

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

In Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Metodi innovativi per la giunzione del nitruro di silicio



Relatori

Milena Salvo  
Federico Smeacetto

Candidato

Felice Tartaglione

Anno Accademico 2019/2020

# Sommario

<b>0</b>	
0 - Introduzione .....	4
<b>1</b>	
1 - Introduzione al nitruro di silicio .....	5
1.1 Il nitruro di silicio .....	5
1.2 Struttura cristallina .....	6
1.3 Sintesi, sinterizzazione e microstruttura .....	9
1.4 Il SiAlON .....	16
1.5 Il ruolo della fase vetrosa a bordo grano .....	17
1.6 Proprietà meccaniche .....	19
1.6.1 Tenacità a frattura .....	19
1.6.2 Resistenza a flessione .....	23
1.6.3 Caratterizzazione meccanica: single-lap shear test .....	25
1.6.4 Comportamento a creep .....	28
1.6.5 Stati tensionali residui .....	34
<b>2</b>	
2 – Introduzione alla giunzione di materiali ceramici .....	36
2.1 Obiettivi e tipi di giunzione .....	36
2.2 Brasatura .....	38
2.3 Diffusione allo stato solido .....	44
<b>3</b>	
3 – Giunzione del nitruro di silicio .....	48
3.1 Tecniche di giunzione .....	48
3.2 Brasatura del nitruro di silicio .....	51
3.3 Giunzione del nitruro di silicio con adesivi vetrosi e vetroceramici .....	56
<b>4</b>	
4 – Giunzione del nitruro di silicio con vetro SABB+Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
4.1 – Introduzione .....	66
4.2 – Materiali e metodi .....	67
4.3 Discussione e risultati .....	71
4.4 Conclusioni .....	79
<b>5</b>	
5- Considerazioni conclusive .....	80

*Haud igitur penitus pereunt quaecumque videntur,  
quando alit ex alio reficit natura nec ullam  
rem gigni patitur nisi morte adiuta aliena.*

*Dunque ogni cosa visibile non perisce del tutto,  
poiché una cosa dall'altra la natura ricrea,  
e non lascia che alcuna ne nasca se non dalla morte di un'altra.*

*Lucrezio – De rerum natura*

# 0 - Introduzione

Il continuo sviluppo nel mondo dei materiali e delle tecnologie di lavorazione ha accelerato rapidamente nello scorso secolo. Il più accentuato avanzamento tecnologico riguarda il mondo dei metalli, delle leghe metalliche e della loro vasta gamma di applicazione dovuta principalmente alle loro proprietà quali duttilità, resistenza meccanica, abbondanza, semplice struttura chimica e relativamente basso costo di produzione. Ciò nonostante, c'è la necessità di sviluppare materiali che possano superare tali caratteristiche e che possano lavorare in condizioni critiche, quali alta temperatura ed alta velocità di funzionamento, garantendo al tempo stesso durabilità e bassi costi di manutenzione. In questo contesto tecnologico, i ceramici in passato furono poco considerati essendo intrinsecamente fragili, chimicamente più complessi dei metalli e più difficili da processare [1]. Solo negli ultimi cinquant'anni l'avanzamento tecnologico nel campo della chimica e della cristallografia ha reso possibile la profonda comprensione di questo tipo di materiali. Ron Garvie, CSIRO, Australia, esplorando la possibilità di aumentare la tenacità della zirconia per trasformazione di fase, produsse la zirconia parzialmente stabilizzata (PSZ): questo evento cambiò il modo di vedere i ceramici, la loro lavorazione e il loro campo di applicazione. Alcune delle tecniche usate per lavorare i metalli quali trasformazione di fase, tempra, rinvenimento e alligazione furono considerate applicabili ai materiali ceramici [1]. La principale difficoltà incontrata nella sintesi dei ceramici è la temperatura lavoro la quale, diversamente dai processi metallurgici, è compresa tra 1500°C e 2400°C o anche più. Di conseguenza la velocità nello sviluppo di materiali di questo tipo va di pari passo con l'avanzamento tecnologico relativo alla costruzione di forni rivestiti internamente di ceramici refrattari che possano sopportare a loro volta temperature così elevate e pressioni che possono raggiungere i 200MPa. Al giorno d'oggi, le tante le tecniche utilizzate per migliorare la tenacità e la resistenza dei materiali ceramici hanno ridotto il divario tra tali materiali e i metalli relativamente alle possibilità di impiego e, in particolare, i più recenti ceramici tecnici non ossidici hanno ridotto ulteriormente le distanze. I ceramici definiti *innovativi* possiedono proprietà che, nella specifica applicazione, sono superiori a quelle dello stesso sistema a base di metalli o leghe metalliche, come ad esempio la superiore resistenza all'abrasione, resistenza meccanica ad alta temperatura, inerzia chimica e stabilità dimensionale. In quest'ottica i ceramici innovativi possono essere divisi in tre macro-famiglie [1]:

- ossidici: ad es. allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ );
- non ossidici: carburi ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ), nitrucci ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ), boruri ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ );
- compositi: combinazione di ceramici ossidici e non ossidici, matrici metalliche o ceramiche rinforzate con particelle ceramiche.

I primi sono caratterizzati da elevate resistenza all'ossidazione e inerzia chimica, generalmente da un basso coefficiente di espansione termica e inoltre sono elettricamente e termicamente isolanti; i materiali appartenenti alla seconda famiglia presentano minor resistenza all'ossidazione, elevata durezza anche prossima a quella del diamante, inerzia chimica, conducibilità termica ed elettrica; le proprietà dei materiali della terza famiglia, infine, come tra l'altro per tutti i materiali compositi, dipendono dalla tipo di matrice e di rinforzo in merito all'abbinamento dei quali è possibile un potenzialmente infinito numero di combinazioni.

Il presente lavoro si focalizza sull'utilizzo di un ceramico non ossidico, il nitrucci di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), e delle tecniche utilizzate per giuntarlo a sé stesso e a metalli.

Nel primo capitolo si illustrano le proprietà del materiale, con particolare attenzione ai precursori utilizzati per la sintesi delle polveri e alla microstruttura; nel secondo si mostrano invece l'importanza e lo scopo della giunzione dei materiali ceramici e vengono descritte le tecniche più utilizzate. In seguito, il terzo capitolo affronta in dettaglio la giunzione del nitruro di silicio con particolare attenzione alla relazione tra proprietà del prodotto finito e tecnica utilizzata; nel quarto capitolo si descrive approfonditamente la tecnica di giunzione con materiali vetrosi, in particolare si tratterà la giunzione del nitruro di silicio a sé stesso tramite l'utilizzo di un vetro a base silice al quale è stata aggiunta una specifica quantità di ossido di itterbio, la cui efficacia è stata dimostrata per la giunzione del carburo di silicio. Il quinto ed ultimo capitolo, infine, in riferimento alle conclusioni ottenute dal presente studio, mostra gli sviluppi e le applicazioni future basate sull'utilizzo del nitruro di silicio nonché la direzione della ricerca scientifica in questo specifico ambito di tecnologia dei materiali.

# 1 - Introduzione al nitruro di silicio

## 1.1 Il nitruro di silicio

Il nitruro di silicio è un eccellente materiale adatto ad applicazioni che richiedono elevata resistenza ad alta temperatura, resistenza al creep e all'abrasione ed elevata stabilità chimica. Queste applicazioni ricoprono un ampio e vario settore industriale, dagli scambiatori di calore alle turbine, dalla componentistica di automobili e di motori a turbine per velivoli ai dispositivi elettronici ad elevata potenza. Date le sue eccellenti proprietà che lo distinguono da altri ceramici e dalle leghe metalliche, come l'alta resistenza specifica e la stabilità chimica ad alta temperatura, il nitruro di silicio è probabilmente il più studiato ceramico non ossidico, affiancando per importanza e campo di applicazioni il carburo di silicio [2]. Ciò nonostante, l'uso su larga scala di questo materiale è ancora vincolato alla risoluzione di problematiche tecniche legate al metodo di fabbricazione e di giunzione: il nitruro di silicio è un materiale covalente al 70% e presenta una diffusività di *bulk* non abbastanza elevata da permettere una buona consolidazione in fase di sinterizzazione, perciò diversi additivi vengono aggiunti e testati in modo da produrre manufatti ad elevata densità [2]. Gli additivi non vengono inclusi nella struttura vera e propria del nitruro di silicio, ma restano ai bordi di grano in fase vetrosa. La composizione e la reattività chimica di questa fase influenzano le proprietà termomeccaniche: infatti, è possibile ottimizzare queste proprietà per controllare il flusso viscoso intergranulare che regola il creep rate. Importante è da menzionare anche la qualità delle polveri di partenza che influenza significativamente le proprietà e la microstruttura.

Il primo manufatto di nitruro di silicio fu realizzato nel 1955 [3] allo scopo di essere utilizzato nei tubi per termocoppie. Esso fu prodotto tramite la reazione di nitrurazione diretta di un compatto di polveri di silicio che prese il nome di "*reaction bonded silicon nitride*". Il processo prevede uno step di pre-reazione in atmosfera di Ar a 1100°C per favorire la formazione dei colli. Durante la nitrurazione avviene una espansione di volume del 21,7% a causa della differenza tra la densità del silicio di 2,33g/cm<sup>-3</sup> e quella del nitruro di silicio di 3,187 g/cm<sup>-3</sup>, mentre i fenomeni di ritiro sono limitati a circa 0,1% dato che non avviene il vero e proprio processo di sinterizzazione: il prodotto

finale così ottenuto presenta porosità al 20-30%, che determina una limitata resistenza meccanica (<200MPa) [3].

Data la necessità di ottenere un manufatto altamente denso, fu prodotto il nitruro di silicio tramite la tecnica di sinterizzazione con pressatura a caldo. Si scoprì che una elevata densità, prossima a quella teorica, è ottenibile pressando a caldo un mix di additivi e polveri di nitruro di silicio precedentemente formate. Uno dei primi additivi utilizzato fu l'ossido di magnesio, inizialmente il suo ruolo non era totalmente chiaro ma, ad oggi, gli studi hanno portato ad una profonda conoscenza del suo meccanismo di azione, come anche a quello di altri additivi. In particolare, come dimostrato da Shin. et al, la dimensione dei grani di MgO influenza direttamente la crescita dei grani di nitruro di silicio e, analizzando la sua influenza sulle proprietà termiche, è stato scoperto che grani più spessi ( $\approx 6 \mu\text{m}$ ) favoriscono la crescita anormale dei grani di nitruro di silicio, che risulta in una più elevata conducibilità termica [4].

Dagli anni 70 in poi, lo studio su scala industriale iniziato dagli USA ha portato a una maggiore conoscenza di questo materiale e quindi allo sviluppo di efficienti tecniche di produzione di ceramici densi a base di nitruro di silicio. Ad oggi, la maggior parte di questi ceramici è ottenuta tramite sinterizzazione da fase liquida o tramite sinterizzazione ad alta pressione, tecniche che prevedono l'impiego di additivi in un ampio spettro di elementi, terre rare e composti [3],[2]. Il nitruro di silicio è utilizzato per fabbricare componenti ai quali si richiede durabilità e resilienza, un esempio sono i cuscinetti per alberi, Fig. 1, dove il coefficiente di attrito inferiore rispetto a quello dei metalli garantisce affidabilità e risparmio di oli lubrificanti.



Figura 1: cuscinetti a sfera in nitruro di silicio [3]

## 1.2 Struttura cristallina

Il nitruro di silicio si presenta in due forme cristalline,  $\alpha$  e  $\beta$ , entrambe esagonali e distinguibili solo dalla sequenza di impilaggio dei piani di Si e N: ABCD per la prima forma e ABAB per la seconda. Gli strati CD sono simili agli strati AB a meno di una rotazione di  $180^\circ$ ; per questo motivo, come mostrato in Fig. 2, i tunnel creati dagli anelli esagonali nella struttura  $\beta$  sono, nella struttura  $\alpha$ , chiusi a formare due larghi interstizi, che risultano in una maggiore predisposizione ad accomodare altri elementi.

La struttura generale consiste in un *framework* di tetraedri di  $\text{Si}_3\text{N}_4$  leggermente distorti e uniti da atomi di azoto condivisi al vertice, in modo che ogni atomo di azoto sia comune a tre tetraedri. La trasformazione irreversibile ricostruttiva  $\alpha \rightarrow \beta$ , che implica la rottura dei legami e la completa riorganizzazione delle unità strutturali, avviene a circa  $1400^\circ\text{C}$  quando la forma meno stabile,  $\alpha$ , si trasforma nella forma  $\beta$ , chimicamente e termicamente più stabile. Per ovviare alla limitata autodiffusione del nitruro di silicio, la trasformazione in sinterizzazione viene condotta con l'ausilio di additivi di processo.

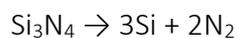
Durante la sinterizzazione, la trasformazione avviene tramite dissoluzione dei grani  $\alpha$  nel vetro ossinitrato formatosi per reazione con gli additivi e con lo strato di silice che riveste il nitruro di silicio e per successiva precipitazione di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . È stata però riportata anche la trasformazione senza additivi. Hou et al. hanno realizzato manufatti in  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  con dimensione dei grani di circa  $260\text{nm}$  partendo da polveri pure di  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  con diametro medio pari a  $2\mu\text{m}$  circa [6]. Le polveri sono state sinterizzate a  $1900^\circ\text{C}$  per 3 minuti con una pressione di  $5,5\text{GPa}$ : lo studio ha concluso che con questo metodo è possibile ottenere una microstruttura a grana submicrometrica. Questa caratteristica risulta in una elevata tenacità (circa  $4,1\text{MPa m}^{1/2}$ , superiore del 36% rispetto a quella del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  convenzionale senza additivi) che non ha limitazioni, come generalmente accade, la durezza, la quale è risultata pari a circa  $20\text{GPa}$ , ovvero prossima a quella del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  monocristallino.

Esiste anche una forma  $\gamma$  cubica, le cui proprietà superano quelle delle due forme di cui sopra, ma è difficile da produrre a scopi industriali, in quanto consiste in uno spinello cubico ottenuto dalla nitrurazione diretta di monocristalli di silicio a temperature oltre i  $2000\text{K}$  e sotto pressioni di circa  $15\text{GPa}$  [3], [7].

Riguardo ai difetti puntuali del nitruro di silicio, la prima fonte di vacanze è l'attivazione termica, mentre la seconda fonte è il raggiungimento della neutralità elettrica intorno a quei siti atomici nei quali l'ossigeno sostituisce l'azoto; dunque, la densità di vacanze dipende dal contenuto di ossigeno disciolto nella struttura reticolare [8].

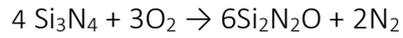
Poca attenzione invece è stata rivolta ai difetti lineari. Infatti, il ruolo delle dislocazioni nel nitruro di silicio è trascurabile in quanto la natura direzionale dei legami covalenti ne ostacola il moto e perché le strutture atomiche a simmetria esagonale presentano pochi sistemi di scorrimento indipendenti [9], [10].

Il nitruro di silicio non presenta un ben definito punto di fusione ma in aria atmosferica o al di sotto di  $0,1\text{MPa}$  di  $\text{N}_2$  a  $1880^\circ\text{C}$  circa si decompone secondo la reazione [8]:



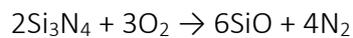
La decomposizione, come riportato in Fig. 32, dipende dalla pressione parziale di azoto e diventa di rilevante importanza al di sopra di  $1500^\circ\text{C}$ . Il diagramma di fase riportato in Fig. 3 mostra che una pressione di azoto elevata è sempre necessaria ai fini della sinterizzazione, sottolineando l'importanza del controllo di questa grandezza per evitare la decomposizione indesiderata del ceramico.

Dal punto di vista delle applicazioni ad alta temperatura è utile lo studio dell'ossidazione del nitruro di silicio. Questo materiale può ossidarsi secondo due meccanismi diversi in dipendenza della temperatura e della pressione parziale di ossigeno. A pressioni parziali di ossigeno relativamente alte si ha l'ossidazione passiva che procede secondo una delle seguenti reazioni [8]:



Lo strato di silice, poco permeabile all'ossigeno, previene l'ossidazione del *bulk* ceramico. Questo meccanismo è simile al meccanismo di ossidazione del SiC a meno del fatto che, nel nitruro di silicio, si può formare uno strato di ossinitruro direttamente al di sotto dello strato di silice [11]. La configurazione a doppio strato conferirebbe al nitruro di silicio una resistenza all'ossidazione superiore a quella del SiC nell'intervallo 1000-1400°C.

A pressioni parziali di ossigeno basse si ha invece l'ossidazione attiva che procede secondo la seguente reazione:



La formazione di SiO volatile non permette lo sviluppo di uno strato protettivo quindi la degradazione del ceramico procede rapidamente in tutto il volume. Nell'intervallo 1000-1520°C la pressione parziale di ossigeno responsabile del passaggio ossidazione passiva-attiva oscilla tra 0.3 e 200Pa per il nitruro di silicio policristallino ottenuto per pressatura a caldo e per sinterizzazione.

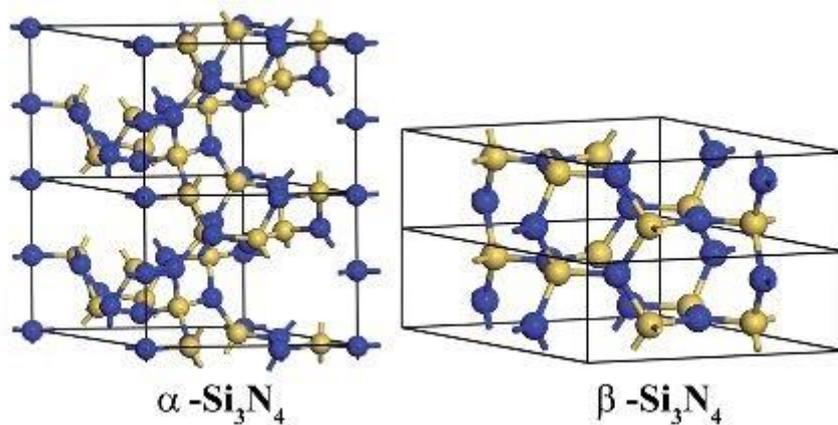


Figura 2: forme cristalline  $\alpha$  e  $\beta$  del nitruro di silicio; Si (giallo), N (blu) [12]

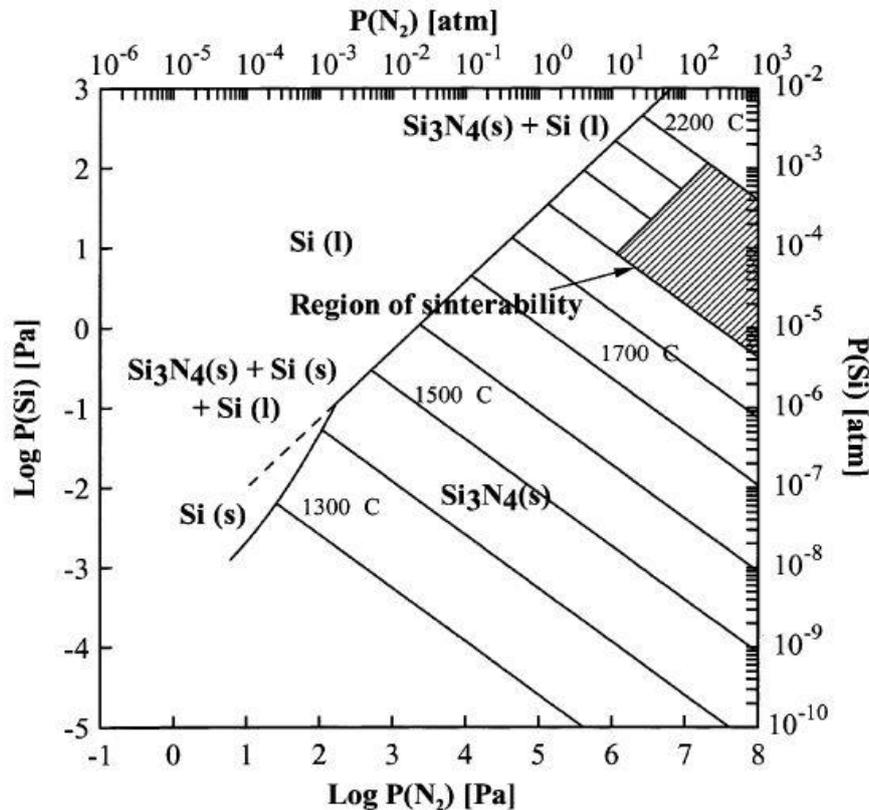


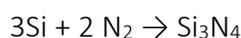
Figura 3: pressione di vapore del silicio in equilibrio con nitruro di silicio solido in funzione della pressione parziale di azoto e della temperatura [8]

### 1.3 Sintesi, sinterizzazione e microstruttura

La sinterizzazione del nitruro di silicio può essere condotta con o senza l'ausilio della pressione mentre, come discusso precedentemente, l'atmosfera di azoto è sempre necessaria. Gli additivi generalmente promuovono la densificazione da fase liquida mentre, in assenza di pressione, la riduzione della superficie specifica è la principale *driving force*. Infatti, allo scopo di aumentare la reattività del sistema e promuovere la formazione dei colli e quindi la densificazione, vengono utilizzate polveri fini di  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In ogni caso però, per ottenere la densità al 99% di quella teorica e resistenza a flessione fino a 1GPa è necessario utilizzare pressioni di azoto di almeno 10MPa nella cosiddetta sinterizzazione assistita da gas [3].

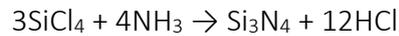
Il processo di sinterizzazione comincia dalle polveri che possono essere sintetizzate in quattro modi differenti:

1) *Nitrurazione del silicio:*



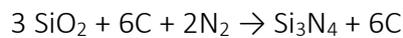
La reazione produce un solido poroso che ha bisogno di essere macinato in modo da ottenere una stretta distribuzione delle dimensioni delle particelle. Come riportato da Liu. et al, uno step di macinazione ad elevata energia porta a una microstruttura omogenea che determina migliori proprietà meccaniche del nitrato sinterizzato [13].

2) *Deposizione da fase vapore:*



La reazione produce polveri amorfe che devono essere trattate a 1300°C circa per sviluppare la cristallinità.

3) *Riduzione carbotermica della silice:*



La reazione richiede eccesso di carbonio in modo da esaurire completamente la silice, qualsiasi inclusione di carbonio può essere poi eliminata tramite cottura a 600°C. Temperatura e composizione non ottimizzati possono portare alla formazione di SiO e SiC.

4) *Precipitazione della diimide di silicio:*



Le polveri ottenute con questi metodi sono tutte impiegabili nella sinterizzazione ma possono differire in morfologia, cristallinità, contenuto di impurezze e area superficiale specifica. In ogni caso la polvere dovrebbe idealmente avere [3]:

a) morfologia simmetrica per ottenere una buona densità del verde;

b) elevata area superficiale specifica per incrementare la reattività;

c) elevato contenuto di  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> per lo sviluppo di una buona microstruttura: la fase  $\alpha$ , essendo una forma metastabile, è più reattiva della fase  $\beta$  e quindi promuove il processo di densificazione e l'elongazione dei cristalli  $\beta$ . In Fig. 4 è rappresentato l'effetto del contenuto di fase  $\alpha$  sulla tenacità a frattura del prodotto ceramico;

d) basso contenuto di impurezze per evitare reazioni non volute e la conseguente degradazione delle proprietà termomeccaniche.

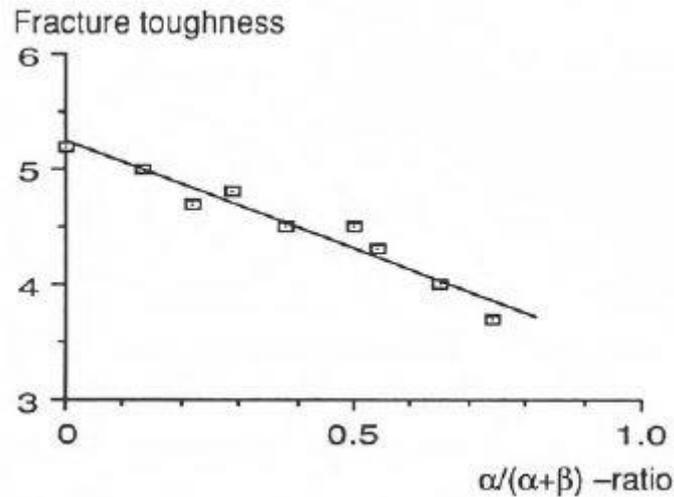


Figura 4: effetto del contenuto di fase  $\alpha$  sulla tenacità a frattura del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in peso) sinterizzato senza pressione a  $1775^\circ\text{C}$  [14]

Una volta che la polvere è stata formata, essa viene macinata con gli additivi scelti. Il preciso ruolo e il meccanismo degli additivi sarà discusso in seguito, per ora è importante menzionare gli additivi più largamente utilizzati quali  $\text{MgO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , nel caso di pressatura a caldo, e  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  nel caso di sinterizzazione senza l'ausilio della pressione [15]. Altri additivi quali terre rare con allumina o magnesia vengono impiegati con l'obiettivo di controllare la composizione della fase vetrosa intergranulare e quindi di controllare la microstruttura e le proprietà.

Gli additivi reagiscono con lo strato di silice che contamina la superficie delle particelle di nitruro di silicio e con parte del nitruro di silicio stesso portando alla formazione di un vetro ossinitruro che promuove la densificazione [16]. Il processo, che prende il nome di sinterizzazione in fase liquida e schematizzato in Fig. 7, è governato da un meccanismo di dissoluzione-precipitazione: i cristalli di  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  si dissolvono nel vetro e, una volta raggiunta la saturazione alla data temperatura di processo, precipitano sotto forma di cristalli di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  che vanno a formare una struttura interconnessa, come mostrato in Fig. 5.

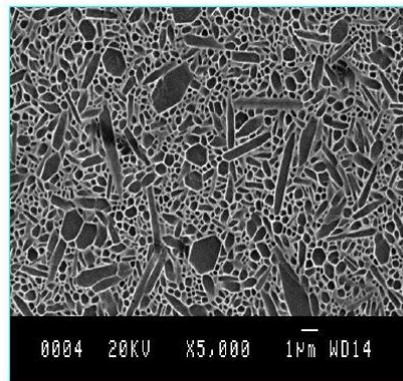


Figura 5: micrografia SEM di grani di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  densificati con ittria 6%wt e allumina 2%wt, è visibile la fase vetrosa a bordo grano [3]

Il modello di Kingery descrive sistematicamente il processo in tre stadi principali [3], come mostrato in Fig. 6:

1) *Ridistribuzione delle particelle*: è il cosiddetto periodo di incubazione della trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$ , concerne la formazione della fase liquida; il suo volume e viscosità determinano il valore del ritiro dimensionale;

2) *Dissoluzione-diffusione-precipitazione*: consiste nel precedentemente menzionato meccanismo di soluzione-precipitazione, il valore di ritiro volumetrico è espresso dalla relazione

$$\Delta V/V \propto t^{1/n}$$

dove  $t$  indica il tempo e  $n$  dipende dal tipo di additivo. In particolare, nel caso di  $MgO$   $n=3$  ed è la precipitazione a controllare il tasso di ritiro volumetrico, mentre nel caso di  $Y_2O_3$   $n=5$  e il ritiro è controllato dalla diffusione attraverso un più viscoso vetro ossinitruro;

3) *Coalescenza*: consiste nell'eliminazione della porosità chiusa, il liquido promuove la crescita di grani  $\beta$  allungati in dipendenza della chimica dell'interfaccia vetro-cristallo. Al termine di questo stadio viene raggiunto il 99% della densità teorica.

Le eccellenti proprietà del  $\beta$ - $Si_3N_4$  sono dovute alla microstruttura, che consiste in grani aciculari avvolti da una fase vetrosa contenente additivi, come ad esempio allumina ed ittria, che promuovono l'elongazione dei grani. Questa specifica morfologia attiva i meccanismi di deflessione della cricca che rendono il materiale più resistente, mentre la fase vetrosa agisce da ponte tra le superfici dei difetti. La Tabella 1 riassume le proprietà del nitrato di silicio prodotto con le principali tecniche di produzione.

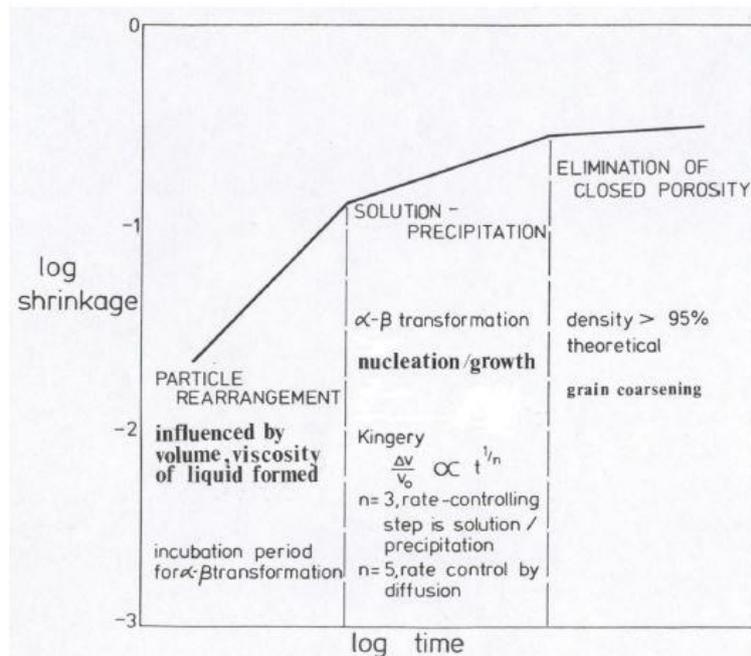


Figura 6: grafico qualitativo del modello di Kingery [3]

Tabella 1: proprietà fisiche del nitruro di silicio prodotto con le tre principali tecniche di produzione [17]

Item	Material		
	Hot pressed Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Pressureless sintered Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Reaction sintered Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Density (kg/m <sup>3</sup> )	3.07–3.37	2.8–3.4	2.0–2.8
Thermal conductivity (W/m K)	29.3	15.5	2.6–20
Specific heat (J/kg K)	711.756	711.756	–
Flexural strength (MPa)	(20 °C) 450–1200 (1400 °C) ~ 600	(20 °C) 275–1000 (1400 °C) ~ 800	(1400 °C) ~ 300 (1400 °C) ~ 400
Compressive strength (MPa)	4500	4000	–
Linear thermal expansion (×10 <sup>-6</sup> /°C)	(20–1000 °C) 3–3.9	(20–1000 °C) ~ 3.5	(20–1000 °C) 2.5–3.1
Young's modulus (GPa)	(20 °C) 250–320 (1400 °C) 175–250	(20 °C) 195–315	(20 °C) 100–220 (1400 °C) 120–200
Fracture toughness (MPa m <sup>1/2</sup> )	2.8–12	3.0–10	~ 3.6

Oltre che in fase liquida, la sinterizzazione può essere condotta con altri metodi quali, ad esempio, pressatura a caldo, *spark plasma sintering*, sinterizzazione selettiva. La pressatura a caldo, Fig. 8a, consiste nell'azione combinata di calore e pressione: il compatto di polveri viene posizionato in un contenitore in grafite e viene riscaldato tramite resistenze esterne mentre viene applicata una pressione meccanica. Il processo è utilizzato sia per i metalli che per i ceramici, le temperature possono raggiungere i 2400°C mentre la pressione può raggiungere i 50 MPa circa. Pressioni maggiori, fino a 4GPa vengono applicate invece nei processi di pressatura a freddo per compensare la temperatura che non supera i 400°C circa. Lo *spark plasma sintering*, Fig. 8b e Fig. 9, è simile alla pressatura a caldo a meno della fonte di calore. In questo caso, infatti, il calore è generato tramite delle scariche elettriche che attraversano il compatto di polveri. Questa tecnica permette di raggiungere temperature elevate in minor tempo garantendo contemporaneamente un riscaldamento uniforme del prodotto. La sinterizzazione selettiva, Fig. 10, si realizza tramite un fascio laser il quale va a riscaldare solo alcune zone del compatto di polveri. Questa tecnica è utilizzata per produrre manufatti con una precisa geometria, ovvero su misura per la specifica applicazione richiesta.

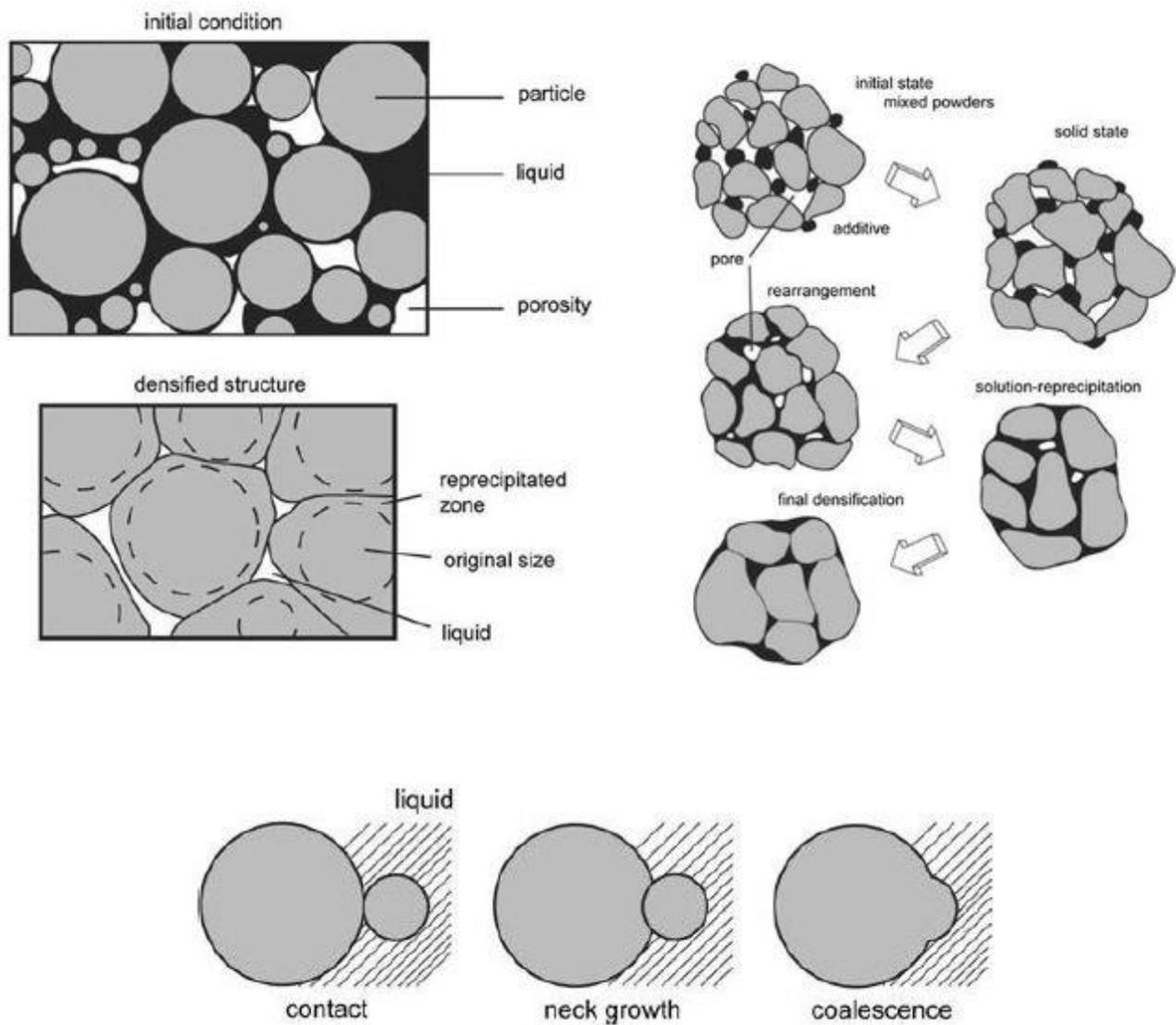


Figura 7: illustrazione schematica del meccanismo di densificazione che avviene durante la sinterizzazione in fase liquida [18], [19]

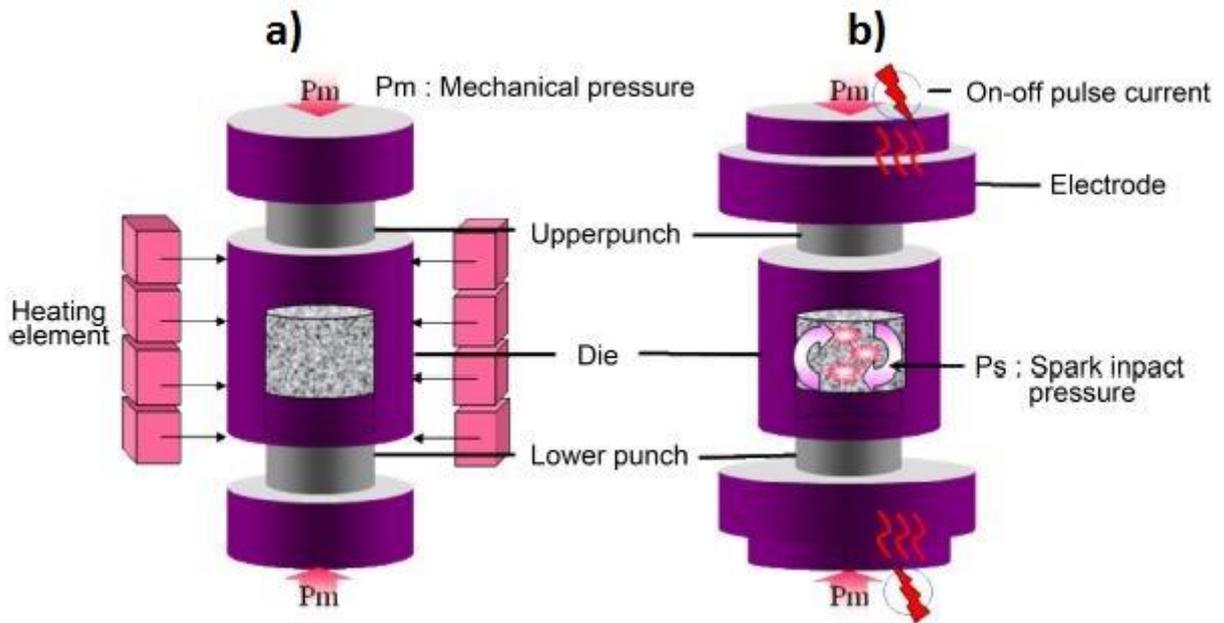


Figura 8: a) apparato utilizzato per la pressatura a caldo; b) apparato utilizzato per lo spark plasma sintering [20]

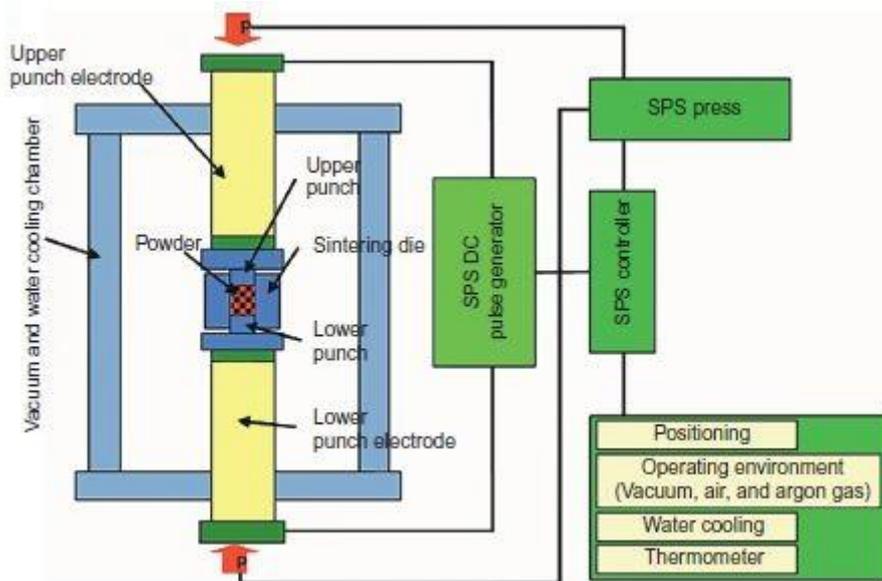


Figura 9: illustrazione schematica dell'impianto utilizzato per lo spark plasma sintering [21]

