

L'ENEA E LA RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Risultati delle attività svolte nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE/ENEA

“Attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale”

ATTIVITA' FN NELL'AMBITO DELLA RICERCA DI SISTEMA

Stefania Baccaro

ENEA - UTTMAT

AD FN Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati S.p.A.

24 novembre 2011 - ENEA, Roma



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

Agosto 1967: costituzione della “Fabbricazioni Nucleari SpA” come Joint Venture fra General Electric Co. ed Ansaldo Nucleare per operare nel campo della fabbricazione di combustibile per centrali nucleari.

Nel **maggio 1996** diventa

“FN SpA –Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati” con l’attuale assetto azionario:

<i>ENEA</i>	<i>98.65 %</i>
<i>Deposito Avogadro SrL</i>	<i>1.28 %</i>
<i>Ansaldo Energia</i>	<i>0.07 %</i>

29 dicembre 2004: conferisce il ramo d’azienda nucleare a SOGIN

Attualmente si occupa di ricerca e sviluppo nel settore dei materiali innovativi, delle tecnologie e dell’energia.

La sede principale presso il C.R. ENEA di Saluggia (VC) e sede operativa presso Bosco Marengo (Al)

www.fnspa.com



COMPOSITI A MATRICE CERAMICA

CERAMICI TECNICI AVANZATI

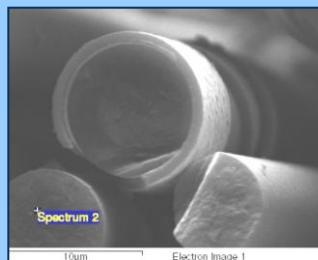
BRASATURE SPECIALI - ITER

CELLE A COMBUSTIBILE AD ALTA T

BIOMASSE/BIOGAS

**PRODUZIONE DI H₂ DA SOLARE
TERMODINAMICO**

MAGNETI PERMANENTI E DOLCI



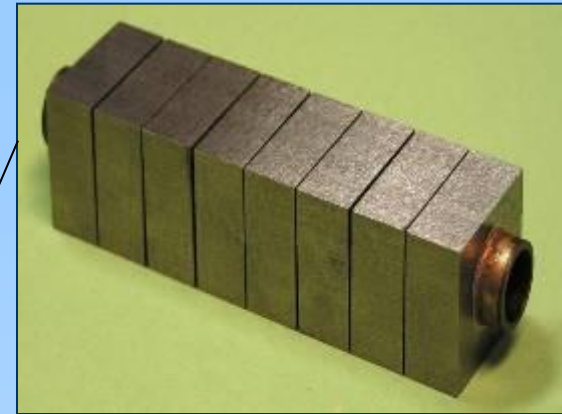
Grazie alle proprie competenze di laboratorio, alle risorse strumentali ed alla capacità di sviluppare processi e prototipi, FN è anche in grado di fornire servizi all'esterno.



Partecipazione a progetti di ricerca nazionali ed internazionali

FN ha sviluppato, in collaborazione con ENEA, il processo di casting del Cu su W per la realizzazione di componenti ad alto flusso termico destinati al divertore dell'impianto a fusione nucleare ITER.

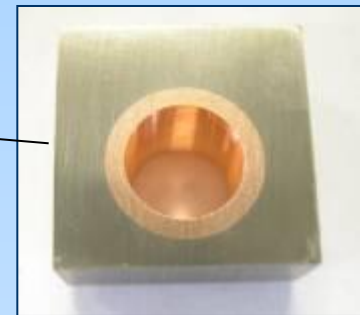
FN è fornitore qualificato di Ansaldo Nucleare.



Mock-up

Brasatura(W+Cu) – CuCrZr per il casting e lavorazioni meccaniche su tegole in W nell'ambito delle attività previste per la realizzazione di mock-up per il Divertore di ITER. In collaborazione con ENEA, la capacità di fornitura di FN per Ansaldo Nucleare consiste in:

- qualifica del processo
- esecuzione del casting
- controlli UT
- lavorazioni finali
- emissione certificati.



Componente in W/Cu



MATERIALI CERAMICI E METALLICI

Formatura in plastico di compound a base di ceramici (Al_2O_3 , LiAlO_2 , SiC) e metalli (NdFeB) e successiva estrusione/stampaggio ad iniezione in forme anche complesse.



