



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Rapporto sui risultati delle misure della conducibilità termica sul composito ceramico SiC/SiC

*A. Moriani, L. Verdini*

RAPPORTO SUI RISULTATI DELLE MISURE DELLA CONDUCIBILITÀ TERMICA SUL COMPOSITO  
CERAMICO SIC/SIC

A. Moriani, L. Verdini

Novembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Fusione nucleare: Attività di fisica e tecnologia della fusione complementari ad ITER,  
denominate "Broader Approach"

Responsabile Progetto: Aldo Pizzuto, ENEA

**Titolo**

Rapporto sui risultati delle misure di conducibilità termica sul composito ceramico SiC/SiC

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico

**Collocazione contrattuale:** Ricerca Sistema Elettrico AdP ENEA-MSE PAR2010 1.3.2.b

**Argomenti trattati:** Materiali compositi ceramici, caratterizzazione termica

**Sommario**

Questo rapporto descrive nella prima parte i risultati delle misure di conducibilità termica condotte su campioni di SiC/SiC con architettura 2D e 3D acquisiti durante precedenti collaborazioni.

Nella seconda parte viene descritto il piano di lavoro relativo a nuove misure di conducibilità termica da realizzare su materiali che verranno forniti da FN.

**Note**
**Copia n.**
**In carico a:**

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME	L. Verdini		
			FIRMA			
0	EMISSIONE	30/11/2011	NOME	A. Moriani		
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

## Tabella dei contenuti

1. Premessa.....	6
2. Determination of thermal conductivity of SiC/SiC.....	7
3. Prove termiche sul composito ceramico SiC/SiC realizzato da FN.....	23
4. ALLEGATO 1 Rapporto tecnico CVI032 R368 edito da FN.....	27

## **Premessa**

Questo rapporto descrive nella prima parte i risultati delle misure di conducibilità termica condotte su campioni di SiC/SiC con architettura 2D e 3D acquisiti durante precedenti collaborazioni.

Nella seconda parte viene descritto il piano di lavoro relativo a nuove misure di conducibilità termica da realizzare su materiali che verranno forniti da FN.

# DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF SiC/SiC

## 1 – Introduction

Silicon carbide ceramic matrix composites have been studied for use in structural applications because of their excellent oxidation resistance, high mechanical strength at elevated temperature, high corrosion resistance, high thermal conductivity and high thermal shock resistance [1].

Important factors, that govern, the use of SiC/SiC composites at high operating temperatures or in severely fluctuating thermal environments, include thermo physical properties such as thermal diffusivity, specific heat and thermal conductivity.

Thermal conductivity and particularly through-thickness conductivity play a fundamental role for the application of SiC/SiC composites for fusion reactor high heat flux composites.

The applications for materials, used as containment walls in nuclear fusion reactors, involve elevated temperature and heat fluxes. As result of heat fluxes, thermal gradients will develop in these materials, which in turn will result in the generation of thermal strains and stresses.

The thermal gradients and, therefore, the mechanical stresses, are function of the ratio between the thickness and the thermal conductivity of the material. Therefore to reduce the thermal stresses in the wall became essential, for the SiC/SiC composites, to have as high a thermal conductivity as possible.

The through thickness conductivities of CVI SiC/SiC composites have been observed to be  $< 12\text{W/m K}$  at RT [2] and experimental evidence shows that this thermal properties increases with increasing density. Therefore the present CVI SiC/SiC composites does not satisfy the requirement of  $20\text{W/m K}$ , suggested by international reviews for design analysis of SiC/SiC-based power plants for the long term [3,4].

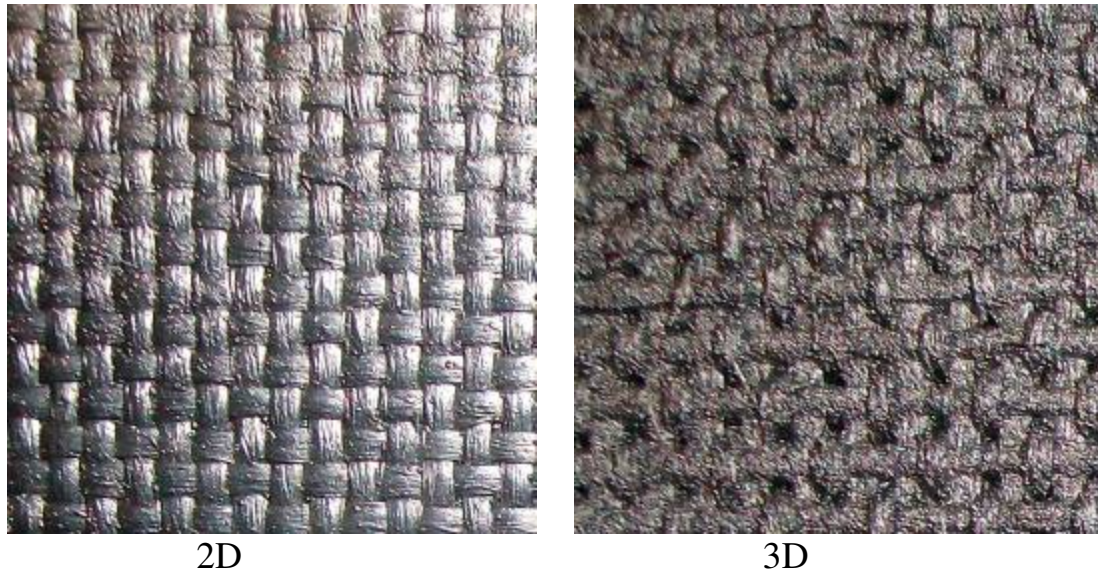
The CVI process densifies matrix with beta-phase of high purity stoichiometric SiC, which is proven to possess outstanding radiation resistance.

However, CVI-produced composites are inevitably porous, because the matrix densification stops when the surface pores are closed. Typically CVI SiC/SiC composites contain porosity of about 15 % [4].

The thermal conductivity degradation, due to neutron irradiation, increases the criticality of this property. Stoichiometric fibers with three-dimensional texture, optimized interphases and dense matrix, allowed a relevant improvement of the thermal conductivity. Objective of the task is the determination of the thermal conductivity of existing composites made with two different textile architectures (EU CVI SiC/SiC ), up to high temperature in transverse direction (through-thickness). The thermal conductivity of CVI SiC/SiC composites (in transverse direction) was calculated from the thermal diffusivity, the measured specific heat and estimated density. The activity was performed by ENEA personnel after the set up of the ENEA Frascati facility for measuring thermal diffusivity, specific heat and density.

## 2 – Experimental procedure

The composite materials are made with two different architectures. One is two-dimensional (2D), which has been manufactured with woven fabric lay up to achieve the intended thickness. The other one is an architecture 3D woven (Fig.2.1).



**Fig 2.1:** 2D and 3D textile architecture

The fibres are Tyranno SA Grade 3 and the properties are listed in Table 2.1. The composite materials have been manufactured with the above mentioned fibres by means of Chemical Vapour Infiltration (CVI) to achieve a pure  $\beta$ -SiC matrix.

UBE TYRANNO-SA Grade 3 NOMINAL PROPERTIES	
Atomic Composition	SiC O, Al < 0.008
Tensile Strength (GPa)	2.8
Tensile Modulus (GPa)	420
Elongation (%)	0.7
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.02
Fibre diameter ( $\mu\text{m}$ )	10
Thermal conductivity (W/m <sup>°K</sup> )	64.6 (25°C)

**Tab. 2.1:** UBE Tyranno-SA Grade 3- Nominal Properties

The fibre volume content for the 2D textile architecture is 41%, while that for the 3D textile architecture is 28.5%.

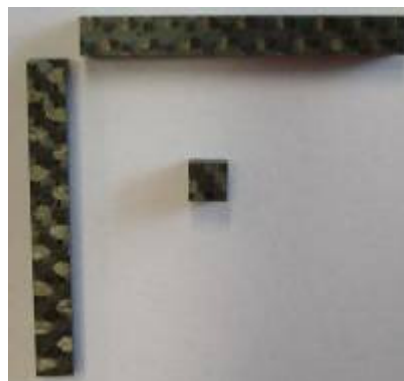
From these materials were built specimens to perform measurement of thermal diffusivity, specific heat and thermal dilatation (Fig.2.2).



Specimens for the thermal diffusivity measurement



Specimens for the specific heat measurement



Specimens for the dilatometry

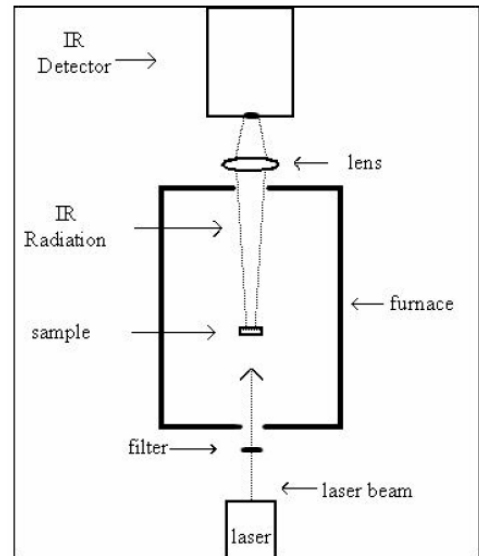
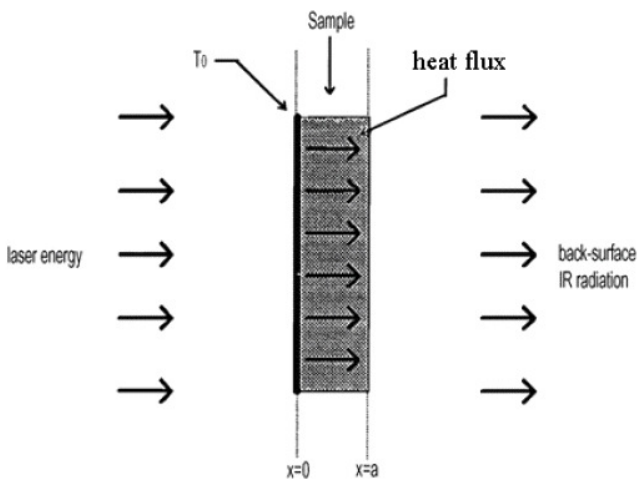
**Fig 2.2:** Specimens used for the thermo-physical characterizations

The thermal conductivity ( $\lambda$ ) is calculated from the measured thermal diffusivity ( $\alpha$ ), the measured specific heat ( $C_p$ ) and estimated density ( $\rho$ ) through the equation:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2.1)$$

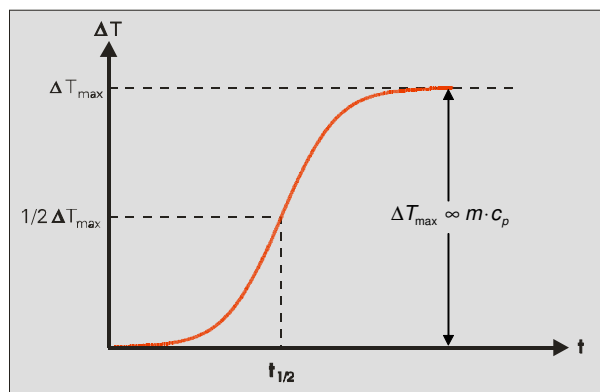
The thermal diffusivity of the specimens was measured over the temperature range 25 - 1050 °C at an interval of 50 °C by the laser flash technique. The laser flash method involves heating one side of the sample with a laser pulse of short duration and measuring the temperature rise on the rear surface with an infrared detector (Fig.2.3).





**Fig 2.3:** Sketch of the laser flash method

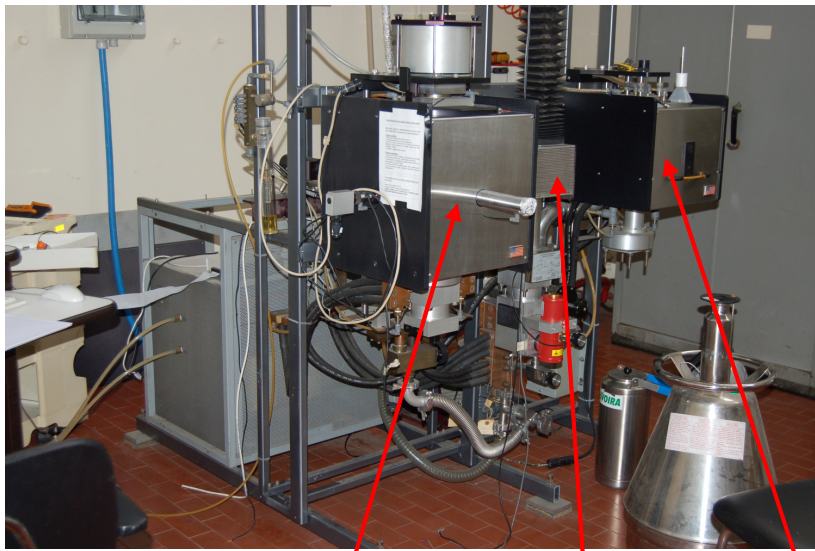
The thermal diffusivity is determined from the time required to reach half the maximum temperature of the resulting temperature rise curve for the rear surface. The method is illustrated in Fig.2.4.



$$\alpha = 1.370 \cdot \frac{b^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad b = \text{thickness}_{\text{specimen}}$$

**ig 2.4:** Temperature rises as a function of time at the rear face of the rear face of a specimen after laser pulse heating

The apparatus (Fig.2.5) is composed of three furnaces. One is for the low temperature made of aluminum and the other for high temperature made of graphite and tungsten. The laser is a Neodymium/YAG with a laser pulse duration of 700 μs.



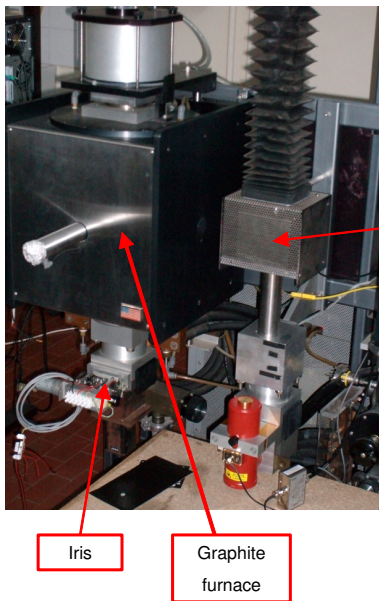
Graphite  
furnace  
500 °C±2500 °C

Aluminum  
furnace  
RT±500 °C

Tungsten  
furnace  
500 °C±2500 °C

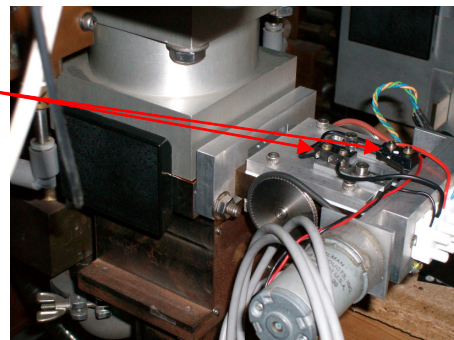
**Fig 2.5:** Laser flash apparatus

On this apparatus we have modified the iris (Fig.2.6) because at first it worked with friction wheel so the iris could lose its reference and not to work properly with the increase of the load. Now the mechanics is done with gears, so we have no slipping and, in the same time, we have installed two new limit switches, that give us the possibility to check the reference position.