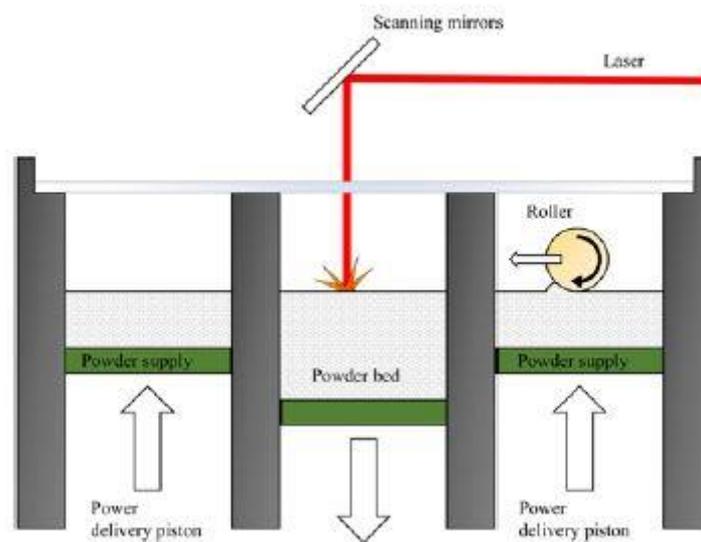


Figura 10: apparato utilizzato per la sinterizzazione selettiva con fascio laser [22]

#### 1.4 Il SiAlON

Nel 1971 fu riportata la scoperta di una soluzione solida di nitrato di silicio e allumina i quali sono particolarmente adatti alla formazione di una soluzione solida dato che presentano una struttura tetraedrica di dimensioni molto simili. Il SiAlON esiste in tre forme cristalline:

a)  $\beta$ -SiAlON ( $\beta'$ ): si forma quando l'ossigeno e l'alluminio sostituiscono rispettivamente l'azoto e il silicio nella struttura del  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la formula chimica è  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$  con  $z$  che varia da 0 a 0.42. Questa fase mostra simmetria esagonale. Rispetto al sistema nitrato di silicio/additivi, l'aggiunta di ossidi produce un maggior volume di liquido viscoso che promuove la rimozione dello strato di silice che avvolge le particelle. Il processo di sinterizzazione può essere ancora analizzato tramite il modello di Kingery, una parte del liquido in eccesso dopo la densificazione può devetrificare riducendo la frazione amorfa residua comportando quindi un miglioramento delle proprietà meccaniche, in particolare della tenacità a frattura. Ad esempio, è risultato che la presenza di ittria può portare alla formazione di un granato di ittrio e alluminio (YAG) che incrementa la resistenza al creep fino a circa  $1400^\circ\text{C}$  in atmosfera inerte. Inoltre, la presenza di un vetro a base di ittria che rammollisce può incrementare il valore di  $K_{IC}$  e quindi la tenacità a frattura: ciò è dovuto all'abilità di accomodare deformazioni plastiche tramite flusso viscoso [3].

b)  $\alpha$ -SiAlON ( $\alpha'$ ): è basato sulla struttura dell' $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la formula chimica è  $\text{M}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ , dove  $M$  indica lo ione metallico ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , o ioni di terre rare) incluso per assicurare la compensazione di carica e  $x$  ( $<2$ ) dipende alla valenza dello ione  $M$ . Questo composto presenta simmetria trigonale. Questa fase è presente nei compositi  $\alpha'$ - $\beta'$  la cui densificazione avviene per sinterizzazione da fase liquida ed è favorita dalla presenza di liquido viscoso. In teoria, il liquido viene consumato completamente portando alla formazione della soluzione solida. In pratica, invece, la reazione non

viene completata poiché il liquido residuo presenta una viscosità troppo elevata che ostacola la diffusione atomica. Per ovviare a questo problema vengono in genere utilizzate quantità di ossidi in eccesso in modo che, incrementando la quantità di liquido, la reazione proceda fino alla fine. Le quantità di ossidi e di ione metallico sono scelte in modo da ottimizzare la viscosità del liquido di reazione e la quantità di fase amorfa residua che, se eccessiva, ha un effetto deleterio sulle proprietà meccaniche. La fase  $\alpha'$  può accomodare diversi elementi metallici mentre la fase  $\beta'$  può accomodare solo Al. Dunque, quando la fase  $\alpha'$  raggiunge la saturazione, gli elementi metallici segregano a bordo grano formando la fase amorfa residua di tipo M-SiAlON. Di conseguenza, la composizione finale, ovvero il rapporto  $\alpha':\beta'$ , è determinato dalla quantità di ione M [3]. Il processo permette di controllare la quantità di fase  $\alpha'$  in dipendenza delle proprietà richieste dal prodotto finito. I compositi  $\alpha'$ - $\beta'$  sono utilizzati come inserti a basso costo di attrezzi da taglio.

c) O-SiAlON (O'): è isostrutturale [23] con la forma ortorombica dell'ossinitruro di silicio la cui unica forma cristallina conosciuta è  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , mostrata in Fig. 11. La composizione generale è  $\text{Si}_{2-n}\text{Al}_n\text{O}_{1+n}\text{N}_{2-n}$ , la sua presenza nei sistemi SiAlON è fondamentale in quanto esso può accomodare più elementi modificatori rispetto ai vetri ossidici, incrementando quindi la viscosità del sistema senza lasciare atomi di ossigeno non pontanti.

Il SiAlON è caratterizzato da una miglior resistenza all'ossidazione e all'abrasione. In più, se dopato con terre rare, assume la proprietà della fotoluminescenza che si mantiene stabile in un ampio intervallo di temperatura ed è quindi impiegato come fosforo nei dispositivi LED [24].

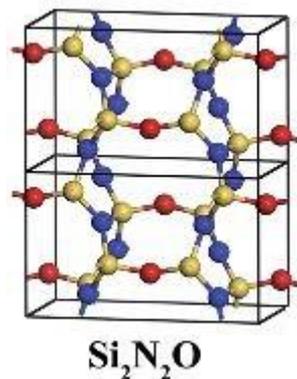


Figura 11: fase cristallina dell'ossinitruro di silicio; Si (giallo), N (blu), O (rosso) [12]

### 1.5 Il ruolo della fase vetrosa a bordo grano

La chimica dei bordi di grano influenza direttamente la forza del legame interfacciale e quindi le proprietà meccaniche. Elevati valori di  $K_{IC}$  (>7-10) e curve R crescenti (caratteristiche dei materiali nei quali l'energia richiesta per la propagazione della cricca aumenta proporzionalmente alla dimensione del difetto) possono essere ottenute sviluppando una distribuzione bimodale del diametro dei grani, che consiste in grani allungati immersi in una matrice a grana fine [25]. Queste caratteristiche migliorano le proprietà meccaniche tramite l'attivazione di meccanismi quali *bridging* delle cricche, rotazione dei grani e deflessione della cricca tramite il *debonding* interfacciale. A questo scopo, il

rapporto Y: Al negli additivi è fondamentale in quanto esso modifica la composizione della fase vetrosa che circonda i grani allungati. Riducendo il contenuto di alluminio è possibile generare una interfaccia chimicamente e strutturalmente discontinua che favorisce il tipo di frattura intergranulare [25].

In più, essendo il nitrato di silicio particolarmente sensibile agli additivi, il tipo di terre rare utilizzato è un altro parametro importante: gli studi mostrano che la modifica delle proprietà dipende da dove segregano queste specie dato che, introducendo anisotropia, incrementano la lunghezza del percorso della cricca. Il sito di segregazione preferenziale dipende dal raggio ionico delle terre rare, quindi La e Lu mostrano rispettivamente la più forte e la più debole attitudine a segregare alla superficie dei grani [3]. Di conseguenza, si può concludere che maggiore è il raggio ionico, più accentuato è il fenomeno di segregazione all'interfaccia. Il fenomeno di segregazione è in contrasto con lo sviluppo di una viscosità tale da garantire un buon comportamento a creep. Infatti, come accennato in precedenza, una fase vetrosa molto viscosa porta ad un flusso viscoso più lento tra i grani e quindi controlla meglio il *creep rate*. È possibile ottimizzare la viscosità controllando la composizione del vetro ossinitrato che si forma per reazione con il nitrato di silicio. Il vetro ossinitrato presenta  $T_G$  (temperatura di transizione vetrosa), modulo elastico e viscosità superiori rispetto ai vetri ossidici. L'entità di queste proprietà trova la sua origine nel legame Si-N (0,162 nm) che è più forte del legame Si-O (0,173 nm [26]) e nel fatto che l'ossigeno che coordina due atomi viene sostituito dall'azoto che ne coordina tre, naturalmente il numero più elevato di legami Si(O,N)<sub>x</sub> rende la struttura tetraedrica più compatta [27]. Di conseguenza, presentando il vetro ossinitrato il vantaggio di poter accomodare più elementi modificatori quali le terre rare, risulta possibile controllare la viscosità del sistema ottimizzando la quantità di terre rare inserite.

Si può quindi concludere che la viscosità può essere incrementata sostituendo l'ossigeno con l'azoto, incrementando il rapporto Y: Al in modo che l'alluminio passi dal coordinare 4 al coordinare 6 atomi di ossigeno, e aggiungendo ioni di terre rare più piccoli, ad esempio Er piuttosto che Ce [3]. Come mostrato in Fig. 12, la viscosità decresce secondo l'ordine Er>Ho>Dy>Y>Sm>Ce>Eu ed è interessante notare che ioni di raggio minore, segregando in zone ricche di Si-O, riducono lo spessore dello strato intergranulare, dal cui flusso viscoso dipendono i primi stadi del creep. Quindi, una tecnica per dimensionare la viscosità di questo tipo di sistemi consiste nel trovare un buon compromesso tra la grandezza dell'atomo di terra rara scelto e il contenuto di azoto. La viscosità della fase vetrosa a bordo grano influenza il processo di soluzione-precipitazione durante la sinterizzazione. Gli additivi utilizzati per controllare la composizione della fase intergranulare sono divisi in due categorie [8]:

- ossidi e non ossidi: ad es. AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promuovono la formazione di una fase viscosa che può entrare in soluzione solida con il nitrato di silicio o restare in forma amorfa a bordo grano in dipendenza della quantità; ad esempio l'aggiunta di AlN e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce SiAlON con contenuto ridotto di fase amorfa mentre l'aggiunta di Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in quantità del 1-3% in peso produce una fase amorfa del 2-6% in volume [14], [28], [29];

- ossidi di metalli e terre rare: ad es. MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> dopo la reazione con il nitrato di silicio restano in forma amorfa o parzialmente cristallina nei punti di giunzione tra i grani.

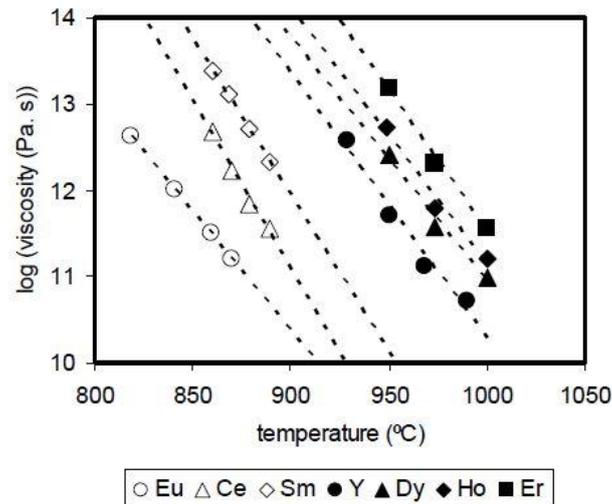


Figura 12: curve di viscosità di differenti vetri RE-SiAlON con contenuto di azoto costante [3]

## 1.6 Proprietà meccaniche

### 1.6.1 Tenacità a frattura

La tenacità è la capacità di un materiale di assorbire energia e deformarsi plasticamente prima della rottura e, matematicamente, corrisponde all'area sottostante la curva sforzo-deformazione. I materiali ceramici, intrinsecamente fragili, sviluppano la frattura tramite innesco e propagazione della cricca.

Nel caso specifico del nitrato di silicio, la tenacità dipende da:

- tipi di additivi;
- quantità di additivi;
- processo di densificazione;
- tempo di densificazione e trattamento termico;
- microstruttura.

Knutson et al. hanno dimostrato che i sistemi contenenti più di un additivo densificano più velocemente e a minori temperature dei sistemi contenenti un solo tipo di additivo [30]. Un esempio è la miscela  $\text{SiO}_2: \text{Y}_2\text{O}_3: \text{Al}_2\text{O}_3$  [2]. Lee et al. hanno dimostrato che  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  è un additivo efficace nel nitrato di silicio sinterizzato con gas in pressione, in quanto promuove la crescita rapida dei grani in quelle regioni relative alla trasformazione  $\alpha \rightarrow \beta$ , mentre la nucleazione di grani  $\beta$  contribuisce alla costruzione della struttura a grana fine in modo tale che la grana del prodotto esibisca una distribuzione bimodale [31].

Gli additivi sono aggiunti in quantità generalmente inferiori al 10% in peso poiché un contenuto più elevato accelera l'elongazione dei grani ed inoltre, riducendo il contenuto di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , riduce la resistenza al creep. Il problema tecnico in questo caso consisterebbe nel liquefare completamente il sistema di additivi. A questo proposito, Tiegs et al. hanno dimostrato che la tenacità del nitrato di silicio con elevato contenuto di additivi ottenuto per sinterizzazione o per nitrurazione può essere

migliorata coadiuvando i processi menzionati con un forno a microonde che promuove la fusione della fase a bordo grano, promuove l'eliminazione della microporosità residua, e nel caso del *reaction bonded*  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , accelera la nitrurazione delle preforme [32]. Inoltre, dato che la dimensione dei grani influenza la lunghezza del percorso intergranulare delle cricche, un trattamento termico sul prodotto sinterizzato è generalmente effettuato allo scopo di promuovere la crescita dei grani. Nel caso di nitruro di silicio ottenuto per pressatura a caldo, ciò consiste nell'aumentare direttamente il tempo dedicato alla densificazione. Il limite superiore di questa tecnica di tenacizzazione è imposto dal fatto che se i grani crescono eccessivamente l'energia richiesta dalla frattura intergranulare diventa superiore a quella richiesta dalla frattura intragranulare, per cui la cricca sarà propensa a propagare attraverso i grani vanificando il meccanismo di deflessione assicurato dalla grana a distribuzione bimodale [33].

Una tecnica ampiamente utilizzata per tenacizzare il nitruro di silicio è il *seeding*. Questa tecnica consiste nell'aggiungere semi di cristallizzazione alla miscela di polveri da sinterizzare in modo tale da aumentare il numero di siti per la nucleazione eterogenea dei cristalli di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . I semi vengono integrati nella struttura finale del ceramico ed inoltre attivano il meccanismo di tenacizzazione per attrito interfacciale da *pull-out* [2]. Il *seeding* può essere condotto con differenti materiali.

Balazsi et al. hanno dimostrato che i nanotubi di carbonio a parete multipla in quantità inferiori al 2% in peso agiscono da semi di cristallizzazione nei confronti del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  e vengono inclusi e preservati nella struttura del composito ottenuto [34]

Lee et al. hanno dimostrato un effetto simile tramite l'aggiunta di zirconia o di nanoparticelle di TiN. [35], [36].

Il metodo di *seeding* più largamente accettato è però quello effettuato tramite l'aggiunta di monocristalli di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  con rapporto di forma fino a 5 ed in quantità inferiori al 3-5% in peso [2], [37]. I monocristalli, rappresentati in Fig. 13, possono essere preparati con diverse tecniche quali deposizione CVD, deposizione VLS, nitrurazione di un letto di polveri o per sinterizzazione senza pressione. Questi processi comportano l'uso di additivi che devono essere successivamente rimossi tramite trattamenti con acidi [2].



Figura 13: micrografia SEM di un seme di cristallizzazione di  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ottenuto per sinterizzazione senza pressione [2]

La quantità dei semi deve essere attentamente controllata in modo da evitare la compenetrazione dei grani, mentre la loro forma influenza il processo di densificazione anche per lunghi tempi di trattamento. Infatti, semi troppo lunghi ostacolano il processo di riarrangiamento della struttura e non consentono il raggiungimento di densità prossime a quella teorica, come mostrato dal grafico in Fig. 14. Inoltre, in accordo con la cinetica di nucleazione, quantità di semi troppo elevate (generalmente superiori al 4-5% in peso) favoriscono la nucleazione dei cristalli  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ma ne inibiscono la crescita. La tenacità a frattura, come evidenziato in Fig. 15, dipende quindi dal tempo di sinterizzazione e dalla quantità dei semi [2].

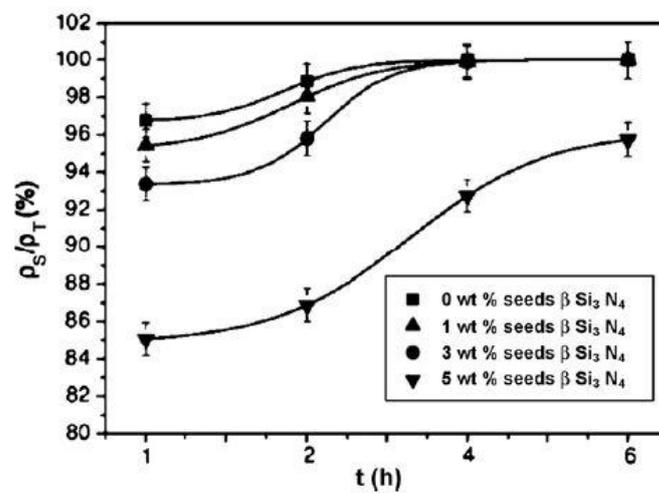


Figura 14: effetto del tempo di sinterizzazione e della quantità di semi sulla densità relativa del nitruro di silicio ottenuto per sinterizzazione a  $1800^\circ\text{C}$  [2]

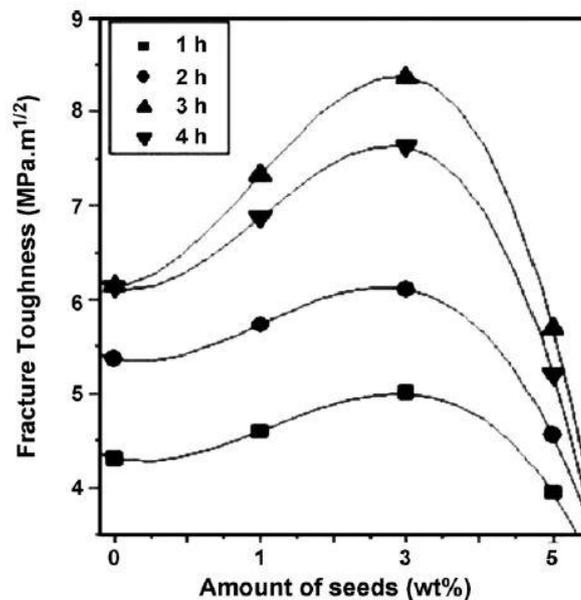


Figura 15: effetto del tempo di sinterizzazione e della quantità di semi sulla tenacità a frattura del nitruro di silicio ottenuto per sinterizzazione a  $1800^\circ\text{C}$  con  $\text{CeO}_2$  [2]

Come accennato precedentemente nel paragrafo descrittivo della fase vetrosa a bordo grano, un'altra tecnica, seppur meno efficace, per tenacizzare il nitrato di silicio è quella di ridurre il contenuto di ossigeno nelle zone di giunzione tra i grani. Kim et al. hanno infatti dimostrato che l'aggiunta di polvere di carbonio in quantità inferiori allo 0.5 % in peso ed un trattamento termico di carboriduzione riducono il contenuto di ossigeno nelle regioni intergranulari, favorendo così la cristallizzazione di queste ultime [38]. Lee et al hanno dimostrato che l'aggiunta di carbonio non incrementa significativamente la tenacità a frattura e quindi la non cristallizzazione dei punti di giunzione è, insieme alla microstruttura bimodale, un requisito fondamentale per migliorare la tenacità a frattura del nitrato di silicio sinterizzato [39].

La Tabella 2 riporta alcuni risultati degli esperimenti relativi alla tenacità a frattura (misurata tramite il metodo non distruttivo di indentazione) di materiali ceramici a base di nitrato di silicio ottenuti con differenti additivi e differenti tecniche.

Tabella 2: risultati degli esperimenti di misura della tenacità a frattura con il metodo di indentazione di differenti tipi di nitrato di silicio [2]

COMPOSIZIONE [% IN PESO]	CONDIZIONI DI SINTERIZZAZIONE	TENACITÀ A FRATTURA [MPa m <sup>1/2</sup> ]	FONTE
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 3% MgO + 1.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5% SiO <sub>2</sub>	1780°C, 1.5h e 3h, sovrappressione N <sub>2</sub>	6.2 ± 0.5 – 1780°C, 1.5h, macinato ad alta energia 6.4 ± 0.5 – 1780°C, 3h, macinato ad alta energia 6.3 ± 0.5 – 1780°C, 3h, macinato convenzionalmente	X.J. Liu et al. (2005)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 5% MgO + 4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1700°C, 1h senza sovrappressione	7.5	G. Ling et al. (2005)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / SiO <sub>2</sub> / Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 85:10:5 molare	1750°C, 1h, pressione N <sub>2</sub> 0.1Mpa	6.3 con carico di 98N 9.1 con carico di 588N	Y.S. Zheng et al. (2001)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spark plasma sintering, 1500°C, 3min, pressione 50Mpa	5.2	Cs. Balazsi et al. (2006)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% MWNT	Spark plasma sintering, 1500°C, 5min, pressione 50Mpa	5.3	H.D. Kim et al. (2002)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0 e 0.5% C polvere	1850°C, 6h, sovrappressione N <sub>2</sub> 2MPa	5.1 0% C polvere 6.6 0.5% C polvere	H.D. Kim et al. (2004)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiN con 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pressatura a caldo, 1800°C, 2h, atmosfera N <sub>2</sub>	6.5 con 7.5 %vol TiN	T.N. Tieggs et al. (1996)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1780-1800°C, 2h, sinterizzazione in forno in grafite, 1atm N <sub>2</sub>	6.1 Si grado 4C 5.7 Si grado 5C	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 10% α- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		6.6	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0% α- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		4.5	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 6.4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3.2% MgO e 10% α- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		7.5	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Microonde 2.45GHz, 1800-1825°C, 27h Convenzionale 1800-1825°C, 27h	5.3 ± 0.2 fino a 8.8 ± 0.4 5.0 ± 0.3 fino a 7.7 ± 0.4	T.N. Tieggs et al. (1990)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sintered reaction bonded	1950°C, 3h, 1.3Mpa N <sub>2</sub> , trattamento termico 1150 o 1600°C per 5 o 20h in forno di grafite o a microonde	4.5 per entrambi i tipi di trattamento	J.O. Kiggans et al. (1992)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gas pressure reaction bonded	1950°C, 3h, 1.3Mpa N <sub>2</sub> , trattamento termico 1150 o	8 per entrambi i tipi di trattamento	T.N. Tieggs et al. (1994)

	1600°C per 5 o 20h in forno di grafite o a microonde		
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Injection molded e poi 1750°C in sovrappressione N <sub>2</sub>	4.6	J. Neil et al. (1990)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 10% CeO <sub>2</sub> e 3% semi β- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1800°C, 1-2-4-6h	8.4 4h 7.5 6h 6.1 2h 5.0 4h	A. Vuckovic (1995)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Injection molded + HIP a 1750°C	4.2	G. Bandyopadhyay et al. (1991)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Assistita da gas, tra 1850-2000°C	7.5 ± 0.3 fino a 8.4 ± 0.3	T.N. Tiegs et all. (1995)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> – Sr <sub>2</sub> La <sub>4</sub> Yb <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1800°C, 1.8MPa N <sub>2</sub>	7.3 ± 0.7 30min 7.1 ± 0.5 60min 5.7 ± 0.1 240min	S. Ribeiro et al. (2004)

### 1.6.2 Resistenza a flessione

La misura della resistenza di materiali fragili quali i ceramici presenta notevoli difficoltà data la forte sensibilità ai difetti, specialmente quelli superficiali, alle condizioni di prova, alla geometria del provino e alla distribuzione delle tensioni entro esso. Ciò induce una forte aleatorietà nei valori di resistenza ottenuti. In questo contesto, la statistica di Weibull rappresenta un efficace strumento di caratterizzazione dei materiali ceramici. Infatti, tramite questo approccio è possibile estrapolare il cosiddetto modulo di Weibull che è una misura dell'ampiezza della distribuzione della probabilità che il provino si fratturi sotto determinate condizioni di lavoro. Il valore del modulo di Weibull per i metalli è considerabile tendente a infinito, ciò si traduce sia nella perfetta ripetibilità delle prove di caratterizzazione sia nella uguaglianza dei risultati ottenuti con prove differenti, come prova di trazione e prove di flessione a tre o quattro punti [40]. Per i materiali ceramici, invece, il modulo di Weibull varia in un intervallo molto ampio: tra 3 e 10, generalmente, per i ceramici tradizionali e tra 10 e 45 per i ceramici tecnici. Nonostante i materiali ceramici possano lavorare in trazione [40], come ad esempio il vetro temprato o il calcestruzzo armato, l'elevata sensibilità ai difetti, la rapida frattura che sopraggiunge con deformazioni inferiori allo 0.1% e la difficoltà nel modellare provini nella classica forma *a osso di cane* senza garantire una buona finitura superficiale hanno determinato l'inapplicabilità della classica prova di trazione. D'altro canto, però, le prove di flessione a tre e quattro punti sono largamente utilizzate per la misura della resistenza, nonché, se con provini intagliati, rappresentano i metodi di misura della tenacità che comportano la rottura del provino. Queste due prove, oltre a fornire risultati comparabili, sono anche facilmente ripetibili data la semplicità della configurazione. Una vista schematica della prova di flessione a tre e quattro punti è riportata in Fig. 16.

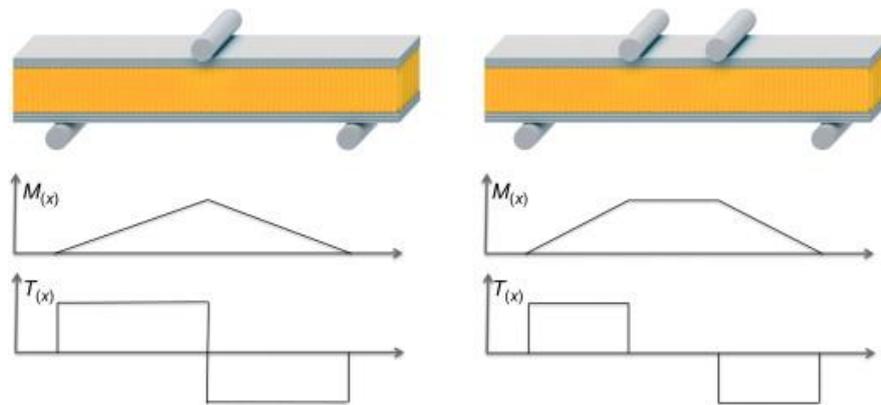


Figura 16: schematizzazione della prova di flessione a tre e quattro punti:  $M(x)$  (momento flettente),  $T(x)$  (taglio) [41]

La prova di flessione a tre punti è vantaggiosa in termini di semplicità di configurazione e preparazione del provino, ma è più sensibile alla velocità di applicazione di carico, in quanto il massimo valore è applicato solo alla porzione direttamente sottostante al cuscinetto centrale. La prova di flessione a quattro punti, invece, risulta molto più adatta allo studio di materiali fragili in quanto il carico massimo, come si evince dal grafico del momento, è distribuito uniformemente nella regione di provino compresa tra i due cuscinetti superiori e, in più, tale regione non è soggetta a sforzi di taglio; il principale svantaggio di questa configurazione è una più complessa distribuzione degli sforzi entro il provino.

La misura della resistenza del nitruro di silicio è di importanza rilevante nel settore automobilistico ed energetico in quanto questo materiale è utilizzato per realizzare rotori di turbine radiali, combustori, componenti di turbine a gas che lavorano con temperature in ingresso fino a  $1300^{\circ}\text{C}$ . La resistenza meccanica del nitruro di silicio, inoltre, degrada generalmente oltre i  $1000^{\circ}\text{C}$  in corrispondenza dei quali la fase amorfa intergranulare rammollisce e porta allo snervamento. L'attuale ricerca mira a trovare gli additivi necessari a spostare questo limite termico quanto più in alto possibile, in modo da poter fabbricare macchine industriali dal rendimento elevato il quale, come noto, è direttamente proporzionale alla differenza tra la temperatura in uscita e la temperatura in ingresso [2].

Nel campo automobilistico uno studio affrontato da Opel AG in collaborazione con DaimlerChrysler AG ha dimostrato che l'uso del nitruro di silicio per la fabbricazione di valvole comporta una riduzione di peso del 60%, un aumento di efficienza del 20% del sistema di distribuzione, un risparmio di carburante del 4% e una riduzione del 20% delle emissioni di CO rispetto allo stesso sistema realizzato in acciaio al cromo HNV3 [42]. Inoltre, è da menzionare l'effetto del processo sulla resistenza meccanica del nitruro di silicio: è conveniente utilizzare metodi che non lascino eccessivi stati tensionali residui sul prodotto, ad esempio, nel caso di rotori, soprattutto nella porzione centrale che deve essere giuntata all'albero, generalmente in acciaio o in superlega di nichel. Infatti, la giunzione metallo-ceramica richiede l'utilizzo di strati di materiali intermedi che devono non solo rendere possibile la giunzione ma anche graduare la discrepanza tra i coefficienti di espansione termica, la quale genera ulteriori stati tensionali residui [2]. Nella Tabella 3 sono tabulati i valori di resistenza meccanica di componenti di rotori e statori realizzati con differenti tipi di nitruro di silicio, sia quelli allo stato dell'arte che quelli prodotti industrialmente.

Tabella 3: risultati di esperimenti di misura della resistenza a flessione di diversi tipi di nitruro di silicio [2]

COMPOSIZIONE [% IN PESO]	CONDIZIONI DI SINTERIZZAZIONE	RESISTENZA A FLESSIONE [MPa]	METODO DI MISURA	DI FONTE
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1700 – 1760°C	820 fino a 1000°C	Flessione a 3 punti	T. Shimizu et al. (1990)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4% MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1700 – 1760°C	700 fino a 1000°C	Flessione a 4 punti	T. Shimizu et al. (1990)
SN-88 prodotto da NGK (USA)	1600-1800°C in atmosfera di N <sub>2</sub>	790 (T <sub>AMB</sub> ) 760 (1400°C)	Flessione a 4 punti	Y. Kobayashi et al. (1988) (1999)
SN-252 prodotto da Kyocera (Giappone)	1600-1800°C in atmosfera di N <sub>2</sub>	65 (T <sub>AMB</sub> ) 491 (1371°C)	Flessione a 4 punti	Y. Kobayashi et al. (1988), (1999)
SN-84 prodotto da Kyocera (Giappone)	1600-1800°C in atmosfera di N <sub>2</sub>	938 (T <sub>AMB</sub> ) 846 (1200°C)	Flessione a 4 punti	Y. Kobayashi et al. (1988), (1999)
SN-50 prodotto da Kyocera (Giappone)	Sinterizzato senza pressione	520 (T <sub>AMB</sub> ) 330 (1000°C)	Flessione a 4 punti	Y. Kobayashi et al. (1988), (1999)
SN-81 prodotto da Kyocera (Giappone)	Sinterizzato senza pressione	690 (T <sub>AMB</sub> ) 690 (1000°C) 590 (1200°C) 270 (1300°C)	Flessione a 4 punti	Y. Kobayashi et al. (1988), (1999)
SN-84H prodotto da Kyocera (Giappone)	Sinterizzato senza pressione + post HIP	930 (T <sub>AMB</sub> ) 900 (1000°C) 900 (1000°C) 600 (1300°C)	Flessione a 4 punti	Y. Kobayashi et al. (1988), (1999)
GPSSN-NTK EC-141 prodotto da NGK (USA)	Sinterizzazione con pressione di gas	900 (T <sub>AMB</sub> ) 850 (800°C) 740 (1000°C)	Flessione a 4 punti	M. Ito et al. (1988)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1800°C, 30-60-240 min, 1.8MPa N <sub>2</sub>	402 (T <sub>AMB</sub> ) 241 (1200°C) 30 min 437 (T <sub>AMB</sub> ) 231 (1200°C) 60 min 469 (T <sub>AMB</sub> ) 219 (1200°C) 240 min	Flessione a 4 punti	S. Ribeiro et al. (2004)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% MWNT	Sinterizzato + HIP, 1700°C in N <sub>2</sub> ad elevata purezza	200 (T <sub>AMB</sub> )	Flessione a 4 punti	Cs. Balazsi et Al. (2006)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1900°C, 10h, 1MPa N <sub>2</sub>	564 (T <sub>AMB</sub> )	Flessione a 4 punti	K. Rundgren et Al. (1996)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prodotto da NGK (USA)	Sinterizzato con pressione di gas + post HIP	687-725 (T <sub>AMB</sub> )	Flessione biassiale	Y. Katano et Al. (1991)

### 1.6.3 Caratterizzazione meccanica: single-lap shear test

Le prove di taglio rappresentate in Fig. 17 sono utilizzate per testare le proprietà meccaniche delle giunzioni. Le prove SL, SLO, DLO, DN presentano una configurazione relativamente semplice ma misurano solo la resistenza apparente in quanto non riescono a generare uno stato tensionale di taglio puro nella zona di giunzione. Con i test di torsione è possibile generare sforzo di taglio puro e misurare il valore vero di resistenza che, specialmente nel caso di provini piccoli, può discostarsi significativamente dal valore apparente [43]. Il *single lap shear test* è il metodo di maggior rilievo in quanto presenta bassi costi e semplice configurazione [44]. La prova può essere condotta sia in trazione che in compressione. Il provino consiste di due substrati rettangolari (tipicamente 100mmx25mmx1,5-2mm) giuntanti per una lunghezza che varia tra i 12,5mm e i 25mm, Fig. 18. Le estremità possono essere a loro volta giuntante ad un substrato dello stesso materiale in modo da ridurre l'eccentricità del carico che risulterebbe in un momento flettente indesiderato nella zona di misura, Fig. 19a.

Nel caso di ceramici e compositi, però, per ridurre il momento flettente la prova viene effettuata con un sistema di afferraggio differente (SLO), come mostrato in Fig. 19b: il provino è chiuso tra due piastre parallele in acciaio che consentono la presa libera del provino eliminando i problemi di allineamento [45].

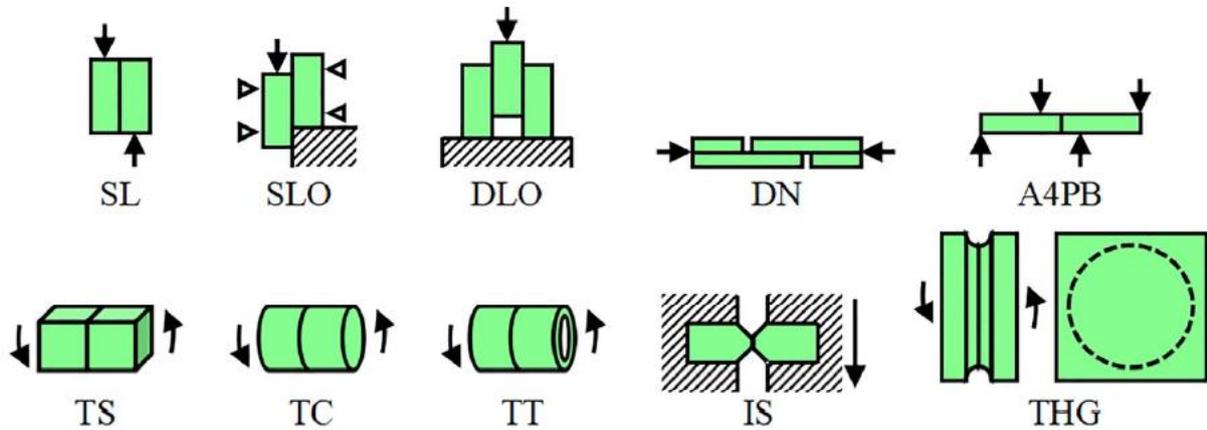


Figura 17: configurazione delle prove di taglio: SL, single lap; SLO single lap offset; DLO double lap offset; DN double notch; A4PB asymmetric 4-point bending; TS torsion square; TC torsion cylinder; TT torsion tube; THG torsion hourglass; IS iosipescu shear test [43]

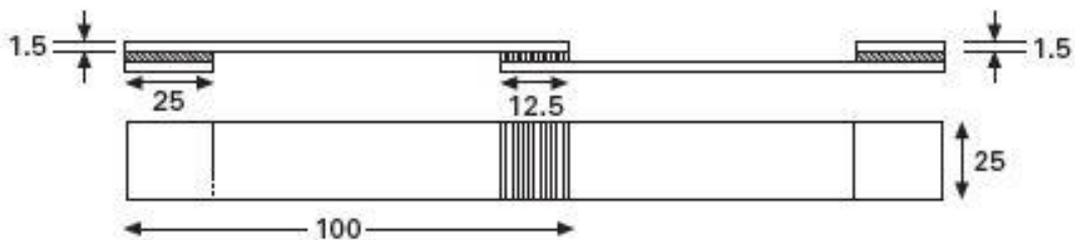


Figura 18: tipico provino per il single lap shear test specificato dagli standard (ad es. ISO 4587, ASTM D 1002) [44]

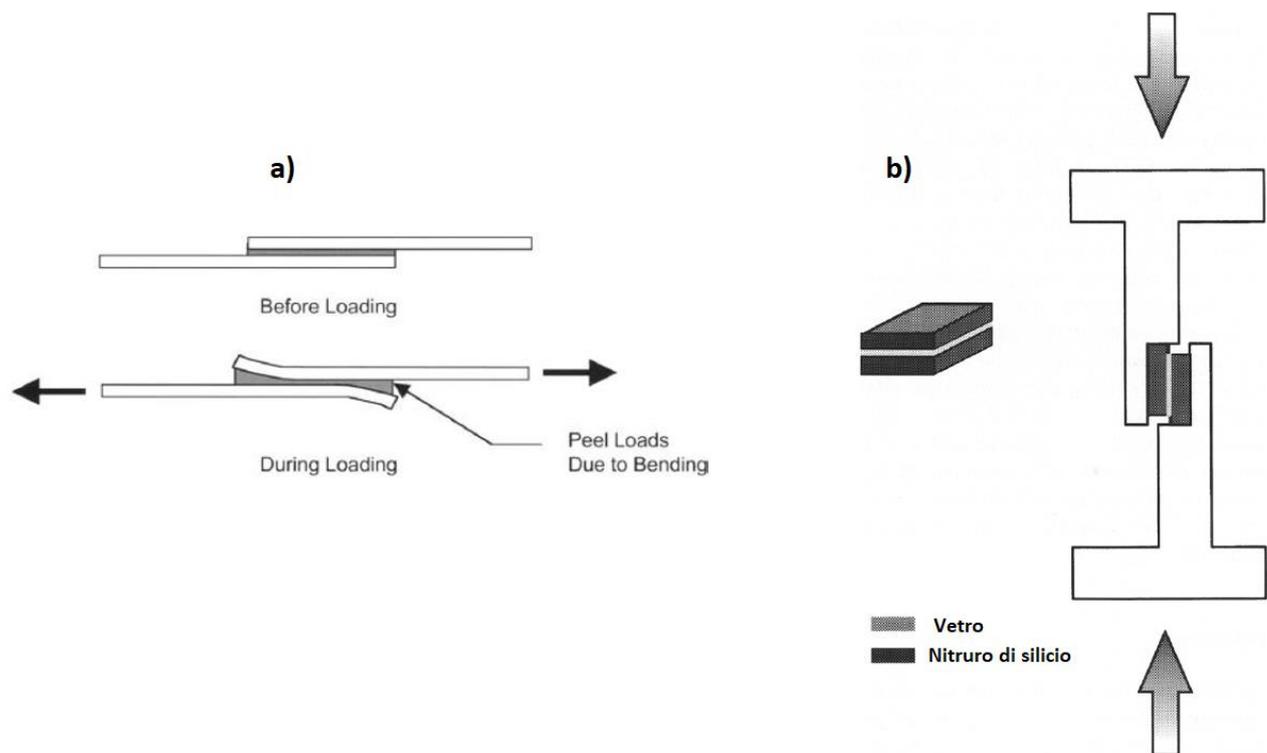


Figura 19: a) effetto dell'eccentricità del carico sul provino [46]; b) configurazione di carico per la prova meccanica di ceramiche e compositi [47]

La procedura da seguire durante la prova è la seguente:

- le condizioni di prova devono essere accuratamente controllate, ad es. finitura superficiale, presa meccaniche del provino;
- il test, se possibile, va effettuato sull'effettiva giunzione che sarà utilizzata in servizio;
- vanno simulate le condizioni che si realizzano in servizio, ad es. temperatura, umidità, presenza di liquidi (soprattutto nel caso di compositi o di adesivi polimerici).

