



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di materiali ceramici compositi per componenti di reattori nucleari a fissione di IV generazione

E. Ferrari, E. Ghisolfi



FN S.p.A.

**NUOVE TECNOLOGIE
E SERVIZI AVANZATI**

Report RdS/2011/111

SVILUPPO DI MATERIALI CERAMICI COMPOSITI PER COMPONENTI DI REATTORI NUCLEARI A
FISSIONE DI IV GENERAZIONE

E. Ferrari, E. Ghisolfi – FN SPA

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, Gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in
materia nucleare

Responsabile Progetto: Paride Meloni, ENEA

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 2 di : 26
--	--	---

INDICE

1. Introduzione	pag. 3
2. Documenti di riferimento	pag. 4
3. Descrizione attività svolte	pag. 4
3.1 Premessa generale	
3.2 Materie prime	pag. 7
3.3 Realizzazione delle pre-forme	pag. 11
3.4 Realizzazione pannelli	pag. 16
3.4.1 Pannelli ottenuti per CVI+PIP	pag. 16
3.4.2 – Pannelli ottenuti per CVI	pag. 20
4. Conclusioni	pag. 25

ALLEGATI

- All. A – Certificato del tessuto in C**
- All. B – Microanalisi su tessuto in C**
- All. C – Certificato del tessuto in SiC**
- All. D – Microanalisi su tessuto in SiC**
- All. E – Microanalisi su interfase di C**

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 3 di : 26
--	--	--

1. Introduzione

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE- ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico – PAR2008-2009 ed è relativo al progetto 1.3 “*Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare*”, Linea LP3 – Reattori di IV Generazione, Obiettivo C – Sviluppo di materiali innovativi per i sistemi di IV generazione, sotto ob. C3.

La presente relazione costituisce il Deliverable relativo al sotto ob. C3 e descrive le attività svolte in FN nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra ENEA ed FN, dal titolo “*Studio e sviluppo di materiali ceramici compositi per componenti di reattori nucleari a fissione di IV generazione. Caratterizzazione degli stessi con qualifica dei metodi e delle apparecchiature*”, per la parte concernente il capitolo A “*Studio e sviluppo di materiali ceramici compositi per componenti di reattori nucleari a fissione di IV generazione*”.

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

- ASQ 125 Q 120 rev.0 – Piano di Qualità relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica
- ASQ 125 Q 121 rev.0 – Piano di fabbricazione e controllo relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica
- ASQ 125 P 108 rev.0 – Piano di Qualifica relativo alla realizzazione e caratterizzazione di pannelli in composito ceramico.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 4 di : 26
--	--	--

2. Documenti di riferimento

2.1 Documenti contrattuali: Accordo di collaborazione ENEA-FN

2.2 Documenti di assicurazione qualità:

- ASQ 125 Q 120 rev.0 – Piano di Qualità relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica
- ASQ 125 Q 121 rev.0 – Piano di fabbricazione e controllo relativo alla realizzazione di pannelli in composito a matrice ceramica
- ASQ 125 P 108 rev.0 – Piano di Qualifica relativo alla realizzazione e caratterizzazione di pannelli in composito ceramico.

3. Descrizione attività svolte

3.1 Premessa generale

Scopo della presente attività di ricerca era quello di studiare e sviluppare i processi di fabbricazione per la messa a punto di quattro tipologie di composito a matrice ceramica a fibra lunga (Carburo di Silicio, SiC e Carbonio, C) di possibile impiego nel settore della fissione nucleare nei reattori di IV generazione:

- SiC_f/SiC mediante tecnica CVI+PIP (Chemical Vapour Infiltration + Polymer Infiltration Pyrolysis),
- SiC_f/SiC mediante tecnica CVI (Chemical Vapour Infiltration)
- C_f/C mediante CVI + PIP
- C_f/C mediante CVI.

In particolare, da dati bibliografici si è visto che, grazie alle caratteristiche dei compositi a matrice ceramica, ossia il loro basso coefficiente di espansione termica, la buona resistenza alla degradazione da radiazioni ionizzanti, il mantenimento delle caratteristiche meccaniche anche ad alta temperatura e pressione ed il comportamento meccanico pseudo-plastico, questi materiali possano essere dei candidati molto interessanti anche per applicazioni nel settore nucleare. Per quanto riguarda i reattori a fissione di IV generazione, in particolare, i compositi a matrice ceramica possono essere impiegati per la realizzazione delle barre di controllo (C_f/C e SiC_f/SiC) e per le guaine di combustibile (SiC_f/SiC), in funzione della tipologia specifica di reattore.

Il comportamento non fragile dei Compositi a Matrice Ceramica (CMC) è dovuto al fenomeno denominato "fiber pull-out" (di carattere microscopico) che si manifesta in questi materiali quando sono sottoposti a sollecitazioni superiori a quella di rottura.

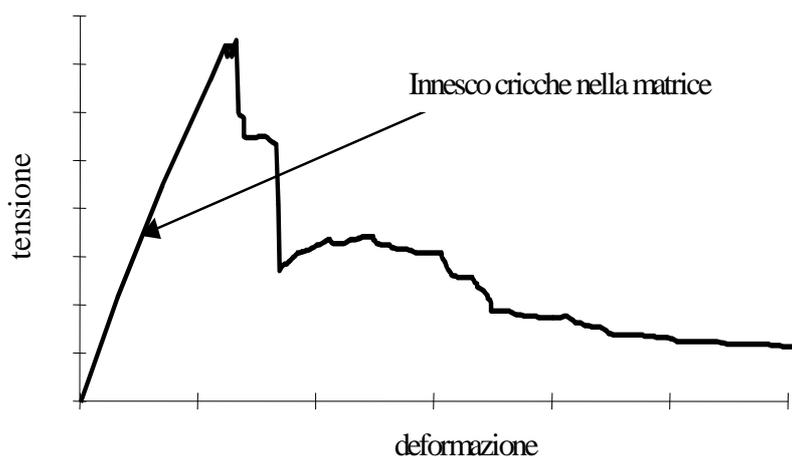


Fig. 1 – Grafico tensione-deformazione per CMC

Esso consiste nella propagazione delle cricche (vedi Fig. 2) all'interno del materiale guidata dalla rottura preferenziale di una terza fase, detta interfase, fra fibre (prima fase) e matrice (seconda fase). Le cricche, arrivate in prossimità della fibra, deviano il loro percorso lungo la suddetta interfase, in quanto essa è costituita da materiale anisotropo meno resistente nella direzione dello spessore.

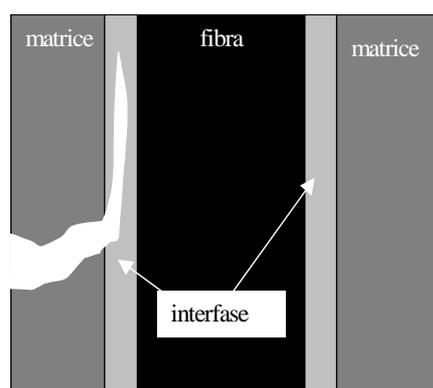


Fig. 2 - Meccanismo di frattura del sistema fibra-interfase-matrice

Sulla base dell'esperienza maturata nel settore aerospaziale, in ambito compositi del tipo C_f/SiC , si è deciso di effettuare la sperimentazione su due tipologie di materiali, carburo di silicio e carbonio, impiegando gli impianti e le tecnologie sviluppate in FN. In particolare, sono state individuate le seguenti tecnologie:

- Chemical Vapour Infiltration (CVI) per la quale FN ha realizzato un impianto prototipale che è in grado di depositare 0.3 micron di C o SiC a ciclo di infiltrazione;
- Chemical Vapour Infiltration (CVI) + Polymer Infiltration Pyrolysis (PIP), tecnica ibrida; per la tecnologia di PIP FN possiede un forno (forno ITEM), anch'esso prototipale, che permette di effettuare cicli di impregnazione di resine e relativa pirolisi a 1000 °C.

Il processo di CVI permette di ottenere delle microstrutture più omogenee e delle proprietà sicuramente molto interessanti, anche se, di contro, è molto costoso in quanto si tratta di un processo molto lungo, appunto perché l'entità della deposizione per ciclo di infiltrazione è molto piccola. Il processo ibrido CVI+PIP rappresenta un'alternativa interessante al solo CVI in quanto permette di ottenere buone densificazioni in tempistiche sicuramente ridotte rispetto al solo CVI e quindi con costi molto inferiori.

Nello schema di Fig. 3 sono evidenziati i passi di processo necessari per realizzare i compositi a matrice ceramica utilizzando le suscritte tecnologie.

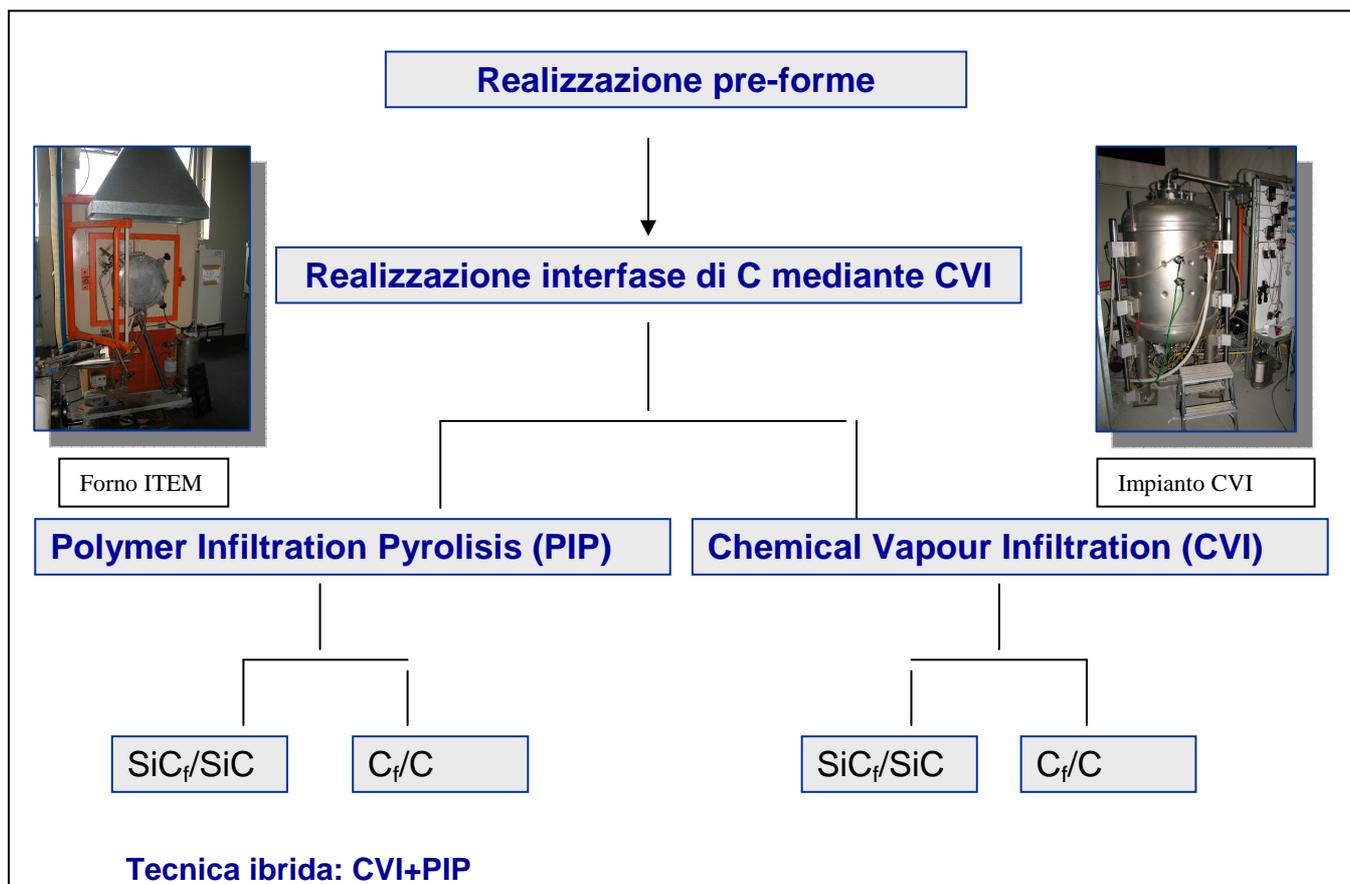


Fig. 3 – Schema generale di flusso dei processi

Nei paragrafi seguenti si darà più ampia descrizione di ciascuna fase di processo e delle differenze dei processi presi in considerazione per la ricerca.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 7 di : 26
--	--	--

