



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 prove di erosione-corrosione sul composito ceramico SiC/SiC

A.Moriani, S.Tosti, F.Marini, L.Bettinali, R.Borelli

Report RdS/2011/390

RAPPORTO SUI RISULTATI DELLE PROVE DI EROSIONE-CORROSIONE SUL COMPOSITO CERAMICO SIC/SIC

A.Moriani, S.Tosti, F.Marini, L.Bettinali, R.Borelli (ENEA)

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 prove di erosione-corrosione 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, prove in litio piombo

Sommario

Questo rapporto descrive le attività condotte dall'ENEA per la caratterizzazione dei fenomeni di erosione-corrosione di campioni di SiC/SiC in litio-piombo. Le prove di caratterizzazione verranno condotte in un forno ad alta temperatura dove un campione di SiC/SiC rotante verrà immerso in un crogiolo contenente litio-piombo.

Nella prima parte di questo rapporto viene riportato un documento che analizza le applicazioni previste per il composito SiC/SiC quale materiale strutturale e funzionale per le future macchine a fusione (ITER e DEMO). Sulla base di queste applicazioni sono stati individuati i requisiti di progetto del forno ad alta temperatura e le relative condizioni sperimentali.

Nella seconda parte di questo rapporto viene descritto il progetto meccanico preliminare del forno ad alta temperatura che è stato realizzato sulla base dei risultati dei lavori sperimentali precedenti nei quali sono stati studiati i fenomeni di erosione-corrosione di SiC/SiC in litio-piombo.

Nella parte finale di questo rapporto, viene descritto lo stato della costruzione del forno ad alta temperatura e i risultati di prove preliminari di erosione-corrosione in corso presso i laboratori dell'ENEA Frascati.

Note
Copia n.
In carico a:

2			NOME	<i>A.Moriani</i>		
			NOME	<i>S.Tosti</i>		
1			NOME	<i>F.Marini</i>		
			NOME	<i>L.Bettinali</i>		
0	EMISSIONE	30/11/2011	NOME	<i>R.Borelli</i>		
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

Tabella dei contenuti

1. Premessa.....	5
2. Short report on SiC composites (SiC _f /SiC) for fusion reactors.....	6
3. Investigation of the erosion-corrosion of SiC and SiC _f /SiC in Pb17Li.....	9
4. Prove preliminari di erosione-corrosione sul composito ceramico SiC/SiC realizzato da FN.....	21
5. ALLEGATO 1 Rapporto tecnico CVI032 R368 edito da FN.....	30

Premessa

Questo rapporto descrive le attività condotte dall'ENEA per la caratterizzazione dei fenomeni di erosione-corrosione di campioni di SiC/SiC in litio-piombo. Le prove di caratterizzazione verranno condotte in un forno ad alta temperatura dove un campione di SiC/SiC rotante verrà immerso in un crogiolo contenente litio-piombo. L'ENEA ha in carico la realizzazione del forno ad alta temperatura che verrà quindi trasportato in Giappone dove verranno realizzate le prove finali di erosione-corrosione di lunga durata.

Nella prima parte di questo rapporto viene riportato un documento che analizza le applicazioni previste per il composito SiC/SiC quale materiale strutturale e funzionale per le future macchine a fusione (ITER e DEMO). Sulla base di queste applicazioni sono stati individuati i requisiti di progetto del forno ad alta temperatura e le relative condizioni sperimentali.

Nella seconda parte di questo rapporto viene descritto il progetto meccanico preliminare del forno ad alta temperatura che è stato realizzato sulla base dei risultati dei lavori sperimentali precedenti nei quali sono stati studiati i fenomeni di erosione-corrosione di SiC/SiC in litio-piombo.

Nella parte finale di questo rapporto, viene descritto lo stato della costruzione del forno ad alta temperatura e i risultati di prove preliminari di erosione-corrosione in corso presso i laboratori dell'ENEA Frascati.

**SHORT REPORT ON SiC COMPOSITES (SiC_f/SiC) FOR FUSION
REACTORS**

Summary

This report represents a short communication prepared in the framework of activities for the task 1.2.5 of DEMO R&D for IRFERC.

The aim of this report is to provide literature information on the state- of-the-art about:

- previous experiments carried out on the interactions of SiC composites with LiPb,
- design requirements for the applications of SiC composites in future liquid blankets.

On the basis of this literature survey, the testing conditions and the operative parameters of the experimental setup to be realized in the framework of the task 1.2.5 are discussed with particular regards to the temperature and the SiC material/LiPb relative velocity.

1. Previous experiments

Three previous experiments on interactions of SiC composites with LiPb have been found in literature. The results described below are resumed in the Table I.

La Barbera et al studied the stability of SiC CVD coated-CVI SiC_f/SiC in Pb–17Li flowing at 0.5 m/s. The tests have been carried out at 550 °C up to 3000 h exposure and demonstrated the good stability of these composites under the investigated conditions [1].

Corrosion–erosion test with a rotating CVD SiC coated-CVI SiC_f/SiC composite specimen have been performed by French researchers. In these dynamic tests the material was kept in rotation for 3000 h in a Pb–17Li bath at 800 °C. The liquid metal-specimen relative velocity was about 1 m/s. Post exposure examination showed that, although metal infiltration occurred in the composite, no significant corrosion–erosion took place [2,3].

Test at higher temperature have been carried out under static conditions. Pint et al exposed as manufactured CVI SiC_f/SiC composites CVD coated to isothermal static Pb–17Li 5000 h at 800 °C and 1000 h at 1200 °C. Chemical analysis of Pb–17Li before and after exposure and post exposure examinations of the SiC composite suggested that no or negligible dissolution occurred during testing. Dissolved Si was detected in the Pb–Li after the highest temperature exposures suggesting that SiC operation may be limited to < 1100 °C in Pb–Li [4].

Table I – Erosion/corrosion experiments of SiC CVD coated-CVI SiC_f/SiC composites into Pb–17Li.

T, °C	v, m s ⁻¹	duration, h	note	ref.
550	0,5	3000	good stability	[1]
800	1	3000	no significant erosion-corrosion	[2,3]
800	0	5000	no or negligible dissolution occurred during testing	[4]
1200	0	1000	dissolved Si was detected in the Pb–Li	[4]

2. DEMO relevant design requirements

SiC composites have been studied for applications as structural/functional materials in the designs of DEMO blankets and of test blanket modules of ITER.

In the TAURO blanket concept proposed by CEA, a self-cooled LiPb breeder used SiC/SiC as the box of the blanket. Maximum LiPb velocity is 1 m/s just behind the FW while it is 0,06 m/s at the outlet collector of the blanket [5]

In a following study, where the dual coolant blanket of the EU power plant conceptual design has been considered, inserts of SiC/SiC (stiffening grids) have been proposed in the FW of the Eurofer

blanket structure for electrical insulation. In this design, LiPb inlet/outlet temperatures have been 470/700 °C and its velocity 0,1 m/s [6]

Among the ITER test blanket modules, the US design considered a dual coolant LiPb concept which uses a SiC composite insulator between the liquid breeder and the ferritic steel box of the blanket. The designed operating conditions are: LiPb inlet/outlet temperatures 460/700 °C and mean velocity 0,06 m/s even though higher velocities are foreseen in some parts of the circuit [7].

In the EU test blanket module of ITER an helium cooled lithium lead concept has been studied. In this design, PbLi circulates at few mm/s while the temperatures are above 500 °C [8].

SiCf/SiC composites have been also studied in China as functional materials (flow channel insert, FCI) for liquid metal ITER-TBM for DEMO. Particularly, studies of compatibility at 800-1000 °C are to be considered [8].

3. Discussion

The previous erosion/corrosion experiments have been carried out up to 800 °C under dynamic conditions (rotating specimen or flowing LiPb) while at higher temperatures (1200 °C) only static tests have been performed.

The analysis of the liquid blanket design in which SiC composites have been considered shows that mean velocity of LiPb vs. SiC material is around 0,1 m/s while higher velocities (1 m/s and above) are foreseen in limited sections of the circuits. In the several design scenarios, operating temperatures of about 500 °C are reported with maximum values of 700 °C.

On the basis of the above literature, the following considerations are given.

- Temperature: the previous tests under dynamic conditions have been performed up to 800 °C. The proposed temperature for the new tests under dynamic conditions (i.e. rotating target) should be 1000 °C. It is noteworthy that such a temperature is well above the maximum design temperature of 700 °C and then the tests will be considered performed under pessimistic conditions.
- Velocity: all the designs of liquid blankets are considering 0,1 m/s as the mean velocity of LiPb while 1 m/s could be considered as a maximum velocity. For this reason, the proposed test velocity should be 0,1 m/s with a special investigation (short time experiments) at higher velocity (0,5 m/s).
- Duration: on the basis of previous experiences, the duration of 3000 h should be considered enough to produce valid testing results for the velocity of 0,1 m/s while a short test (hundreds of hours) could be carried out at higher velocity (0,5 m/s), too.

By resuming, the proposed experimental setup characteristics should be:

- maximum temperature **1000 °C**,
- LiPb/SiC material relative velocity in the range **0,1-0,5 m/s** (depending on the duration of the test, see below),
- short test: duration **100-300 h with a LiPb/SiC relative velocity of 0,5 m/s**,
- long test: duration **3000 h with a LiPb/SiC relative velocity of 0,1 m/s**.

**INVESTIGATION OF THE EROSION-CORROSION OF SiC and
SiC_f/SiC in Pb17li**

EXECUTIVE SUMMARY

This report describes the activities concerning the mechanical design of the experimental apparatus for testing the compatibility of SiC_f/SiC specimens into PbLi at high temperature.

The design activities have been based on previous works carried out by the international community. Especially, the experiments performed by the following researchers have been considered:

- P. Delofre (CEA) studied the compatibility of SiCSiC with flowing Pb17Li at T=800 °C with a rotating specimen ($v = 0.25 \div 1 \text{ m s}^{-1}$),

- A. La Barbera (ENEA) completed the compatibility study (up to 6000 h) with flowing Pb17Li (T=600 C, $v=0.5 \text{ m s}^{-1}$) and verified its effect on physical and mechanical properties,

- B.A. Pint (ORNL) carried out tests of monolithic SiC into PbLi at 800° C and 1100°C in a static capsule test.

On the basis of the results reported by these previous studies, the design of the apparatus planned to operate at high temperature (1100-1200 °C) with a rotating target has been approached in ENEA. Particularly, the concerns related to the resistance at high temperature of the experimental chamber materials, the heating and insulation elements and experimental procedures have been addressed.

Accordingly to the above considerations, this document reports the activities carried out by ENEA Frascati laboratories during the period 2007-2008:

- the analysis of previous works carried out by the international scientific community on the compatibility of SiC based material into PbLi (2007),

- the mechanical design of the experimental apparatus to be manufactured by ENEA (2008).

1. INTRODUCTION

SiC_f/SiC Ceramic Matrix Composites (CMC) are candidate structural material for fusion power reactor applications because of their favorable thermal-mechanical and low activation properties [1]. Among their different manufacturing techniques, presently the most employed are "Chemical Vapor Infiltration" (CVI) [2] and "Polymer Infiltration and Pyrolysis" (PIP) [3].

The compatibility of SiC/SiC composites with Pb–17Li is of interest, both as a non-structural, flow channel insert to reduce corrosion and the MHD pressure drop, and as a high temperature (1000–1100 °C) structural material [1, 4]. SiC dissolves readily in Li at <500 °C [5]. However, the

activity of Li is much lower in Pb-17Li (e.g., 1.2×10^{-4} at 500 °C) [6] such that the native surface oxide on SiC, SiO₂, is stable.

When proposed as structural material for PbLi breeding blankets, the SiC_f/SiC was studied in order to verify its compatibility under operating conditions suitable of such tokamak reactor components.

In the past two types of study describing the interaction between the PbLi and SiC_f/SiC were carried out:

- dynamic tests (rotating SiC_f/SiC specimens or flowing PbLi) at relatively low temperature 600-800 °C,
- static tests (monolithic SiC into PbLi) at higher temperature 1100 °C.