La giunzione è considerata ottimale se essa si frattura in modo coesivo, ovvero dimostrando che l'adesione con il substrato è efficace. I tipi di frattura che si possono verificare durante la prova sono riportati in Fig. 20.

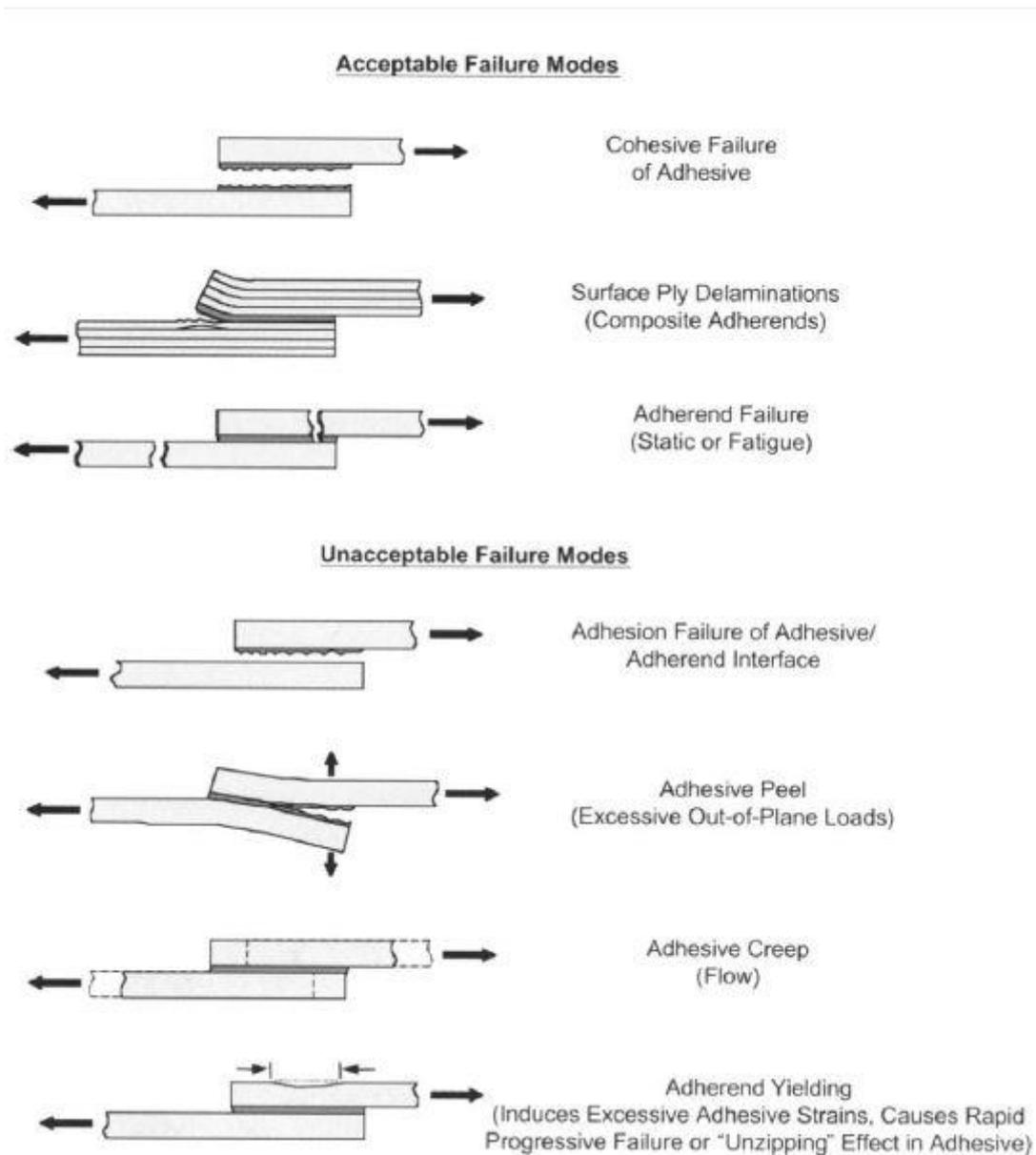


Figura 20: tipici modi di frattura del provino durante la prova si single lap shear test [46]

#### 1.6.4 Comportamento a creep

Il comportamento a creep del nitrato di silicio sinterizzato in fase liquida è significativamente influenzato dalla presenza e dalle proprietà della fase vetrosa a bordo grano [48]. Questa fase può influenzare il processo di deformazione in tre modi: quando rammollisce agevola i fenomeni di scorrimento dei grani, può incrementare i processi di diffusione creando canali a diffusività elevata e, infine, può agire da sito preferenziale per la nucleazione e crescita delle cavità [8]. Nelle

applicazioni ad alta temperatura che riguardano il nitruro di silicio sono in genere presenti stati tensionali dalla complessa distribuzione spaziale. Inoltre, il comportamento a creep varia notevolmente in base al tipo di tensione applicata, ovvero compressione e trazione. Come tutti i materiali ceramici, il nitruro di silicio resiste meglio a compressione che a trazione ed è stato dimostrato che il tasso di deformazione nel caso di creep in trazione può essere fino a cento volte superiore rispetto a quello mostrato in compressione [2]. Anche l'atmosfera di lavoro è di importanza fondamentale: il nitruro di silicio è un ceramico non ossidico quindi in ambiente ossidante ad alta temperatura, come ad esempio in aria, reagisce con l'atmosfera e va incontro a modifiche microstrutturali che assistono il processo di creep. In quest'ottica, in un complesso sistema policristallino possono avvenire contemporaneamente trasformazioni di fase, scorrimento dei grani attraverso la fase secondaria, riarrangiamento dei grani, nucleazione di cavità e devetrificazione. Dato che la maggior parte dei componenti in nitruro di silicio è soggetta a complessi stati tensionali sia di tensione che di compressione, è importante conoscere il comportamento a creep quando soggetto a una o all'altra sollecitazione, soprattutto per determinare la predominanza di un meccanismo di deformazione rispetto ad un altro [49].

È noto che il creep si divide in tre stadi. Fig. 21. Nel primo stadio il tasso di deformazione decresce in quanto la velocità di incrudimento è superiore alla velocità di riarrangiamento microstrutturale; nel secondo stadio, il tasso di deformazione è costante dato l'equilibrio tra incrudimento e riassetto strutturale; nel terzo, invece, avvengono i fenomeni di cavitazione che portano ad un incremento della velocità di deformazione ed infine alla rottura. La progettazione efficace di componenti in nitruro di silicio mira ad estendere la regione di creep secondario, in modo tale da garantire più vita utile al componente, limitando al minimo gli interventi di manutenzione e sostituzione e, quindi, i costi.

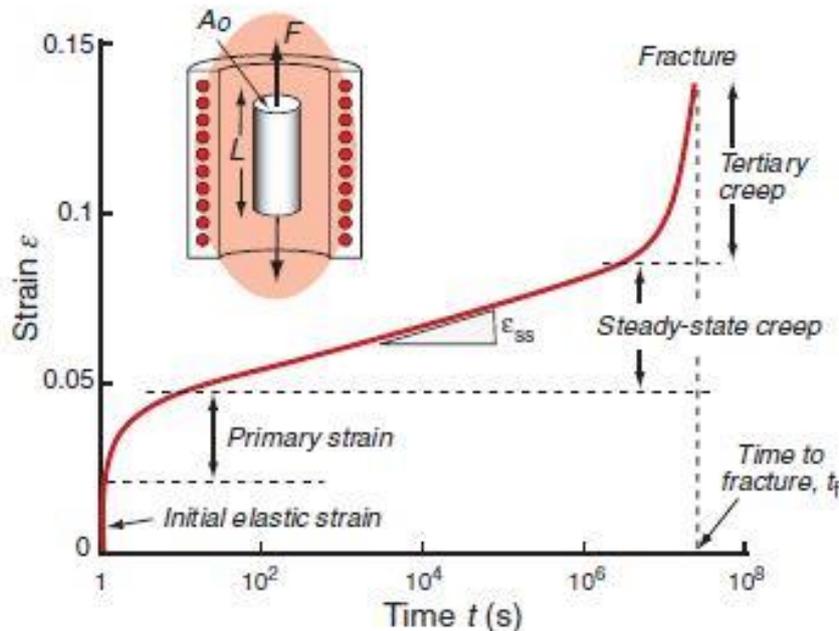


Figura 21: curva qualitativa della prova di creep [50]

Il creep secondario del nitruro di silicio è espresso dalla legge di Norton [8]:

$$\dot{\epsilon}_N = \epsilon_{N0} \exp(Q_N/RT) \sigma^n$$

dove  $\dot{\epsilon}_N$  rappresenta la velocità di deformazione,  $\epsilon_{N0}$  una costante empirica,  $Q_N$  l'energia di attivazione del processo coinvolto,  $R$  la costante dei gas,  $T$  la temperatura in kelvin,  $\sigma$  lo sforzo applicato ed  $n$  il parametro che dipende dal processo attivo e che è utile alla determinazione dell'evoluzione microstrutturale durante il creep. Sperimentalmente è calcolato che il valore di  $n$  oscilla tra 1 e 2 nel caso di creep a compressione e tra 3 e 10 nel caso di creep in tensione. In generale, però, il valore di  $n$  dipende dalle condizioni di prova ed, inoltre, dal tipo di materiale analizzato in quanto possono attivarsi i diversi meccanismi di creep in dipendenza della microstruttura iniziale [8].

Il creep del nitruro di silicio sinterizzato in fase liquida può essere analizzato con quattro differenti modelli: creep per flusso viscoso, creep per soluzione-precipitazione, creep per cavitazione e il cosiddetto creep dilatante (*shear thickening*) [8].

Il creep per flusso viscoso ha una natura transitoria ed è responsabile del creep primario, ovvero fino a deformazioni dell'1% circa. La transitorietà di questo fenomeno può essere spiegata dall'azione dello sforzo applicato che, facendo scorrere la fase vetrosa, fa avvicinare ed incastrare i grani tra di loro. Ciò è vero fino a quando i grani non cominciano a deformarsi tramite i processi di diffusione delle vacanze. Questo fenomeno è stato comprovato da analisi TEM su campioni di nitruro di silicio sia puro che dopato con bario: è stato osservato che durante il creep si realizza una riduzione di spessore dello strato vetroso a bordo grano e che questa variazione è più marcata nel campione dopato [51]. Lo studio ha rilevato i coefficienti  $n=3.1$  e  $n=1.6$  per il campione puro e dopato rispettivamente. In conclusione, la modifica microstrutturale ottenuta dal flusso viscoso non newtoniano è dipendente dal tipo di sforzo applicato, dall'energia di attivazione della nucleazione delle cavità e dai meccanismi di rinforzo che potrebbero instaurarsi, come ad esempio la devetrificazione della fase vetrosa. Inoltre, nonostante il fenomeno non sia riconosciuto per essere un meccanismo fondamentale di creep, va evidenziato che la deformazione a cui può portare è proporzionale alla frazione volumetrica di fase amorfa. Ad esempio, potrebbe essere un meccanismo significativo nel nitruro di silicio sinterizzato con elevato contenuto di additivi (>10% in peso).

Il creep per soluzione-precipitazione avviene secondo il meccanismo di diffusione e riveste un ruolo rilevante. Infatti, instaurandosi il creep a temperature superiori alla metà della temperatura di fusione, i coefficienti di diffusione sono tali da determinare una lunghezza caratteristica di diffusione dell'ordine di alcuni micron, ovvero comparabile alla dimensione dei grani. Però, la presenza di una fase con temperatura di fusione minore e la solubilità dei grani di nitruro di silicio in essa attivano il meccanismo di soluzione-precipitazione che si realizza attraverso tre fasi, Fig. 22a: solubilizzazione delle facce dei cristalli soggette a compressione, diffusione entro la fase vetrosa a bordo grano, Fig. 22b, precipitazione di materiale cristallino sulle facce dei cristalli soggette a trazione [8]. Il meccanismo può essere analizzato anche in base al comportamento delle vacanze il cui flusso è diretto dalle facce in trazione verso quelle in compressione. Questo fenomeno incide significativamente sulla velocità di deformazione la quale sarà essenzialmente controllata dal processo più lento, quello di soluzione-precipitazione a bordo grano o quello di diffusione entro la fase viscosa. Questo meccanismo è caratterizzato da un coefficiente di potenza variabile: circa 1 per il creep a compressione e fino a 6 per il creep in trazione.

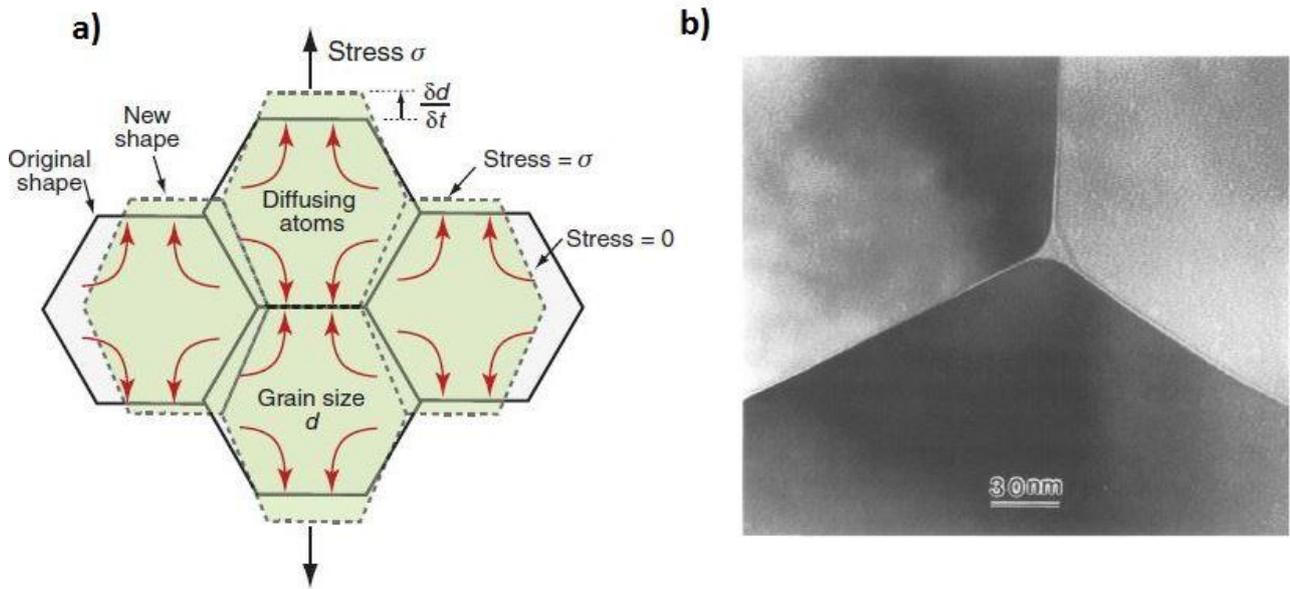


Figura 22: a) deformazione dei grani secondo il fenomeno di soluzione-precipitazione [50]

b) micrografia TEM del nitrato di silicio: è possibile notare la fase vetrosa a bordo grano che costituisce i canali di diffusione [52]

Il creep per cavitazione concerne la redistribuzione della fase vetrosa. Le cavità si formano per apertura elastica di microdifetti e, conseguentemente, viene spostato un volume di fase viscosa pari al volume della cavità. Infatti, la cavità è una regione non internamente caricata collegata ad altre microregioni soggette a sforzo idrostatico il quale è responsabile dello svuotamento della cavità. L'estensione della cavità richiede la dilatazione del reticolo rigido formato dai grani di nitrato di silicio i quali, potendo accomodare la cavità solo tramite limitato scorrimento relativo, le oppongono resistenza. Sotto sforzi compressivi, questo processo non influisce significativamente sul tasso di deformazione perché il coefficiente di potenza associato allo stato di compressione è di circa 1.5, valori inferiori rispetto a quelli caratteristici degli altri meccanismi. Invece, è un meccanismo molto rilevante nel creep a trazione in quanto produce sforzi nella direzione assiale portando ad incrementare il coefficiente di potenza fino a 10 ed in più assiste il meccanismo di soluzione-precipitazione, Fig. 23.

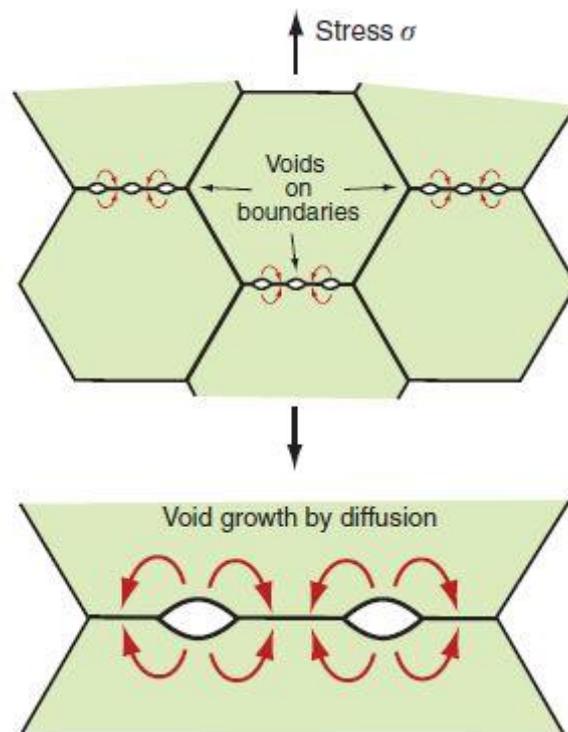


Figura 23: schematizzazione del fenomeno di cavitazione ai bordi di grano [50]

Il creep dilatante, così chiamato in analogia con la reologia dei materiali polimerici, avviene sotto particolari condizioni di sforzo e temperatura e fu osservato inizialmente nei compositi  $\alpha'$ - $\beta'$  i quali, oltre un certo sforzo critico, mostravano un comportamento a creep con coefficiente di potenza minore di 1. Ciò consiste in una diminuzione della viscosità della fase intergranulare conseguente ad un aumento di carico. Il fenomeno può essere spiegato considerando la transizione reversibile dallo stato newtoniano, deformabile di un volume isolato di fase amorfa a bordo grano allo stato rigido, indeformabile che si verifica quando lo sforzo supera un certo valore critico  $\sigma_c$ . Di conseguenza, da un punto di vista macroscopico, quando lo sforzo supera  $\frac{2}{3}\sigma_c$ , il materiale può essere considerato come un composito, ovvero formato da una fase deformabile e da una indeformabile, Fig. 24a. Chen e Hwang hanno trattato elegantemente questo fenomeno costruendo un modello in analogia allo strato di Stern caratteristico dei sistemi colloidali, Fig. 24b, [48].

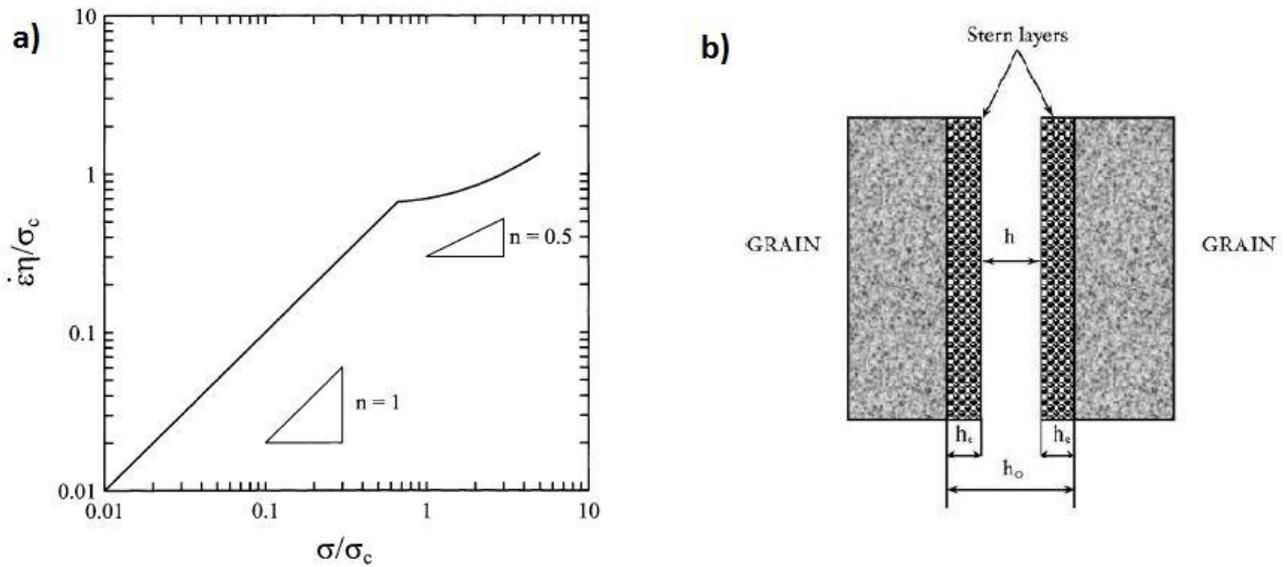


Figura 24: a) grafico deformazione-sforzo del creep dilatante, è possibile notare la transizione a  $\frac{2}{3} \sigma_c$ ; rappresentazione schematica del creep dilatante in analogia con il modello di Stern dei sistemi colloidali [8]

Alcuni valori sperimentali del parametro  $n$  in relazione alla qualità del nitruro di silicio e alle condizioni di prova sono riportati in Tabella 4 e Tabella 5.

Tabella 4: risultati sperimentali delle prove di creep in compressione condotte su diversi tipi di nitruro di silicio; HIP (pressatura isostatica a caldo);HP (pressatura a caldo);  $d$  (diametro medio dei grani) [8]

COMPOSIZIONE E PROCESSO	MICROSTRUTTURA	VARIABILE DI TEST COSTANTE	TEMPERATURA [°C]	SFORZO [MPa]	$\epsilon'$ [ $s^{-1}$ ]	$n$	FONTE
$\alpha$ - $Si_3N_4$ $Al_2O_3$ , AlN, YN HIP (1550°C, 27 MPa, 30 min)	44% $\alpha$ - $Si_3N_4$ 56% $\alpha$ -SiAlON $d=0.1-0.5 \mu m$ <5% vol. fase vetrosa	$\epsilon'$	1550	8-25	9.8 $10^{-5}$ – 6.6 $10^{-4}$	1	S.L. Hwang et al. (1994)
				25-200	0.5		
$\alpha$ - $Si_3N_4$ $Al_2O_3$ , AlN, YN HIP (1550°C, 27 MPa, 30 min)	64% $\alpha$ - $Si_3N_4$ 27% $\alpha$ -SiAlON 9% $\beta$ -SiAlON $d=0.1-0.5 \mu m$ <5% vol. fase vetrosa	$\epsilon'$	1550	10-29	9.7 $10^{-5}$ – 9.4 $10^{-4}$	1	S.L. Hwang et al. (1994)
				29-180	0.5		
$\alpha$ - $Si_3N_4$ 5.4% $Y_2O_3$ 1.8% $Al_2O_3$ 2.5% $SiO_2$ HIP (1780°C, 33 MPa, 1.5 h)	$d=0.18 \mu m$	$\sigma$	1300-1400	30-100	(2.5-8.3) $10^{-8}$	0.9	S.Y. Yoon et al. (1996)
0.5% $Y_2O_3$ 0.5% $Al_2O_3$ HIP (1900°C, 200 MPa, 2 h)	90% $\beta$ - $Si_3N_4$ $d=0.25 \mu m$	$\sigma$	1400-1600	100-1100	3.2 $10^{-9}$ – 4.6 $10^{-8}$	1-1.4	M. Backhaus-Ricoult et al. (1995)

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro HIP (1925°C, 1h)	d= 0.2–0.3 μm	σ	1400	50,100,200	9.9 10 <sup>-8</sup> – 1.1 10 <sup>-6</sup>	1.7 ±0.4	Q. Jin et al. (1997)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 800 ppm Ba HP (1925°C, 1h)	d= 0.2-0.3 μm	σ	1400	50,100,200	2.1 10 <sup>-8</sup> – 1.6 10 <sup>-6</sup>	3.1 ± 0.6	Q. Jin et al. (1999)

Tabella 5: risultati sperimentali delle prove di creep in trazione condotte su diversi tipi di nitruro di silicio; HIP (pressatura isostatica a caldo); GPS (sinterizzazione con pressione di gas); d (diametro medio dei grani) [8]

COMPOSIZIONE E PROCESSO [% IN PESO]	MICROSTRUTTURA	VARIABILE DI TEST COSTANTE	TEMPERATURA [°C]	SFORZO [MPa]	ε' [s <sup>-1</sup> ]	n	FONTE
α- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <10%vol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HIP	β-SiAlON d= 0.5 μm	ε'	1450-1650	60-140	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>	2.5	T. Rouxel et al. (1995)
4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HIP + Trattamento termico	d= 2-3 μm	σ	1330-1430	75-150	1.2 10 <sup>-9</sup> – 7.8 10 <sup>-8</sup>	6.9	S.M. Wiederhorn et al. (1993)
4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HIP + Trattamento termico	d= 0.7 μm	σ	1260	100-300	1.9 10 <sup>-10</sup> – 5.7 10 <sup>-8</sup>	4.0	M.K. Ferber et al. (1994)
5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HIP (1750°C)	β- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> d= 0.5-1.0 μm	σ	1200	70-250	5.0 10 <sup>-10</sup> – 5.0 10 <sup>-8</sup>	3.2	T. Ohji et al. (1993)
6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HIP		σ	1250	50-150	10 <sup>-9</sup> – 10 <sup>-7</sup>	5.3	B.J. Hockey et al. (1991)
β- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 3.1% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.6% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GPS (2000°C, 98MPa, 4h)	d< 10 μm	σ	1300	150-200	1.4 10 <sup>-8</sup> – 1.1 10 <sup>-6</sup>	10.7	J.W. Cajo et al. (2002)

### 1.6.5 Stati tensionali residui

Gli stati tensionali residui si formano generalmente al raffreddamento veloce a temperatura ambiente; lo *shock* termico comporta la formazione di cricche quando le tensioni non sono accomodabili tramite deformazione o quando il calore non viene dissipato velocemente; un classico esempio di questo fenomeno riguarda i vetri: dopo la colata su un substrato, il raffreddamento veloce in aria può comportare la formazione di difetti, sia a causa del

basso coefficiente di conducibilità termica dei vetri che a causa del comportamento meccanico fragile di questi materiali.

Nel contesto delle giunzioni, gli stati tensionali derivano dalla differenza tra i coefficienti di espansione termica del substrato e del materiale utilizzato per la giunzione. Gli effetti indotti sono gli stessi che si osservano nei rivestimenti protettivi di substrati e influenzano significativamente il comportamento meccanico dell'intera struttura.

L'effetto maggiormente negativo delle tensioni residue riguarda la componente di trazione all'interfaccia o nel ceramico. Il massimo sforzo di trazione si concentra lungo il perimetro della giunzione o in prossimità dell'interfaccia; dato che esso agisce in direzione quasi perpendicolare alla giunzione, la resistenza interfacciale apparante misurata con i test di trazione o di flessione risulta considerevolmente ridotta [53].

L'entità degli stati tensionali generati durante il processo di giunzione è legata alle proprietà termo-meccaniche dei materiali attraverso la seguente relazione [54]:

$$\sigma_i = -\sigma_j = \frac{E_i E_j}{E_i + E_j} (\alpha_i - \alpha_j) \Delta T$$

dove E rappresenta il modulo elastico,  $\alpha$  il coefficiente di espansione termica,  $\Delta T$  l'intervallo di temperatura (dalla temperatura di giunzione alla temperatura dopo il raffreddamento),  $i$  e  $j$  i materiali da giuntare. Nel caso delle giunzioni ceramico/metallo, generalmente il ceramico è il materiale con il coefficiente di espansione termica minore, di conseguenza ci si aspetta che lo stato di compressione si localizzi in esso mentre quello di trazione si localizzi nel metallo. Eccezioni a questo fenomeno sono i casi di giunzione tra ceramico e metalli con basso coefficiente di espansione termica, ad es. Invar, Inconel. In realtà, però, la distribuzione delle tensioni è più complessa di quella espressa dalla precedente equazione sia a causa della presenza di interstrati duttili che a causa della possibilità che lo stress residuo superi localmente il punto di snervamento del metallo portando a deformazioni plastiche localizzate.

Quindi, lo stato tensionale all'interfaccia può essere di trazione o di compressione in dipendenza della relazione che sussiste tra i coefficienti di espansione termica, uno schema esemplificativo è riportato in Fig. 25.



Figura 25: determinazione degli stati tensionali residui in relazione ai coefficienti di espansione termica [55]

Nel primo caso di Fig. 25, quando il coefficiente di espansione termica del substrato è inferiore rispetto a quello del materiale giuntante, la giunzione è sottoposta a trazione: questo stato tensionale promuove la formazione di cricche perpendicolari all'interfaccia. Nel caso opposto, invece, la giunzione è sottoposta a compressione. Quest'ultimo caso è di maggior interesse in quanto la compressione inibisce la formazione di cricche perpendicolari all'interfaccia tramite la chiusura dei

difetti: nel caso di giunzioni con materiali vetrosi, questo stato tensionale è desiderato in quanto i vetri resistono meglio a compressione che a trazione; nel caso però i coefficienti di espansione termica siano molto diversi, si può verificare la decoesione dell'interfaccia.

La resistenza dell'interfaccia può essere misurata tramite il test di microindentazione Vickers. Durante il test si possono verificare tre condizioni:

- la cricca propaga lungo l'interfaccia: il legame interfacciale è più debole di quello del materiale del substrato;
- la cricca propaga nel substrato: il legame del substrato è più debole di quello dell'interfaccia materiale di giunzione/substrato. Questo caso determina la frattura coesiva e, se si verifica, vuol dire che la giunzione approssima la continuità dei materiali da giuntare e non rappresenta una evidente discontinuità chimico-fisica;
- comportamento misto: si verifica quando le forze di legame sono confrontabili. Quando si realizza questa condizione, la cricca propaga lungo un percorso essenzialmente casuale motivo per il quale, specialmente in questo caso, è importante che lo strato di giunzione sia sollecitato a compressione in modo che siano inibiti i percorsi di frattura perpendicolari all'interfaccia.

## 2 – Introduzione alla giunzione di materiali ceramici

### 2.1 Obiettivi e tipi di giunzione

La giunzione è un collegamento tra diversi elementi di una struttura solida. Essa rappresenta una regione di discontinuità chimica e strutturale dove, in media, le proprietà possono peggiorare. La giunzione risulta necessaria laddove non sia possibile costruire una struttura monolitica sia per ragioni di grandezza che per ragioni di complessità geometrica. Inoltre, risulta necessaria per unire parti di uno stesso componente costituite da diversi materiali come, ad esempio, la giunzione tra un rotore ceramico e il relativo albero in lega metallica. I materiali da giuntare o quelli utilizzati nella giunzione devono essere chimicamente e strutturalmente compatibili in modo da ridurre al minimo la discontinuità che si manifesta a causa di differenze nelle proprietà cristallografiche, nella configurazione elettronica, nelle proprietà meccaniche, termo-meccaniche e termodinamiche. Le giunzioni possono essere classificate in tre macro-famiglie: meccaniche, dirette e indirette.

*Le giunzioni meccaniche* sono ottenute per incastro permanente o semipermanente tramite l'utilizzo di ganci, bulloni o viti; presentano come principale svantaggio l'aumento della massa complessiva, motivo per il quale sono obsolete nei sistemi tecnologici avanzati. Queste giunzioni, oltre a non impedire la permeazione di eventuali fluidi, spesso possono non essere più efficaci sotto sollecitazioni elevate in quanto i fori possono agire da concentratori delle tensioni.

*Le giunzioni dirette*, possibili solo tra materiali della stessa natura e non richiedenti la presenza di un terzo materiale di giunzione, sono applicate generalmente ai sistemi metallo-metallo. Le giunzioni dirette possono essere realizzate per saldatura o per diffusione allo stato solido.

La saldatura autogena si realizza fondendo l'interfaccia dei due pezzi da giuntare senza l'utilizzo di un terzo materiale. Non è applicata ai materiali ceramici a causa della elevata temperatura di fusione e della possibile frattura per shock termico al raffreddamento. Con questa tecnica è però possibile giuntare i materiali ceramici con fase bassofondente a bordo grano, come ad esempio il SiC ottenuto per *reaction bonding*. La saldatura metallo-ceramico è possibile tramite l'utilizzo di ultrasuoni i quali, generando calore, determinano la diffusione del metallo nelle porosità del ceramico, o anche tramite frizione nel caso in cui le superfici da giuntare siano sufficientemente piccole. La giunzione ceramico-ceramico è invece possibile tramite *spark plasma sintering*, ovvero tramite corrente continua pulsata che genera calore uniformemente a velocità fino a 1000 K/min in un'area ristretta, o tramite l'utilizzo della tecnologia a microonde. Quest'ultima tecnica è ideale per i materiali ceramici in quanto prevede un riscaldamento diretto e volumetrico dell'area da giuntare e con minori gradienti termici sul pezzo [56]; presenta però lo svantaggio dovuto al fatto che non tutti i ceramici assorbono le microonde a temperatura ambiente. Il problema può essere risolto realizzando un riscaldamento ibrido che consiste nel riscaldare i componenti con forni tradizionali fino alla temperatura critica di attivazione dell'assorbimento di microonde per proseguire poi con il riscaldamento elettromagnetico.

La diffusione allo stato solido si basa sulla diffusione atomica in pressione e a temperature inferiori alla temperatura di fusione dei due materiali da giuntare. Questa tecnica è influenzata significativamente dalla rugosità e della pulizia superficiale nonché dalla geometria delle facce da giuntare che devono essere necessariamente piane. Il principale svantaggio consiste nel fatto che essa richiede tempi di processo relativamente lunghi, che si traducono in un eccessivo ingrossamento dei grani; il principale vantaggio è l'ottenimento di una giunzione a discontinuità praticamente nulla.

*Le giunzioni indirette* avvengono tramite l'utilizzo di un terzo materiale che deve necessariamente bagnare entrambi i materiali da giuntare. La bagnabilità può essere inoltre incrementata aumentando la rugosità delle superfici da giuntare o formando dei prodotti di reazioni maggiormente bagnabili. Queste tecniche di giunzione sono attualmente le più utilizzate in quanto permettono di giuntare materiali completamente differenti tra loro. La giunzione indiretta può essere effettuata tramite adesivi vetrosi o polimerici, tramite brasatura o tramite diffusione allo stato solido indiretta.

Nel contesto delle giunzioni metallo-ceramico e ceramico-ceramico gli adesivi polimerici trovano impiego nelle strutture aerospaziali e nell'industria dei semiconduttori. L'industria aerospaziale impiega gli adesivi polimerici per giuntare sia metalli che compositi, ad esempio, la largamente utilizzata lega Ti-Al-V, le leghe di alluminio, di magnesio o i compositi in fibra di carbonio, senza aumentare eccessivamente il peso della struttura. Gli adesivi polimerici sono scelti in base alla loro resistenza alla fatica termica, infatti, nel caso di un velivolo, anche supersonico, le temperature di lavoro oscillano tra -55°C e 200°C [57] però al contempo possono sviluppare difetti sia per effetti termici che igroscopici [58]. La Tabella 6 riporta alcuni adesivi organici utilizzati per le giunzioni ceramico-metallo. Gli adesivi vetrosi, invece, rappresentano una valida soluzione nelle applicazioni strutturali ad alta temperatura (> 800°C) in quanto i vetri sono materiali refrattari ed inoltre possono essere sintetizzati in base alla specifica applicazione. Inoltre, come discusso nel paragrafo 2.4, le proprietà termomeccaniche dei vetri possono essere aumentate tramite una parziale devetrificazione.

Tabella 6: adesivi organici utilizzati per le giunzioni ceramico-metallo e relative temperature di lavoro

Adhesive	Setting	Maximum Working Temperature (°C)
Epoxy	Hot	170-220
Polyurethane	Hot + cold	120-180
Silicon	Cold	180-220
Cyanocrilate	Cold	150-250
Elastomer	Hot	90-110

La brasatura, ossia la saldatura eterogenea, consiste nel giuntare due materiali tramite fusione e risolidificazione di una lega brasante caratterizzata da una temperatura di fusione inferiore rispetto a quella dei due materiali da giuntare [59]. Questa tecnica permette di ottenere giunzioni fisicamente continue inducendo stress termici inferiori rispetto a quelli generati dalla saldatura convenzionale. Inoltre, è possibile utilizzare diversi tipi di leghe brasanti, talvolta ingegnerizzabili per specifiche applicazioni.

La giunzione indiretta per diffusione allo stato solido consiste nel pressare a caldo i due componenti da giuntare tra i quali viene posto uno strato metallico che accelera il processo. La tecnica più comunemente utilizzata è lo *spark plasma sintering* precedentemente citato.

Di seguito si illustrano le principali tecniche utilizzate per giuntare i materiali ceramici.

