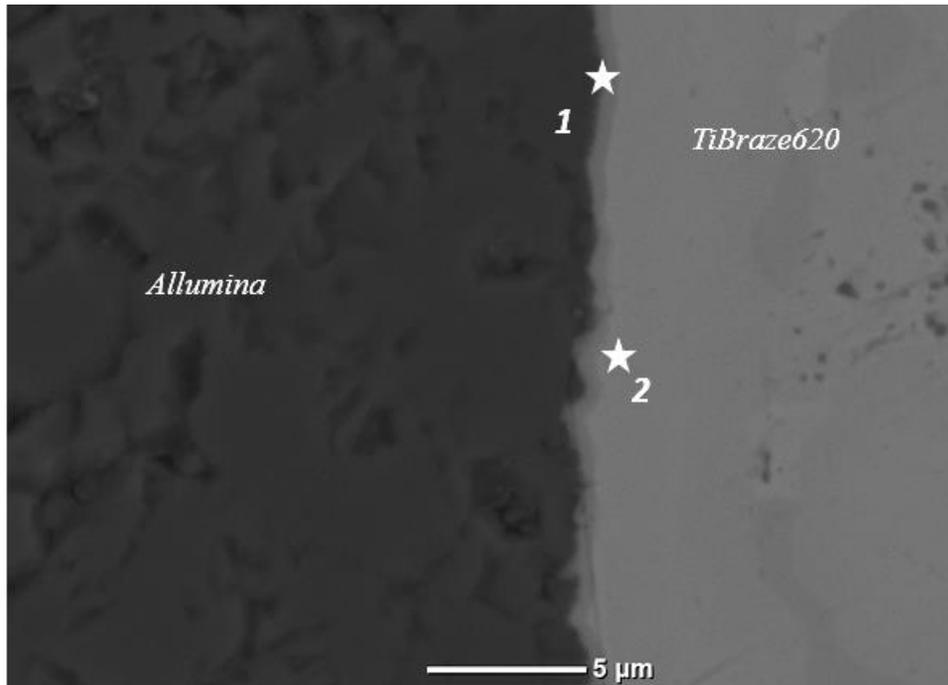


Figura 4.20 – Immagine SEM ad alto ingrandimento della cross-section *TiBraze620/allumina* della giunzione planare *allumina/ TiBraze620/allumina*

Tabella 4.10 - Risultati EDS dei punti 1 e 2 in Figura 4.20

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]
<i>O</i>	25.5	27.7
<i>Ti</i>	10.6	9.1
<i>Ni</i>	14.9	16.9
<i>Zr</i>	37.0	40.7
<i>Nb</i>	2.0	3.9

Nel caso dell'ultimo campione, ovvero la giunzione *allumina/B-Ti5pasta/allumina* (Figura 4.21), l'interfaccia tra le lega e il ceramico non è continua in tutta la sua lunghezza, è irregolare, presenta dei difetti, tuttavia nei punti di adesione sembra ben riempita.

Lo spessore dello strato di giunzione è superiore a 100 μm .

Di seguito un'analisi EDS puntuale (Tabella 4.11) che si è dimostrata particolarmente interessante sul punto 2 per la presenza di elevate quantità di ossigeno che fanno pensare alla formazione di uno strato di ossido.

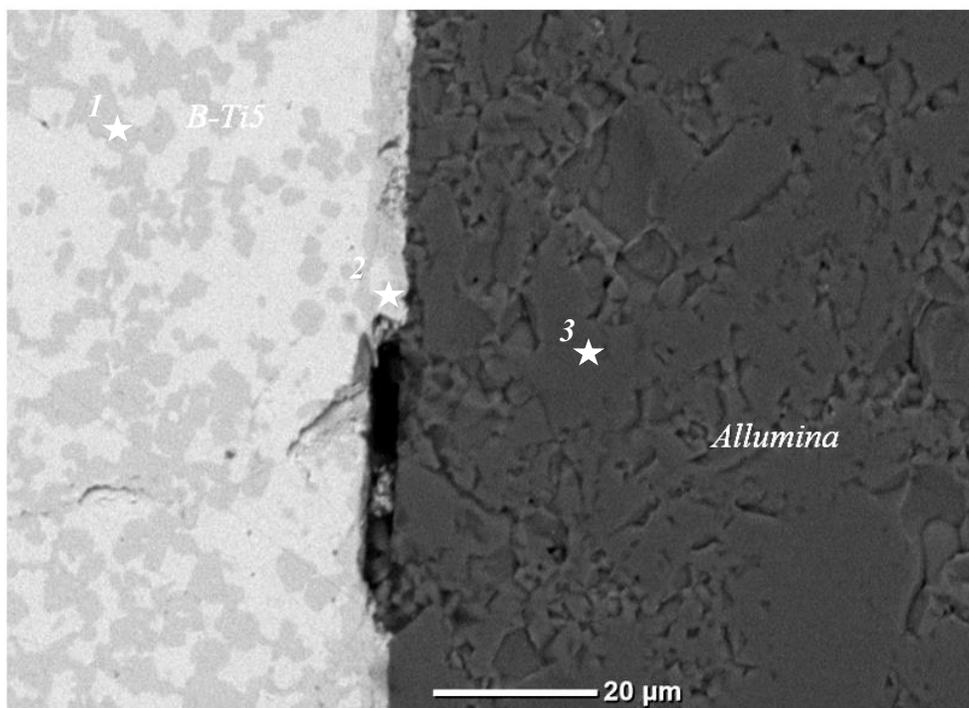


Figura 4.21 – Immagine SEM della cross-section B-Ti5/allumina della giunzione planare allumina/B-Ti5pasta/allumina

Tabella 4.11 - Risultati EDS dei punti 1 e 2 in Figura 4.21

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]	3 [%at.]
O	21.2	23.9	52.4
Al	0.4	2.9	46.3
Ti	46.2	44.4	-
Ni	21.0	16.13	-
Zr	5.0	4.6	0.7
Cu	6.3	8.1	0.6

In *Tabella 4.12* si presenta un riassunto dei risultati ottenuti per le giunzioni planari *allumina/allumina*.

Tabella 4.12 – *Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni planari allumina/allumina realizzate per le tre diverse leghe, in termini di interfacce e formazione di cricche*

	<i>Allumina/ allumina Piana</i>
<i>BTi5_foglio a 12min</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche ▪ Interfaccia <i>B-Ti5/allumina</i> regolare e omogenea
<i>BTi5_pasta</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche ▪ Interfaccia <i>B-Ti5pasta/allumina</i> irregolare e disomogenea
<i>TiBraze620_foglio con rampa di discesa a 300°C/h</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche ▪ Interfaccia <i>TiBraze620/allumina</i> regolare e omogenea

4.2.3 Giunzioni allumina/C-22

Nel caso delle giunzioni *allumina/C-22* i due substrati di base sono di natura diversa, in particolare un ceramico e un metallo, e tra loro è inserita la lega brasante.

I primi trattamenti termici effettuati sono quelli riportati in *Tabella 3.8* e *Tabella 3.9* ma le giunzioni, nel caso di tutte e tre le leghe, non hanno riportato risultati soddisfacenti in termini di adesione all'interfaccia, in quanto i due substrati non risultano brasati tra loro.

I campioni si presentano come riportato in *Figura 4.22*.



Figura 4.22 – Immagine macro della giunzione allumina/B-Ti5/C-22 a seguito del trattamento termico riportato in *Tabella 3.8*

Da un'analisi SEM della superficie di allumina impiegata nei casi di giunzione con *TiBraze620* e *B-Ti5pasta* si è notato che sono presenti dei residui di lega brasante; in particolare nella prima questi corrispondono agli spot bianchi in *Figura 4.23a* e *Tabella 4.13* pertanto è possibile dedurre che comunque la lega ha aderito anche se in minima parte all'allumina e che non si tratta di un problema di bagnabilità o di affinità tra i due ma sembra di più che la lega sia stata come "trattenuta" dai due substrati e che la giunzione non sia stata ottenuta per un problema di differenza tra i coefficienti di espansione termica.

Nel secondo caso, invece, la *B-Ti5* è rimasta in forma di polvere per cui non ha bagnato la superficie, come di può vedere dalla *Figura 4.23b*; ciò può essere dovuto alla realizzazione scorretta della pasta, per cui si è asciugata troppo in fretta oppure è stato addizionato alle polveri poco legante. Un'ipotesi ulteriore può essere dovuta ad un fenomeno di ossidazione della polvere metallica che si è così trasformata in ossido e quindi non ha raggiunto la fusione durante il trattamento.

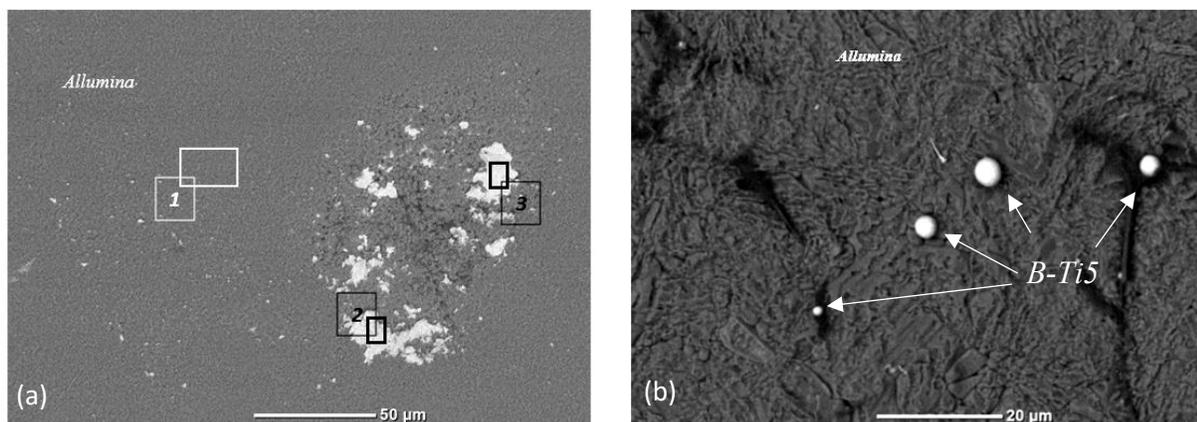


Figura 4.23 – Analisi SEM della top-view della giunzione allumina/TiBraze620/C-22 (a) e della giunzione allumina/B-Ti5pasta/C-22 (b) dopo il trattamento di brasatura effettuato a 900°C per 12min

Tabella 4.13 - Risultati EDS delle aree 1, 2 e 3 in Figura 4.23a

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]	3 [%at.]
O	58.5	31.4	41.0
Ti	-	11.6	9.5
Ni	0.4	20.5	12.2
Zr	0.3	28.2	26.2
Nb	-	3.0	2.7
Al	40.8	4.5	8.2

Ciò che si nota, invece, nel caso della giunzione *allumina/B-Ti5foglio/C-22* è che i fogli di lega hanno bagnato i due substrati ma non hanno creato la giunzione. Questo fenomeno è dovuto, probabilmente, alla grande differenza di CTE che nel caso di una giunzione dissimile porta alla formazione di stress residui nella giunzione e ad una frattura per fatica termica prematura [16, 27, 39]. Inoltre, è possibile che durante il raffreddamento e la solidificazione si formino delle cricche all'interno della giunzione legate, tipicamente, a trasformazioni microstrutturali di fase o altri fenomeni fisici che causano l'infragilimento della microstruttura [16]. La combinazione tra queste e gli stress residui comporta una rottura della giunzione.

La giunzione planare dissimile con *B-Ti5* foglio appare come in *Figura 4.24*. Tale risultato ha rappresentato il punto di partenza per due prove differenti: una prima prova in cui sono stati impiegati substrati “non rivestiti” e tra i quali è inserito un solo foglio di lega *B-Ti5*, e una seconda prova che prevede l’utilizzo dei substrati “rivestiti” e quindi già trattati termicamente della prova precedente, tra cui è inserito un solo foglio di lega *B-Ti5*.

La seconda proposta si basa sull’idea di utilizzare dei substrati già ricoperti con la medesima lega *B-Ti5* in foglio, in modo da incrementare l’affinità chimica tra le due parti da giuntare e migliorare l’adesione all’interfaccia, per favorire la creazione del giunto [27].

Il trattamento termico svolto è sempre lo stesso riportato in *Tabella 3.8* e l’esito delle due giunzioni è visibile in *Figura 4.25*.

