



Ricerca di Sistema elettrico

Rapporto tecnico produzione e fornitura
ad ENEA di tubi di medio e grosso
diametro, di prismi a sezione quadrata in
 SiC_f/SiC e delle tecnologie e di campioni
di acciaio ferritico con rivestimento in SiC
monolitico o SiC_f/SiC

Elena Ferrari (FN SpA)



RAPPORTO TECNICO PRODUZIONE E FORNITUR AD ENEA DI TUBI DI MEDIO E GROSSO DIAMETRO, DI PRISMI A SEZIONE QUADRATA IN SICF/SIC E DELLE TECNOLOGIE E DI CAMPIONI DI ACCIAIO FERRITICO CON RIVESTIMENTO IN SIC MONOLITICO O SICF/SIC

Elena Ferrari (FN SpA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'Ambiente

Progetto: B.3.2 "Fusione Nucleare: Attività di fisica della fusione complementari ad ITER"

Obiettivo: C "Attività per IFERC (International Fusion Energy Research Center)"

Responsabile del Progetto: Ing. Aldo Pizzuto, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Realizzazione e caratterizzazione di materiali in SiC_f/SiC da utilizzare come componenti funzionali e strutturali"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Andrea Moriani

Responsabile scientifico: Ing. Elena Ferrari

Si ringrazia l'Ing. Andrea Moriani per la preziosa collaborazione e il supporto fornito.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE (STILE TITOLO 1).....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 REALIZZAZIONE DI COMPONENTI IN SiC _r /SiC TRAMITE TECNOLOGIA CHEMICAL VAPOUR INFILTRATION (CVI)	6
2.2.1 COMPOSITI A MATRICE CERAMICA E TECNOLOGIA CVI	6
2.2.2 REALIZZAZIONE TUBI IN SiC/SiC	9
2.2.3 SVILUPPO DI TECNICHE DI COLLEGAMENTO DI SiC/SiC SU MATRICE DI ACCIAIO	11
2.2.4 REALIZZAZIONE PRISMI A SEZIONE QUADRATA IN SiC/SiC	13
2.2.5 SVILUPPO DI TECNICHE DI COLLEGAMENTO DI SiC/SiC SU MATRICE DI ACCIAIO	18
2.2 VALUTAZIONI PRELIMINARI PER AUTOMAZIONE/REMOTIZZAZIONE DELL'IMPIANTO CVI	20
2.3 OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO CON INTERVENTI SULL'IMPIANTO.....	23
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

APPENDICE: CURRICULUM DEL GRUPPO DI LAVORO

ALLEGATO 1: Piano di qualità ASQ 062 Q 131 rev.0

ALLEGATO 2: Piano fabbricazione e controllo ASQ 062 Q 132 rev.0

Sommario

Nel presente rapporto sono descritte le attività svolte da FN per la realizzazione di componenti con geometrie complesse in SiC/SiC, densificati tramite tecnologia CVI, e le diverse attività di contorno per l'ottimizzazione delle procedure sviluppate nelle precedenti annualità.

Le attività sperimentali si sono concentrate sulla realizzazione di tubi e prismi a sezione quadrata in SiC/SiC, con particolare attenzione sulla procedura di formatura delle preforme. Sono stati progettati e realizzati sistemi di stampo/controstampo e di avvolgimento meccanico delle tele per ottenere le caratteristiche richieste e rendere il processo ripetibile.

In parallelo sono stati condotti studi su deposizione di coating di SiC impermeabile all'idrogeno e collegamento non meccanico tra SiC/SiC e acciaio. Questi studi saranno approfonditi nella successiva annualità e aprono le porte ad una possibile e nuova area di ricerca e sperimentazione.

Rivestendo l'impianto CVI una notevole importanza per le future attività di ricerca, è stata studiata la possibilità di remotizzazione dell'impianto stesso al fine di ridurre i tempi di processo e i costi.

1 Introduzione

Il presente report costituisce il rapporto tecnico conclusivo relativo all'attività svolta da FN nell'ambito dell'accordo di collaborazione con ENEA per un'attività di ricerca dal titolo *"Realizzazione di materiali in SiC_f/SiC da utilizzare come componenti funzionali e strutturali"*, con particolare riferimento all'obiettivo C: Attività per IFERC (International Fusion Energy Research Center).

L'accordo di collaborazione si colloca nell'ambito del Progetto B.3.2 – "Fusione nucleare: attività di fisica complementari ad ITER" dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico (PAR 2013), mentre le attività qui di seguito descritte afferiscono ai sub-obiettivi c1 (*"Caratterizzazioni e proprietà fisiche composito ceramico SiC_f/SiC"*) e c2 (*"caratterizzazione del composito ceramico SiC_f/SiC in litio liquido"*).

Le attività relative a questo accordo prevedevano la realizzazione di componenti in SiC_f/SiC con geometrie complesse quali tubi e prismi a sezione quadrata. Prima della formatura delle preforme è stato necessario procedere con lo studio e la progettazione di stampi e controstampi.

L'allegato tecnico prevedeva, inoltre, lo studio di giunzioni SiC/SiC con acciaio, con lo scopo di realizzare tubi in composito con estremità in acciaio necessarie ad ENEA per caratterizzazioni specifiche. Inoltre, si è iniziata una prima ricerca su deposizioni di coating di SiC impermeabili all'idrogeno per anticipare lo studio di attività future.

Essendo il processo CVI (Chemical Vapour Infiltration) cuore degli accordi di collaborazione con ENEA, le attività prevedevano anche una verifica preliminare per la remotizzazione/automazione dell'impianto ed interventi sullo stesso al fine di ottimizzare il processo riducendo tempi e costi.

Le attività sono state condotte in regime di garanzia di qualità con la stesura del piano di qualità e del piano di fabbricazione e controllo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività del presente accordo di collaborazione sono state condotte in regime di garanzia di qualità con la stesura di un nuovo piano di qualità e piano di fabbricazione e controllo.

FN dispone di un Sistema di Gestione per la Qualità (SGQ) in grado di assicurare la prevenzione di situazioni avverse alla qualità e garantire la realizzazione di componenti conformi alle specifiche mediante l'applicazione di procedure gestionali ed operative. Prerogativa del SGQ è il miglioramento continuo della qualità dei prodotti e delle prestazioni del processo al fine di ottenere la piena soddisfazione del cliente.

Nel Piano viene data descrizione:

- dei ruoli di Società ed Enti coinvolti nella presente attività ed i loro rapporti;
- della gestione operativa della commessa all'interno della FN;
- dell'identificazione e rintracciabilità dei componenti prodotti nell'ambito del contratto;
- del trattamento delle non conformità;
- del flusso di informazioni e documenti in ambito interno ed esterno alla FN;
- della modulistica da utilizzare con riferimento alle procedure interne applicabili."

Il Piano di fabbricazione e controllo entra, invece, nello specifico delle fasi di lavorazione e controllo esplicitando sia i documenti applicabili, la frequenza dei controlli, le strumentazioni, le registrazioni ed i punti di notifica e ispezione.

I riferimenti dei documenti, riportati negli allegati 1 e 2, sono:

Piano di qualità ASQ 062 Q 131 rev.0

Piano fabbricazione e controllo ASQ 062 Q 132 rev.0

2.1 Realizzazione di componenti in SiC_f / SiC tramite tecnologia Chemical Vapour Infiltration (CVI)

2.2.1 Compositi a matrice ceramica e tecnologia CVI

I materiali compositi a matrice ceramica (CMC) da anni sono studiati per possibili applicazioni strutturali in reattori a fusione nucleare, grazie alle loro elevate proprietà ad elevate temperature, bassa densità, basso coefficiente di espansione e una buona conduttività termica [1].

FN in collaborazione con ENEA da alcuni anni si occupa dello sviluppo di questi materiali, in particolare di CMC a fibra lunga in SiC_f / SiC tramite tecnologia CVI, con geometrie sempre più complesse e indagini sul comportamento del materiale in ambienti estremi (esempio effetti delle radiazioni ionizzanti, prove in litio piombo).

I costituenti principali dei compositi ceramici a fibra lunga sono:

- **Rinforzo:** fibre ceramiche lunghe. Le fibre possono avere diametro di 5-15 μm , sono attorcigliate in fili e ogni filo può contenere 500-3000 fibre; i fili vengono organizzati a costituire dei tessuti generalmente bidimensionali e che possono presentare varie tipologia di tessitura [2].
- **Interfase:** film sottile, tipicamente di spessore 0.1-1 μm , di un materiale con bassa resistenza al taglio depositato tra fibre e matrice e la cui funzione principale è di arrestare e/o deflettere le microcricche della matrice. Inoltre, l'interfase ha la funzione di trasferire il carico, come in ogni composito rinforzato con fibre, e può agire anche da barriera diffusiva [3].
- **Matrice:** materiale ceramico omogeneo in cui è immerso il sistema di fibre del composito.

Nello specifico delle attività di collaborazione con ENEA sono state scelte fibre di carburo di silicio (elevata resistenza a trazione, elevato modulo elastico, buona stabilità termica, maggiore resistenza all'ossidazione ad elevate temperature rispetto alle fibre di carbonio) e in particolare, essendo applicazioni in ambito fusionistico, fibre di terza generazione; esenti da ossigeno e con stabilità termica eccellente.

Le fibre utilizzate per la realizzazione di tubi e prismi sono Tyranno SA grade 3 (SA3), tessuto plain 2D.

Prodotte e commercializzate dalla UBE Industries LTD (Giappone), sono fibre di SiC policristallino che contengono piccole quantità di alluminio.

Nelle tabelle seguenti sono riportate rispettivamente le caratteristiche delle fibre SA3 a confronto con le altre fibre di SiC (Figura 1,2).