## 2.2 Brasatura

Giuntare materiali dissimili, quali metalli e ceramici implica discontinuità chimiche e strutturali che devono essere minimizzate in modo da non degradare le proprietà meccaniche del prodotto. La brasatura è senz'altro il metodo più utilizzato per giuntare ceramici a sé stessi e a metalli, il suo successo è dovuto allo sviluppo di strati intermedi che possono accomodare e graduare le differenze dei due materiali. L' *American Welding Society* definisce la brasatura come un processo di giunzione che avviene ad almeno 450°C tramite l'utilizzo di interstrati metallici che generano la giunzione per flusso capillare e che presentano una temperatura di fusione inferiore alla temperatura di solidus dei materiali da giuntare [59]. La brasatura può avvenire in atmosfera controllata o in aria, in dipendenza dei materiali utilizzati, e può essere reattiva o meno e, in più, è strettamente collegata allo studio della bagnabilità delle superfici da giuntare. La bagnabilità è misurata dall'angolo di contatto formato da una goccia sessile depositata su un substrato, Fig. 26.

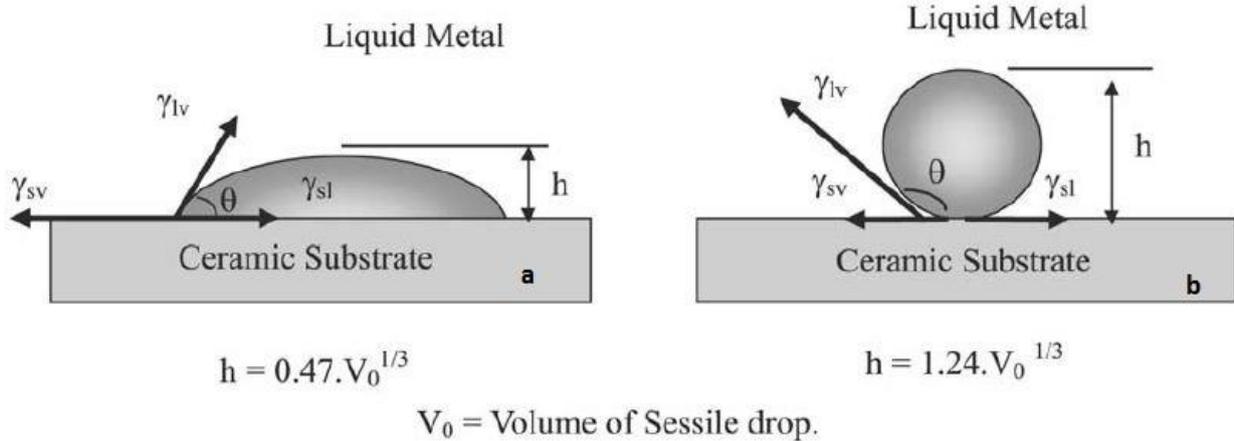


Figura 26: comportamento di una goccia sessile su un substrato ceramico: a) bagnabilità; b) non bagnabilità. sv, lv, sl indicano rispettivamente le tensioni alle interfacce solido-vapore, liquido-vapore, solido-liquido [59]

Teoricamente la condizione di bagnabilità è determinata da un angolo di contatto minore di  $90^\circ$ , ma a scopi pratici si ritiene opportuno considerare il limite di  $75^\circ$  [60]. La Tabella 7 riporta i risultati degli esperimenti di misura dell'angolo di contatto formato tra substrati ceramici e leghe brasanti. È interessante notare l'effetto del contenuto di titanio sulla bagnabilità del carburo di silicio e nitruro di silicio: le leghe a base di rame, infatti, non bagnano nessuno dei due materiali (angolo di contatto di  $160^\circ$  e  $140^\circ$  rispettivamente) ma piccole aggiunte di titanio riducono l'angolo di contatto del 94% e dell'85% rispettivamente.

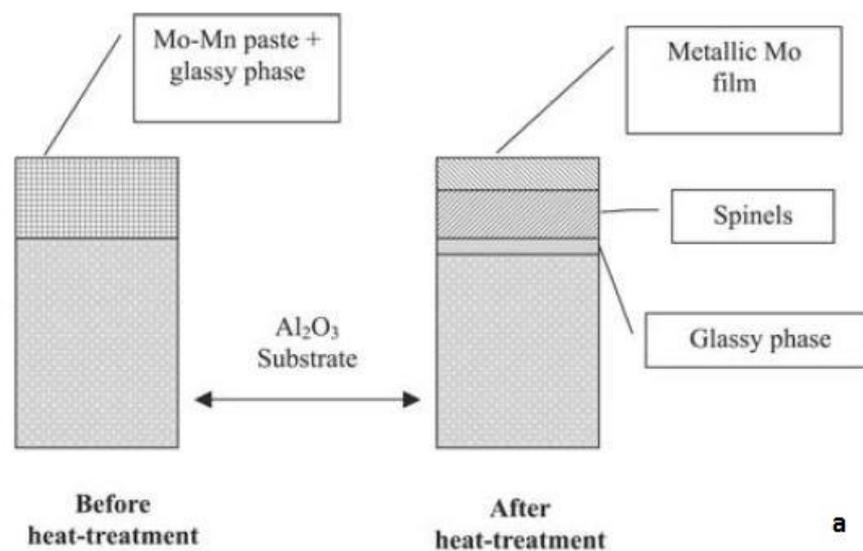
Tabella 7: angolo di contatto tra substrati ceramici e leghe brasanti [59]

Ceramic Substrate	Filler metal or alloy	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Contact Angle ( $^\circ$ )
CoO	Sn	900	0
ZrO <sub>2</sub> (5.02%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ag-27%Cu-3%Ti	1000	30
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Cu	1150	140
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Cu-20%Ga-8%Ti (%at.)	1150	20
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Au-37.7%Ni-4.8%V (%at.)	1050	45
AlN	Ag-79%In-2%Ti	750	2
AlN	In-1%Ti	750	30
SiC (PLS)*	Ag-28%Cu	930	160
SiC (PLS)*	Ag-35%Cu-1.5%Ti (Cusil ABA)	850	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	1550	141
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>99.95%)	68.8%Ag-26.7%Cu-4.5%Ti (Ticusil)	900	10

\* PLS – Pressureless Sintered.

La brasatura non reattiva richiede una prima metallizzazione del ceramico che può essere realizzata con tecniche PVD, CVD o meccaniche. Tra le tecniche CVD è importante citare il processo Mo-Mn, rappresentato in Fig. 27a, che in passato è stato largamente utilizzato per metallizzare l'allumina: consiste nel sinterizzare polveri metalliche sulla superficie del ceramico in atmosfera d'azoto, in modo da formare uno strato di spinelli per reazione tra il manganese ed il ceramico, mentre il molibdeno migra alla superficie e rende possibile il collegamento con un metallo [59]. Inoltre, per metallizzare ceramici con contenuto di fase vetrosa a bordo grano inferiore al 3%vol. come SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, è necessario aggiungere una fase vetrosa alla miscela di metalli: infatti, la fase amorfa contenuta nel substrato, fluendo capillarmente verso la superficie per reagire con il manganese, se non è in quantità sufficiente può limitare la reazione chimica e quindi non garantire l'adesione tra il substrato e lo strato di spinelli. Alcune delle tipiche miscele utilizzate nel processo Mo-Mn sono riportate in Fig. 27b. La metallizzazione comporta un aumento del 30% circa del costo del componente ceramico.

Anche la metallizzazione meccanica è una tecnica industrialmente valida in quanto permette di metallizzare singole porzioni di superfici e pezzi dalla geometria complessa; presenta un costo relativamente basso in quanto consiste nel lavorare la superficie ceramica a temperatura ambiente con un attrezzo metallico convenzionale in modo tale che il metallo si abrada e si depositi sul ceramico: con questo metodo allumina, carburo di silicio e nitruro di silicio sono stati metallizzati con Ti con successo [59]. La metallizzazione rende possibile l'impiego della brasatura non reattiva che prevede l'utilizzo di leghe non contenenti elementi attivi, leghe quindi più economiche.



Mo (wt.%)	Mn (wt.%)	Additional elements (wt.%)
80	20	-
80	10	10 TiH <sub>2</sub>
75	20	5 Si
75	20	5 Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
75	20	5 Glass
80	14	6 Iron-Silicon
75	20	5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		(MnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> )
70	20	10 MoB <sub>4</sub>

**b**

Figura 27: a) rappresentazione schematica del processo Mo-Mn applicato ad un substrato di allumina, si forma uno strato di spinelli MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; b) composizione di alcune delle più utilizzate paste metallizzanti [41]

La brasatura reattiva comporta l'impiego di strati intermedi reattivi, ovvero contenenti elementi attivi, di solito appartenenti al IV gruppo della tavola periodica, quali Ti, Hf, Zr, ma anche Ta, Nb, Cr, che vengono aggiunti ad una lega metallica in combinazione con elementi quali Ni, Be, V, Sn, In, che regolano le proprietà, ad es. fluidità, attività dell'elemento attivo, punto di fusione [59]. Alcune delle leghe brasanti commerciali più utilizzate sono riportate in Tabella 8.

Tabella 8: composizione di alcune leghe brasanti commerciali [59]

Comercial Name	Ag (%)	Cu (%)	Ti (%)	Au (%)	Sn (%)	T <sub>solidus</sub> (°C)	T <sub>liquidus</sub> (°C)
Cusil-ABA*	63.00	35.25	1.75	-	-	780	815
Cusin 1 ABA*	63.00	34.25	1.75	-	1.00	775	806
Silver ABA*	92.75	5.00	1.25	-	-	860	912
Incusil ABA*	59.00	27.25	1.25	-	-	605	715
Ticusil*	68.80	26.70	4.50	-	-	830	850
Gold ABA*	-	-	0.60	96.40	-	1003	1030
Nioro ABA*	-	-	-	82.00	-	940	960
CB1**	72.50	19.50	3.00	-	-	730	760
CB2**	96.00	-	4.00	-	-	-	970
CB4**	70.50	26.50	3.00	-	-	780	805
CB5**	64.00	34.50	1.50	-	-	770	810
CB6**	98.00	-	1.00	-	-	948	959
CS1**	10.00	-	4.00	-	86.00	221	300

Le leghe brasanti attive devono possedere specifiche caratteristiche quali:

- moderata fluidità alla temperatura di processo, sia per promuovere il flusso capillare e la distribuzione omogenea sulla superficie da giuntare che per prevenire eccessiva infiltrazione nei componenti da giuntare, specialmente nel caso di prodotti sinterizzati sia ceramici che metallici;
- composizione omogenea per minimizzare la segregazione dei costituenti durante il ciclo termico di brasatura;
- compatibilità termodinamica con i materiali da giuntare per assicurare una buona bagnabilità;
- limitata tendenza alla formazione di prodotti di reazione fragili;
- compatibilità con i carichi termici, meccanici e con l'atmosfera di lavoro.

Il titanio è il più utilizzato elemento attivo nelle leghe Ag-Cu perché è altamente solubile nel rame, che a sua volta forma una fase eutettica con l'argento, la quale ne permette di controllare l'attività chimica [59]; durante la brasatura il titanio migra verso le superfici dei materiali da giuntare e assicura la coesione tramite la formazione di diversi composti. Le leghe brasanti nei sistemi Ag-Cu-Ti non sono utilizzabili a temperature superiori a 800°C, dove sopraggiungono fenomeni di ossidazione e creep [61],[62]. Per incrementare la temperatura di impiego di queste leghe, possono essere aggiunte percentuali di silicio e alluminio. Ali et al hanno utilizzato la lega Copper-ABA di composizione Cu-6,3% Si- 2,8% Ti- 4,4% Al (% in peso) per giuntare allumina ed acciaio Kovar di composizione Fe-29% Ni-17% Co e hanno utilizzato invece quantitativi di titanio prossimi all' 1,8% in peso per giuntare l'allumina a sé stessa [63]. L'adesione tra allumina e Kovar è risultata dipendere dalla continuità degli strati spessi 1,5-2,5 μm di Si<sub>3</sub>Ti<sub>5</sub> e Fe<sub>3</sub>Si formatisi all'interfaccia allumina/ABA e Kovar/ABA rispettivamente, Fig. 28. Lo spessore degli strati di reazione ha una dipendenza parabolica dal tempo

di processo ed è stato riscontrato che tempi superiori a 15 min a 1025°C e a 2 min a 1050°C provocano la rottura degli strati continui all'interfaccia allumina/Kovar e la loro sostituzione da parte di composti intermedi dei sistemi Ni-Si-Ti, Cu-Si-Ti e Fe-Ti organizzati in strutture stratificate o particellari, Fig. 29. Dunque, in linea di principio, non è possibile utilizzare questa lega per giuntare pezzi di grandi dimensioni: infatti giunzioni più grandi richiedono tempi di processo più lunghi, tali da minimizzare i gradienti termici imposti alla giunzione. Stephens et al. hanno invece realizzato lo stesso studio utilizzando una lega brasante contenente zirconio come elemento attivo ed hanno concluso che lo zirconio, nonostante sia meno reattivo del titanio, è adatto a questo tipo di giunzioni in quanto può reagire con l'allumina per formare strati coerenti, refrattari, di zirconia che conferiscono resistenza ad alta temperatura [64].

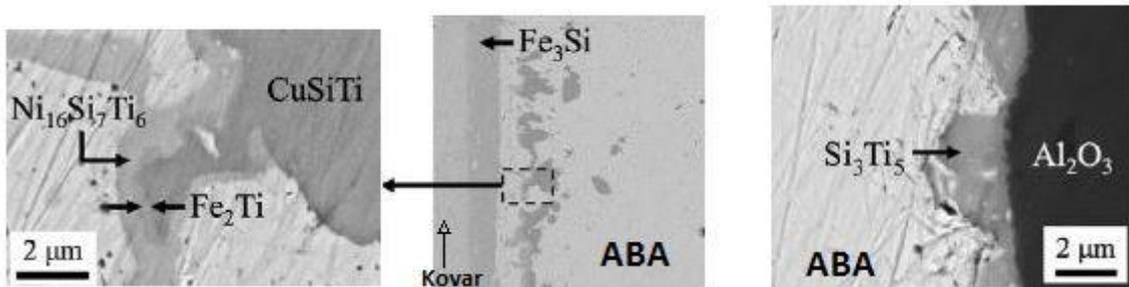


Figura 28: micrografia SEM degli strati di reazione della lega brasante nella giunzione allumina/Kovar, tempo di processo 2 min [45]

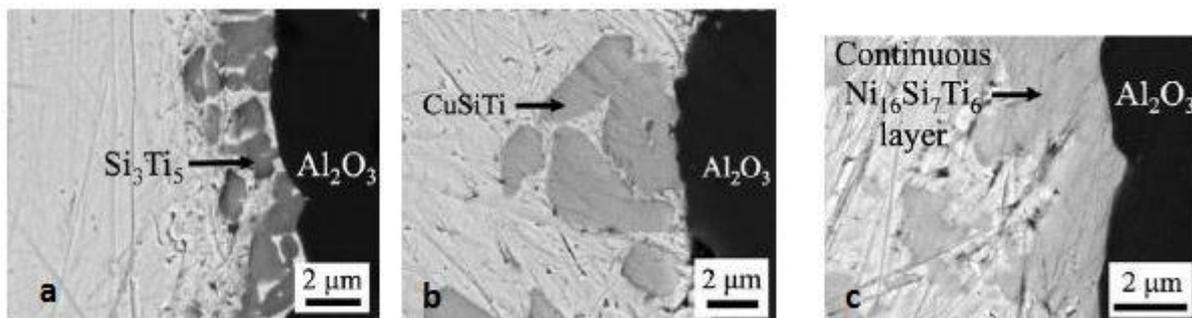


Figura 29: a) distruzione dello strato continuo Si-Ti, 30 min; b) formazione di cluster CuSiTi, 45 min; c) formazione di uno strato continuo nel sistema Ni-Si-Ti, 45 min [45]

Il titanio come elemento attivo è ritenuto fondamentale nelle leghe brasanti utilizzate per giuntare ceramici a base di azoto. Singh et al. hanno riportato l'utilizzo di una lega brasante nel sistema Cu-Si-Al-Ti per giuntare il nitrato di silicio a sé stesso tramite la formazione di TiN [61] e di uno strato di spessore di circa 3µm. Lo studio ha concluso che il sistema brasante in questione è promettente in quanto preserva la resistenza della giunzione anche a più di 100°C dai due terzi della temperatura di solidus della lega. Guedes et al. hanno invece riportato l'utilizzo di una lega con due elementi attivi, Ti e In, per giuntare il nitrato di alluminio all'acciaio al cromo [65].

L'interesse di quest'ultimo studio si è focalizzato sul ruolo che ha il titanio nella formazione di nitruri e boruri. Infatti, un componente in AlN-BN (70%-30% in peso) è stato giuntato ad un acciaio al cromo di composizione Fe-18% Cr-10% Ni- 0,04% C tramite l'utilizzo di una lega brasante di composizione 59% Ag-27,25% Cu- 12,5% In- 1,25% Ti. È probabile che sia stata preferita una quantità maggiore di

indio piuttosto che di titanio sia per incrementare la viscosità della zona centrale della giunzione ricca di argento, sia perché quantità superiori di titanio contribuiscono alla formazione di sempre più spessi strati di TiN che, essendo duri e fragili per natura, non riescono ad accomodare la differenza tra i coefficienti di espansione termica dei due materiali. Nonostante in questo studio non siano stati rilevati strati ricchi di TiB<sub>2</sub>, la reazione tra il titanio ed il nitrato di boro è stata riportata da Ding et al. [66]. È quindi possibile evincere che nei sistemi brasanti il titanio sia più affine all'azoto che al boro, per cui la giunzione è essenzialmente garantita dallo strato di TiN. La qualità della giunzione, come dimostrato da Nicholas et al. [67], è proporzionale al numero di strati formati che tendono a crescere ed integrarsi tra di loro. In aggiunta a ciò, uno studio condotto da Dezellus et al. [68] ha rivelato che gli strati di TiN, generalmente spessi da 1 a 10 μm, sono in realtà formati da substrati contigui di TiN, di TiN<sub>0.67</sub> e dalla fase quaternaria (Ti, Cu, Al)<sub>6</sub>N l'integrazione delle quali genera un'interfaccia chimicamente e meccanicamente stabile.

### 2.3 Diffusione allo stato solido

La diffusione allo stato solido è una tecnica che permette di ottenere giunzioni praticamente continue con o senza l'utilizzo di un terzo materiale intermedio che comunque non viene portato a fusione [54]. I fenomeni di diffusione vengono accelerati tramite pressione e temperatura, generalmente una faccia della giunzione viene anche posta in rotazione rispetto all'altra in modo da rendere termicamente uniforme lo strato di diffusione. Questo processo è applicato maggiormente nella giunzione di materiali diversi e presenta diversi vantaggi:

- resistenza della giunzione simile a quella del materiale di base. Nel caso di giunzioni ceramico-metallo, la resistenza dipende più dalle proprietà del metallo che da quelle del ceramico [54];
- minima distorsione e deformazione rendono possibile un accurato controllo dimensionale;
- rispetto alla saldatura si realizzano limitate modifiche strutturali grazie ai minori gradienti termici.

Il principale svantaggio consiste nei costi delle apparecchiature che devono realizzare contemporaneamente il vuoto e l'elevata temperatura, di conseguenza è limitata anche la grandezza dei pezzi da giuntare. La diffusione allo stato solido funziona secondo un meccanismo analogo a quello che si realizza durante la sinterizzazione assistita da gas [69] ovvero:

- a) deformazione plastica delle asperità superficiali
- b) creep diffusionale e *power-law* che comportano il trasporto di materia con conseguente chiusura della porosità
- c) ricristallizzazione e crescita dei grani in dipendenza del tempo.

Il processo è controllato principalmente da tre parametri:

- Temperatura: generalmente compresa tra il 50% e l'80% della temperatura di fusione del materiale di base [54]. La temperatura determina il meccanismo di diffusione che cresce secondo l'ordine reticolare → bordo grano → superficiale.
- Tempo: determina lo spessore e la resistenza della zona di giunzione, Fig. 30. Tempi relativamente lunghi non hanno un effetto significativo sulla resistenza e possono favorire la crescita eccessiva dei

grani per cui è necessario operare secondo il tempo ottimale la cui esistenza è stata dimostrata per la giunzione  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  da Suganuma et al. [70].

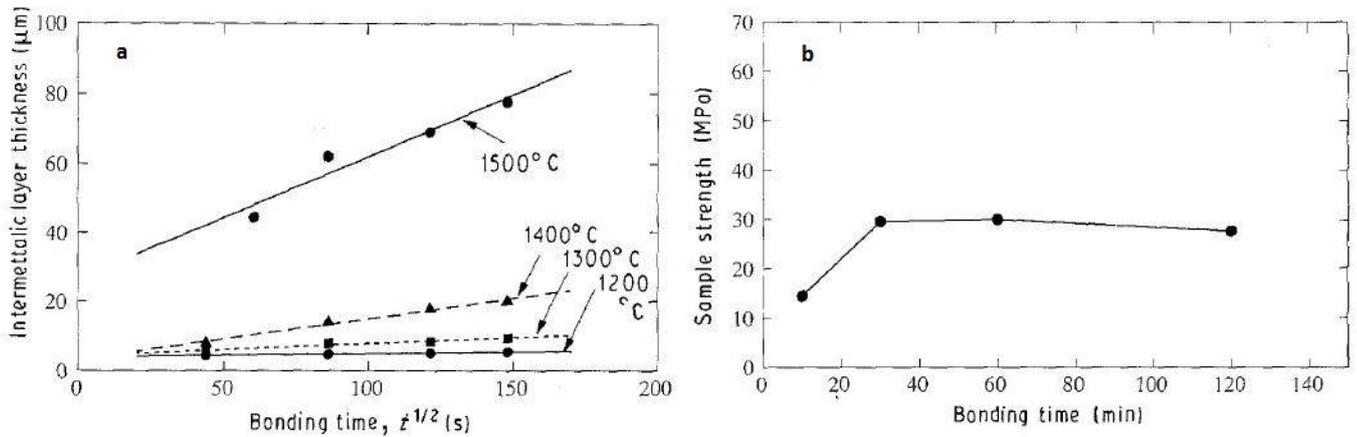


Figura 30: a) effetto del tempo sullo spessore della giunzione  $\text{SiC}/\text{Nb}$  (vuoto, 0.49MPa) [54] b) effetto del tempo sulla resistenza della giunzione  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (vuoto, 600°C, 50MPa) [71]

- Pressione applicata: varia generalmente nell'intervallo 0-100 MPa ed è necessaria alla riduzione dell'altezza della asperità superficiali e alla rottura degli strati di ossidi per deformazione plastica superficiale. In più, questo parametro ha il ruolo di incrementare l'area di contatto e quindi di ridurre il numero di vuoti che si creano negli stadi iniziali del processo.

Per questa tecnica di giunzione, soprattutto nel caso di materiali diversi, vengono utilizzati strati di materiali intermedi in modo da minimizzare la differenza tra i coefficienti di espansione termica dei materiali di base riducendo, di conseguenza, gli stati tensionali residui. In questo contesto è di fondamentale importanza ottimizzare il tempo di processo per non inspessire eccessivamente la zona intermetallica di giunzione dalla quale dipende l'entità delle tensioni residue, Fig. 31 [70].

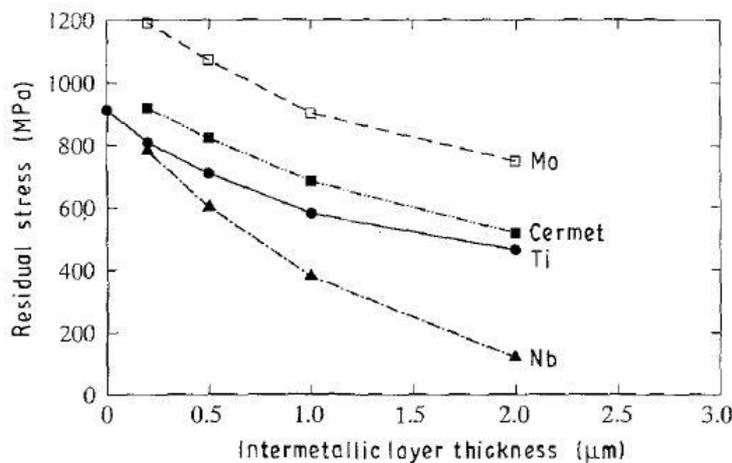


Figura 31: effetto dello spessore dello strato intermedio sulle tensioni residue della giunzione  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI 405}$  (1300°C, 100MPa, 30 min) realizzata con differenti materiali [70]

Allo scopo di minimizzare le tensioni residue, è efficace l'utilizzo di multistrati realizzati con differenti elementi caratterizzati da un basso coefficiente di espansione termica. Li et al. hanno riportato l'utilizzo di strati del tipo Ti/Ta-5W/Ti per giuntare il composito SiC<sub>f</sub>/SiC a sé stesso tramite la tecnica di *spark plasma sintering* [72]. Lo studio ha investigato le reazioni chimiche all'interfaccia, la produzione di prodotti intermedi quali carburi e siliciuri e l'influenza dello spessore degli strati sulle proprietà meccaniche. La temperatura di processo è stata impostata tra 1550°C e 1500°C in modo da osservare la formazione di siliciuri del tipo (Ta, Ti, W)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> che degradano le proprietà meccaniche a causa del loro maggiore ed anisotropo coefficiente di espansione termica. I risultati dello studio sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9: resistenza a taglio della giunzione SiC/SiC realizzata con diversi interstrati con la tecnica di *spark plasma sintering* [72]

Interlayer	Interlayer thickness (μm)	Joining temperature (°C)	Strength (MPa)	Failure location
Ti/Ta-5W/Ti	30/100/30	1500	60.0 ± 17.9	SiC/Ti interface
Ti/Ta-5W/Ti	30/100/30	1400	63.0 ± 22.0	SiC/Ti interface
Ti/Ta-5W/Ti	30/100/30	1300	123.5 ± 25.3	SiC
Ti/Ta-5W/Ti	30/100/30	1250	0	SiC/Ti interface
Ta-5W	100	1300	0	SiC/Ta-5W interface
Ti	30	1250	70.3 ± 25.0	SiC/Ti interface and SiC
Ti	30	1150	46.8 ± 20.9	SiC/Ti interface and SiC
Ti	30	1100	0	SiC/Ti interface
Ti	100	1250	10.0 ± 4.8	SiC/Ti interface
Ti	100	1150	0	SiC/Ti interface

L'integrità della giunzione ottenuta per diffusione allo stato solido è strettamente correlata alla densità dello strato intermedio. Nello studio della giunzione della zirconia (3%mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Cross et al. hanno dimostrato che, rispetto alle polveri micrometriche, l'utilizzo di *slurry* fatti con polveri nanocristalline della stessa composizione del substrato, permette di ottenere giunzioni più continue e con minor densità di vuoti [73].

## 2.4 Giunzione con adesivi vetrosi e vetro-ceramici

Gli adesivi vetrosi e vetro-ceramici rivestono un ruolo importante nelle giunzioni ceramico-ceramico. Infatti, se le leghe brasanti grazie alla loro duttilità possono accomodare gli stati tensionali residui derivanti dalla differenza dei coefficienti di espansione termica di materiali differenti, i vetri sono economicamente vantaggiosi, facili da produrre, termicamente stabili e, inoltre, presentano proprietà e composizione versatili, in particolare il loro coefficiente di espansione termica può essere ottimizzato in modo tale che combaci quello dei materiali da giuntare. Questo è vantaggioso nelle giunzioni di ceramici tecnici dato che, in linea di principio, si può creare una giunzione che manifesti le stesse proprietà del ceramico monolitico e che non rappresenti una evidente discontinuità strutturale, ovvero che si comporti come un bordo di grano continuo [62]. Nel caso dei ceramici a base di azoto, è ideale l'utilizzo di vetri che abbiano la stessa composizione della fase vetrosa che avvolge i grani del ceramico [62]. La tecnica di giunzione con adesivi vetrosi generalmente prevede uno step termico di devetrificazione, dato che una percentuale di fase cristallina conferisce al vetro resistenza alla propagazione delle cricche e maggior resistenza al creep. Inoltre, nonostante con la brasatura si possano costruire giunzioni continue e resistenti, come ad esempio la giunzione del nitrato di silicio con alluminio o con leghe Cu-Ag-Ti [74], esse non sono impiegabili oltre gli 800°C, mentre l'utilizzo di adesivi vetrosi permette di realizzare giunzioni che possono lavorare a temperature superiori a 1000°C.

Le proprietà fondamentali di un adesivo vetroso sono la capacità di bagnare il substrato ceramico, la capacità di cristallizzare e il coefficiente di espansione termica.

Lin et al. hanno riportato l'utilizzo del vetro YSiAl ( $Y_2O_3:SiO_2:Al_2O_3$  50:30:20 in peso) per giuntare la mullite ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) a sé stessa e alla zirconia (3%mol  $Y_2O_3$ ) [75]. Lo studio ha evidenziato la formazione di una giunzione caratterizzata da una fase cristallina che è passata dalla forma globulare alla forma aciculare al decrescere della velocità di raffreddamento, Fig. 32. In particolare, è stato riportato che velocità di raffreddamento minori favoriscono la cristallizzazione di mullite e di  $Y_2Si_2O_7$  in strutture allungate le quali promuovono la connessione delle interfacce da giuntare. Le fasi cristalline evidenziate sono cristobalite, mullite e  $Y_2Si_2O_7$  nella giunzione mullite/mullite e mullite, zirconone ( $ZrSiO_4$ ) nella giunzione mullite/zirconia.

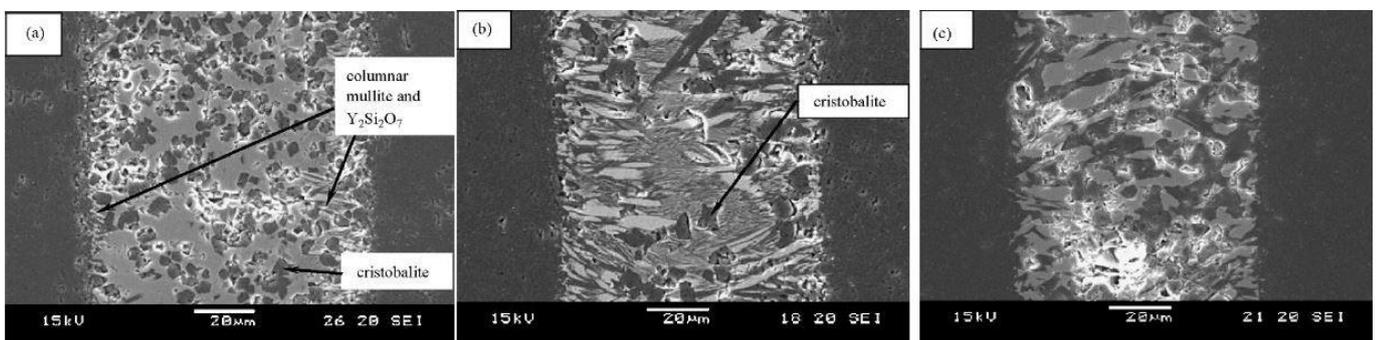


Figura 32: : micrografia SEM della giunzione mullite/mullite; a) raffreddamento rapido b) raffreddamento a  $10^\circ C/min$  c) raffreddamento a  $2^\circ C/min$  [75]

Recentemente, in merito alla crescente industria energetica nucleare, gli adesivi vetrosi sono stati caratterizzati anche in base alla capacità di non sviluppare radioattività indotta da neutroni. Infatti, le leghe a base di zirconio con le quali sono fabbricati i tubi per il combustibile nucleare vengono sostituite da materiali ceramici come il  $SiC_f/SiC$ . Per la giunzione di quest'ultimo è stato riportato che possono essere utilizzati adesivi a base di vetri CA ( $CaO, Al_2O_3$ ), YAS ( $Y_2O_3, Al_2O_3, SiO_2$ ), MAS ( $MgO, Al_2O_3, SiO_2$ ) garantendo una buona resistenza alle radiazioni [76], [77]. Deng. et al. hanno invece riportato per lo stesso composito ceramico l'utilizzo di un adesivo a base di vetro CMAS (in peso 9-11CaO: 10-11 MgO: 16-20  $Al_2O_3$ : 60-65  $SiO_2$ ) [78]. Lo studio ha evidenziato che questo vetro presenta un coefficiente di espansione termica ( $3,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) prossimo a quello del  $SiC_f/SiC$  ( $4,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) e una eccellente capacità di cristallizzazione. Tramite XRD sono state infatti rinvenute fasi cristalline di anortite ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) e silice. La bagnabilità del substrato ceramico è stata garantita dall'angolo di contatto misurato essere  $34,55^\circ$  a  $1400^\circ C$ .

Fan et al. hanno invece giuntato lo stesso composito con il vetro YSiAlO ( $Y_2O_3:SiO_2:Al_2O_3$  30:55:15 in peso) [79]. La capacità di cristallizzazione di questo vetro è risultata dipendere dal contenuto di ittria e sono state rinvenute fasi cristalline di allumina e mullite ( $Al_6Si_2O_{13}$ ). Data la differenza dei coefficienti di espansione termica tra la fase amorfa e le fasi cristalline ( $3,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $6,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  e  $5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  rispettivamente) è stata rilevata l'inevitabile presenza di cricche generate durante il processo di cristallizzazione. Lo studio ha concluso che, per non degradare le proprietà meccaniche della giunzione, è preferibile utilizzare l'adesivo YSiAlO in forma completamente amorfa in modo da sfruttare l'elevata densità e l'assenza di difetti della sua struttura. La bagnabilità con il substrato

ceramico è caratterizzata da un angolo di contatto di  $9,84^\circ$  a  $1400^\circ\text{C}$ : un valore così basso si traduce nella possibilità di effettuare la giunzione in tempi minori i quali, se non hanno un effetto significativo sulla resistenza e sulla microstruttura, possono evitare di danneggiare irreversibilmente le fibre di SiC di terza generazione, utilizzabili a temperature non superiori a  $1450^\circ\text{C}$  [80].

## 3 – Giunzione del nitruro di silicio

### 3.1 Tecniche di giunzione

Nonostante esista un gran numero di nitruri inorganici, sono di importanza fondamentale quelli formati con B, Al e Si. Il nitruro di boro cubico è chimicamente inerte e per durezza è secondo solo al diamante; il nitruro di alluminio è utilizzato soprattutto nella costruzione di circuiti ibridi in quanto è termicamente conduttivo e presenta un coefficiente di espansione termica simile a quello del silicio; infine il nitruro di silicio, come discusso nel Cap. 1, è principalmente utilizzato come ceramico strutturale per applicazioni ad alta temperatura, dove l'impiego di leghe metalliche richiederebbe lo sviluppo di un esteso e complesso sistema di raffreddamento. Riguardo al nitruro di silicio, spesso c'è la necessità di fabbricare componenti grandi e dalla forma complessa o di giuntarlo ad altri componenti in lega metallica e, di conseguenza, lo sviluppo di affidabili tecniche di giunzione è un aspetto importante della progettazione. Come accennato precedentemente, la tecnica di giunzione più comunemente utilizzata è la brasatura reattiva e l'elemento attivo più utilizzato è il titanio nelle leghe Ag-Cu-Ti. Il grafico in Fig. 33 mostra la bagnabilità di differenti ceramici a base di azoto al contatto con una lega Ag-Cu-Ti. Ciononostante, il principale svantaggio della brasatura consiste nella limitata temperatura di fusione delle leghe brasanti. Infatti, la ricerca oggi principalmente mira allo sviluppo di leghe che, reagendo all'interfaccia con il ceramico, possano sviluppare prodotti di reazione refrattari conservando al tempo stesso una buona duttilità utile a minimizzare la differenza tra le proprietà termo-meccaniche dei componenti di base [81].

La diffusione allo stato solido è una tecnica che permette di produrre giunzioni meccanicamente affidabili generalmente tramite l'utilizzo di uno strato metallico intermedio che accelera il processo di diffusione promuovendo la deformazione plastica dell'interfaccia di giunzione. La qualità della giunzione dipende soprattutto dal tempo di processo: tempi relativamente lunghi promuovono i fenomeni di diffusione che determinano lo spessore della giunzione, Fig. 34. Questa tecnica presenta il perenne problema della variazione di resistenza lungo la superficie di giunzione generata dalla cinetica di reazione, variabile tra le zone centrali e le zone periferiche [81]. È quindi sempre necessario ottimizzare i parametri di processo in modo da rendere il più uniforme possibile la distribuzione di temperatura nella zona di giunzione e, di conseguenza, la velocità di reazione lungo la superficie.

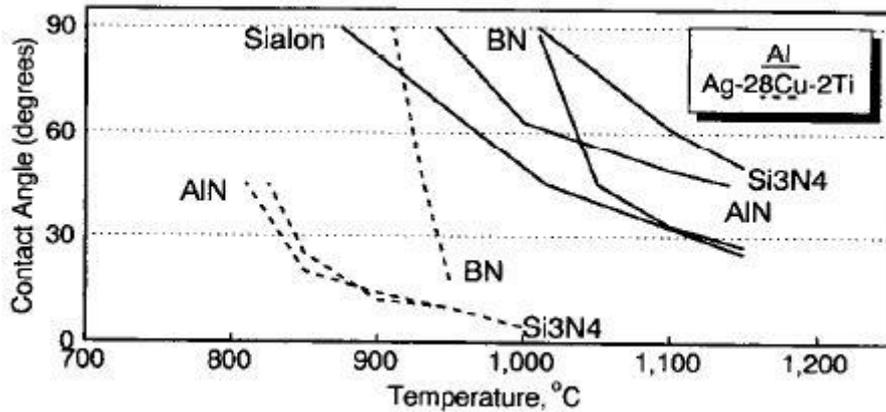


Figura 33: angolo di contatto di diversi nitruri a contatto con la lega Ag-28Cu-1,5Ti [81]

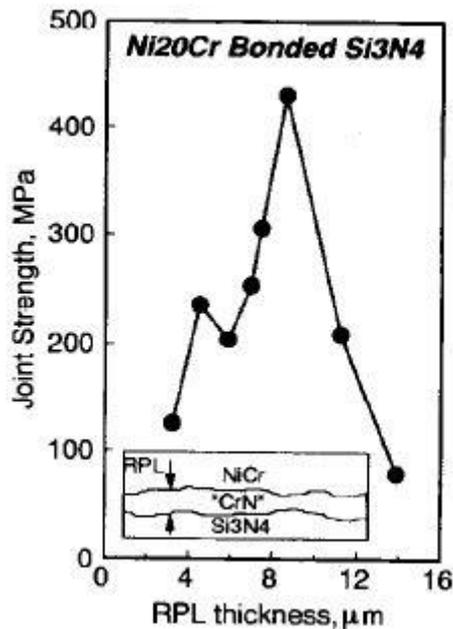


Figura 34: effetto dello spessore dell'interfase CrN sulla resistenza del Si3N4/Ni20Cr giuntato con uno strato intermedio in NiCr [81]

La tecnica di giunzione con adesivi vetrosi consente la realizzazione di giunti refrattari e chimicamente simili al ceramico di base, infatti è ideale la giunzione del nitruro di silicio con vetro ossinitruro di composizione simile a quello presente a bordo grano [62]. Questa tecnica, nonostante i vetri siano sintetizzabili "su misura" per la specifica applicazione e siano potenzialmente refrattari, presenta lo svantaggio legato al fatto che i vetri non possiedono efficaci meccanismi di deflessione della cricca. Una soluzione attualmente in studio mira a trovare il giusto compromesso tra lo spessore dello strato di giunzione, che deve essere minimizzato in modo da riprodurre il più possibile un bordo di grano, e una percentuale di fase cristallina generata da un trattamento termico tale da conferire alla giunzione la possibilità di allungare il percorso della cricca e, quindi, aumentare la tenacità. A titolo di esempio, in Fig. 35, è riportata la microstruttura del nitruro di silicio giuntato a sé stesso tramite un adesivo vetroso YSiAlON: è interessante notare come, a parità di temperatura, aumenti la qualità e la continuità della giunzione al crescere del tempo e della pressione applicata.