The future experiments planned in the framework of the DEMO R&D in the Broader Approach Activities (task T1-2-5) will join both the characteristics of the previous ones: dynamic tests (rotating SiC-based materials into PbLi) and high temperature (1100-1200 °C). These experimental conditions introduce significant difficulties in the experimental device design as a consequence of the reliability of the tested materials (PbLi and SiC-based materials) at high temperature with the materials used for building the experimental chamber/oven where the SiC_f/SiC specimen has to rotate at high velocity (up to 1 m s⁻¹).

2. ANALYSIS OF PREVIOUS RESEARCH WORKS

In the last years, the experimental tests carried out on the compatibility of SiC_f/SiC into PbLi have concerned two main operating conditions:

- dynamic tests, with rotating SiC-based materials or flowing PbLi,
- static tests with SiC-based materials sunk into PbLi.

2.1 Dynamic tests

The dynamic tests were performed by P. Delofre (CEA) and A. La Barbera (ENEA) on SNECMA CERASEP n31 SiC_f/SiC composite.

2.1.1 CEA experiments

The CEA researcher investigated the influence of Pb-17Li velocity on SiC_f/SiC composite corrosion. He used a rotating disk technique: the specimen to be tested is a disk rotating in Pb-17Li. The experimental conditions were the following: 800 °C with a rotational speed of 800 rpm (1.67 m s⁻¹) up to 3100 h. The experimental apparatus is schematically shown in the Fig. 1.

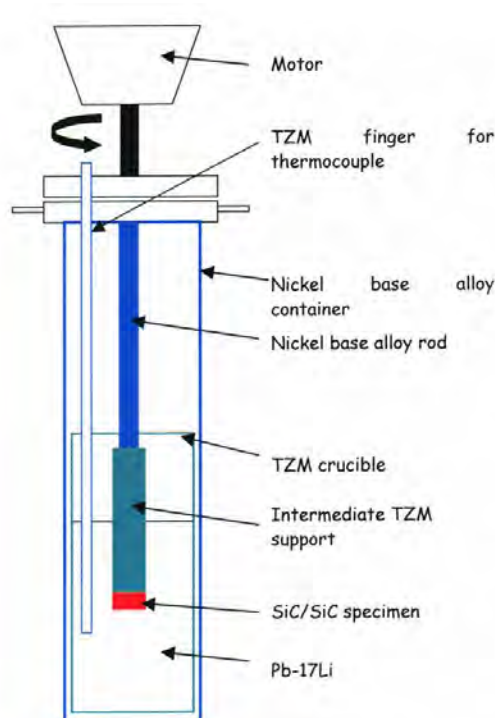


Fig. 1 - Dynamic tests: scheme of the CEA experimental apparatus.

The relatively low operating temperature (800 °C) permitted to use TZM alloy for the crucible and the intermediate specimen support and a Ni-based alloy for the container.

This study showed that the material has not reacted with the liquid alloy, differently as it has been observed in static tests. Penetration of Pb-17Li was only observed into the open porosity and it was due to the cutting of the specimen before test. Chemical analyses of the Pb-17Li alloy before and after the tests indicated respectively 13 ± 2 ppm and 12 ± 2 ppm of Si. Taking into account the uncertainties on these values, no variation of the Si content in Pb-17Li has been observed. These values are about the same as the Si content in static liquid Pb-17Li after the 3000 h test at 800°C and 1000 °C (i.e., 8 ppm). The main result is that no dissolution occurred during the test perhaps due to a low Si solubility in Pb-17Li.

2.1.2 ENEA experiments

This study verified the compatibility between the SiC_f/SiC composite and liquid Pb17Li at temperature of about 550-600°C for a significant exposure time (100, 1000 and 6000 hours) in physic-chemical conditions representative of those of the TAURO blanket. The scheme of the apparatus where the SiC_f/SiC specimens are in touch with flowing PbLi is shown in Fig. 2a and 2b (respectively, longitudinal and cross section of the testing channel).

Four commercial CERASEP N3-1 specimens in “as received” conditions and one without its SiC coating on one face were characterised before and after 1000 h of test. The eventual degradation of

mechanical and elastic properties by using non-destructive techniques that included geometrical dimensions, mass variation, longitudinal and flexural dynamic moduli of elasticity (by the longitudinal and flexural resonant frequency method) was evaluated.

The results of this study reported no dimensional changes, within the experimental error, but a weight increase was observed for all the specimens. As a consequence an apparent density increase ranged between 7 and 11% was calculated.

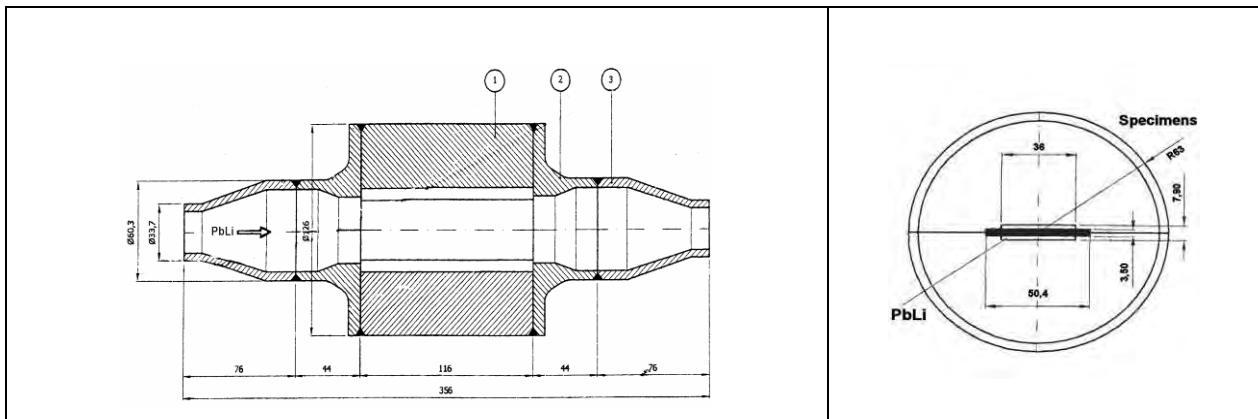


Fig. 2 - Dynamic tests: scheme of the ENEA experimental apparatus. Longitudinal (left) and cross (right) section of the testing channel.

Several cross sections of the SiC_f/SiC were observed by using scanning electron microscopy (SEM) with EDX analysis. Pb17Li was found to fill cavities inside all the specimens with or without SiC coating into the inner layer. Fig. 3 reports a SEM image of a cross section of SiC_f/SiC specimen after 100 h of exposure time in Pb17Li .

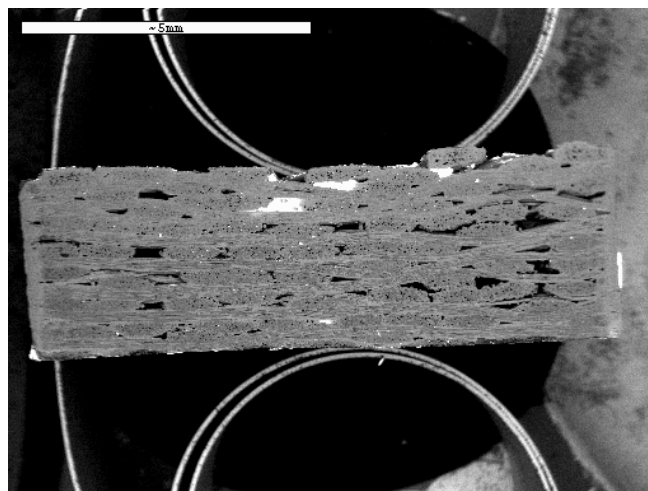


Fig. 3 - Dynamic tests: backscattered SEM image of a cross section of SiC_f/SiC specimen after 100 h of exposure time in Pb17Li .

Such sharp edge is present all over the cross sections obtained: moreover, no evidence of erosion was observed on the entire and the uncoated surface (see Fig. 4a and 4b).

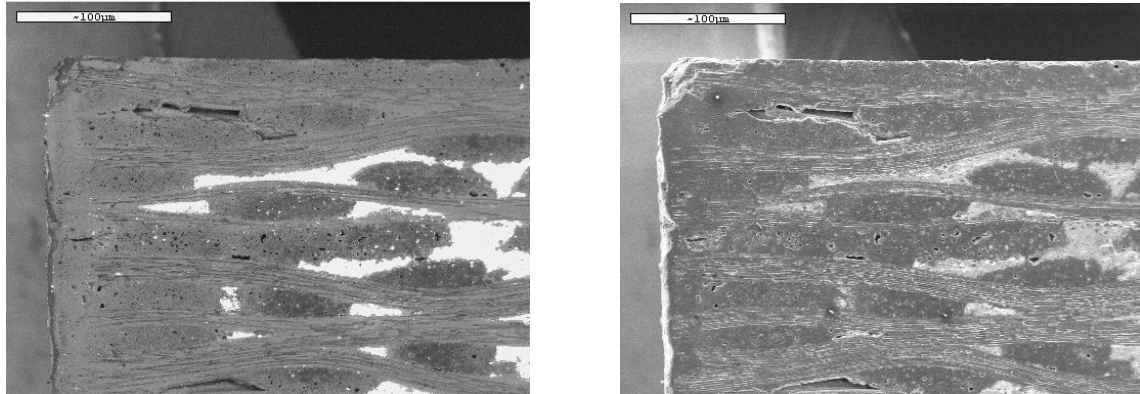
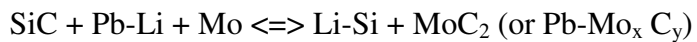


Fig. 4a (left) and 4b (right) - Dynamic tests: the sharp edge of a cross section obtained on the specimen with a surface without the SiC coating (a=secondary and b=backscattered images on a cross section of the specimen without SiC coating).

2.2 Static tests

The static tests have been carried out at Oak Ridge National Laboratory on monolithic SiC (Monolithic Rohm & Haas β -SiC, 99.9995% purity) with temperature up to 1100 °C: in particular, 3 x 7.5 x 12.5 mm samples obtained by chemical vapour deposition sunk into Pb (99.999%) + Li (140 ppm N).

The experimental apparatus is given schematically in Fig. 5: the inner capsule is made of SiC in order to avoid the formation of Mo-C compounds accordingly to the reaction:



The outer capsule is made of 304 stainless steel when operating at 800 °C and of Inconel when operating at 1100 °C: an alumina spacer is added when operating at 1100 °C in order to avoid the reaction of the outer capsule with the Mo.

After testing, the capsule is inverted in order to drain away the PbLi from the SiC specimen.

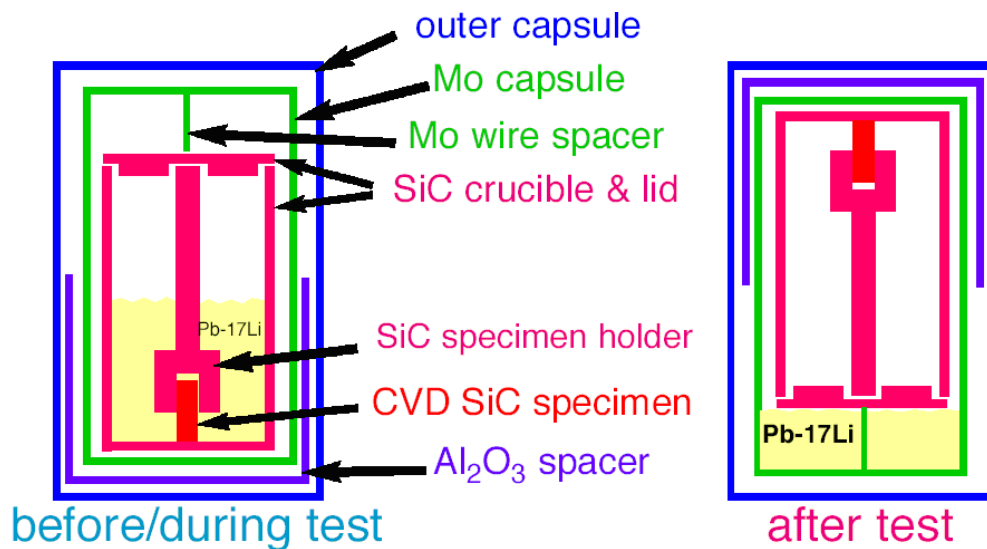


Fig. 5 - Static tests: ORNL experimental apparatus.