<i>Proprietà</i>		<i>Tipo di fibre</i>			
		<i>S</i>	<i>LoxM</i>	<i>ZMI</i>	<i>SA3</i>
Diametro fibre	[μm]	11 - 8.5	11	11	10 - 7.5
Numero di fibre per filo	[fil./yarn]	800 - 1600	800	800	800-600
Tex	[g/1000m]	200 - 220	200	200	180-190
Carico di rottura	[GPa]	3.2	3.3	3.4	2.8
Modulo elastico	[GPa]	170	180	190	380
Allungamento a Rottura	[%]	1.9	1.8	1.7	0.7
Densità	[g/cm ³]	2.35	2.48	2.48	3.10
Conducibilità termica	[W/mK]	1.0	1.4	2.5	65
Coefficiente di espansione termico	[10 ⁻⁶ /K]	3.1	-	4.0	4.5
Composizione chimica	[wt%]				
	Si	50	55	56	67
	C	30	32	34	31
	O	18	11	9	<1
	Ti	2	2	-	-
	Zr	-	-	1	-
Al	-	-	-	<2	

Figura 1. Principali caratteristiche fibre di SiC

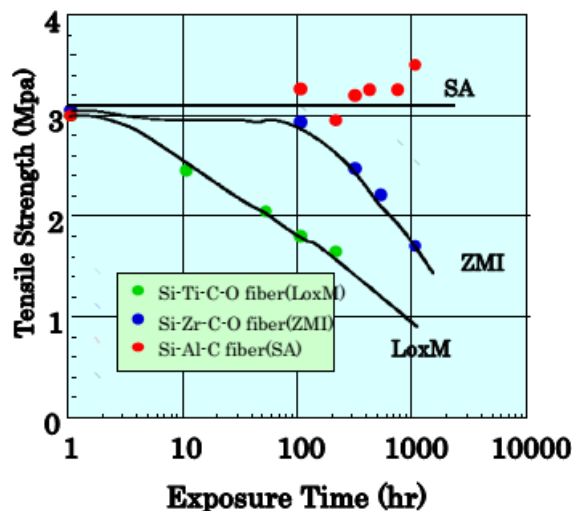


Figura 2. Confronto resistenza a trazione fibre di SiC

Per quanto riguarda la deposizione dell'interfase e della matrice, in entrambi i casi si è adottata la tecnologia Chemical Vapour Infiltration (CVI), in Figura 3 l'impianto di FN.

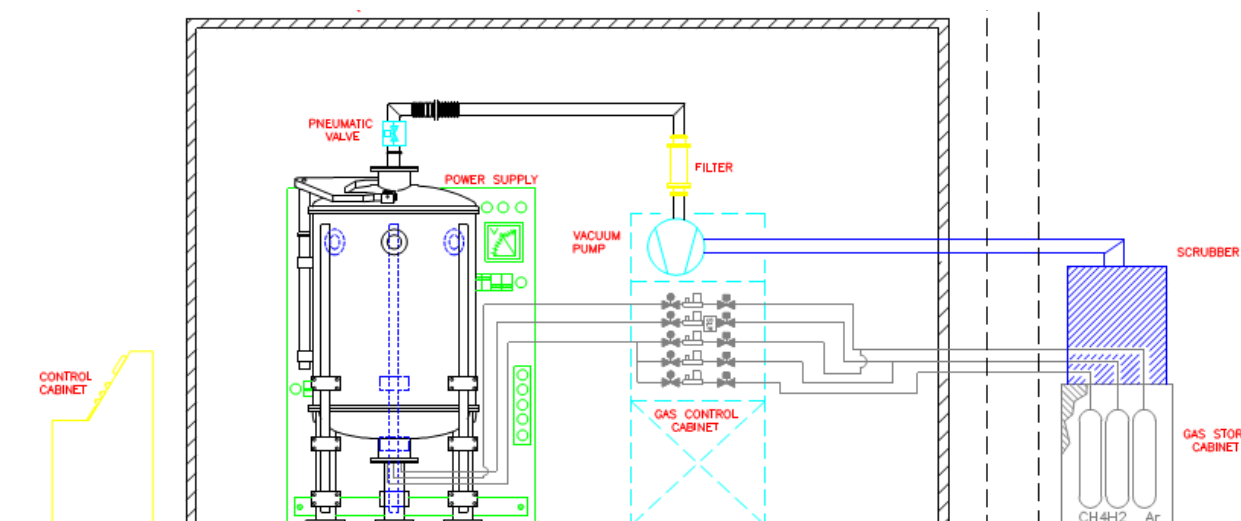


Figura 3. Schema impianto CVI di FN

Il processo CVI, sviluppato per il presente accordo e i precedenti, è isobaro e isoterma e la deposizione dell'interfase e della matrice si ottiene dalla decomposizione di precursori gassosi che penetrano nelle porosità della preforma.

La preforma ceramica presenta una complessa distribuzione di pori [4] e in particolare si possono distinguere 3 ordini di grandezza:

- Microporosità: presenti tra le fibre intrecciate a costituire un filo (1-10 μm).
- Mesoporosità : presenti tra i fili che costituiscono il tessuto (50-500 μm).
- Macroporosità: presenti tra i tessuti della preforma (> 500 μm).

Per ottimizzare il processo di deposizione, limitando le porosità residue, bisogna tenere conto che nel processo CVI sono coinvolti due tipi di fenomeni chimico-fisici:

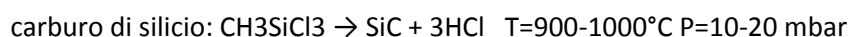
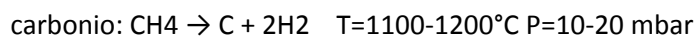
- Reazioni chimiche
- Trasporti di calore e di massa: i reagenti devono essere trasportati all'interno della preforma e i prodotti gassosi devono essere rimossi insieme ai precursori non reagiti.

Durante il processo i precursori gassosi devono essere trasportati nella zona di reazione dove avviene la decomposizione; i reagenti così formati devono essere trasportati per diffusione sulla superficie dei campioni e all'interno delle porosità dove avvengono altre reazioni che portano al deposito. Infine i sottoprodotti di reazione e i precursori gassosi devono essere allontanati prima dalla preforma e successivamente dalla camera di reazione perché potrebbero influenzare la cinetica di reazione addirittura inibendola.

La velocità di deposizione complessiva è quindi controllata sia dalla cinetica delle reazioni chimiche sia dai fenomeni diffusivi.

L'obiettivo primario è di massimizzare la velocità di reazione, per ridurre tempi e costi del composito, aumentando la temperatura e la pressione. Questo comporta però una diffusione del gas all'interno delle preforme non ottimale e si rischia di avere un deposito maggiore sulla superficie che porta alla formazione di porosità chiuse e gradienti di densità nello campione stesso.

In FN sono stati ottimizzati i processi di deposizione di Carbonio pirolitico (interfase) e carburo di silicio (matrice) con le seguenti reazioni:



Nella Figura 4 è riportata un'immagine SEM su un campione di SiC/SiC per la verifica della presenza e dello spessore dell'interfase. Come si può notare lo spessore è dell'ordine dei 0.2 micron, ossia perfettamente centrato rispetto alle specifiche di riferimento.

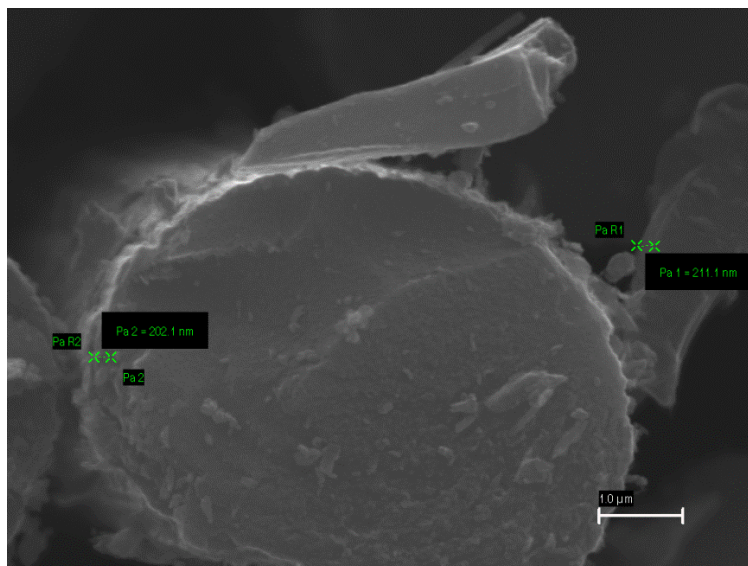


Figura 4. Immagine SEM interfase di carbonio pirolitico, 30kX

2.2.2 Realizzazione tubi in SiC/SiC

L'attività prevede la realizzazione dei seguenti tubi:

- Diametro esterno 25 mm, spessore 4 mm lunghezza massima compatibile con gli impianti
- Diametro esterno 35 mm, spessore 4 mm lunghezza massima compatibile con gli impianti
- Diametro esterno 12,5 mm, spessore 2 mm lunghezza 150 mm con tubi in acciaio collegati all'estremità

Per la realizzazione dei tubi di medio e grosso diametro, FN aveva già sviluppato e definito una procedura operativa per le preforme. Questo processo è manuale e nel corso di questa annualità sono state apportate modifiche per migliorarla in modo tale da avere poi un corretto processo di densificazione. La procedura (Figura 5) consiste principalmente in:

- Calcolo delle fibre necessarie per un determinato spessore e taglio di un'unica striscia
- Impregnazione delle fibre con resina fenolica in polvere
- Avvolgimento delle fibre sull'anima di grafite realizzata nell'officina interna di FN
- Avvolgimento di un nastro di film termoretraibile per dare pressione all'esterno delle fibre durante il trattamento di cura della resina



Figura 5. Fasi della procedura di realizzazione preforme tubi

In questo modo però il processo di formatura dei tubi non è ripetibile perché la “pressione” è data dall’operatore e nella fase di fissaggio finale del film termoretraibile è possibile che le fibre si allentino e, in alcuni casi, può diventare difficoltosa, se non impossibile, la successiva densificazione.

È stato quindi progettato in FN un controstampo (Figura 6) per dare una pressione uniforme e regolata ed avere la ripetibilità su tutte le preforme realizzate (Figura 7). Inoltre, è stato progettato il sistema meccanico di avvolgimento delle tele (descritto nel paragrafo 2.2.4) per una maggiore ripetibilità del processo.

Il nuovo sistema per la formatura dei tubi è costituito da:

- Anima di grafite su cui avvolgere i tubi (figura 6)
- Controstampo di grafite (figura 7)
- Staffe di serraggio per mantenere la pressione costante sulla superficie delle tele alla stessa pressione durante il ciclo di cura della resina (figura 8)

L’anima di grafite è di dimensione maggiore rispetto al tubo per toglierla più facilmente al termine del ciclo di cura e per poter sollevare il tubo durante il trattamento termico di cura della preforma appoggiando le estremità a dei supporti, evitando il formarsi di pieghe o grinze.