Le attività svolte sono state tutte effettuate in conformità ai Piani redatti per la commessa, condotta in regime di garanzia di qualità, e citati al paragrafo 2.2:

- Piano di Qualità ASQ 125 Q 120 rev.0
- Piano di fabbricazione e controllo redatto ASQ 125 Q 121 rev.0
- Piano di Qualifica ASQ 125 P 108 rev.0.

3.2 Materie prime

Le materie prime impiegate per la sperimentazione (soprattutto i tessuti e le resine/reagenti utilizzati come precursori del ceramico) sono state scelte in base all'esperienza maturata in FN e acquisite da fornitori qualificati.

In particolare, i tessuti utilizzati sono:

- tessuto in C: HEXFORCE fornito dalla HEXCEL
- tessuto in SiC: TYRANNO SA fornito dalla UBE.

Si tratta di tessuti del tipo “plane – weave”.

Tali tessuti sono stati analizzati al fine di verificarne la tessitura e la composizione chimica mediante microanalisi.

Nelle pagine seguenti vengono riportate alcune micrografie ottenute al microscopio elettronico a scansione che mettono a confronto, a parità di ingrandimento, le due tipologie di tessuto impiegato, mentre negli allegati A e B sono inseriti rispettivamente il certificato del tessuto in C ed il report relativo alla microanalisi sullo stesso tessuto e negli allegati C e D sono riportati il certificato del tessuto in SiC e la relativa microanalisi.

Dalle immagini riportate si può notare come le fibre in SiC siano più lisce e raggruppate in bandoli più piccoli rispetto a quelle in C.

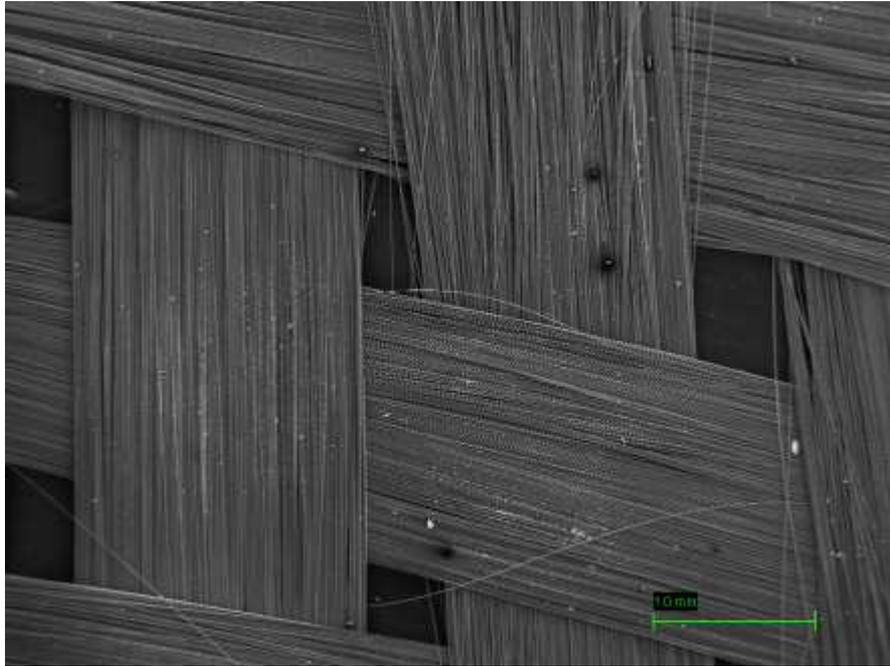


Fig. 4 – Tessuto di C (50X)

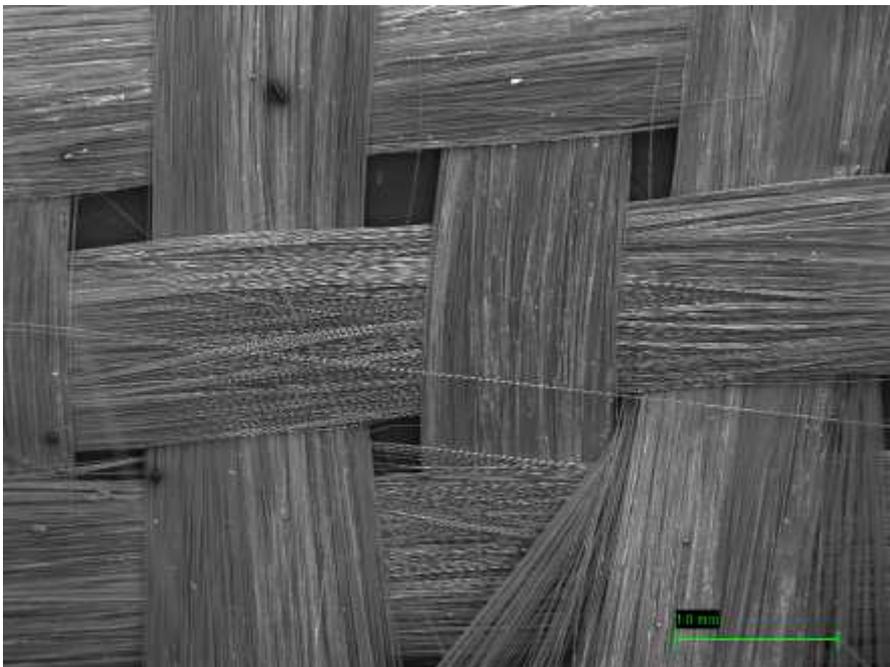


Fig. 5 – Tessuto di SiC (50X)

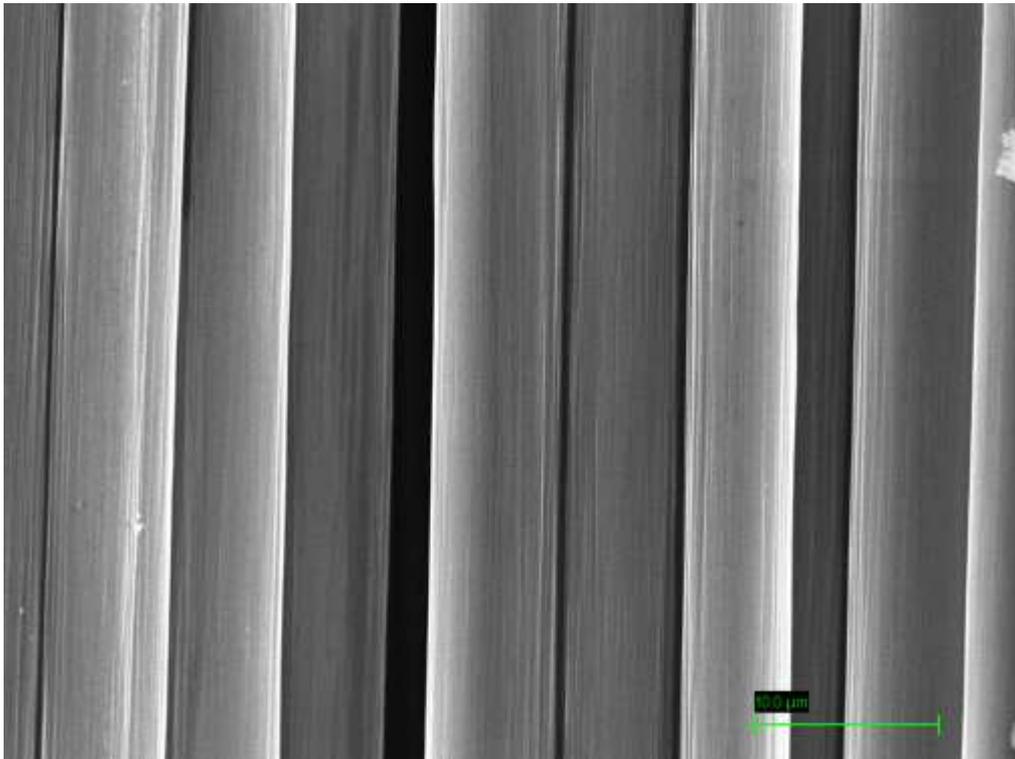


Fig. 6 – Tessuto di C (5000X)

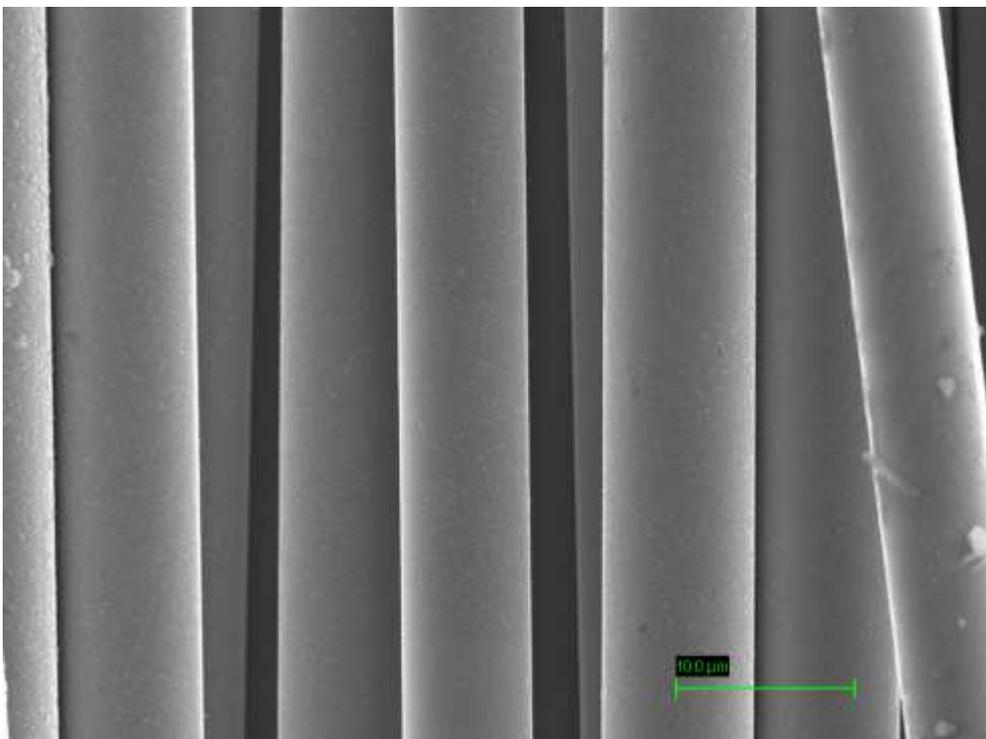


Fig. 7 – Tessuto di SiC (5000X)