Compounding



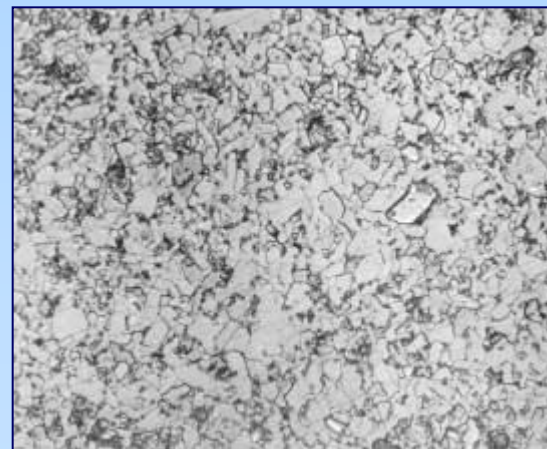
Tubo in SiC durante la fase di estrusione



Forno di sinterizzazione



Campioni stampati in Al_2O_3



Microstruttura al SEM di carburo di silicio (1000 X)



MATERIALI COMPOSITI E PER APPLICAZIONI ESTREME

Realizzazione e caratterizzazione di materiali in composito SiC-SiC, C- SiC, C-C per applicazioni estreme, ottenuti tramite Polymer Infiltration Pyrolysis (PIP) e Chemical Vapor Infiltration/Chemical Vapor Deposition (CVI- CVD).

FN è qualificata in ambito EFDA e partecipa alla **European Energy Research Alliance (EERA)**

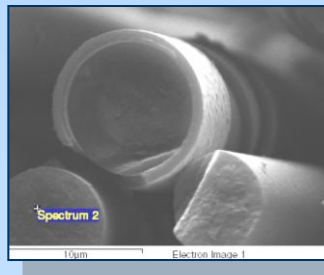
Realizzazione e caratterizzazione multistrati in carburo di silicio ottenuti per colatura su nastro e sinterizzazione (Partecipazione a rete d'eccellenza ExtreMAT)



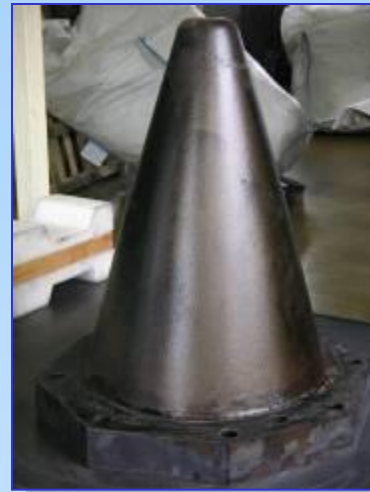
Impianto CVI



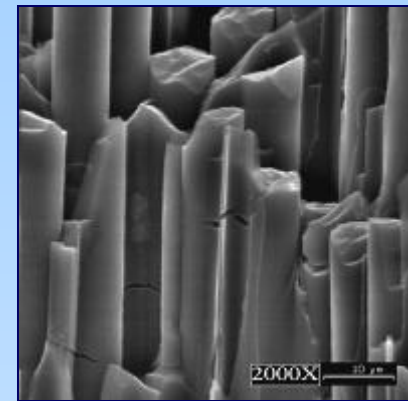
Tubo in CMC



Fibra in SiC rivestita di C e SiC



Nose-dome (CIRA)



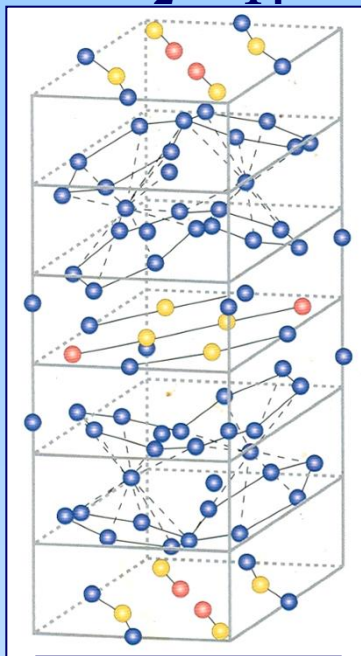
Analisi al SEM di superfici di frattura

FN partecipa al programma A.S.A.2 (Advanced Structural Assembly) per lo sviluppo di nuove tipologie di strutture e nuovi materiali che verranno utilizzati nei futuri velivoli ipersonici (Collaborazione Thales Alenia, Dip Ingegneria La Sapienza, CIRA)