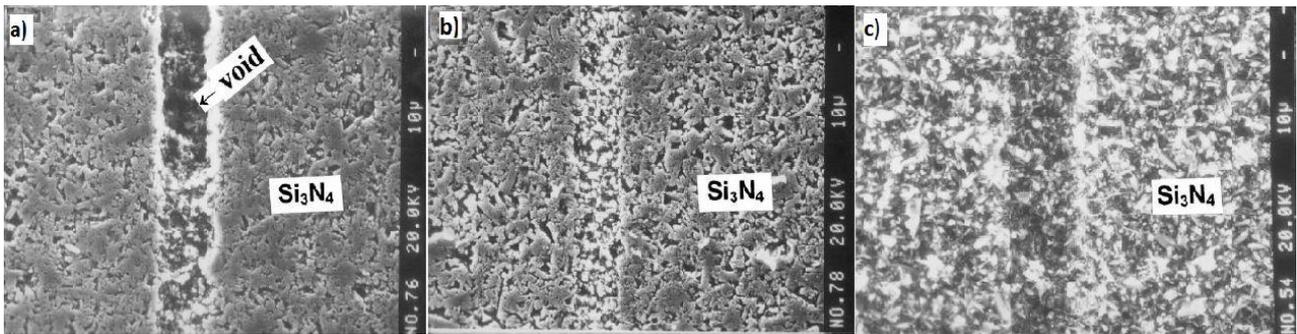


Figura 35: micrografia SEM della giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con vetro YSiAlON: a) 1600°C, 30 min; b) 1600°C, 30 min, 2 MPa; c) 1600°C, 30 min, 5MPa [82]

Un'altra tecnica di giunzione largamente studiata è il PTLPB (*partial transient-liquid phase bonding*), schematizzata in Fig. 36. Essa consiste nell'interporre un sottile strato metallico, di alcuni micrometri, tra le facce da giuntare, senza applicare alcuna pressione. Lo strato metallico, refrattario, è rivestito da un altro metallo, bassofondente, detto depressore del punto di fusione (elementi che abbassano il punto di fusione tramite formazione di prodotti eutettici bassofondenti). Al riscaldamento, il metallo bassofondente viene portato a fusione (perché è stato superato il punto di fusione o perché la reazione con il corpo di base ha prodotto composti bassofondenti) e diffonde sia nel ceramico, realizzando la giunzione, sia nel metallo refrattario. La diffusione, dopo un certo periodo di tempo, fa sì che il raffreddamento proceda in modo isoterma portando ad una omogeneizzazione della zona di giunzione [81]. Ciò che si ottiene è una giunzione composta da una singola fase refrattaria, ovvero da una lega dei due metalli di partenza [83]: infatti, in fase di progettazione, è di fondamentale importanza lo studio dei diagrammi di fase in quanto essi permettono di prevedere, e quindi di selezionare, il prodotto metallico che più si adatta sia al ceramico di base che alle condizioni di servizio sotto le quali la giunzione dovrà lavorare. Dunque, questa tecnica permette di combinare gli effetti della diffusione allo stato solido e della brasatura e, inoltre, è economicamente più vantaggiosa, in quanto la parziale fusione del sottile strato metallico avviene a temperature inferiori e senza l'ausilio di pressione applicata.

Nella tecnica PTLPB, i materiali sono scelti in base alle proprietà di resistenza meccanica ad alta temperatura, resistenza alla corrosione e coefficiente di espansione termica. Il metodo in questione è stato largamente utilizzato per giuntare l'allumina tramite strati in Cu/Pt e Cu/Nb/Cu [84], [85]. Riguardo al nitrato di silicio sono stati sviluppati strati metallici in Cu/Ni-20Cr, Au/Ni-20Cr e Au-Cu-Ti/Ni [81], [86], [87].

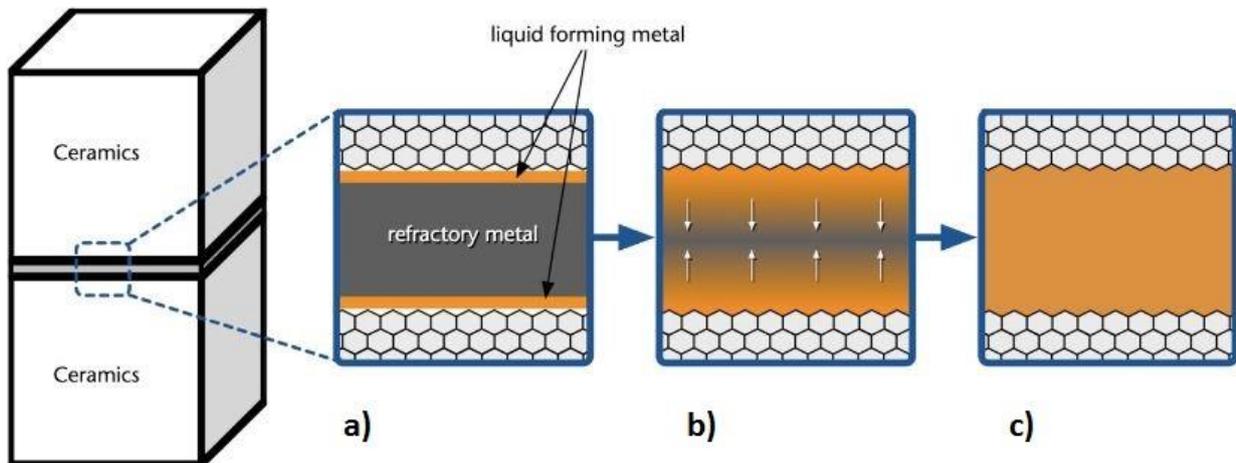
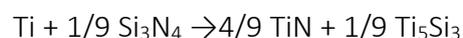


Figura 36: schematizzazione della tecnica PTLPB, a) stadio iniziale: il metallo refrattario è rivestito dal metallo bassofondente; b) il metallo liquefa, riempie la zona di giunzione e diffonde verso il centro del metallo refrattario; c) la diffusione è completata, l'interstrato è progettato per avere un punto di fusione più elevato rispetto alla temperatura di giunzione [88]

### 3.2 Brasatura del nitruro di silicio

La brasatura reattiva è utilizzata principalmente per giuntare il nitruro di silicio a metalli. Come accennato nel Cap. 2, la progettazione del materiale di giunzione è di fondamentale importanza in quanto esso deve svolgere due funzioni fondamentali: bagnare il nitruro di silicio per generare un contatto a livello atomico ed accomodare le tensioni residue derivanti dalle differenze termomeccaniche dei due materiali. Eccetto l'alluminio, i metalli convenzionali non bagnano il nitruro di silicio, quindi è necessario aggiungere in lega un elemento attivo che reagisca con il ceramico. La reazione genera prodotti quali ad esempio, nel caso del titanio, TiN e TiC [83] e può essere accelerata aggiungendo elementi fluidificanti come il silicio. L'attività chimica del titanio è stata studiata analizzando la sua capacità di bagnare il nitruro di silicio: il titanio è altamente reattivo ed è stato proposto che esso reagisca con il nitruro di silicio secondo la seguente reazione [83]:



Nelle leghe Ag-Cu-Ti, però, l'attività chimica del titanio è limitata dalla presenza del solvente e degli altri soluti ed inoltre, un'analisi chimica accurata sarebbe complicata a causa della dipendenza del processo dall'attività del silicio e dell'azoto. Infatti, specialmente se il nitruro di silicio non è altamente denso, si verifica il processo di decomposizione descritto nel paragrafo 1.2.

La diffusione del silicio attraverso l'interfaccia determina la formazione di siliciuri fragili che inspessiscono lo strato di reazione degradando le proprietà meccaniche della giunzione [89], mentre l'azoto potrebbe solubilizzarsi nel metallo o evaporare. Ceja-Cardenas et al. [90] hanno dimostrato che la decomposizione e la diffusione del silicio possono essere limitate utilizzando nitruro di silicio altamente denso, ottenibile con un contenuto di additivi ( $\approx 10\%$  in peso) tale da promuovere la chiusura dei pori durante la sinterizzazione.

Le leghe brasanti Ag-Cu-Ti sono largamente utilizzate per le giunzioni destinate ad operare fino a 500°C in ambiente ossidante e attualmente sono riconosciute per essere quelle che producono il più alto livello di integrità strutturale; tali leghe a base di rame risultano anche molto versatili in quanto possono essere usate in combinazione con altri materiali quali Nb, Ni o anche materiali refrattari come W e Mo [61], [91]–[94].

Per ovviare alla limitata resistenza all'ossidazione delle leghe Ag-Cu-Ti, Singh et al. hanno proposto l'utilizzo della lega Cu-2Al-3Si-2,25Ti (% in peso) per giuntare il nitruro di silicio a sé stesso [61]. Questa lega è più rigida, più resistente e più duttile delle leghe commerciali Ag-Cu-Ti. L'aggiunta di Si e Al ha lo scopo di aumentare la fluidità della lega e di formare composti refrattari; inoltre il silicio può limitare la dissoluzione del ceramico, anche se frazioni atomiche superiori al 10% causano la formazione incontrollata di siliciuri fragili [95]. Inoltre, sotto pressioni parziali di ossigeno sufficientemente basse, la distruzione dello strato di ossido che riveste l'alluminio e la formazione di AlN e SiAlON accelerano la bagnatura del ceramico.

La lega in questione, nonostante presenti una temperatura di liquidus di circa 1030°C, è applicabile con successo a diversi tipi di nitruro di silicio, in quanto gli studi non hanno evidenziato alcun fenomeno di segregazione di Y, La, Lu, Sr derivanti dagli additivi di sinterizzazione. Infatti, la temperatura di liquidus della lega non è tale da causare la decomposizione e il rilascio dei costituenti della fase vetrosa a bordo grano [91]. Dal profilo EDS riportato in Fig. 37 è possibile analizzare l'attività chimica della lega brasante. Il picco di titanio all'interfaccia ceramico/metallo è dovuto alla formazione di TiN nanometrico. Il picco di alluminio è invece situato entro la lega brasante in dimostrazione del fatto che sia meno reattivo e serva nelle fasi iniziali del processo: in ascissa  $\approx 30$  è possibile notare i picchi di dissociazione del nitruro di silicio coincidenti con la formazione di AlN, in seguito il silicio diffonde verso il metallo e, reagendo con esso, forma siliciuri di titanio e composti nel sistema Ti-Si-Cu-Al-N espressi dal picco di Si sottostante a quello del Ti. Se sono in quantità controllata, i siliciuri di titanio formano uno strato continuo; termodinamicamente, è favorita la formazione di  $Ti_5Si_3$  piuttosto che di  $TiSi_2$ . La caratteristica cinetica reattiva del sistema Cu-Al-Si-Ti dipende significativamente dal titanio piuttosto che dal tempo di processo: lo strato di reazione, tipicamente dell'ordine di 2-5  $\mu m$ , cresce soprattutto nei primi stadi del processo, cioè quando il titanio reagisce velocemente all'interfaccia con il nitruro di silicio, per poi rallentare progressivamente. Gli studi hanno infatti evidenziato come lo strato di reazione formato durante un processo di brasatura di 30 min non sia apprezzabilmente più spesso di quello formato durante lo stesso processo di 5 min [61], [91], in quanto la reazione avviene in due fasi: la prima fase, la più veloce, è controllata dall'attività del titanio e porta alla formazione dello strato di reazione, mentre la seconda è controllata dalla diffusione degli elementi attraverso lo strato precedentemente formato. Dunque, un aumento del tempo di processo sarebbe utile essenzialmente ad omogeneizzare la distribuzione degli elementi e a promuovere la crescita dei grani dei composti intermetallici in modo tale che possano coalescere in uno strato continuo, Fig. 38.

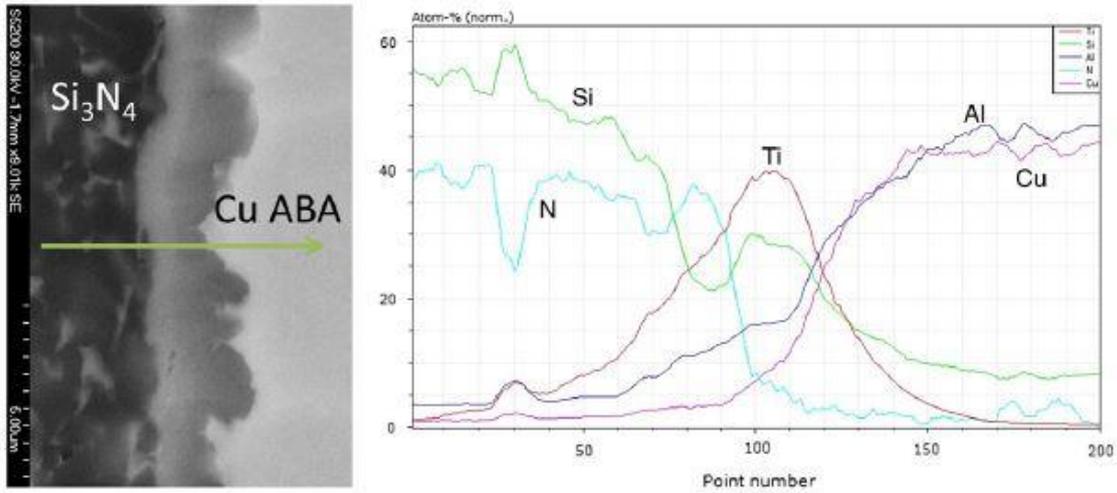


Figura 37: profilo EDS dell'interfaccia Cu-ABA/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [94]

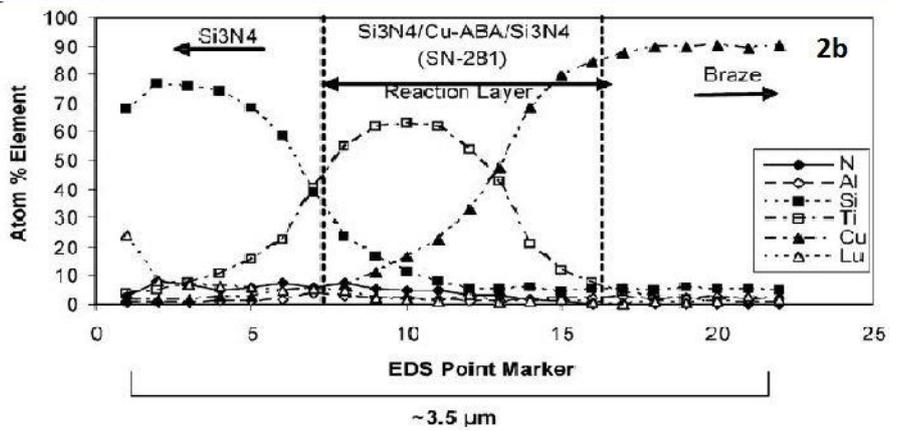
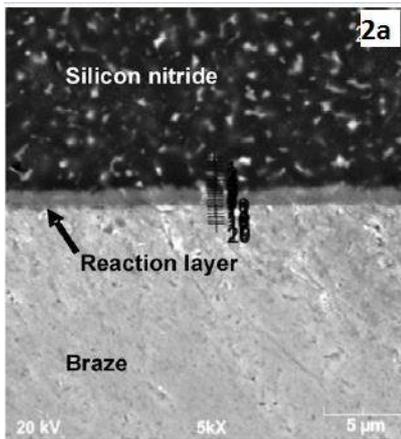
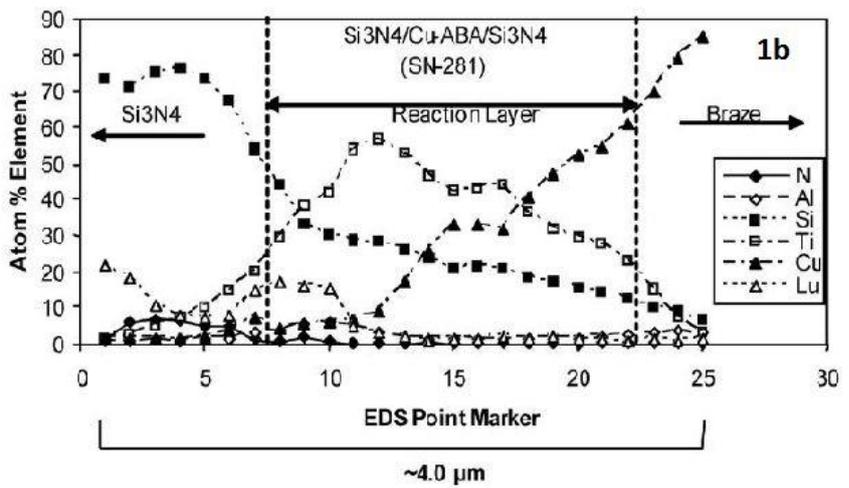
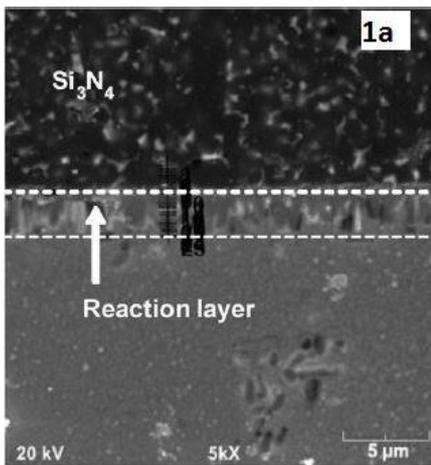


Figura 38: 1a) 1b) microstruttura della giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu-ABA/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e distribuzione degli elementi nello strato di reazione, 1044°C, 5 min; 2a) 2b) microstruttura della giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Cu-ABA/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e distribuzione degli elementi nello strato di reazione, 1044°C, 30min [91]

Nelle micrografie di Fig. 38 è interessante notare come la direzione della crescita cristallina dello strato di reazione sia perpendicolare all'interfaccia. Questa caratteristica morfologica, oltre alla segregazione di TiN nanometrico che circonda i grani più spessi, è ritenuta responsabile della qualità della giunzione. La elevata duttilità della lega Cu-Al-Si-Ti è invece utile ad accomodare le tensioni residue: le analisi al TEM hanno infatti evidenziato la presenza di bande scure, ovvero di dislocazioni, nello strato di reazione. La presenza delle dislocazioni può essere positiva in quanto assicura che le tensioni residue non vengano assorbite tramite difetti o delaminazione della giunzione.

La ricerca ha inoltre esplorato leghe brasanti con altri elementi attivi, nonostante nessuno di questi sia attivo quanto il titanio a contatto con il nitrato di silicio. Le leghe refrattarie sono progettate per lavorare a temperature superiori a 800°C, temperatura alla quale le leghe precedentemente illustrate solitamente si ossidano o mostrano creep. I criteri di scelta di una lega refrattaria sono: scelta di un solvente metallico refrattario e inerte rispetto al ceramico da giuntare e all'atmosfera di lavoro, la scelta di un elemento attivo in base alla conoscenza dei composti intermedi che si formerebbero dopo la brasatura [95]. Ad esempio, le leghe Au-Ni-Ti e Pd-Ni-Ti sono state usate per giuntare il nitrato di silicio, ma hanno presentato notevoli difficoltà nella gestione della reazione chimica all'interfaccia [96].

Il cromo è utilizzato nelle leghe Ni-Cr-Si, ma in letteratura non è presente un accurato diagramma di fase quaternario del sistema Ni-Cr-Si-N [83],[95]. Il contatto tra questa lega e il nitrato di silicio genera una microstruttura fragile e causa un'eccessiva diffusione di silicio nella lega brasante, che va a legarsi con il nichel relativamente duttile per formare composti rigidi come Ni<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> e Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> che, insieme alle fasi quaternarie controllate dalla pressione parziale di azoto, rendono la giunzione fragile. Le problematiche di processo di questa lega sono state messe in relazione a fenomeni metallurgici piuttosto che a inappropriate condizioni di brasatura. Infatti, questo tipo di leghe non può essere utilizzato con il nitrato di silicio senza la presenza di appositi strati barriera che possano prevenire l'eccessiva diffusione di silicio e azoto.

In ambito aerospaziale, dove è richiesta elevata stabilità dimensionale in un ampio intervallo di temperatura, il nitrato di silicio è spesso usato in combinazione con l'acciaio Invar poiché i due materiali presentano coefficienti di espansione termica molto simili: circa  $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  il ceramico (il valore risulta inferiore rispetto a quello riportato nel paragrafo 3.3 in quanto lo studio in questione ha visto l'impiego di nitrato di silicio contenente RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in qualità di additivi [97]) e circa  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  il metallo. L'Invar è un acciaio al nichel (36% in peso) con tracce di carbonio e cromo ed è riconosciuto per avere il coefficiente di espansione termica più basso tra i metalli e le leghe metalliche [97]. La qualità della giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar è illustrata in Fig. 39b: rispetto alla giunzione con l'acciaio Kovar, che presenta un coefficiente di espansione termica (circa  $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [98]) simile a quello dei vetri borosilicati, la giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar presenta un modulo di Weibull decisamente maggiore. Il sistema nitrato di silicio/Invar richiede comunque la risoluzione delle tensioni residue tipiche dei sistemi ceramico/metallo che si distribuiscono come illustrato in Fig. 39a.

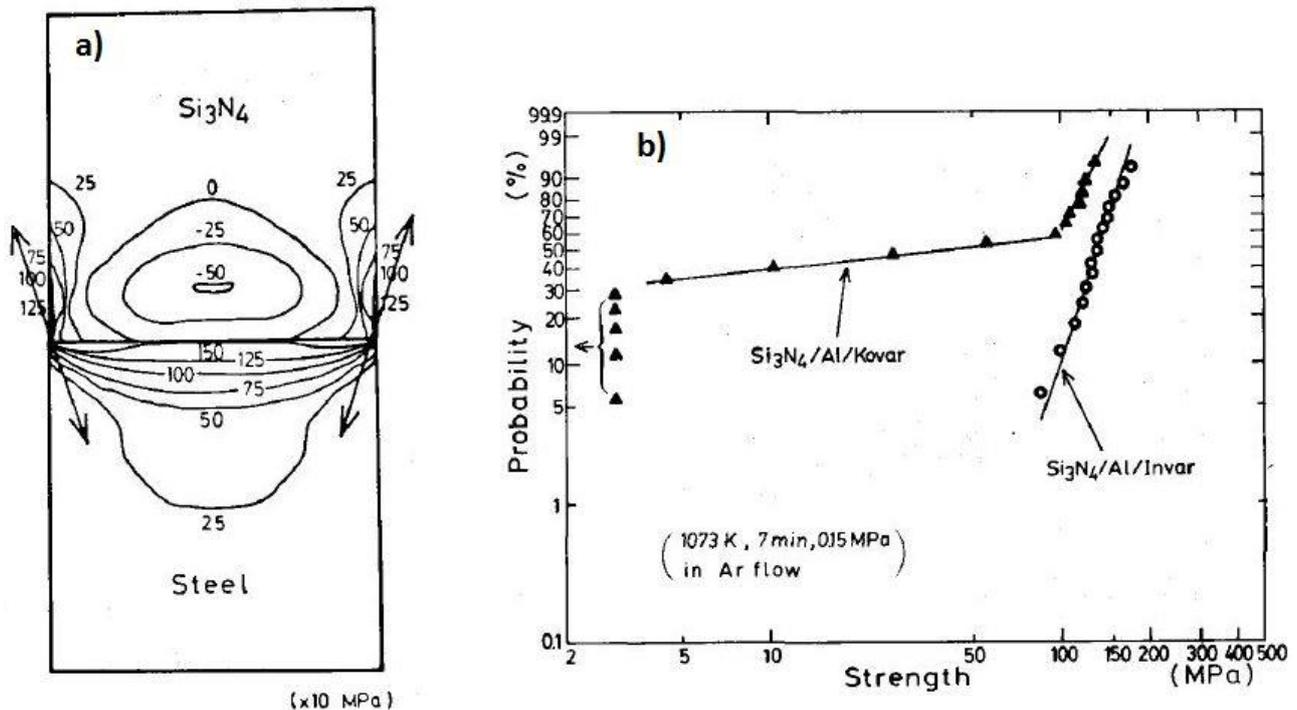


Figura 39: a) tipica distribuzione delle tensioni residue della giunzione  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /acciaio; b) grafico di Weibull della resistenza a flessione di  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Invar e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Kovar giuntati con Al [53]

Gli stati tensionali residui possono essere risolti realizzando la giunzione con dei laminati metallici contenenti strati di metalli duttili o di schiume metalliche tali da graduare la differenza dei coefficienti di espansione termica, di schiume metalliche. Di seguito si riportano alcuni studi che hanno esplorato questa possibilità.

Ceja-Cardenas et al. [89] hanno realizzato con successo la giunzione  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /AISI-304 con il sistema brasante del tipo Cu-Zn/Nb/Cu-Zn. Siccome la lega non contiene elementi attivi, il ceramico è stato precedentemente metallizzato con argento. È stato scelto il niobio perché il rame è poco solubile in esso [99], quindi le rispettive fasi liquide possono coesistere senza la formazione di interfasce che ostacolerebbero la diffusione del niobio entro il ceramico.

Guo et al. hanno riportato l'utilizzo della combinazione schiuma di nichel-AgCuTi per giuntare il nitruro di silicio all'Invar. Dopo la reazione la schiuma metallica conserva la sua struttura originale, consentendo di alleviare le tensioni residue [93]. La struttura porosa della schiuma, che durante la reazione viene riempita da soluzioni solide di rame e argento, permette di distribuire uniformemente i prodotti di reazione prevenendo l'accumulo dei composti rigidi del titanio lungo le facce di giunzione. La reazione è schematizzata in Fig. 40. L'impiego di schiume metalliche richiede di dimensionare il tempo di processo in base al compromesso tra chiusura delle porosità e crescita eccessiva dello strato di reazione, Fig. 41a. Lo spessore della schiuma in questione è pari a 100  $\mu\text{m}$ ; in generale lo spessore di questo strato va dimensionato tra due criteri quali risoluzione delle tensioni residue e chiusura delle porosità, Fig. 41b. Infatti, anche se strati più spessi potrebbero significativamente accomodare le disparità termo-meccaniche dei materiali da giuntare, spessori dell'ordine di 1mm potrebbero non garantire la completa infiltrazione del fuso brasante e la chiusura delle porosità, che risulterebbero nella formazione di difetti [100].

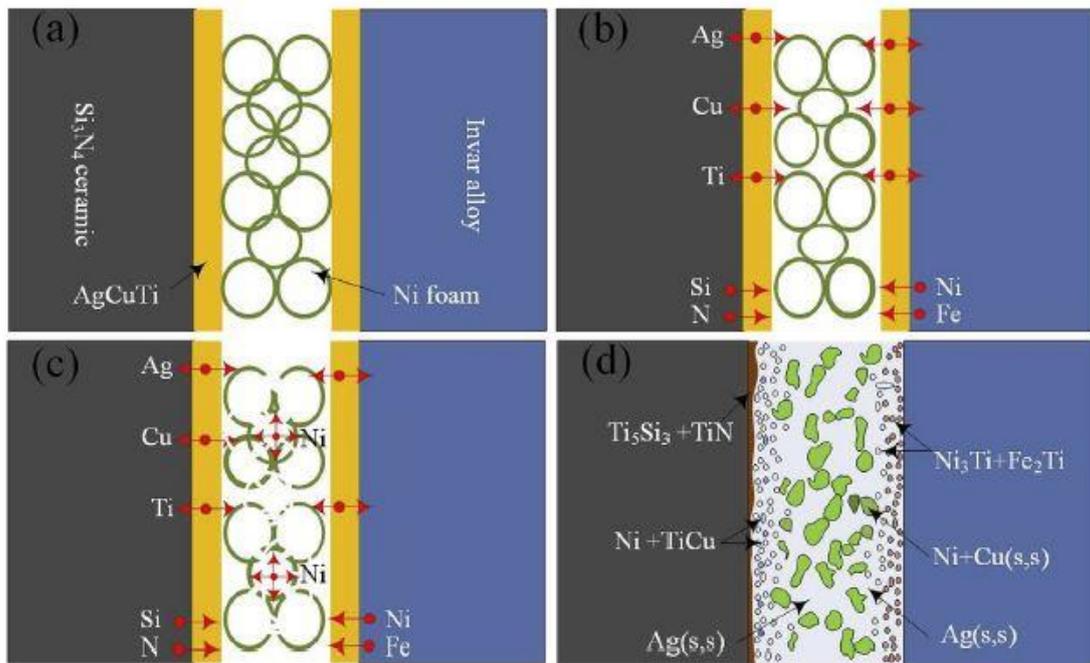


Figura 40: evoluzione microstrutturale della giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar: a) prima della brasatura; b) rammollimento della schiuma; c) reazione con la lega AgCuTi; d) distribuzione delle fasi [100]

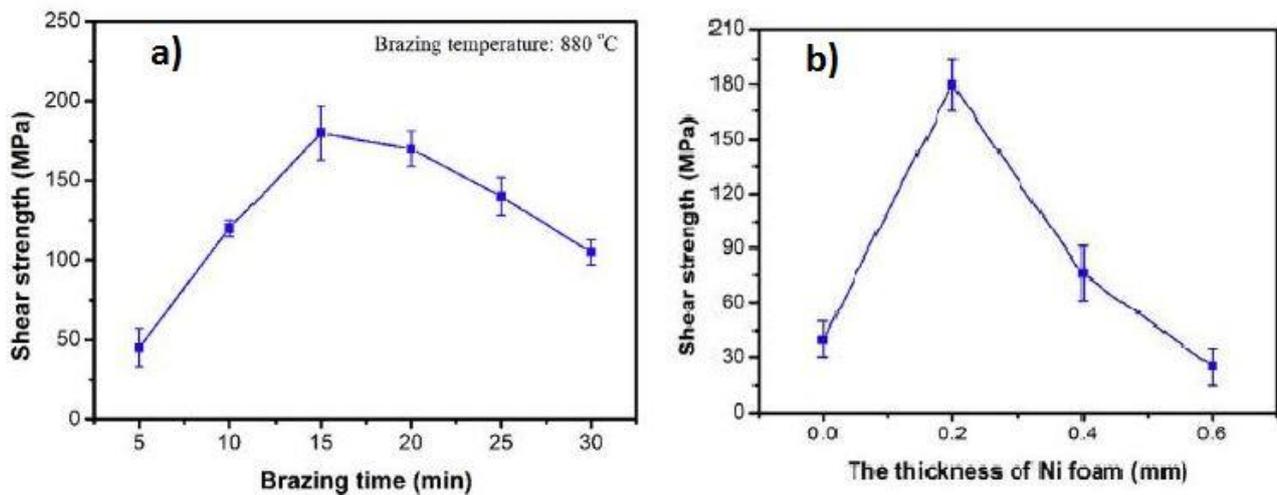


Figura 41: giunzione Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar: a) influenza del tempo di processo sulla resistenza della giunzione; b) influenza dello spessore della schiuma sulla resistenza della giunzione[100]

### 3.3 Giunzione del nitrato di silicio con adesivi vetrosi e vetroceramici

Gli adesivi vetrosi bagnano facilmente il nitrato di silicio che è coperto da un sottile strato di ossido e, nonostante non possano accomodare le tensioni termiche perché sono materiali non duttili, la loro composizione può essere ingegnerizzata in modo tale che siano caratterizzati da un simile, se non dallo stesso, coefficiente di espansione termica del ceramico. Il coefficiente di espansione termica dei vetri dipende dall'asimmetria dell'ampiezza delle vibrazioni termiche [101]: l'ampiezza è inversamente proporzionale alla densità dei legami presenti nella struttura quindi, i vetri ossinitrato risultano ideali per la giunzione del nitrato di silicio. Infatti, come discusso nel Cap. 1, la sostituzione dell'ossigeno (Si-O) da parte dell'azoto (Si-N) conferisce una struttura più rigida e quindi con un minor coefficiente di espansione termica.

Lo spazio vuoto di giunzione viene riempito dal liquido vetroso per azione capillare e, solidificando, genera un legame permanente. In linea di principio, il processo ripropone la tecnica di sinterizzazione nella quale i grani di nitruro di silicio si legano per reazione con gli additivi e le impurità. Un vetro reattivo può quindi promuovere il processo di soluzione-precipitazione dei grani  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  all'interfaccia o la formazione di una nuova fase di ossinitruro. La tecnica avviene in atmosfera di azoto ad elevata temperatura, ad esempio i vetri di composizione YSiAlON vengono portati ad almeno  $1350^\circ\text{C}$ , e generalmente non è richiesta l'applicazione di una pressione [83].

La giunzione del nitruro di silicio con adesivi vetrosi segue i seguenti principi [102]:

- un adesivo vetroso è richiesto per giuntare con basse pressioni meccaniche ( $<5\text{MPa}$ );
- un adesivo ossinitruro contenenti polveri o *whiskers* di nitruro di silicio è richiesto quando si vuole eseguire un successivo step di trattamento termico: la presenza di polveri e *whiskers* previene l'eccessiva crescita dei grani promuovendo l'incastro meccanico;
- il trattamento termico ad elevate temperature per lunghi tempi, condizioni simili a quelle di sinterizzazione, è richiesto per generare giunzioni uniformi.

Bates et al. hanno realizzato con successo la giunzione del nitruro di silicio (contenete  $\text{Y}_2\text{O}_3$  per il 4% in peso) tramite pressatura isostatica a caldo [103]. Durante il processo la densificazione dei verdi ceramici e dell'interstrato con composizione uguale a quella del ceramico di base è avvenuta per diffusione. Lo studio ha concluso che, nonostante la tecnica permetta di realizzare giunzioni refrattarie, il processo è svantaggioso rispetto al tempo, alle dimensioni del prodotto e ai costi.

Owada et al. hanno riportato l'utilizzo di un vetro MgCaSiON per giuntare il nitruro di silicio sinterizzato [104]. Lo studio ha concluso che la resistenza a flessione della giunzione ( $360\text{MPa}$ ) è coerente con i dati presenti in letteratura ma che è strettamente influenzata dal rapido ritiro dimensionale nell'intervallo  $1350^\circ\text{C}$ - $1600^\circ\text{C}$ .

Johnson et al. hanno riportato l'utilizzo di un vetro MgSiAlO in un processo di giunzione a due stadi [105]. Nel primo, una faccia da giuntare è stata rivestita con il vetro a  $1480^\circ\text{C}$  per 15 min; nel secondo, dopo il raffreddamento, il vetro è stato parzialmente abraso in modo da controllarne accuratamente lo spessore. La giunzione è stata realizzata con un trattamento termico a  $1620^\circ\text{C}$  per 10 min ed è stata osservata la dissoluzione del nitruro di silicio nel vetro con conseguente formazione di ossinitruro cristallino ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ). Lo studio ha concluso che la resistenza a flessione, dipendente dallo spessore della giunzione, è risultata di  $460\text{MPa}$  in corrispondenza di uno spessore di  $30\mu\text{m}$ . Ciò nonostante, il vetro non è stato ritenuto affidabile in quanto all'interfaccia sono state rilevate delle cricche derivanti dalla differenza tra il coefficiente di espansione termica del vetro e quello del ceramico,  $5,96 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  e  $3,20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  rispettivamente.

Una delle tecniche di giunzione più promettenti riguarda l'utilizzo di adesivi vetroceramici. Questi adesivi differiscono da quelli vetrosi per il contenuto di fase cristallina dopo il trattamento termico di giunzione: questa caratteristica permette di realizzare giunzioni di composizione molto simile a quella del ceramico di base [62].

Walls et al. hanno riportato la giunzione del  $\beta$ -SiAlON tramite un adesivo vetroso a base  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  con il 45% in peso di  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [106], [107]. La giunzione è stata realizzata a  $1600^\circ\text{C}$  con pressione applicata di  $2\text{MPa}$  ed in seguito è stato condotto un trattamento termico di pressatura a caldo per

promuovere la chiusura della porosità residua. Lo studio ha riportato una resistenza a flessione di circa 550MPa. L'aggiunta di  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nello *slurry* di giunzione consente di migliorarne la viscosità e di garantire la formazione di un vetroceramico: infatti, una parte di queste polveri forma il vetro ossinitruro per reazione con gli additivi, mentre l'altra si trasforma nella fase  $\beta$  secondo il processo di soluzione-precipitazione. Xie et al. hanno osservato la formazione di grani aciculari all'interfaccia di giunzione, con conseguente formazione di una microstruttura interconnessa tale da garantire elevate proprietà meccaniche [108]. Il contenuto di fase  $\alpha$  è scelto rispetto alla viscosità e alla bagnabilità che influenzano le proprietà finali. In riferimento alla Fig. 42, è possibile notare che la resistenza della giunzione decresce con un contenuto di  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> maggiore dello 0,28% mol. Ciò è dovuto al fatto che un contenuto troppo elevato di fase solida incrementa eccessivamente la viscosità che si traduce in una riduzione di bagnabilità con conseguente rallentamento dei processi di densificazione e di chiusura dei pori.

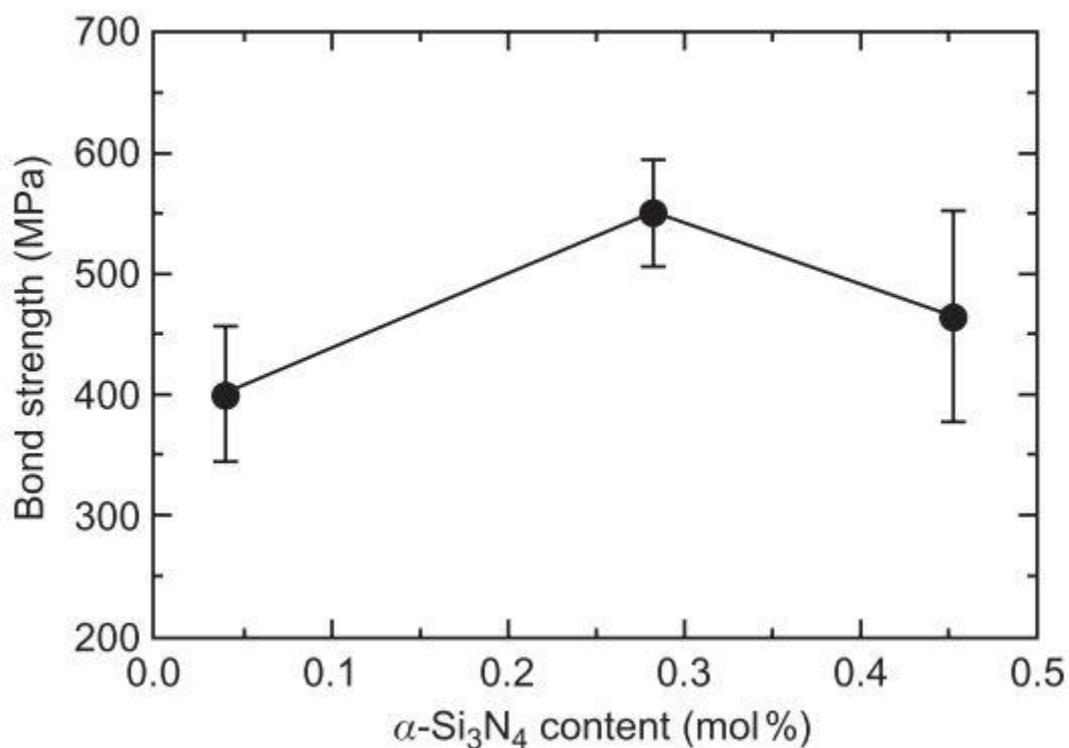


Figura 42: effetto del contenuto di  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sulla resistenza della giunzione realizzata con un adesivo YSiAlON [108]

In merito all'utilizzo dei vetri YSiAlO e YSiAlON per la giunzione di materiali a base di nitrato di silicio, Weldon et al. hanno condotto uno studio comparativo [62]. Gli autori hanno confrontato le proprietà dei vetri riportati in Fig. 43 rispetto alla giunzione del  $\beta$ -SiAlON prodotto con diverse tecniche. I risultati dello studio sono riportati in Tabella 10. In Fig. 43b, come discusso nel paragrafo 1.5, è possibile notare l'incremento di  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa), dovuto alla presenza dell'azoto che sostituisce l'ossigeno, come anche la riduzione del coefficiente di espansione termica. La condizione ottimale per il trattamento termico di giunzione è risultato 1600°C, 1ora, in quanto temperature inferiori limitano sia la bagnabilità che la dissoluzione dei cristalli di  $\beta$ -SiAlON: quest'ultimo processo avviene a temperature comprese tra 1500°C e 1600°C [106]. Il limite termico

superiore invece è fissato a 1700°C in corrispondenza dei quali, come discusso precedentemente, la decomposizione del ceramico è significativa.