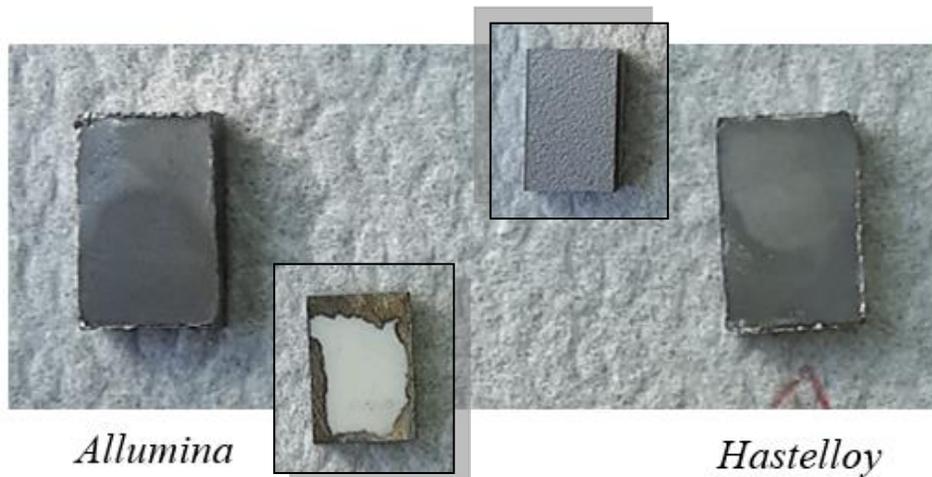


Figura 4.24 – Campione macroscopico dei due lati della giunzione allumina/ *B-Ti5*foglio/C-22 dopo il trattamento termico riportato in *Tabella 3.8*

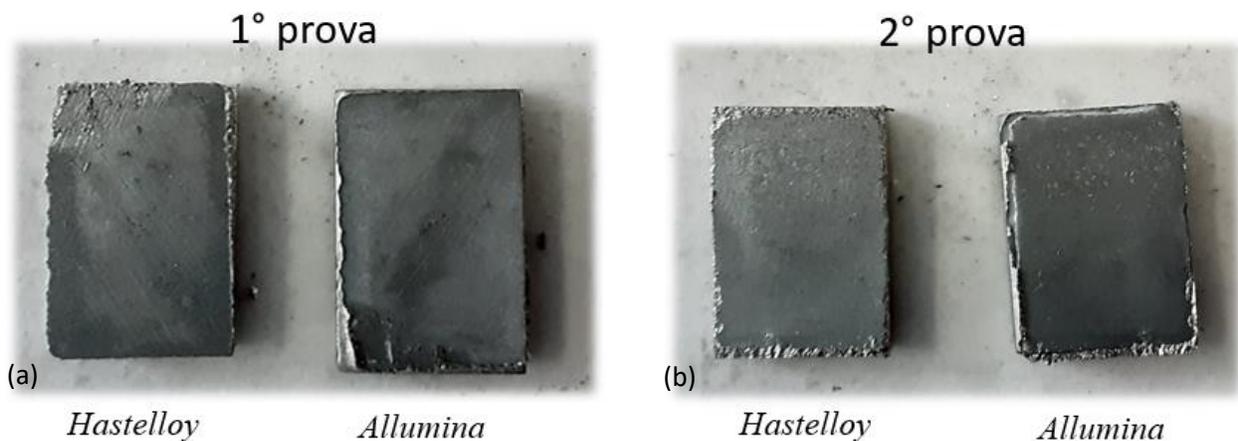


Figura 4.25 – Campioni macroscopici delle giunzioni allumina/*B-Ti5*foglio/C-22 con substrati “non rivestiti” e (a) e con substrati “rivestiti”; in entrambi i casi un solo foglio di *B-Ti5* è stato utilizzato come lega brasante

La scelta di utilizzare un solo foglio di lega anziché due è per evitare che i due fogli si debbano fondere tra loro oltre che aderire ai substrati, tuttavia, come si può vedere, il risultato sembra lo stesso ottenuto dalla prova precedente.

Una prova senza peso per la giunzione planare dissimile ha portato ad una giunzione non realizzata perché il substrato superiore è scivolato durante il trattamento termico, probabilmente nel momento in cui la lega ha raggiunto lo stato liquido. Tuttavia, la lega troppo fluida nelle fessure più grandi può non essere trattenuta nel giunto [27].

Siccome nessuno tutti i risultati descritti è portato alla realizzazione di una giunzione planare dissimile è stato necessario sviluppare un nuovo design per la giunzione planare dissimile *allumina/C-22*: sono così introdotte le giunzioni a gradiente.

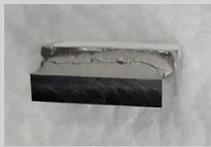
4.2.4 Giunzioni planari a gradiente

Queste giunzioni nascono proprio con l'idea di ottenere, nella zona di giunzione, un gradiente di valori di *CTE* compresi tra quello dell'*allumina* (circa $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e quello dell'*HASTELLOYS*[®]*C-22*[®] (circa $15.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ tra 25 e 900°C) utilizzando, in particolare, i fogli di *B-Ti5* (CTE: $8.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e fogli o polveri di *Ni* (CTE: $13.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) o *Ti* (CTE: $8.5-9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Sono state realizzate 4 giunzioni diverse prodotte con il trattamento termico in *Tabella 3.8*; la struttura e le relative immagini macroscopiche sono riportate in *Tabella 4.14*. Al termine della prova i quattro campioni si presentano al SEM come in *Figura 4.26*.

In tutti casi, a livello macroscopico sembra che le giunzioni siano state realizzate, in quanto *allumina* e *C-22*[®] sono giuntate; le analisi SEM invece hanno portato a delle conclusioni diverse. Infatti, è presente in tutti i campioni una cricca piuttosto ampia all'interfaccia con l'allumina; l'unica eccezione è la quarta giunzione (*Figura 4.26d*) che invece sembra essere quello meglio realizzata in termini di interfacce e formazione di cricche.

Tabella 4.14 – Struttura delle prime quattro giunzioni a gradiente e campioni macro dopo il trattamento termico in Tabella 3.8

GIUNZIONE 1	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 2 fogli di <i>B-Ti5</i> (spessore 70µm) • 1 foglio di titanio (spessore 25 µm) • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • <i>C-22</i> 	
GIUNZIONE 2	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Allumina</i> • 2 fogli di <i>B-Ti5</i> (spessore 70µm) • 1 foglio di nickel (spessore 25 µm) • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • <i>C-22</i> 	

GIUNZIONE 3	<ul style="list-style-type: none"> • Allumina • 1 foglio di <i>B-Ti5</i> • Strato di mix di polveri: <i>B-Ti5</i> (85%wt.) e nickel (15%wt.) + binder • C-22 	
GIUNZIONE 4	<ul style="list-style-type: none"> • Allumina • Strato di <i>B-Ti5</i> polvere + binder • Strato di polveri di nickel + binder • C-22 	

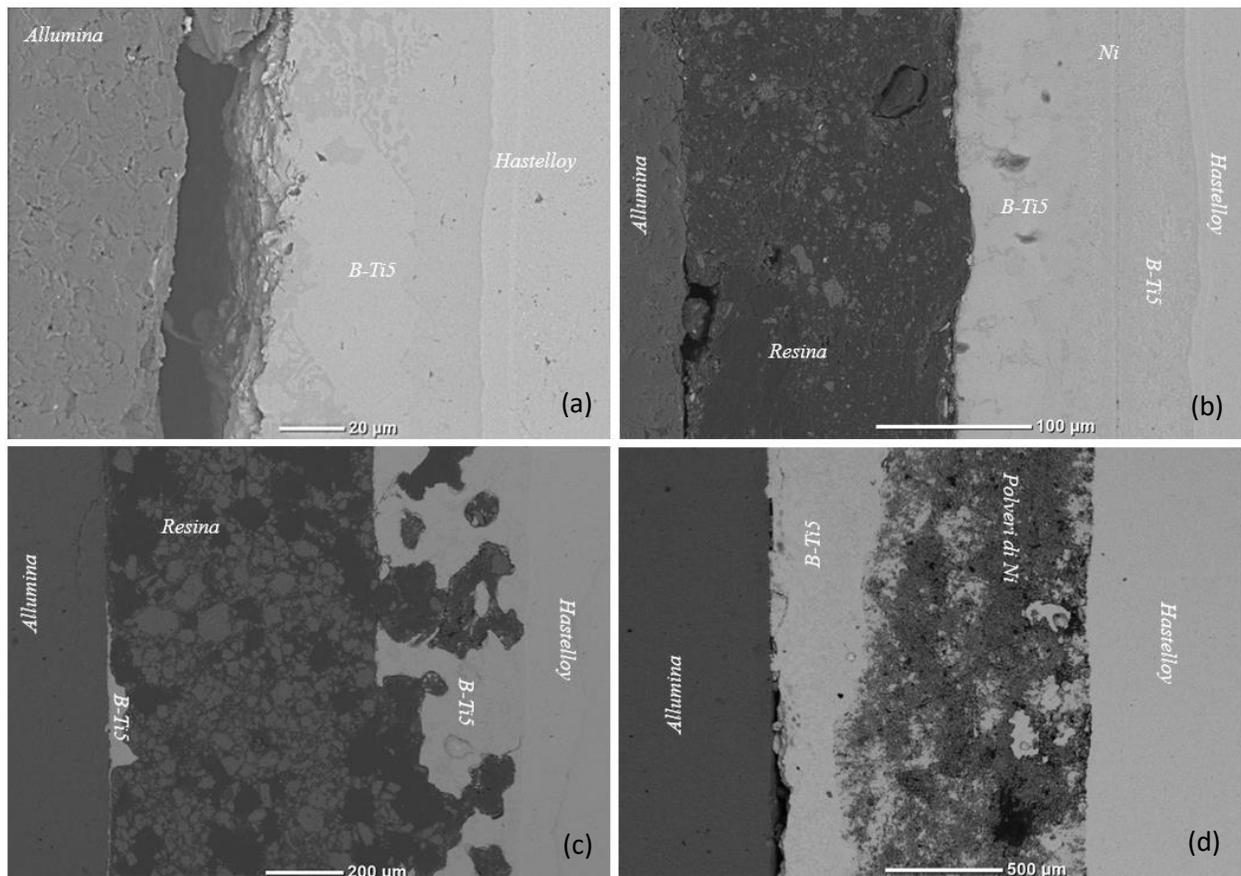


Figura 4.26 – Immagine SEM delle cross-section dei quattro campioni di giunzioni a gradiente dopo il trattamento termico di brasatura: giunzione 1 (a), giunzione 2 (b), giunzione 3 (c), giunzione 4 (d)

Da un'analisi delle singole giunzioni è possibile affermare che nel caso della giunzione 1, il foglio di *Ti* sembra essere scomparso, pertanto, si ipotizza una fusione tra questo e i fogli di lega *B-Ti5*, la quale contiene molto *Ti*, così che risultano praticamente indistinguibili ad occhio. Lo spessore

dello strato di giunzione è circa di 100 μ m e presenta una spaccatura piuttosto larga caratterizzata da assenza del materiale di giunzione e riempita dalla resina durante l'inglobamento. L'interfaccia con il C-22 è regolare, omogenea e simile a quella già vista nella giunzione planare C-22/B-Ti5foglio/C-22.

Per quanto riguarda la *giunzione 2*, il foglio di Ni risulta molto evidente. Inoltre, le zone adiacenti a questo presentano una morfologia interessante. Come si vede nei riquadri evidenziati in Figura 4.27, infatti, è accentuata la presenza di una fase bianca, aghiforme e finissima, tipica della lega B-Ti5 che si ipotizza possa essere fortemente correlata alla presenza di Ni. In altre parole, è possibile che la presenza di Ni puro agevoli la formazione di questa fase che, come si può vedere dall'analisi EDS (Tabella 4.15), presenta anche elevati contenuti di nichel nella sua composizione.

Nel caso della giunzione appena descritta (giunzione 2) non è possibile definire uno spessore dello strato di giunzione in quanto dall'immagine in Figura 4.24b si vede chiaramente che la giunzione si è rotta all'interfaccia tra allumina e B-Ti5, che quindi risultano completamente separati. Di nuovo, l'interfaccia con il C-22 è continua e ben riempita, e morfologicamente simile a quella già vista nella giunzione planare C-22/B-Ti5foglio/C-22.

Anche tra gli strati dei materiali giunzione, quindi fogli B-Ti5 e Ni puro, si crea una buona adesione e quindi un'interfaccia priva di pori o difetti e omogenea.

Nel nella *giunzione 3*, invece, non è possibile notare la differenza tra il foglio di lega B-Ti5 e lo strato di polveri. È presente un frammento di foglio B-Ti5 adeso all'allumina che può essere ricondotto al foglio di lega anche dall'analisi EDS effettuata, ma che non è stata riportata, mentre all'interfaccia con l'Hastelloy è possibile pensare che sia presente il mix di polveri in quanto, lo strato appare piuttosto frammentato e irregolare. Anche per questa giunzione non si può determinare lo spessore dello strato di interfaccia in quanto la giunzione appare rotta e separata da un'ingente quantità di resina dovuta all'inglobamento.

Infine, la *quarta giunzione* rappresenta un risultato molto buono; nonostante le discontinuità all'interfaccia con l'allumina le altre zone di interfaccia appaiono omogenee e continue. Dall'immagine, in Figura 4.26d, si può vedere uno strato di B-Ti5 dalla parte dell'allumina, uno strato di polveri di Ni dalla parte dell'Hastelloy e tra i due un'ottima adesione. Infatti, l'interfaccia è regolare e ben riempita e nello strato di polveri di Ni si notano degli spot più chiari che corrispondono alla pasta di B-Ti5 a sostegno del fatto che i due strati si sono omogeneizzati molto bene.