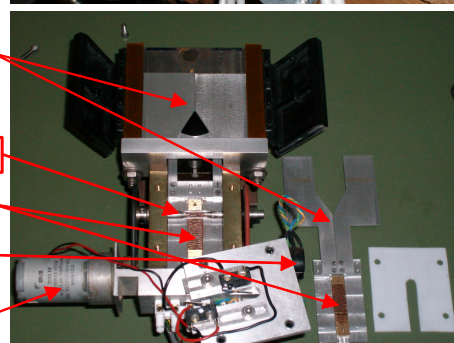
Iris

Graphite  
furnace



Limit switches

Aluminum  
furnace



Shutter

Shaft with gear

Rack

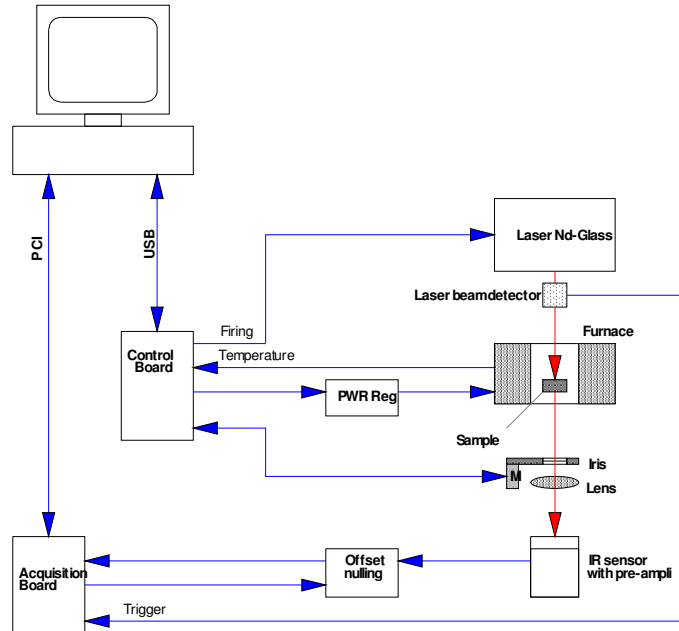
Potentiometer

Motor

**Fig 2.6:** Iris modifications

A specific electronics has been developed for managing in automatic way the control of the iris. Specific software will optimize the response of the sensor to the various temperatures, acting on the iris during the operation with the furnaces in tungsten and in graphite.

Also Fig.2.7 shows how the entire hardware of acquisition was modified.



**Fig 2.7:** Diagram of the tungsten and graphite furnaces

New software of acquisition and elaboration was written using the National Instrument software “LabVIEW” (Fig.2.8). The graphic user interface is capable of defining the number of measures and the various temperatures in a completely automatic way, that guarantees a good reliability of the data, and also it allows the use of apparatus to inexperienced staff.



**Fig 2.8:** Graphical user interface of the software of acquisition and elaboratio

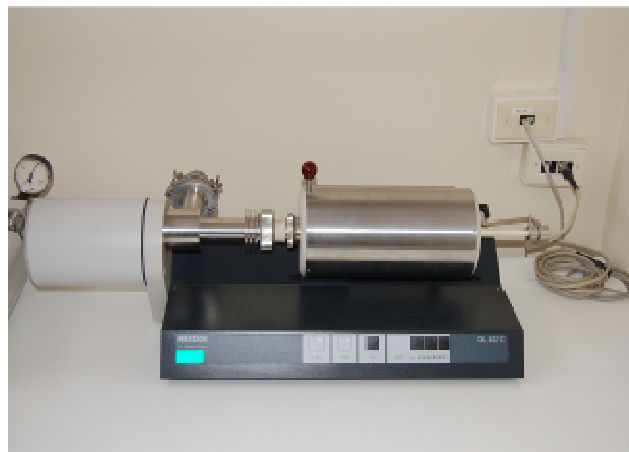
The measured data were corrected for the finite pulse time effects, the radiation heat loss and the thermal expansion of the specimens [5].

The measurement of the specific heat was made with a differential thermal analyser, that uses a technique in which the temperature difference between a substance and reference material is measured as function of temperature while the substance and the reference material are subjected to a controlled temperature program. The apparatus is shown in Fig.2.9.



**Fig 2.9:** Differential thermal analyser apparatus

The density is a physical property calculated as the ratio between the mass and the volume. In this method a sample is weighted on an analytical balance. The volume is calculated measuring the dimension of the specimen. We have used a dilatometer (Fig.2.10) to estimate the variation of the density with the increase of the temperature.

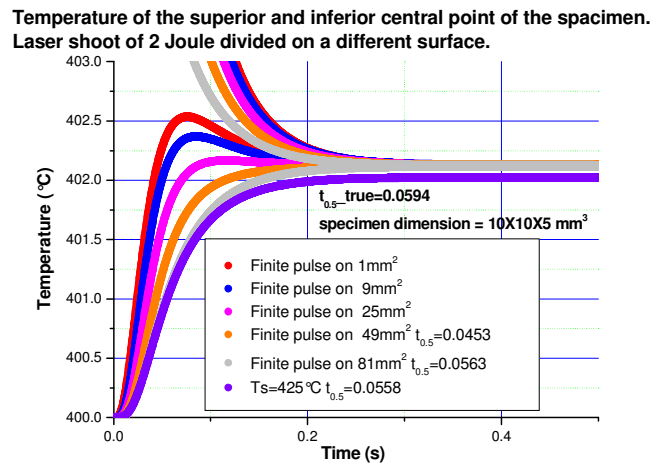


**Fig 2.10:** Dilatometer apparatus

### **3 – Numerical method**

We have developed a numerical approach to study the mechanisms involved to determinate the thermal diffusivity [6]. This is a classical transient conduction

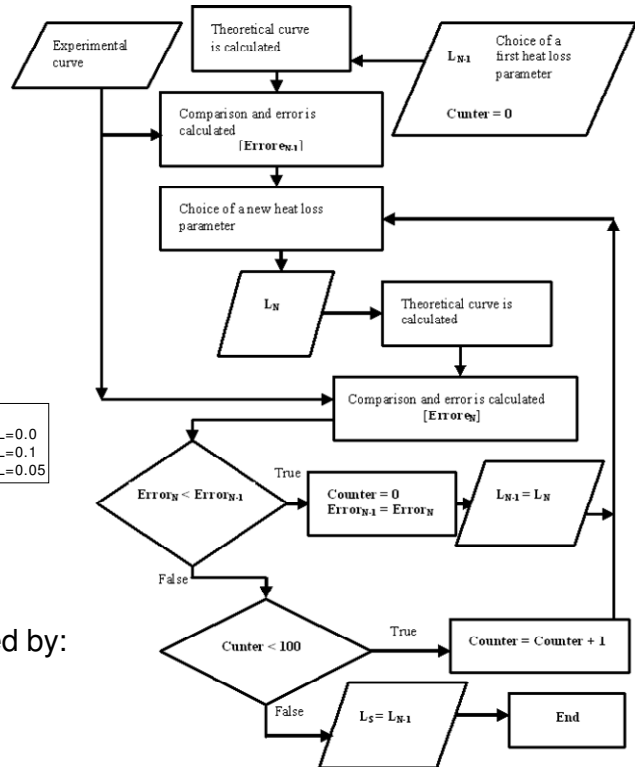
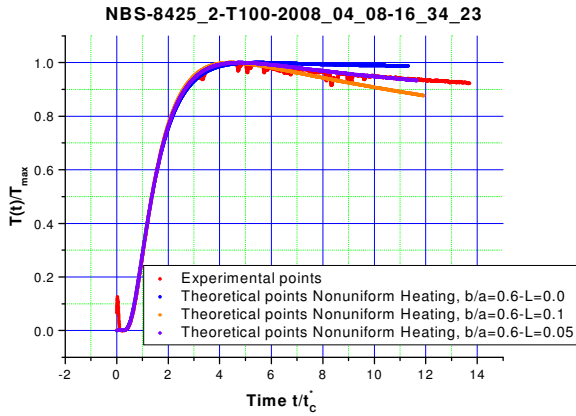
problem. The solid is first subdivided into a number of sections. An energy balance, performed on each node, results in an algebraic equation for the temperatures of each node in terms of neighbouring nodal temperatures, geometry, and thermal properties of the solid. The terms in the equations are approximated by the finite difference form. We have used an implicit method to write the nodal equations. The implicit method is stable for all spacing and time intervals. In Fig.3.1 are shown some results.



**Fig 3.1:** Study of the effect when the front surface of the specimen is not uniformly heated by laser beam

We have also developed a curve fitting method [7] to study the thermal diffusivity. With this method the entire region of the temperature history curve is fitted to the theoretical solution to correct for the radiative heat loss. The theoretical solution keeps in consideration the finite dimension of the spacemen, the shape of the axially symmetric energy distribution absorbed by the specimen surface and the heat loss from the specimen.

In Fig.3.2 are shown the flow chart of the method and same results.



Where  $t_c$  is the characteristic time defined by:

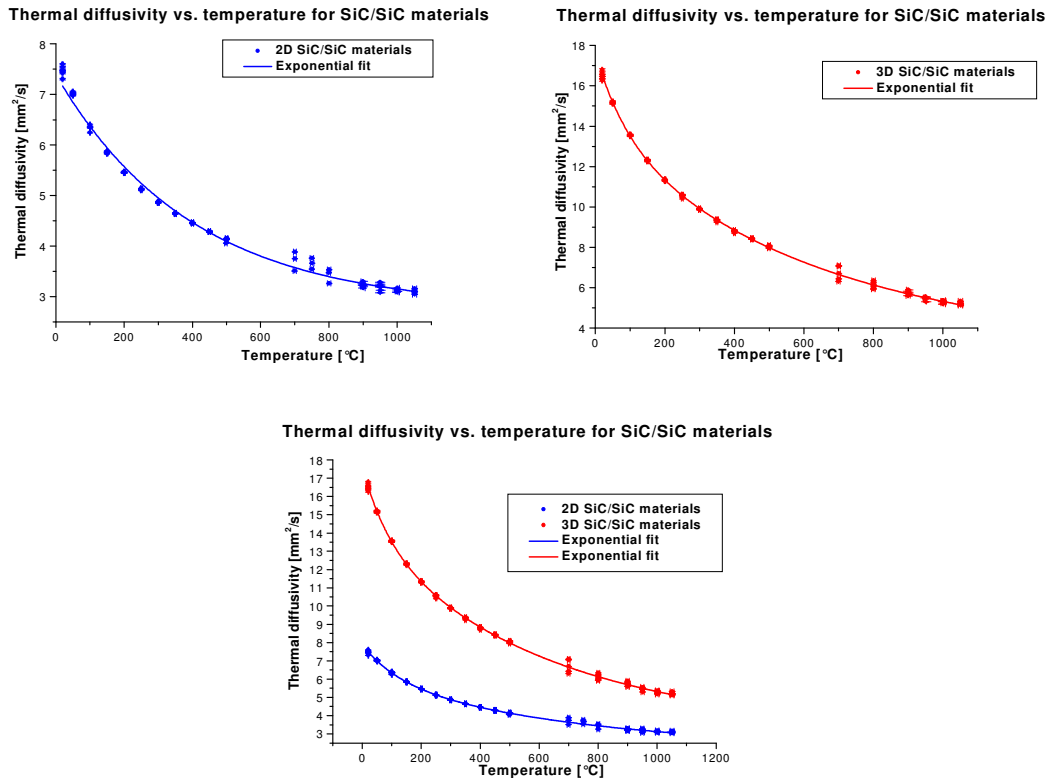
$$t_c = \frac{b^2}{\pi^2 \alpha}$$

$L$  is the radiative heat loss parameter,  $b$  is the sample thickness and  $a$  is the sample radius

**Fig 3.2:** Curve fitting method

## 4 – Results and discussion

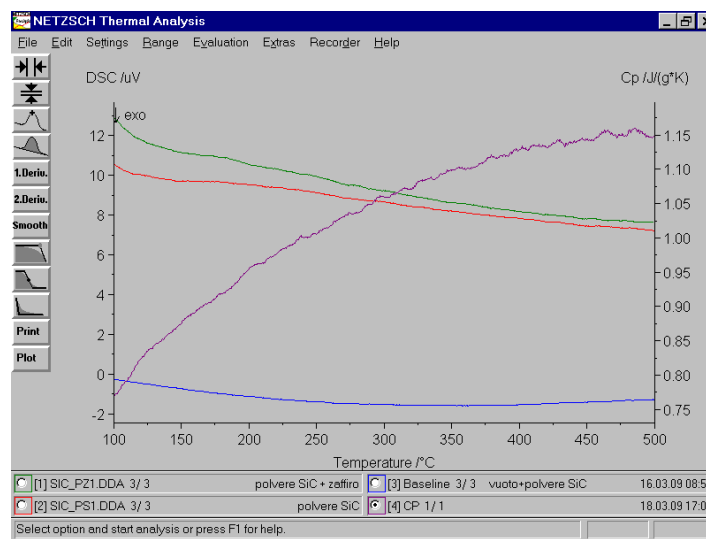
In Fig.4.1 are shown the thermal diffusivities of the 2D and 3D textile architecture as a function of the temperature with their comparison. In the all range of temperature, the thermal diffusivities of the 3D textile architecture are about double of those of the 2D textile architecture.



**Fig 4.1:** Thermal diffusivities vs. temperature for 2D and 3D SiC/SiC specimens

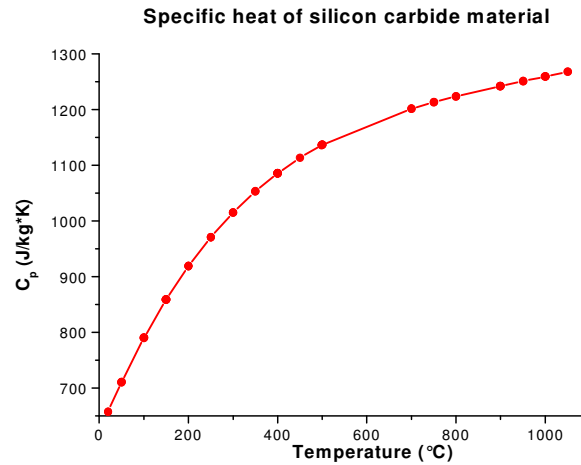
In addition, the thermal diffusivities of both textile architectures decrease with increasing measurement temperature. The reason for this is the enhancement of phonon scattering at higher temperatures.

In Fig.4.2 are shown the specific heats of the samples as a function of temperature. With our apparatus it was possible to perform coherent measurement up to 500 °C.



**Fig 4.2:** Specific heat (violet curve) vs. temperature with the ENEA's Differential thermal analyser (DTA)

The problem was the low sensibility of the device to the high temperatures, so we have used literature data (Fig.4.3) [8].