La differenza principale tra i due vetri riguarda la continuità della giunzione. Infatti, come mostrato dalle micrografie in Fig. 44, il vetro YSiALON, differentemente dall'altro, ha lasciato delle zone vuote. L'origine di queste zone è da ricercare nel contenuto di azoto: evidentemente, l'azoto ha saturato l'adesivo vetroso limitando la dissoluzione dei grani del substrato. Di contro, la più elevata solubilità dell'azoto nel vetro YSiALO ha incrementato il processo di dissoluzione-precipitazione portando alla formazione di una giunzione di qualità, difficile anche da individuare. Comparando i dati in Tabella 10, è possibile comprovare questo risultato analizzando lo spessore nei due casi: circa 5µm nel primo e inferiore a 0,5µm nel secondo.

**a)**

<i>Composition</i>	<i>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>AlN</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>at% N</i>
<b>Adherent</b> β-sialon <i>z</i> = 1.5	6.51	69.49	20.61	5.39	—	—
<b>Adhesive A</b> Y-Si-Al-O-N 28:56:16:83:17	49.94	9.82	12.89	—	27.35	7.8
<b>Adhesive B</b> Y-Si-Al-O 28:56:16:100	48.63	—	12.54	—	38.83	0

**b)**

<i>Glass</i>	<i>Density</i> ( <i>g cm<sup>-3</sup></i> )	<i>Microhardness</i> ( <i>kg mm<sup>-2</sup></i> )	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>T<sub>c</sub></i> (1°C)	<i>T<sub>c</sub></i> (2°C)	<i>α</i> (×10 <sup>-6</sup> ) (°C)
Y-sialo	3.62	848	937	1148	1204	6.64
Y-sialon	3.78	1025	985	1184	1250	5.67

Figura 43: a) composizione in peso del substrato e degli adesivi vetrosi; b) proprietà dei due adesivi vetrosi [62]

Tabella 10: risultati sperimentali della giunzione di diversi substrati ceramici con i due adesivi [62]

<i>Material joined</i>	<i>Bonding adhesive</i>	<i>Temperature (°C) and pressure (MPa)</i>	<i>Description of joint</i>	<i>Hardness of ceramic (Hv) (n = 10)</i>	<i>Hardness across joint (Hv) (n = 10)</i>
Hot-pressed sialon	Y-sialon	1130°C 5MPa	Intact joint, non-uniform thickness 5–10µm, many voids present	1549	1371
Hot-pressed sialon	Y-sialon	1400°C 5MPa	Intact joint, non-uniform thickness < 1–2µm, few voids present	1572	1550
Hot-pressed sialon	Y-sialon	1600°C 5MPa	Intact joint, almost indistinguishable. Uniform thickness < 0.5µm,	1535	1553
Pressureless sintered sialon	Y-sialo	1600°C 0MPa	Intact joint, almost indistinguishable. Uniform thickness < 0.5µm,	1440	1431
Pressureless sintered sialon	Y-sialon	1600°C 0MPa	Almost empty joint, 5µm in thickness Small pockets of glass	1440	—

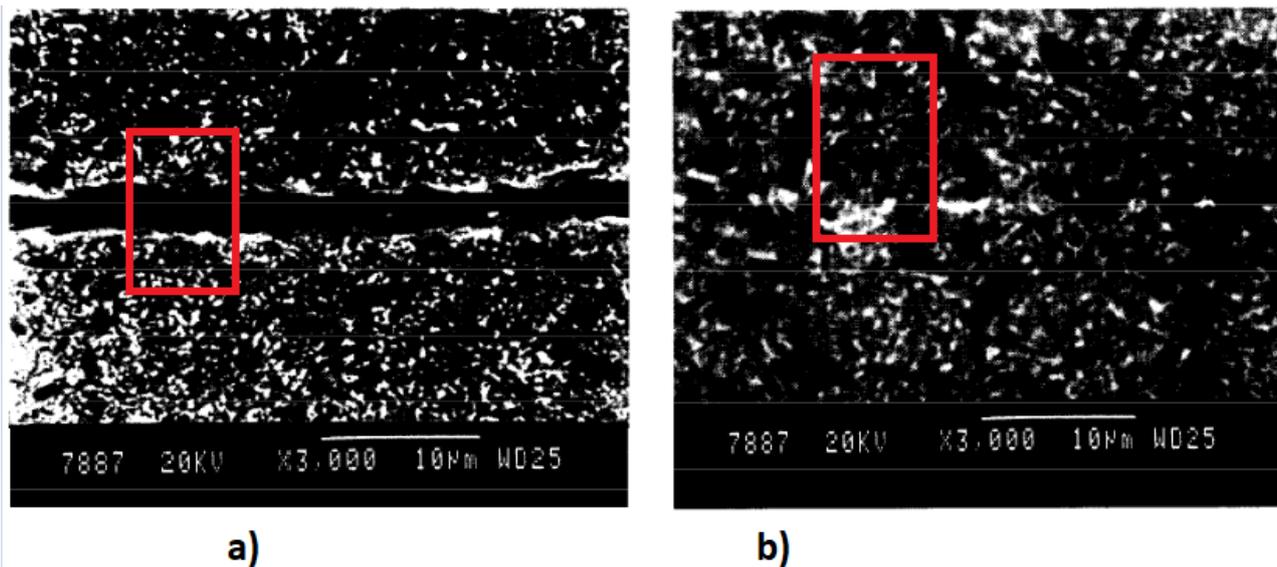


Figura 44:  $\beta$ -SiAlON sinterizzato giuntato a 1600°C, 1h con a) adesivo YSiAlON; b) adesivo YSiAlO [62]

La tecnica di giunzione con adesivi vetrosi contenenti una percentuale di fase  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è versatile e permette la sperimentazione di diverse condizioni di processo quali, ad esempio, l'utilizzo della tecnologia a microonde, la tecnica di *reaction bonding* o la tecnica di giunzione dal verde.

Kondo et al. hanno realizzato la giunzione del nitruro di silicio tramite la nitrurazione diretta di un inserto a base di silicio [109]. Il principale vantaggio consiste nel limitato ritiro dimensionale (<1%) della tecnica di *reaction bonding*. Il principale svantaggio, invece, consiste nella possibile formazione di difetti durante la consolidazione dell'inserto. Il processo è schematizzato in Fig. 45.

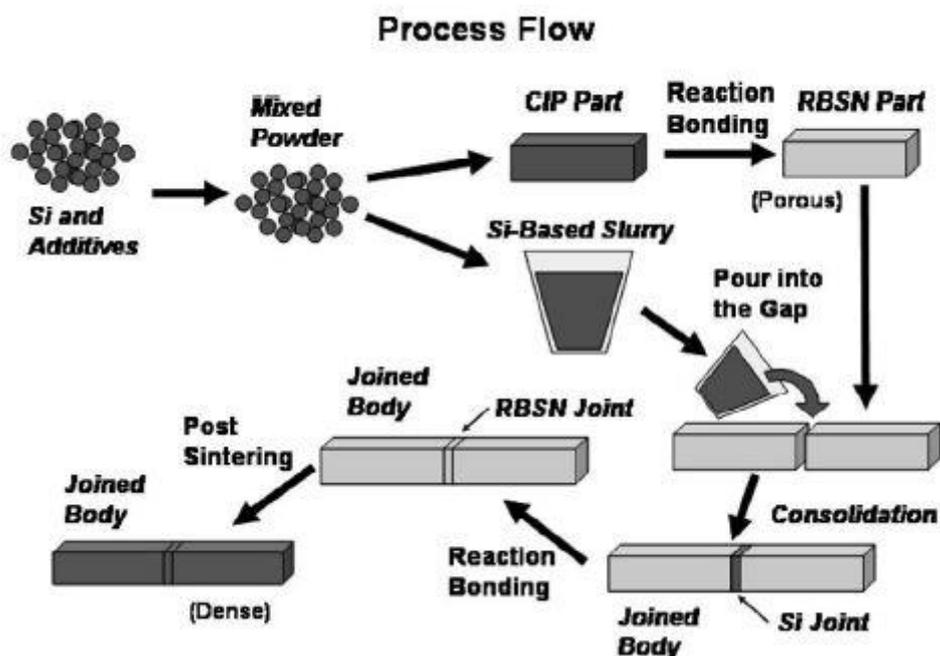


Figura 45: schematizzazione del processo di giunzione con inserto a base di silicio [109]

Il processo sfrutta la porosità del *reaction bonded silicon nitride* che migliora la reattività con l'inserto. I materiali sono stati realizzati con polveri di Si pure al 98% con  $ZrO_2$  (5% in peso) e  $MgAl_2O_4$  (5% in peso) in qualità di additivi. La reazione di nitrurazione è stata condotta a  $1450^\circ C$  per 2 ore in atmosfera di  $N_2$  di 0,1MPa, mentre la sinterizzazione è avvenuta a  $1800^\circ C$  per 8 ore in atmosfera di  $N_2$  di 0,5MPa (pressione parziale più elevata per limitare la decomposizione termica). L'analisi finale della giunzione ha evidenziato la presenza di  $ZrO_2$  tetragonale e di una fase vetrosa contenente Zr in quantità più elevate rispetto che nel ceramico di base: la maggiore quantità di ossidi presente nella giunzione si è formata tramite l'assorbimento dell'ossigeno presente nello *slurry* preparato con silice ed acqua. Le micrografie riportate in Fig. 46 mostrano l'assenza di difetti all'interfaccia e la somiglianza tra la microstruttura del substrato e quella della giunzione. Le zone bianche, più presenti nella giunzione, evidenziano la fase vetrosa residua. Le prove meccaniche condotte hanno misurato una resistenza a flessione di circa 400 MPa. Con il criterio di Griffith è stata determinata la dimensione media dei difetti, circa  $100\mu m$ . Lo studio ha concluso che la tecnica è promettente, nonostante si debba sviluppare un metodo per prevenire la formazione delle cricche durante la fase di consolidazione, Fig. 47.

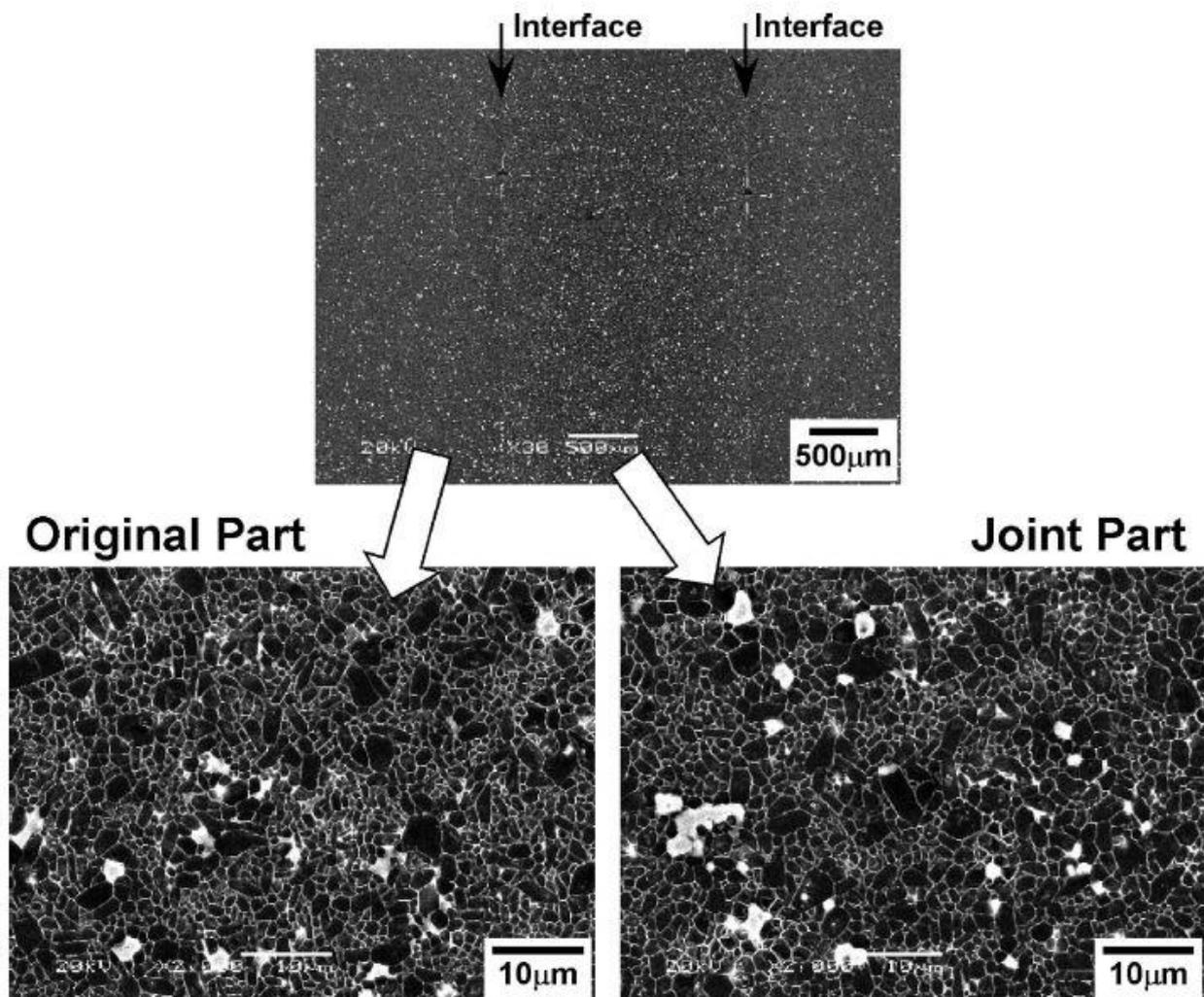


Figura 46: micrografie SEM della giunzione del nitrato di silicio realizzata con uno slurry base di Si [109]

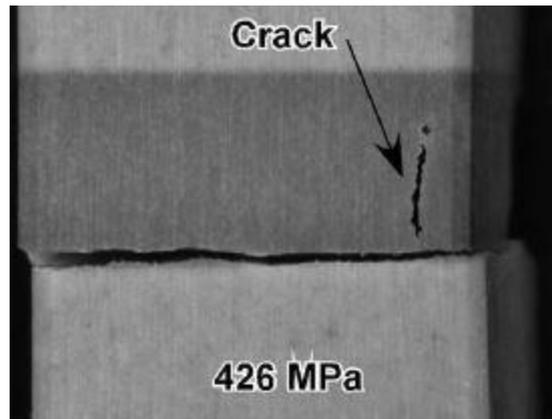


Figura 47: estrapolazione software della cricca perpendicolare al piano di giunzione, la zona più scura indica l'inserto a base di Si [109]

La tecnica di riscaldamento a microonde è una tecnica promettente per realizzare giunzioni di pezzi di grandi dimensioni e dalla geometria complessa in quanto può essere effettuata selettivamente solo su alcune parti dei componenti [56]. Una rappresentazione schematica è riportata in Fig. 48.

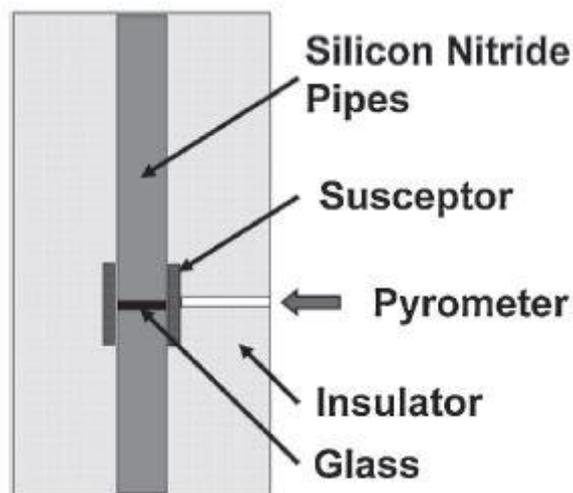


Figura 48: impianto tipico utilizzato per giuntare tubi in nitruro di silicio con la tecnologia a microonde [56]

N. Kondo et al. [56] hanno studiato la giunzione del nitruro di silicio con l'adesivo vetroso a base  $\text{SiO}_2$ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (14,7: 43,4: 1,8: 30,1 in peso) realizzata tramite microonde di frequenza 2,45GHz. Il nitruro di silicio assorbe debolmente le microonde, quindi, sono stati utilizzati suscettori in SiC per il riscaldamento iniziale. L'assorbimento da parte del nitruro di silicio avviene quando la fase vetrosa a bordo grano rammollisce [110] e la quantità di calore generata è significativa quando la temperatura supera i 1300°C. Infatti, come dimostrato da Jones et al. [110], l'assorbimento delle microonde da parte di materiali con bassa dissipazione elettromagnetica come il nitruro di silicio e il successivo riscaldamento avvengono grazie agli additivi ossidici: nei primi stadi del processo il riscaldamento è non omogeneo (vengono utilizzati suscettori esterni per omogeneizzare la distribuzione di calore), quando la fase vetrosa rammollisce e la distribuzione degli ossidi in essa risulta più uniforme, il riscaldamento procede in modo più omogeneo nel volume, a meno di problemi termo-meccanici (vengono utilizzati additivi ossidici ad alta dissipazione elettromagnetica per evitare il cracking da ritiro). Da un punto di vista tecnico, l'utilizzo di suscettori in SiC permette di evitare il riscaldamento primario tramite forni convenzionali e, quindi, di eliminare i costi per la realizzazione

di un impianto ibrido. Lo studio ha concluso che la giunzione così realizzata presenta una resistenza a flessione di circa 445MPa, in accordo con i dati presenti in letteratura, ma è stata evidenziata la presenza di pori dovuta all'incompleta trasformazione delle polveri di  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, probabilmente a causa o del loro elevato contenuto o del breve tempo di processo (10min).

Il nitruro di silicio può essere giuntato anche in maniera continua, ovvero in modo che la microstruttura della giunzione corrisponda a quella del ceramico di base. Kondo et al. hanno realizzato questo tipo di giunzione utilizzando un inserto della stessa composizione del substrato [111] ovvero Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5: 2: 92 in peso). I ceramici di base sono stati sinterizzati a 1800°C per 8 ore in atmosfera di N<sub>2</sub> di 0,5MPa. L'inserto è stato realizzato mescolando le polveri in toluene e butilene insieme al PVB in qualità di legante plastico ed effettuando il *debinding* a 500°C per 2 ore in aria. La giunzione è stata realizzata quindi a 1600°C per 30 min in atmosfera di N<sub>2</sub> di 0,1MPa con una pressione meccanica di 13MPa. Il trattamento termico, effettuato per promuovere a crescita dei grani e per omogeneizzare la struttura, è stato effettuato a 1700°C e 1800°C, Fig. 49. La relativamente bassa temperatura di giunzione e il breve tempo di processo non hanno permesso la completa trasformazione del  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, inoltre è stato riscontrato un ritiro dimensionale del 1,2%, probabilmente a causa dell'elevata pressione meccanica: le tecniche di giunzione di questo tipo sono state sviluppate per realizzare giunzioni con pressioni meccaniche nulle o comunque limitate. In uno studio simile, infatti, conducendo l'esperimento con una pressione di 5MPa, è stato evidenziando un ritiro dimensionale dello 0,5% [112].

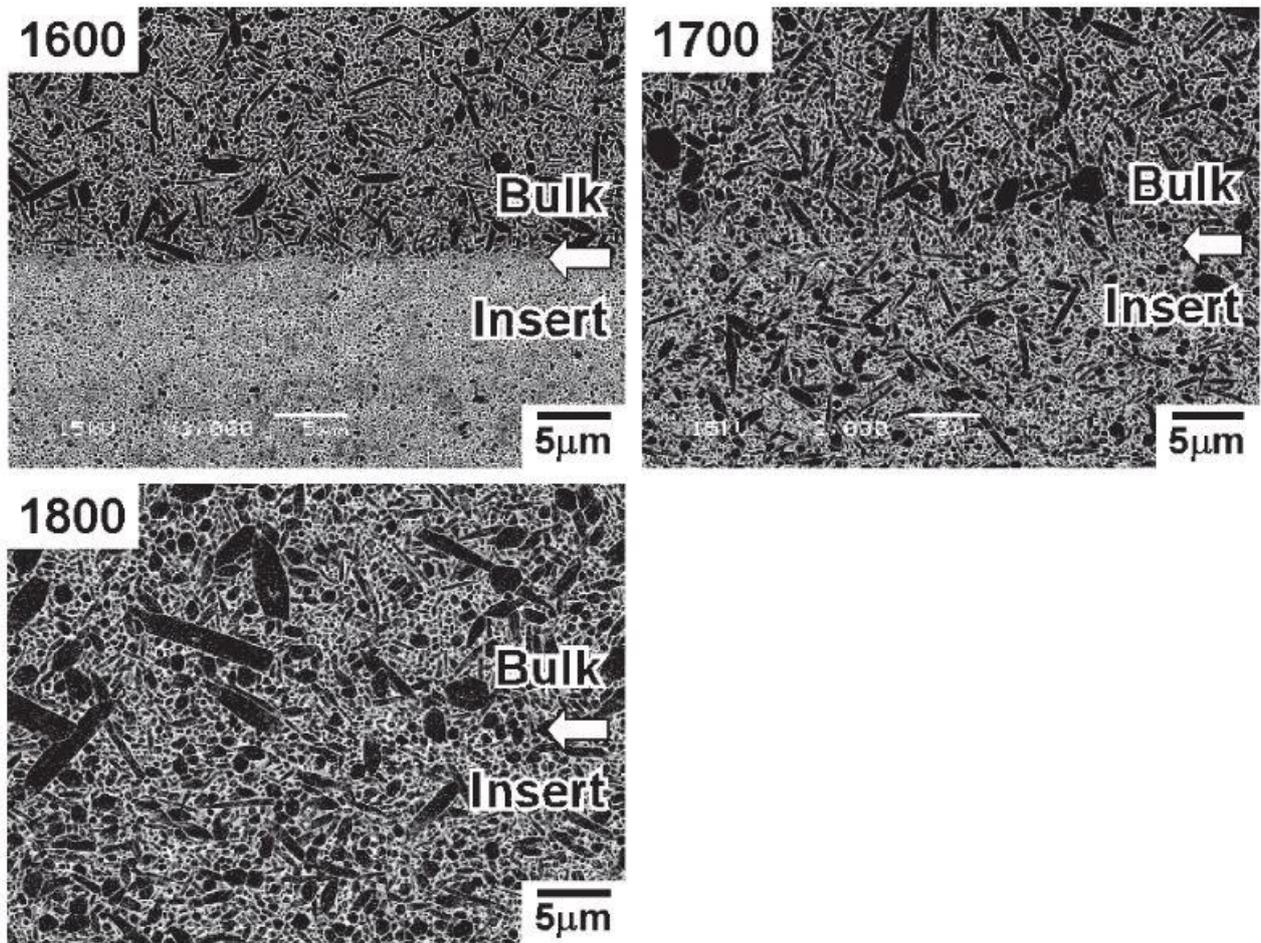


Figura 49: micrografie SEM della giunzione del nitruro di silicio realizzato con un inserto della stessa composizione: 1600) giunzione senza trattamento termico; 1700) giunzione a 1600°C, 30 min e trattamento termico a 1700°C, 8h; 1800) giunzione a 1600°C, 30 min e trattamento termico a 1800°C, 8h [111]

In Fig. 45 è possibile notare l'evoluzione microstrutturale della giunzione al variare delle condizioni di trattamento termico. La differenza tra l'inserto e il ceramico di base è sempre meno evidente al crescere della temperatura di trattamento. A parità di tempo, l'aumento di temperatura favorisce la crescita dei grani aciculari, migliorando l'omogeneità dell'interfaccia. In linea di principio, per rendere le microstrutture completamente uguali, si potrebbe aumentare il tempo di trattamento termico: il processo, però, promuove anche la crescita dei grani del substrato ceramico e, come discusso nel paragrafo 1.6.1, la dimensione eccessiva dei grani promuove il meccanismo di frattura intragranulare piuttosto che quello intergranulare.

Altri vetri utilizzati per la giunzione del nitruro di silicio sono quelli contenenti ioni di terre rare. Le terre rare vengono utilizzate per incrementare le proprietà ad elevata temperatura degli additivi del sistema Y-Al, i quali sono migliori di quelli del sistema Mg-Al [113]. Uno studio comparativo ha messo a confronto la qualità della giunzione del nitruro di silicio sinterizzato per pressatura a caldo realizzata con adesivi vetrosi contenenti Y, Y-La, Y-Ce [26]. La composizione e le proprietà degli adesivi sono riportati in Tabella 11 e in Tabella 12 rispettivamente.

Tabella 11: composizione degli adesivi vetrosi contenenti terre rare; le quantità sono espresse in peso [26]

Glass solder	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
YL	23.63	16.37	20	40	0
YA	0	40	20	40	0
YC	0	22.7	20	40	17.3

Tabella 12: effetto della composizione del vetro sulla bagnabilità, resistenza a flessione della giunzione, spessore della giunzione [26]

Glass solder	Wetting angle (°)	Joint strength (MPa)	Joint thickness (µm)
YA	18±2	315±10	40±2
YL	5±0.5	350±15	20±1.2
YC	38±3	280±10	50±2.5

La differenza degli angoli di contatto e dello spessore della giunzione riportati in Tabella 12 è da ricercare nel comportamento chimico dell'adesivo. La bagnabilità è determinata dalla basicità del vetro; nei vetri alluminosilicati contenenti terre rare, la basicità totale dipende dalla basicità dell'ossido di terra rara [114]. L'aggiunta di CeO<sub>2</sub>, rispetto a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determina un angolo di contatto maggiore in quanto lo ione Ce<sup>4+</sup> è meno reattivo dello ione La<sup>3+</sup> nei confronti di Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Come discusso nel paragrafo 1.5, per ottimizzare la viscosità del vetro è utile scegliere ioni di terre rare più piccoli; in questo caso, però, nonostante il cerio abbia un raggio ionico inferiore (0,094nm) rispetto a quello del lantanio (106,1nm), esso presenta una reattività minore rispetto a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: dunque la formazione dei composti intermedi che determinano la resistenza della giunzione è limitata nel caso del cerio e non nel caso del lantanio, di conseguenza è più favorita la formazione di LaYO<sub>3</sub> che di Ce<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Quindi, aggiungendo CeO<sub>2</sub>, oltre alla bagnabilità, viene penalizzata anche la viscosità la quale, essendo più elevata e non consentendo pienamente la diffusione atomica, determina uno spessore della giunzione più elevato. Di conseguenza, le proprietà meccaniche risultano deteriorate.

# 4 – Giunzione del nitruro di silicio con vetro SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 4.1 – Introduzione

Come discusso in precedenza, l'utilizzo di terre rare è di particolare importanza nella giunzione del nitruro di silicio, in quanto questi elementi incrementano le proprietà termo-meccaniche dei vetri. Come dimostrato da Becher et al., l'aggiunta di terre rare ai sistemi SiALON comporta sia un aumento della T<sub>g</sub> (temperatura di transizione vetrosa) e della viscosità, sia una riduzione del coefficiente di espansione termica in maniera inversamente proporzionale al raggio ionico dell'elemento [115]. L'itterbio, tra le terre rare, è un elemento con uno dei raggi ionici più piccoli, 0,086nm [116], quindi ci si aspetta che un interstrato di tipo SiAlYbON migliori drasticamente le proprietà termo-meccaniche della giunzione.

Li et al. hanno utilizzato il vetro SiAlYbON (53: 18: 29: 70: 30 in equivalenti) con il 15% in peso di α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> per giuntare il nitruro di silicio a sé stesso [116]. Lo studio ha riportato che la terra rara non ha diffuso nel ceramico di base e si è mantenuta nello strato di giunzione formando prodotti di reazione cristallini, quali Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e Yb<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Il granato di alluminio e itterbio (Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) è ritenuto responsabile dell'alta resistenza ad alta temperatura della giunzione, circa 170MPa a 1200°C. Le altre fasi cristalline trovate nella giunzione sono β-SiALON e β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> derivanti dalla reazione delle polveri α aggiunte alla miscela iniziale.

Per il presente studio non è stato utilizzato un vetro di tipo RE-SiALON ma un vetro bario-alluminio-borosilicato denominato SABB. Le proprietà termo-meccaniche di questo vetro, molto diverse da quelle del nitruro di silicio, sono state modificate tramite l'aggiunta di ossido di itterbio.

Il SABB è un vetro di composizione SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO utilizzato per giuntare compositi C/C e SiC/SiC. È stato dimostrato che i vetri SABB generalmente non bagnano il carbonio, ma bagnano bene il SiC con il quale forma un angolo di contatto di 20° [117], [118].

Isola et al. hanno realizzato la giunzione dei compositi C/C con il vetro SABB (SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:BaO 70,4: 2,1: 17,5: 10,0 in peso) funzionalizzando la superficie dei substrati, ovvero depositando e trattando termicamente uno *slurry* a base di silicio in modo da formare uno strato coerente di β-SiC [47]. Lo studio ha concluso che il vetro è adatto alla giunzione con un metodo facile, veloce ed economico garantendo una buona resistenza al taglio, circa 30MPa a temperatura ambiente (misurata con il *single lap shear test*).

Smeacetto et al. hanno riportato l'utilizzo dello stesso vetro SABB in qualità di rivestimento protettivo per i compositi C/C [119], funzionalizzando la superficie con la stessa tecnica dello studio precedente [47]. Lo studio ha sviluppato un doppio strato protettivo:

- il primo strato è formato da SABB: B<sub>4</sub>C (3:1 rapporto in peso), Fig. 50a: la presenza di particelle ceramiche consente di incrementare la resistenza all'ossidazione e la viscosità; l'elevata viscosità rende possibile la deposizione del secondo strato;

- il secondo strato è formato da SABB:  $Y_2O_3$  (3:1 rapporto in peso), Fig. 50b: l'ossido di ittrio è stato scelto per la sua bassa permeabilità all'ossigeno [120]. In più quest'ossido, essendo stabile fino a circa  $1700^\circ C$ , è spesso utilizzato come barriera all'ossidazione in applicazioni ad alta temperatura [121].

Lo studio ha dimostrato l'efficienza dello strato protettivo per 100 ore a  $1200^\circ C$  e per 150 ore a  $1300^\circ C$ , in quanto sono state rilevate trascurabili perdite di peso del composito.

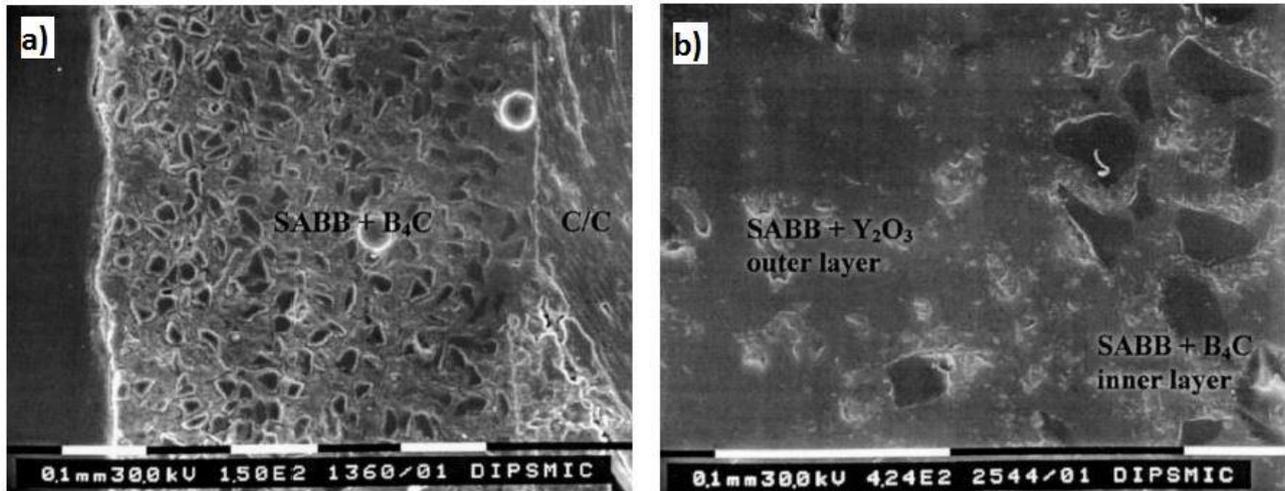


Figura 50: micrografie SEM dello strato protettivo a) aderenza tra il primo strato ed il composito; b) aderenza tra i due strati protettivi [119]

Relativamente alle applicazioni più recenti, il vetro SABB modificato con itterbia è stato utilizzato con successo per la giunzione del SiC/SiC e del C/SiC [124]. Lo studio ha evidenziato una buona adesione dell'interfaccia vetroceramico/ceramico manifestatasi tramite una frattura di tipo coesivo sotto uno sforzo di taglio medio di circa 30MPa. Sulla base di questi presupposti lo stesso tipo di vetro-ceramico da giunzione è stato proposto per la giunzione del  $Si_3N_4$ .

#### 4.2 – Materiali e metodi

Il vetro utilizzato per il presente lavoro, indicato con la sigla SABB, ha la composizione riportata nella Tabella 13, ed è stato precedentemente sintetizzato per la realizzazione del rivestimento protettivo di compositi C/C [47] e per la giunzione del SiC/SiC e del C/SiC [124].

Riproponendo la metodologia seguita negli studi precedenti [124], dunque, la giunzione è stata realizzata utilizzando una miscela costituita da vetro SABB con l'aggiunta di  $Yb_2O_3$  (2:1 rapporto in peso).

Tabella 13: costituenti e precursori del vetro SABB

Costituenti	Precursori	Marca	Purezza	% in peso
$SiO_2$	---	Sigma Aldrich	99,5%	70,4
BaO	$BaCO_3$	Alfa Aesar	99,8%	10,0
$Al_2O_3$	---	Alfa Aesar	99,9%	2,1
$B_2O_3$	$H_3BO_3$	Sigma Aldrich	99,99%	17,5

Dopo aver pesato i precursori del vetro (ossidi e carbonati) nelle esatte quantità, questi sono stati miscelati per 24 ore. La fusione è avvenuta in un forno elettrico (Nabertherm LHT418PN2, Lilienthal/Bremen, Germania) in aria, a 1650°C per 5 ore e successivamente per 1,5 ore a 1700°C, utilizzando un crogiolo di Pt-Rh, che è stato inserito nel forno una volta raggiunta la massima temperatura. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, il vetro è stato macinato in una giara di ZrO<sub>2</sub> e setacciato con un setaccio in acciaio inossidabile per ottenere una dimensione granulometrica ≤ 38 µm. Le polveri di SABB così ottenute sono state miscelate con Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar, puro al 99,9%) per 24 ore nelle proporzioni 2:1 in peso.

Il comportamento relativo alla sinterizzazione del vetro puro e del vetro miscelato è stato studiato attraverso l'utilizzo della microscopia riscaldante (EM 301, Hesse Instruments, Harzgerode, Germany). La microscopia riscaldante è un'analisi termica che consente di analizzare visivamente i trattamenti termici seguendo le variazioni di forma che si verificano all'aumentare della temperatura. L'analisi viene effettuata su campioni cilindrici (detti *pellet*, Ø=h=3mm) ottenuti per pressatura uniaassiale delle polveri bagnate con etanolo. Il campione viene posto su un substrato di allumina e riscaldato dalla temperatura ambiente alla temperatura di fusione con un *rate* di 60°C/min fino a 300°C e di 10°C/min fino a 1500°C. Lo strumento si arresta automaticamente al punto di fusione in modo da prevenire fenomeni di flusso che potrebbero danneggiare l'apparecchiatura.

Sulla base dei risultati ottenuti, il trattamento termico scelto per produrre il vetro-ceramico che sarà il materiale di giunzione per i campioni di Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, è il seguente:

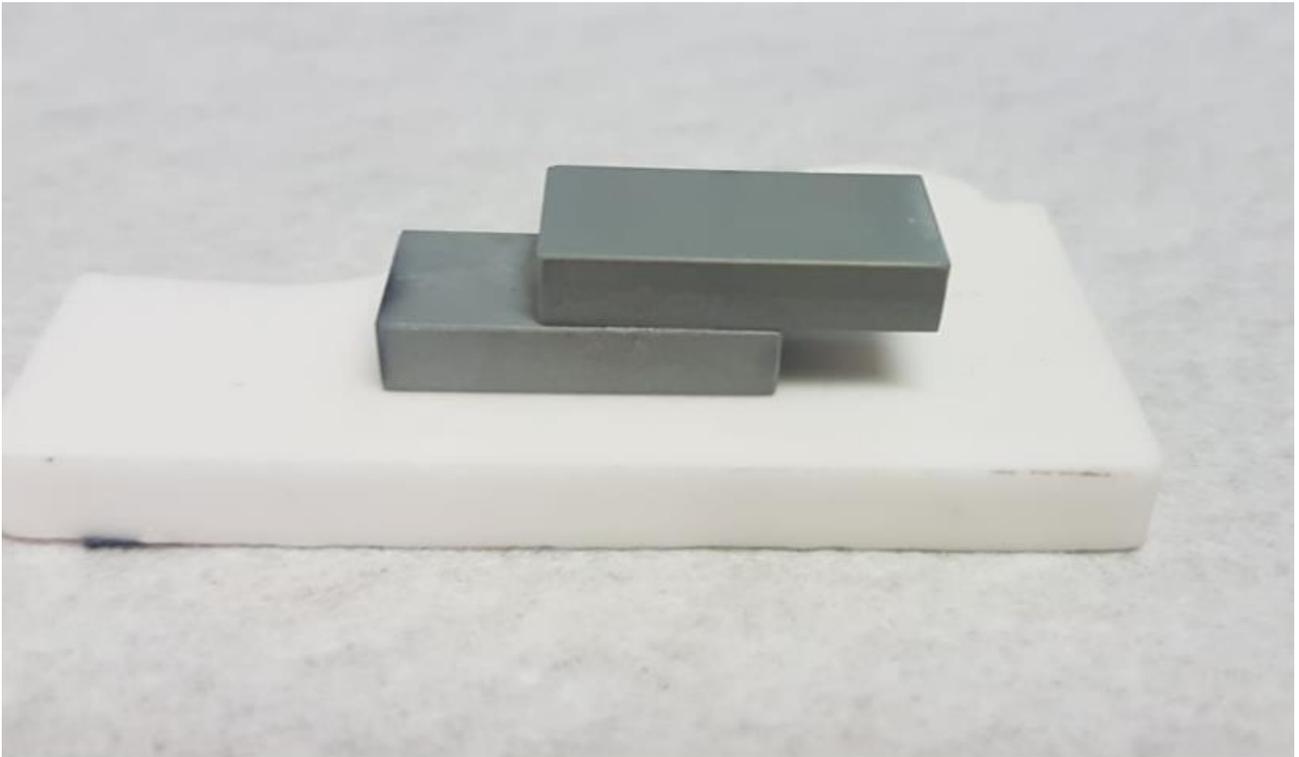
1200°C, 1h, flusso di Argon.