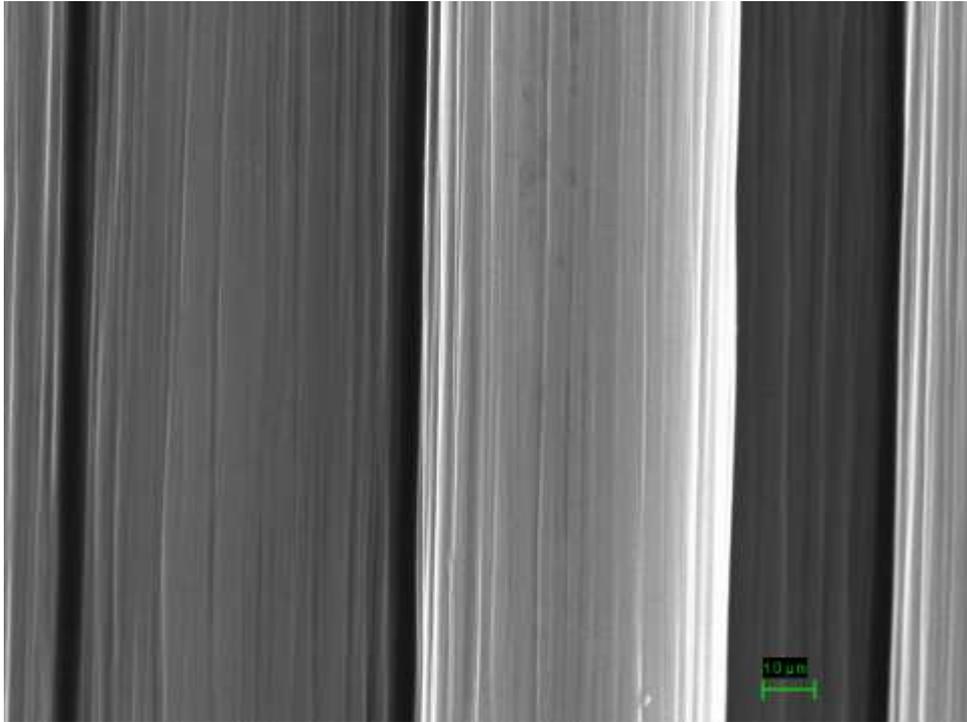


Fig. 8 – Tessuto di C (15000X)

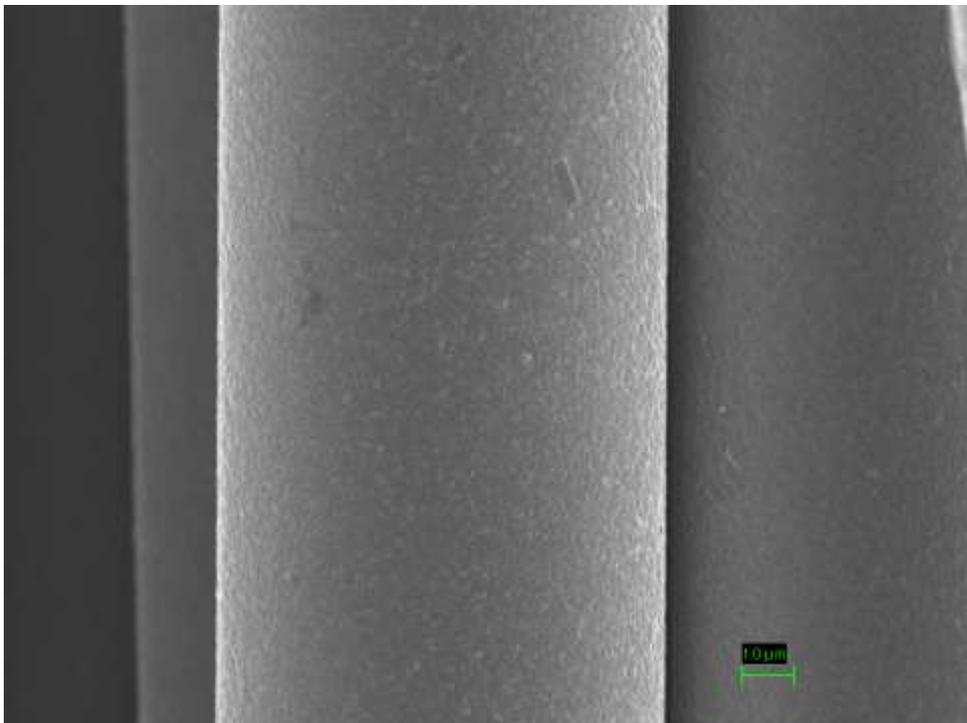


Fig. 9 – Tessuto di SiC (15000X)

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 11 di : 26
--	--	---

3.3 – Realizzazione delle pre-forme

Il primo passo di processo comune alle due tecnologie individuate è rappresentato dalla realizzazione delle pre-forme. Come prima operazione si è proceduto al taglio delle tele a misura per ottenere dei fogli di C di dimensione nominale 260 x 260 mm e dei fogli di SiC di dimensione nominale 260 x 210 mm; le dimensioni sono state scelte in funzione della larghezza dei rotoli per non avere scarti di materiale.

Al fine di ottenere lo spessore finale voluto per i pannelli, tenendo conto sia dell'effetto di schiacciamento del ciclo in autoclave, sia delle lavorazioni meccaniche finali necessarie per portare i pannelli a misura (compatibile con le dimensioni e la finitura superficiale dei provini che verranno ricavati da detti pannelli per la caratterizzazione), sono stati tagliati per ciascun pannello a base di tessuto di C n. 15 strati e per quello a base di SiC n. 17 strati.

Tali strati sono stati pre-impregnati con opportuna resina in polvere a formare quattro pre-forme in Carbonio e quattro pre-forme in Carburo di Silicio. Detto materiale è stato inviato alla Unità CIRTEN (DIAEE (Dip. di Ingegneria Astronautica Elettrica ed Energetica) Università La Sapienza di Roma) per essere sottoposto a ciclo di cura della resina in autoclave al fine di ottenere una prima densificazione (i dati di dettaglio del ciclo in autoclave sono contenuti in una relazione appositamente redatta dal CIRTEN).

Nello schema di Fig. 10 viene mostrata l'intera sequenza di preparazione delle pre-forme dal taglio dei tessuti al trattamento di pirolisi ad alta temperatura in forno ITEM.

Le pre-forme ottenute sono state denominate:

AdP/C-C/1

AdP/C-C/2

AdP/C-C/3

AdP/C-C/4

AdP/SiC-SiC/1

AdP/SiC-SiC/2

AdP/SiC-SiC/3

AdP/SiC-SiC/4.

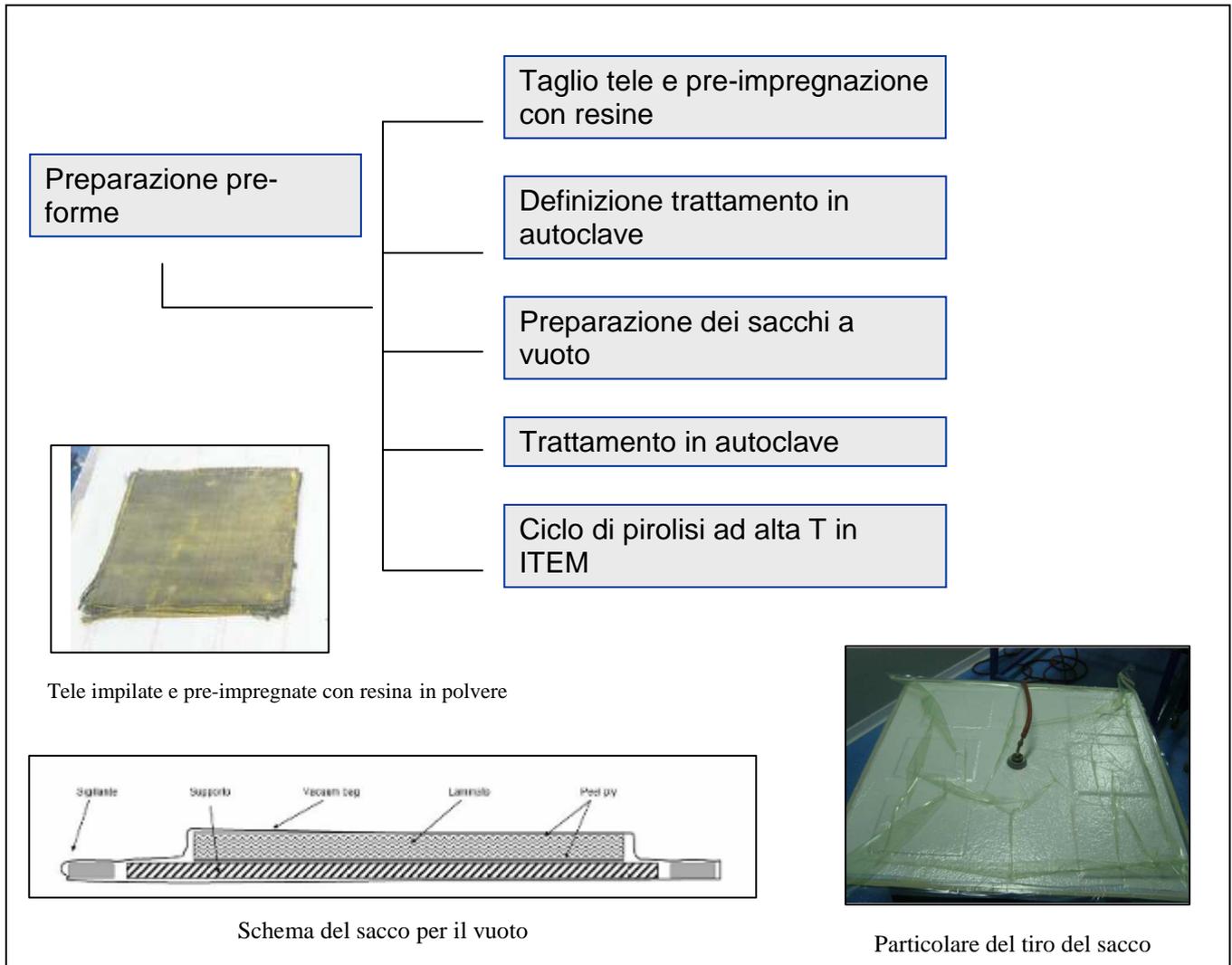


Fig. 10 – Schema del processo di preparazione delle pre-forme

Tutte le pre-forme così ottenute sono poi state sottoposte ad un ciclo di infiltrazione di C in forno per Chemical Vapour Infiltration (CVI) al fine di creare l'interfase tenacizzante (vedi paragrafo 3.1).