The results demonstrated the good compatibility between monolithic SiC and Pb-17Li at 800° C and 1100° C in the static capsule test. The liquid metal did not wet SiC at 800° C with only limited wetting after 1000 h at 1100° C: especially, about the liquid metal corrosion, the literature suggests that a lack of wetting precludes chemical reaction, mass transfer and penetration.

3. DESIGN OF THE ENEA EXPERIMENTAL APPARATUS

The task 1-2-5 of the DEMO R&D in Broader Approach Activities foresees the construction of an experimental apparatus for evaluating the erosion-corrosion of SiC and SiC_f/SiC in liquid metal (Pb-17Li) at a temperature of 1000-1100° C for a duration of 3000 h. The SiC or SiC_f/SiC specimens will be rotating: the specimen/liquid lithium relative velocity will be about 1 m s⁻¹.

Chemical analysis of Pb-17Li before and after exposure and post exposure examination of samples will be performed. In addition to the erosion-corrosion behaviour of SiC, the test will provide also information on the behaviour of fibres and inter-phase.

The equipment for the experimental tests will be designed and manufactured by ENEA and delivered to the Japanese Party.

3.1 Preliminary model of the experimental apparatus

A first design of the experimental device (see Fig. 6) takes into account the use of a vacuum chamber containing the oven consisting of the (electrical) heating system and the heat shields. A SiC crucible has been considered for holding the liquid PbLi with the rotating specimen and a

rotary/sliding feed-through permits both rotating (during the experiment) and standing up (once finished the experiment) the specimen.

However, this design does not consider the high vapour pressure of the liquid lithium alloy: by operating under vacuum, a significant evaporation of the liquid metal during the long-term experiment (3000 h) should be foreseen. These considerations led us to modify the design of the experimental device.

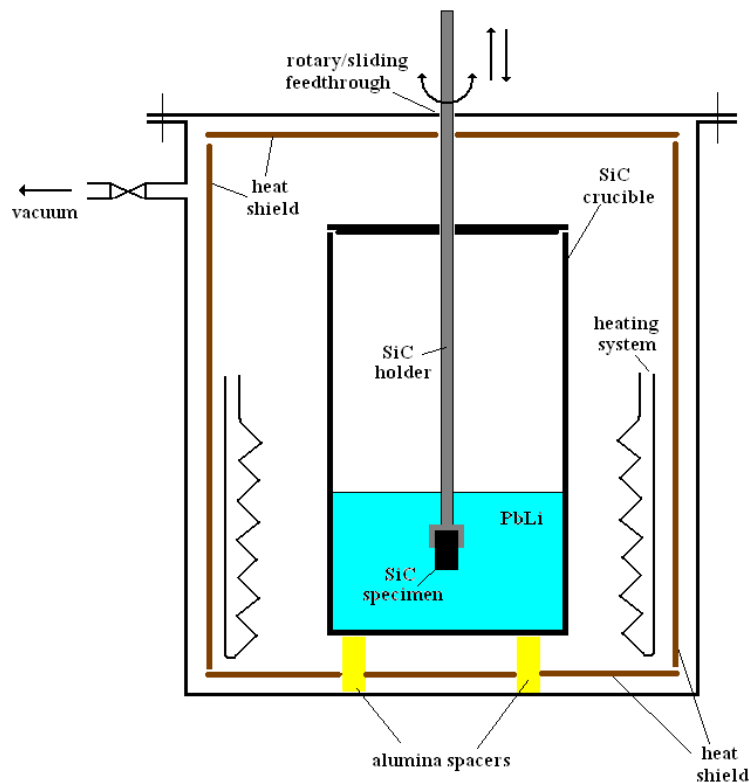


Fig. 6 - Scheme of the first model of the experimental apparatus.

3.2 Updated design of the experimental apparatus

In order to avoid the lithium evaporation, an inert gas (Ar or He) atmosphere is foreseen to be applied in the updated design. In this case, the heat losses by the convection heat transfer mechanism involve a significant modification of the experimental chamber design, see Fig. 7. The device consists of a water cooled chamber/oven in which a high density SiC crucible (diam. 120 mm x 250 mm height) is surrounded by a MOLY-D heating element (of power about 10 kW). Inside the chamber the heating insulation is obtained by polycrystalline alumina. Vacuum pumping is foreseen for sweeping the air before starting the experiment under inert gas atmosphere. Two

external motors permit the rotation and the sliding of the TZM tube supporting the SiC-based specimen.

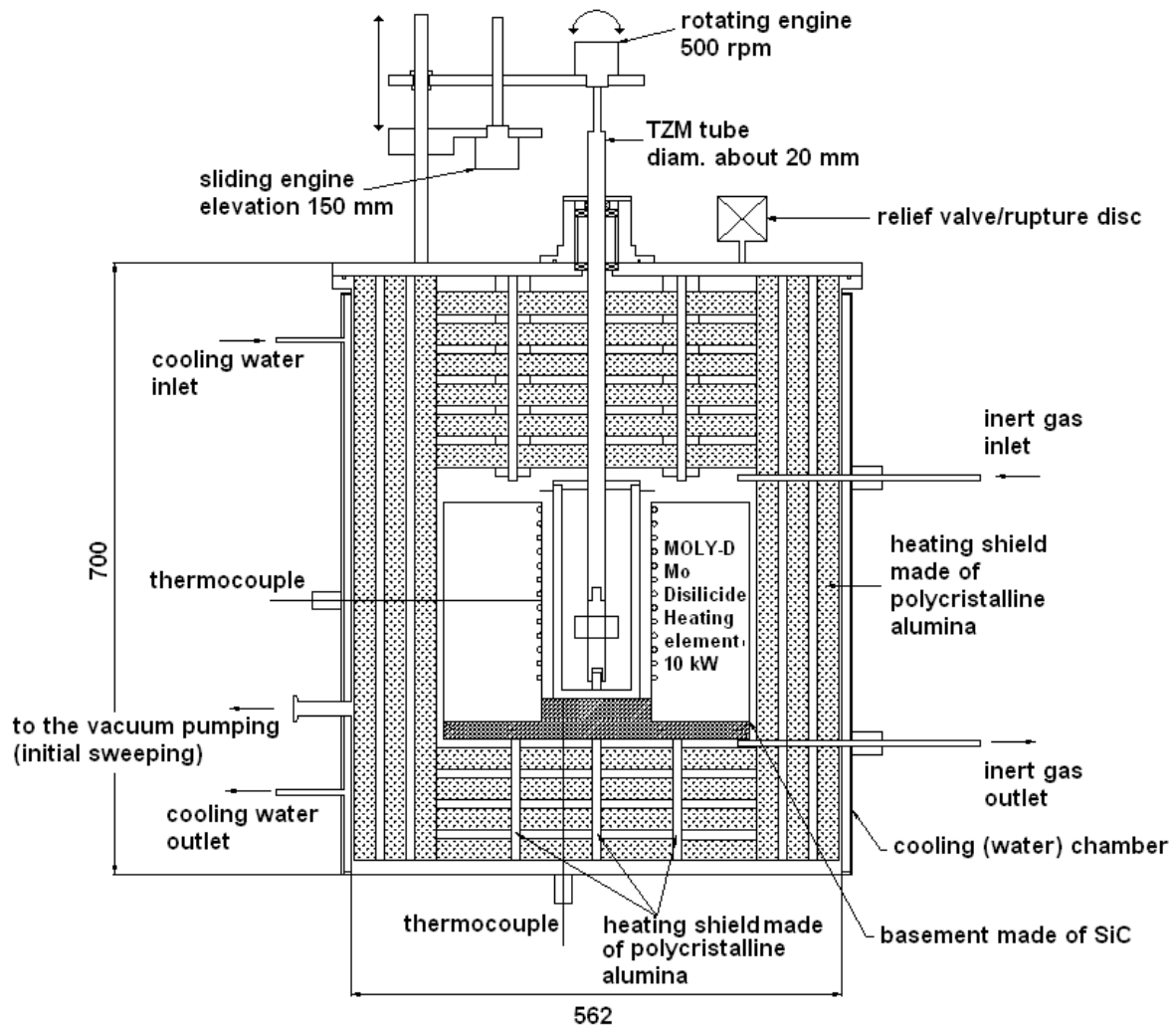


Fig. 7 - Scheme of the updated experimental apparatus.

3.2.1 Main characteristics of the new experimental device

By resuming, the main characteristics of the oven are:

- operation under inert gas atmosphere (He or Ar) in order to avoid the Li evaporation
- water cooled chamber made of Inconel (diam. 562 x height 700 mm)
- heating system by MOLY-D (Molybdenum Disilicide element 10 kW)
- heating shielding made of polycrystalline alumina
- high density SiC crucible diam. 120 x height 250 mm
- rotary engine velocity 500 rpm (i.e., about 1 m/s of relative velocity SiC/PbLi)
- sliding engine elevation 150 mm

- SiC/SiC specimen sizes (dia. = 50 mm, H=25 mm)
- Sic crucible sizes (ext. dia. = 120 mm, H=250 mm)
- presence of a relief valve (rupture disc) for safety in case of overpressure.

MOLY-D is a high temperature module heater produced by STARBAR (Japan, info@starbar-japan.com): it is a dense cermet material consisting of MoSi₂ (molybdenum disilicide) and an oxide, glassy phase component (see Fig. 8a and 8b). The MOLY-D heater module are capable to work up to a maximum temperature of 1600 °c in air and to provide rapid temperature ramping.

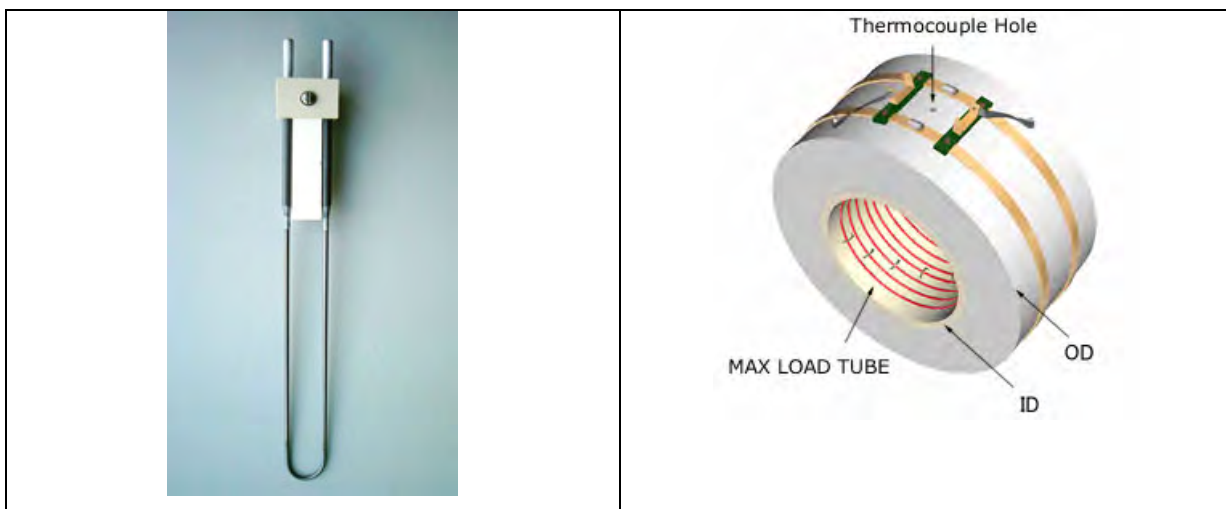


Fig. 8 - MOLY-D: heating element (left) and heater module (right).