In questo caso lo spessore dello strato di giunzione è di circa 100 μ m.

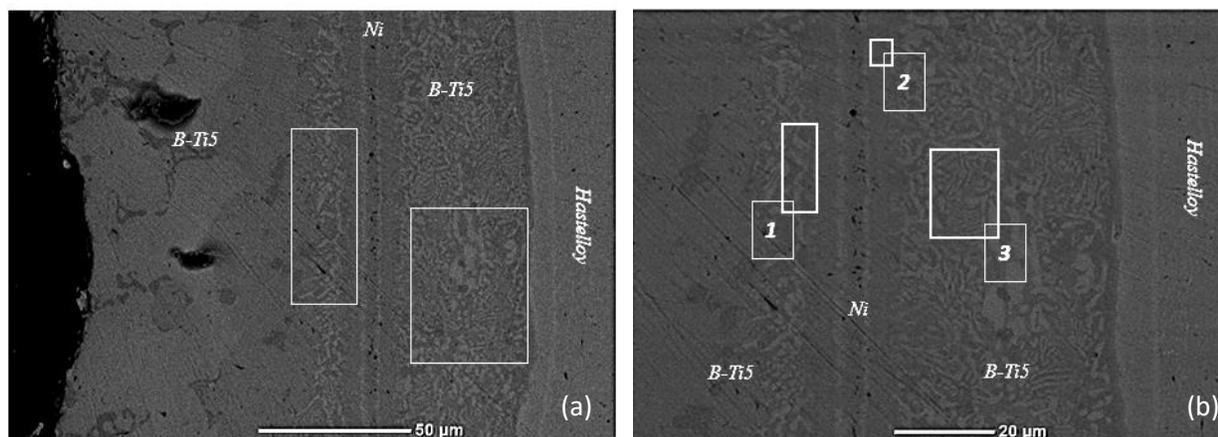


Figura 4.27 – (a,b) Immagini SEM della cross-section della giunzione 2 a gradiente. Le aree evidenziate sono quelle in cui è stata realizzata un'analisi EDS

Tabella 4.15 - Risultati EDS delle aree 1, 2 e 3 in Figura 4.27

Elemento	1 [%at.]	2 [%at.]	3 [%at.]
Ti	30.0	19.0	25.4
Ni	46.7	70.0	40.0

I risultati ottenuti in termini di morfologia e adesione all'interfaccia tra i substrati e i materiali di giunzione hanno condotto a prove per ottimizzare il quarto tipo di giunzione a gradiente, che appare la migliore tra le quattro. A partire dalla giunzione che utilizza lo strato di polveri di *B-Ti5* e lo strato di polveri di *Ni*, sono state pensate altre due giunzioni a gradiente. Queste sono state osservate al SEM dopo il trattamento e riprodotte in *Figura 4.28*.

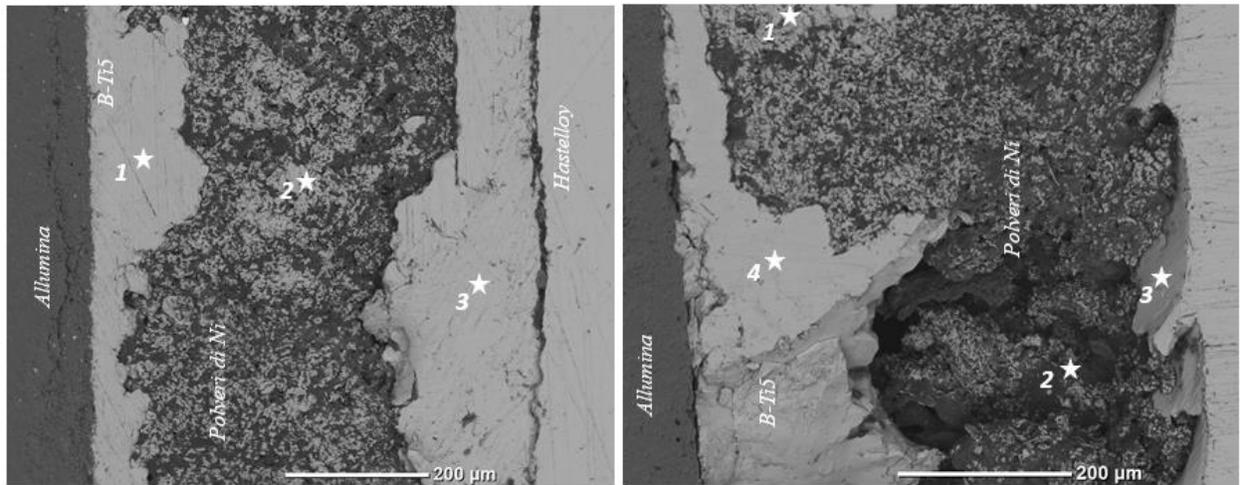


Figura 4.28 – Immagini SEM della cross-section delle giunzioni a gradiente 5 (a) e 6 (b)

Dalle due immagini in *Figura 4.28* si nota che lo strato di giunzione è piuttosto compatto e spesso circa 500 µm. L'interfaccia tra i fogli di *B-Ti5* e lo strato di polveri di nichel è omogenea e sembra che la *B-Ti5* sia diffusa verso le polveri di *Ni*, come dimostrano i risultati dell'EDS, rispettivamente nel *punto 2* in *Tabella 4.16* e nel *punto 1* e *punto 2* in *Tabella 4.17*. Tutti i punti presentano una buona percentuale di *Ti* e anche valori di composizione in %at. per *Cu* e *Zr* che possono essere riconducibili alla lega *B-Ti5*.

Gli altri punti segnati sulle due immagini, e analizzati con l'EDS, hanno delle composizioni interessanti. Infatti, si osserva che la composizione del *punto 3* in *Figura 4.28a* non corrisponde alla lega *B-Ti5*, come poteva essere ipotizzato, ma sembra essere riconducibile all'*Hastelloy*. Si tratta, molto probabilmente, di uno strato di *C-22* che si trova su un piano diverso rispetto al pezzo di materiale alla sua destra; quindi, quella che può apparire una cricca, in realtà sembra più un'esfoliazione della superficie, probabilmente dovuta al taglio.

Per quanto riguarda la giunzione 6, il punto interessante è di nuovo il *punto 3* in *Figura 4.28b* per la sua composizione: in questo caso quei "baffi" che si notano verso le polveri di *Ni* hanno una composizione chimica molto simile alla lega *B-Ti5*, pertanto, può trattarsi di uno dei due fogli di lega che è rimasto adesivo all'*Hastelloy* ed è diffuso attraverso gli spazi vuoti che si sono creati nelle polveri.

Si può concludere che, la lega, in qualche modo, riesce a diffondersi attraverso i vuoti nelle polveri di *Ni*.

In entrambe le nuove giunzioni l'adesione tra il materiale di giunzione e i substrati sembra molto buona, e anche l'interfaccia tra gli strati dei materiali di giunzione è densa, continua, omogenea, pertanto questo nuovo design potrebbe rappresentare una soluzione ottimale per ottenere le giunzioni dissimili *allumina/C-22*.

Tabella 4.16 - Risultati EDS dei punti 1, 2 e 3 in Figura 4.28a

Elemento	1 [at.%]	2 [at.%]	3 [at.%]
<i>Ti</i>	39.3	-	2.4
<i>Zr</i>	14.0	2.8	3.1
<i>Ni</i>	25.0	95.4	56.7
<i>Cu</i>	20.4	0.4	1.1
<i>Cr</i>	0.1	0.3	22.4
<i>Fe</i>	-	0.1	5.2
<i>Mo</i>	0.4	0.4	6.7
<i>W</i>	-	-	1.1

Tabella 4.17 - Risultati EDS dei punti 1, 2, 3 e 4 in Figura 4.28b

Elemento	1 [at.%]	2 [at.%]	3 [at.%]	4 [at.%]
<i>Ti</i>	3.3	18.5	24.6	39.4
<i>Zr</i>	3.8	7.2	13.1	10.9
<i>Ni</i>	88.2	46.7	45.2	26.9
<i>Cu</i>	1.7	9.3	4.6	20.7
<i>Cr</i>	0.1	8.8	4.5	-
<i>Fe</i>	0.2	4.3	-	-
<i>Mo</i>	0.3	0.6	2.6	0.2
<i>W</i>	0.2	1.3	0.8	-

4.3 Giunzioni a geometria circolare

Le giunzioni realizzate con geometria circolare sono solo dissimili, cioè impiegano due diversi materiali di base, che sono sempre *allumina* a *HASTELLOY®C-22*, e tre diverse leghe brasanti.

I trattamenti termici impiegati sono quelli riportati in *Tabella 3.8* e *Tabella 3.9*.

Le giunzioni sono state avvenute, contrariamente a quanto è successo con le giunzioni dissimili planari. A sostegno di questi risultati, c'è sicuramente da considerare la forma della giunzione, in quanto una struttura circolare permette di accomodare diversamente gli stress che si formano [58], poi, lo spessore dell'intercapedine tra i due substrati di giunzione che deve essere riempita con la lega. Infatti, nelle giunzioni circolari la fessura tra i cilindri di *C-22* e *allumina* è $\leq 0,5$ mm [38, 48, 49], ovvero una dimensione adatta ad accogliere la sua dilatazione termica (tipica dei metalli).

La difficoltà maggiore che si è presentata durante la realizzazione delle giunzioni circolari è stata il riempimento dell'intercapedine tra *allumina* e *C-22®* al fine di ottenere una giunzione completamente riempita dopo il processo di brasatura. A T_{amb} è stata inserita una quantità di lega sufficiente per riempire lo spazio tra i due substrati, ma dopo il trattamento termico, la lega brasante si è dimostrata non sufficiente per ottenere la giunzione a seguito della fusione della lega e successivo raffreddamento.

4.3.1 Giunzioni allumina/C-22

La prima giunzione dissimile circolare presentata è quella realizzata con la lega *B-Ti5* in foglio.

In realtà, sono stati creati più campioni della stessa giunzione variando di volta in volta il diametro interno del tondino di *C-22* in base ai risultati ottenuti delle prove precedente.

Inizialmente si è utilizzato un tondino di *Hastelloy* con D_{int} di 8 mm in modo da lavorare con un'intercapedine di circa 1 mm, ma questa è risultata troppo grande e difficile da riempire completamente con la lega fusa durante il trattamento termico, quindi per la seconda giunzione *allumina/B-Ti5foglio/C-22* circolare si è impiegato un tondino di *hastelloy* con $D_{int} = 7,5$ mm e per la terza prova con $D_{int} = 7,2$ mm.

I risultati delle tre giunzioni si possono apprezzare in *Figura 4.29* da cui si può concludere che anche la diminuzione della dimensione della fessura tra i due materiali di base non ha cambiato il risultato. Infatti, lavorare con un'intercapedine più piccola implica l'inserimento di una minore quantità di lega a T_{amb} e quindi una quantità di materiale sempre insufficiente per riempire tutto lo spazio di giunzione.

Inoltre, come descritto nel lavoro di *M. Way et al. del 2020*, anche quando il metallo d'apporto viene posizionato è necessario controllare le caratteristiche del flusso per assicurarsi che tutta l'intercapedine sia riempita [27].

Le leghe con un flusso migliore riescono a penetrare nelle fessure capillari più piccole. È bene, allora, lavorare con delle intercapedini ridotte e con leghe eutettiche così saranno completamente liquida alla temperatura di brasatura e scorrerà facilmente. In tutti gli altri casi, nell'intervallo di fusione della lega, ci sarà un equilibrio tra la frazione solida e la frazione liquida; se la lega è in gran parte fuso scorrerà bene, se c'è una frazione solida significativa il flusso sarà più lento [27].



Figura 4.29 – Tre campioni di giunzione allumina/B-Ti5foglio/C-22 dopo il trattamento di brasatura effettuato a 900°C per 12 min a tre diversi valori di D_{int} per il tondino di C-22

Alla luce dei risultati espressi, si è deciso di lavorare con l'intercapedine più piccola ma inserendo una quantità maggiore di lega, a T_{amb} , in modo da ottenere una giunzione che ha lega in eccesso. L'ipotesi per cui questa soluzione possa funzionare si basa sull'idea che la lega man mano che viene scaldata e inizia a fondere, diventi più fluida e riesca a penetrare meglio nella fessura, collassando su sé stessa. Inoltre, poiché è stata inserita in quantità eccessiva lo spazio che riesce a riempire è maggiore.

In *Figura 4.30* si riporta la giunzione prima e dopo il trattamento termico. Ciò che si osserva è che effettivamente lo spazio vuoto di giunzione sembra essere ridotto rispetto alle precedenti.