Per valutare l'entità di questa interfase in C sono state effettuate delle analisi al microscopio elettronico a scansione su alcune zone periferiche dei pannelli (ovviamente di quelli in SiC al fine di poter distinguere anche con la microanalisi l'interfase di C dalla fibra) prima della loro successiva densificazione. Nelle immagini seguenti sono visibili tali zone ed in Allegato E è riportata l'analisi EDAX relativa che si può confrontare con quella sulle fibre di SiC per vedere come lo strato di C si sia depositato.

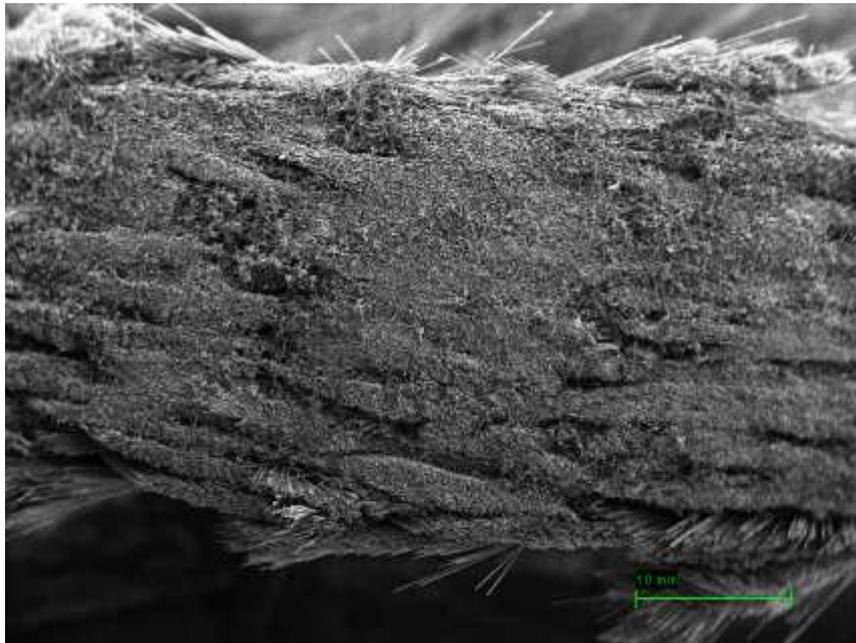


Fig. 11 – Immagine a basso ingrandimento (50X) della sezione analizzata prima della densificazione

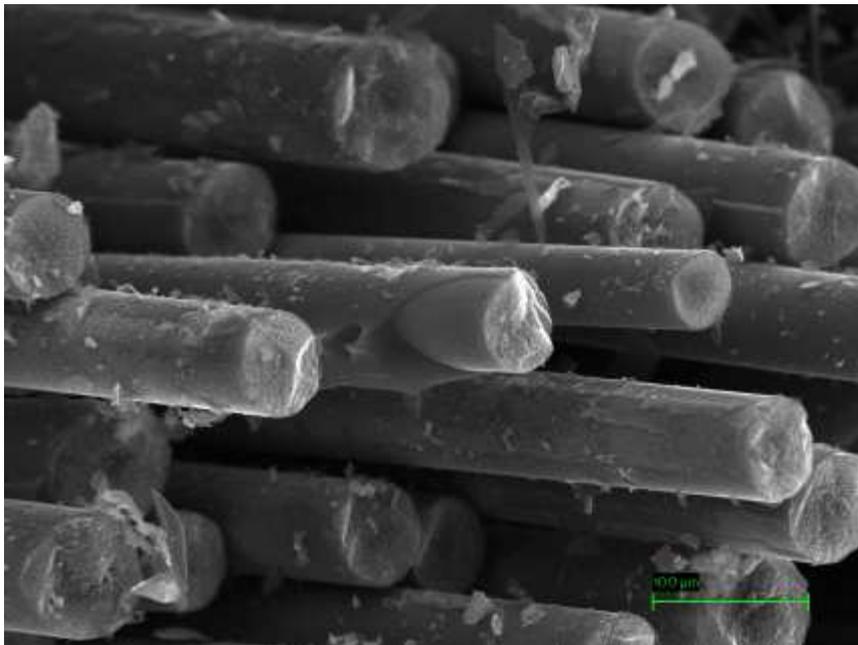


Fig. 12 – Immagine a 5000 X che evidenzia la ricopertura delle fibre di SiC con l'interfase di C

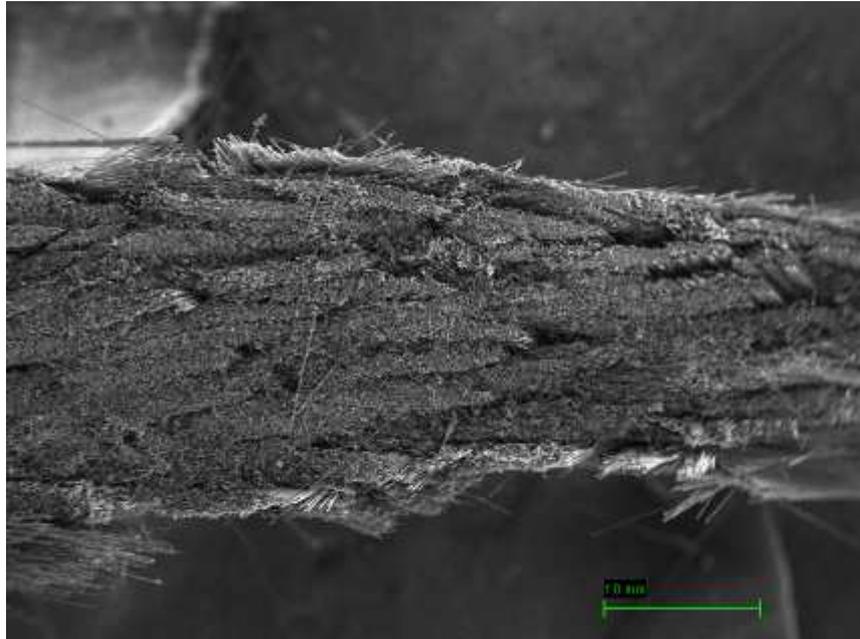


Fig. 13 – Immagine a basso ingrandimento (50) di un'altra sezione prima della densificazione

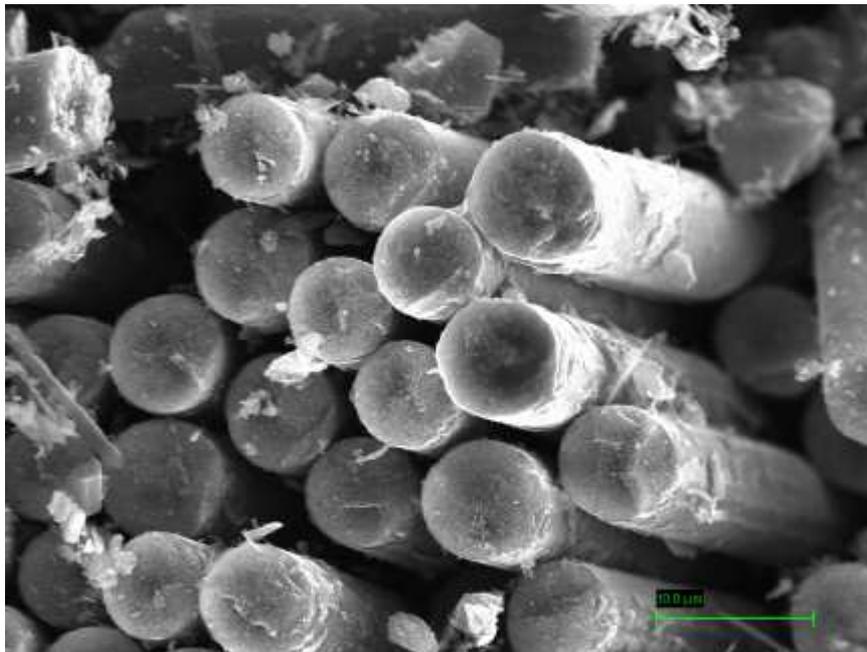


Fig. 14 – Immagine a 5000 X che evidenzia la ricopertura delle fibre di SiC con l'interfase di C

3.4 – Realizzazione pannelli

I pannelli ADP C/C 1, ADP C/C 2, ADP SiC/SiC 1, ADP SiC/SiC 2 sono stati processati via Polymer Infiltration Pyrolysis (PIP), i pannelli ADP C/C 3, ADP C/C 4, ADP SiC/SiC 3 e ADP SiC/SiC 4 sono stati processati per Chemical Vapour Infiltration (CVI).

3.4.1 – Pannelli ottenuti per CVI+PIP

I pannelli AdP C-C/1, AdP C-C/2, AdP SiC-SiC/1 e AdP SiC-SiC/2 sono stati processati per PIP+CVI, ossia dopo essere stati sottoposti al suddetto ciclo di infiltrazione di C hanno subito diversi trattamenti di Polymer Infiltration Pyrolysis nel forno ITEM (Fig. 16) secondo lo schema riportato di seguito e ripetuto n volte finchè non erano completamente densificati.

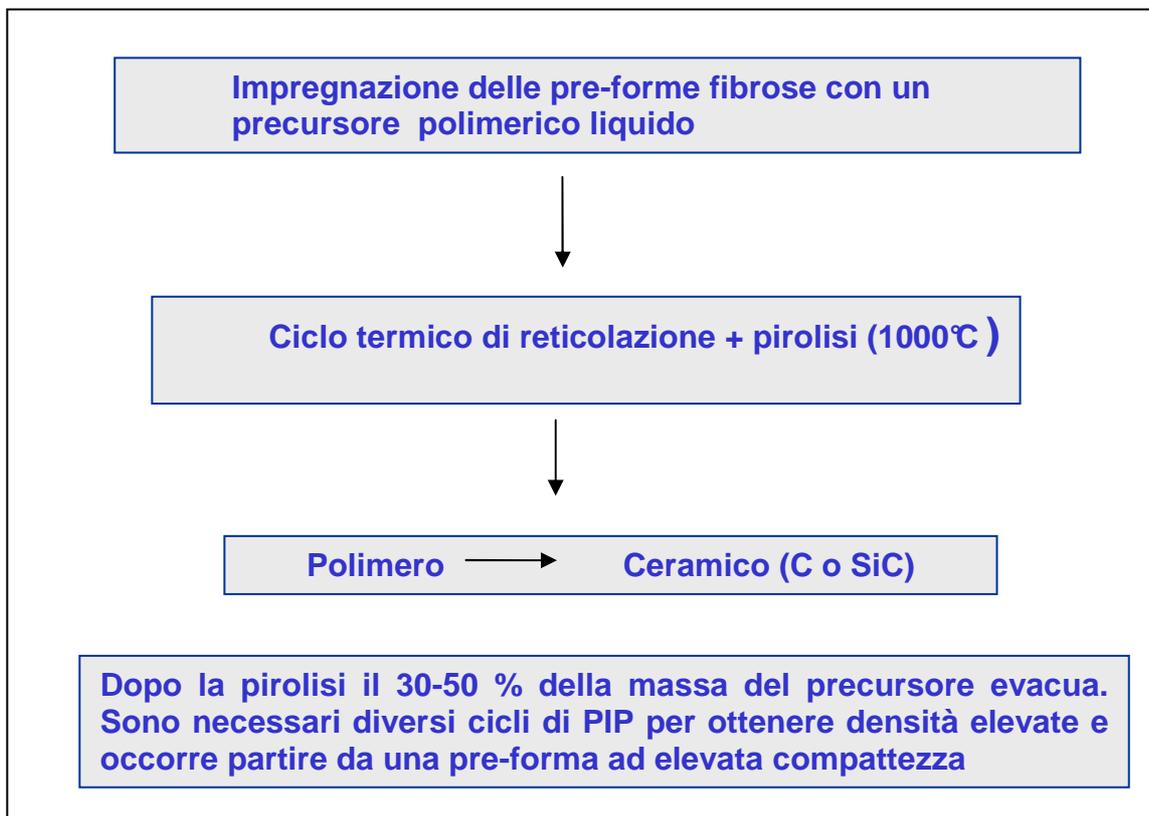


Fig. 15 – Schema a blocchi del processo di PIP

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 16 di : 26
--	--	---



Fig. 16 – Forno ITEM della FN per trattamenti di PIP

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). In ciascun ciclo i pannelli vengono impregnati con una particolare resina, in funzione della tipologia di prodotto da ottenere, ed il trattamento termico permette il passaggio del polimero liquido impiegato per l'impregnazione allo stadio ceramico. Al fine di migliorare la densificazione, all'interno dei cicli di impregnazione è stato anche effettuato un ciclo a 1200°C per eliminare i residui di resina, aprendo porosità che sono state riempite con i successivi cicli di densificazione.