The apparatus will be completed by a control/data acquisition system; the main components will be provided with a Document of Conformity according to the EU standards.

So far, the electrical input of the apparatus has been estimated as a tri-phase 380 V and power of 20 kW. Such characteristics will have to be discussed and agreed with the Japanese party.

4. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

The activities carried out in the framework of the task 1-2-5 of the DEMO R&D in Broader Approach Activities titled "Investigation of the erosion-corrosion of SiC and SiC_f/SiC in Pb17Li" have concerned:

- 2007: the analysis of previous research works carried out by the international scientific community on the compatibility of SiC based material into PbLi,
- 2008: the mechanical design of the experimental apparatus to be manufactured by ENEA.

As a main result, the thermo-mechanical design of the experimental apparatus has been completed and the construction start of the main components (chamber/oven, heating/cooling/insulation system, electrical supply, etc.) is foreseen during 2009.

REFERENCES

- [1] B. Riccardi, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, R.H. Jones, L. L. Snead, Issues and advances in SiCf/SiC composites development for fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials* 329-333(2004) 56-65
- [2] R. Naslain, “Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: State of the art and future trends”, *Adv.Compos.Mater.* 8, 1, 3-16.
- [3] A. Ortona, A. Donato, F. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C.A. Nannetti, B. Riccardi, J. Heatman, *Fusion Eng. Des.* 51-52(2000) 159-163
- [4] B.A. Pint, J.L. Moser, P.F. Tortorelli, Investigation of Pb–Li compatibility issues for the dual coolant blanket concept, *Journal of Nuclear Materials* 367–370 (2007) 1150–1154
- [5] T.Yoneoka, S. Tanaka, T. Terai, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1019
- [6] P. Hubberstey, *J. Nucl. Mater.* 247 (1997) 208

**PROVE PRELIMINARI DI EROSIONE-CORROSIONE 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 rapporto vengono considerate prove di erosione-corrosione di campioni di SiC/SiC in litio-piombo. Dopo la definizione del progetto meccanico, la costruzione del forno ad alta temperatura è in via di realizzazione, vedi fig. 1. In particolare sono stati realizzati i seguenti componenti:

- camera in acciaio inox e banco di supporto,
- sistema di sollevamento della flangia superiore della camera da vuoto,
- sistema di rotazione e sollevamento del campione di SiC/SiC.



Fig.1 Foto dell'apparato sperimentale per le prove in Pb17Li in fase di realizzazione.

2. Preparazione del materiale SiC/SiC

Vista l'esperienza già maturata da FN e la disponibilità di tessuti con architettura plane weave si pianifica di realizzare piastre e tubi con tale architettura. Si è richiesto a FN di realizzare un tessuto bilanciato (balanced plain weave architecture) dove cioè la spaziatura tra yarns adiacenti sia quanto più possibile piccola.

Per eseguire le prove di erosione corrosione in litio-piombo, è necessario realizzare un crogiolo (Fig. 2) per il contenimento e riscaldamento del litio-piombo e una piastra di supporto del crogiolo stesso con diametro di 330 mm e spessore 10 mm con un foro al centro di 20 mm. Tali attrezzature d'accordo con FN saranno oggetto di fornitura.

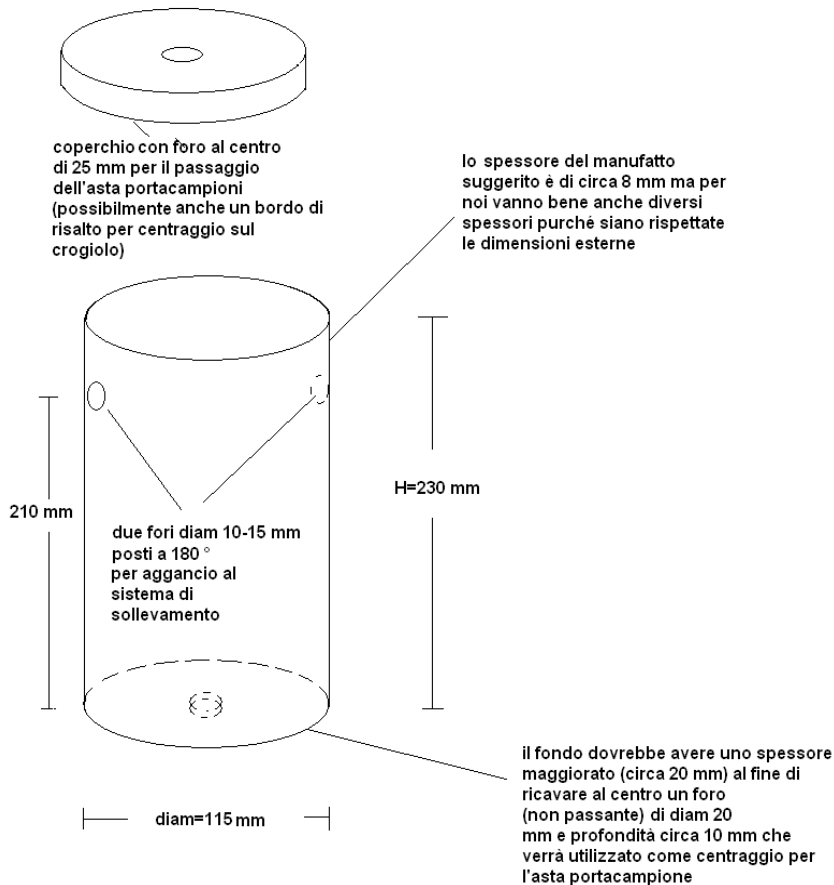


Fig.2 Disegno del crogiolo in SiC/SiC.

Le dimensioni dei manufatti, compatibili con le attrezzature disponibili in FN, dovranno essere le più grandi possibili con spessori tali da poter garantire una buona infiltrazione e quindi una densità minima significativa. Si richiede comunque uno spessore minimo, una volta lavorate le superfici, di almeno 3 mm in quanto tale valore rappresenta lo spessore minimo per i provini di molte prove meccaniche. 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^3 .

Per quanto riguarda il campione di Sic/SiC da utilizzare per le prove in litio-piombo fuso sono studiate due tipologie di provini: uno di diametro 80 mm e spessore 3 mm e uno rettangolare delle dimensioni di $100 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$.

3. Risultati delle prove preliminari di erosione corrosione in Pb17Li

Il composito ceramico SiC/SiC per la caratterizzazione in Pb17Li è fornito dalla società FN che dispone delle tecnologie e competenze per la realizzazione di tale materiale. Condizione oggettivamente riscontrabili quali i 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 hanno determinato che 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 ha deciso di eseguire prove preliminari su campioni di carburo di silicio acquisiti in precedenti collaborazioni con FN. Tali prove preliminari saranno utili nello sviluppo dell'apparato sperimentale in fase di costruzione mostrato nel suo stato attuale nella figura 2.

L'apparato sperimentale approntato nei laboratori ENEA di Frascati per le prove in Pb17Li è mostrato nella figura 3.



Fig.3 Foto dell'apparato sperimentale costruito per le prove in Pb17Li

L'apparato è costituito da un forno e da un circuito che consente di eseguire la prova in atmosfera inerte attraverso un flusso di azoto. Nel forno è alloggiato un crogiolo in Inconel nel quale è collocato il litio-piombo (figura 4).



Fig.4 Crogiolo con il litio piombo

Un'asta porta campioni consente l'immersione del carburo di silicio nel bagno fuso una volta raggiunta la temperatura di prova che è stata fissata a 400 °C. Nella figura 5 sono mostrati i campioni utilizzati per la prova.

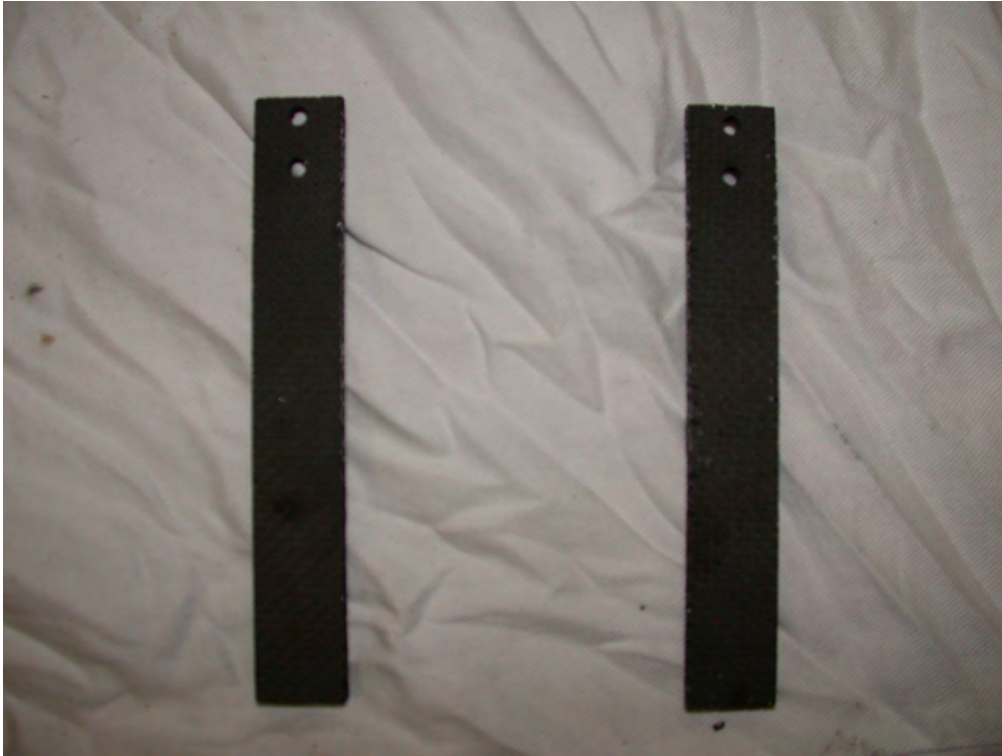
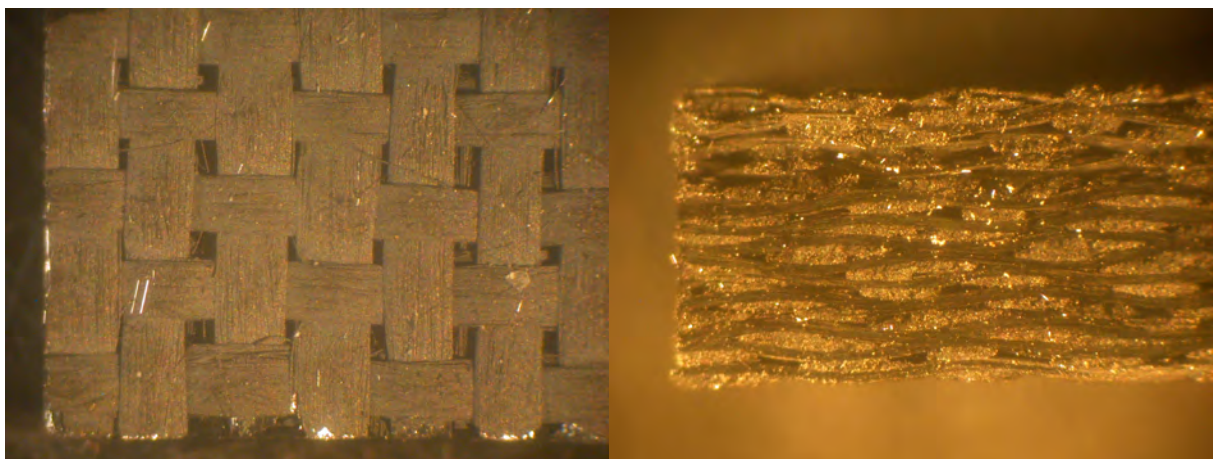


Fig.5 Provini in SiC/SiC per la prova in Pb17Li

Nella figura 6 sono mostrate immagini relative a particolari dei provini rilevate con il microscopio ottico e con il microscopio elettronico.