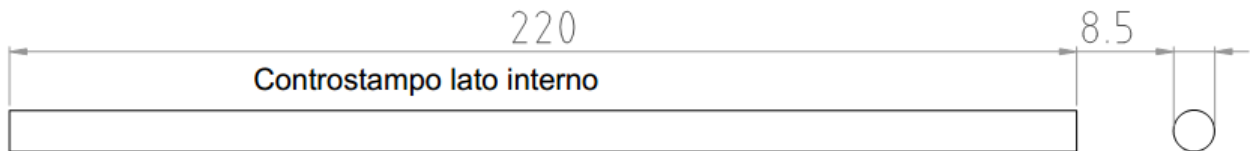


Figura 6. Anima di grafite (dimensioni in mm)

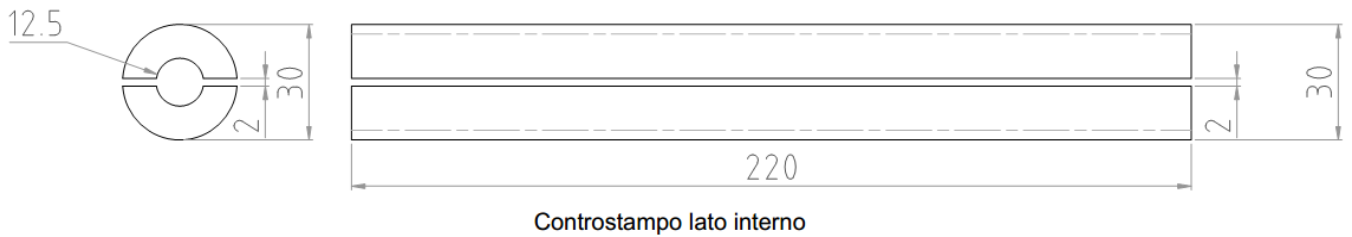


Figura 7. Controstampo di grafite per tubi (dimensioni in mm)

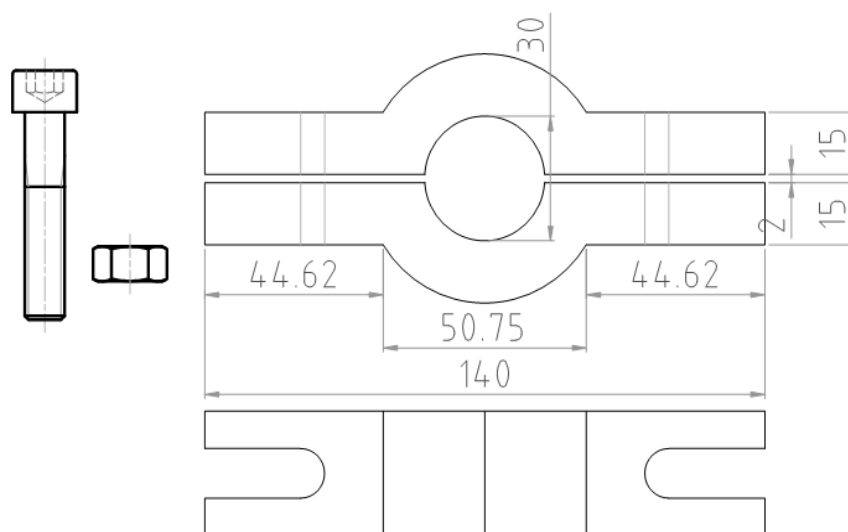


Figura 8. Staffe di serraggio (dimensioni in mm)

Nella Figura 9 è riportata la preforma in SiC/SiC per il tubo da 12,5mm.



Figura 9. Preforma di tubo in SiC/SiC

I campioni verranno consegnati ad ENEA in ritardo rispetto alla scadenza dell'accordo a causa dei tempi di densificazione tramite tecnologia CVI che non permette di ottenere campioni completamente densificati nelle tempistiche dell'accordo.

2.2.3 Sviluppo di tecniche di collegamento di SiC/SiC su matrice di acciaio

Il composito SiC/SiC è un materiale che ha una elevata stabilità e resistenza meccanica alle alte temperature [5] ma i processi tecnologici per produrlo a livello industriale ed in modo economico permettono di realizzare solo semplici geometrie. Quindi la realizzazione di componenti complessi richiede lo sviluppo di tecniche di giunzione.

Tra i sistemi di giunzione eterogenea attualmente noti c'è il processo di brasatura che è relativamente semplice ed assicura una notevole resistenza meccanica. L'obiettivo del presente studio è quello di identificare un procedimento in grado di effettuare la giunzione del composito SiC/SiC utilizzando leghe con una temperatura di fusione appropriata per le applicazioni nel campo dell'energia nucleare e dotate di elevata affinità chimica con il carburo di silicio, ed in grado di reagire all'interfaccia con i materiali da giuntare assicurando un'elevata resistenza di giunzione. Tale studio viene rivolto alla giunzione sia di due componenti realizzati in SiC/SiC che alla giunzione di due componenti realizzati in SiC/SiC e acciaio.

A. Giunzione di due componenti realizzati in SiC/SiC

Per la giunzione di due componenti realizzati in SiC/SiC l'utilizzo di leghe brasanti di argento e rame è stata scartata a causa delle loro basse temperature operative, mentre quelle a base di nichel o di cobalto, pur avendo una elevata temperatura di utilizzo (1300 °C), formano siliciuri instabili che limitano le prestazioni meccaniche della giunzione [6]. L'utilizzo di leghe basate sul silicio e su metalli di alligazione attivi come titanio e cromo [7,8] dà la possibilità di avere carburi o siliciuri stabili alle temperature operative della giunzione, che sono pari a circa 1000 – 1200 °C. Tali leghe, usate in polveri basate su formulazioni eutettiche, offrono il vantaggio di avere una temperatura di fusione sensibilmente inferiore a quella degli elementi puri. Le leghe tipicamente utilizzate hanno le seguenti composizioni in peso: (75-78)% Si- (22-25)%Ti, 8%Si-92%Ti e 56%Si-44%Cr . La presenza del silicio assicura un'ottima affinità chimica con il carburo di silicio e la presenza di altri componenti capaci di formare siliciuri stabili con il silicio permette la loro reazione all'interfaccia con il materiale da giuntare. Inoltre, il titanio o il cromo agiscono da elementi attivatori della giunzione, in quanto il titanio forma componenti intermetallici sia con il silicio che con il carbonio, mentre il cromo forma composti intermetallici con il carbonio. L'integrità della giunzione è inoltre assicurata dal fatto che il coefficiente di dilatazione termica delle suddette leghe è dello stesso ordine di grandezza di quello del substrato di carburo di silicio assicurando così un buon comportamento nei confronti della fatica termica. Un esempio di giunzione ottenuta con una lega eutettica di silicio e titanio è mostrata in Figura 10.

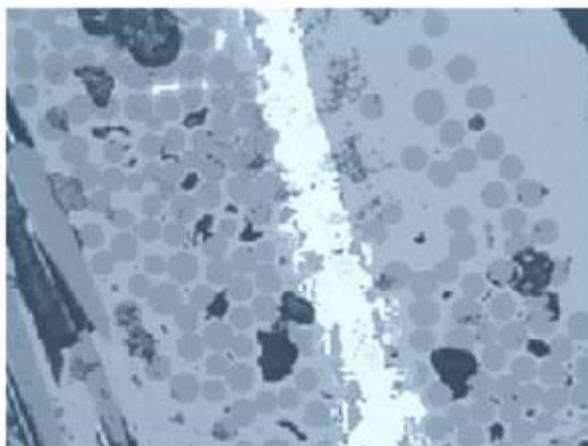


Figura 10. Micrografia di una giunzione di compositi SiC/SiC [7]

Il processo si basa sulla preparazione di una mistura di polveri con percentuali eutettica. Tale mistura va fusa in atmosfera di argon più volte per omogeneizzare la lega. Il materiale va quindi frantumato in un mulino fino ad ottenere una granulometria tra 0.1 e 1 mm. Ottenuta la lega brasante si esegue il ciclo di brasatura in forno ad alto vuoto mediante un ciclo termico che prevede una rampa di riscaldamento, un mantenimento e un raffreddamento controllato fino a temperatura ambiente.

B. Giunzione di due componenti realizzati in SiC/SiC e acciaio.

Anche per la realizzazione di giunzioni tra SiC e acciaio l'uso di leghe brasanti con elementi capaci di attivare la superficie del carburo di silicio, quali Ti e Zr, risulta indispensabile [9-11]. Le leghe più frequentemente utilizzate sono quelle del tipo AgCuTi (70.5-26.5-3), AgCuInTi (59-27.2-12.5-1.25) ed SnAgTi (40-58-2). Il processo di brasatura avviene, come nel caso precedente, in forni ad alto vuoto o in atmosfera con gas inerte mediante un opportuno ciclo termico.

La giunzione SiC con acciaio ha il problema degli stress residui causati dalle differenti proprietà meccaniche e termiche dei due materiali. Tale fenomeno riduce la resistenza del giunto e può essere ridotto aggiungendo alla lega brasante elementi quali il rame. Un esempio di giunzione ottenuta con una lega di argento rame e titanio è mostrata in Figura 11.

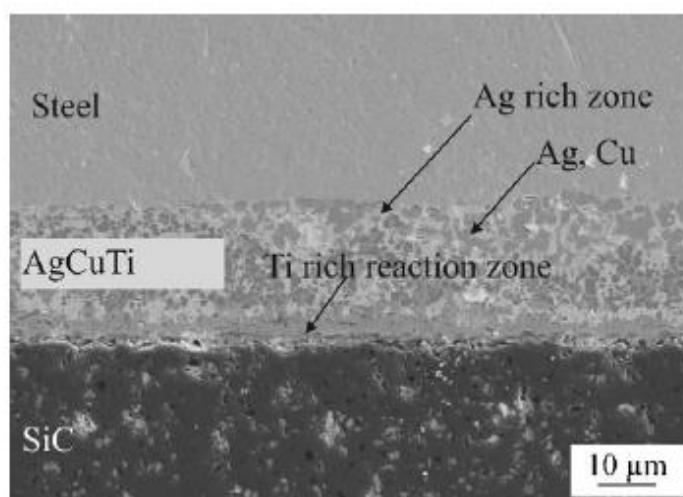


Figura 11. Immagine SEM di una brasatura tra carburo di silicio e acciaio [12]

Importante sul risultato della qualità della brasatura è la preparazione delle superfici da saldare e in particolare la finitura superficiale [9] inoltre anche il ciclo termico, particolarmente nella fase reattiva tra gli

elementi della lega brasante e il carburo di silicio, riveste un elemento critico del processo, nella Figura 12 è riportato un tipico ciclo termico per la giunzione per brasatura tra il carburo di silicio e l'acciaio.