Allo scopo di tenere sotto controllo il processo e verificare il grado di impregnazione e di densificazione, prima e dopo ogni step di processo i pannelli sono stati pesati. Nelle figure seguenti sono mostrati gli andamenti degli incrementi di massa ad ogni ciclo di impregnazione/pirolisi per i pannelli in SiC/SiC e per quelli in C/C.

Nel caso dei pannelli in SiC/SiC si è avuto un incremento medio percentuale in massa pari al 50.82%, mentre nel caso dei pannelli in C/C il valore medio percentuale si aggira sul 31.09%, questo è sicuramente anche dovuto alla diversa tessitura e dimensione dei tessuti di partenza, nonché alle caratteristiche delle resine specifiche impiegate per ciascun materiale. I valori sono concordi con quanto riscontrato in letteratura.

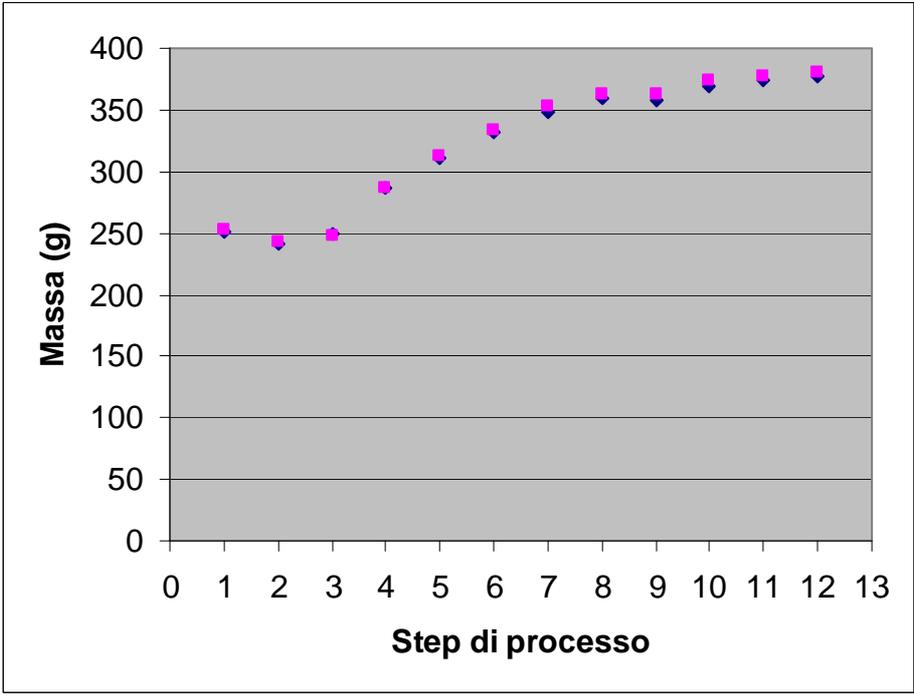


Fig. 17 – Variazione di massa per i pannelli in SiC/SiC

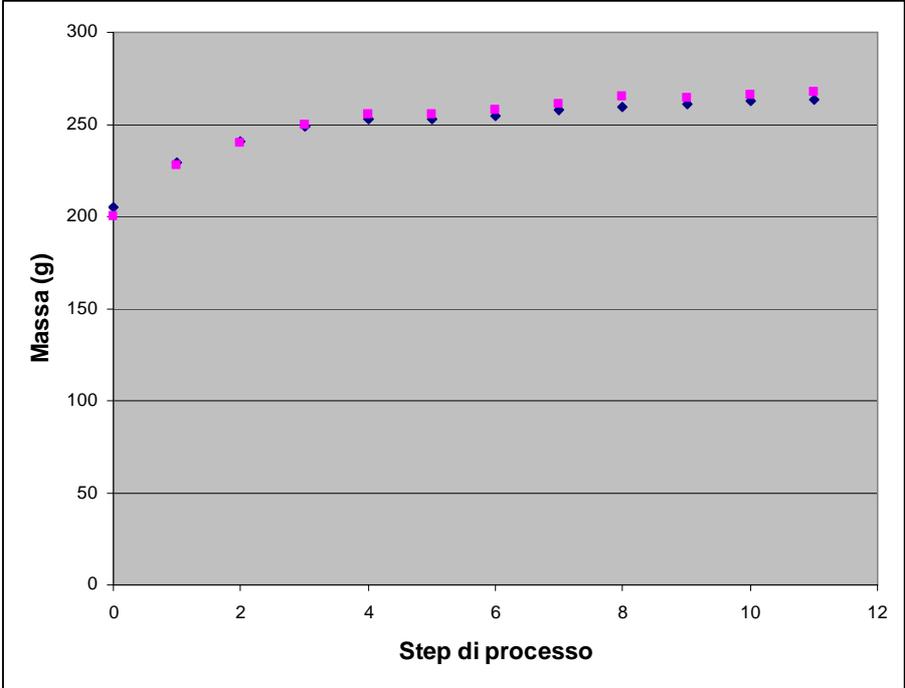


Fig. 18 – Variazione di massa per i pannelli in C/C

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 18 di : 26
--	--	---

Nella figura seguente sono mostrate le immagini a confronto di due dei quattro pannelli in SiC/SiC ed in C/C ottenuti per CVI+PIP (a sinistra è visibile un pannello in C/C (geometria quadrata) a destra uno in SiC/SiC (geometria rettangolare)).



Fig. 19 – Pannelli in C/C ed in SiC ottenuti per CVI+PIP

I pannelli ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista dimensionale e geometrico. Successivamente sono stati sottoposti a rettifica al fine di ottenere una superficie uniforme ed uno spessore conforme a quanto previsto dalle normative per la successiva realizzazione dei provini per la caratterizzazione fisico-meccanica. Tale caratterizzazione è riportata in deliverable relativi alla Linea LP5 – obiettivo C, sotto-ob. C1.

3.4.2 – Pannelli ottenuti per CVI

I pannelli AdP C-C/3, AdP C-C/4, AdP SiC-SiC/3 e AdP SiC-SiC/4 sono stati processati per Chemical Vapour Infiltration (CVI) con l'impianto sviluppato presso FN SpA di cui in Fig. 20 viene mostrato lo schema.

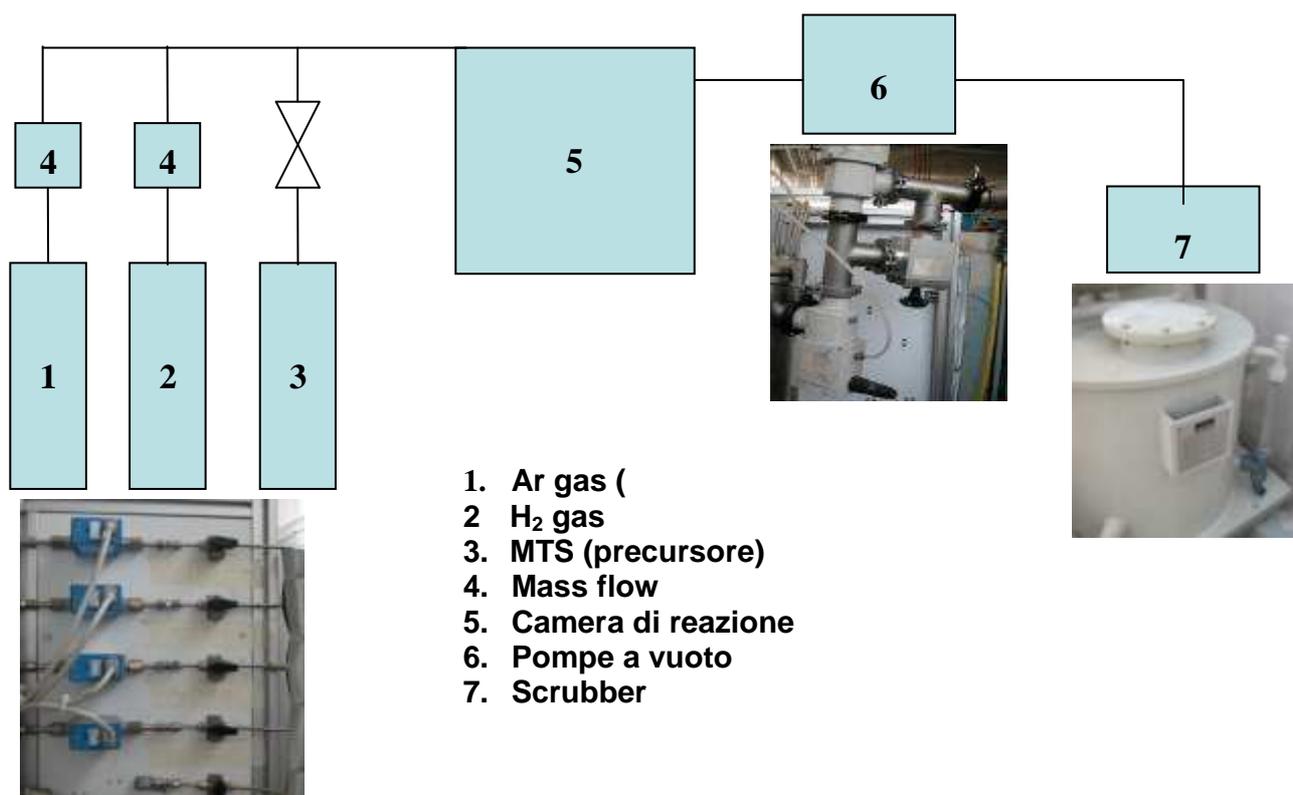


Fig. 20 – Schema impianto CVI

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

Il processo CVI consiste nella decomposizione di precursori allo stato di vapore o gassoso mediante calore. I prodotti della decomposizione si depositano sulle parti più calde all'interno del reattore e quindi, intenzionalmente, sulle fibre facendone così aumentare progressivamente il diametro fino ad una densificazione completa. Il processo, effettuato a bassa pressione (qualche decina di mbar) impiega metano come precursore per depositare carbonio e metiltriclorosilano come precursore per depositare carburo di silicio (SiC). Le reazioni sono le seguenti:

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 20 di : 26
--	--	---

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ per ottenere carbonio, con una temperatura di processo di 1200°C

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiC} + 3\text{HCl}$ per ottenere SiC, con una temperatura di processo di 950 °C

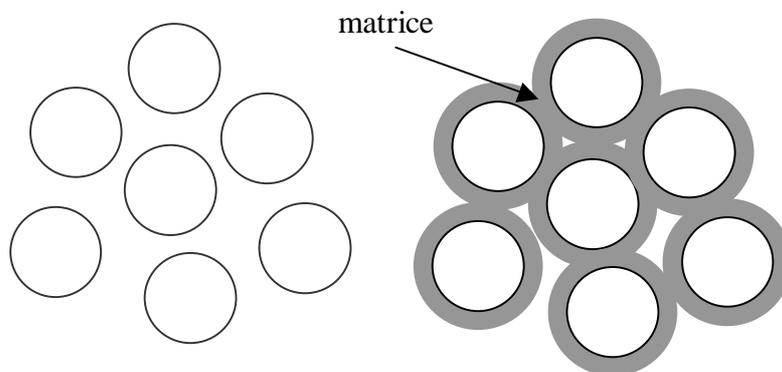


Fig. 21 – A sinistra fibre accostate, a destra fibre e matrice dopo CVI

Poiché il processo di CVI consente di depositare sulle fibre uno strato da 0.3 micron di C o di SiC ad infiltrazione, per ottenere una densificazione completa sono necessari diversi cicli di infiltrazione che richiedono tempistiche di mesi. Durante il corso della presente attività si sono avute problematiche al forno che hanno portato ad un fermo macchina per interventi di manutenzione straordinaria con conseguente ritardo nella realizzazione dei pannelli. Le principali problematiche occorse all'impianto che hanno portato all'allungamento delle tempistiche nella realizzazione dei pannelli sono dovute soprattutto al tipo di precursore impiegato per le infiltrazioni di SiC, ossia all'MTS (metiltriclorosilano) che richiede particolare cura dal punto di vista della sicurezza e che tende a creare problematiche alla componentistica dell'impianto stesso.

Sono state effettuate operazioni di modifica dell'impianto stesso per migliorarne la sicurezza; sono state effettuate verifiche della tenuta dell'impianto da vuoto ed è stata effettuata una prima valutazione per la remotizzazione dell'impianto stesso e l'acquisizione in parallelo di dati al fine di avere una banca dati di processo aggiornata.

Inoltre, si trattava di realizzare due set di pannelli diversi a partire da materiali e precursori differenti con cicli specifici. Al fine di poter restare entro le tempistiche del contratto e riuscire ad avere materiale per una prima caratterizzazione, seppur parziale, si decise di interrompere i cicli di CVI di SiC al 70 % della densificazione dei pannelli relativi; in questo modo si è potuto procedere poi alle infiltrazioni sui pannelli di C/C, di cui FN non aveva alcuna esperienza.

Nel grafico seguente è riportato l'andamento della variazione di peso dei pannelli SiC/SiC nel corso delle infiltrazioni successive. Come si vede dall'andamento la massa non ha raggiunto un valore quasi costante perchè i pannelli potevano ancora prendere peso. L'incremento medio percentuale di massa dei due pannelli è pari a circa il 29%.

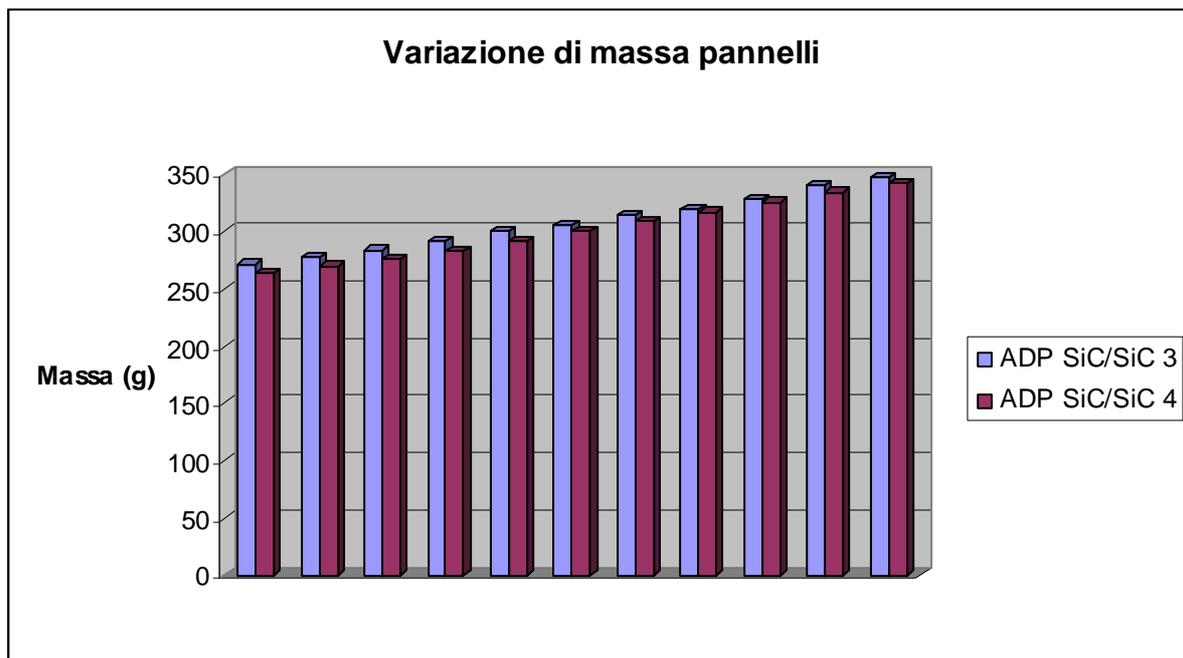


Fig. 22 – Andamento della variazione di massa dei pannelli in SiC/SiC

Per la densificazione per CVI dei pannelli in C/C, al fine di velocizzare i tempi, le infiltrazioni sono state effettuate senza prendere molti pesi intermedi per non aprire il forno anche perché ad ogni apertura si ha la necessità di dover effettuare un ciclo di degasaggio prima di passare alla successiva infiltrazione con conseguente allungamento delle tempistiche di realizzazione.

Nel grafico seguente sono riportati i valori riscontrati:

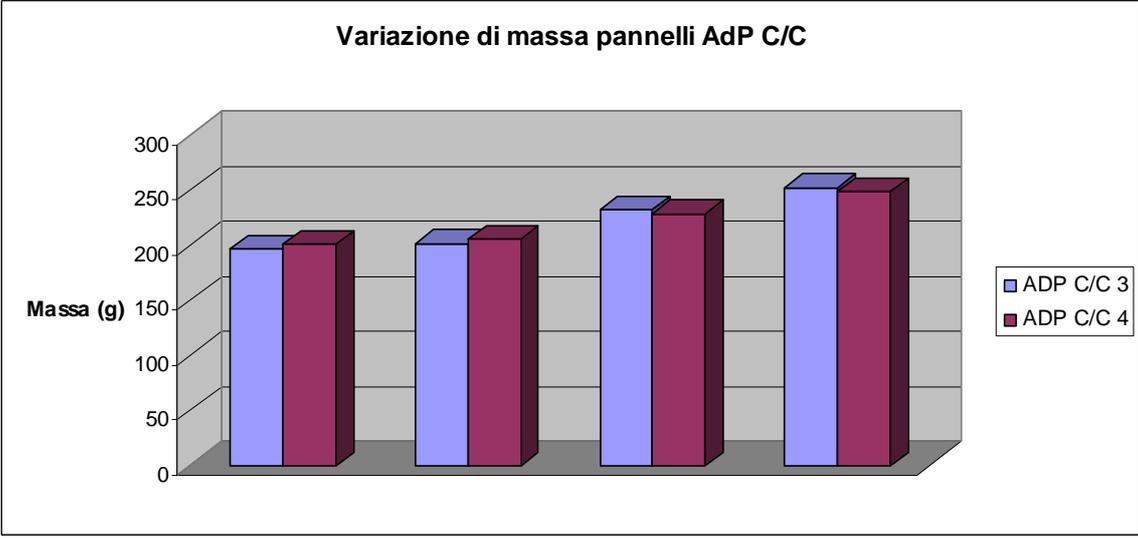


Fig. 23 – Andamento della variazione di massa dei pannelli in C/C

Si è avuto in media un incremento percentuale di massa dell'ordine del 26 %.

Le densità geometriche dei pannelli AdP C/C3 e AdP C/C 4 sono confrontabili con quelle dei pannelli in C/C ottenuti per CVI+PIP, ma, mentre per quelli di PIP si vede dall'andamento della variazione di massa che la densificazione è stata raggiunta (in funzione quindi dello stato delle pre-forme e nei limiti intrinseci del processo stesso), in questo caso, probabilmente, i pannelli potevano ancora prendere peso, anche se, comunque sono piuttosto consistenti.

Nelle immagini seguenti sono mostrati due dei quattro pannelli ottenuti per CVI a confronto (a sinistra pannello in C/C, a destra pannello in SiC/SiC).



Fig. 24 – Foto pannelli C/C e SiC ottenuti mediante CVI

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 23 di : 26
--	--	---

I pannelli in SiC/SiC sono stati caratterizzati dimensionalmente e per quanto riguarda la densità geometrica, prima di essere sottoposti a rettifica superficiale.

Data la densificazione non completa non si è riusciti a tagliarli con il laser per l'ottenimento dei provini di geometria più complessa, ma sono stati ricavati dei campioni mediante taglio con lama diamantata ed è stata effettuata una caratterizzazione preliminare.

Per quanto riguarda i pannelli in C/C è stata effettuata la caratterizzazione dimensionale ed è stata determinata la densità geometrica.

I pannelli sono stati rettificati superficialmente e poi il pannello AdP C/C 4 è stato sottoposto taglio laser per l'ottenimento dei provini per la caratterizzazione fisico-meccanica.