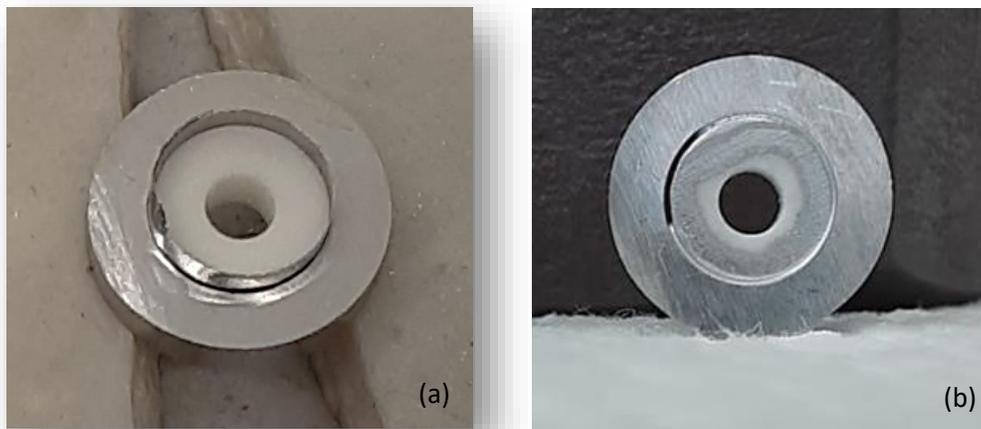


Figura 4.30 – Immagini macroscopiche della giunzione circolare prodotta con eccesso di lega brasante: prima (a) e dopo (b) il trattamento di brasatura a 900°C per 12 min

Nel caso della giunzione *allumina/B-Ti5foglio/C-22* circolare l'interfaccia appare come mostrato in *Figura 4.31*. Sull'*allumina* e anche parzialmente sulla lega *B-Ti5* sono osservabili diverse cricche, meglio apprezzabili in *Figura 4.32*, le quali possono essere dovute sia al trattamento termico sia al processo di taglio e lucidatura per la preparazione del campione, ma non è possibile definirlo.

Tuttavia, le interfacce di giunzione tra *allumina* e *B-Ti5* e *C-22* e *B-Ti5* sono continue e adese le une alle altre.

Lo spessore totale di giunzione è circa 500 μm .

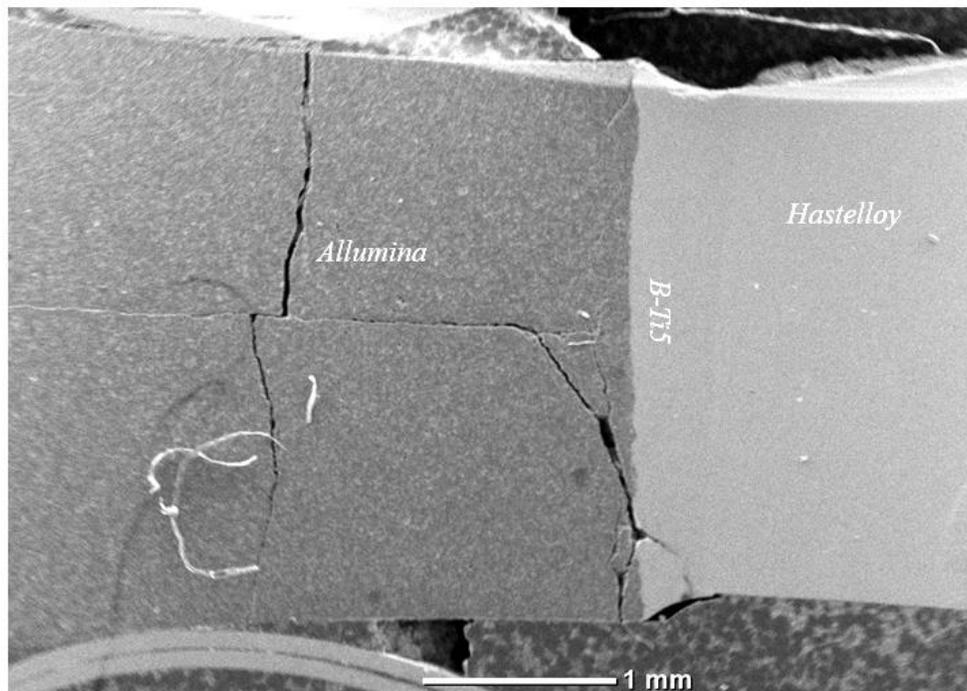


Figura 4.31 - Immagine SEM della cross-section della giunzione circolare allumina/B-Ti5foglio/C-22

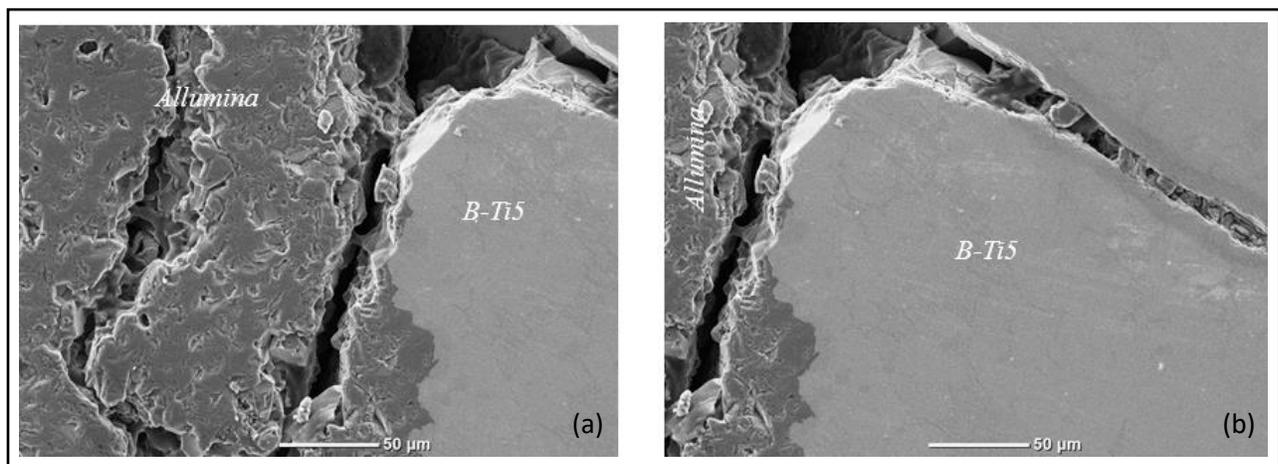


Figura 4.32 – Immagini SEM ingrandite sulle zone che presentano cricche, della cross-section allumina/B-Ti5foglio/C-22 della giunzione circolare allumina/B-Ti5foglio/C-22

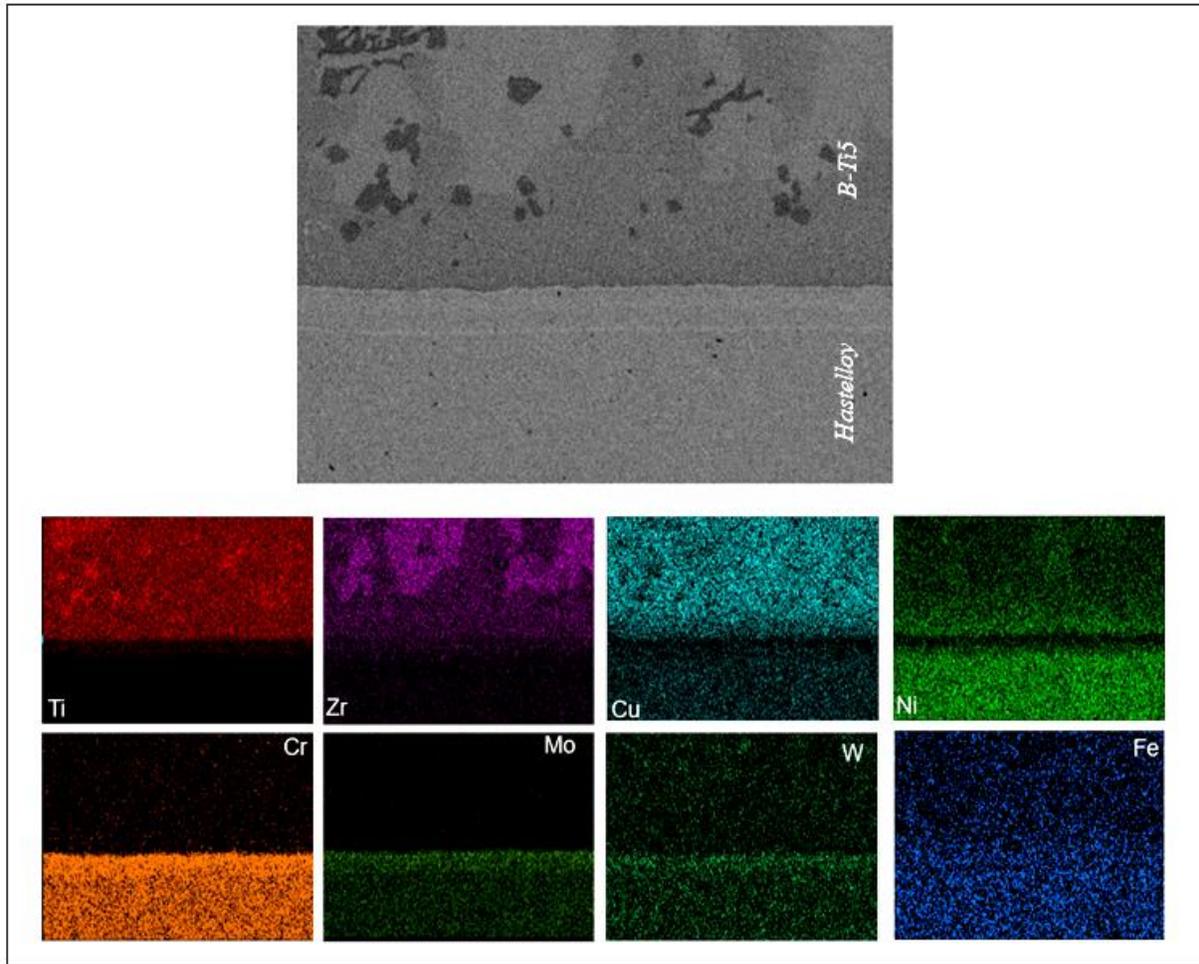


Figura 4.33 - Immagine FE-SEM della cross-section B-Ti5/C-22 della giunzione circolare allumina/B-Ti5/C-22 e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega B-Ti5 e sulla Hastelloy®C-22®

La prima interfaccia analizzata è quella che si forma tra C-22 e B-Ti5 in foglio e in questo caso sono state realizzate delle mappe con l'EDS riportate in *Figura 4.33*, al fine di valutare meglio la distribuzione degli elementi, per poter fare un confronto con la giunzione C-22/B-Ti5 foglio/C-22 e osservare se la presenza di due substrati diversi comporta un'eventuale differenza rispetto alla stessa giunzione ma con lo stesso materiale di base.

Per quanto riguarda gli elementi presenti dell'Hastelloy si osserva che Ni è un elemento presente è poco presente nella zona di interfaccia, mentre Cr, Mo, Fe e W diffondono dal bulk dell'Hastelloy verso la zona di interfaccia dove si concentrano maggiormente.

Per gli elementi della lega si può affermare che Ti e Zr sono praticamente complementari, nel senso che si distribuiscono rispettivamente sulle fasi più scure e più chiare presenti sulla lega B-Ti5 mentre il Cu sembra sovrapporsi al Ti sulla fase grigio scuro.

Dai risultati si può confermare che il comportamento della lega B-Ti5 in foglio giuntata con l'Hastelloy nella giunzione circolare mista è molto simile a quello nella giunzione C-22/B-

Ti5foglio/C-22 pertanto la presenza dei substrati dissimili sulla stessa giunzione sembra non cambiare il comportamento della lega all'interfaccia con il *C-22*.

Anche in questo caso, infatti, si possono definire tre fasi distinte sulla *B-Ti5* in foglio, molto simili in forma, dimensioni e composizione rispetto a quelle già descritte nel caso della giunzione *C-22/B-Ti5foglio/C-22* e il comportamento degli elementi della lega e del *C-22* è pressoché lo stesso in termini di diffusione e distribuzione.

È possibile giungere alle stesse conclusioni anche nel caso dell'interfaccia *allumina/B-Ti5*, visibile in *Figura 4.34*. La lega ha un comportamento molto simile a quello già descritto nel caso della giunzione *allumina/B-Ti5foglio/allumina*, tuttavia la morfologia della lega stessa appare peculiare, con delle striature verso il bulk nel caso della giunzione *allumina/B-Ti5foglio/allumina* circolare. La fase in grigio scuro si estende lungo tutta l'interfaccia di giunzione e poi diffonde verso il bulk con una morfologia striata e dimensione micrometrica.

Lo spessore dello strato di reazione tra allumina e *B-Ti5* è di circa 10 μm .