**Fig 4.3:** Specific heat vs. temperature for crystalline  $\beta$ -SiC [8]

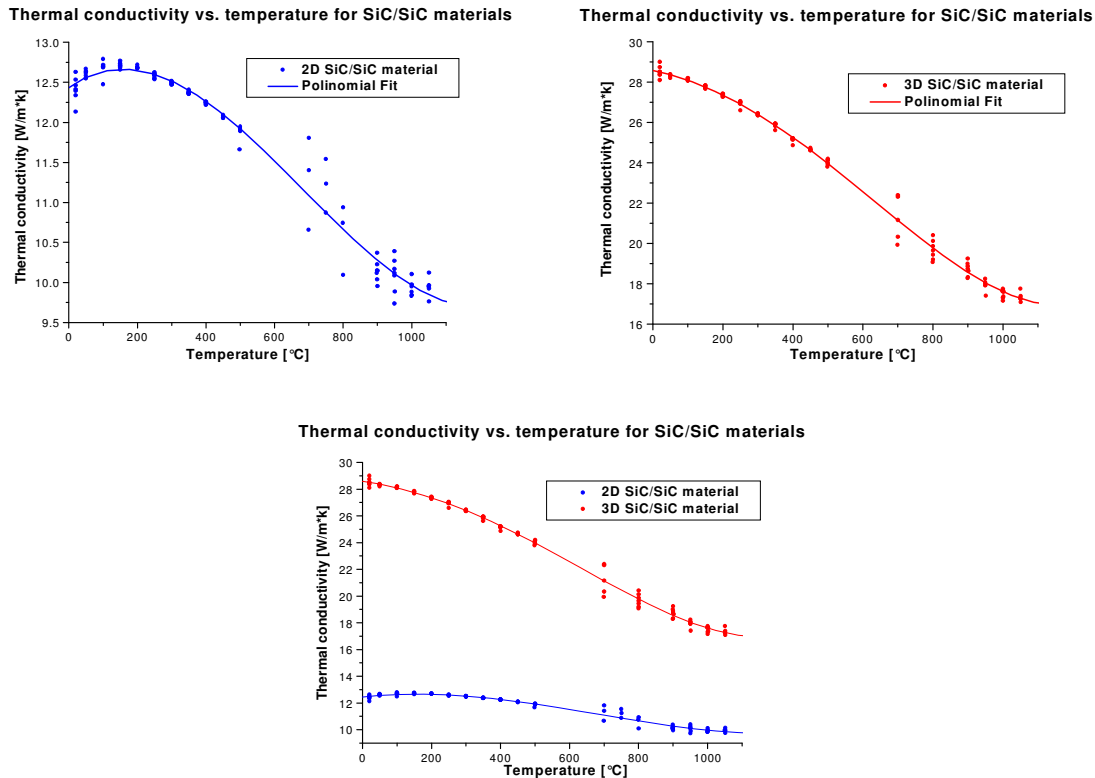
It can be seen that the specific heats for both textile architecture increase gradually with increasing temperature.

The density of the material was calculated from the weight and the volume of the samples, and was  $2.53 \text{ g/cm}^3$  for 2D and  $2.63 \text{ g/cm}^3$  for 3D textile architecture.

Density has been corrected keeping in consideration of the coefficient of volumetric expansion. The influence of the temperature is extremely small however appraisable in an error of the 0.2%.

The thermal conductivity ( $\lambda$ ) was calculated from the equation (2.1) from room temperature to  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , and in Fig.4.4 are shown the thermal conductivity of the 2D and 3D textile architectures as a function of the temperature with their comparison.





**Fig 4.4:** Thermal conductivity vs. temperature for 2D and 3D SiC/SiC specimens

The thermal conductivities decrease from 28.5 to 17.2 W/m K for the 3D textile architecture and from 12.6 to 9.8 W/m K for the 2D textile architecture with increasing temperature over this temperature range. This indicates that the textile architecture type affects the thermal conductivity. The thermal conductivity of the 3D textile architecture is around the double of that of 2D in the whole range of the temperature.

The increase of the thermal conductivity in the textile architecture 3D in comparison to that in 2D is imputable to two factors, the presence in the configuration 3D of fibres along the transversal direction and also from a smaller porosity in the configuration 3D estimable in a 4%.

The decrease of thermal conductivities in a specific textile architecture with the increase of the temperature is due to the increase of phonon-scattering, while the decrease of the thermal conductivities with the increase of the porosity is controlled by phonon transport that relies on the propagation of thermal vibrations through the crystal lattice across a temperature gradient. This phonon transport is reduced in presence of point defects (e.g., vacancies) and extended defects (e.g., dislocations).

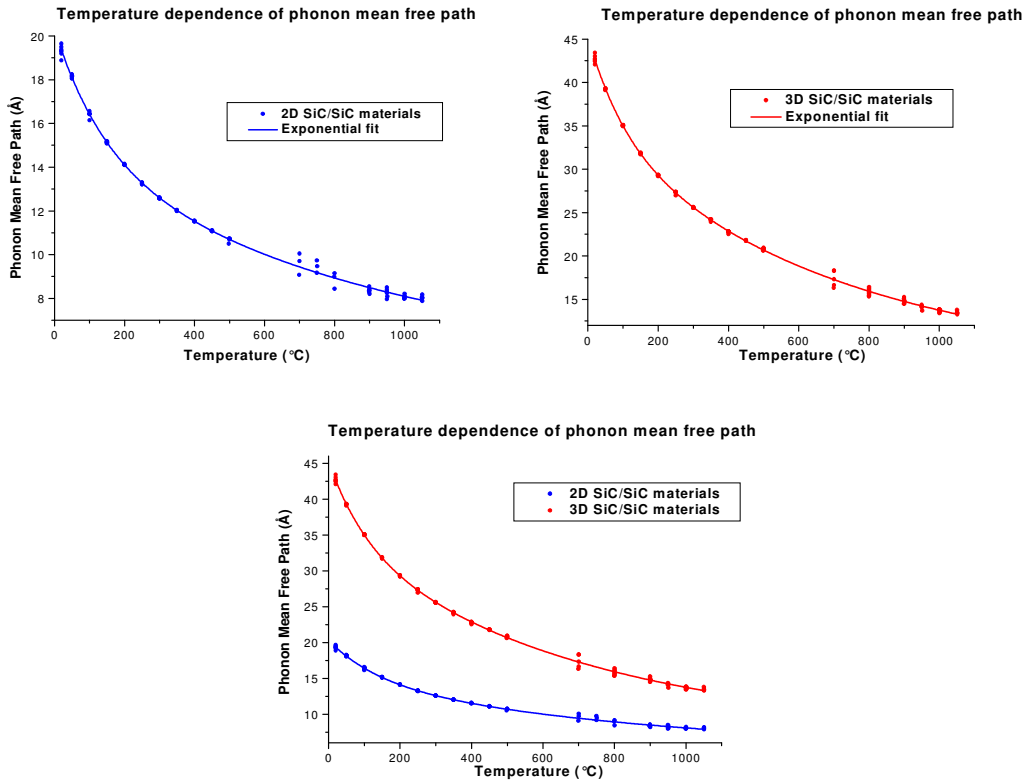
The pores are large defects and thus have a strong effect on thermal conductivity because of a decreased mean free path for phonon transport as a result of an increase of phonon scattering at pores.

To quantify the phonon transport we can calculate the phonon mean free path. The phonon mean free path ( $l$ ) is related to thermal diffusivity ( $\alpha$ ) and elastic wave velocity ( $v$ ) [9]:

$$l = \frac{3 \cdot \alpha}{v} \quad (4.1)$$

The elastic wave velocity in SiC was determined to be  $1.16 \times 10^6$  cm/s [9].

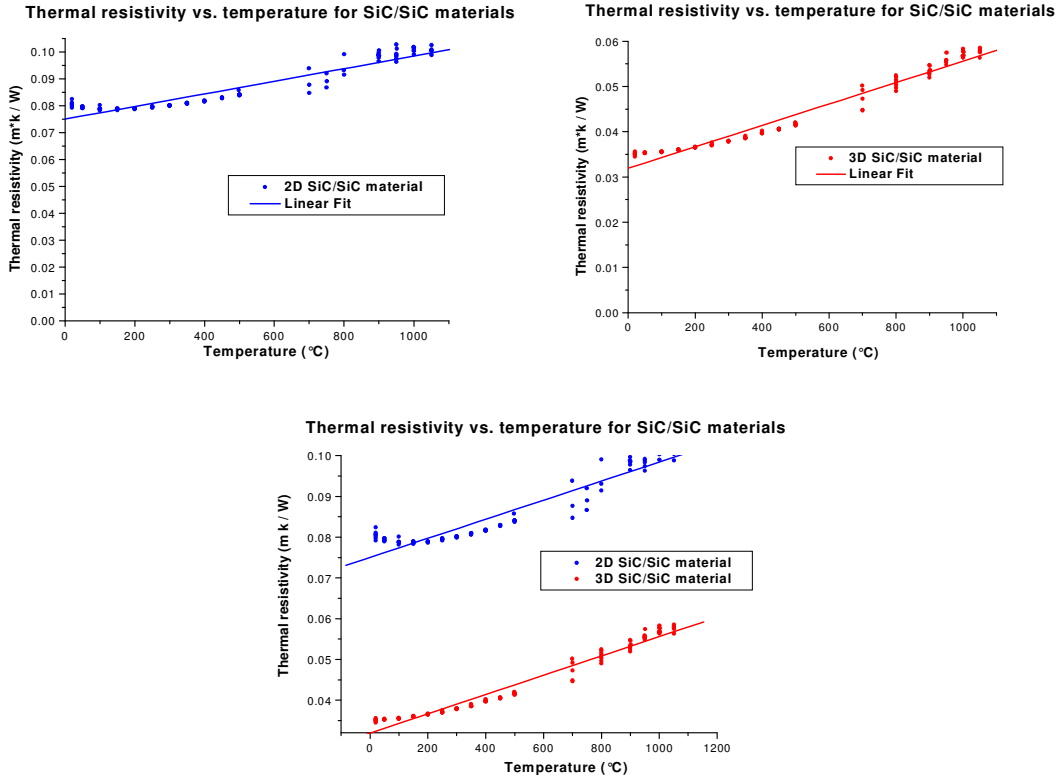
In Fig.4.5 are shown the phonon mean free path of the 2D and 3D textile architecture as a function of the temperature with their comparison. The phonon mean free path decreased with increasing temperature.



**Fig 4.5:** Phonon mean free path vs. temperature for 2D and 3D SiC/SiC specimens

To evaluate the heat transport behaviour of the two textile architecture, the thermal resistivities were obtained by taking the reciprocal of the thermal conductivities.

In Fig.4.6 are shown the thermal resistivities of the 2D and 3D textile architecture as a function of the temperature with their comparison.



**Fig 4.6:** Thermal resistivity vs. temperature for 2D and 3D SiC/SiC specimens

The thermal resistivity increases linearly with increasing temperature, which is in agreement with the theoretical expectation for a dielectric solid above the Debye temperature. Therefore the total thermal resistivity can be described by a linear relation [10]:

$$R = a \cdot T + b \quad (4.2)$$

Where  $R$  is the thermal resistivity,  $T$  is the temperature,  $a$  is determined solely by lattice conductivity and the intercept  $b$  depends on the concentration and type of imperfections in the solid. The slopes of the two textile architecture, that represent the lattice conductivity, are almost equal to indicate that both textile architectures have the same lattice composition.

The intercepts of the two architectures, that represent the concentration and type of imperfections in the solid, are different. In particular the intercept of the 2D textile architecture is bigger than of the 3D textile architecture to indicate that the concentration of imperfections in the solid is also bigger.

For an ideal dielectric solid with perfect lattice, above the Debye temperature, the lattice conductivity is only thermal conduction mechanism and equation (4.2) holds with the straight line passing through the origin at absolute zero, i.e.  $b = 0$ .

However, in reality, solids contain large numbers of defects and in our case also voids.

From our conductivity measurements a value of  $b = 7.50 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K/W}$  is obtained for the 2D textile architecture and  $b = 3.19 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K/W}$  for the 3D textile architecture, while the common value of  $a$  is obtained  $a = 2.35 \times 10^{-5} \text{ m/W}$ .

There are further aspects that must be taken in consideration; how is the degradation of the thermal properties in function of the neutron irradiation, and also how is the influence of the type and thickness of the interlayer between fiber and matrix on the thermal and mechanical properties.

## 5 – Conclusions

This work demonstrated, as expected, that the thermal diffusivity/conductivity of the CVI SiC/SiC composites increases with density and that it is also function of the texture architecture. The presence in the thickness direction of fibers increases the thermal conductivity and the explanation is due to the presence of preference channel for the heat flux. Repetition of the measurements did not show change in the results. Therefore, there should have been no permanent microstructural change resulting from the history at high temperatures, in the range of the measurement, during the test.

This work gives the indication that, from the viewpoint of thermal properties, the SiC/SiC composites with high density and large through-thickness directional fiber fraction would be preferable when the mechanical properties are not taken into account. In fact, due to a minor fiber volume fraction of the 3D textile architecture in comparison with the 2D textile architecture, it could be assumed that SiC/SiC composites with the 3D textile architecture would have inferior mechanical properties.

## REFERENCES

- [1] K.A. Schwetz, Silicon carbide based hard materials, in: R. Riedel (Ed.), Handbook of Ceramic Hard Materials, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000, pp. 683-748.
- [2] W. Kowbel et al., Journal of Nuclear Materials 283-287 (2000) 570-573.
- [3] T. Noda et al., Physical Scripta, 124-129, 2001.
- [4] Y. Katoh et al., Journal of Nuclear Materials 329-333 (2004) 587-591.
- [5] ASTM E1461-07.
- [6] F. Kreith, W. Z. Black, Basic heat transfer, Harper & Row, Publishers, New York, 1980.

[7] T. Yamane, S. Katayama, M. Todoki, International Journal of Thermophysics, Vol. 18, No. 1, pp. 269-290, 1997.

[8] Y. S. Touloukian ed., Thermophysical properties of high temperature solid materials, vol. 5, part 1, pp. 123-129, MacMillan Co., New York, 1967.

[9] D.M. Liu, B.W. Lin, Cerami. Int. 22 (1996) 407.

[10] P.G. Klemens, Proc. R. Soc. (London) A 208 (1951) 108.

**PROVE TERMICHE SUL COMPOSITO CERAMICO SiC/SiC  
REALIZZATO DA FN**

## 1. Introduzione

Il composito ceramico in carburo di silicio rinforzato con fibre in carburo di silicio rappresenta un interessante materiale per applicazioni fusionistiche.

In questo documento vengono descritte le fasi di preparazione dei campioni di SiC/SiC per le prove di determinazione della conducibilità termica.

## 2. Preparazione del materiale SiC/SiC

**FN dovrà fornire il materiale per la preparazione dei campioni in SiC/SiC con cui realizzare nuove prove a completamento del lavoro di determinazione della conducibilità termica.**

Le fibre dovranno essere cristalline come ad esempio Tiranno SA 3rd-grade della Ube Industries. Lo spessore del carbonio depositato piroliticamente sarà un parametro che in base all'esperienza di FN potrà essere variato per studiarne l'influenza. Il rapporto in volume delle fibre potrà essere intorno a circa il 37%.

L'obiettivo riguardo alla densità del prodotto finito dovrà essere di circa 2.5 g/cm<sup>3</sup>.