I dati relativi alla caratterizzazione dei pannelli ottenuti per CVI sono riportati in una relazione specifica, costituente il Deliverable della Linea LP5, obiettivo C, sotto-ob. C1.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 24 di : 26
--	--	---

4. Conclusioni

A conclusione del presente rapporto che costituisce il Deliverable relativo al sotto ob. C3 dell'Obiettivo C – Sviluppo di materiali innovativi per i sistemi di IV generazione, della Linea progettuale LP3 – Reattori di IV generazione (dell'Accordo di Programma MSE- ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico – PAR2008-2009 - progetto 1.3 “*Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare*”) si può affermare che:

1. Sono stati individuate le materie prime ed acquisite da fornitori qualificati; i tessuti sono stati caratterizzati morfologicamente al microscopio elettronico a scansione per valutare la differenza nella tessitura e ne è stata effettuata la verifica con microanalisi per valutare la presenza di eventuali inquinanti;
2. sulla base dell'esperienza maturata nel settore dei compositi del tipo C/SiC per applicazioni aerospaziali, sono stati sviluppati i parametri di processo per la realizzazione di pannelli in composito ceramico a fibra lunga del tipo SiC/SiC e C/C impiegando per ciascun tipo di materiale due tecnologie diverse: la tecnica ibrida CVI+PIP (Chemical Vapour Infiltration + Polymer Infiltration Pyrolysis) e la tecnica CVI (Chemical Vapour Infiltration),
3. sono state realizzate le pre-forme in SiC ed in C: questa fase ha previsto il taglio dei tessuti a misura, l'impregnazione degli stessi con resina in polvere, l'impilamento delle tele in numero sufficiente ad ottenere lo spessore finale dei pannelli (3 mm), il trattamento di cura in autoclave (trattamento effettuato presso l'unità CIRTEN del Dip. DIAEE (Dip. Ingegneria Astronautica Elettrica ed Energetica) dell'Università La Sapienza di Roma), un ciclo di pirolisi in forno ITEM della FN ad alta temperatura e la realizzazione di una prima interfase di C mediante CVI al fine di migliorare la tenacità dei compositi stessi;
4. sono stati realizzati i seguenti quattro tipi di pannelli:
 - AdP SiC/SiC 1, AdP SiC/SiC 2: pannelli in composito SiC_f/SiC mediante tecnica ibrida CVI+PIP
 - AdP SiC/SiC 3, AdP SiC/SiC 4: pannelli in composito SiC_f/SiC mediante tecnica CVI
 - AdP C/C 1, AdP C/C 2: pannelli in composito C_f/C mediante tecnica ibrida CVI+PIP
 - AdP C/C3, AdPC/C4: pannelli in composito C_f/C mediante tecnica CVI;
5. per quanto riguarda i pannelli delle due tipologie SiC_f/SiC e C_f/C ottenuti mediante tecnica ibrida CVI+PIP, questi sono stati sottoposti a diversi cicli di infiltrazione e pirolisi in forno

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 25 di : 26
--	--	---

ITEM come previsto dal processo finchè non hanno più preso peso, fattore che dimostra come le infiltrazioni fossero completate ed il grado di massima densificazione raggiunto; i pannelli sono stati caratterizzati dimensionalmente e per quanto riguarda la densità geometrica media; sono poi stati sottoposti a rettifica; di due pannelli per tipologia ne è stato scelto uno (AdP SiC/SiC 1 e AdP C/C 2) da cui ricavare i provini di caratterizzazione; dopo alcune prove di lavorabilità con tecniche diverse, i pannelli individuati sono stati tagliati mediante laser secondo il piano di taglio appositamente predisposto in funzione delle normative specifiche;

6. i risultati della caratterizzazione dei provini ottenuti dai pannelli AdP SiC/SiC 1 e AdP C/C 2 sono riportati in dettaglio nella relazione LAM 125 R 350 rev.0 che costituisce il deliverable dell'attività relativa alla Linea LP5 obiettivo C, sotto-ob. C1; si può affermare che le caratteristiche raggiunte sono molto interessanti, anche se, probabilmente è possibile ancora migliorare il grado di densificazione, operando sui parametri di preparazione delle pre-forme;
7. per quanto riguarda i pannelli delle due tipologie SiC_f/SiC e C_f/C ottenuti mediante tecnica CVI, essendo questa tecnica molto lenta, nel senso che ad ogni infiltrazione si ha una deposizione di 0.3 micron di SiC o di C, è necessario effettuare svariate ore di infiltrazione al fine di ottenere una completa densificazione; poiché, per la messa a punto del processo, si misurano i pesi dei pannelli prima e dopo ciascuna infiltrazione, aprendo quindi il forno, i tempi si dilatano ulteriormente in quanto occorre, prima della successiva infiltrazione, effettuare un ciclo apposito di degasaggio; le tempistiche già di per sé lunghe sommate a problemi tecnici occorsi all'impianto per CVI della FN, che hanno portato ad operazioni di verifica e manutenzione straordinaria con fermi macchina pesanti, hanno comportato il fatto che, per restare nei tempi del presente contratto e avere entrambe le tipologie di materiale (per cui sono, ovviamente, necessari cicli e precursori diversi, metiltriclorosilano per il SiC e metano per il C) si è deciso di interrompere la densificazione dei pannelli di SiC_f/SiC ad un grado pari a circa il 70% in modo da poter conoscere lo stato delle caratteristiche a questo stadio di densificazione; i pannelli sono stati quindi rettificati e, di questi, l'AdP SiC/SiC 3 è stato lavorato meccanicamente per ottenere i provini e ne è stata effettuata la caratterizzazione.
8. Per quanto riguarda i pannelli in C_f/C, al fine di velocizzare il processo, si è deciso di prendere i pesi dopo più infiltrazioni in modo da non aprire il forno ad ogni infiltrazione e

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM125 R 349	Rev. 0 Pag. : 26 di : 26
--	--	---

avere la necessità di altri cicli di degasaggio intermedi: si è arrivati ad un buon livello di densificazione paragonabile a quello ottenuto sui pannelli realizzati mediante tecnica ibrida. In questo caso, comunque, si è dovuto interrompere le infiltrazioni per poter restare entro le tempistiche del contratto, ma si è visto che i pannelli potevano ancora prendere peso e quindi essere ulteriormente densificati rispetto a quelli ottenuti per CVI+PIP. I pannelli sono stati caratterizzati dimensionalmente e per quanto riguarda la densità geometrica media; sono poi stati sottoposti a rettifica; ne è stato scelto uno (AdP C/C 4) da cui ricavare i provini di caratterizzazione mediante taglio laser secondo il piano di taglio appositamente predisposto in funzione delle normative specifiche;

9. i risultati di dettaglio della caratterizzazione dei provini ottenuti dai pannelli AdPSiC/SiC 3 e AdP C/C 4 sono riportati nella relazione LAM 125 R 350 rev.0 che costituisce il deliverable dell'attività relativa alla Linea LP5 obiettivo C, sotto-ob. C1.

A conclusione delle presenti attività si può affermare che i processi sono stati sviluppati e sono stati individuati margini di miglioramento, soprattutto per l'ottenimento di densità più elevate, sia per quanto riguarda le pre-forme dalla cui struttura poi dipende la successiva densificazione dei pannelli sia per quanto riguarda la possibilità di controllare le tempistiche ancora troppo elevate di infiltrazione con adeguamenti degli impianti (ad esempio controlli in remoto, per automatizzare alcune fasi e permettere di lavorare anche senza personale presente) e, soprattutto nel caso del CVI, con aumento delle tempistiche di infiltrazione consecutiva senza interruzioni per il controllo della variazione di massa intermedia che comporta l'effettuazione di lunghi cicli di degasaggio fra un'infiltrazione e la successiva.

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM 125 R 349	Rev. 0 Allegati
--	---	------------------------

Allegato A



HexForce® 43199 1250

TISSU CARBONE HR / HS CARBON FABRIC

Fiche Technique / Product Data

Renfort Textile pour Composites Hautes Performances

Textile Reinforcement for High Performance Composites

DEFINITION / DESCRIPTION

Edition 07/2008 / Issue 07/2008

Type de fils <i>Type of yarns</i>	Chaîne / Warp : 3K HR Trame / Weft : 3K HR
Masse nominale / <i>Nominal weight</i>	200 g/m ² 5,90 oz/sqy ²
Armure <i>Weave style</i>	TAFFETAS PLAIN
Poudrage <i>Powdering</i>	
Traitement <i>Finish</i>	
Largeur standard <i>Standard width</i>	1250 mm 49 in

CARACTERISTIQUES / CHARACTERISTICS

Contexture nominale <i>Nominal construction</i>	Chaîne / Warp : 5 fils-yarns/cm Trame / Weft : 5 coups-picks/cm
Répartition en masse <i>Weight distribution</i>	Chaîne / Warp : 50 % Trame / Weft : 50 %
Épaisseur / <i>Thickness (*)</i>	0,20 mm

PROPRIETE MECANIKES SUR STRATIFIE* / MECHANICAL PROPERTIES ON LAMINATE*

Mise en oeuvre (60 min à 120°C, vide 0,85 bar, pression 3 bars) / *Cure cycle (60 min at 120°C, vacuum 0,85 bar, pressure 3 bars)*

	Traction chaîne <i>Warp tensile</i>	Flexion chaîne <i>Warp flexural</i>	C.I.L. chaîne <i>Warp I.L.S.S.</i>
Contrainte / <i>Strength (Mpa)</i>			
Module / <i>Modulus (Gpa)</i>			
Normes / <i>Standards</i>			

****Nota:** Les valeurs moyennes ci-dessus sont obtenues sur la base d'un stratifié epoxy de mm avec % de fibres en volume.

***NB :** The above average values are obtained with epoxy laminate of mm at % of fibres in volume.

IMPORTANT

Les renseignements contenus dans la présente fiche produit sont fondés sur nos connaissances actuelles et sur les résultats d'essais effectués avec un constant souci d'objectivité. Ils doivent être adaptés à chaque cas particulier. Les performances du produit après utilisation étant liées aux conditions particulières de mise en œuvre, elles ne sauraient engager notre responsabilité.

All information is believed to be accurate but is given without acceptance of liability. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purpose required. All sales are made subject to our standard terms of sales which include limitations on liability and other important terms.



For European sales office telephone numbers and a full address list please go to :
<http://www.hexcel.com/contact/salesoffices>

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM 125 R 349	Rev. 0 Allegati
--	---	------------------------

Allegato B

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE	Rev. 0
	LAM 125 R 349	Allegati

Project: RA3276
 Owner: INCA
 Site: Site of Interest 1

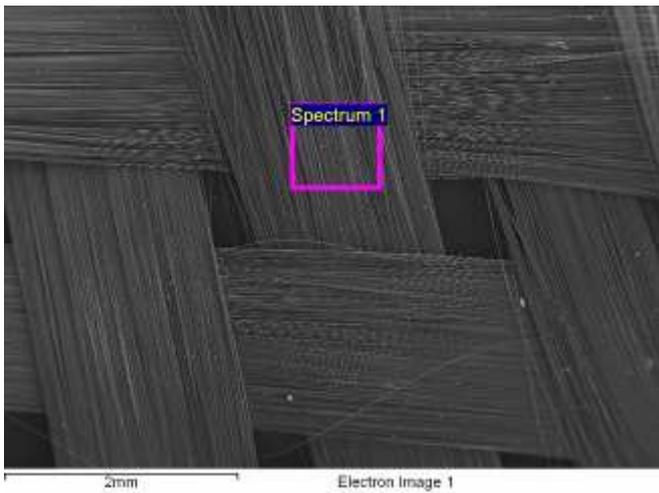
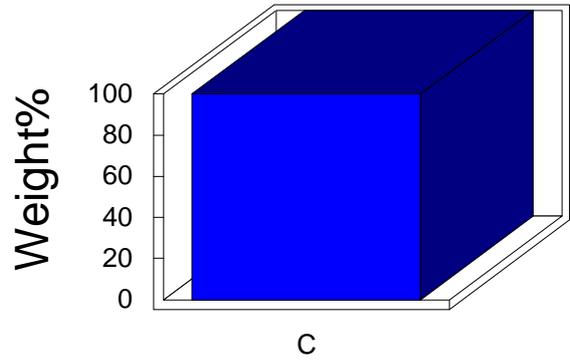
Sample: tessuto in C
 Type: Default
 ID:

Label : Spectrum 1
 Collected : 28-Jun-2011 02:37 PM
 Livetime (s) : 49.99
 Real time (s) : 60.79
 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