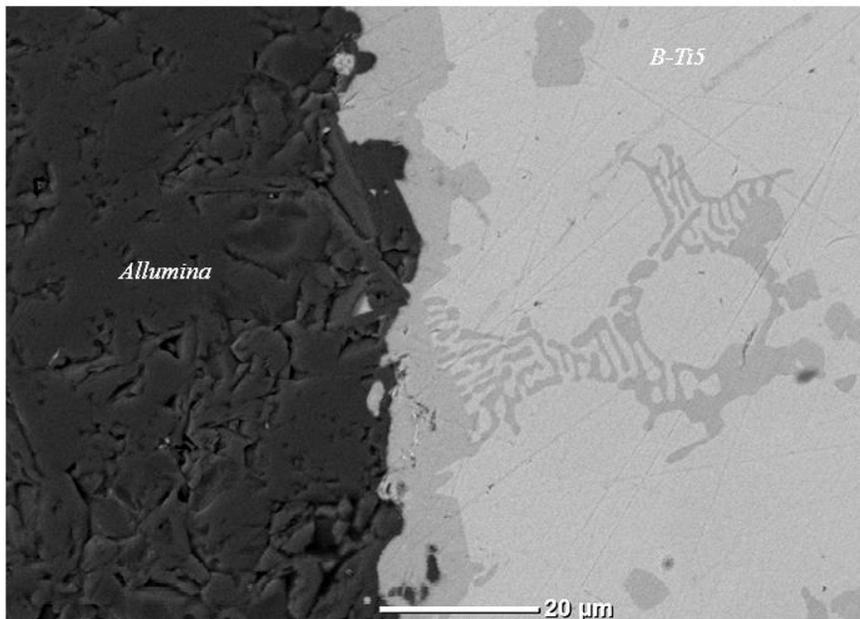


Figura 4.34 - Immagine ingrandita sulla cross-section *B-Ti5/allumina* della giunzione circolare *allumina/B-Ti5foglio/C-22*

In *Figura 4.35* si riportano le mappe ottenute con la sonda EDS dei principali elementi presenti nell'*allumina* e nella *B-Ti5* per identificare la loro distribuzione nella giunzione, caratterizzare dal punto di vista composizionale lo strato di giunzione e valutare l'eventuale diffusione di elementi presenti sui due materiali.

Dalle immagini, si può rilevare, nuovamente, la presenza di una fase più ricca di *Ti* e *Ni* sulla lega che corrisponde proprio alla fase striata scura, presente sia nello strato di reazione all'interfaccia sia nel bulk della lega, sia la presenza di una fase più ricca di *Zr* sulla lega che corrisponde alla fase più chiara che funge da matrice, pertanto è più estesa all'interno della lega.

Al e *O* non diffondono quindi difficilmente si combinano con gli altri elementi per formare composti ossidici o intermetallici, anche se, come già accennato, di solito gli strati di ossido che si

possono formare sono ossidi complessi [29] e situati nella zona di reazione tra allumina e *B-Ti5* e spesso molto sottili quindi complessi da individuare [48].

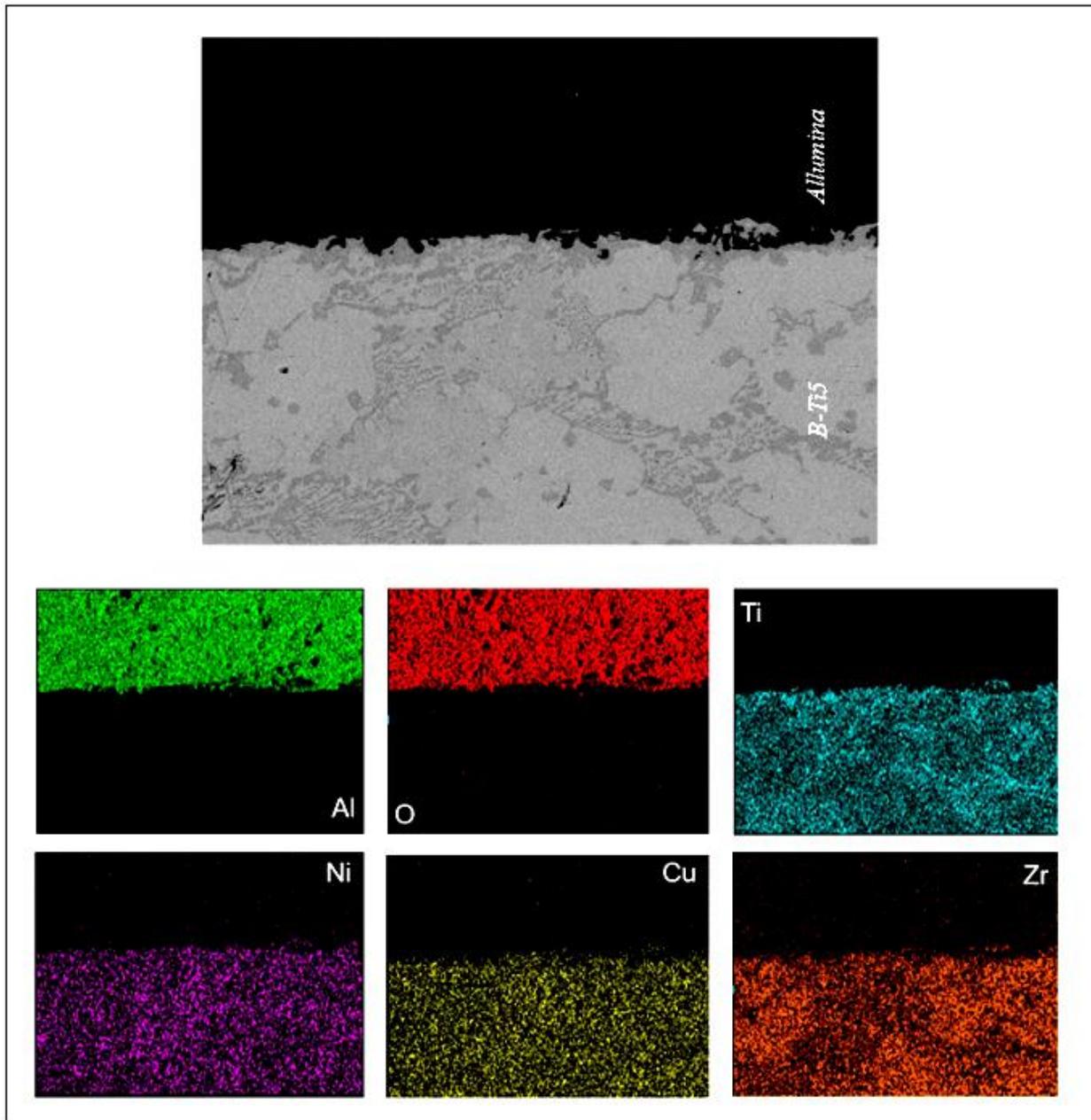


Figura 4.35 - Immagine FE-SEM della cross-section *B-Ti5/allumina* della giunzione circolare *allumina/B-Ti5/C-22* e mappe composizionali realizzate con EDS dei principali elementi presenti sulla lega *B-Ti5* e sull'*allumina*

Successivamente, è stata realizzata una giunzione circolare *allumina/B-Ti5foglio/C-22* dopo avere modificato il trattamento termico in modo da mantenerla a 900°C solo per 5min con l'obiettivo di osservare possibili cambiamenti nel comportamento della lega.

Tuttavia, il risultato è molto simile al caso precedente ma si può notare che la giunzione, visibile in *Figura 4.36*, presenta un minor numero di cricche.

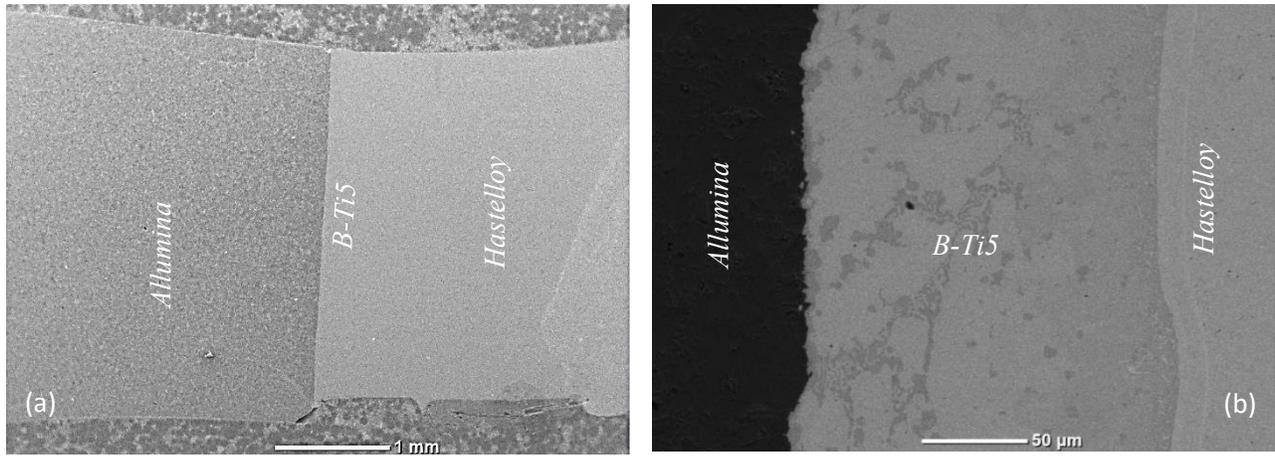


Figura 4.36 – Immagini SEM della cross-section della giunzione allumina/B-Ti5 foglio/C-22 mantenuta a 900°C per 5 min

In *Figura 4.37*, poi, è possibile osservare le interfacce nel caso delle giunzioni ottenute con i due trattamenti; essenzialmente le fasi che si formano sono le medesime sia per morfologia sia per composizione chimica. La differenza principale che si può notare dal confronto tra le due interfacce di giunzione *B-Ti5/C-22*, è la quantità della fase scura, irregolare e diffusa, che risulta maggiormente presente nella giunzione mantenuta a 900°C per 12 min. Nella giunzione mantenuta a 900°C per 5 min però è particolarmente visibile e presente la fase chiara, sottile e aghiforme nella zona di interfaccia con il *C-22*.

Per quanto riguarda il confronto tra le interfacce *B-Ti5/allumina* delle due giunzioni, anche in questo caso, per un tempo di mantenimento più lungo a 900°C, è maggiore la quantità di fase dispersa, in grigio chiaro sulle immagini, che si forma ed è anche dimensionalmente più grande e più spessa all'interfaccia con l'allumina rispetto alla giunzione mantenuta a 900°C per soli 5 min.

In conclusione, si può dire che se la giunzione e la lega rimangono ad alta T per più tempo, è favorita la formazione di alcune fasi rispetto ad altre e nel caso della stessa fase, per la giunzione a 900°C per 12 min questa è presente in quantità maggiori.

Due riferimenti a sostegno di questa tesi sono i lavori di *Y.He et al.* del 2018 [70] e di *T. Zhang et al.* del 2018 [55] in cui si riporta che lo spessore della zona di giunzione aumenta di 10-30 μm all'aumentare della T di brasatura e/o del tempo di mantenimento della giunzione alla T_{brazing} . Per gli stessi motivi, solitamente, aumenta lo spessore dello strato intermetallico di interfaccia e la dimensione e la quantità delle singole fasi che si formano, in accordo con i meccanismi di nucleazione e crescita dei cristalli.

900°C x 12 min

900°C x 5 min

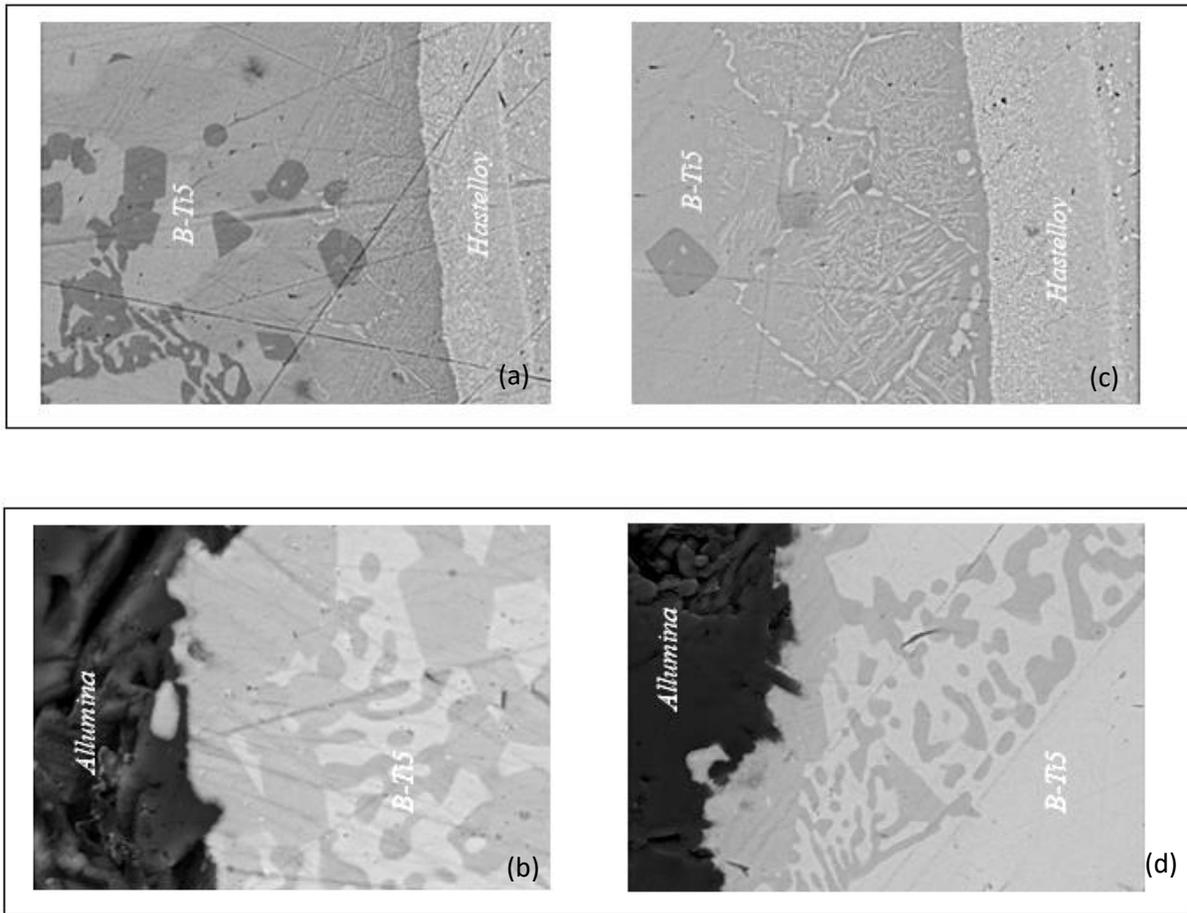


Figura 4.37 – Confronto microstrutturale delle cross-section B-Ti5/C-22 e allumina /B-Ti5 per le due giunzioni circolari allumina/B-Ti5/C-22 mantenuta a 900°C per 12 min (a)(b) e per 5 min (c)(d)

La giunzione circolare dissimile *allumina/TiBraze620/C-22* si presenta come *Figura 4.38*, successivamente sono state osservate le due interfacce: *C-22/B-Ti5* e *allumina/B-Ti5* ad ingrandimenti maggiori.