La definizione delle geometrie dei campioni da utilizzare per le prove termiche è riportata nei successivi paragrafi.

## 3. Procedura sperimentale

Il materiale composito sarà realizzato nell'architettura che denomineremo 2D costituita da tessuto tipo woven impilato fino al raggiungimento dello spessore desiderato.

Da tale materiale saranno ricavati dei campioni per eseguire misure di diffusività termica di calore specifico e di dilatazione termica.

La conducibilità termica ( $\lambda$ ) sarà ricavata dalla relazione:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2.1)$$

Dove  $\alpha$  è la diffusività termica,  $C_p$  è il calore specifico e  $\rho$  è la densità del materiale.

La diffusività termica è misurata con un apparato basato sulla tecnica "laser flash" che consente di effettuare misure tra la temperatura ambiente e 2500 °C. Il dispositivo è costituito da tre fornaci una in alluminio una in tungsteno e una in grafite ed utilizza un laser a Neodimio/YAG con durata dell'impulso di circa 700  $\mu$ s.

In tale apparato è stata riprogettata l'elettronica di controllo ed anche il software di gestione della prova è stato completamente riscritto. Sono state inoltre apportate modifiche alla meccanica al fine di migliorarne la gestione. Nella misura della diffusività termica sono state considerate le correzioni per l'effetto dell'impulso finito del laser e per le perdite termiche.

Il calore specifico sarà misurato usando un differential thermal analyser utilizzando come materiale di riferimento lo zaffiro.

La compensazione delle variazioni dimensionali dei campioni con la temperatura sarà stimato con un dilatometro.

## 4. Dimensioni dei campioni per le prove termiche

### A. Campione per dilatometro:

Si dovranno ricavare due campioni secondo il disegno di Fig.1, uno lungo la direzione dello warp yarn e l'altro lungo la direzione del fill yarn.

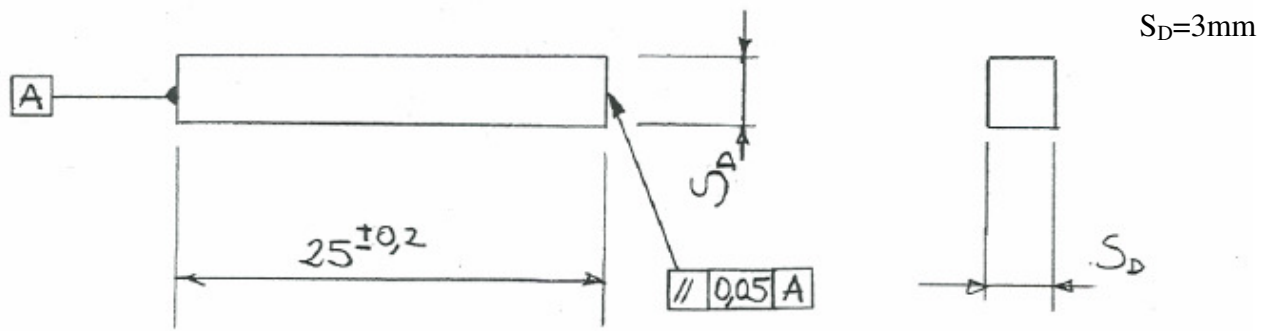


Fig.1 Disegno meccanico del provino per la prova di dilatazione nel piano.

Si dovrà inoltre ricavare un campione secondo il disegno di Fig.2 dove la direzione S è lungo lo spessore del pannello e dovrà essere la massima compatibile con la lavorazione meccanica.

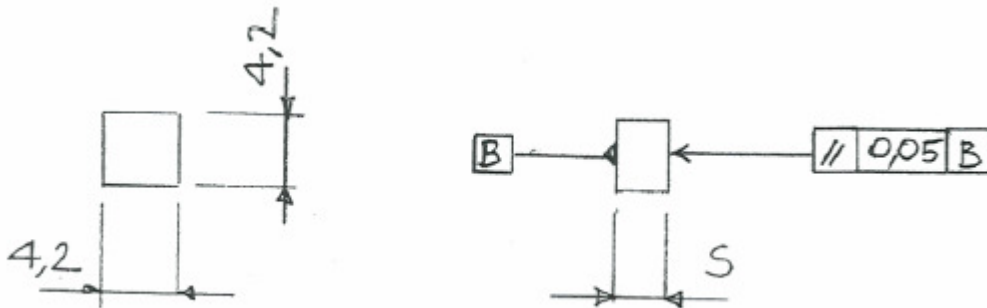


Fig.2 Disegno meccanico del provino per la prova di dilatazione lungo lo spessore.

**B. Campione per DSC:**

Si dovranno ricavare due campioni secondo il disegno di Fig.3.

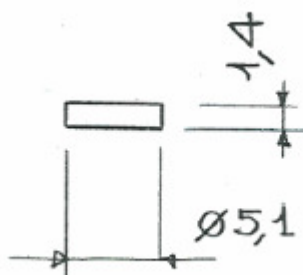


Fig.3 Disegno meccanico del provino per la determinazione del calore specifico.

**C. Campione per la diffusività termica:**

Si dovranno ricavare quattro campioni secondo il disegno di Fig.4 due con spessore  $S_L=2\text{mm}$  e gli altri due con spessore  $S_L=2.5\text{mm}$ . Dato il carattere della prova è importante che dopo la lavorazione non si veda luce attraverso lo spessore dei campioni.



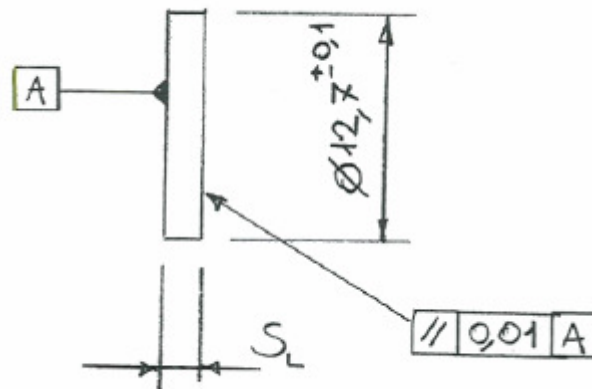


Fig.4 Disegno meccanico del provino per la determinazione della diffusività termica.





## 5. Risultati delle prove termiche

Il composito ceramico SiC/SiC per la caratterizzazione termica è fornito dalla società FN che dispone delle tecnologie e competenze per la realizzazione di tale materiale. A causa dei lunghi tempi per l'acquisizione del tessuto e l'elevato numero di cicli necessari per l'infiltrazione chimica in fase vapore di carburo di silicio nella preforma costituita da fibre di carburo di silicio, FN non è stata in grado di consegnare il materiale allo scadere dei tempi richiamati nel piano annuale di realizzazione. FN ha comunque svolto tutta la fase preliminare quali la realizzazione delle preforme, la deposizione dell'interfase di carbonio ed ha già effettuato cinque cicli di infiltrazione per la densificazione delle preforme tali attività sono descritte nel documento CVI032R368 allegato al presente report.

L'ENEA tuttavia ha eseguito prove su pannelli di carburo di silicio acquisiti in precedenti collaborazioni. Gli esiti delle prove sono descritti nella prima parte di questo documento sotto il titolo "Determination of thermal conductivity of SiC/SiC".

## **ALLEGATO 1**

**Rapporto tecnico CVI032R368 edito da FN**

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE  E SERVIZI AVANZATI</b>	UNITÀ ORGANIZZATIVA	SOTTOCOMMESSA / CENTRO	TIPO	N° PROGRESSIVO						
	<b>CVI</b>	<b>032</b>	<b>R</b>	<b>368</b>						
CLASSE DI PROGETTAZIONE	CLASSE DI RISERVATEZZA	CAT. DI ARCHIVIAZIONE	UNITÀ DI PREPARAZIONE	PAG. : <b>24</b>						
<b>RC</b>	<b>II</b>	<b>CII</b>	<b>CVI/LAM</b>	DI: 24						
<b>TITOLO :</b> <b>Accordo di Programma MSE- ENEA PAR 2010</b> <i>Accordo di Collaborazione ENEA- FN per "Messa a punto del processo per la realizzazione di pannelli in SiCf-SiC per caratterizzazioni fisico meccaniche ed in litio liquido"</i>										
<b>LISTA DI DISTRIBUZIONE INTERNA</b> ADL Dr.ssa S. Baccaro CVI Ing. E. Ferrari ASQ/LAM Dr.ssa E. Ghisolfi LAB Dr.ssa C. Amelio		<b>LISTA DI DISTRIBUZIONE ESTERNA</b> ENEA Ing. A.Moriani ENEA Ing. A.Pizzuto ENEA Ing.E.Visca								
	<b>DESCRIZIONE</b>	<b>REDAZIONE</b>		<b>APPROVAZIONE</b>	<b>AUTORIZZAZIONE</b>					
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
<input type="checkbox"/> 0	<b>EMISSIONE</b>	14	12	11	15	12	11	15	12	11
		 E. Ferrari/E. Ghisolfi		 S. Baccaro	 S. Baccaro					
Il presente documento è RISERVATO ed è proprietà di FN S.p.A. Esso non sarà mostrato a terzi né sarà utilizzato per scopi diversi da quelli per i quali è stato trasmesso.										

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.           0  Pag. :   25   di :   24
--	---	---

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>26</b>
<b>2. DOCUMENTI DI RIFERIMENTO</b>	<b>26</b>
<b>3. DESCRIZIONE ATTIVITÀ SVOLTE</b>	<b>27</b>
3.1. Premessa generale	27
3.2. Pannelli CVI	27
3.2.1. Scelta materie prime	27
3.2.2. Realizzazione preforme	27
3.2.3. Deposizione interfase di C e Densificazione tramite tecnologia CVI	28
3.2.4. Caratterizzazione	34
3.2.5. Piano di taglio	36
3.3 Studio fattibilità crogiolo	38
3.3.1. Realizzazione prototipo	40
<b>4. CONCLUSIONI</b>	<b>46</b>

## **ALLEGATI**

**All. A – Certificato del tessuto in SiC**

**All. B – Immagini SEM e Microanalisi su tessuto in SiC**

**All. C – Microanalisi su interfase di C**

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    26    di :    24
--	---	---

## 1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE- ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico – PAR 2010 ed è relativo al progetto 1.3.2.b “Attività di fisica e tecnologia della fusione complementari ad ITER, denominate Broader Approach”.

La presente relazione descrive le attività svolte in FN nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra ENEA ed FN, dal titolo “Messa a punto del processo per la realizzazione di pannelli in SiC<sub>f</sub>-SiC per caratterizzazioni fisico-meccaniche ed in litio liquido”, oggetto dei sotto obiettivi C1 (Caratterizzazione proprietà fisiche composito ceramico SiC/SiC) e C2 (Caratterizzazione del composito ceramico SiC/SiC in litio liquido).

Le attività sono state condotte conformemente alle prescrizioni riportate dai seguenti documenti di assicurazione di qualità redatti appositamente per la commessa:

- ASQ 032 Q 124 rev.0 – Piano di Qualità relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica;
- ASQ 032 Q 125 rev.0 – Piano di fabbricazione e controllo relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica.

## 2. DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

2.1 Documenti contrattuali: Accordo di collaborazione ENEA-FN

2.2 Documenti di assicurazione qualità:

- ASQ 032 Q 124 rev.0 – Piano di Qualità relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica;
- ASQ 032 Q 125 rev.0 – Piano di fabbricazione e controllo relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica.

2.3 Documenti forniti da ENEA – Note sulla preparazione e caratterizzazione meccanica e termica del composito ceramico SiC/SiC

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    27    di :    24
--	---	---

### 3. DESCRIZIONE ATTIVITÀ SVOLTE

#### **3.1. Premessa generale**

Scopo della presente attività di ricerca era quello di studiare e sviluppare compositi a matrice ceramica (CMC) a fibra lunga del tipo SiC<sub>f</sub>-SiC, ottimizzando il processo CVI di densificazione sviluppato da FN, al fine di valutare se, allo stato attuale, questi materiali possono essere impiegati come materiali strutturali in ambito fusionistico.

È importante una caratterizzazione meccanica e termica, nonché individuare l'effetto della radiazioni sulle proprietà fisiche del composito, in funzione di temperatura e dose.

È emersa, inoltre, la necessità di ENEA, per poter realizzare l'apparato per le prove in litio liquido, di avere a disposizione un crogiolo in CMC, per il contenimento del litio stesso. Nel corso delle attività, quindi, è stato inserito nel presente Accordo di Collaborazione tra ENEA ed FN anche lo studio di fattibilità del crogiolo, con le relative lavorazioni meccaniche.

#### **3.2. Pannelli CVI**

##### **3.2.1. Scelta materie prime**

La scelta dei materiali è stata effettuata, in accordo con ENEA, in funzione dell'esperienza FN; tutti i materiali sono stati acquisiti da fornitori qualificati.

Le fibre, Tyranno SA 3rd-grade della UBE, sono di tipo cristallino, e il tessuto ha architettura "plain weave" (vedi allegato 1).

Tale tessuto è stato analizzato al fine di verificarne la tessitura e la composizione chimica mediante microanalisi (vedi allegato 2).

##### **3.2.2. Realizzazione preforme**

Il primo passaggio per la realizzazione delle preforme è il taglio delle tele.

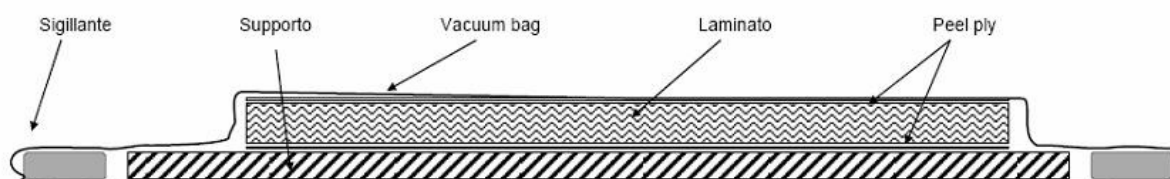
Sono stati tagliate tele di dimensioni 260x210 mm, sfruttando la larghezza del rotolo di tessuto, in modo da non aver scarti di materiale.

Per ciascun pannello sono state tagliate 17 tele, per ottenere un rapporto in volume delle fibre pari a circa 37% e uno spessore finale di 3 mm.