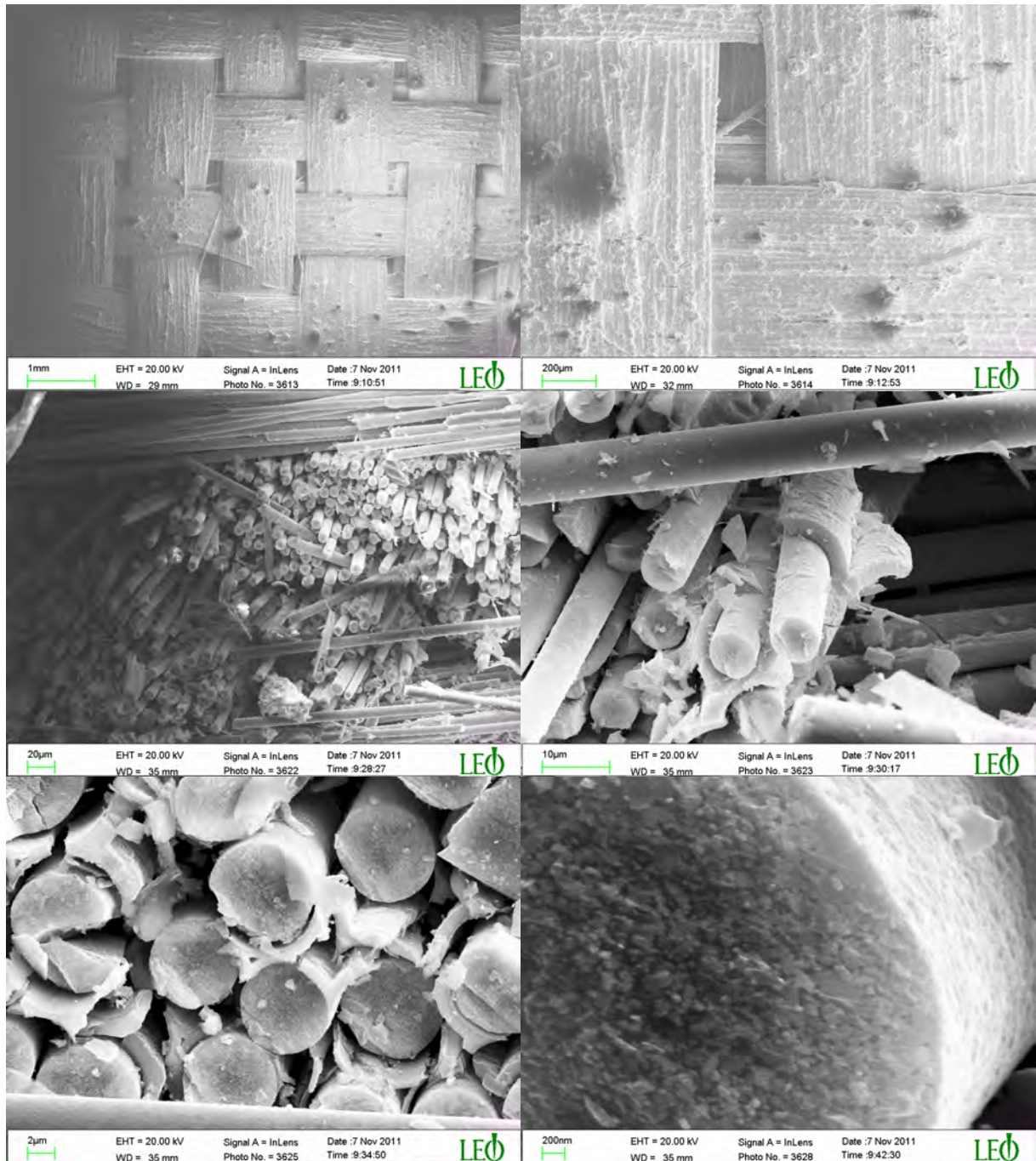


Fig.6 Le prime due foto riguardano immagini dei provini in SiC/SiC ricavate utilizzando il microscopio ottico mentre le restanti sono state ottenute utilizzando il microscopio elettronico.

La prova è consistita nell'immersione del campione di SiC/SiC nel litio piombo fuso per circa 100 ore. L'esame del provino dopo la prova non ha mostrato l'adesione del metallo sul campione, se non per il caso di piccoli residui come si evidenzia dalle immagini mostrate in figura 7.

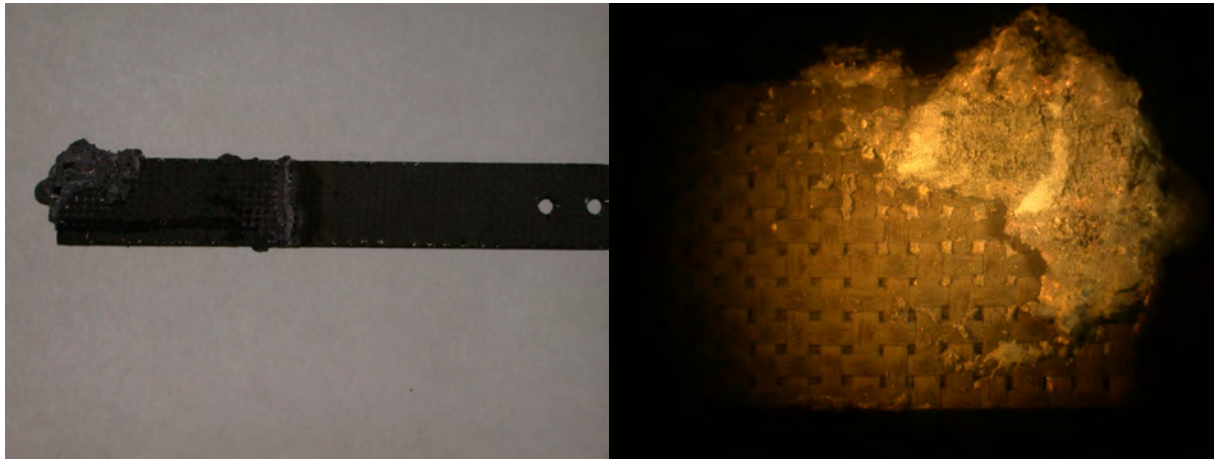


Fig.7 Presenza di residui sul provino dopo l'immersione in Pb17Li

Tali residui, in fase di studio più approfondito, hanno una scarsa adesione sul campione. Altre immagini sono mostrate nella figura 8: dopo una blanda pulizia si evidenzia come il litio piombo fuso non sia presente nelle cavità del composito ceramico.

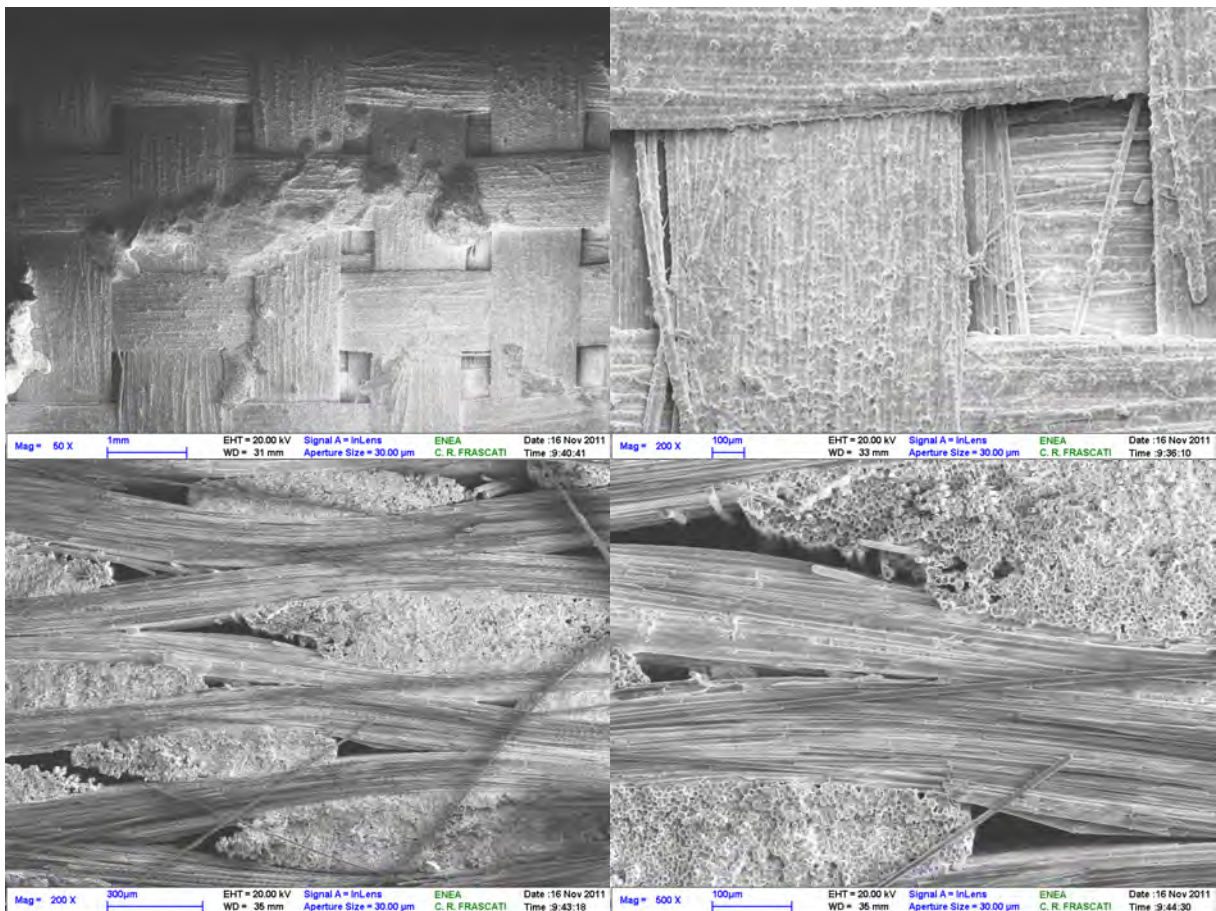


Fig. 8 Immagini ottenute con il microscopio elettronico del campione di SiC/SiC dopo l'immersione in Pb17Li

Per eseguire prove di erosione-corrosione in grado di simulare litio-piombo in movimento su SiC/SiC, si è modificato l'apparato utilizzato per le prove sopra esposte in maniera da applicare al provino un moto rotatorio rispetto al bagno di Pb17Li come evidenziato nella figura 9.



Fig.9 Apparato sperimentale per valutare l'aspetto di erosione del metallo fuso Pb17Li sul campione di SiC/SiC.

In particolare, l'asta porta campione è posta in rotazione da un motore in corrente continua. Il numero di giri è pari a 128 giri al minuto che corrisponde ad una velocità periferica massima del campione rispetto al bagno fuso di circa 0.1m/s. La prova della durata di 100 ore è attualmente in corso di esecuzione.

ALLEGATO 1

Rapporto tecnico CVI032R368 edito da FN

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	UNITÀ ORGANIZZATIVA	SOTTOCOMMESSA / CENTRO	TIPO	N° PROGRESSIVO
	CVI	032	R	368

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

INDICE


1. INTRODUZIONE	28
2. DOCUMENTI DI RIFERIMENTO	28
3. DESCRIZIONE ATTIVITÀ SVOLTE	29
3.1. Premessa generale	29
3.2. Pannelli CVI	29
3.2.1. Scelta materie prime	29
3.2.2. Realizzazione preforme	29
3.2.3. Deposizione interfase di C e Densificazione tramite tecnologia CVI	30
3.2.4. Caratterizzazione	36
3.2.5. Piano di taglio	38
3.3 Studio fattibilità crogiolo	40
3.3.1. Realizzazione prototipo	42
4. CONCLUSIONI	48

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

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

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 29 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_f-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.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 30 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.