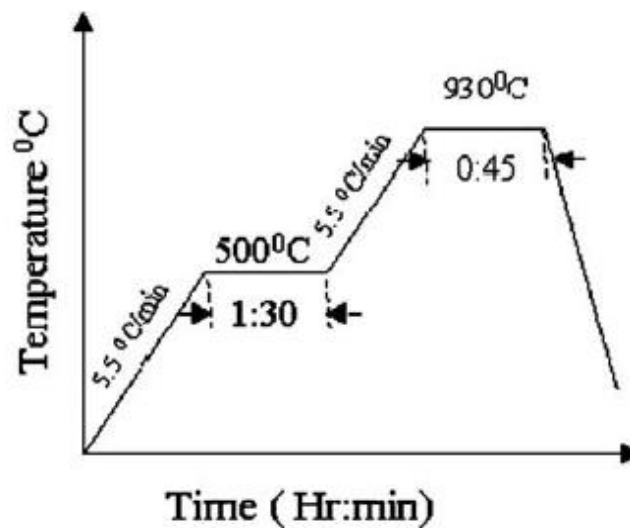


Figura 12. Ciclo termico tipico per la brasatura tra il carburo di silicio e l'acciaio [14]

Nella Figura 13 si riportano le caratteristiche delle leghe brasanti che possono costituire un riferimento per la realizzazione di giunzioni SiC/SiC e acciaio.

Material/Composition	PLS-SiC	Ag-Cu-Ti 70.5-26.5-3	Ag-Cu-In-Ti 59-27.2-12.5-1.25	Sn-Ag-Ti 30-68-2	Sn-Ag-Ti 40-58-2	Sn-Ag-Ti 50-48-2	Steel Matno. 1.1191 C45E
Trade name	EKasic-F	CB 4	Incusil-ABA	30Sn68Ag2Ti	40Sn58Ag2Ti	50Sn48Ag2Ti	
Company	ESK Ceramics	Brazetec	Morgan Chem.	Research Centre Karlsruhe, IMF I*	Aesar GmbH, Germany, Ti: Fluka		
Average grain/particle size (µm)	1.9			Sn: 11 µm; Ag: 0.6-2 µm; Ti: 380 µm			
Density ρ (g/cm ³)	3.9	9.9	9.7	9.3	9.0	8.7	7.9
Strength σ (MPa)	350	230	338	-	-	-	620
Youngs Modulus E (GPa)	380	72	76	63	61	59	212
Coefficient of thermal expansion CTE (10 ⁻⁶ /K)	8.4	18.9	18.2	-	-	-	11.1
Brazing temperature T _{brazo} (°C)		900-950	850-900	900-950			

Figura 13. Proprietà delle leghe brasanti [12]

2.2.4 Realizzazione prismi a sezione quadrata in SiC/SiC

L'attività prevede la realizzazione di un profilato a sezione quadrata di dimensioni 100 mm, spessore 5 mm e lunghezza massima compatibile con gli impianti.

Per la realizzazione dei prismi la procedura è la stessa dei tubi: taglio della striscia di tela della dimensione calcolata per avere lo spessore richiesto (5 mm), impregnazione con resina fenolica in polvere, avvolgimento sull'anima di grafite e successivamente avvolgimento con film termoretraibile. Anche in questo caso si è proceduto con la stessa modifica: il primo prototipo di prisma realizzato nella precedente annualità presentava sulla superficie esterna pieghe dovute alla non corretta tensione applicata alle fibre stesse.

Inoltre essendo un prisma, con angoli, è anche più complicato avvolgere le tele perché si rischia di reciderle in corrispondenza degli spigoli. Per questi motivi è stata modificata l'anima arrotondando gli spigoli vivi ed è stato progettato un sistema di avvolgimento per avere un avvolgimento omogeneo (Figura 14).

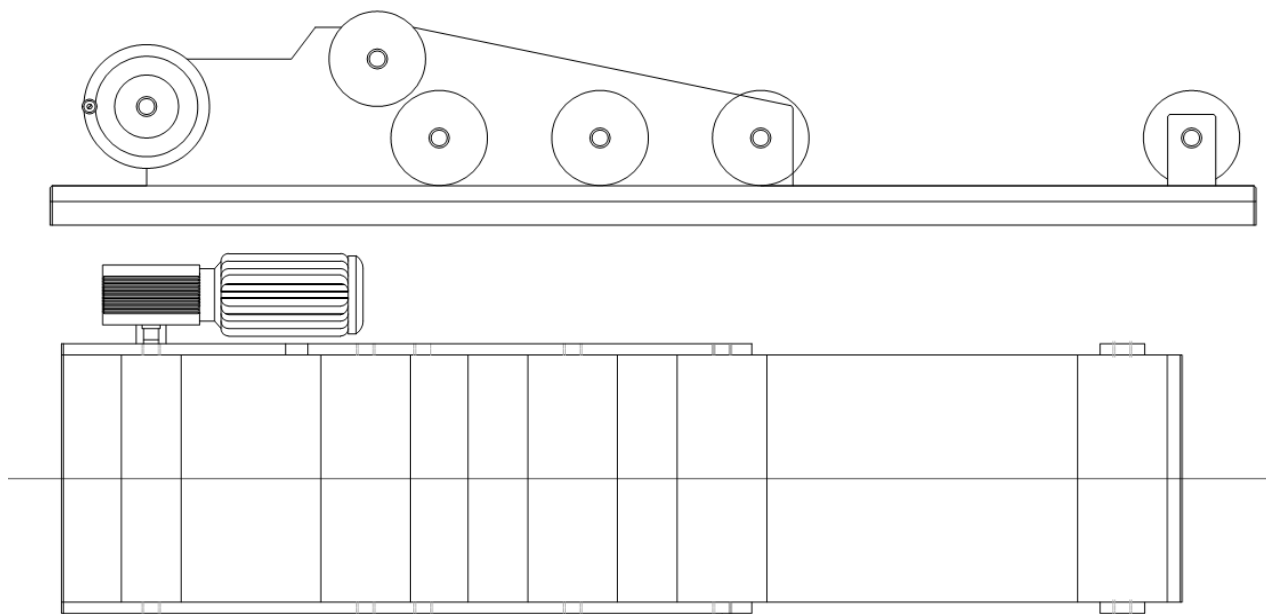


Figura 14. Disegno esecutivo supporto per avvolgimento tele prismi e tubi

Il sistema è dotato di un motore elettrico con riduttore per avere velocità costante; i rulli tenditori hanno una frizione interna per poter registrare il grado di scorrimento. Il sistema si può implementare con delle tramogge per la distribuzione della resina (attualmente ancora processo manuale).

È stato poi progettato un controstampo, mostrato nelle figure seguenti, di grafite per evitare il rilassamento delle fibre.

Il nuovo sistema per la formatura dei prismi è costituito da:

- Anima di grafite su cui avvolgere i tubi (figura 15);
- Controstampo di grafite (figure 16a e 16b);
- Staffe di serraggio da posizionare nella lunghezza del campione per sottoporre le tele alla stessa pressione durante il ciclo di cura della resina (figura 17).

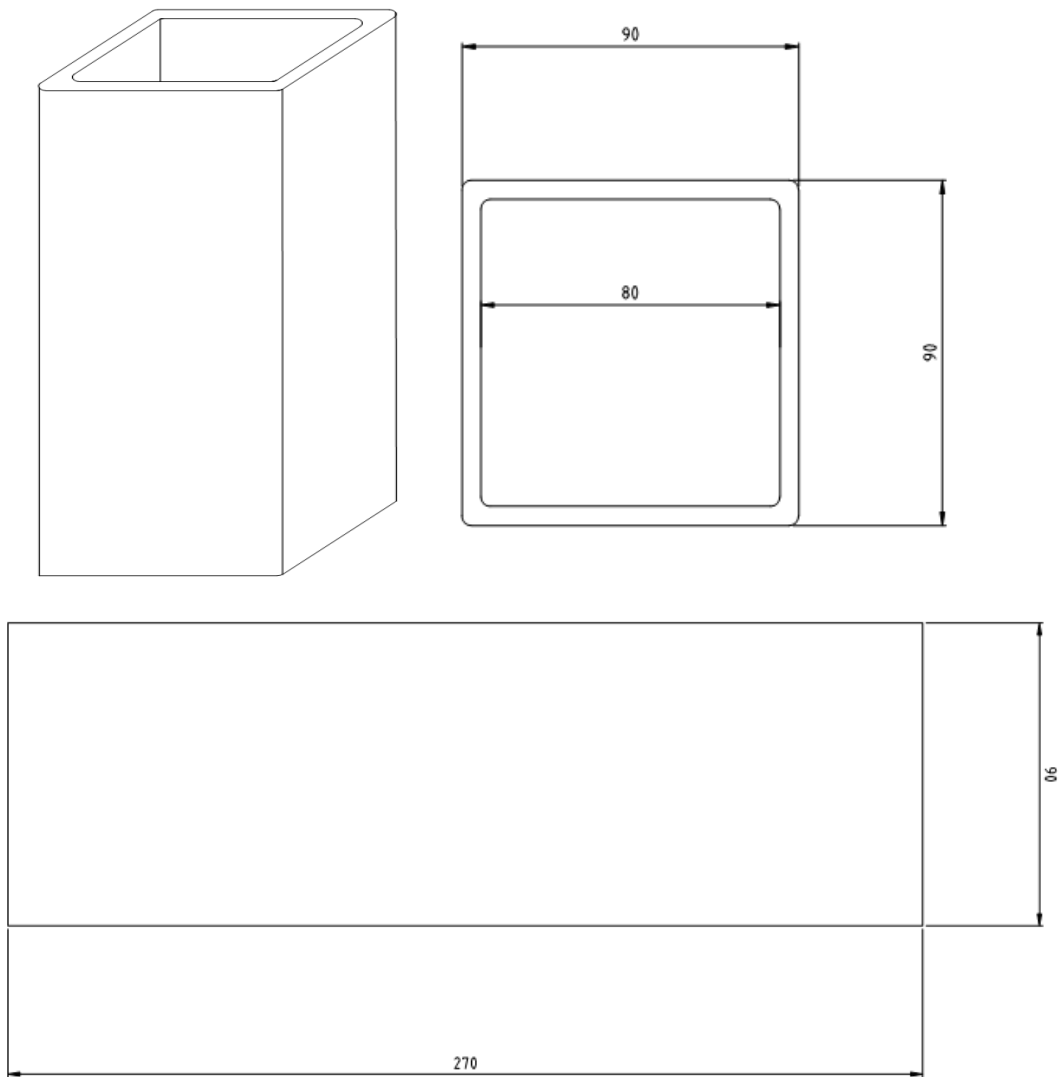


Figura 15. Anima di grafite (dimensioni in mm)