Dalla prima, visibile in *Figura 4.39a*, si nota che sulla lega sono presenti delle piccole cricche ma l'interfaccia appare comunque omogenea e regolare. Inoltre, salta immediatamente all'occhio la presenza di fasi più chiare e più scure sulla lega, come già visto per la giunzione *C-22/TiBraze620/C-22*. Lo spessore dello strato di giunzione è attorno a 500 μm .

Nel caso dell'interfaccia *TiBraze620/allumina*, osservabile in *Figura 4.39b*, invece, la lega presenta delle cricche e l'interfaccia stessa risulta molto frammentata.

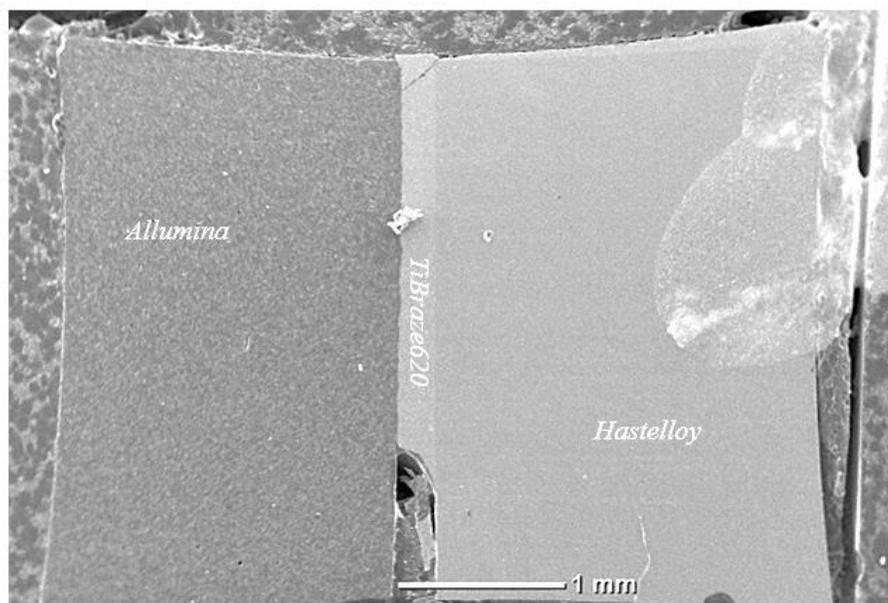


Figura 4.38 - Immagine SEM sulla cross-section della giunzione circolare allumina/TiBraze620foglio/C-22

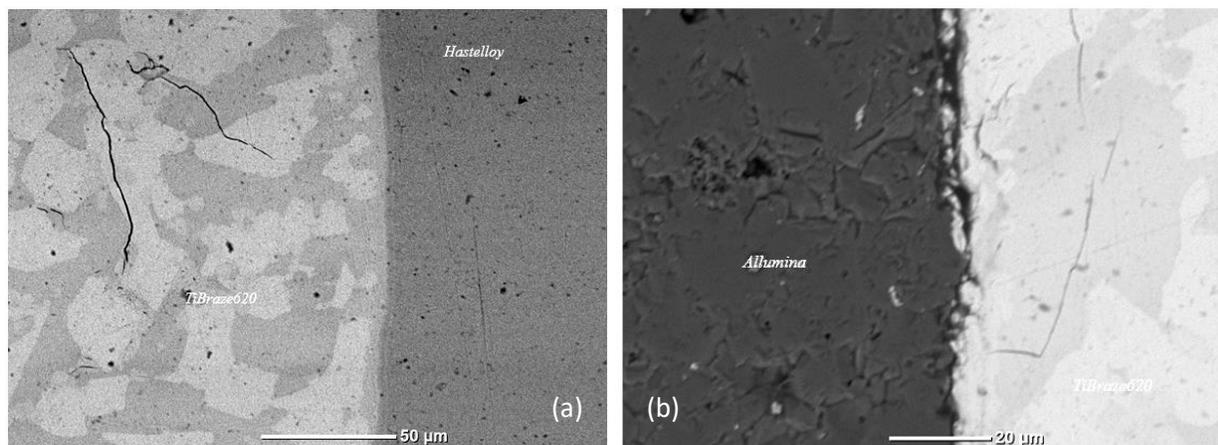


Figura 4.39 – Immagine SEM della cross-section TiBraze620/C-22 (a) e TiBraze620/allumina della giunzione circolare allumina/TiBraze620foglio/allumina

Un'ulteriore prova realizzata sulla giunzione *allumina/TiBraze620/C-22* è stata condotta con un trattamento termico in cui è stata dimezzata la velocità di raffreddamento da 300°C/h a 150°C/h al fine di eliminare o ridurre le cricche presenti sulla lega, così come già provato per la giunzione *C-22/TiBraze620/C-22*.

Tuttavia, il risultato è stato molto deludente perché la giunzione, visibile in *Figura 4.40*, appare peggiorata, irregolare, piena di difetti, con delle cricche decisamente accentuate. In questo caso, il materiale inserito nell'intercapedine è sicuramente insufficiente, come si può notare in alcuni aree

segnate sull'immagine, dove la lega è praticamente assente. Pertanto, questa può essere una causa della formazione di cricche [27, 39, 41].

L'interfaccia lato allumina è piuttosto irregolare, frammentata mentre quella lato Hastelloy è omogenea e continua.

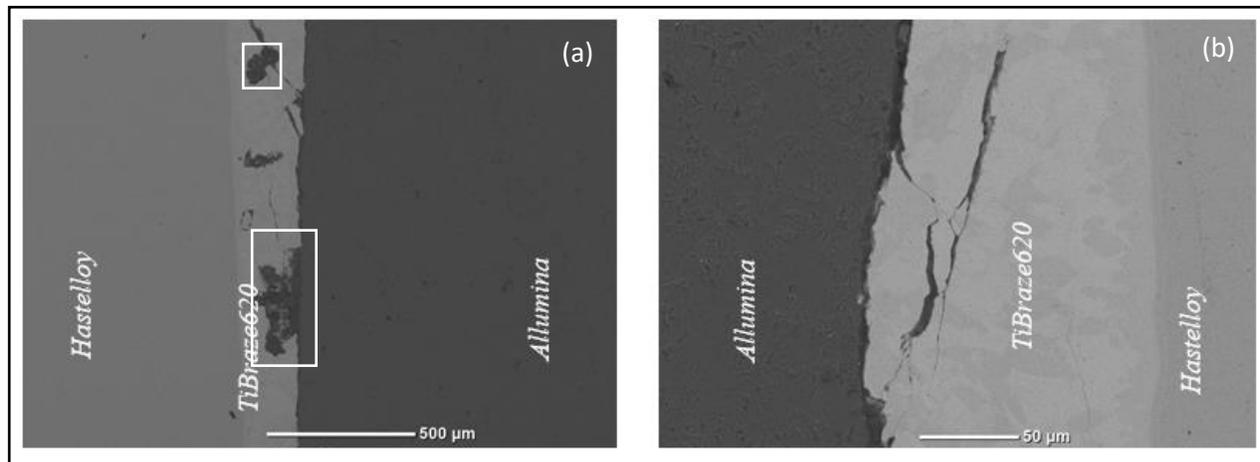


Figura 4.40 - Immagine SEM a due diversi ingrandimenti della cross-section della giunzione circolare C-22/TiBrazee620/allumina ottenuta con il trattamento di brasatura a 850°C per 12 min con rampa di riscaldamento/raffreddamento di 150°C/h

Infine, si è stata analizzata la giunzione *allumina/B-Ti5pasta/C-22* e anche in questo caso sono presenti delle cricche soprattutto nell'allumina ma anche nello strato di lega (*Figura 4.41*). Lo spessore dello strato di giunzione è di circa 400 µm.

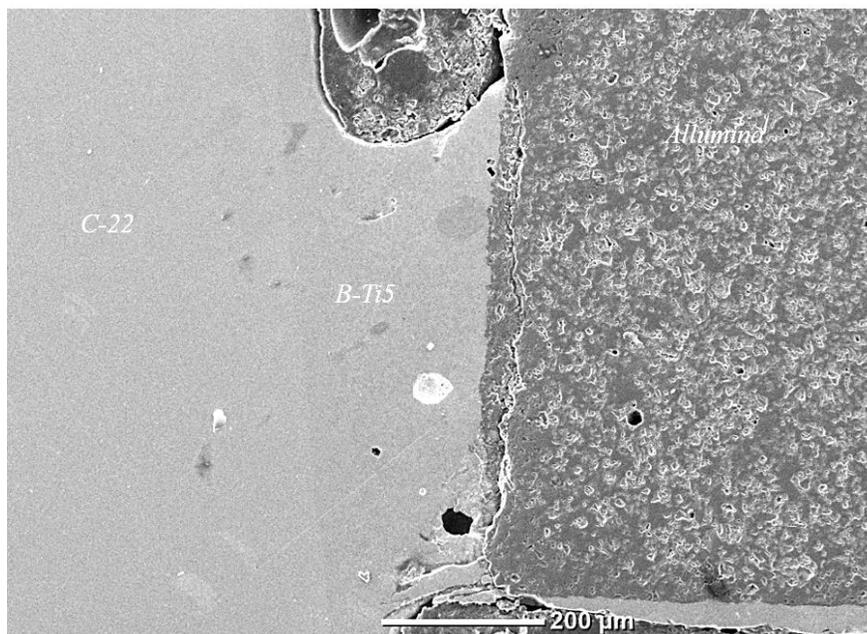


Figura 4.41 - Immagine SEM della cross-section della giunzione circolare C-22/B-Ti5pasta/allumina

A questo punto, a seguito dell'analisi delle due interfacce, confrontate in *Figura 4.41*, è possibile affermare che la giunzione con l'*Hastelloy* è regolare, omogenea e lo stato della giunzione stessa,

le fasi, la loro morfologia e composizione è del tutto simile a ciò che è stato visualizzato nel caso della giunzione C-22/B-Ti5pasta/C-22.

Nel caso della giunzione con l'allumina invece, l'interfaccia B-Ti5pasta/allumina è disomogenea, irregolare ma la morfologia della lega, i tipi, la forma e le dimensioni delle fasi presenti sono confrontabile con quanto già detto per giunzione allumina/B-Ti5pasta/allumina.

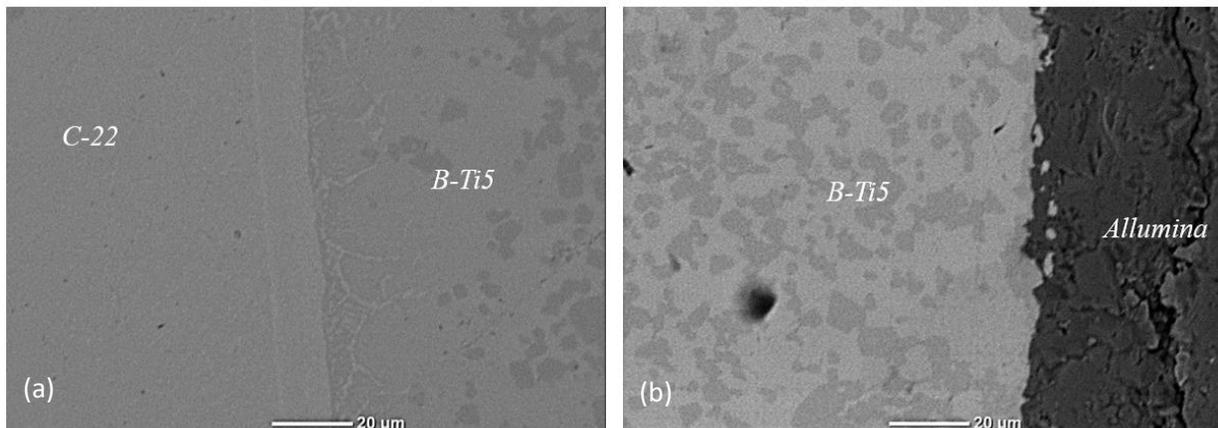


Figura 4.42 – Immagine SEM della cross-section B-Tipasta/C-22 (a) e B-Tipasta/allumina (b) della giunzione circolare C-22/B-Tipasta/allumina

In Tabella 4.18 si presenta un riassunto dei risultati ottenuti per le giunzioni circolari allumina/C-22.