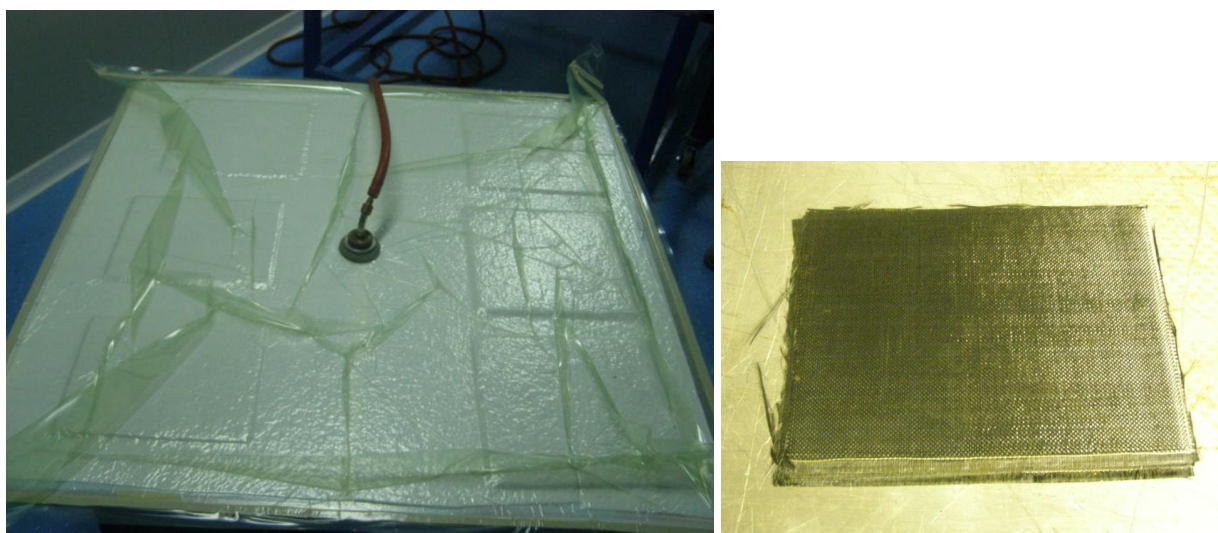
 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    28    di :    24
--	---	---

Le tele sono state impregnate con resina fenolica in polvere, laminate e quindi sottoposte ad un ciclo di cura della resina in autoclave.

Il ciclo di cura in autoclave è stato realizzato da una società esterna seguendo una procedura standard per i materiali compositi.



**Figura 1 – Schema sacco a vuoto**



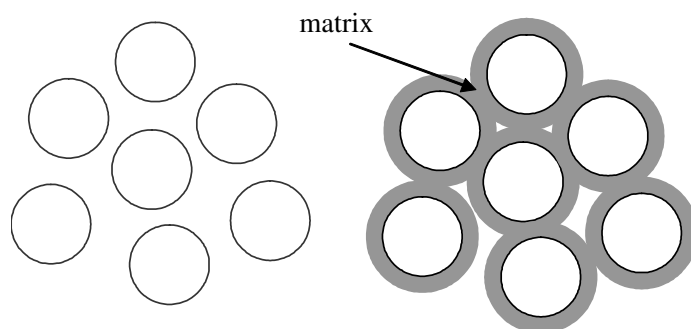
**Figura 2 – Particolare sacco a vuoto e pannello dopo ciclo di cura**

Dopo il ciclo di cura, i pannelli sono stati sottoposti in FN a ciclo di pirolisi a 1000°C al fine di eliminare eventuali residui organici, posizionandoli all'interno del forno ITEM tra pannelli di grafite per mantenerne la planarità.

### **3.2.3. Deposizione interfase di C e Densificazione tramite tecnologia CVI**

Chemical Vapour Infiltration (CVI) è l'unica tecnica di densificazione che permette di depositare un'interfase e una matrice di spessore omogeneo con qualità controllata (figura 3).

Il processo CVI consiste nella decomposizione di precursori in fase vapore o allo stato gassoso mediante calore. I prodotti della decomposizione si depositano sulle parti più calde all'interno della camera di reazione, costituite dalle fibre stesse, facendone aumentare progressivamente il diametro fino a riempire quasi completamente i vuoti.



**Fibres after CVI**

**Figura 3 –Fibre prima e dopo il trattamento di Chemical Vapour Infiltration (CVI)**

Il forno CVI (figura 4) possiede una camera utile di dimensioni  $\varnothing = 300$  mm per un'altezza di 400 mm; è in grado di arrivare alla temperatura max di 1250°C ed opera sotto vuoto ( $10^{-1}$  mbar) e con i gas di processo (Argon ed Idrogeno).

Questo impianto ha permesso di depositare l'interfase di carbonio e la matrice di carburo di silicio.

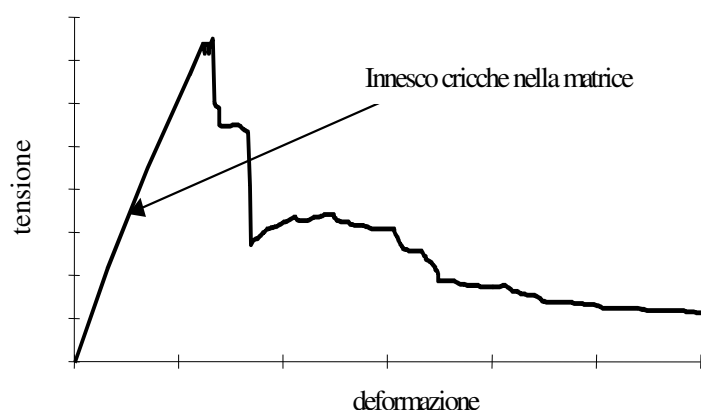


**Figura 4 – Impianto CVI in FN S.p.A.**



La prima fase è stata la deposizione di un'interfase di carbonio a protezione delle fibre.

La particolare struttura dei compositi a matrice ceramica consente loro di non rompersi catastroficamente se sottoposti a un carico superiore a quello di rottura (comportamento fragile), come avviene nei ceramici monolitici, ma di esibire un comportamento tenace simile ai metalli perché sopportano un carico residuo oltre al limite di rottura.

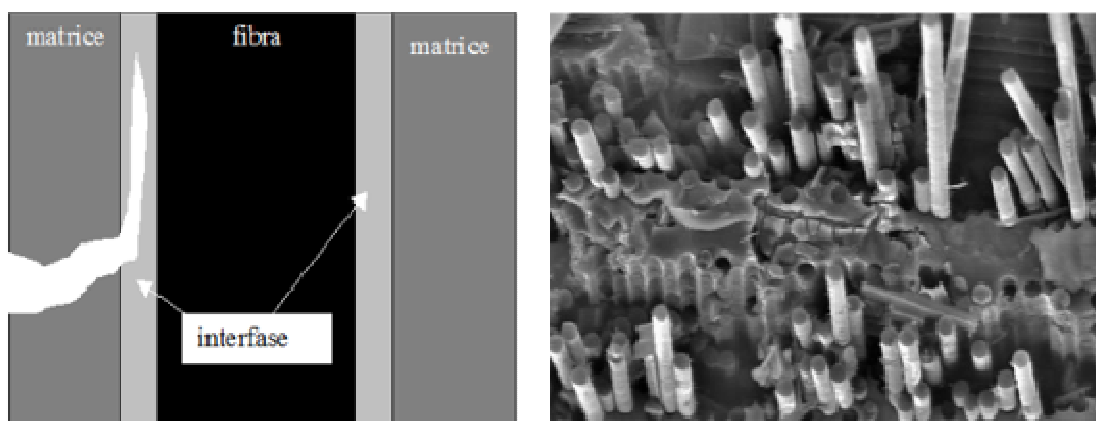


**Figura 5 – Curva Sforzo-deformazione di un composito durante test a flessione**


L'interfase di carbonio è importante per migliorare le proprietà del CMC perché permette il passaggio da questo tipo di comportamento ad uno di tipo pseudo-plastico.

Le cricche che si propagano nella matrice deviano il proprio percorso quando incontrano l'interfase, che ha resistenza meccanica differente. Questo fenomeno detto di "fiber pull out" assorbe energia e rende difficoltoso l'avanzamento della cricca.

La qualità dei CMC dipende fortemente dal trattamento delle fibre prima della densificazione.



**Figura 6- Propagazione di una cricca all'interno di un CMC; sezione di rottura di un CMC con "fiber pullout"**

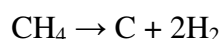
 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    31    di :    24
--	---	---

Lo spessore dell'interfase è di estrema importanza ai fini del comportamento meccanico dei compositi ceramici, infatti spessori elevati di interfase determinano un deterioramento delle proprietà meccaniche del materiale, mentre spessori troppo sottili non sono sufficienti per ottenere un comportamento tenace.

Dall'esperienza maturata in FN un valore ottimale per lo spessore dell'interfase è 0,2 – 0,3 µm.

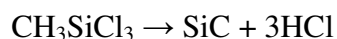
L'interfase ha inoltre la funzione di proteggere le fibre dalla presenza di agenti ossidanti aggressivi per impedirne il degrado delle proprietà.

Per la deposizione dell'interfase di carbonio, il precursore utilizzato è il metano (CH<sub>4</sub>), con la seguente reazione di decomposizione:



La reazione avviene ad una temperatura di 1200°C ed ad una pressione di 10-20 mbar utilizzando oltre al precursore, anche Argon e Idrogeno.

La matrice è stata realizzata depositando SiC ottenuto dalla reazione di decomposizione termica del metiltriclorosilano (MTS) fornito dalla Carlo Erba secondo la seguente reazione

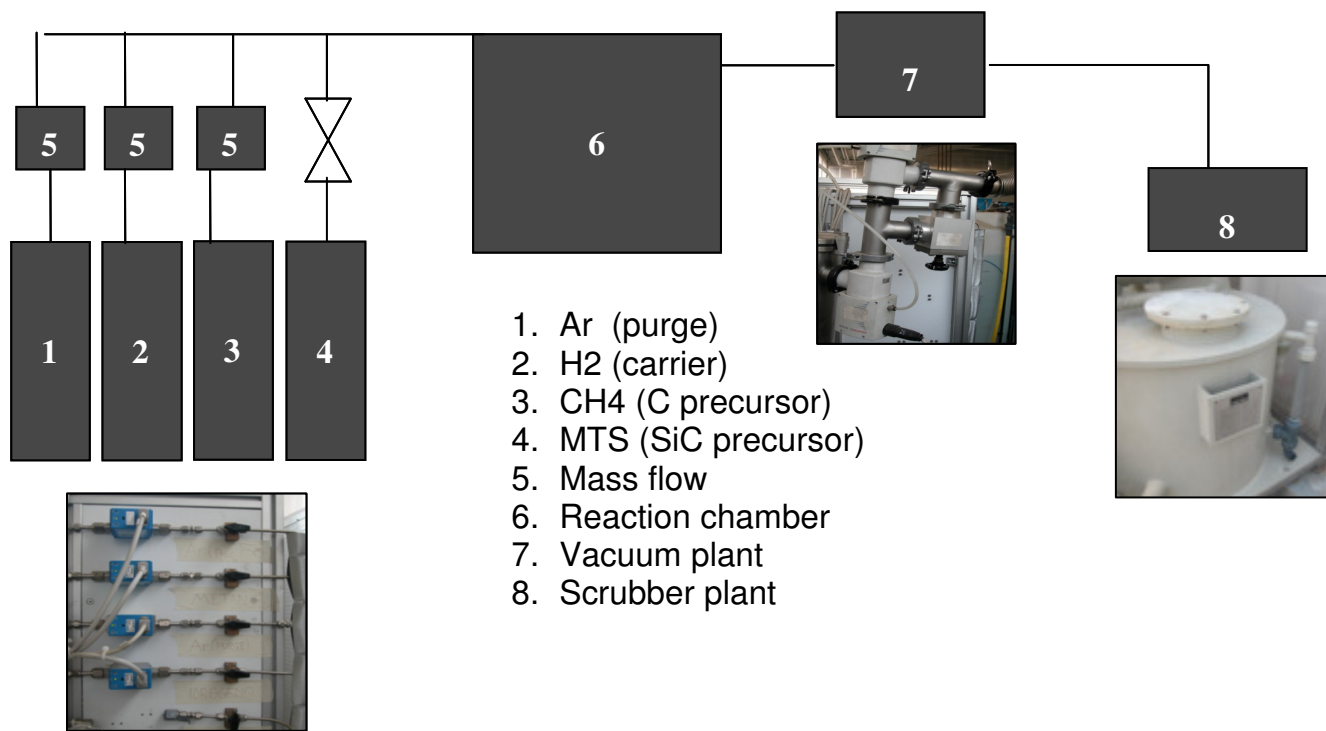


La reazione avviene ad una temperatura di 950°C ed a una pressione di 10-20 mbar

La tecnologia CVI permette di ottenere compositi con ottime caratteristiche ma presenta diversi svantaggi.

È un processo lungo e costoso: con ogni ciclo, oltre quattro ore di infiltrazione, è possibile depositare circa 0,2-0,3µ di matrice.

Inoltre l'impianto ha una struttura e una gestione piuttosto complessa (figura 7), in particolare per i cicli di infiltrazione di carburo di silicio.



**Figura 7 – Schema Impianto CVI**

Dalla decomposizione dell'MTS si ottiene acido cloridrico come sottoprodotto che viene abbattuto tramite uno scrubber.

I fumi sono però molto aggressivi e devono essere previste manutenzioni straordinarie molto frequenti sull'impianto scrubber, ma anche sul gruppo da vuoto, costituito per motivi di sicurezza da due pompe.

Il gruppo vuoto è molto importante: deve esserci un giusto grado di vuoto per poter effettuare un ciclo e per ottenerlo sono necessari cicli di degasaggio. Per questo motivo, per evitare di aprire il forno, e dover ripetere la procedura di degasaggio, si è preferito pesare i pannelli non dopo ogni singolo ciclo, ma dopo alcuni.