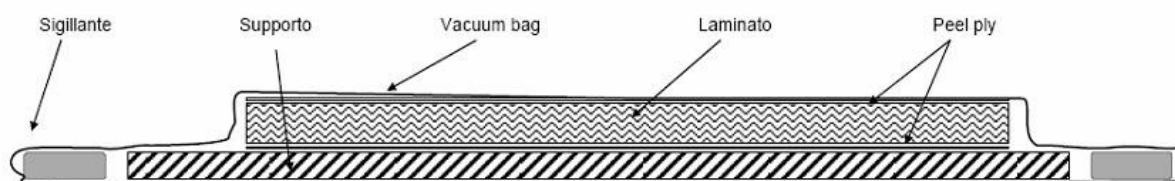


Figura 1 – Schema sacco a vuoto

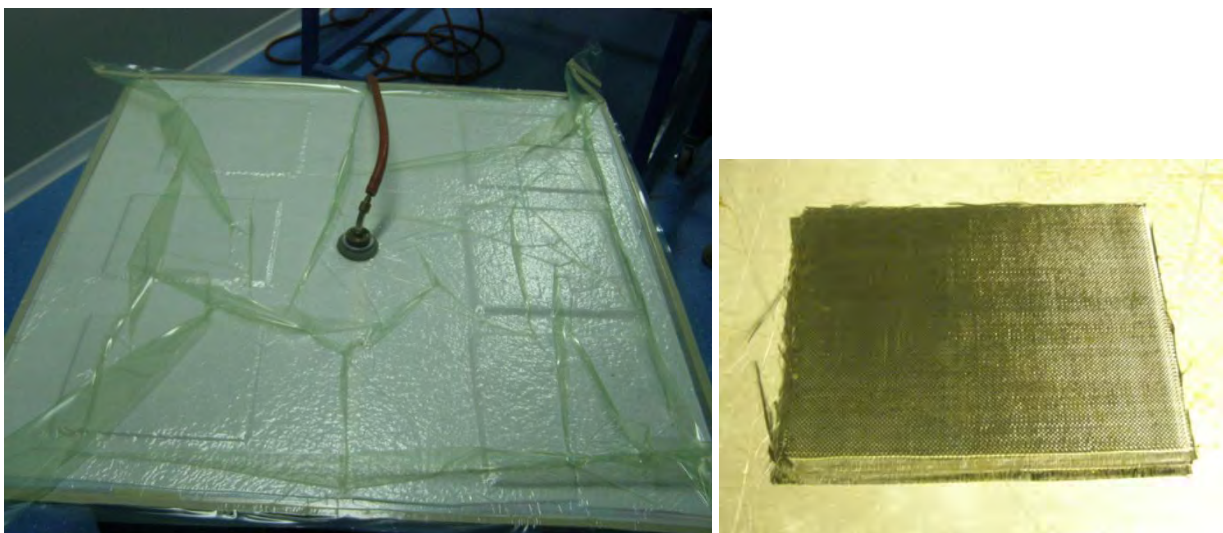


Figura 2 – Particolare sacco a vuoto e pannello dopo ciclo di cura

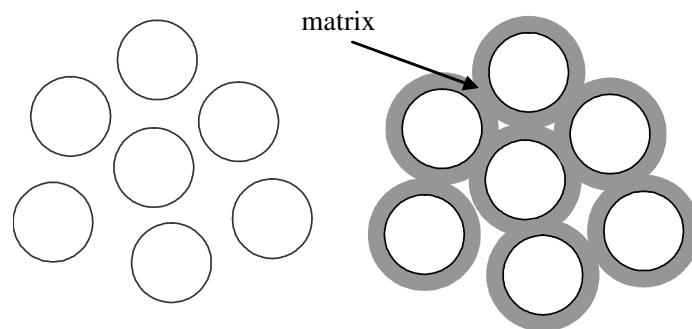
Dopo il ciclo di cura, i pannelli sono stati sottoposti in FN a ciclo di pirolisi a 1000°C al fine di eliminare eventuali residui organici, posizionandoli all'interno del forno ITEM tra pannelli di grafite per mantenerne la planarità.

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).

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

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.

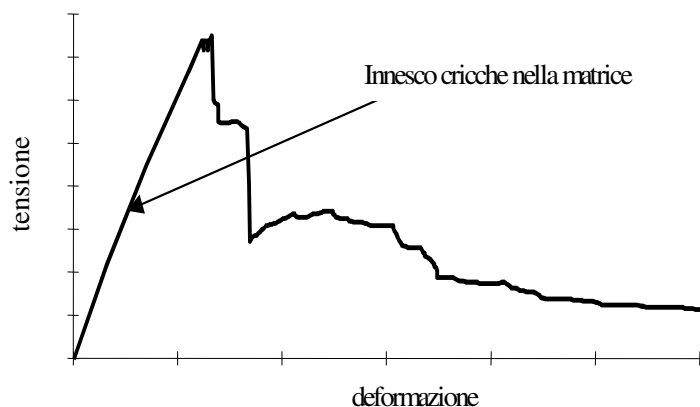


Figura 5 – Curva Sforzo-deformazione di un composito durante test a flessione

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.

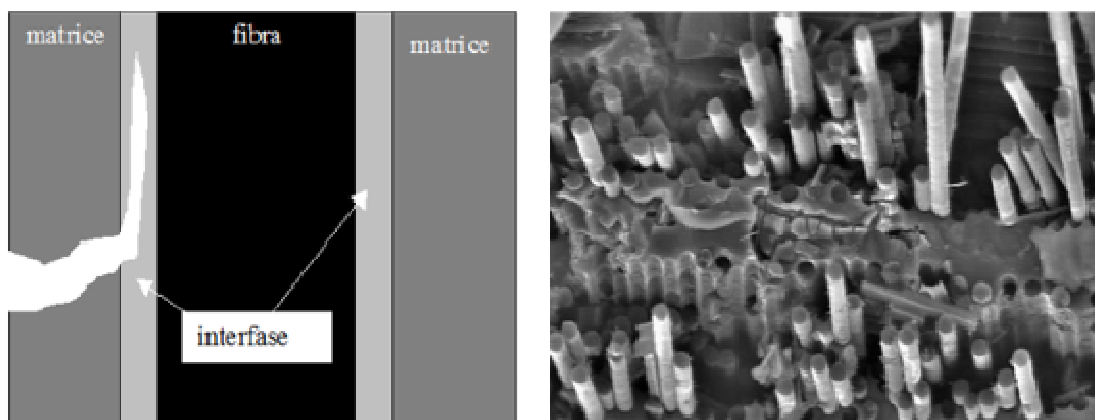



Figura 6- Propagazione di una cricca all'interno di un CMC; sezione di rottura di un CMC con "fiber pullout"

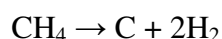
 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 33 di : 24
--	---	---

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.

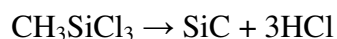
L'interfase ha inoltre la funzione di proteggere le fibre dalla presenza di agenti ossidanti aggressivi per impedirne il degrado delle proprietà.

Per la deposizione dell'interfase di carbonio, il precursore utilizzato è il metano (CH₄), 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.

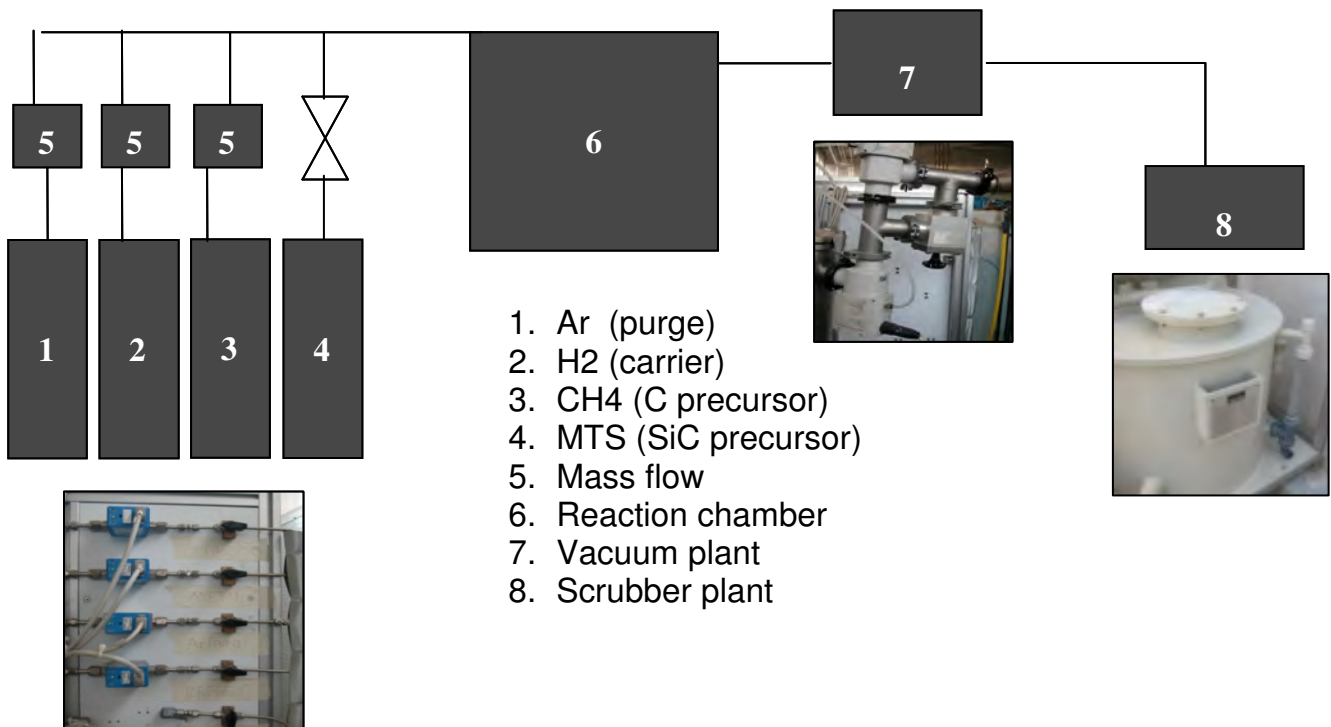


Figura 7 – Schema Impianto CVI

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.

AdPFus SiC/SiC 1								
	Largh.	Lungh.	Spessore	Peso	$\Delta\%$ peso	$\Delta\%$ peso cumulativo	Densità	Operazioni effettuate
	mm	mm	mm	g			g/cm ³	
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 ³	
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/cm³.

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.

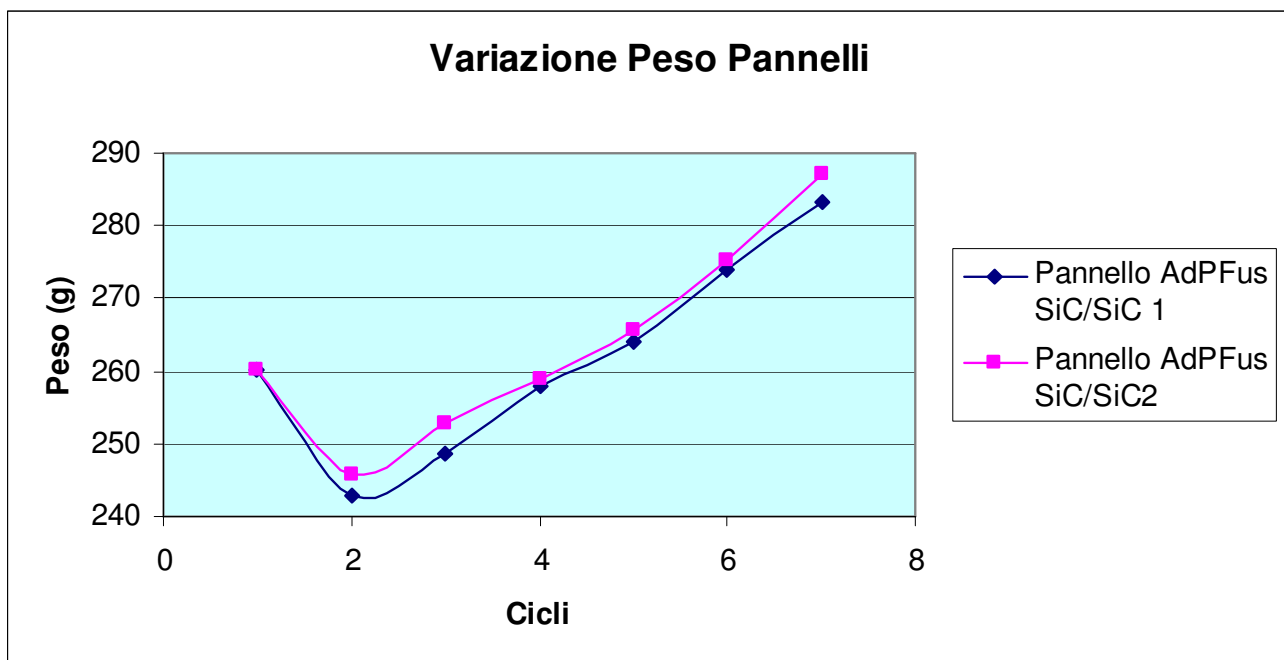


Figura 8 – Andamento pesi per i due pannelli

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.