Tabella 4.18 – Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalle giunzioni circolari allumina/C-22 realizzate per le tre diverse leghe, in termini di caratteristiche delle interfacce e formazione di cricche

	Allumina/C-22 Circolare
<i>BTi5_foglio a 12min</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche sulla lega ▪ Si cricche sull'allumina ▪ Interfacce sia con C-22 sia con allumina regolari e omogenee ▪
<i>BTi5_foglio a 5min</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No cricche ▪ Interfacce sia con C-22 sia con allumina regolari e omogenee
<i>TiBraz620_foglio con rampa di discesa a 300°C/h</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cricca sulla lega ▪ Interfaccia con C-22 regolare e omogenea ▪ Interfaccia con allumina irregolare

<p><i>TiBraze620_foglio</i> <i>con rampa di discesa a 150°C/h</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Molte cricche su allumina e lega ▪ Interfaccia con C-22 regolare e omogenea ▪ Interfaccia con <i>allumina</i> irregolare
<p><i>BTi5_pasta</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cricca su allumina e lega ▪ Interfacce sia con C-22 sia con <i>allumina</i> regolari e omogenee

Capitolo 5: conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato lo sviluppo di giunzioni metallo-ceramico al fine di ottenere delle strutture adatte a resistere alle condizioni di lavoro della batteria a sali fusi Na||Zn studiato in termini di resistenza meccanica e resistenza alla corrosione.

La produzione di una giunzione affidabile è fondamentale per garantire la durata della cella e per garantire un funzionamento sicuro. Può essere ottenuta con diverse tecniche e in questo lavoro di è stata scelta la brasatura.

L'obiettivo prevedeva la realizzazione di giunzioni metallo-ceramico con due diverse geometrie e la successiva caratterizzazione chimica e morfologica.

I materiali impiegati sono *allumina* e *Hastelloy®C-22* per i substrati e tre diverse leghe brasanti, in particolare *B-Ti5* in fogli e pasta e *TiBraze620*.

I risultati circa le molteplici prove su giunzioni a geometria planare e circolare, simili e dissimili, presentate in questo lavoro possono essere riassunti come segue:

- Dalle prove HSM è evidente un'ossidazione di tutte e tre le leghe che, può essere attribuita alla realizzazione della prova in un'atmosfera controllata di *Ar* che risulta non essere sufficiente per proteggere i materiali dall'ossidazione. Con tale prova non è stato quindi possibile valutare la bagnabilità di *B-Ti5* e *TiBraze620*.
- Mediante una prova di goccia sessile si è osservato che la bagnabilità della lega *B-Ti5* su *allumina* e *Hastelloy®C-22®* è differente e gli angoli di contatto θ misurano rispettivamente 12° e 47° . Si può concludere, quindi, che la lega *B-Ti5* ha una bagnabilità quasi perfetta sull'allumina mentre bagna solo parzialmente il *C-22*.
- Le giunzioni planari *C-22/C-22* hanno portato risultati molto buoni nel caso di tutte e tre le leghe brasanti utilizzate.
 - Nel caso della giunzione *C-22/B-Ti5foglio/C-22* la lega brasante presenta ottima adesione ai substrati e effetto capillare quindi l'interfaccia è regolare e priva di vuoti o difetti.
Dall'analisi SEM e FE-SEM è possibile osservare che sulla lega sono presenti almeno tre fasi che hanno come elemento principale il *Ti* ma una composizione chimica differente. In particolare, una contiene elevate % di *Ti*, una è più ricca di *Zr*, la terza presenta alti contenuti di *Ni*.
Cr, *Fe*, *Mo* e *W* sono gli elementi che si concentrano maggiormente nello strato di interfaccia.
Il legame interfaccia tra i due metalli è di tipo metallurgico in quanto si formano zone di dissoluzione e composti intermetallici o seconde fasi tra gli elementi dei due.
Sono poi state individuate quattro fasi morfologicamente distinte nella zona di giunzione *C-22/B-Ti5*.
 - Nel caso della giunzione *C-22/TiBraze620/C-22* l'interfaccia tra la lega e l'*Hastelloy* è omogenea e ben riempita; mediante le immagini ottenute con il SEM

è stato possibile individuare anche in questo caso la formazione di due diverse fasi sulla lega: la prima ricca di *Zr* e *Ni*, la seconda ricca di *Ti* e *Nb*.

Inoltre, per ridurre le cricche che si sono formate sulla lega brasante con il primo trattamento ne è stato realizzato un secondo dimezzando la rampa di discesa e il risultato è stato positivo.

- Nel caso della giunzione *C-22/B-Ti5pasta/C-22* l'interfaccia di giunzione è continua e omogenea e il comportamento degli elementi dell'*Hastelloy* sembra il medesimo del caso con la *B-Ti5* in foglio. Tuttavia, per gli elementi presenti sulla lega brasante è stato difficile trovare delle corrispondenze tra le due giunzioni: per esempio il *Ti* sembra diffondere molto di più se si utilizza la *B-Ti5* in pasta. Le fasi che si formano all'interfaccia hanno una morfologia molto simile al caso della giunzione *C-22/B-Ti5foglio/C-22*.
- Nelle giunzioni planari *allumina/allumina* le interfacce sono piuttosto omogenee per tutte e tre le leghe, tuttavia, nella giunzione con *B-Ti5* pasta si sono state riscontrate delle zone di discontinuità in cui il legame si è rotto.
In tutti i casi le leghe brasanti appaiono morfologicamente diverse rispetto alle rispettive giunzioni *C-22/C-22* ma se si guardano le analisi EDS realizzate, le fasi che si formano hanno una composizione chimica molto simile a quelle già descritte per la giunzione simile *C-22/C-22*. Inoltre, in tutti i casi si può notare uno strato più scuro proprio sulla linea di interfaccia che potrebbe essere uno strato di ossido formatosi per diffusione dell'ossigeno.
- Le giunzioni planari dissimili *allumina/C-22* hanno portato a dei risultati molto scarsi infatti in nessun caso le giunzioni ha raggiunto la brasatura. Si ipotizza che il problema principale sia dovuto alla differenza di CET, tra i tre diversi materiali di giunzione, che ha generato degli stress termici residui all'interno della giunzione, la quale si è poi rotta nella lega brasante. In questo contesto si è pensato di modificare il design del sistema realizzando delle strutture a gradiente, impiegando *Ti* e *Ni* in forma di fogli o polveri.
- Le giunzioni a gradiente sono sei e il risultato migliore è osservabile nel caso di una struttura che utilizza polveri di *Ni* e fogli di *B-Ti5*, poiché le zone di interfaccia con i substrati e tra gli strati diversi dei materiali di giunzione sono regolari e omogenee.
- Le giunzioni *allumina/C-22* circolari hanno prodotto, invece, dei risultati molto interessanti. In primo luogo, nell'ambito delle giunzioni dissimili, si è riusciti ad ottenere la brasatura dei due substrati nel caso di tutte e tre le leghe brasanti, contrariamente a ciò che è successo per le giunzioni planari. Ciò può essere dovuto alla geometria del sistema e di conseguenza ad una diversa distribuzione degli stress termo-meccanici che si creano nella giunzione stessa.
Le analisi SEM e FE-SEM effettuate sono principalmente rivolte allo studio di un'interfaccia dissimile e la valutazione di come questa possa influenzare il comportamento della lega. Dai risultati si può concludere che in tutte e tre i casi la lega brasante presenta caratteristiche morfologiche e composizionali molto simili al caso giunzioni simili, a seconda se si trova giuntata al *C-22* oppure all'*allumina*.

Nel caso giunzioni dissimili circolari si è pensato a come ottimizzare il riempimento dell'intercapedine al fine di inserirvi sufficiente quantità di lega e ottenere una giunzione completa. In questo contesto, è stata introdotta nella fessura tra i due substrati una quantità quasi doppia di lega in foglio, pensando che durante la fusione questa possa riempire meglio lo spazio di giunzione. Il risultato è stato positivo.

In conclusione, occorre dire che sono state valutate molte interfacce di giunzione da un punto di vista morfologico e composizionale, è stato possibile ottenere molte informazioni e anche fare delle ipotesi in relazione a quanto riportato in letteratura, riguardo la formazione di fasi, strati di reazione, precipitati tuttavia i dati ottenuti sono piuttosto qualitativi.

In prospettiva futura, si prevede l'impiego di strumenti come i diagrammi di stato – binari, ternari o anche quaternari – per individuare la presenza e la composizione di seconde fasi o composti intermetallici, la realizzazione di test meccanici e di test di corrosione in sali fusi di Na e Zn. Inoltre sarà necessario ottimizzare le due configurazioni, allo scopo di minimizzare la presenza di vuoti o difetti nella zona di giunzione.

Bibliografia

- [1] W. Zhang, C. Liao, X. Ning, An advanced Ni–Graphite molten salt battery with 95 °C operating temperature for energy storage application, *Chemical Engineering Journal*. 435 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135110>.
- [2] K. Cui, W. Zhao, S. Li, D. Zhou, C. Liu, X. Qu, P. Li, Low-Temperature and High-Energy-Density Li-Based Liquid Metal Batteries Based on LiCl-KCl Molten Salt Electrolyte, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 10 (2022) 1871–1879. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07560>.
- [3] H. Guo, Z. Shao, Y. Zhang, X. Cui, L. Mao, S. Cheng, M. Ma, W. Lan, Q. Su, E. Xie, Electrolyte additives inhibit the surface reaction of aqueous sodium/zinc battery, *Journal of Colloid and Interface Science*. 608 (2022) 1481–1488. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.085>.
- [4] D. Ji, H. Zheng, H. Zhang, W. Liu, J. Ding, 3D printed high-performance sodium ion and zinc ion full batteries, *Journal of Alloys and Compounds*. 900 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163394>.
- [5] Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Zhao, J. Liu, K. ho Lam, X. Zheng, H. Lou, X. Hou, Cost-effective, long-term aqueous rechargeable hybrid sodium/zinc batteries based on Zn anode and Na₃MnTi(PO₄)₃ cathode, *Chemical Engineering Journal*. 425 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130459>.
- [6] W. Li, K. Wang, M. Zhou, H. Zhan, S. Cheng, K. Jiang, Advanced Low-Cost, High-Voltage, Long-Life Aqueous Hybrid Sodium/Zinc Batteries Enabled by a Dendrite-Free Zinc Anode and Concentrated Electrolyte, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 10 (2018) 22059–22066. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04085>.
- [7] Grant Agreement-963599-SOLSTICE, (n.d.).
- [8] S. Fujiwara, M. Inaba, A. Tasaka, New molten salt systems for high temperature molten salt batteries: Ternary and quaternary molten salt systems based on LiF-LiCl, LiF-LiBr, and LiCl-LiBr, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 4012–4018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.009>.
- [9] G. Hapçı Ağaoğlu, G. Orhan, Production and electrochemical characterization of Mg–Ni alloys by molten salt electrolysis for Ni–MH batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 6266–6274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.044>.
- [10] S. Fujiwara, F. Kato, S. Watanabe, M. Inaba, A. Tasaka, New iodide-based molten salt systems for high temperature molten salt batteries, *Journal of Power Sources*. 194 (2009) 1180–1183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.063>.
- [11] P. Masset, R.A. Guidotti, Thermal activated (thermal) battery technology. Part II. Molten salt electrolytes, *Journal of Power Sources*. 164 (2007) 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>.