Nelle seguenti tabelle sono riportati i pesi relativi ai pannelli realizzati.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev.        0
	<i>LAM 032 R 368</i>	Pag. :    33    di :    24

AdPFus SiC/SiC 1								
	Largh.	Lungh.	Spessore	Peso	$\Delta\%$ peso	$\Delta\%$ peso cumulativo	Densità	Operazioni effettuate
	mm	mm	mm	g			g/cm <sup>3</sup>	
1	190	240	3	260,3				cura in autoclave
2	190	240	3	242,9				pirolisi a 1000 °C
3	190	240	3	248,8	2,3714	2	1,82	CVI di C a 1200 °C
4	190	240	3	257,8	3,4911	6	1,88	CVI di SiC (12 ore)
5	190	240	3	264,06	5,779	12	1,93	CVI di SiC (12 ore)
6	190	240	3	274,1	5,9467	18	2,00	CVI di SiC (12 ore)
7	190	240	3	283,33	6,8013	24	2,07	CVI di SiC (12 ore)

**Tabella 1 – Pannello AdPFus SiC/SiC 1**

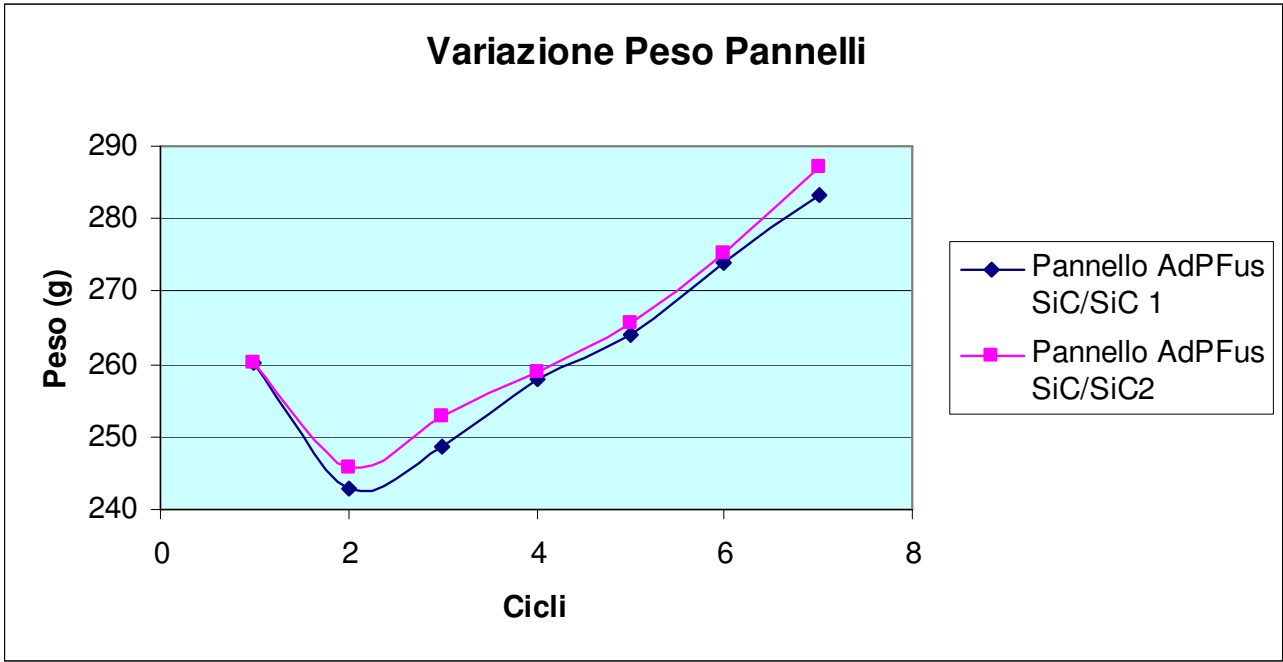
AdPFus SiC/SiC 2								
	Largh.	Lungh.	Spessore	Peso	$\Delta\%$ peso	$\Delta\%$ peso cumulativo	Densità	Operazioni effettuate
	mm	mm	mm	g			g/cm <sup>3</sup>	
1	190	240	3	260,3				cura in autoclave
2	190	240	3	245,7				pirolisi a 1000 °C
3	190	240	3	252,87	2,8354	3	1,85	CVI di C a 1200 °C
4	190	240	3	258,9	2,3291	5	1,89	CVI di SiC (12 ore)
5	190	240	3	265,57	4,7822	10	1,94	CVI di SiC (12 ore)
6	190	240	3	275,26	5,9435	16	2,01	CVI di SiC (12 ore)
7	190	240	3	286,98	7,4605	23	2,10	CVI di SiC (12 ore)

**Tabella 2 – Pannello AdPFus SiC/SiC 2**

Come si può notare dalle tabelle, la densità raggiunta è ancora inferiore rispetto alle specifiche richieste per l'impiego di questi materiali in ambito fusionitico.

L'obiettivo da raggiungere era di 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

Riportando le variazioni di peso dei due pannelli in un grafico si può notare come l'aumento di massa sia in una fase di crescita lineare, che significa che ha ancora ampio margine di aumento.



**Figura 8 – Andamento pesi per i due pannelli**

Il processo CVI, come già sottolineato, permette di ottenere caratteristiche ottimali ma in tempi non congrui con le tempistiche di questo Accordo di Collaborazione.

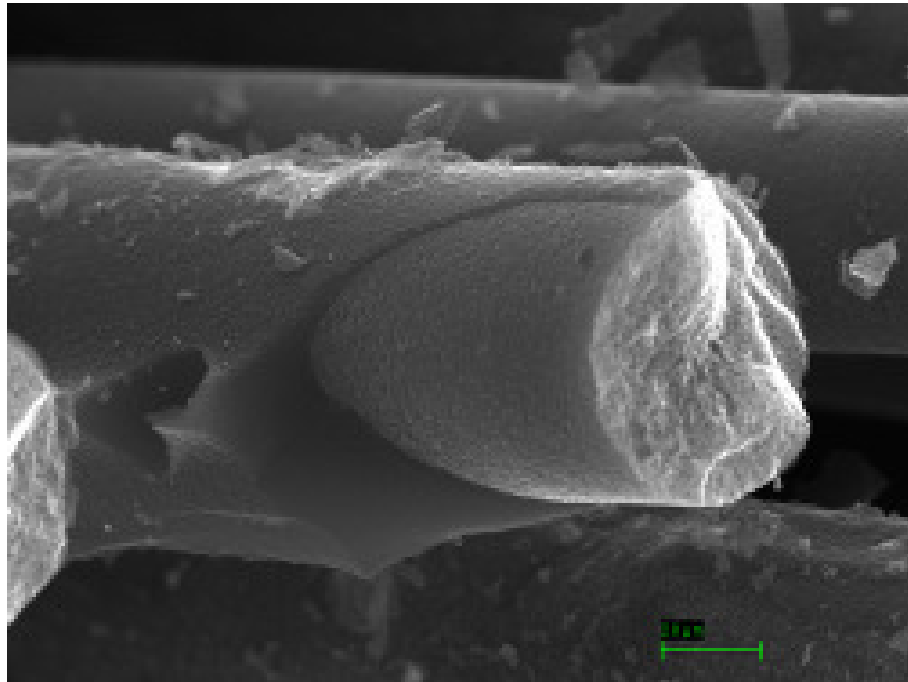
FN si impegna quindi a proseguire con i cicli di densificazione fino al raggiungimento della massima densità ottenibile, per poter fornire ad ENEA campioni con caratteristiche idonee.

**3.2.4. Caratterizzazione del materiale**

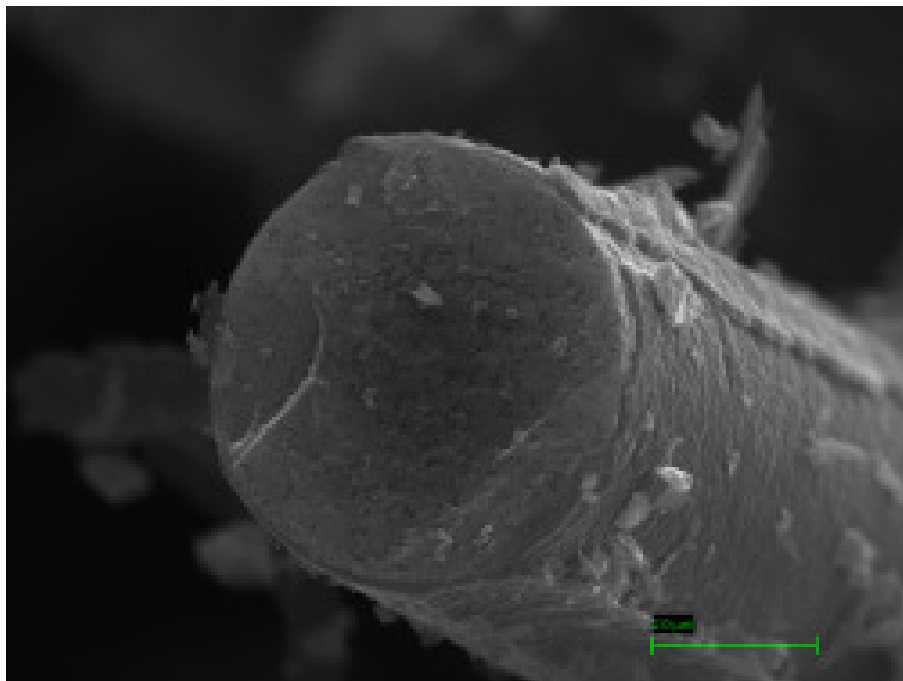
FN doveva poi effettuare una caratterizzazione preliminare sui campioni.

Dopo il ciclo di CVI di carbonio, è stato prelevato un campione da uno dei due pannelli ed analizzata al microscopio a scansione elettronica (SEM).


Nelle immagini si può notare l'avvenuta deposizione dell'interfase sulle fibre.



**Figura 9 - Immagine a 15000 X che evidenzia la ricopertura delle fibre di SiC con l'interfase di C**



**Figura 10 - Immagine a 25000 X che evidenzia la ricopertura delle fibre di SiC con l'interfase di C**

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    36    di :    24
--	---	---

Alla conclusione dei cicli di densificazione FN eseguirà una caratterizzazione del materiale; in particolare:

- Analisi diffrattometrica per evidenziare la natura cristallina del materiale depositato
- Analisi microstrutturale al SEM
- Densità geometrica
- Porosità con porosimetria a mercurio
- Densità ad elio
- Resistenza a flessione

Per confermare la ripetitività del processo saranno testati a flessione 3 provini ricavati da ciascun pannello.

I test di flessione saranno eseguiti nel Laboratorio Prove Meccaniche di FN utilizzando la macchina universale “INSTRON” mod. 4507 secondo le procedure di laboratorio e le normative specifiche.

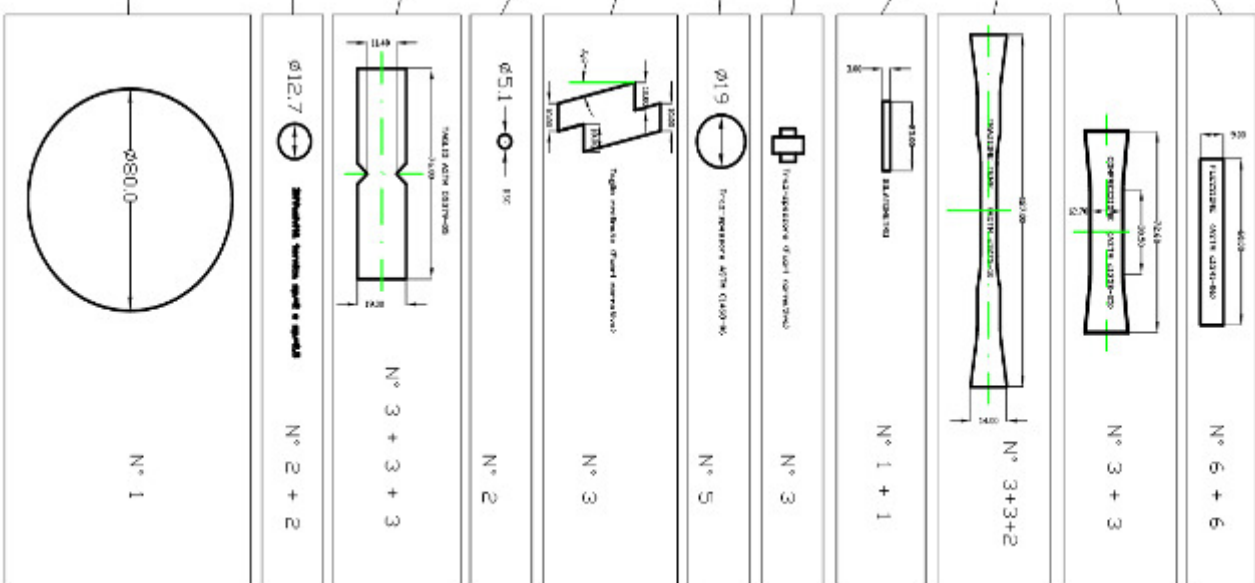
### **3.2.5. Piano di taglio**

Sarà effettuata da ENEA una caratterizzazione approfondita con prove meccaniche, termiche ed in litio fuso sui campioni di composito SiC/SiC forniti da FN.

Di seguito è riportato l’elenco delle tipologie di provini e le quantità richieste:



Tipo campioni	Normativa	Fill Yarn	Warp Yarn	45°
Flessione	ASTM C1341-06	6	6	
Compressione	ASTM C1358-05	3	3	
Trazione	ASTM C1275-10	3	3	2
Dilatometro		1	1	
Tipo campioni	Normativa	n° provini		
Trazione attraverso lo spessore	non standard (allegato 2)	3		
Trazione attraverso lo spessore	ASTM C1468-06	5		
Taglio	non standard (allegato 5)	3		
DSC		2		
Tipo campioni	Normativa	in-plane shear 1-2	interlaminar shear 1-3	interlaminar shear 2-3
Taglio	ASTM D5379M-	3	3	3
Tipo campioni	Normativa	n° campioni S=2mm	n° campioni S=2,5mm	
Diffusività termica		2	2	
Tipo campioni	Normativa	disco $\Phi=80$ mm s= 3mm		
prova il litio fuso		1		





 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    38    di :    24
--	---	---

**Figura 11 – Prospetto provini richiesti da ENEA**

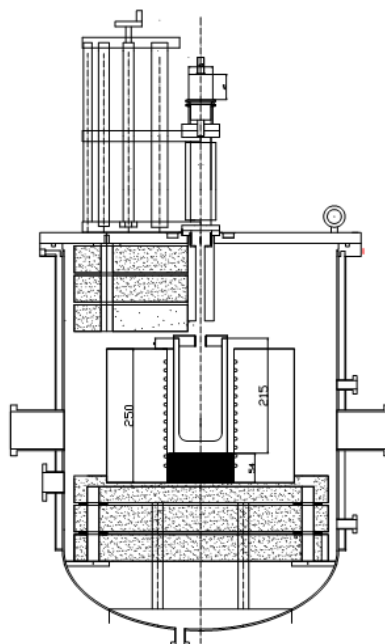
Nel corso del presente Accordo di collaborazione per ENEA sono sorte esigenze particolari e potrebbero essere aggiunti al seguente prospetto ulteriori provini, per una caratterizzazione più completa.

Alcuni provini sono di geometria molto particolare e, per la loro realizzazione, si è contattata una ditta esterna per ottenerli mediante taglio laser.

### **3.3 Studio fattibilità crogiolo**

È sorta l'esigenza per ENEA, per le prove di caratterizzazione di erosione/corrosione in litio fuso, di realizzare un crogiolo per il contenimento ed il riscaldamento del litio.

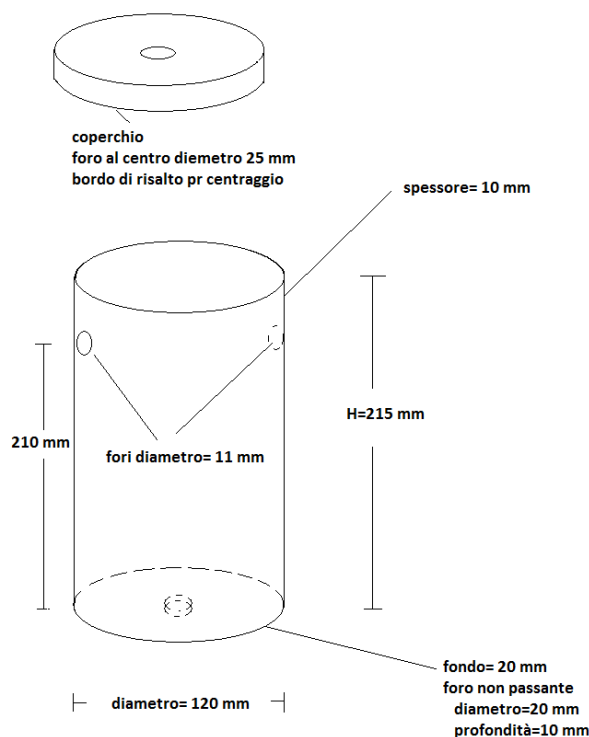
Sono stati forniti da ENEA gli schemi delle attrezzature (figura 12) con le dimensioni del manufatto.