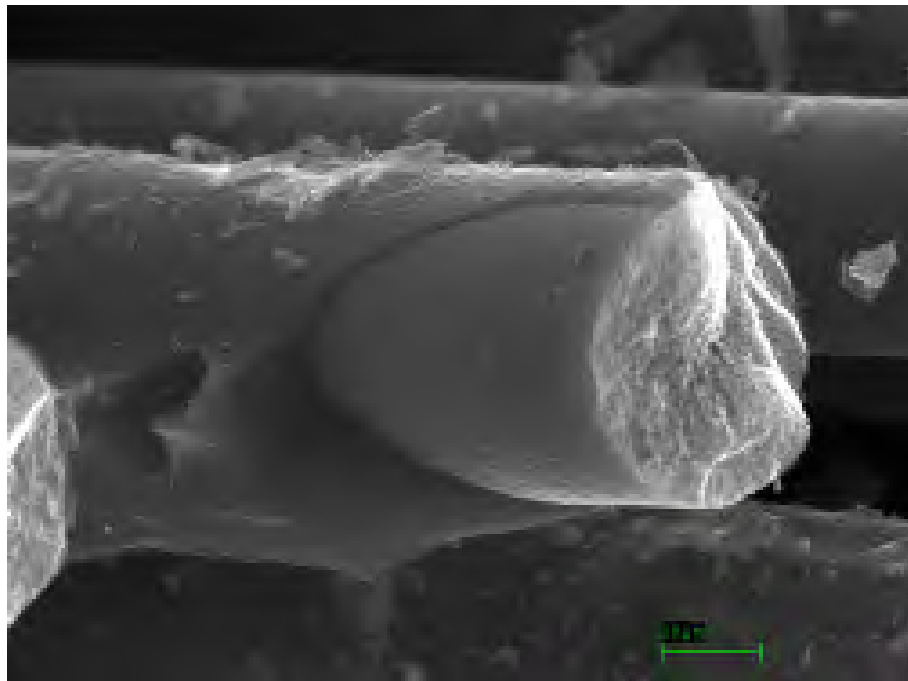



Figura 9 - Immagine a 15000 X che evidenzia la ricopertura delle fibre di SiC con l'interfase di C



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

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

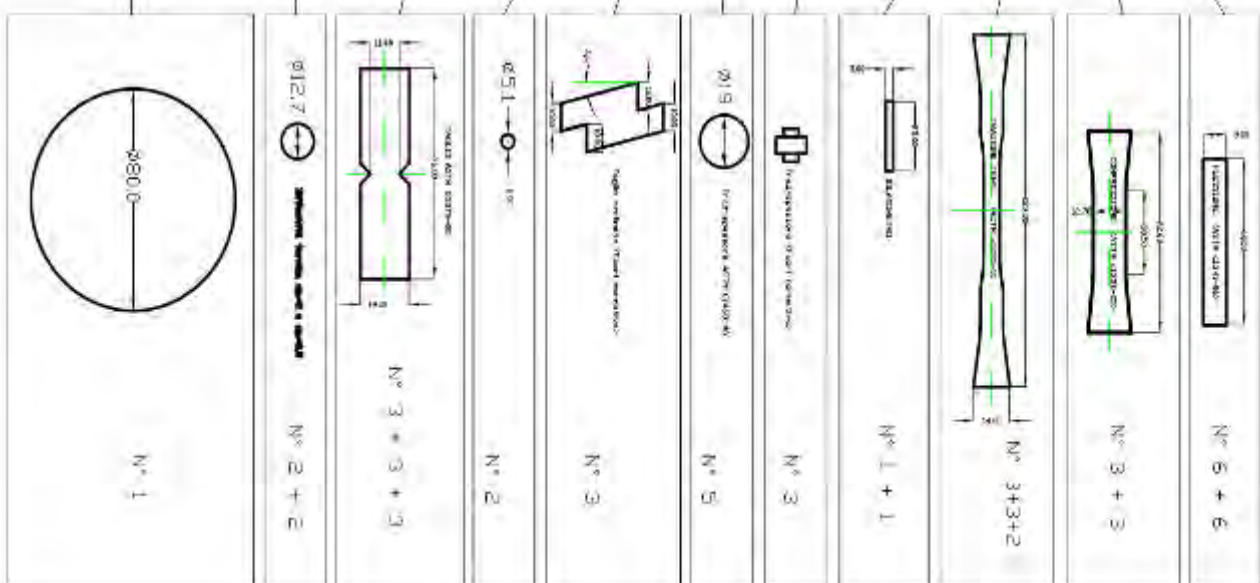
3.2.5. Piano di taglio

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		



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

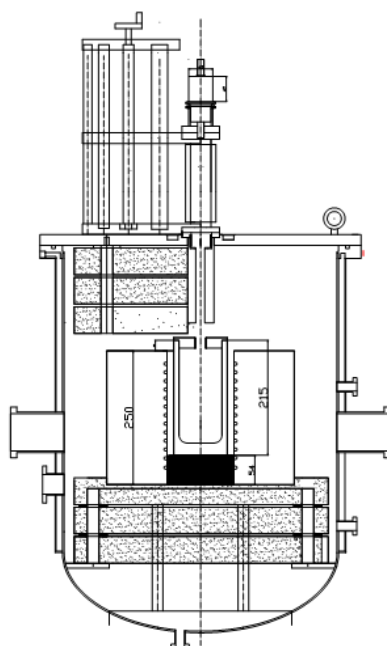


Figura 12 – schema apparato sviluppato da ENEA per prove di caratterizzazione di erosione-corrosione (al centro il crogiolo in oggetto)

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

Le dimensioni finali del manufatto sono riportate nello schema seguente:

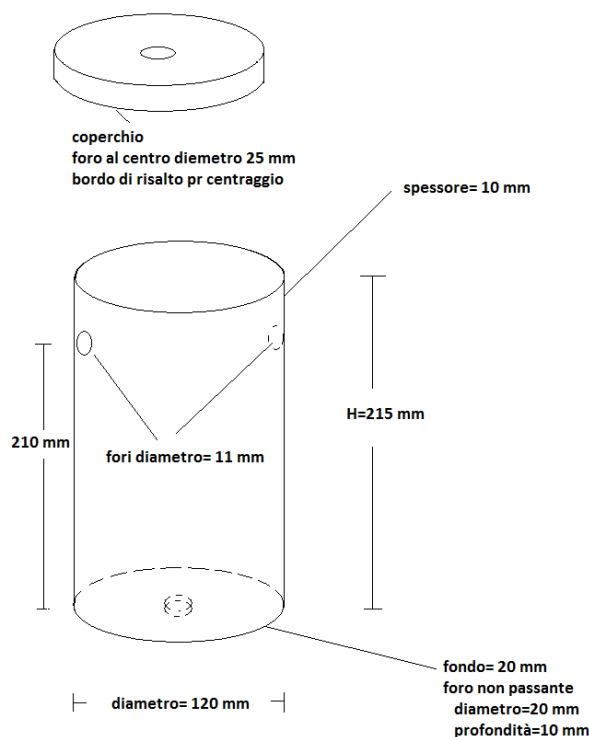


Figura 13 – Dimensioni e caratteristiche del crogiolo

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 m².

Essendo il Tyranno un materiale molto costoso (qualche migliaio di euro/m²) 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).

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

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 43 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.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 44 di : 24
--	---	---

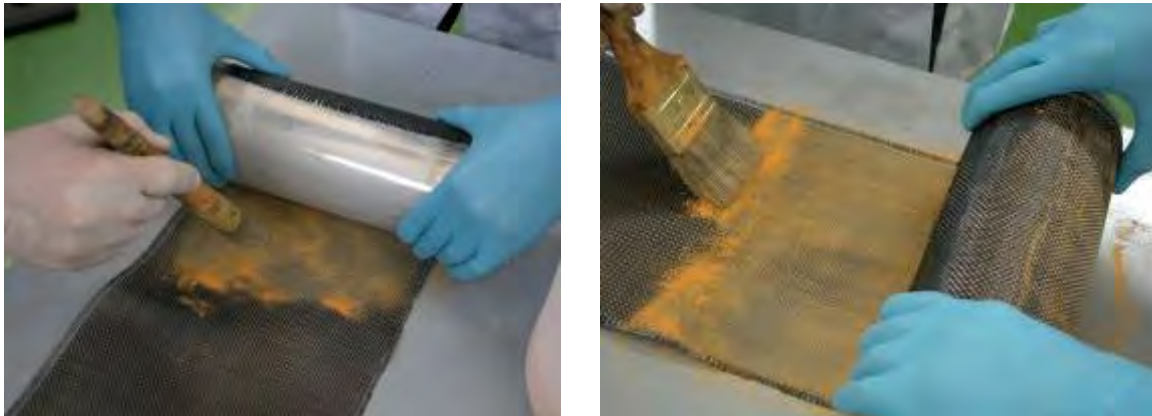


Figura 16 – Particolari dell’infiltrazione

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.

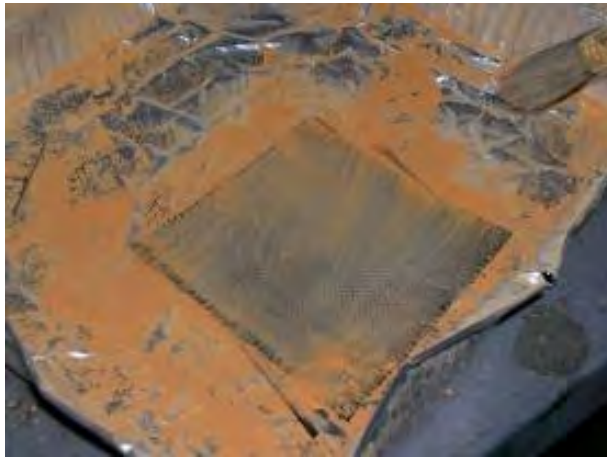


Figura 17 – infiltrazione fibre di carbonio; stampo utilizzato per la preparazione della preforma del fondo e del coperchio



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

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



 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 48 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/cm³, ancora inferiore rispetto alle specifiche richieste di 2,5 g/cm³.

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.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 49 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.