MAGNETI PERMANENTI

Plasto - neodimio
 $Nd_2Fe_{14}B$



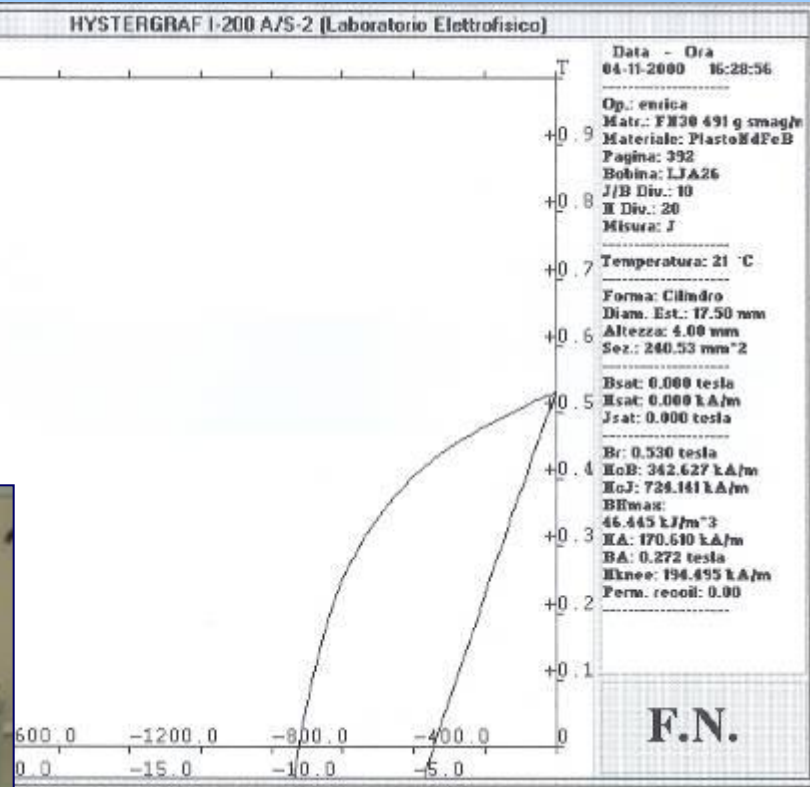
- atomo di Nd
- atomo di Fe
- atomo di Boro



Microstruttura al SEM 100 X



Isteresigrafo



Esempi di geometrie di magnetizzazione

Linea per la realizzazione, magnetizzazione e caratterizzazione di plasto-magneti permanenti duri (NdFeB) (Collaborazione Politecnico Torino)

Per conto dell'INFN sta sviluppando **magneti dolci** dalle caratteristiche avanzate da impiegare in dispositivi per il CERN



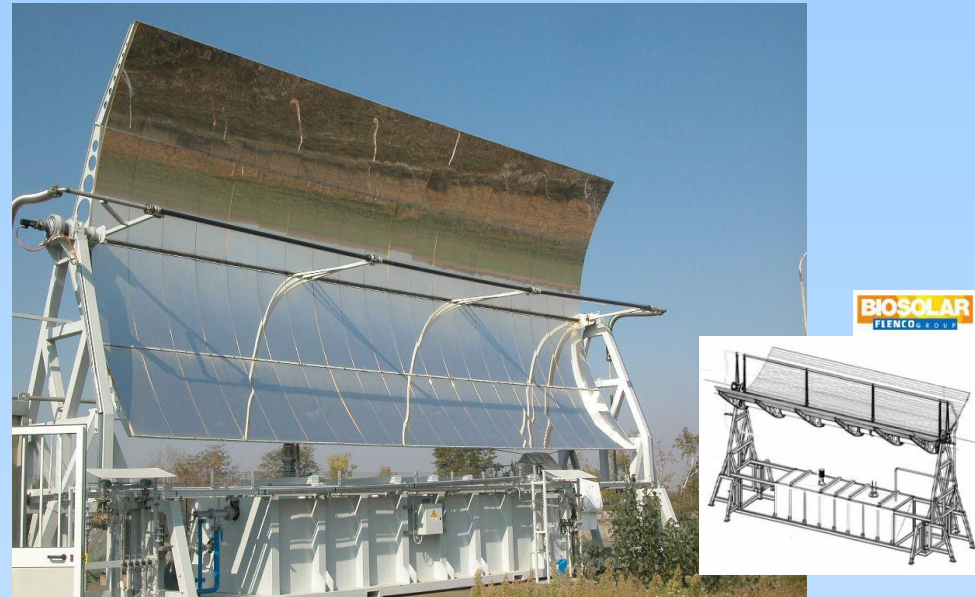
METISOL *(finanziato dal Ministero dell'Ambiente)*

Produzione di miscele METano - Idrogeno con cicli termochimici alimentati da energia SOLare e sistemi di stoccaggio a bordo veicolo

OBIETTIVO: produzione di miscela metano-idrogeno (idrometano) mediante energia solare da impiegare come combustibile per automezzi.