Lo studio del vetro-ceramico con i raggi X ha avuto l'obiettivo di identificare le fasi cristalline formate durante il trattamento di sinter-cristallizzazione. Le analisi XRD sono state condotte con il diffrattometro X'Pert Pro MRD a radiazione incidente Cu Kα (PANalytical X'Pert Pro, Philips, Almelo, Olanda) e con l'aiuto del software X-Pert HighScore. Le fasi cristalline sono state individuate con il database JCPDS fornito da ICDD (International Centre for Diffraction Data, Newton Square, Pennsylvania, USA). La tecnica in questione permette di quantificare le componenti di un solido cristallino dando al contempo informazioni sulla struttura cristallina delle stesse sfruttando lo *scattering* elastico della luce che interagisce con i piani reticolari della materia.

L'analisi dilatometrica sul vetro-ceramico ottenuto dopo il trattamento termico a 1200°C per 1h è stata effettuata con il dilatometro (DIL 402 PC/4, Netzsch, Selb, Germany) per valutare le proprietà termo-meccaniche, in particolare il coefficiente di espansione termica e il softening dilatometrico. La dilatomètria è una tecnica termo-meccanica basata sulla misura delle variazioni dimensionali subite da un campione riscaldato uniformemente in una fornace. Il campione analizzato, di forma cilindrica (Ø =10mm ed h=5mm), è tenuto da un afferraggio in allumina. Il riscaldamento è avvenuto alla velocità di 5°C/min mentre un pistone applicava una compressione assiale di 25cN.

Il nitruro di silicio è stato fornito da CeramTec GmbH (Plochingen, Germania) e prodotto per sinterizzazione in pressione di gas. Campioni con dimensione di 10mmX10mm sono stati utilizzati per la caratterizzazione morfologica della giunzione precedentemente ai test meccanici, mentre campioni con dimensioni 12,5mmX25mm sono stati giuntati e successivamente sottoposti a prova meccanica. La struttura a *sandwich* è stata realizzata bagnando il substrato con etanolo, ponendo le polveri di vetro miscelato all'ossido di itterbio, aggiungendo ulteriore solvente per raggiungere la viscosità necessaria e sovrapponendo l'altro substrato, in modo da ottenere una superficie di

giunzione di 12,5mmX12,5mm. I campioni per le prove meccaniche, Fig. 51, sono stati preparati seguendo la configurazione mostrata in Fig. 19b nel paragrafo 1.6.3.



*Figura 51: campione di nitruro di silicio giuntato con SABB+Yb2O3 per prove meccaniche*



*Figura 52: forno tubolare Carbolite utilizzato per realizzare la giunzione*

I campioni così preparati sono stati trattati termicamente in un forno tubolare (Carbolite Gero STF 16/180, Hope Valley, UK), Fig. 52, a 1200°C per 1 ora, con un flusso continuo di Argon, con velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min e in assenza di pressione meccanica.

I campioni per l'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM, JCM-6000 plus, Jeol, Peabody, Massachusetts, USA) e l'analisi chimica attraverso la spettroscopia a raggi X a energia

dispersiva (EDS, EX-37001 JEOL, Peabody, Massachusetts, USA ), sono stati preparati lucidando una loro sezione, usando delle carte abrasive in SiC (grana 320/600/800/1000/1200/2500/4000) e successivamente sono stati metallizzati con Pt, in modo che la superficie fosse elettricamente conduttiva per condurre l'analisi al SEM.

L'analisi elementare è stata condotta con EDS, EX-37001 JEOL, Peabody, Massachusetts, USA. L'analisi in questione di basa sul principio fondamentale della spettroscopia: ogni elemento ha una struttura atomica unica e, di conseguenza, è unica la distribuzione dei picchi dello spettro elettromagnetico derivante dall'interazione con un'onda di raggi X. In questo caso, lo strumento EDS è incluso nel microscopio elettronico a scansione, di conseguenza vengono analizzati i raggi X provenienti dalle zone più profonde della *pera* di interazione tra il fascio di elettroni e il campione.

La microscopia è stata effettuata con il microscopio elettronico a scansione JCM-6000 plus, Jeol, Peabody, Massachusetts, USA. Il SEM permette di studiare la topografia e la composizione di un campione analizzando i prodotti subatomici derivanti dall'interazione tra un fascio di elettroni e il campione.

Le prove meccaniche per la misura della resistenza a taglio apparente dei campioni giuntati (SLO) sono state condotte in compressione a temperatura ambiente con la macchina universale SINTEC D/10, gli afferraggi sono riportati in Fig. 53.

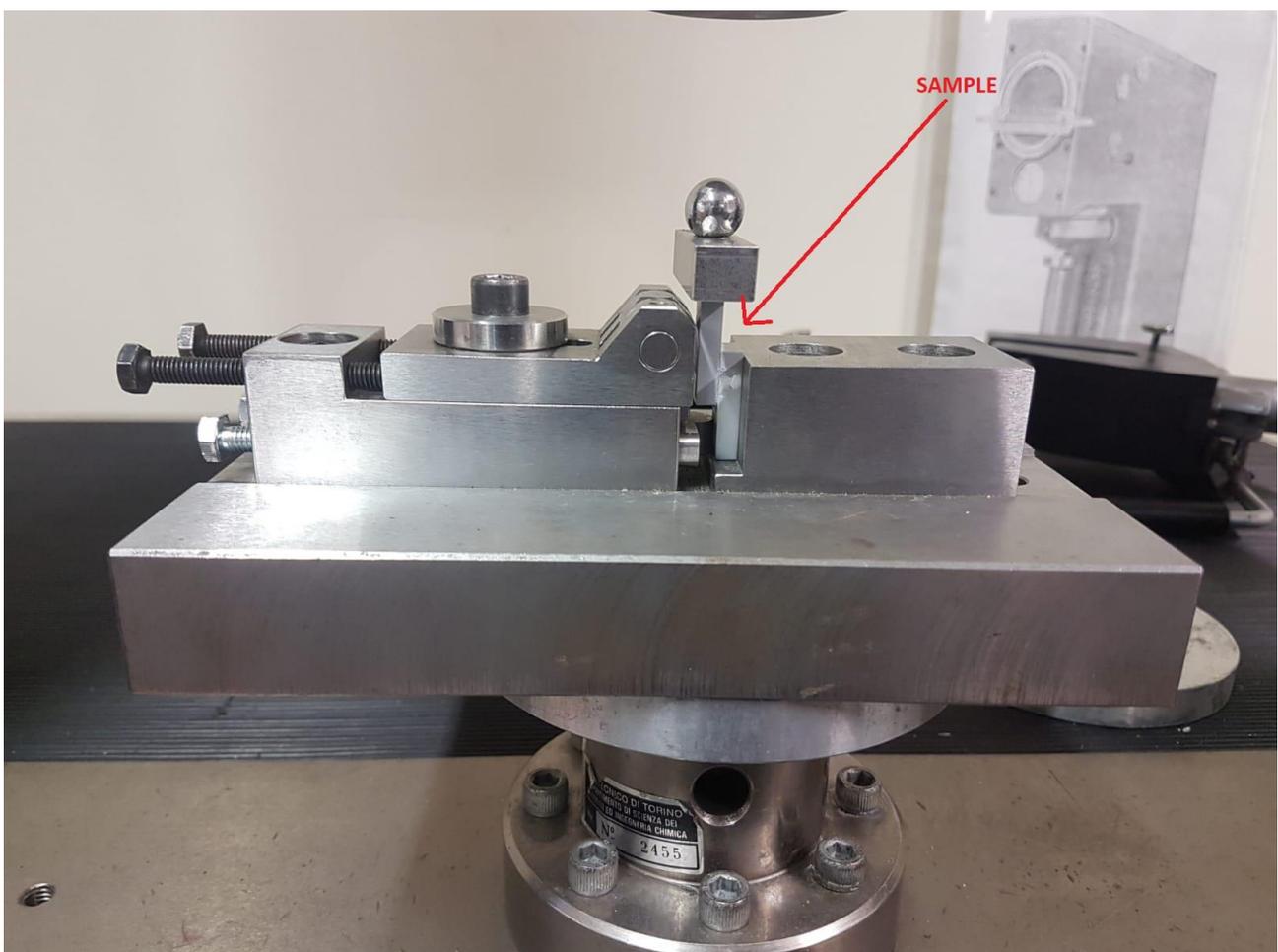


Figura 53: afferraggi utilizzati per la prova di single lap offset e campione

### 4.3 Discussione e risultati

In Fig. 55 è riportata l'analisi delle polveri di SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effettuata con il microscopio riscaldante (HMS). La sinterizzazione (SIN) comincia a 825°C circa ed il massimo ritiro dimensionale è individuato da DT (deformation temperature) a circa 1108°C. Nell'intervallo DT-ST (Sphere temperature) la curva presenta una tendenza positiva indicante il verificarsi del fenomeno di cristallizzazione. Oltre ST, la fusione continua progressivamente fino a 1400°C in corrispondenza dei quali il fuso ha la forma di una calotta sferica (HT, half-sphere) e, potendo fluire al di fuori del substrato in allumina, comporta l'arresto automatico dello strumento. Se ne deduce quindi che, effettuando un trattamento termico a 1200°C, la sinterizzazione del materiale di giunzione sia accettabile. Una volta effettuato il trattamento termico, sono state condotte le analisi dilatometriche e diffrattometriche sulla miscela SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopo un trattamento termico a 1200°C per 1 ora.

In Fig. 54 è riportata l'analisi XRD effettuata sul vetroceramico dopo il trattamento termico. I dati sono stati raccolti nel *range* 2Theta ed hanno evidenziato la presenza di una fase amorfa principale e di due fasi cristalline: il disilicato di itterbio (Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e il borato di itterbio (YbBO<sub>3</sub>).

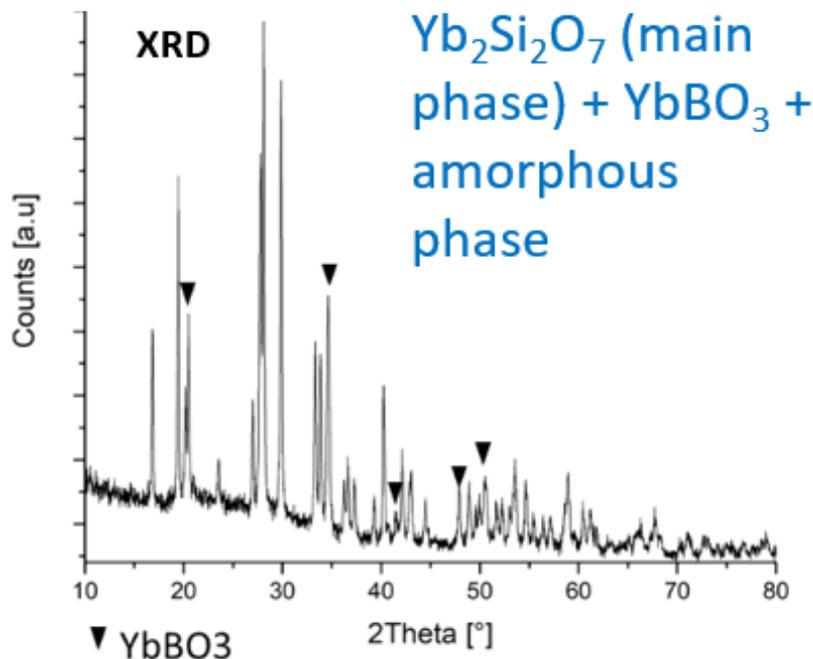


Figura 54: analisi XRD dell'adesivo vetroceramico

Nella dilatomia riportata in Fig. 56, è possibile individuare il valore del coefficiente di espansione termica ( $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  calcolato tra temperatura ambiente e 500°C) del vetroceramico, molto simile a quello del nitrato di silicio. Il coefficiente di espansione termica del vetro ( $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [122]) è differente da quello del substrato di nitrato di silicio ( $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [105]); però, è stato notato che l'aggiunta di ossido di itterbio nelle opportune proporzioni, e il successivo trattamento termico, induce la formazione di una fase cristallina (il silicato di itterbio), che presenta un coefficiente di espansione termica (CTE) di circa  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [125]. Di conseguenza, ci si può aspettare che l'affiancamento dei due materiali non generi tensioni residue di entità tale da provocare la nucleazione di difetti. La  $T_{\text{soft}}$  (temperatura di rammollimento), visibile in Fig. 56 a circa 770°C,

coincide probabilmente con il rammollimento della fase vetrosa più basso fondente (descritta successivamente).

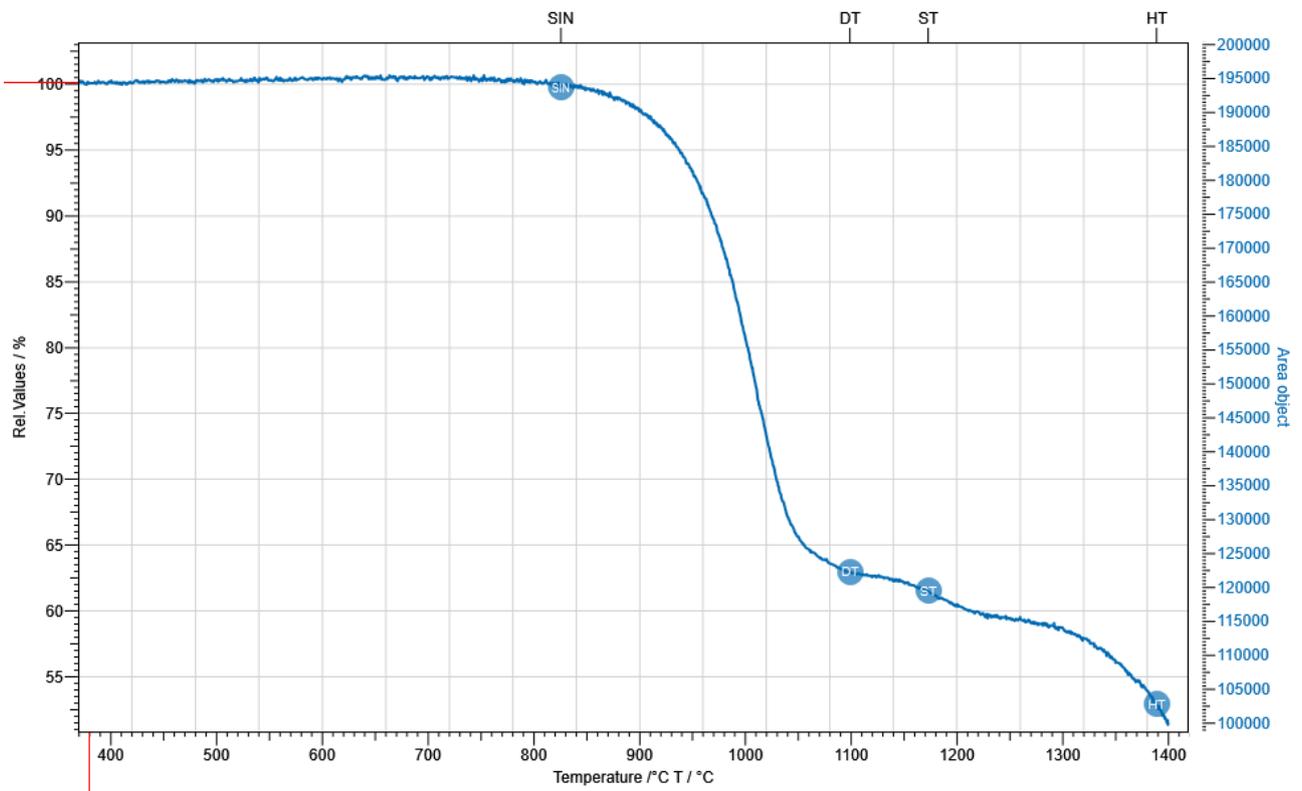


Figura 55: microscopia riscaldante del  $SAB\text{B}+\text{Yb}_2\text{O}_3$  [124]; SIN – inizio sinterizzazione; DT – temperatura di deformazione; ST – temperatura di sfera; HT – temperatura di mezza sfera

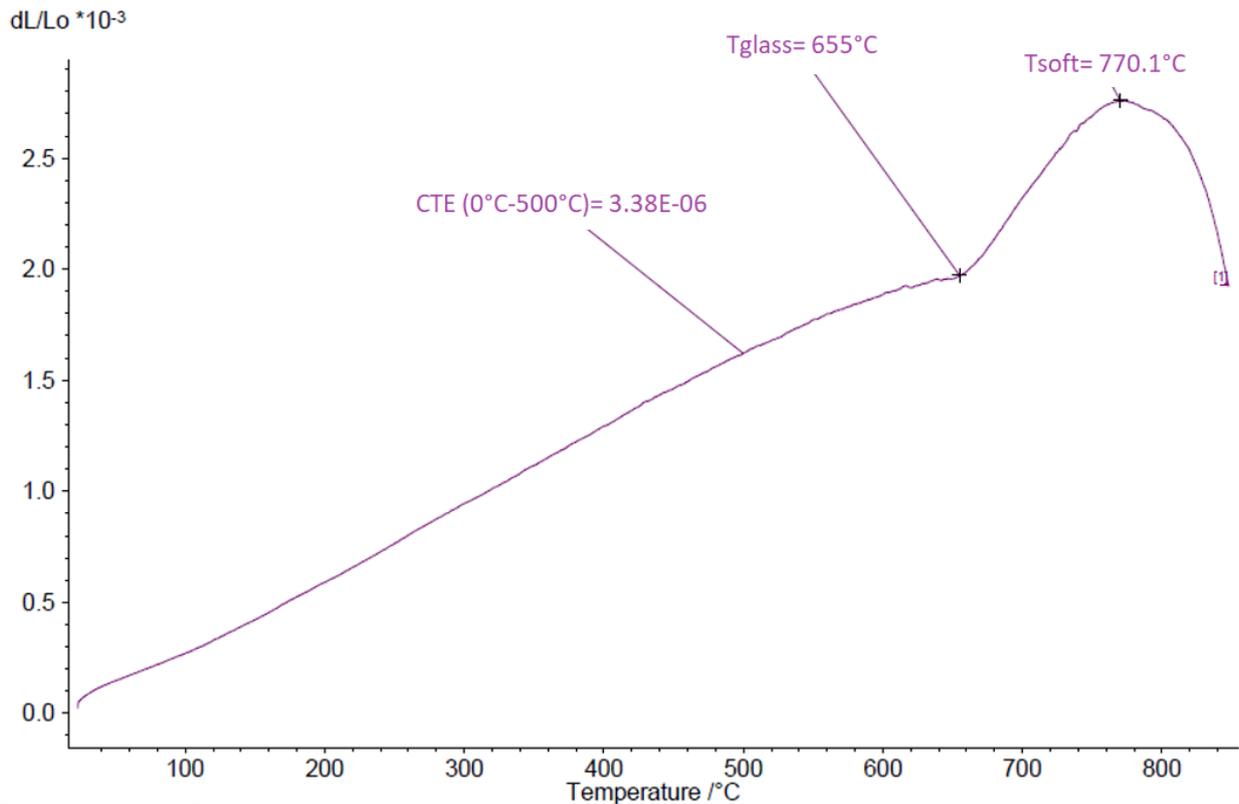


Figura 56: dilatomia del SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1200°C, 1h [124]

Complessivamente sono stati realizzati sei campioni giuntati e due quantità di miscela SABB/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2:1 in peso) differenti, come riportato in Tabella 14.

Tabella 14: campioni di nitrato di silicio giuntato realizzati per questo studio

Campione N°	SABB + YB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lunghezza [mm]	Larghezza [mm]	Lunghezza di giunzione [mm]
1	0,038g	25	12,5	12,95
2	0,038g	25	12,5	14,84
3	0,038g	25	12,5	12,45
4	0,076g	25	12,5	13,15
5	0,076g	25	12,5	14,14
6	0,076g	25	12,5	13,38

La giunzione, realizzata a 1200°C per 1 ora, risulta continua ed è caratterizzata da un'interfaccia priva di difetti o cricche. Le micrografie SEM riportate in Fig. 57 mostrano lo spessore della giunzione: 325 µm per i campioni denominati 1,2,3 (primo set) e 455 µm per i campioni 4,5,6 (secondo set). Lo spessore della giunzione è direttamente proporzionale alla quantità di SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizzata e le due quantità sono state testate sia per evidenziare l'effetto dello spessore sul comportamento meccanico che per valutare i fenomeni di ritiro del vetro. Come discusso nei capitoli precedenti, è preferibile che la giunzione sia il più sottile possibile in modo da minimizzare la discontinuità tra i materiali da giuntare; ulteriori esperimenti potrebbero essere condotti con quantità di vetro inferiori.

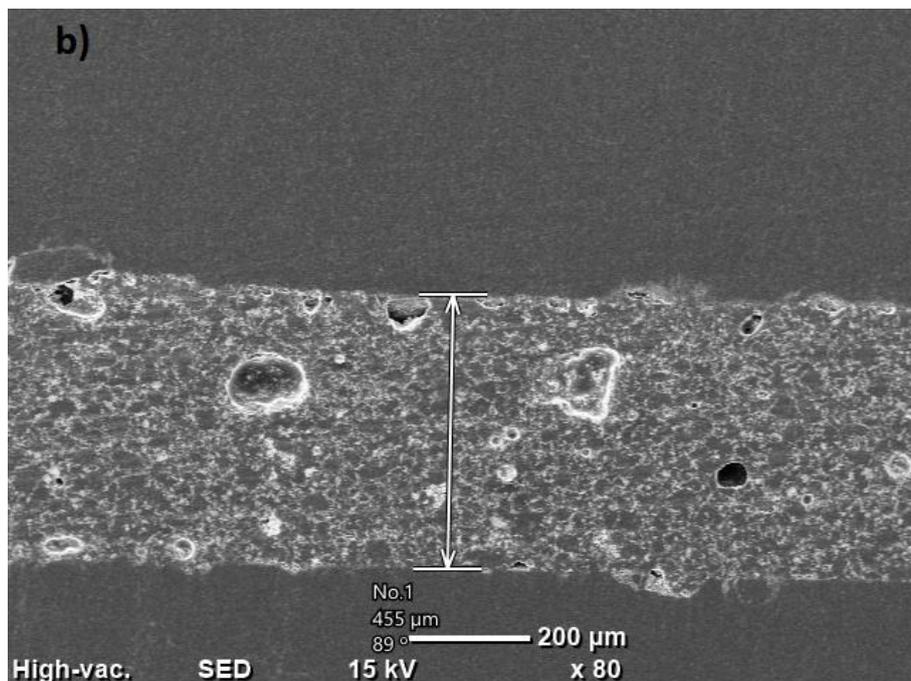
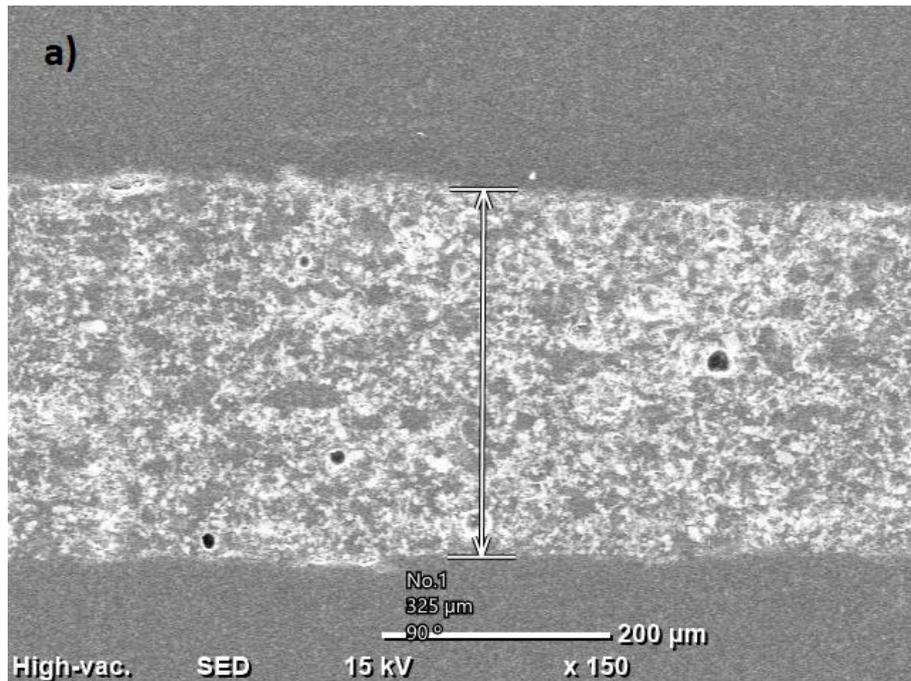


Figura 57: micrografia SEM della giunzione realizzata con: a) miscela di SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,038g; b) miscela di SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,076g

Nelle micrografie in Fig. 57 è possibile individuare alcuni pori nella giunzione dovuti probabilmente più al metodo di deposizione dello *slurry* che alle condizioni di giunzione. Un' ulteriore ottimizzazione della procedura potrebbe essere depositare le polveri tramite una soluzione *spray*: questa tecnica permette di controllare meglio lo spessore e la distribuzione dell'adesivo [62]. In Fig. 58 è riportata una micrografia SEM ad un ingrandimento più elevato: la giunzione è costituita da un vetroceramico, infatti è possibile individuare la fase cristallina, quella bianca, circondata dalla matrice vetrosa amorfa; i difetti visibili in quest'ultima sono attribuibili alla porosità da ritiro, parzialmente riducibile ottimizzando la rampa termica in modo tale che il campione si riscaldi in modo più uniforme.

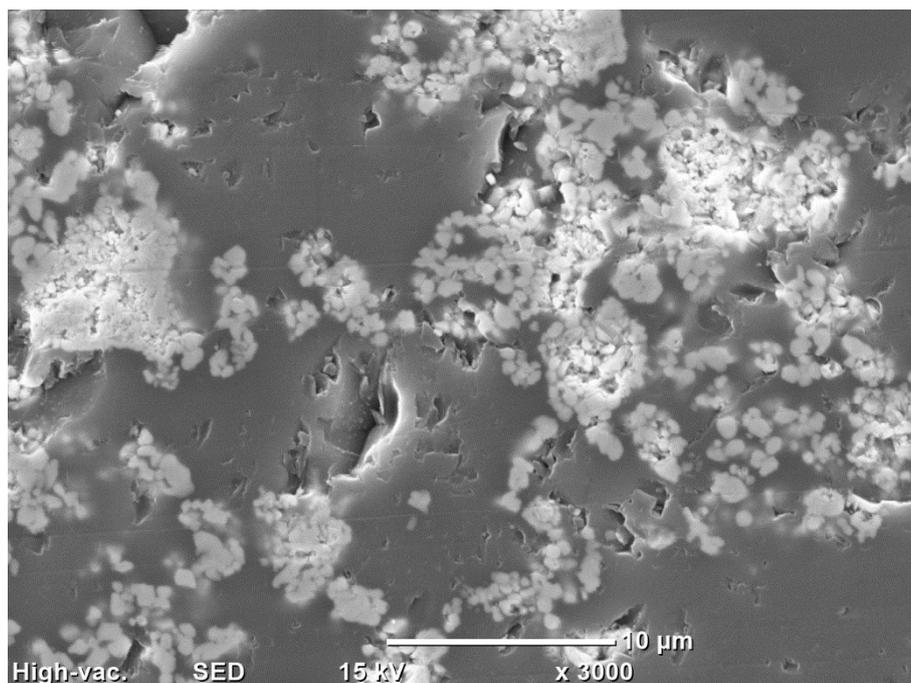


Figura 58: micrografia SEM della giunzione

I risultati dell'analisi elementare condotta tramite EDS sono stati incrociati con i dati ottenuti dall'analisi XRD. Quindi, è stata evidenziata la presenza di tre fasi: una fase amorfa, ricca di silice, e due fasi cristalline, silicato di itterbio e borato di itterbio (individuato con l'analisi XRD). I profili EDS sono riportati nelle Fig. 59-60. Ulteriori studi hanno confermato che le fasi amorphe sono due, una ricca di silice e una ricca di bario [124]. La fase ricca di bario, quella più basso-fondente, sarebbe responsabile del picco di rammollimento individuato a circa 770°C dall'analisi dilatometrica (vedi Fig. 56) e potrebbe conferire al vetroceramico la capacità di autoripararsi: infatti, al rammollimento, essa sarebbe in grado di fluire e riparare le cricche.

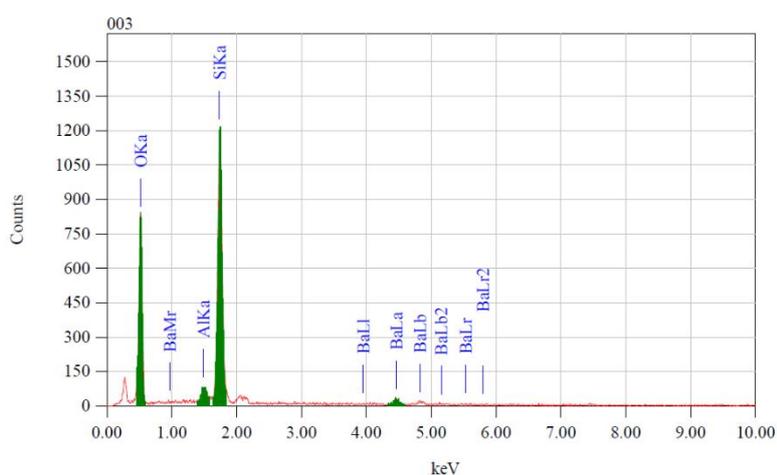
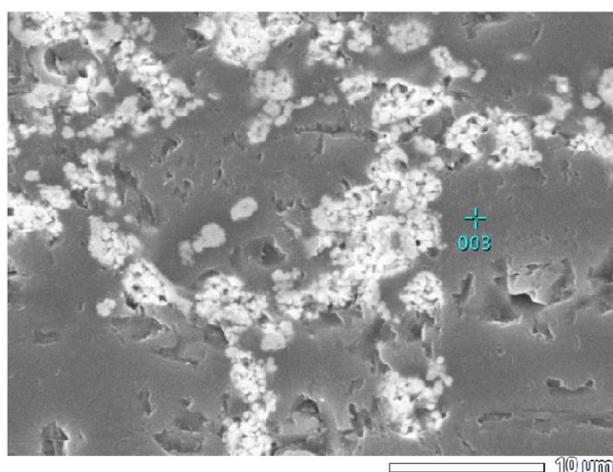


Figura 59: analisi EDS della frazione amorfa a base di silice

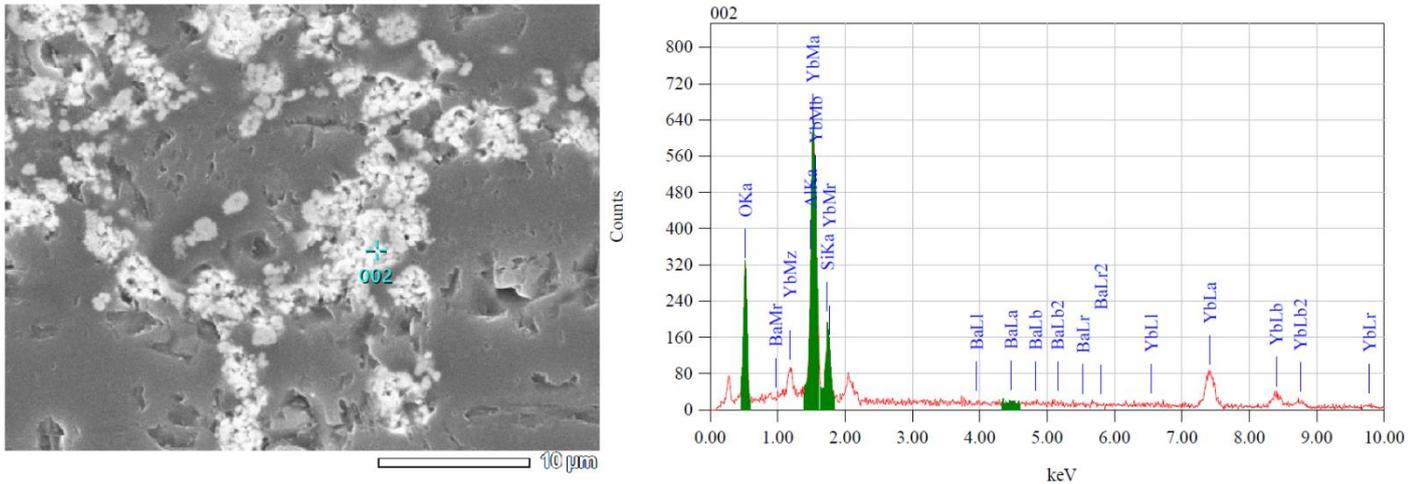


Figura 60: analisi EDS della frazione cristallina, il silicato di itterbio

Nelle prove meccaniche tutti i campioni hanno evidenziato una resistenza al taglio piuttosto bassa: infatti, ci si aspetterebbe una resistenza al taglio di circa 30MPa, ovvero prossima a quella ottenuta da uno studio precedente sui campioni a base SiC giuntati con lo stesso vetro [124]. I risultati delle prove meccaniche condotte sui sei campioni sono tabulati in Tabella 15 e rappresentati in Fig. 61 con la relativa deviazione standard.

Tabella 15: risultati delle prove meccaniche

Campione	Area di giunzione [mm <sup>2</sup> ]	Velocità di carico [mm/min]	Carico [N]	Resistenza al taglio [MPa]
1	161,2	0,5	1187	7,3
2	185,5	0,5	1605	8,6
3	155,6	0,5	1223	7,9
4	164,4	0,5	1534	9,3
5	176,8	0,1	2571	14,5
6	167,2	0,05	1592	9,5

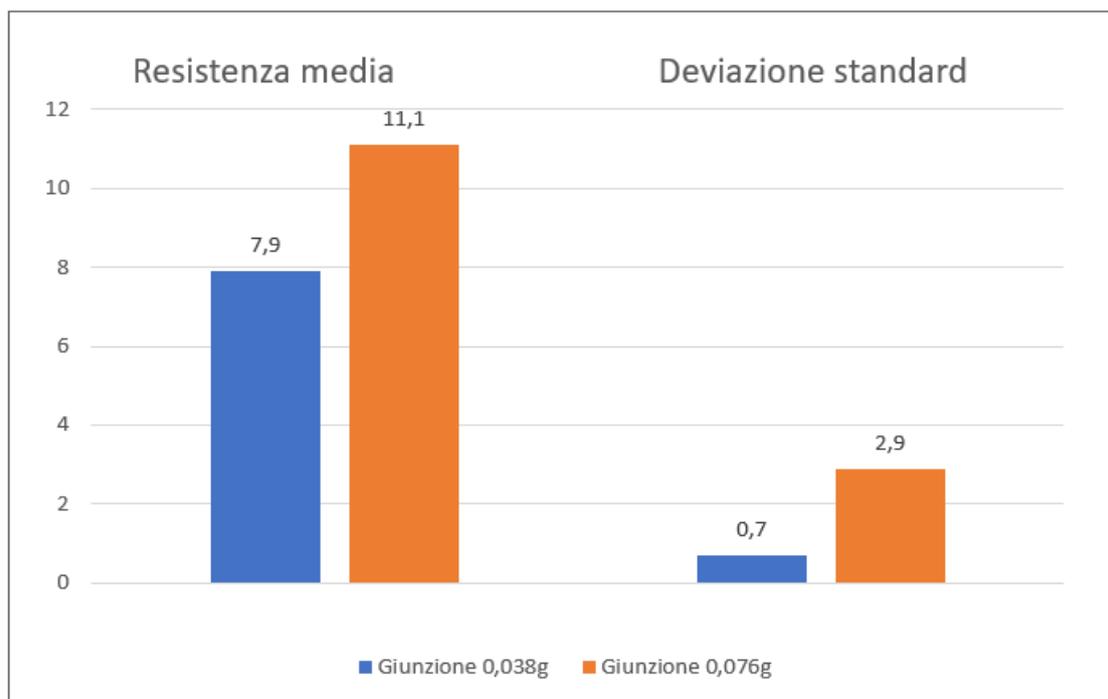


Figura 61: istogramma con resistenza media e deviazione standard dei risultati dei due set di campioni

Nonostante la giunzione presenti un'interfaccia continua e priva di difetti, come visto nelle micrografie in Fig. 57, tutti i campioni si sono fratturati in modo prevalentemente adesivo: infatti, come discusso in seguito, l'adesivo è rimasto principalmente solo su un lato della giunzione, Fig. 62. I valori di resistenza al taglio del primo set di campioni sono risultati relativamente bassi (circa 8MPa) e, relativamente ai valori di resistenza ottenuti per i campioni del secondo set, bisogna notare che l'aver raddoppiato la quantità di adesivo, e quindi l'aver aumentato lo spessore della giunzione, non ha portato ad un significativo incremento di resistenza. Dopo aver osservato che il campione 4 ha una resistenza di circa 9MPa, i campioni successivi sono stati analizzati riducendo la velocità di carico. Il campione 5 è quello caratterizzato dalla maggior resistenza meccanica, circa 14MPa e, volendo comprovare l'effetto della velocità di carico, il campione 6 è stato testato con una velocità ancora inferiore. Ciò nonostante il valore ottenuto è tornato simile a quello dei primi quattro campioni.