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

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 ²
Size	400mm:W × 17.5m
Quantity	7.0 m ²
Quality of Fiber	
Type	SA3-S11I16PX
Grade	SA
Filament Diameter	7.5 μ
Filaments/Yarn	1600
Density	3.1 g/cm ³
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

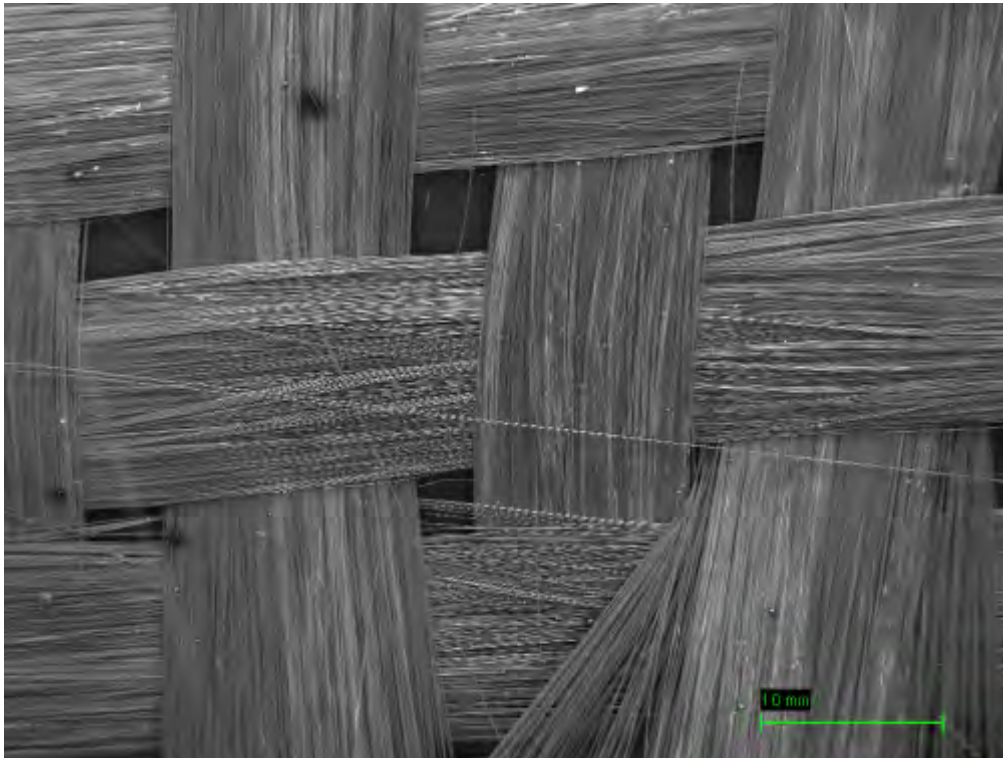
Quality Assurance Dept.

Prepared;

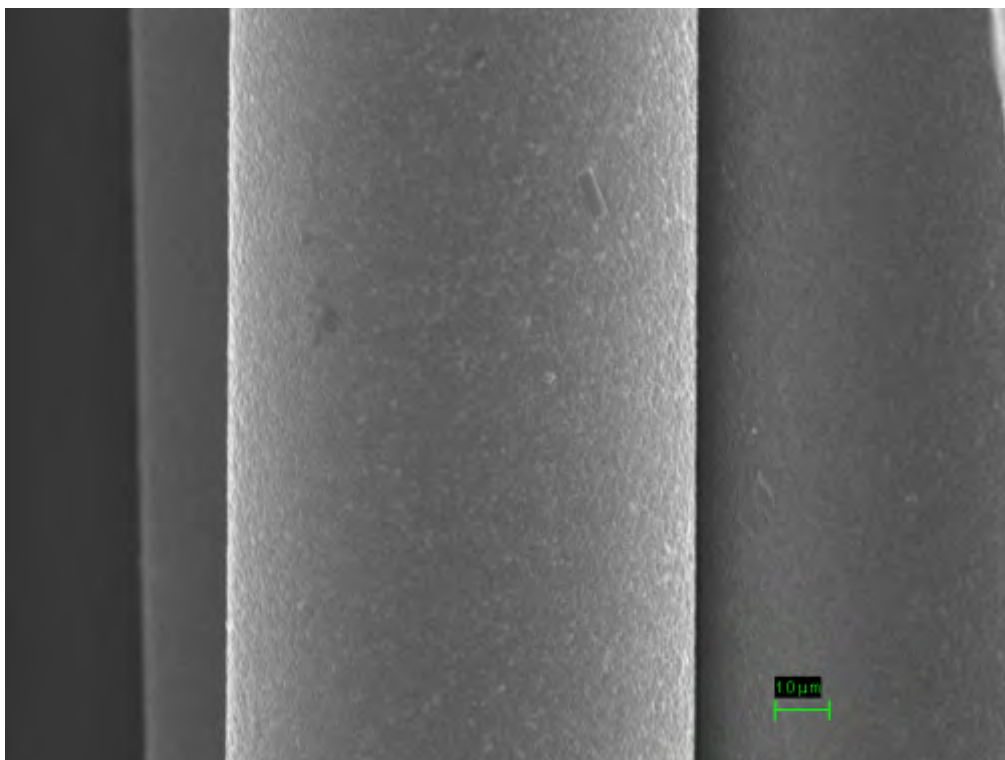
Katsumi Nishimura

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE <i>LAM 032 R 368</i>	Rev. 0 Pag. : 52 di : 24
--	---	---

Allegato B



Ingrandimento 50X



Ingrandimento 15kX

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

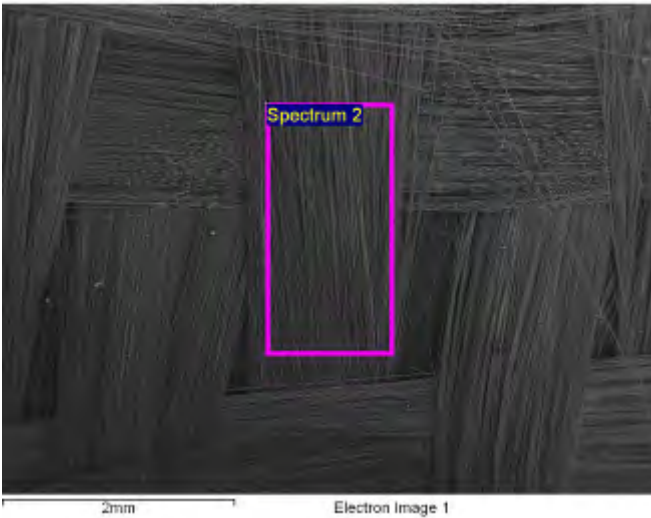
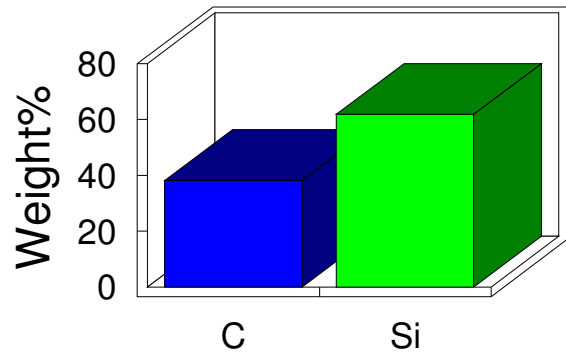
Sample: tessuto in SiC
 Type: Default
 ID:

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

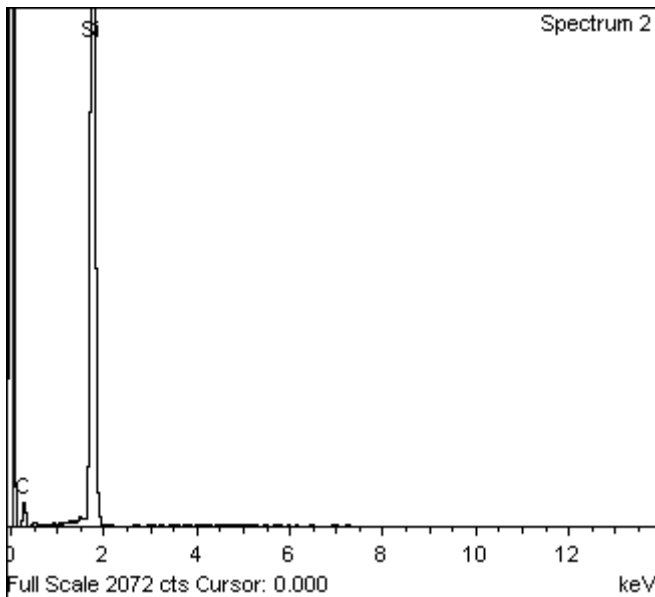


Spectrum processing :
 No peaks omitted

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
Totals	100.00	



 <p>FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</p>	<p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p><i>LAM 032 R 368</i></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. : 55 di : 24</p>
---	--	--

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

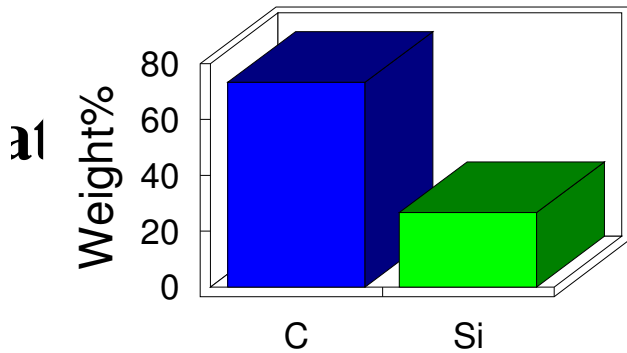
Sample: ADP3-1
 Type: Default
 ID:

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

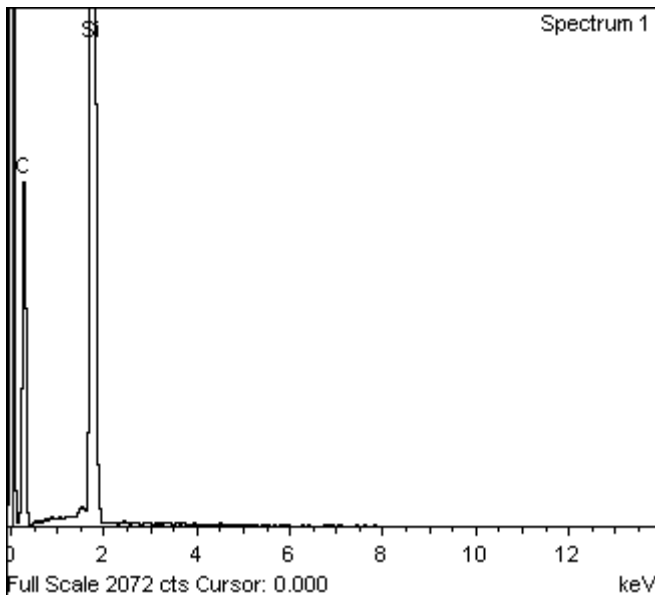


Spectrum processing :
 No peaks omitted

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

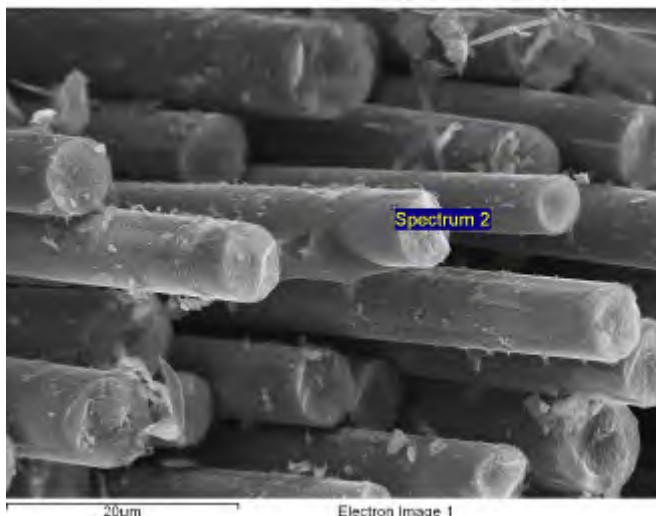
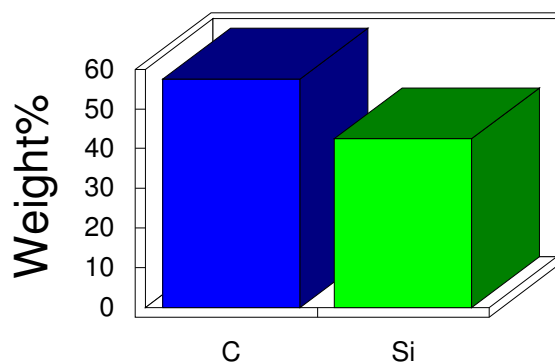
Sample: ADP3-1
 Type: Default
 ID:

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	