- [12] S. Fujiwara, F. Kato, S. Watanabe, M. Inaba, A. Tasaka, New iodide-based molten salt systems for high temperature molten salt batteries, *Journal of Power Sources*. 194 (2009) 1180–1183. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.063>.
- [13] S. Fujiwara, M. Inaba, A. Tasaka, New molten salt systems for high temperature molten salt batteries: Ternary and quaternary molten salt systems based on LiF-LiCl, LiF-LiBr, and LiCl-LiBr, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 4012–4018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.009>.
- [14] R.A. Guidotti, P. Masset, Thermally activated (“thermal”) battery technology: Part I: An overview, *Journal of Power Sources*. 161 (2006) 1443–1449. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.06.013>.
- [15] CEP-MSc-Thesis-2021-Berridge-R, (n.d.).
- [16] J.L. Caron, J.W. Sowards, Weldability of Nickel-Base Alloys, in: *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier Ltd, 2014: pp. 151–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00615-4>.
- [17] K. Kadirgama, K.A. Abou-El-Hossein, M.M. Noor, K. v. Sharma, B. Mohammad, Tool life and wear mechanism when machining Hastelloy C-22HS, *Wear*. 270 (2011) 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.10.067>.
- [18] C. Liu, Z. Liu, Y. Gao, X. Wang, C. Zheng, High-temperature corrosion behavior of TP91, C22 alloy and C22 based on laser coatings in simulated reducing corrosion environment, *Materials Research Express*. 9 (2022). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4732>.
- [19] W.W. Basuki, O. Kraft, J. Aktaa, Optimization of solid-state diffusion bonding of Hastelloy C-22 for micro heat exchanger applications by coupling of experiments and simulations, *Materials Science and Engineering A*. 538 (2012) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.056>.
- [20] S. Liu, Z. Liu, Y. Wang, J. Tang, A comparative study on the high temperature corrosion of TP347H stainless steel, C22 alloy and laser-cladding C22 coating in molten chloride salts, *Corrosion Science*. 83 (2014) 396–408. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.012>.
- [21] V. Advait, A. Vaisikan, S. Thirumalini, R. Padmanaban, M. Arivarasu, T. Ram Prabhu, Comparative studies on pulsed GTAW and AGTAW on dissimilar alloy C-22 and AISI 316L weldments, in: *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2019: pp. 2886–2895. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.613>.
- [22] S. Sharma, R. v. Taiwade, A. Yadav, H. Vashishtha, Influence of fillers and welding processes on the microstructural evolution, mechanical properties and corrosion behavior of dissimilar Hastelloy C-22/AISI 321 joints, *Materials Research Express*. 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab316b>.

- [23] W.W. Basuki, O. Kraft, J. Aktaa, Optimization of solid-state diffusion bonding of Hastelloy C-22 for micro heat exchanger applications by coupling of experiments and simulations, *Materials Science and Engineering A*. 538 (2012) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.056>.
- [24] C. Liu, Z. Liu, Y. Gao, X. Wang, C. Zheng, High-temperature corrosion behavior of TP91, C22 alloy and C22 based on laser coatings in simulated reducing corrosion environment, *Materials Research Express*. 9 (2022). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4732>.
- [25] Brazing and Soldering Hastelloy, (n.d.).
- [26] S. Simões, Recent progress in the joining of titanium alloys to ceramics, *Metals (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8110876>.
- [27] M. Way, J. Willingham, R. Goodall, Brazing filler metals, *International Materials Reviews*. 65 (2020) 257–285. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1613311>.
- [28] R. Fedele, V. Casalegno, M. Ferraris, Caratterizzazione di giunzioni metallo-ceramiche mediante risoluzione di problemi inversi in cascata, n.d.
- [29] A.E. Shapiro, Адгезия расплавов и пайка материалов, 2015.
- [30] F. Moret, N. Eustathopoulos, E. Moret, Ceramic to metal direct brazing, *Journal de Physique IV Proceedings*. 111 (1993) 3. <https://doi.org/10.1051/jp4:19937162i>.
- [31] K.M. Hafez, M.H. El-Sayed, M. Naka, Joining of alumina ceramics to metals, *Science and Technology of Welding and Joining*. 10 (2005) 125–130. <https://doi.org/10.1179/174329305X19312>.
- [32] R. Asthana, M. Singh, Joining of partially sintered alumina to alumina, titanium, Hastelloy and C-SiC composite using Ag-Cu brazes, *J Eur Ceram Soc*. 28 (2008) 617–631. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.017>.
- [33] Y. Xia, H. Dong, X. Hao, P. Li, S. Li, Vacuum brazing of Ti6Al4V alloy to 316L stainless steel using a Ti-Cu-based amorphous filler metal, *Journal of Materials Processing Technology*. 269 (2019) 35–44. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2019.01.020>.
- [34] P. Rama Rao, A.K. Bhatnagar, B. Majumdar, K. Muraleedharan, Microstructural evolution of brazed Ti-joint using Ti₂₀Zr₂₀Cu₅₀Ni₁₀ metallic glass ribbon as filler, in: *Procedia Structural Integrity*, Elsevier B.V., 2019: pp. 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.05.040>.
- [35] Q. Qiu, Y. Wang, Z. Yang, X. Hu, D. Wang, Microstructure and mechanical properties of TiAl alloy joints vacuum brazed with Ti-Zr-Ni-Cu brazing powder without and with Mo additive, *Materials and Design*. 90 (2016) 650–659. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.008>.
- [36] S. Ding, J. Kong, J. Schroers, Wetting of bulk metallic glass forming liquids on metals and ceramics, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3615630>.

- [37] R. Graziano Ubertalli Dottssa Sara Ferraris, Caratterizzazione dell'interazione tra liquido e solido nelle leghe leggere ai fini della brasatura, 2018.
- [38] Y. v. Naidich, V.S. Zhuravlev, I.I. Gab, B.D. Kostyuk, V.P. Krasovskyy, A.A. Adamovskyy, N.Y. Taranets, Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing, *J Eur Ceram Soc.* 28 (2008) 717–728. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.021>.
- [39] R. Voytovych, F. Robaut, N. Eustathopoulos, The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system, *Acta Materialia.* 54 (2006) 2205–2214. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.048>.
- [40] P. Masset, R.A. Guidotti, Thermal activated (thermal) battery technology. Part II. Molten salt electrolytes, *Journal of Power Sources.* 164 (2007) 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>.
- [41] P. Siegmund, C. Guhl, E. Schmidt, A. Roßberg, M. Rettenmayr, Reactive wetting of alumina by Ti-rich Ni–Ti–Zr alloys, *Journal of Materials Science.* 51 (2016) 3693–3700. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9684-7>.
- [42] J. Park, H.-S. Han, Y.-C. Kim, J.-P. Ahn, M.-R. Ok, K.E. Lee, J.-W. Lee, P.-R. Cha, H.-K. Seok, H. Jeon, Direct and accurate measurement of size dependent wetting behaviors for sessile water droplets OPEN, (2015). <https://doi.org/10.1038/srep18150>.
- [43] An Introduction to Brazing, 2014.
- [44] A.E. Shapiro, Ni-(6-8)Nb-(1-2)Hf wt.%, -Brazing alloy TiBraze625 containing Zr-(10-12)Ti-(19-21)Ni-(7-10)Mo-(1-2)Hf wt.%, -Brazing alloy TiBraze920 containing Ti, 2020.
- [45] Filler metals for brazing titanium alloys and titanium aluminides, n.d.
- [46] A.E. Shapiro, Y.A. Flom, BRAZING OF TITANIUM AT TEMPERATURES BELOW 800°C: REVIEW AND PROSPECTIVE APPLICATIONS, n.d.
- [47] H. Heo, Y.C. Park, C.Y. Kang, K. Jung, Dealloying of a Ag-Cu-Ti alloy in liquid sodium at 350 °C, *Corrosion Science.* 144 (2018) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.020>.
- [48] J. Cao, Z.J. Zheng, L.Z. Wu, J.L. Qi, Z.P. Wang, J.C. Feng, Processing, microstructure and mechanical properties of vacuum-brazed Al₂O₃/Ti6Al4V joints, *Materials Science and Engineering A.* 535 (2012) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.042>.
- [49] P.T. Vianco, Microstructural and Mechanical Characterization of Actively Brazed Alumina Tensile Specimens Modeling the Thermal Mechanical Fatigue of Solder Interconnections. View project PV Arc-Fault and Ground Fault Detection and Mitigation View project, 2000. <https://www.researchgate.net/publication/255019854>.

- [50] Q. Qi, J. Zhang, H. Hu, C. Lu, Benefits of Zr additive element in the Ti₂₄Ni eutectic filler in vacuum brazing of SiC ceramics, *Vacuum*. 162 (2019) 110–113. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2019.01.034>.
- [51] R. Arróyave, T.W. Eagar, Metal substrate effects on the thermochemistry of active brazing interfaces, *Acta Materialia*. 51 (2003) 4871–4880. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00330-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00330-6).
- [52] K.L. Lin, M. Singh, R. Asthana, Interfacial characterization of alumina-to-alumina joints fabricated using silver-copper-titanium interlayers, *Materials Characterization*. 90 (2014) 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.01.009>.
- [53] Y. Wang, X.Q. Cai, Z.W. Yang, D.P. Wang, X.G. Liu, Y.C. Liu, Effects of Nb content in Ti–Ni–Nb brazing alloys on the microstructure and mechanical properties of Ti–22Al–25Nb alloy brazed joints, *Journal of Materials Science and Technology*. 33 (2017) 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.021>.
- [54] W.W. Basuki, O. Kraft, J. Aktaa, Optimization of solid-state diffusion bonding of Hastelloy C-22 for micro heat exchanger applications by coupling of experiments and simulations, *Materials Science and Engineering A*. 538 (2012) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.056>.
- [55] T. Zhang, X. Yang, K. Miao, D. Li, S. Chen, X. Cui, M. Huang, G. Fan, L. Geng, Microstructure evolution and brazing mechanism of Ti₅Si₃/Ti₃Al composite and Ni-based superalloy joints using Ti–Zr–Cu–Ni filler alloy, *Materials Science and Engineering A*. 713 (2018) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.049>.
- [56] S. Simões, C.J. Tavares, A. Guedes, Joining of γ -TiAl alloy to ni-based superalloy using Ag-Cu sputtered coated Ti brazing filler foil, *Metals (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8090723>.
- [57] Paste preparation, (n.d.).
- [58] Duncan, Bruce Progressi nell'incollaggio strutturale || Sviluppi nel test dei giunti adesivi. , (), 389–436 (2010). doi: 10.1533/9781845698058.3.389
- [59] <http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempHastC22data.php>
- [60] <https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=64015&pNid=0&pLang=en>
- [61] <https://www.alcatechnology.com/blog/lacciaio-inossidabile-perche/>
- [62] [Stoccaggio di batterie al litio in sicurezza \(denios.it\)](http://Stoccaggio di batterie al litio in sicurezza (denios.it))
- [63] [Schematic of liquid metal battery in the discharge and charge processes. | Download Scientific Diagram \(researchgate.net\)](http://Schematic of liquid metal battery in the discharge and charge processes. | Download Scientific Diagram (researchgate.net))

- [64] [New battery made of molten metals may offer low-cost, long-lasting storage for the grid \(phys.org\)](#)
- [65] <https://www.csidesigns.com/hastelloy-c-22>
- [66] <https://www.referenceforbusiness.com/history2/4/Handy-Harman.html>
- [67] Sierra, G.; Peyre, P.; Beaume, F. Deschaux; Stuart, D.; Fras, G. Steel to aluminium braze welding by laser process with Al–12Si filler wire. *Science and Technology of Welding and Joining*, 13(5), 430–437 (2008). doi:10.1179/174329308x341852
- [68] Il manuale dell'ingegnere meccanico
- [69] http://www.adhesivetest.com/intro_at.htm
- [70] Y.He, W. Zheng, J.Yang, D.Zhu, X.Yang, Z. Gao, An analysis of high-temperature microstructural stability and mechanical performance of the Hastelloy N-Hastelloy N Superalloy joint bonded with pure Ti, *Materials and Design*, 144 (2018) 72-85
- [71] Z.Yuan, Y. Tu, T. Yuan, Y.Zhang, Y. Huang, Effect of post-brazing heat treatment on the corrosion mechanism of sandwich multi-layered aluminium sheets, *Vacuum* 183 (2021) 109781

Ringraziamenti

Ci tengo a ringraziare i miei insegnanti, in particolare la professoressa Salvo e il professor Smeacetto per la loro professionalità, per gli insegnamenti che hanno condiviso e mi hanno trasmesso, per avermi dato questa importante opportunità e aver creduto in me e nel mio lavoro.

Ringrazio Andrea per la sua immensa pazienza, per i suoi sorrisi, per la sua umanità, per aver trovato sempre le parole giuste.

Ringrazio Fabiana, il punto di riferimento per tutto il laboratorio, per il suo carisma e la sua dedizione in tutto quello che fa.

Ringrazio con il cuore la mia famiglia.

Ringrazio i miei genitori perché mi hanno permesso di mettere le basi per il mio futuro, mi hanno sostenuta sempre e hanno creduto in me.

Ringrazio mia sorella, la mia metà, colei con cui non riuscirei a stare.

Ringrazio me stessa, per averci creduto da sempre. Sette anni ho fatto una delle scelte più importanti della mia vita, di cui non mi sono mai pentita. Ho scelto di credere in me stessa ed è l'augurio più grande che voglio continuare a farmi, perché per quanto la strada possa essere in salita il panorama è bellissimo!

Ringrazio il Poli, perché in questo posto ho conosciuto persone meravigliose, che non sono solo colleghi ma sono amici. Grazie a voi mi sono sentita a casa e senza che io faccia nomi, sono sicura che saprete riconoscervi.

Ringrazio le mie amiche di sempre, che sono state al mio fianco.

Grazie a tutte le persone che mi sono state accanto in questi anni.

Grazie per aver reso speciale questo capitolo della mia vita,

Con immenso affetto,
Giorgia