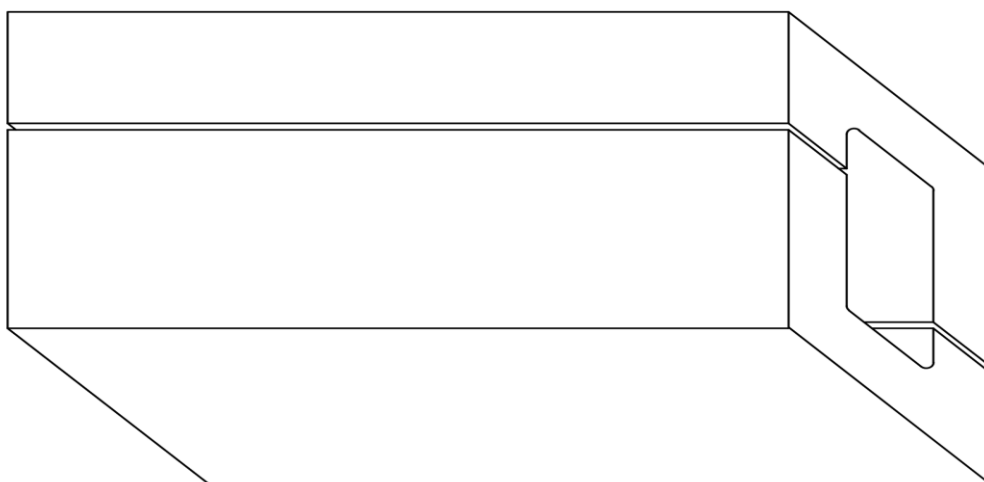


Figura 16a. Visione 3D del controstampo

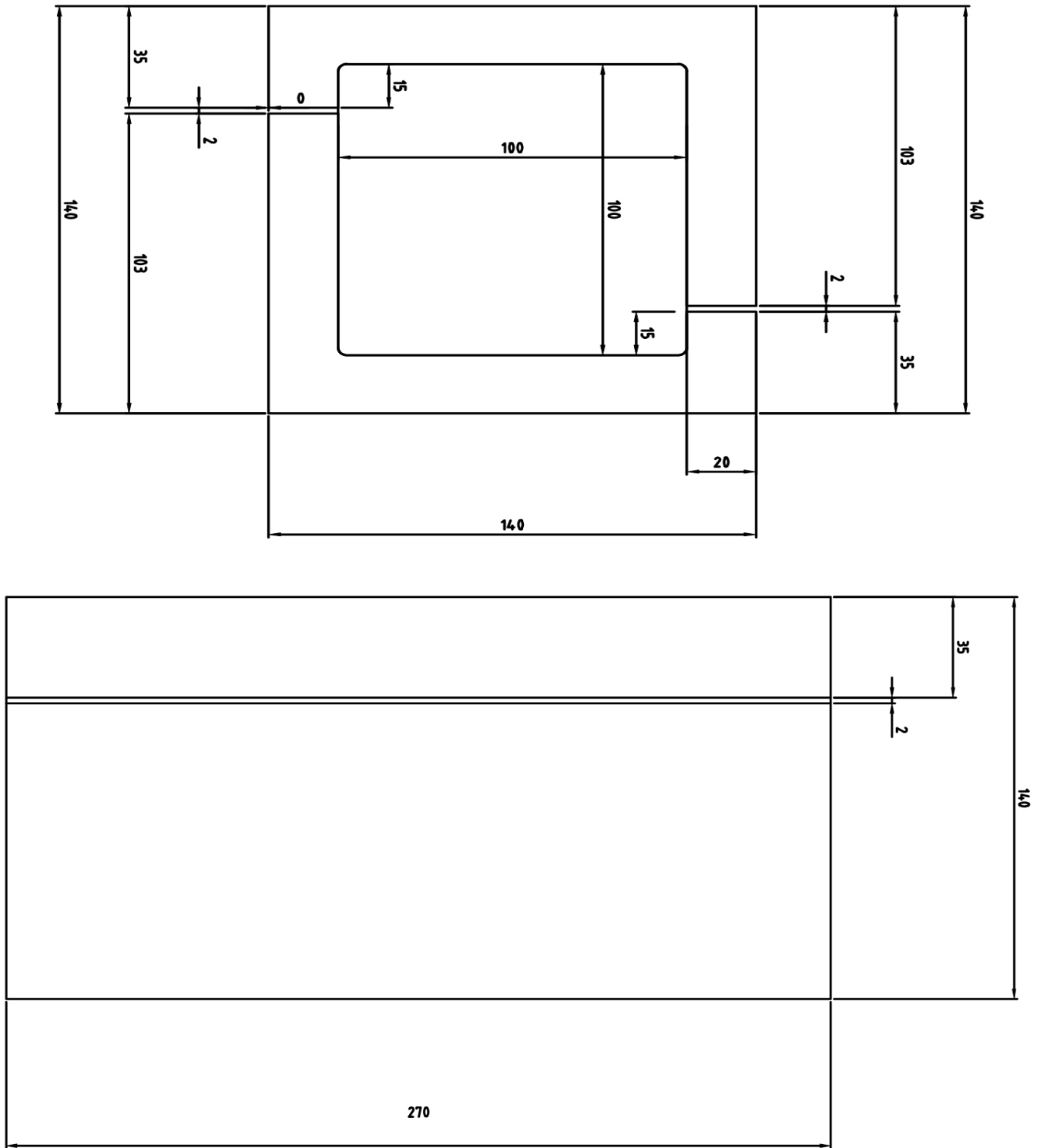


Figura 16b. Controstampo di grafite per prismi (dimensioni in mm)

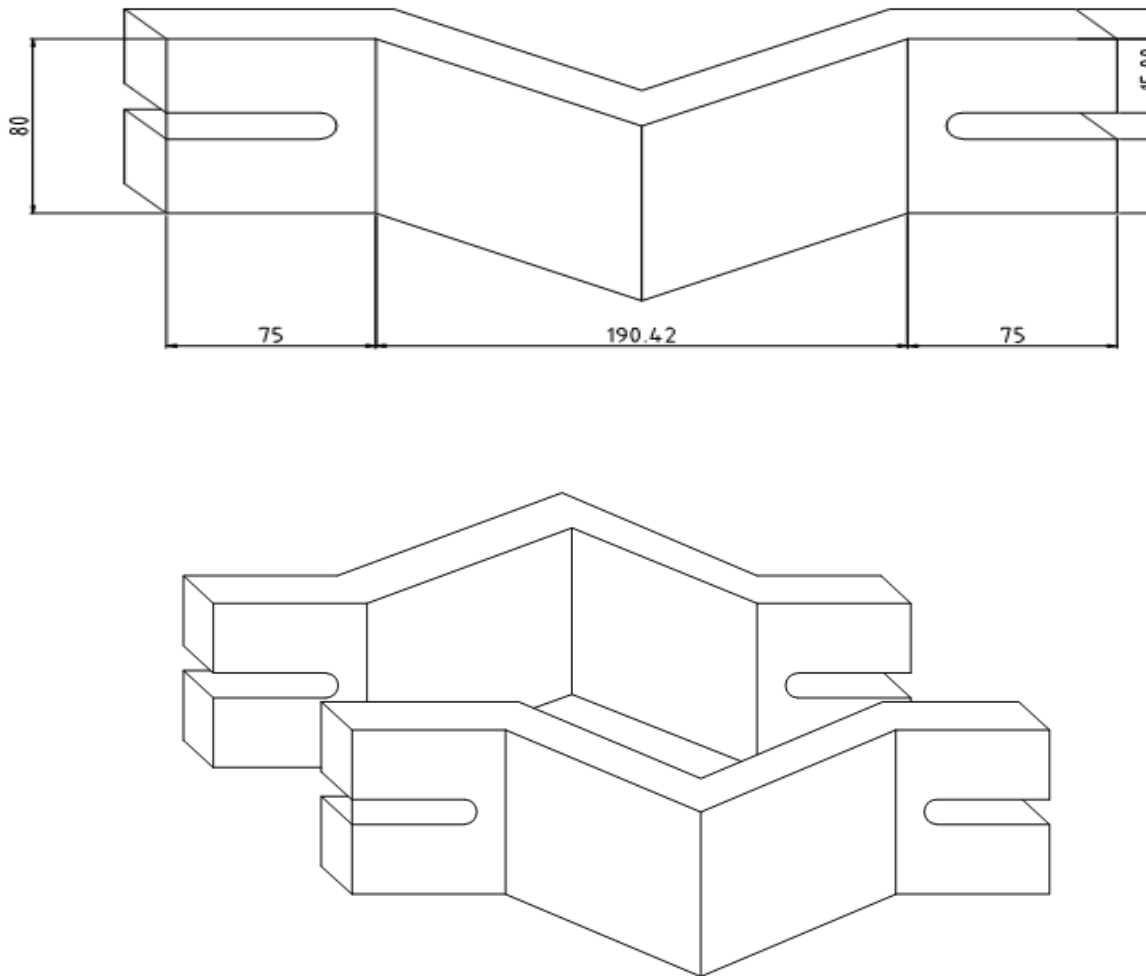


Figura 17. Staffe di serraggio (dimensioni in mm e 3D)

Con le prime prove di realizzazione si può osservare che non sono presenti pieghe e grinze evidenti e i piccoli difetti ancora presenti possono essere eliminati con lavorazioni meccaniche successive (Figura 18).



Figura 18. Preforma prisma in SiC/SiC

I campioni verranno consegnati ad ENEA in ritardo rispetto alla scadenza dell'accordo a causa dei tempi di densificazione tramite tecnologia CVI che non permette di ottenere campioni completamente densificati nelle tempistiche dell'accordo.

2.2.5 Sviluppo di tecniche di collegamento di SiC/SiC su matrice di acciaio

Gli acciai inossidabili sono frequentemente usati per la costruzione di recipienti per l'idrogeno e come materiale per la costruzione di componenti nei reattori a fusione nucleare dove le perdite di trizio devono essere minimizzate. La diffusione di isotopi dell'idrogeno attraverso gli acciai inossidabili è considerevole portando a problematiche quali: la perdita di isotopi dell'idrogeno quali trizio, la contaminazione radioattiva dei componenti strutturali e l'infragilimento dei materiali.

L'uso del carburo di silicio come materiale di prima parete nei reattori a fusione nucleare, dove sono richiesti materiali con basso numero atomico e con un alta temperatura di fusione, ha portato a sviluppare tecnologie di deposizione di substrati di detto materiale su acciai inossidabili esplorando la possibilità di realizzare barriere alla permeazione di isotopi dell'idrogeno.

Misure sulla diffusività e permeabilità dell'idrogeno nel carburo di silicio e nell'acciaio inossidabile 316L sono mostrati nella Figura 19 (per la diffusività il confronto va effettuato tra l'andamento dell'acciaio e la curva denominata CVD SiC #1,#2).