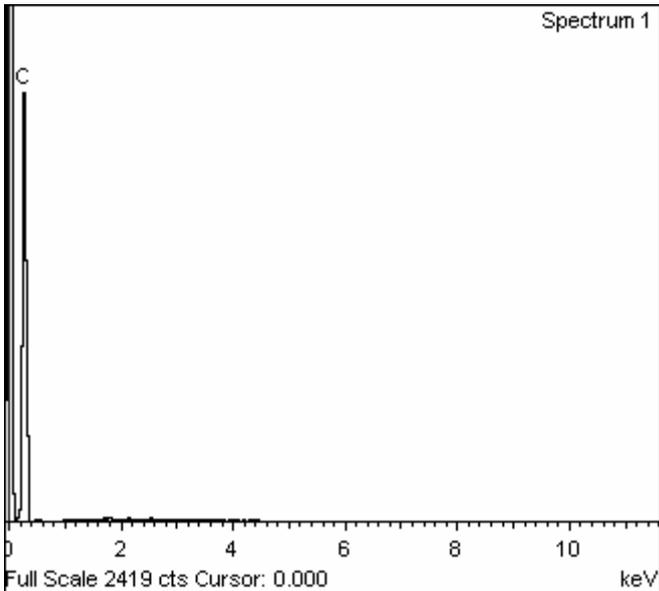


Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 1

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

Element	Weight%	Atomic%
C K	100.00	100.00
Totals	100.00	



 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM 125 R 349	Rev. 0 Allegati
--	---	------------------------

Allegato C



FN S.p.A.
NUOVE TECNOLOGIE
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

LAM 125 R 349

Rev. 0

Allegati

Quality Inspection Data Sheet

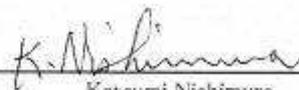
U- 0706051
P.O.No.4500007318
Order No. 26856/0

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

Properties	Inspection Value
Quality of Fabric	
Type	PSA-S17116PX (Plain Weave)
Lot of Fabric	0706031
Density of Fabric	17 Yarns/inch × 17 Yarns/inch
Weight of Fabric	259.7 g/m ²
Size	400mmW × 17.5m
Quantity	7.0 m ²
Quality of Fiber	
Type	SA3-S1116PX
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 LAM 125 R 349	Rev. 0 Allegati
--	---	------------------------

Allegato D

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE	Rev. 0
	LAM 125 R 349	Allegati

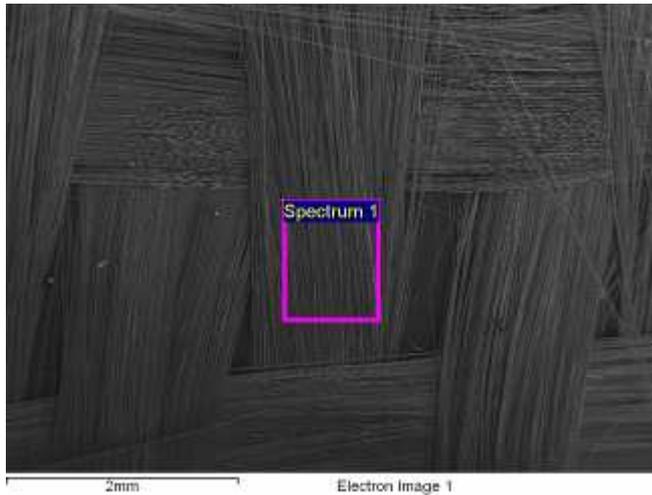
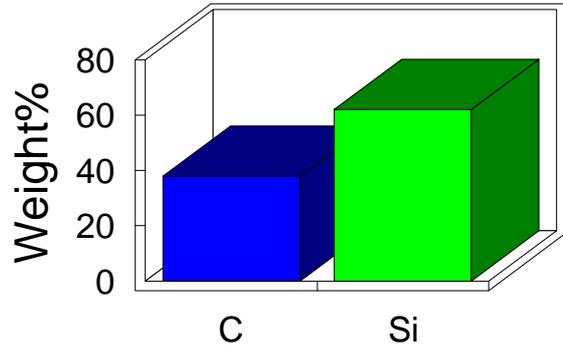
Project: RA3276 Owner: INCA Site: Site of Interest 3	Sample: tessuto in SiC Type: Default ID:
--	--

Label : Spectrum 1
 Collected : 28-Jun-2011 02:48 PM
 Livetime (s) : 50.00
 Real time (s) : 62.49
 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

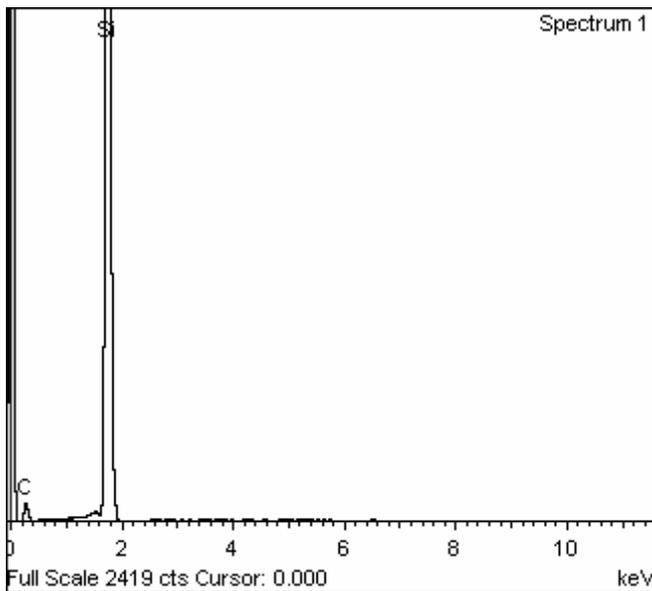


Spectrum processing :
 No peaks omitted

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	



 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAM 125 R 349	Rev. 0 Allegati
--	---	------------------------

Allegato E

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE	Rev. 0
	LAM 125 R 349	Allegati

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

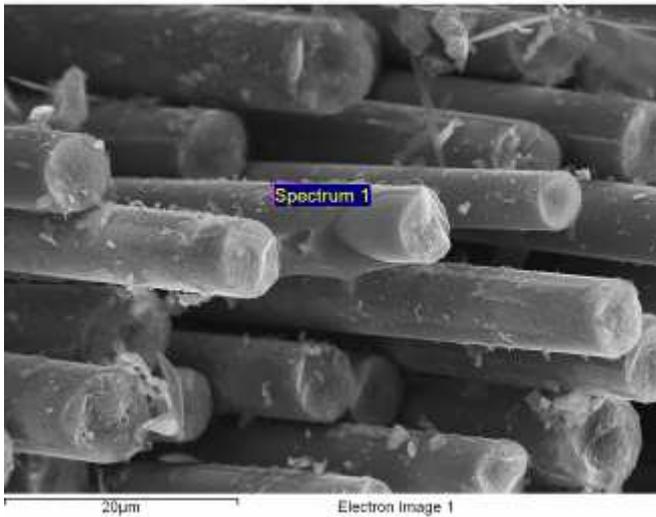
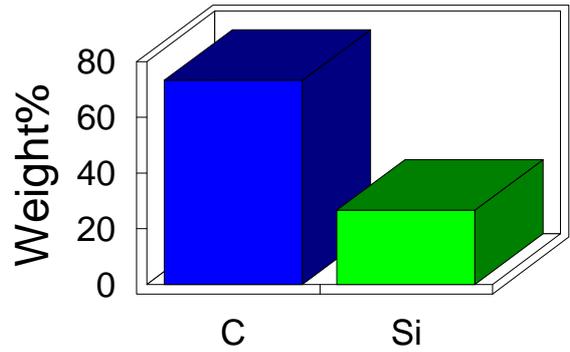
Sample: ADP3-1
 Type: Default
 ID:

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

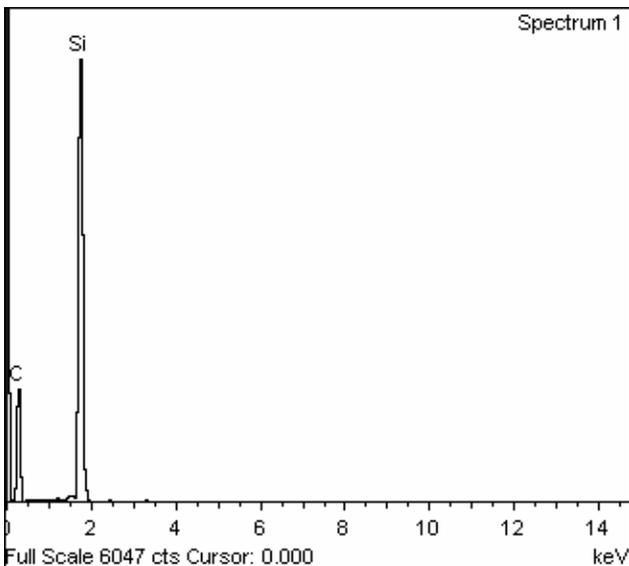


Spectrum processing :
 No peaks omitted

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	



 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE	Rev. 0
	LAM 125 R 349	Allegati

Project: RA3277
 Owner: INCA
 Site: Site of Interest 3

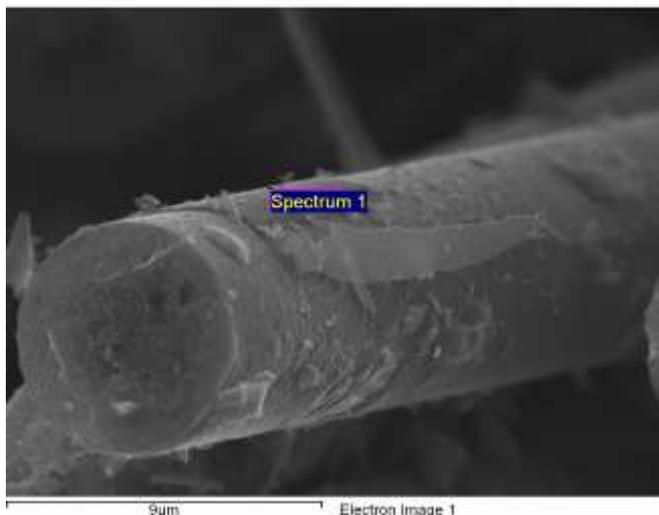
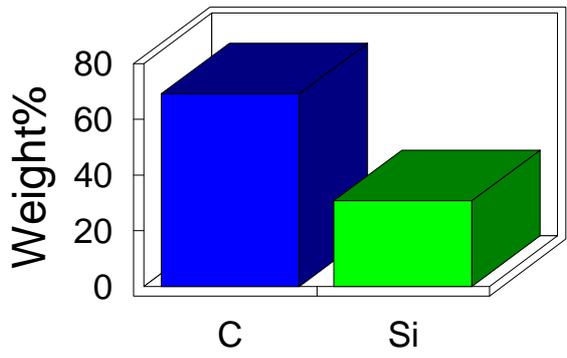
Sample: ADP3- 2
 Type: Default
 ID:

Label : Spectrum 1
 Collected : 5-Jul-2011 02:26 PM
 Livetime (s) : 50.00
 Real time (s) : 53.92
 Detector : Silicon
 Window : SATW

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

 Magnification : 15000 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 = 7

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

Element	Weight%	Atomic%
C K	69.30	84.07
Si K	30.70	15.93
Totals	100.00	