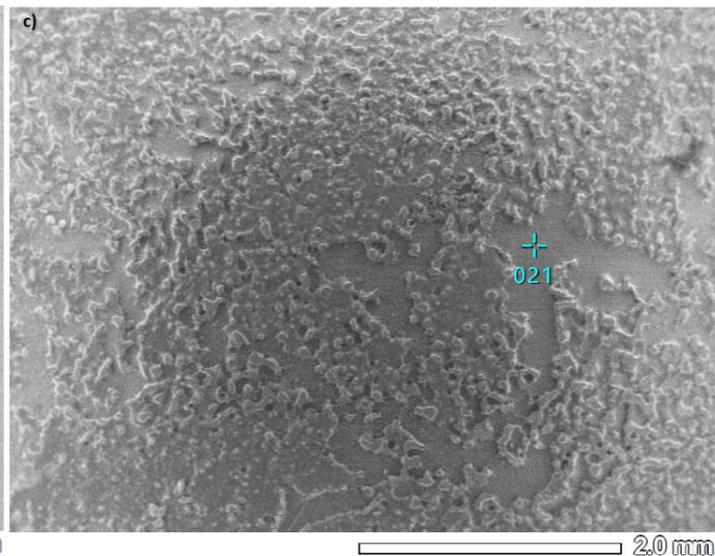
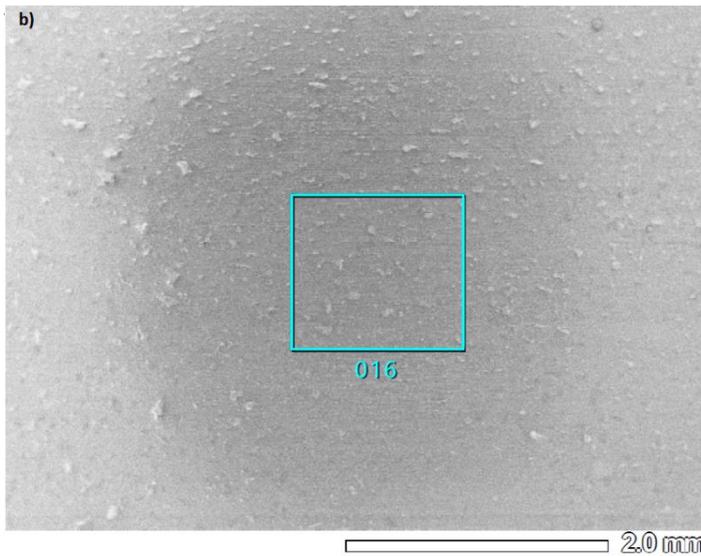
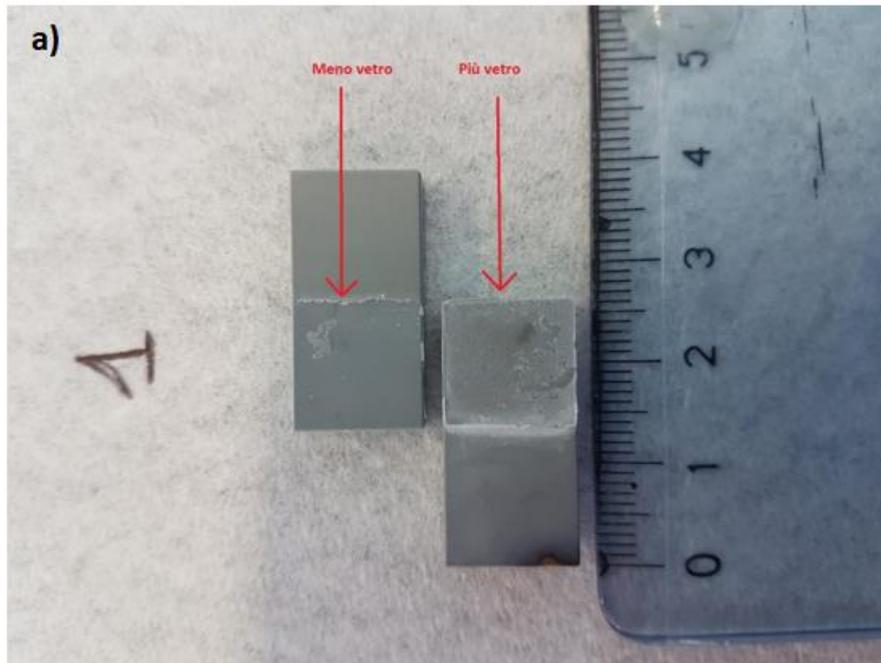
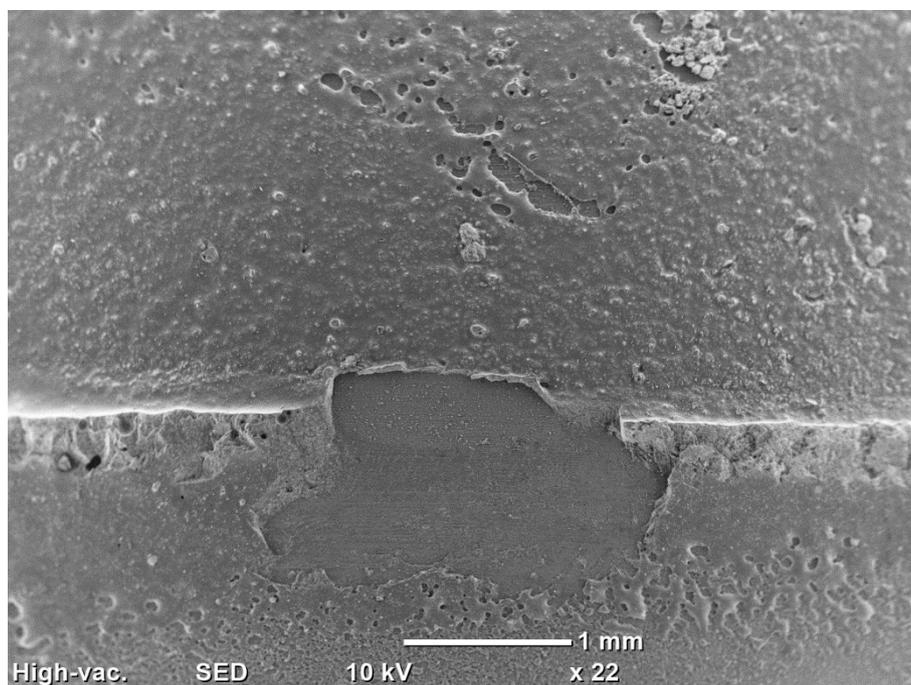
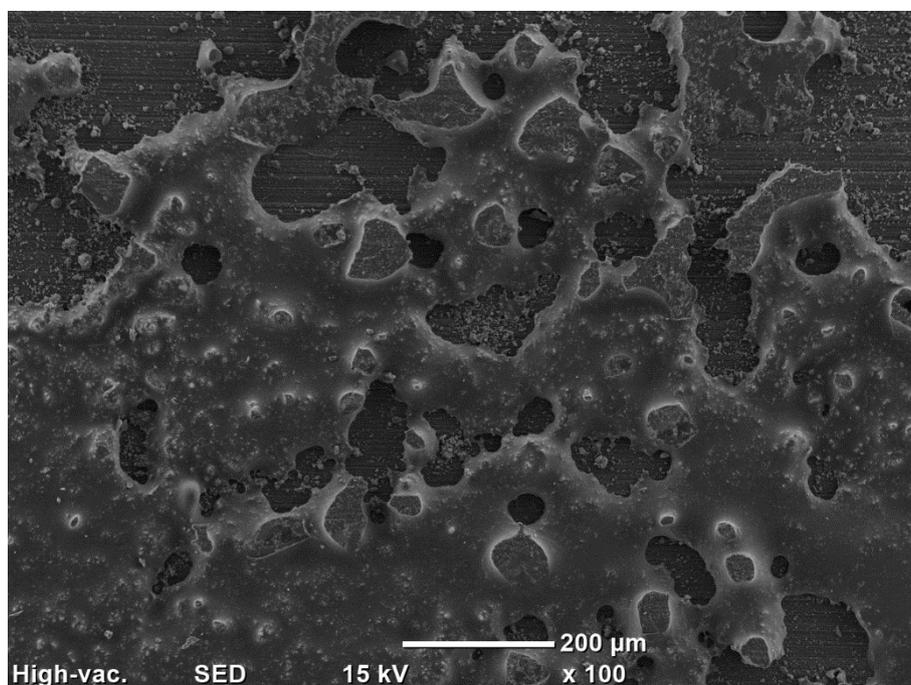


Figura 62: a) superfici di frattura del campione 1: è possibile notare che l'adesivo è rimasto prevalentemente sulla faccia posta a destra; b) superficie di frattura con meno vetro residuo; c) superficie di frattura con più vetro residuo

La Fig. 62 riporta le superfici di frattura del campione 1. La frattura è adesiva in quanto il vetro è rimasto prevalentemente solo su una faccia della giunzione. Nelle Fig. 62b-62c è possibile notare la differenza nella quantità di vetro residuo ad un ingrandimento più elevato: nel caso della superficie di frattura con meno vetro residuo, si nota per intero il substrato di nitruro di silicio coperto da piccoli residui vetrosi in alcune zone; nella Fig. 62c, invece, il substrato ceramico è visibile solo in alcune zone (pt. 021) ed è possibile notare la superficie di frattura del vetro-ceramico di giunzione.



*Figura 63: micrografia SEM della superficie di frattura del campione 1*



*Figura 64: micrografia SEM della superficie di frattura del campione 1*

Le Fig. 63-64 riportano le micrografie SEM della superficie di frattura del campione 1. La micrografia di Fig. 63 è stata scattata all'interfaccia della giunzione: il bordo non è sicuramente netto e si nota la presenza del vetroceramico nella parte non giuntata a causa di fenomeni di flusso durante il

trattamento termico, ma anche a causa di imprecisioni durante la deposizione dello *slurry*. Come detto precedentemente, la frattura è di tipo adesivo: in Fig. 64 è riportata la micrografia della superficie di frattura contenente più vetro ed il vetro che riempiva le zone vuote è rimasto invece sulla superficie opposta (vedi Fig. 62a). Quindi, nonostante l'interfaccia della giunzione risulti continua e priva di difetti, l'adesione è da migliorare, ad esempio, tramite trattamenti superficiale o tramite l'azione di pressione (attraverso un peso).

Nell'analisi EDS riportata in Fig. 65 dimostra che su una delle due superfici di frattura la presenza di materiale di giunzione è trascurabile (frattura adesiva).

In Fig. 66 è riportata l'analisi EDS effettuata sulla superficie di frattura con più vetro residuo. Nello spettro degli elementi è interessante notare l'assenza di picchi di azoto in dimostrazione del fatto che questo elemento, derivante dalla decomposizione termica del ceramico di base, non ha diffuso nell'adesivo vetroso.

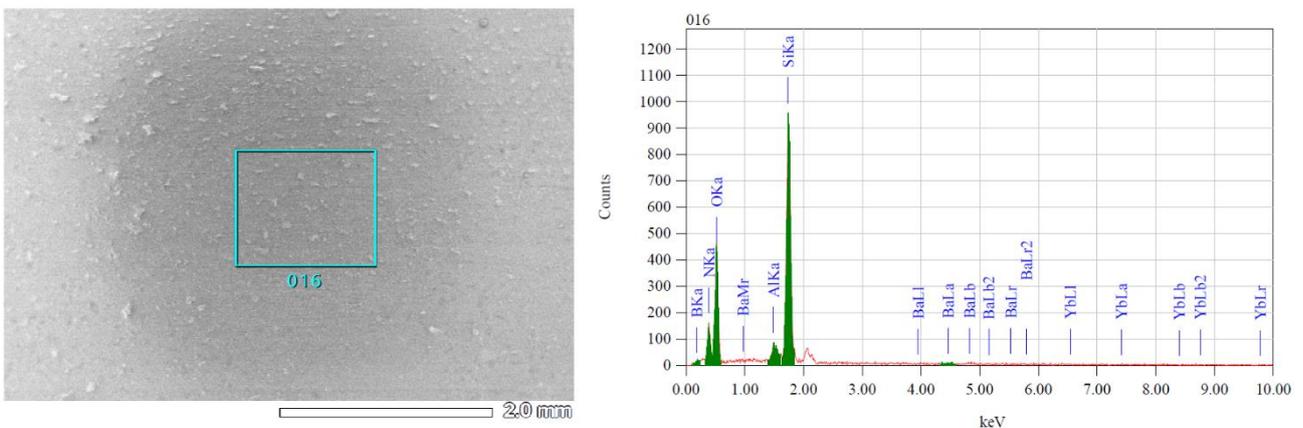


Figura 65: analisi EDS della superficie di frattura con meno vetro residuo

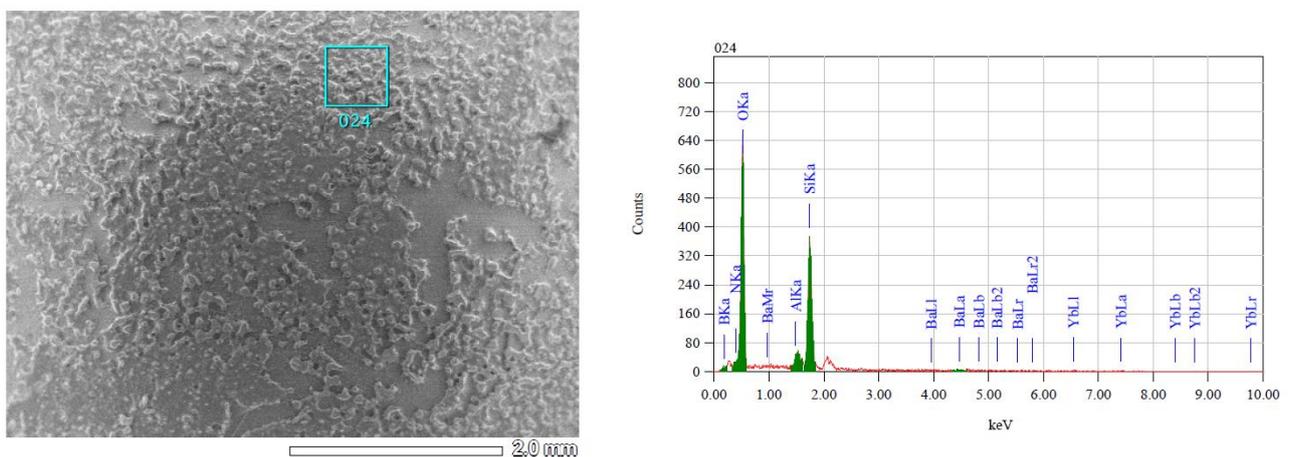


Figura 66: analisi EDS della superficie di frattura con più vetro residuo

#### 4.4 Conclusioni

L'adesione tra nitruro di silicio e SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata comprovata dall'osservazione al SEM di una interfaccia continua e priva di difetti. La giunzione presenta una modesta porosità residua

migliorabile utilizzando altri metodi di deposizione dello *slurry* e/o modificando alcuni parametri del processo di giunzione (T, t...). Le due quantità di materiale di giunzione utilizzato hanno portato a proprietà meccaniche molto simili, quindi in questo studio lo spessore della giunzione non ha un effetto significativo sulla resistenza meccanica, la quale ha un valore medio di circa 9MPa. Ulteriori prove andranno effettuate riducendo lo spessore della giunzione. In base agli studi precedenti, il valore di resistenza atteso è di circa 30MPa. La evidente discrepanza è attribuibile agli effetti adesivi dell'interfaccia piuttosto che alla composizione e al processo di giunzione. Uno sviluppo futuro potrebbe essere quello di migliorare l'adesione dell'interfaccia tramite trattamenti di modifica superficiale ovvero sia lavorando la superficie da giuntare con carte abrasive a grana grossa in modo da modificare la rugosità superficiale, che utilizzando tecniche al plasma o laser atte alla formazione di micro/nano-strutture che, aumentando l'area da giuntare, promuovono l'adesione meccanica e quindi la resistenza della giunzione [123].

## 5- Considerazioni conclusive

Il presente lavoro ha investigato lo stato dell'arte delle tecniche di giunzione di materiali ceramici a base di nitruro di silicio. Le tecniche di brasatura risultano promettenti e la ricerca mira a realizzare leghe metalliche refrattarie che possano essere utilizzate nella giunzione metallo/ceramico, ciò nonostante la giunzione così ottenuta è sensibile alle alte temperature e all'atmosfera di lavoro. Nelle applicazioni ad alta temperatura le tecniche di diffusione allo stato solido e di giunzione con vetroceramici risultano molto soddisfacenti in quanto permettono di realizzare giunzioni chimicamente continue con il ceramico di base. La tecnica sperimentale studiata per questo lavoro ha confermato le potenzialità del vetro SABB con aggiunta di ossido di itterbio, soprattutto legate al basso coefficiente di espansione termica. Il vetro in questione è stato già utilizzato precedentemente con successo per giuntare i compositi C/C e a base SiC. Relativamente al nitruro di silicio, sono in fase di sviluppo tecniche di trattamenti superficiali per migliorare l'adesione interfacciale. Ulteriori studi invece mirano a trovare la giusta composizione di un vetro a base di terre rare per la realizzazione di giunzioni altamente refrattarie. Si conclude che il processo di giunzione senza pressione applicata, utilizzato per giuntare il nitruro di silicio a sé stesso tramite il vetroceramico SABB+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, è stato condotto con successo e presenta un ampio margine di miglioramento.

## Bibliografía

- [1] D. A. Taylor, "Advanced Ceramics – The Evolution, Classification, Properties, Production, Firing, Finishing and Design of Advanced Ceramics," *Mater. Aust.*, pp. 20–22, 2001.
- [2] M. H. Bocanegra-Bernal and B. Matovic, "Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 6, pp. 1314–1338, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2009.09.064.
- [3] S. Hampshire, "Silicon Nitride Ceramics," *Mater. Sci. Forum*, vol. 606, pp. 27–41, 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.606.27.
- [4] S. Il Go *et al.*, "Microstructure and Thermal Conductivity of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride: The Particle Size Effects of MgO Additive," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/4263497.
- [5] S. Hampshire, "10.4028/0-87849-350-6.27," *del\_Journal Metastable Nanocrystalline Mater. Winter e-volume 2005*, no. April, 2005, doi: 10.4028/0-87849-350-6.27.
- [6] Z. Hou *et al.*, "High-pressure synthesis of high-performance submicron-sized polycrystalline  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulk without additives," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 8, pp. 12449–12457, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.007.
- [7] A. Zerr *et al.*, "Synthesis of cubic silicon nitride," *Nature*, 1999, doi: 10.1038/22493.
- [8] J. J. Meléndez-Martínez and A. Domínguez-Rodríguez, "Creep of silicon nitride," *Progress in Materials Science*. 2004, doi: 10.1016/S0079-6425(03)00020-3.
- [9] C. M. Wang, X. Pan, M. Rühle, F. L. Riley, and M. Mitomo, "Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects," *Journal of Materials Science*. 1996, doi: 10.1007/BF01159294.
- [10] R. Kossowsky, "The microstructure of hot-pressed silicon-nitride," *J. Mater. Sci.*, 1973, doi: 10.1007/BF00754896.

- [11] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
- [12] R. society of Chemistry, "No Title." .
- [13] X.-J. Liu, Z.-Y. Huang, Q.-M. Ge, X.-W. Sun, and L.-P. Huang, "Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics Prepared by Pressureless Sintering with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> as Sintering Additive," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 3353–3359, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.025.
- [14] T. Ekström, "Effect of composition, phase content and microstructure on the performance of yttrium SiAlON ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, 1989, doi: 10.1016/0921-5093(89)90613-8.
- [15] T. A. N. K, "HIGH STRENGTH HOT-PRESSES Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> WITH CONCURRENT Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ADDITIONS." American Ceramic Society Bulletin, 1978, [Online]. Available: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL7860383938>.
- [16] s. Hampshire and K. H. Jack, "KINETICS OF DENSIFICATION AND PHASE TRANSFORMATION OF NITROGEN CERAMICS.," in *Proceedings of the British Ceramic Society*, 1981.
- [17] Z. Krstic and V. D. Krstic, "Silicon nitride: The engineering material of the future," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 535–552, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5942-5.
- [18] P. Hidalgo-Manrique, X. Lei, R. Xu, M. Zhou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Copper/graphene composites: a review," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 19, pp. 12236–12289, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03703-5.
- [19] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3008-0.
- [20] K. S. Cho, I. B. Song, J. Kim, M. H. Oh, J. K. Hong, and N. K. Park, "Effect of applied pressure on microstructure and mechanical properties for spark plasma sintered titanium from CP-Ti powders," *J. Korean Inst. Met. Mater.*, vol. 49, no. 9, pp. 678–685, 2011, doi: 10.3365/KJMM.2011.49.9.678.
- [21] M. S. El-Eskandarany, "Ball milling as a powerful nanotechnological tool for fabrication of nanomaterials," *Mech. Alloy.*, pp. 84–112, 2015, doi: 10.1016/b978-1-4557-7752-5.00004-8.
- [22] C. M. Lee, W. S. Woo, J. T. Baek, and E. J. Kim, "Laser and arc manufacturing processes: A review," *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 17, no. 7, pp. 973–985, 2016, doi: 10.1007/s12541-016-0119-4.
- [23] M. Hillert, S. Jonsson, and B. Sundman, "Thermodynamic calculation of the Si-N-O system," *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, 1992.
- [24] R. J. Xie and N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review," *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007, doi: 10.1016/j.stam.2007.08.005.
- [25] P. F. Becher *et al.*, "Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness : II , Effects of Yttria and Alumina Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.025.
- [26] F. Zhou, "Effect of adhesive composition on bonding of silicon nitride ceramic," *Ceram. Int.*, vol. 29, no. 3, pp. 293–298, 2003, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00118-9.

- [27] H. -O MULFINGER, "Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13300.x.
- [28] L. J. Gauckler, H. L. Lukas, and G. Petzow, "Silicon Nitride-Aluminum Nitride-Aluminum Oxide-Silicon Dioxide Phase Diagram," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975.
- [29] T. Ekström and J. Persson, "Hot Hardness Behavior of Yttrium Sialon Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06683.x.
- [30] E. M. Knutson-Wedel, L. K. L. Falk, H. Björklund, and T. Ekström, "Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics formed by HIP using different oxide additions - relation between microstructure and properties," *J. Mater. Sci.*, 1991, doi: 10.1007/BF02403960.
- [31] W. Lee and H. Kim, "Microstructural Evolution of Gas-Pressure-Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Sintering Aid," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 10, pp. 2737–2740, 1997.
- [32] T. N. Tiegs, J. O. Kiggans, and H. D. Kimrey, "Microwave Processing of Silicon Nitride," *MRS Proc.*, 1990, doi: 10.1557/proc-189-267.
- [33] J. Neil, G. Bandyopadhyay, D. Sordelet, and M. Mahoney, "Development in injection molding silicon nitride turbine components," in *Proceedings of the ASME Turbo Expo*, 1990, doi: 10.1115/90-GT-186.
- [34] C. Balázsi *et al.*, "Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements," in *Current Applied Physics*, 2006, doi: 10.1016/j.cap.2005.07.024.
- [35] B. T. Lee, S. Hayashi, T. Hirai, and K. Hiraga, "Crack Propagation Behavior of CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN Composite Examined by High-Resolution Electron Microscopy," *Mater. Trans. JIM*, 1993, doi: 10.2320/matertrans1989.34.573.
- [36] B. T. Lee, T. Koyama, A. Nishiyama, and K. Hiraga, "Microstructure and fracture characteristic of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ZrO<sub>2</sub>(MgO) ceramic composite studied by transmission electron microscopy," *Scr. Metall. Mater.*, 1995, doi: 10.1016/0956-716X(95)00077-9.
- [37] P. Šajgalik, J. Dusza, and M. J. Hoffmann, "Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08031.x.
- [38] H.-D. Kim, B.-D. Han, D.-S. Park, B.-T. Lee, and P. F. Becher, "Novel Two-Step Sintering Process to Obtain a Bimodal Microstructure in Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00073.x.
- [39] B. T. Lee, B. D. Han, and H. D. Kim, "Comparison of fracture characteristic of silicon nitride ceramics with and without second crystalline phase," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 74–79, 2004, doi: 10.1016/S0167-577X(03)00418-X.
- [40] F. Sergejev, "Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cermets and hardmetals," *Euro PM 2006 - Powder Metall. Congr. Exhib.*, vol. 1, pp. 43–48, 2006.
- [41] Encyclopedia of biomedical engineering, "No Title." .
- [42] C. M. Sonsino, "Fatigue design of structural ceramic parts by the example of automotive intake and exhaust valves," *Int. J. Fatigue*, 2003, doi: 10.1016/S0142-1123(02)00075-0.
- [43] G. Liu, X. Zhang, J. Yang, and G. Qiao, "Recent advances in joining of SiC-based materials

(monolithic SiC and SiC f /SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior," *J. Adv. Ceram.*, vol. 8, no. 1, pp. 19–38, 2019, doi: 10.1007/s40145-018-0297-x.

- [44] B. Duncan, *Advances in Structural Adhesive Bonding*. 2010.
- [45] A. Ventrella, M. Salvo, M. Avalle, and M. Ferraris, "Comparison of shear strength tests on AV119 epoxy-joined ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 16, pp. 4401–4405, 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4417-4.
- [46] F. C. Campbell, *Manufacturing Process for Advanced Composites*. 2014.
- [47] C. Isola, M. Salvo, M. Ferraris, and M. A. Montorsi, "Joining of surface modified carbon/carbon composites using a barium-aluminum-boro-silicate glass," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 8, pp. 1017–1024, 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00203-3.
- [48] I. -W Chen and S. -L Hwang, "Shear Thickening Creep in Superplastic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05540.x.
- [49] S. R. Choi and F. A. Holland, *Silicon Nitride Creep Under Various Specimen-Loading Configurations*, no. November 2000. 2000.
- [50] M. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon, "Chapter 13 Using Materials at High Temperatures," in *Materials: Engineering, Science, Processing, and Design*, 2007.
- [51] Q. Jin, X. G. Ning, D. S. Wilkinson, and G. C. Weatherly, "Redistribution of a grain-boundary glass phase during creep of silicon nitride ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02885.x.
- [52] D. J. Green, *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. 1998.
- [53] K. Suganuma, "Recent Advances in Joining Technology of Ceramics to Metals," *isij Int.*, 1990, doi: 10.2355/isijinternational.30.1046.
- [54] O. M. Akselsen, "Diffusion bonding of ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 569–579, 1992, doi: 10.1007/BF00554019.
- [55] C. Dreyer, M. Bauer, I. GmbH, N. Keil, and C. Zawadzki, "Synthesis , Processing and Characterization of New High-Performance Polymers for Use in Integrated Optics Brandenburg University of Technology Cottbus , Chair of Polymeric Materials , Kantstr . 55 , D-14513 Fraunhofer Institute for Reliability and Microin," no. March 2015, 2003.
- [56] N. Kondo, H. Hyuga, H. Kita, and K. Hirao, "Joining of silicon nitride by microwave local heating," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 118, no. 1382, pp. 959–962, 2010, doi: 10.2109/jcersj2.118.959.
- [57] L. F. M. da Silva and R. D. Adams, "Adhesive joints at high and low temperatures using similar and dissimilar adherends and dual adhesives," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 27, no. 3, pp. 216–226, 2007, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2006.04.002.
- [58] R. A. Pethrick, "Design and ageing of adhesives for structural adhesive bonding-A review," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, vol. 229, no. 5, pp. 349–379, 2015, doi: 10.1177/1464420714522981.
- [59] R. M. do Nascimento, A. E. Martinelli, and A. J. A. Buschinelli, "Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing," *Cerâmica*, vol. 49, no. 312, pp. 178–198, 2003, doi: 10.1590/s0366-69132003000400002.

- [60] A. J. Moorhead and H. Keating, "DIRECT BRAZING OF CERAMICS FOR ADVANCED HEAVY-DUTY DIESELS.," *Weld. J. (Miami, Fla)*, 1986.
- [61] M. Singh, R. Asthana, F. M. Varela, and J. Martínez-Fernández, "Microstructural and mechanical evaluation of a Cu-based active braze alloy to join silicon nitride ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 7, pp. 1309–1316, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.022.
- [62] L. M. Weldon, S. Hampshire, and M. J. Pomeroy, "Joining of ceramics using oxide and oxynitride glasses in the Y-sialon system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 15–16, pp. 1941–1947, 1997, doi: 10.1016/s0955-2219(97)00056-3.
- [63] M. Ali, K. M. Knowles, P. M. Mallinson, and J. A. Fernie, "Active metal brazing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Kovar® (Fe–29Ni–17Co wt.%) using Copper ABA® (Cu–3.0Si–2.3Ti–2.0Al wt.%)," *Philos. Mag.*, vol. 98, no. 3, pp. 182–202, 2018, doi: 10.1080/14786435.2017.1400702.
- [64] J. J. STEPHENS, P. T. VIANCO, P. F. HLAVA, and C. A. WALKER, "Microstructure and Performance of Kovar/Alumina Joints Made with Silver-Copper Base Active Metal Braze Alloys," 1999, [Online]. Available: <https://www.osti.gov/servlets/purl/15199>.
- [65] A. Guedes and A. M. P. Pinto, "Active metal brazing of machinable aluminum nitride-based ceramic to stainless steel," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, no. 5, pp. 671–677, 2012, doi: 10.1007/s11665-012-0122-6.
- [66] W. F. Ding, J. H. Xu, M. Shen, Y. C. Fu, and B. Xiao, "Behavior of titanium in the interfacial region between cubic BN and active brazing alloy," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2006, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2005.07.005.
- [67] M. G. Nicholas, "ACTIVE METAL BRAZING.," *Br. Ceram. Trans. J.*, 1986.
- [68] O. Dezellus *et al.*, "Transient liquid phase bonding of titanium to aluminium nitride," *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.10.104.
- [69] M. F. Ashby, "A first report on sintering diagrams," *Acta Metall.*, 1974, doi: 10.1016/0001-6160(74)90167-9.
- [70] K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, and M. Shimada, "Method for preventing thermal expansion mismatch effect in ceramic-metal joining," *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, doi: 10.1007/BF00720057.
- [71] M. G. Nicholas and R. M. Crispin, "Diffusion bonding stainless steel to alumina using aluminium interlayers," *J. Mater. Sci.*, 1982, doi: 10.1007/BF01203505.
- [72] H. Li, Z. Wang, Z. Zhong, C. Chen, K. Song, and Y. Wu, "Tailoring the interfacial microstructure and mechanical strength of SiC ceramic joints using joining temperature and interlayer thickness," *Mater. Charact.*, vol. 142, no. January, pp. 470–477, 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.05.058.
- [73] T. H. Cross and M. J. Mayo, "Ceramic-ceramic diffusion bonding using nanocrystalline interlayers," *Nanostructured Mater.*, vol. 3, no. 1–6, pp. 163–168, 1993, doi: 10.1016/0965-9773(93)90074-L.
- [74] K. SUGANUMA, T. OKAMOTO, M. KOIZUMI, and M. K. SHIMADA, "Effects of Surface Damage on Strength of Silicon Nitride Bonded with Aluminum," *Adv. Ceram. Mater.*, 1986, doi: 10.1111/j.1551-2916.1986.tb00041.x.

- [75] Y. J. Lin and S. H. Tu, "Joining of mullite ceramics with yttrium aluminosilicate glass interlayers," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 3, pp. 1311–1315, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.06.006.
- [76] M. Ferraris, V. Casalegno, S. Rizzo, M. Salvo, T. O. Van Staveren, and J. Matejicek, "Effects of neutron irradiation on glass ceramics as pressure-less joining materials for SiC based components for nuclear applications," *J. Nucl. Mater.*, 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.05.035.
- [77] L. Gozzelino, V. Casalegno, G. Ghigo, T. Moskalewicz, A. Czyrska-Filemonowicz, and M. Ferraris, "He-irradiation effects on glass-ceramics for joining of SiC-based materials," *J. Nucl. Mater.*, 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.01.024.
- [78] J. Deng *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of SiC f/SiC joints brazed using CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 8890–8898, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.218.
- [79] S. Fan *et al.*, "Microstructure and properties of SiCf/SiC joint brazed by Y-Al-Si-O glass," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 8656–8663, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.092.
- [80] M. Chen, H. Qiu, and W. Xie, "Effect of Intrinsic Structure on Stability of Domestic SiC Fiber," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 678, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/678/1/012060.
- [81] S. D. Peteves, "Joining nitride ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 527–533, 1996, doi: 10.1016/0272-8842(95)00134-4.
- [82] R. Xie, L. Huang, Y. Chen, and X. Fu, "Evaluation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> joints : bond strength and microstructure," vol. 4, pp. 1783–1790, 1999.
- [83] S. D. Peteves, G. Ceccone, M. Paulasto, V. Stamos, and P. Yvon, "Joining silicon nitride to itself and to metals," *Jom*, vol. 48, no. 1, pp. 48–52, 1996, doi: 10.1007/bf03221363.
- [84] M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia, and A. M. Glaeser, "Ceramic joining - Part I Partial transient liquid-phase bonding of alumina via Cu/Pt interlayers," *J. Mater. Sci.*, 1993, doi: 10.1007/BF00363367.
- [85] M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia, R. M. Cannon, and A. M. Glaeser, "Ceramic joining III bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers," *J. Mater. Sci.*, 1994, doi: 10.1007/BF00357335.
- [86] G. Ceccone, M. Nicholas, S. Peteves, A. Tomsia, B. Dalgleish, and A. Glaeser, "An Evaluation of the Partial Transient Liquid Phase Bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Using Au Coated Ni-22Cr Foils," *Acta Mater. - ACTA MATER*, vol. 44, pp. 657–667, 1996, doi: 10.1016/1359-6454(95)00187-5.
- [87] B. J. Dalgleish, A. Tomsia, K. Nakashima, M. R. Locatelli, and A. M. Glaeser, "Low Temperature Routes to Joining Ceramics for High-Temperature Applications," *Scr. Metall. Mater. (United States)*, vol. 31:8, Oct. 1994, doi: 10.1016/0956-716X(94)90524-X.
- [88] L. Esposito, "Joining of UHTC Boride Composites using Metallic Interlayers Noritaka SAITO , Kei Nishimura and Kunihiko NAKASHIMA," 2015.
- [89] L. Ceja-Cárdenas, J. Lemus-Ruíz, S. Díaz-De La Torre, and R. Escalona-González, "Interfacial behavior in the brazing of silicon nitride joint using a Nb-foil interlayer," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 213, no. 3, pp. 411–417, 2013, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2012.09.019.
- [90] L. Ceja-Cárdenas, J. Lemus-Ruíz, D. Jaramillo-Vigueras, and S. D. De La Torre, "Spark plasma

sintering of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as additives and its morphology transformation," *J. Alloys Compd.*, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.04.102.

- [91] M. Singh, J. Martinez Fernandez, R. Asthana, and J. R. Rico, "Interfacial characterization of silicon nitride/silicon nitride joints brazed using Cu-base active metal interlayers," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 4, pp. 2793–2802, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.11.050.
- [92] J. M. Fernandez, R. Asthana, M. Singh, and F. M. Valera, "Active metal brazing of silicon nitride ceramics using a Cu-based alloy and refractory metal interlayers," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 5447–5454, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.087.
- [93] W. Guo *et al.*, "Reactive brazing of silicon nitride to Invar alloy using Ni foam and AgCuTi intermediate layers," *Ceram. Int.*, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.097.
- [94] R. Asthana, M. Singh, and J. Martinez-Fernandez, "Joining and interface characterization of in situ reinforced silicon nitride," *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 137–145, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.09.104.
- [95] G. Ceccone, M. G. Nicholas, S. D. Peteves, A. A. Kodentsov, J. K. Kivilahti, and F. J. J. van Loo, "The brazing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ni-Cr-Si alloys," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)00015-M.
- [96] E. Lugscheider, M. Boretius, and W. Tillmann, "Entwicklung von hochfesten, aktivgeloeteten Siliciumnitrid- und Siliciumcarbid-Verbindungen," *CFI Ceram. Forum Int.*, 1991.
- [97] M. Salvo, V. Casalegno, M. Suess, L. Gozzelino, and C. Wilhelmi, "Laser surface nanostructuring for reliable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar joined components," *Ceram. Int.*, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.226.
- [98] M. Naka, I. Okamoto, and Y. Arata, "Joining mechanism of ceramics to metals using an amorphous titanium-based filler metal," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 98, no. C, pp. 407–410, 1988, doi: 10.1016/0025-5416(88)90195-4.
- [99] J. D. Sugar, J. T. McKeown, T. Akashi, S. M. Hong, K. Nakashima, and A. M. Glaeser, "Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.034.
- [100] A. A. Shirzadi, Y. Zhu, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Joining ceramics to metals using metallic foam," *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.06.007.
- [101] I. M. Peterson and T. -Y Tien, "Thermal Expansion and Glass Transition Temperatures of Y-Mg-Si-Al-O-N Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08922.x.
- [102] N. Kondo, M. Hotta, H. Hyuga, and H. Kita, "Semi-homogeneous joining of silicon nitride using oxynitride glass insert containing silicon nitride powder and post-heat treatment," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 120, no. 1399, pp. 119–122, 2012, doi: 10.2109/jcersj2.120.119.
- [103] C. H. Bates, M. R. Foley, G. A. Rossi, G. J. Sundberg, and F. J. Wu, "Joining of non-oxide ceramics for high-temperature applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1990.
- [104] Y. Owada and K. Kobayashi, "JOINING OF SILICON NITRIDE CERAMICS.," *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram. Soc. Japan*, 1984, doi: 10.2109/jcersj1950.92.1072\_693.
- [105] S. M. JOHNSON and D. J. ROWCLIFFE, "Mechanical Properties of Joined Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15810.x.

- [106] P. A. Walls and M. Ueki, "Joining SiAlON Ceramics Using Composite  $\beta$ -SiAlON–Glass Adhesives," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05602.x.
- [107] P. A. Walls and M. Ueki, "The Mechanical Properties of  $\beta$ -SiAlON Ceramics Joined Using Composite  $\beta$ -SiAlON-Glass Adhesives," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 999–1005, 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08428.x.
- [108] R. Xie, L. Huang, and X. Fu, "Bond strength and microstructural investigation on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> joint bonded with glass-ceramic," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, no. 9, pp. 761–763, 1998, doi: 10.1023/A:1006679331857.
- [109] N. Kondo, H. Hyuga, and H. Kita, "Joining of silicon nitride with silicon slurry via reaction bonding and post sintering," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 118, no. 1373, pp. 9–12, 2010, doi: 10.2109/jcersj2.118.9.
- [110] M. I. Jones, M. C. Valecillos, and K. Hirao, "Role of specimen insulation on densification and transformation during microwave sintering of silicon nitride," *J. Ceram. Soc. Japan*, 2001, doi: 10.2109/jcersj.109.1273\_761.
- [111] N. Kondo, H. Hyuga, M. Hotta, and H. Kita, "Semi-homogeneous joining of silicon nitride with a silicon nitride powder insert," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 119, no. 1388, pp. 322–334, 2011, doi: 10.2109/jcersj2.119.322.
- [112] M. Hotta, N. Kondo, and H. Kita, "Joining of Silicon Nitride Long Pipe by Local Heating," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 32, pp. 89–92, 2011, doi: 10.1002/9781118095379.ch10.
- [113] K. H. Jack, "Sialons and related nitrogen ceramics," *Journal of Materials Science*. 1976, doi: 10.1007/BF02396649.
- [114] M. Menon and I.-W. Chen, "Reaction Densification of  $\alpha'$ -SiAlON: 1, Wetting Behavior and Acid-Base Reactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 3, pp. 545–552, Mar. 1995, doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08212.x.
- [115] P. F. Becher, S. B. Waters, C. G. Westmoreland, and L. Riester, "Compositional Effects on the Properties of Si-Al-RE-Based Oxynitride Glasses (RE = La, Nd, Gd, Y, or Lu)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00189.x.
- [116] L. Li *et al.*, "Joining of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with in-situ formed Si-Al-Yb oxynitride glasses interlayer," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 7831–7836, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.217.
- [117] M. Salvo, P. Lemoine, M. Ferraris, M. Montorsi, and M. Merola, "Joining of carbon-carbon composites for thermonuclear fusion applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02811.x.
- [118] A. L. Yurkov, B. I. Polyak, E. V. Shurigina, and T. V. Murahver, "The nature of wetting of silicon carbide with the melts of aluminoborosilicate glasses," *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, doi: 10.1007/BF00730846.
- [119] F. Smeacetto, M. Salvo, and M. Ferraris, "Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon composites," *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 4, pp. 583–587, 2002, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00151-8.
- [120] G. R. St. Pierre, "Advanced materials and coatings for energy conversion systems," *Energy Convers. Manag.*, 1997, doi: 10.1016/s0196-8904(96)00133-1.

- [121] G. Savage and G. Savage, "The Properties of Carbon-carbon Composites," in *Carbon-Carbon Composites*, 1993.
- [122] F. Smeacetto, M. Ferraris, and M. Salvo, "Multilayer coating with self-sealing properties for carbon – carbon composites," in *Carbon* 41 vol. 41, pp. 2105–2111, 2003.
- [123] M. Salvo, V. Casalegno, M. Suess, L. Gozzelino, and C. Wilhelmi, "Laser surface nanostructuring for reliable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Invar joined components," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 12081–12087, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.226.
- [124] F. Smeacetto; F. D'Isanto, V. Casalegno, P. Tatarko, M. Salvo, "Ytterbium disilicate-based glass-ceramic as joining material for ceramics and ceramics matrix composites" submitted to *Journal of the European Ceramics Society*
- [125] B. T. Richards, K. A. Young, F. De Francqueville, S. Sehr, M. R. Begley, and H. N. G. Wadley, "Response of ytterbium-disilicate-silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor", in *Acta Materialia*, pp. 1-14, 2016