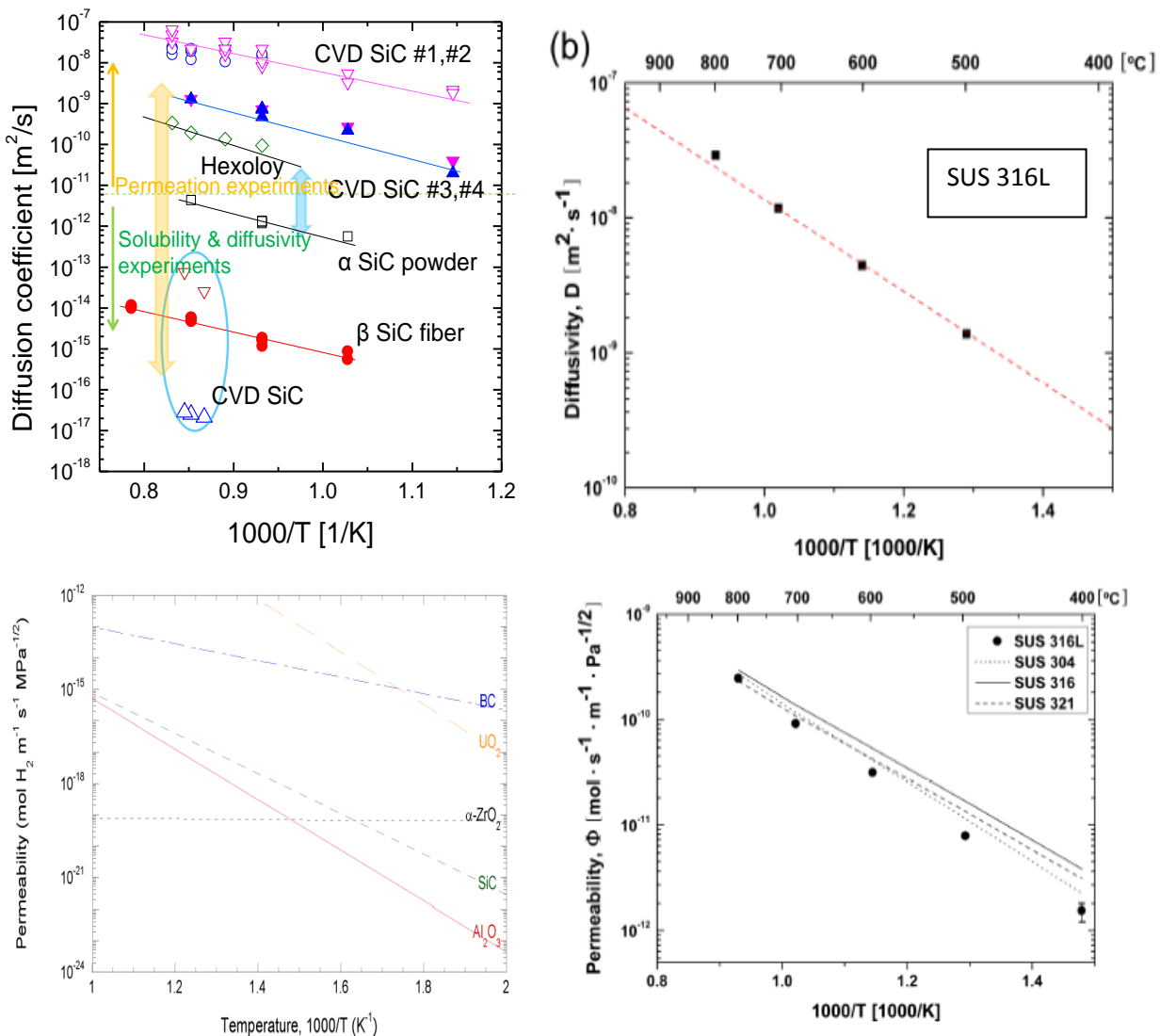


Figura 19. Diffusività e permeabilità dell'idrogeno nel carburo di silicio e nell'acciaio 316L [15,16,17]

La permeabilità del carburo di silicio risulta inferiore a quella dell'acciaio è possibile quindi pensare all'utilizzo di tecnologie di collegamento dei materiali SiC/SiC con l'acciaio, utilizzando ad esempio leghe brasanti come discusso nel paragrafo riguardante le tecniche di collegamento di SiC/SiC su matrice di acciaio.

Ci sono inoltre in letteratura [18] studi sulla deposizione di film sottili di carburo di silicio su acciaio inossidabile che mostrano una diminuzione sostanziale della permeazione del trizio dopo la deposizione dello strato di carburo di silicio (vedi Figura 20).

Sample no.	Film thickness (μm)	Temperature (°C)	Time to approach stationary permeation (h)	Stationary permeability (mol(NTP) m ⁻¹ s ⁻¹ MPa ^{-1/2})	Factor of improvement compared with the clean SS 316L
4	1.3	308	44	2.47 × 10 ⁻¹³	520
6	2.0	308	46	3.16 × 10 ⁻¹⁵	40 500
7	1.0	305	30	1.47 × 10 ⁻¹⁵	81 600
Clean SS 316L (2)		308		1.28 × 10 ⁻¹⁰	
		305		1.20 × 10 ⁻¹⁰	
TiN + TiC (2)	2.5	308		3.03 × 10 ⁻¹⁶	
	2.5	305		2.78 × 10 ⁻¹⁶	

Figura 20. Risultati sperimentali sulla permeabilità del trizio [18]

Le tecniche utilizzate per depositare il carburo di silicio sono quella della deposizione assistita con fascio ionico e quella della deposizione con utilizzo di radiofrequenza [18]. Gli spessori che si possono aggiungere con le due tecniche variano tra 100 nm e 2.5 micron.

Nella deposizione assistita con fascio ionico si utilizzano più sorgenti ioniche. Una sorgente ionica di Argon è utilizzata per bombardare un target di silicio per permettere di depositare silicio sull'acciaio, simultaneamente una seconda sorgente ionica di carbonio bombarda direttamente l'acciaio per depositare e creare una miscela di atomi di silicio e di carbonio sull'acciaio. La pressione nella camera di deposizione è dell'ordine di 0.026 Pa.

Nella deposizione a radiofrequenza si bombarda un target di carburo di silicio con una sorgente a radiofrequenza con pressioni dell'ordine di 0.5 Pa in argon. Il film depositato può venire bombardato con ioni (ad esempio N⁺) per migliorare l'adesione e migliorarne le proprietà di impermeabilità all'idrogeno (vedi Figura 21).

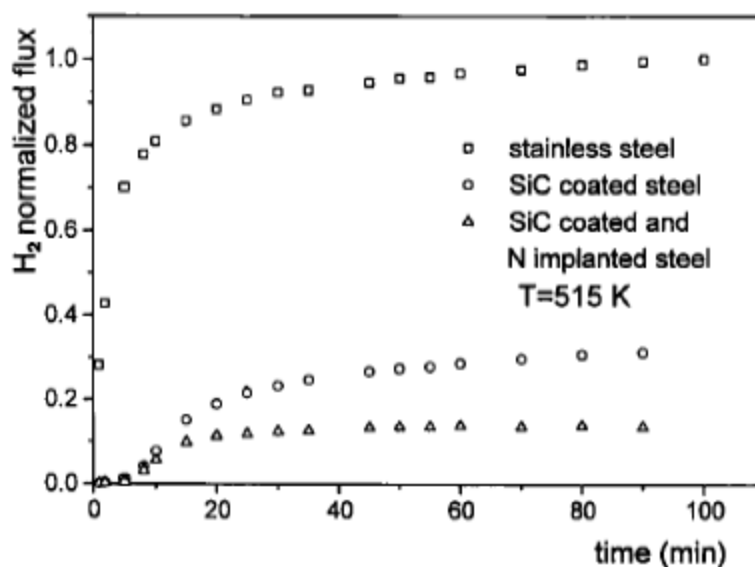


Figura 21. Confronto tra il flusso di idrogeno in un acciaio martensitico, nello stesso acciaio ricoperto con un film di 220 nm di SiC amorfo e nello stesso acciaio ricoperto con un film di 220 nm di SiC amorfo soggetto ad un successivo impianto di ioni N⁺ [19]

2.2 Valutazioni preliminari per automazione/remotizzazione dell'impianto CVI

L'impianto CVI di FN è complesso e di non recente progettazione e realizzazione: comunque è possibile individuare protocolli, tecnologie e dispositivi utilizzati ancora oggi nel panorama industriale. Come visibile in Figura 22, l'impianto è formato da un "reattore", un pulpito di comando ed un quadro di potenza.

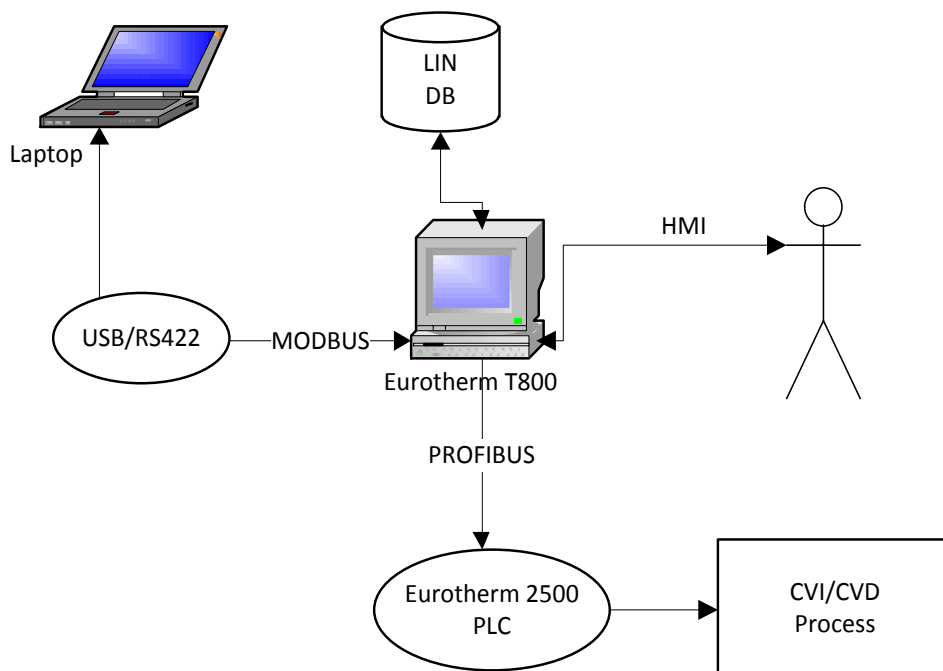


Figura 22. Schema dell'impianto CVI di FN

Il pulpito di comando ospita un controllore Eurotherm 800 ovvero un embedded grafico che implementa il controllo del processo e l'interfaccia utente tramite un display touch (Figura 23).