**Figura 12 – schema apparato sviluppato da ENEA per prove di caratterizzazione di erosione-corrosione (al centro il crogiolo in oggetto)**

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    39    di :    24
--	---	---

Le dimensioni finali del manufatto sono riportate nello schema seguente:



**Figura 13 – Dimensioni e caratteristiche del crogiolo**

Inizialmente si era ipotizzato di realizzare il prototipo utilizzando fibre di carburo di silicio Tyranno.

Analizzando attentamente gli spessori e le dimensioni dell'oggetto è emerso che la quantità di fibre necessarie erano pari a circa 7 m<sup>2</sup>.

Essendo il Tyranno un materiale molto costoso (qualche migliaio di euro/m<sup>2</sup>) ed essendo il crogiolo in una fase di studio di fattibilità, in accordo con ENEA, si è deciso di utilizzare carbonio come fibre, mantenendo il carburo di silicio come matrice.

A differenza dei pannelli, per questo tipo di manufatto non sono richieste particolari caratteristiche meccaniche ad eccezione della tenuta ermetica, dovendo contenere il litio fuso.

È stata quindi scelta come tecnologia di infiltrazione la Polymer Infiltration and Pyrolysis (PIP).

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    40    di :    24
--	---	---

Gli spessori in gioco sono elevati rispetto ai tipici CMC prodotti e la tecnologia CVI avrebbe richiesto un numero imprecisato di cicli di densificazione non essendo sicuri di raggiungere l'obiettivo prefissato.

Il processo PIP consiste nell'impregnazione delle preforme fibrose con un polimero liquido (precursore di SiC) e nel suo successivo trattamento termico di reticolazione.

Un successivo trattamento termico di pirolisi converte il polimero in ceramico. Dopo la pirolisi i CMC presentano elevata porosità poichè una frazione consistente della massa del polimero (40-70%) evacua sotto forma di oligomeri a basso peso molecolare e prodotti gassosi. Per ottenere matrici ad elevata densità è stato necessario quindi ripetere diverse volte le fasi di infiltrazione e pirolisi.

Il precursore di PIP impiegato in questo processo è CERASET PSZ20 fornito dalla Clariant.

Per i cicli di preparazione della preforma e di densificazione tramite tecnologia PIP è stato utilizzato il forno ITEM (figura 14).



**Figura 14 – Forno di pirolisi ITEM**

Il forno ITEM ha dimensione interna di camera utile pari a  $\varnothing = 250$  mm con profondità di 1000 mm; è in grado di arrivare alla massima temperatura di 1200 °C in atmosfera inerte (flusso di Argon).

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    41    di :    24
--	---	---

### 3.3.1. Realizzazione prototipo

È stato eseguito uno studio per la progettazione del crogiolo: inizialmente si è ipotizzato di realizzarlo in un unico pezzo. Le tele di carbonio non sono però facilmente modellabili, e lo spessore di 20 mm del fondo impone l'utilizzo di circa 80 tele creando diversi problemi su come "bloccare" le tele in modo da fornire la giusta pressione nella fase di formazione della preforma.

A causa dei diversi problemi riscontrati si è deciso di dividere il manufatto in due parti, il fondo di spessore 20 mm e il tubo, e unire in una seconda fase le due parti.

Con questo tipo di geometria non è possibile utilizzare l'autoclave per la realizzazione della preforma.

Per la realizzazione del tubo è stata tagliata una striscia di tela di carbonio di larghezza 210 mm e lunghezza 7 m.

È stato utilizzato un tubo di supporto, diametro 95mm circa, su cui poter arrotolare le tele e un foglio di alluminio di spessore 1 mm circa posto tra tubo di supporto e fibre (figura 15).



**Figura 15 – Materiale utilizzato per la preparazione del tubo**

La striscia di carbonio è stata arrotolata cercando di dare la massima pressione possibile e quindi infiltrata con resina fenolica in polvere.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    42    di :    24
--	---	---



**Figura 16 – Particolari dell’infiltrazione**

L’estremità finale della tela è stata fissata utilizzando un foglio di alluminio e come ultimo è stato impiegato un film termoretraibile con lo scopo di comprimere il tubo durante la cura della resina.

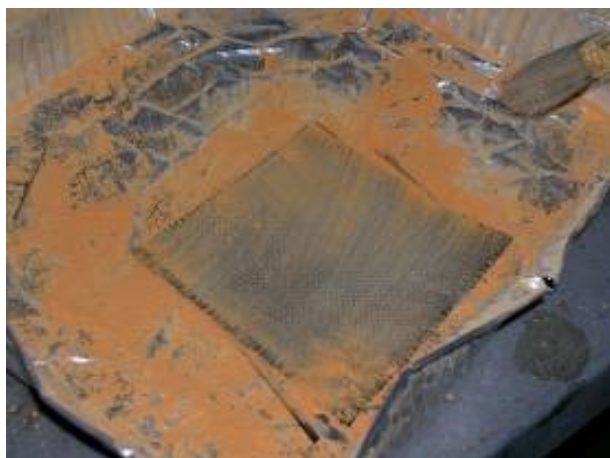
Essendo il tubo di supporto cavo è stato possibile tenere sollevata la preforma durante il ciclo di cura della resina, introducendo un tubo di grafite all’interno a sua volta appoggiato a due ripiani di grafite.

Per quanto riguarda il fondo si è scelto di realizzare una preforma quadrata di dimensioni 140x140x20 mm circa e di ricavare successivamente il tondo.

Sono state infiltrate e laminate 90 tele con lo scopo di ottenere uno spessore finale maggiore di quello richiesto in modo tale da garantire eventuali lavorazioni meccaniche nel caso di non perfetta planarità del crogiolo finale (figura 17).

Le tele sono state chiuse in uno stampo di grafite, verificando che la distanza tra i due ripiani fosse uguale.

Con la stessa tecnologia del fondo è stata realizzata una piastra 130x130x10 mm (45 tele) da cui ricavare, con lavorazioni meccaniche successive alla densificazione, il coperchio.



**Figura 17 – infiltrazione fibre di carbonio; stampo utilizzato per la preparazione della preforma del fondo e del coperchio**



**Figura 18 – Particolari della chiusura dello stampo**

Su ogni componente del crogiolo è stato effettuato un trattamento in forno di pirolisi fino a 500°C, con un ciclo molto lento, per la cura della resina.

Sono stati rimossi i fogli di alluminio all'interno ed all'esterno del tubo, il tubo e il fondo sono stati poi reinserti in forno per un ciclo di pirolisi a 1000°C in modo da eliminare eventuali residui organici.

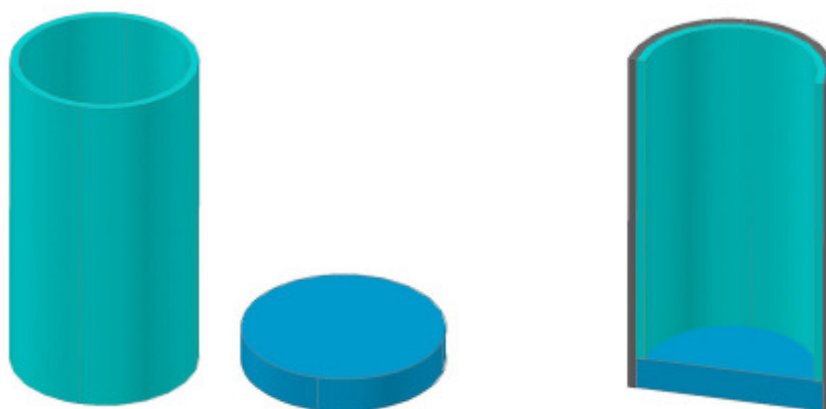
Dalla preforma quadrata è stato ricavato un tondo (figura 19).



**Figura 19 – Preforme del tubo e del fondo (dopo rifilatura)**

Sono stati effettuati 3 cicli di PIP sui due campioni, tubo e fondo: impregnazione con il precursore liquido, e trattamento termico a 1000°C per la conversione da polimero a ceramico. Lo scopo di densificare parzialmente i due campioni prima dell'assemblaggio è stato quello di dare una maggior consistenza al tubo e migliorare la densificazione finale.

Le due parti, tubo e fondo, sono state assemblate una sopra l'altra (figura 20), e sono state avvolte, ripetendo il procedimento impiegato per la realizzazione del tubo, con una striscia di tela di carbonio di larghezza 215 mm (larghezza tale da permettere di abbracciare sia tubo che fondo) e lunghezza 6 metri (le lunghezze delle due striscie sono state valutate in modo da ottenere uno spessore finale della parete del crogiolo di 10 mm).



**Figura 20 – Schema di assemblaggio del crogiolo**

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    45    di :    24
--	---	---

L'insieme è stato fissato con un foglio di alluminio e film termoretraibile e quindi sottoposto prima alla cura della resina a 500°C e successivamente, dopo aver rimosso l'alluminio, a una pirolisi a 1000°C.

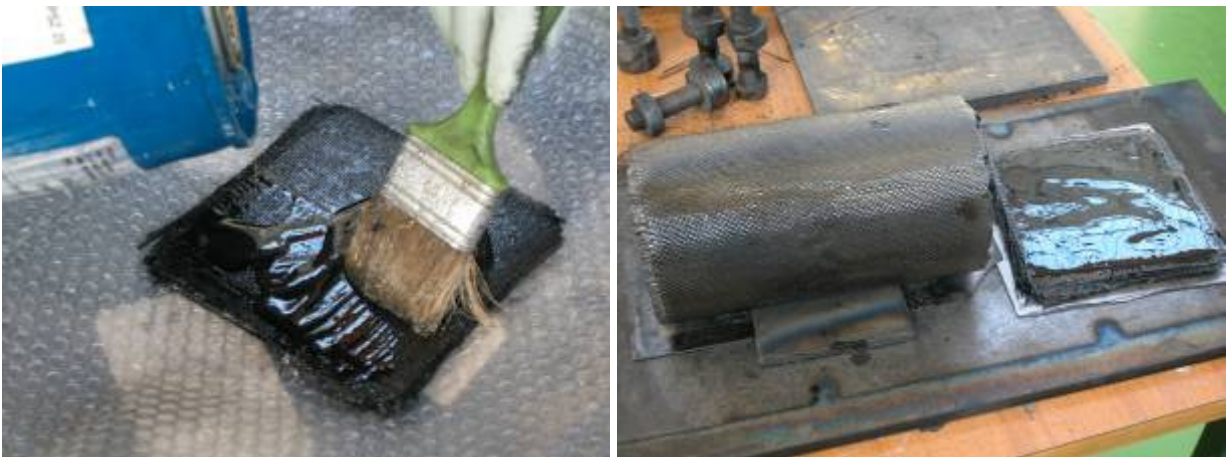
In questo caso, essendo il fondo del tubo chiuso, non è stato possibile sollevare dal fondo del forno la preforma, e tantomeno mantenerla in posizione verticale a causa delle sue dimensioni.

La preforma è stata appoggiata sul fondo del forno ed è rimasta leggermente “piatta” nel punto di appoggio.

Il crogiolo così ottenuto, insieme al pannello da cui ricavare il coperchio, è stato poi sottoposto a diversi cicli di densificazione tramite tecnologia PIP (figura 21 e 22) per raggiungere la massima densità possibile, fino a quando non si sono riscontrate cioè variazioni di peso a seguito di un trattamento.



**Figura 21 – Impregnazione del crogiolo prima del trattamento termico**





 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    46    di :    24
--	---	---

**Figura 22 – Impregnazione del pannello da cui è stato ricavato il coperchio; disposizione su ripiano di grafite dei campioni infiltrati prima dell’inserimento nel forno di pirolisi**

Sono in corso di completamento le lavorazioni meccaniche per

- realizzazione del coperchio, con foro centrale
- fori passanti sulla parete del crogiolo
- foro non passante sul fondo del crogiolo.

#### 4. CONCLUSIONI

La presente relazione costituisce il rapporto conclusivo relativo all’Accordo di Collaborazione tra ENEA ed FN S.p.A. per “Messa a punto del processo per la realizzazione di pannelli in SiC/SiC per caratterizzazioni fisico-meccaniche ed in litio liquido” (dell’Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico – PAR2010 - progetto 1.3.2.b “Attività di fisica e tecnologia della fusione complementari ad ITER, denominate “Broader Approach””).

Le attività erano divise in due parti principali:

- Realizzazione pannelli in SiC/SiC
- Studio fattibilità crogiolo

##### Pannelli

Utilizzando materiali acquisiti da fornitori qualificati, sono state realizzate due preforme di dimensioni 250x200x3 mm in fibre di carburo di silicio.

Dopo un ciclo di pirolisi a 1000°C, è stata depositata, con processo Chemical Vapour Infiltration (CVI), l’interfase di carbonio necessaria per proteggere le fibre e migliorare le proprietà meccaniche del composito finale.

Utilizzando la tecnologia CVI sono stati densificati i pannelli. Con circa 50 ore di infiltrazione si è ottenuta una densità di circa 2 g/cm<sup>3</sup>, ancora inferiore rispetto alle specifiche richieste di 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

Il processo CVI è il migliore per ottenere compositi con elevate densità e caratteristiche ottimali per essere impiegati nell’ambito fusionistico. I tempi di realizzazione dei compositi sono molto lunghi, considerando anche i tempi dovuti a manutenzioni richieste per il mantenimento in efficienza dell’impianto.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    47    di :    24
--	---	---

Per poter fornire ad ENEA un materiale adatto allo scopo, anche dopo la conclusione del contratto FN si impegna ad arrivare a conclusione della densificazione dei pannelli via CVI, e a depositare un coating finale protettivo con un ciclo di Chemical Vapour Deposition (CVD).

Le caratterizzazioni finali saranno riportate nella revisione 1 della seguente relazione.

### Crogiolo

FN ha studiato attentamente le informazioni tecniche relative al crogiolo necessario per il contenimento del litio liquido per prove di erosione corrosione.

Il crogiolo ha dimensioni e, soprattutto, spessori elevati, rispetto ai CMC normalmente realizzati in FN.

Dato il tipo di geometria, non è stato possibile realizzare la preforma in autoclave, ma si è adottato un altro procedimento interamente svolto in FN.

A causa della scarsa modellabilità delle fibre di carbonio per la realizzazione della preforma, non è stato possibile realizzare il crogiolo in un unico manufatto. Si è scelto, quindi, di realizzare il campione in due parti (parete laterale e fondo), effettuare alcuni cicli di densificazione tramite tecnologia Polymer Infiltration and Pyrolysis (PIP), ed assemblarle successivamente.

Dopo l'assemblaggio si è conclusa la densificazione e si stanno ultimando le lavorazioni meccaniche finali.

Nel corso delle prove di fabbricazione del crogiolo si sono riscontrati diverse problematiche: gli spessori sono molto elevati e quindi, oltre a problemi di formatura della preforma, è difficoltosa anche la densificazione delle fibre. Nonostante ciò si è ottenuto un primo prototipo.

Le difficoltà incontrate ed i costi del materiale hanno portato a valutare l'ipotesi di prendere in considerazione altre tipologie di materiali che potranno essere testate nel proseguo dell'attività.