Figura 23. Display touch impianto CVI

L'Eurotherm T800 (Figura 24) è un dispositivo di HMI (Human Machine Interface). E' costituito da un PC embedded che ne costituisce la parte hardware e di un software proprietario. Il software ha delle

funzionalità che ne consentono la programmazione e l'adattabilità a varie applicazioni di controllo di processo. Il software si basa su una interfaccia grafica, accessibile con vari livelli di intervento, e su algoritmi di controllo (PID) con parametri programmabili. L'interfaccia grafica ha caratteristiche touch e provvede, dopo l'opportuna programmazione e specializzazione delle funzionalità del T800, a fornire all'utente le funzionalità di monitoraggio e controllo di processo. Queste spaziano dalla visualizzazione di diagrammi sinottici del processo alla visualizzazione con grafici e valori numerici.

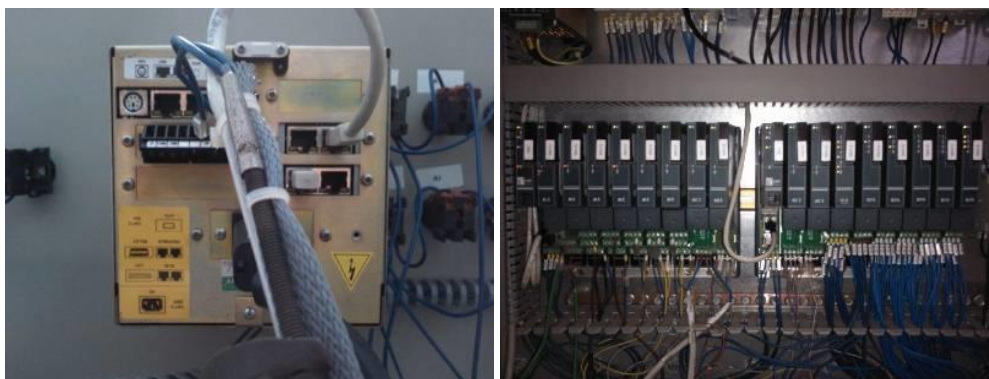


Figura 24 –T800

Il T800, tramite un bus Profibus DP/V1, si interfaccia ad una serie di moduli PLC Eurotherm 2500. Questi ultimi rappresentano l'interfaccia da e verso l'ambiente di processo.

Esistono tre livelli di intervento sul T800, ognuno di livello superiore al precedente, per le funzionalità che mette a disposizione dell'utente. Per accedere alle funzioni di programmazione della macchina è necessario il livello più elevato, il terzo. Ogni livello è naturalmente protetto da password. Per la messa in funzione del processo sono sufficienti le autorizzazioni come utente di secondo livello. Il T800 possiede al suo interno un database (LIN) che conserva le informazioni di processo. Si può accedere ad esse tramite Profibus, Modbus o interfaccia proprietaria ALIN.

L'attività sull'impianto CVI è consistita in una valutazione dello stato dell'impianto e nella individuazione delle strategie di interfacciamento ottimo. Il controllore T800 non mette a disposizione un'interfaccia Ethernet (TCP/IP). E' stato considerato quindi il Profibus, un bus proprietario, introdotto da Siemens e regolamentato dalle specifiche IEC 61158-3. L'interfacciamento su Profibus avrebbe comportato l'acquisto di un convertitore Profibus/Ethernet con una spesa di circa 700 euro, ma non assicurando la riuscita dell'operazione di interfacciamento. Agendo direttamente su Profibus infatti non porterebbe al controllo dei parametri di processo, memorizzati nel T800, ma solo ad uno "sniffing" di dati grezzi sul bus, con possibilità di attuare limitate azioni sui moduli Eurotherm 2500. E' stata quindi analizzata e, considerata positivamente, la soluzione Modbus su connessione seriale RS-422, compatibile con l'interfaccia del T800 e con bassi costi di aggiornamento dell'impianto. E' infatti possibile con un PC, un convertitore USB/RS-422 e cavo di collegamento ad-hoc per l'interfaccia Modbus estrarre i dati dal T800, per di più con protocollo Modbus libero e senza costi aggiuntivi per licenze software, permettendo una supervisione SCADA.

Le prove di interfacciamento (Figura 25) sono consistite nell'utilizzare la porta slave Modbus sul T800, utilizzare un convertitore USB/RS-422 e un software open-source per Modbus RTU (Figura 26), configurato così come sul T800: velocità della connessione seriale, bit di parità, numero di bit del messaggio seriale. Si è visto che la comunicazione non avveniva. Il T800 sembrava non rispondere.

A seguito di una indagine approfondita e di corrispondenze con la ditta Eurotherm ,si è appreso che il T800 è uno strumento che, in base alle opzioni acquistate, può essere abilitato per la comunicazione Modbus, ma essendo completamente configurabile, occorre creare una tabella per lo scambio dei dati che mappi le informazioni di processo in informazioni leggibili tramite Modbus. Tale tabella è compilabile in un file con estensione .GWF, ma solo con il software proprietario Eurotherm e installabile sul T800 con un apposito programmatore hardware. Ciò, inoltre, non prescinde dall'aver a disposizione il software già installato sul

T800 per il processo dell'impianto CVI per avere conoscenza di quali parametri vengono utilizzati, come sono identificati e come utilizzati.



Figura 25 – Interfacciamento al T800

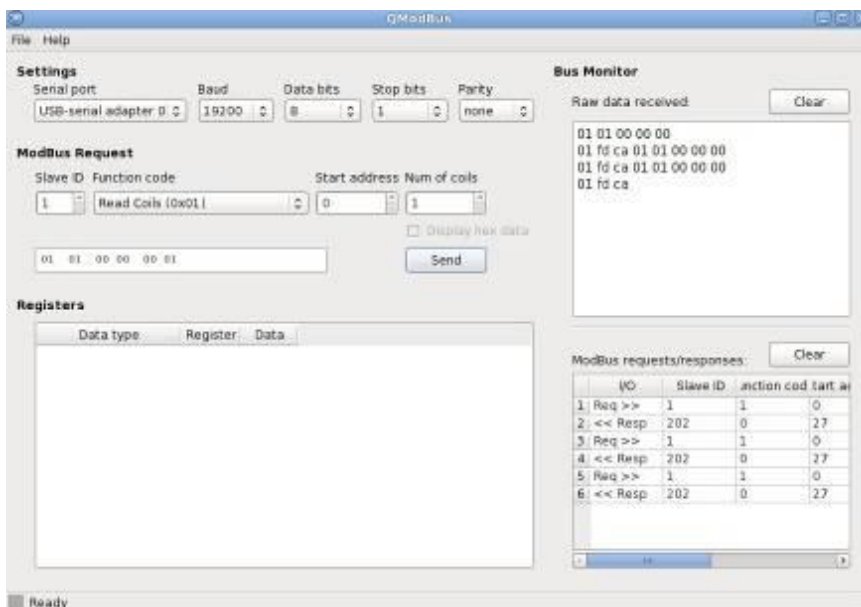


Figura 26 – Videata del software open-source

Alla luce dell'analisi e delle prove effettuate, date le limitazioni del sistema "chiuso" si ritiene che la soluzione più semplice per la remotizzazione dell'impianto sia quella di sostituire in toto il sistema esistente.

2.3 Ottimizzazione del processo con interventi sull'impianto

Il processo di Chemical Vapour infiltration sviluppato in FN è, come già descritto in precedenza, isobaro e isoterma. La stabilità delle variabili nel tempo di infiltrazione e l'omogeneità delle stesse nella camera di reazione sono requisiti fondamentali per avere una corretta velocità di deposizione e una infiltrazione uniforme sui campioni indipendentemente dalle dimensioni e dalla posizione all'interno della camera di reazione.

Per questo motivo annualmente l'impianto viene verificato e certificato da una società esterna.

La normativa di riferimento è AMS 2750D in base alla quale devono essere valutati e certificati tutti i sensori di temperatura e pressione (compresi quelli di sicurezza); deve essere effettuata una mappatura della camera, con numero di termocoppie calcolate sul volume utile.

Dall'ultima verifica effettuata (Figura 27) prima dell'inizio di questa attività è emerso che per uniformità e stabilità alle temperature di deposizione di carbonio (interfase) e carburo di silicio (matrice) il forno rientra in classe 5 con un differenza di temperatura di $\pm 14^{\circ}\text{C}$.

DESCRIZIONE DELLA PROVA

Le misure di uniformità e stabilità sono state eseguite utilizzando il telaio metallico del Cliente (foto pag.2) e posizionando i sensori campione come illustrato a pagina 5, a forno completamente scarico.

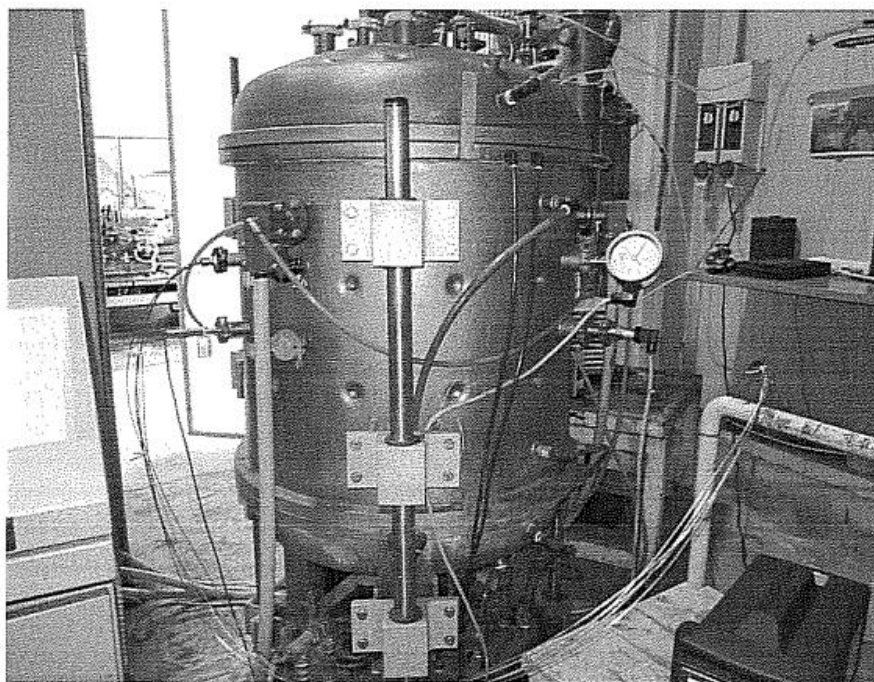
Il tempo 0' (zero), corrispondente all'inizio delle misure, è stato letto dopo un adeguato periodo di stabilizzazione della temperatura per ogni set-point impostato e con il forno in vuoto e successiva immissione di argon.

I dati rilevati e le relative incertezze riportati nel presente documento, valgono nelle condizioni in cui il forno è stato tarato. L'incertezza della determinazione della temperatura di misura si riferisce ad una probabilità di copertura del 95% corrispondente ad un fattore di copertura $k=2$.

VALUTAZIONE DEI RISULTATI

*La verifica di uniformità e stabilità alle temperature di 950°C e 1200°C dimostra che, mantenendo tutto il volume verificato come zona di lavoro, il forno rientra nella **classe 5**, così come definita nella norma **AMS 2750 D** ($\pm 14^{\circ}\text{C}$).*

Per ottenere al meglio la temperatura richiesta per l'utilizzo del forno, è necessario regolare il set-point compensando in modo opportuno la differenza misurata nel punto di maggiore interesse (vedi disegno a pag. 5).



pag. 1 di 5

Figura 27. Estratto del rapporto di certificazione del forno CVI.

Per questo motivo l'impianto è stato completamente smontato e pulita la camera dalle incrostazioni residue di carburo di silicio e del suo precursore (metiltriclorosilano). Durante le operazioni di manutenzione si è ritenuta necessaria la sostituzione dei resistori di grafite visibilmente usurati e "incrostati" e del coibente di allumina (Figura 28) che si è "spaccato" a metà durante le operazioni di smontaggio e pulizia.



Figura 28. Resistori di grafite e allumina esausti.

Il coibente, in fibra di allumina, è stato acquistato e lavorato nell'officina interna di FN (Figura 29). I resistori sono stati acquistati presso l'azienda O.L.G., sono di grafite compatta e le caratteristiche sono riportate nella Figura 30.



Figura 29. Resistori di grafite e allumina nuovi.

SCHEDA TECNICA GRAFITE QUALITÀ G330

CARATTERISTICHE:

Densità	G/cm ³	1,79
Resistività elettrica	μm	13,0
Resistenza alla flessione	MPa	39,2
Resistenza alla trazione	MPa	25,4
Resistenza alla compressione	MPa	78,4
Modulo di Young	GPa	9,8
Durezza	Shore	56
Coeff. dilatazione termica	(x10 ⁻⁶ /C°) (T.A. a 1.000°C)	4,8
Conducibilità termica	(W/mK)	104
Permeabilità al gas	(cm ² /sec)	0,21
Porosità	μm	2,2
Contenuto ceneri	ppm	<200

Figura 30. Scheda tecnica resistori di grafite.

Gli interventi sull'impianto si sono conclusi con la sostituzione di tutte le guarnizioni , dei tombak del gruppo vuoto e delle parti usurate delle pompe da vuoto.

3 Conclusioni

A conclusione di questo rapporto, redatto al termine delle attività svolte da FN nell'ambito dell'Accordo di collaborazione con ENEA, si può affermare che:

- Sono stati progettati e realizzati gli stampi e i controstampi per la realizzazione dei tubi di medio e grosso diametro, con la definizione di una procedura operativa, e le preforme in SiC/SiC.

Sono stati progettati e realizzati gli stampi e i controstampi per la realizzazione di prismi di grosso spessore , con la definizione di una procedura operativa, e le preforme in SiC/SiC.

Per entrambe le tipologie di campioni è stato progettato un sistema di avvolgimento meccanico per avvolgere uniformemente e con l'adeguata pressione le preforme, rendendo il processo di formatura delle preforme ripetibile per tubi e prismi.

I campioni in oggetto saranno consegnati successivamente alla scadenza del contratto per poter continuare nei processi di densificazione tramite CVI ed ottenere CMC con caratteristiche idonee all'utilizzo in ambiente fusionistico. Le attività proseguiranno nelle prossima annualità valutando la possibilità di realizzazione di geometrie sempre più complesse, in funzione dell'esigenza di ENEA;

- sono stati effettuati due studi, di interesse per ENEA e propedeutici a future attività di FN, riguardanti rispettivamente la deposizione di coating di SiC impermeabile all'idrogeno e le metodologie di collegamento non meccanico (brasature speciali) tra SiC/SiC e acciaio;
- sono stati studiati l'elettronica e il software di gestione dell'impianto CVI per valutare possibili interventi al fine della remotizzazione/automazione dell'impianto stesso.

La remotizzazione è indispensabile perché lavorando 24 ore su 24 è possibile ridurre notevolmente i tempi di processo e anche i costi in quanto si avrebbe l'eliminazione di tempi morti quali, ad esempio, il riscaldamento del forno alle temperature di esercizio. Nelle prossime annualità si procederà con la valutazione dell'investimento per il controllo in remoto dell'impianto e la sua realizzazione che sicuramente porterebbe al vantaggio, lavorando H24, di consegnare ad ENEA i campioni di SiC/SiC nelle tempistiche degli accordi di collaborazione.

- Sono stati effettuati interventi sull'impianto per l'ottimizzazione (stabilità e uniformità) delle variabili di processo, in particolare temperatura e pressione.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] R.H.Jones, C.H Henager “*Composite materials for fusion applications*”, Journal of Nuclear Materials 191-194 (1992), 75-83
- [2] J.Lamon “*Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC Composites (CVI SiC/SiC)*”, Handbook of Ceramic Composites, NASA Glenn Research Center USA, ISBN: 1-4020-8137-5
- [3] Department of defence – United States of America “*Composite materials handbook- volume 5. Ceramic matrix composites*” MIL-HDBK-17-5 volume 5 of 5, 17 June 2002
- [4] J.Golecki, “Rapid vapor-phase densification of refractory composites”, Material Science and Engineering, R20 (1997) 37-124
- [5] R. Naslin, “*Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: State of the art and future trends*”. Adv.Comp.Mater. 8, n.1, (1999) 3-16.
- [6] M. M. Schwartz, Ceramic Joining. ASM International (1990).
- [7] B. Riccardi, C.A. Nannetti, J. Woltersdorf, E. Pippel, T. Petrisor, Journal of Mat. Sci. 37, 5029-5039 (2002).
- [8] B. Riccardi, C.A. Nannetti, J. Woltersdorf, E. Pippel, T. Petrisor, Cer.Tran. 144, The American Ceramic Society, Westerville (OH), 2002, pp 311-322.
- [9] M. G. Nicholas, T. M. Valentine, M. J. Waite, Journal of Materials Science 15 (1980) 2197-2206.
- [10] S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi, Journal of Materials Science 20 (1985) 3976-3982.
- [11] J. K. Boadi, T. Yano, T. Iseki. Journal of Materials Science 22 (1987) 2431-2434.
- [12] I. Sudmeyer, T. Hettesheimer, M. Rohde. Ceramics International 36 (2010) 1083-1090.
- [13] N. Y. Taranets, H. Jones. Journal of Materials Science 40 (2005) 2355-2359.
- [14] P. Prakash, T. Mohandas, P. Dharma Raju. Scripta Materialia 52 (2005) 1169-1173.
- [15] Final Report for “procurement arrangement for the R&D on SiC/SiC composite in phase 2-2 for the DEMO R&D for the IFERC Project. IFERC-T1PA03-JA-Del-1.
- [16] S. K. Lee, H. S. Kim and S. J. No., Journal of the Korean Physical Society, Vol.59, No. 5, Novembre 2011, pp. 3019-3023.
- [17] R.A. Causey, R. A. Karnesky, C. S. Marchi. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors.
- [18] P. Wang, J. Liu, Y. Wang, B. Shi. Surface and Coatings Technology 128-129 (2000) 99-104.
- [19] A. Miotello, R. Kelly, N. Laidani. Surface and Coatings Technology, 65 (1994) 45-56.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CVI = Chemical Vapour Infiltration

SiC =Carburo di silicio

SEM= Scanning Electron Microscopy

Curriculum Vitae

Balustro Maurizio

Il Signor Balustro ha conseguito il titolo di studio di Perito in elettronica industriale e lavora presso FN spa dal 2001 in qualità di tecnico specializzato di impianti ed elettricista PES.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo gestione dell'impianto CVI e manutenzioni elettriche.

Cuccuru Gian Luca

Il Signor Cuccuru ha conseguito il titolo di studio di Perito elettromeccanico ad indirizzo navale ed è assunto presso FN spa dal 2002 nell'ambito dell'officina per lavorazioni meccaniche con utensili specifici.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di lavorazione meccaniche e interventi sull'impianto.

Fassina Sara

La Dottoressa Fassina si è laureata in Scienze Naturali presso l'Università degli Studi di Torino ed è dipendente di FN SpA dal 2011 in qualità di RSSPP e di Tecnico di laboratorio.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto analisi di laboratorio.

Ferrari Elena

L'Ing. Elena Ferrari ha conseguito la laurea specialistica in ingegneria Chimica (indirizzo Sicurezza e Ambiente) presso l'Università degli Studi di Genova nel 2007 e lavora per la FN spa dal 2010. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di responsabile dei laboratori.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di coordinamento tecnico come responsabile di Contratto.

Ghisolfi Enrica

La Dottoressa Ghisolfi ha conseguito la Laurea in Fisica presso l'Università degli Studi di Pavia nel 1992 e lavora per la FN spa dal 1993. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di Responsabile del coordinamento delle attività scientifiche di FN.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività responsabile del sistema e gestione qualità e attività di laboratorio.

Maiola Giuseppe

Il Signor Maiola è assunto presso la FN spa dal 2007 in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai trattamenti termici.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di gestione e manutenzione dell'impianto CVI.

Mirabelli Fabrizio

Il Signor Mirabelli ha conseguito il Diploma di Maturità di Tecnico Commerciale e lavora presso la FN spa dal 2001 occupandosi di attività in qualità di Tecnico di Processo e di Laboratorio.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di caratterizzazione e misure metrologiche.

Pappadà Antonio

Il Signor Pappadà è assunto presso la FN spa dal 2007 in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai trattamenti termici.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di gestione e manutenzione dell'impianto CVI.

Pin Francesca Romana

La Dottoressa Pin è laureata in Chimica presso l'Università degli Studi di Genova e possiede un Master in Gestione di Impresa, assunta presso FN spa dal 2002 occupa oggi la posizione di Ricercatore Senior e di Tecnico di laboratorio.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto attività di laboratorio.

Porotto Germano

Il Signor Porotto ha conseguito il titolo di Attrezzista Meccanico presso l'Istituto Professionale INAPLI di Novi Ligure (AL) ed è dipendente della FN spa dal 1978 come Operatore di Produzione nel campo nucleare. Attualmente ricopre il ruolo di Tecnico di Processo e di Laboratorio.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile delle manutenzioni.

Timo Maurizio

Il Signor Timo ha conseguito il Diploma di Maturità di Liceo Artistico ed è assunto presso FN spa dal 2006 come Tecnico addetto al supporto della ricerca e alle lavorazioni meccaniche e idrauliche.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di lavorazione meccaniche e interventi sull'impianto.