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.            0  Pag. :    48    di :    24
--	---	---

# Allegato A



Quality Inspection Data Sheet

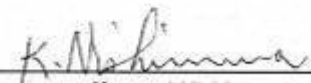
U- 0706051  
 P.O.No.4500007318  
 Order No. 26856/0

UBE INDUSTRIES, LTD  
 1978-10 Kogushi, Ube City,  
 Yamaguchi Prefecture  
 755-8633 Japan

Properties	Inspection Value
Quality of Fabric	
Type	PSA-S17I16PX (Plain Weave)
Lot of Fabric	0706031
Density of Fabric	17 Yarns/inch × 17 Yarns/inch
Weight of Fabric	259.7 g/m <sup>2</sup>
Size	400mmW × 17.5m
Quantity	7.0 m <sup>2</sup>
Quality of Fiber	
Type	SA3-S1I16PX
Grade	SA
Filament Diameter	7.5 μ
Filaments/Yarn	1600
Density	3.1 g/cm <sup>3</sup>
Tex	190 g/1000m
Tensile Strength*1	2.14 GPa
Tensile Modulus*1	373 GPa
Sizing	Polyethylene Oxide
Amount of sizing	0.66 wt%
Remarks	*1 Strand method; gauge length: 200mm

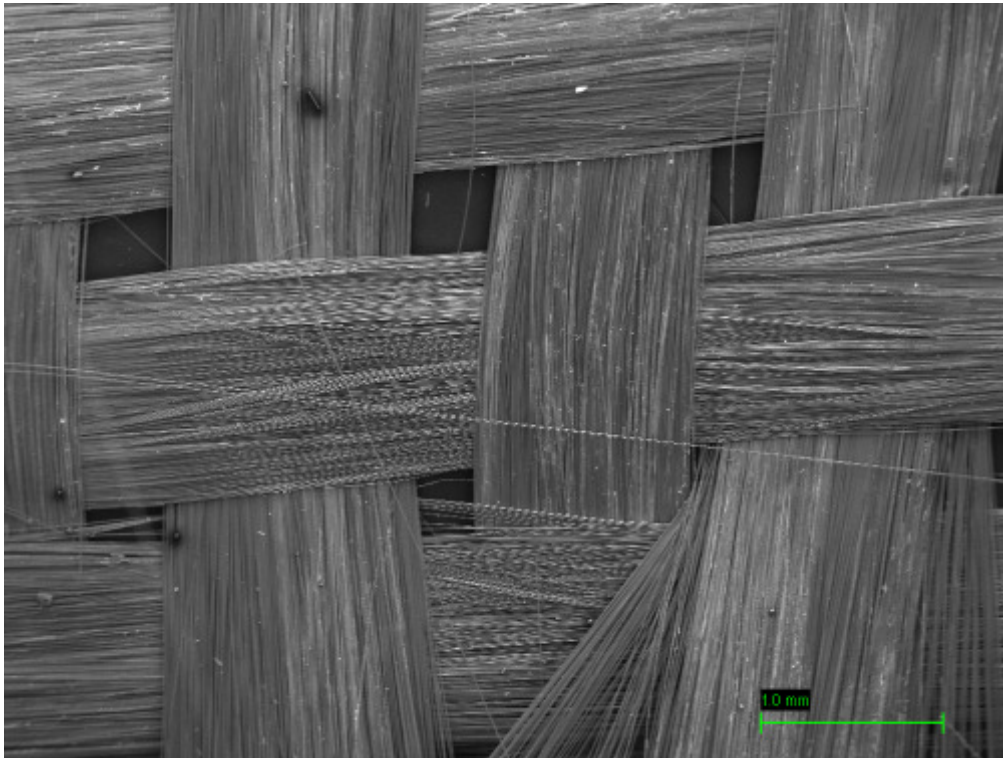
Quality Assurance Dept.

Prepared;

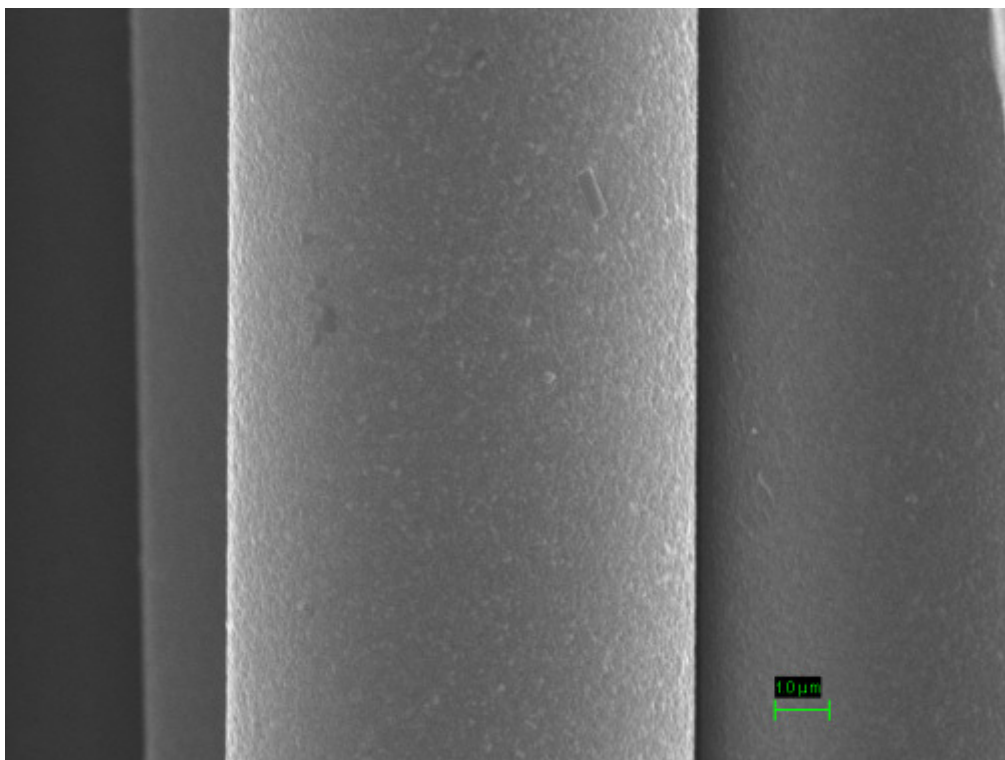
  
 Katsumi Nishimura

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <i>LAM 032 R 368</i>	Rev.           0  Pag. :   50   di :   24
--	---	---

## Allegato B



**Ingrandimento 50X**



**Ingrandimento 15kX**

Project: RA3276  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 3

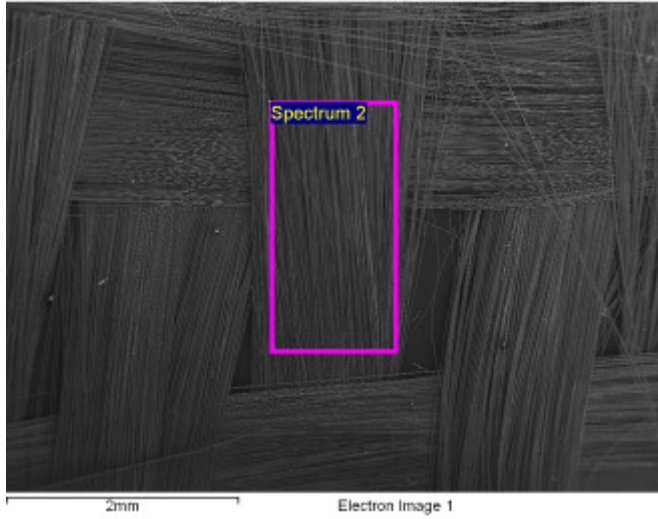
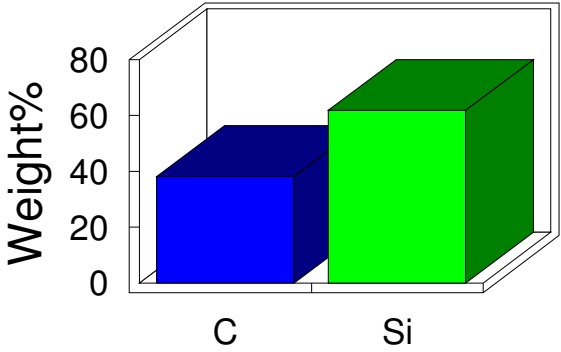
Sample: tessuto in SiC  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 28-Jun-2011 02:49 PM  
 Livetime (s) : 49.96  
 Real time (s) : 62.42  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 50 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

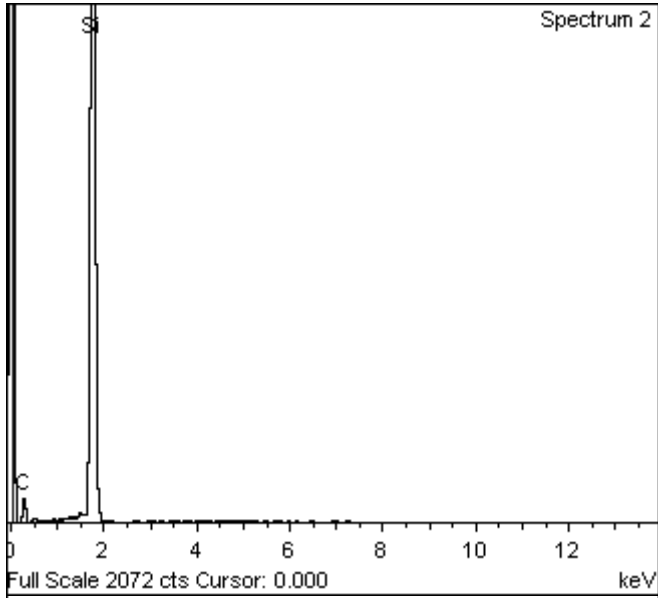


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	37.93	58.83
Si K	62.07	41.17
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	



 <p><b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><i>LAM 032 R 368</i></p>	<p>Rev.            0</p> <p>Pag. :    53    di :    24</p>
---	--	--

## Allegato C



Project: RA3277  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

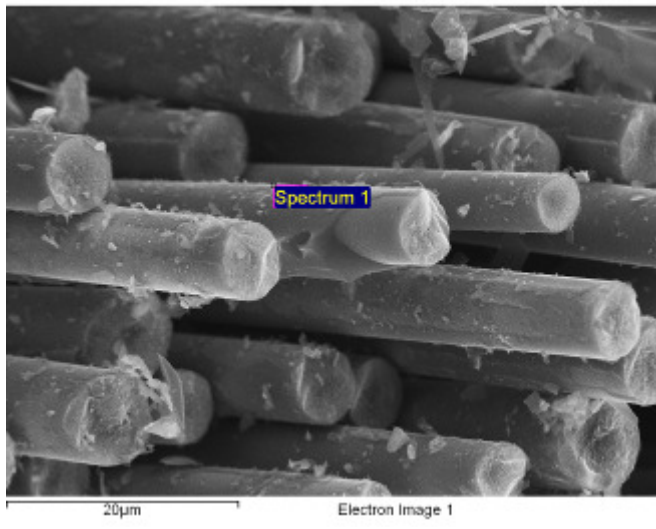
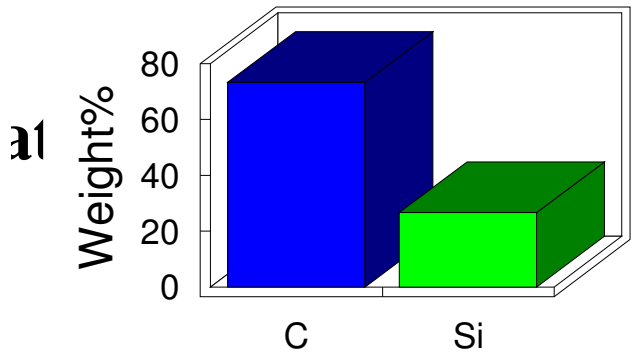
Sample: ADP3-1  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 5-Jul-2011 12:04 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 56.53  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 5000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

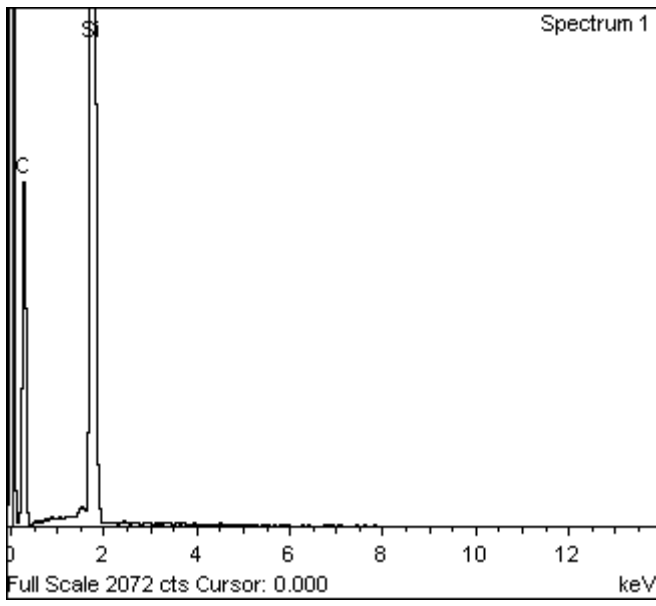


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 9

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	73.27	86.51
Si K	26.73	13.49
Totals	100.00	





Project: RA3277  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

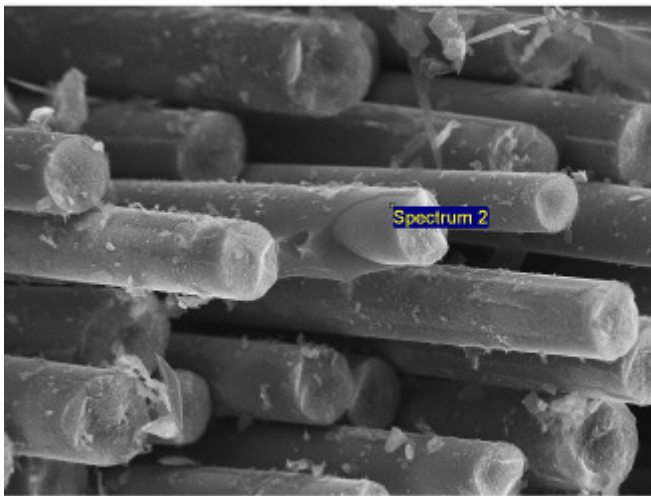
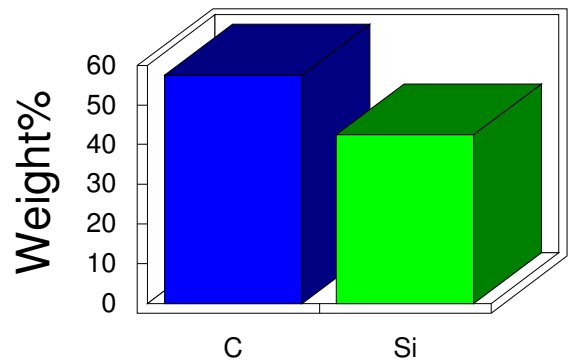
Sample: ADP3-1  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 5-Jul-2011 12:05 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 57.06  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 5000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 5

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	57.49	75.97
Si K	42.51	24.03
Totals	100.00	