Partner:

- **Centro Ricerche Fiat (coordinatore)**
- ENEA
- NIS – Università di Torino, Centro Nanosistemi)
- Università di Alessandria, DICMA
- Università Sapienza di Roma
- Logiche Energetiche
- Hysitech
- GM Service
- SEL (Società Energetica Lucana)
- FN S.p.A.

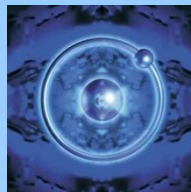


Impianto solare presso FN Bosco Marengo

FN si propone di utilizzare un impianto dimostrativo solare-termodinamico) a sali fusi (tecnologia ENEA e FLENCO) realizzando, con la collaborazione dei partner del progetto, un reattore che impieghi l'energia solare accumulata per l'innesco ed il mantenimento della reazione di reforming catalitico del metano.



Industria 2015



Progetto EFESO

(ENVIRONMENTAL FRIENDLY ENERGY from SOLID OXIDE FUEL CELL)
FN partecipa al progetto che prevede la produzione di un microgeneratore di taglia 0,5-1,5 kW con basse emissioni specifiche e integrato di tutti i controlli e gli ausiliari per interfacciarsi con la rete elettrica. FN si occupa dello sviluppo dell'anodo e del suo scale-up.

Coordinatore: MTS



CHP system for residential and portable based on SOFC and hydrogen storage.

Scopo del progetto è lo sviluppo di un'ENERGY BOX: un sistema combinato calore e potenza (Combined Heat Power) nel range di potenza 1-5 kWe capace di produrre potenza elettrica e calore ad alta temperatura (per riscaldamento e condizionamento). Sviluppo di un prototipo di cella SOFC accoppiata con un sistema di rilascio controllato di H₂ stoccato in idruri

Coordinatore: FN spa ITALY

Collaborazione Politecnico di Torino Italy
Partner :S.A. D.A.T.E. FRANCE
Partner :CNRS Grenoble FRANCE



POLI DI INNOVAZIONE TECNOLOGICA REGIONALI

FN è membro dei Consorzi dei Poli di Innovazione Tecnologica della Regione Piemonte e partecipa in collaborazione con aziende piemontesi ed il Politecnico di Torino. a progetti di ricerca nei seguenti campi:

Chimica sostenibile

s. gestore **Consorzio Ibis**

Nuovi Materiali

s. gestore **Consorzio Proplast**

Architettura sostenibile e idrogeno

s. gestore **Polight (Environment Park spa).**

Energie rinnovabili e biocombustibili

s. gestore **PST SpA (Parco Scientifico e Tecnologico Valle Scrivia).**

Meccatronica e sistemi avanzati di produzione

s. gestore **Centro servizi industrie srl.**



Hybrake: Intelligent Hybrid Materials for Brake Applications

FN partecipa assieme al Politecnico di Torino al progetto Hybrake, nell'ambito dei Bandi Regionali

Progetto di ricerca industriale e sviluppo sperimentale, focalizzato all'ottenimento di matrici composite ibride per applicazioni di attrito nel settore automotive, ferroviario e spaziale.

FN si occupa dello studio dei trattamenti termici effettuati tramite forni convenzionali e forni a microonde per ottenere diversi stadi di Glassy Carbon all'interno delle matrici.

Coordinatore: ITT Industries Friction Products S.r.l.



ATTIVITA' FN NELL'AMBITO DELLA RICERCA DI SISTEMA

FN SpA è coinvolta nelle seguenti tematiche di ricerca:

***Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili:
Energia elettrica da biomasse***

***Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili:
Energia elettrica da fotovoltaico***

Energia Nucleare (ambito fissione)

Energia Nucleare (ambito fusione)



Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: Energia elettrica da biomasse

Progetto 2.1.2 – “Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti”

Ob. C – Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete

Ob. D – Sistemi di generazione/cogenerazione a biogas o syngas da biomasse: analisi delle specifiche applicazioni; sviluppo di componenti di celle a combustibile ad alta temperatura a minor costo e resistenti agli inquinanti.

Accordo di collaborazione con ENEA per attività di ricerca:

“Individuazione di materiali e processi più idonei per la realizzazione di membrane ceramiche per la separazione della CO₂ e implementazione del processo di formatura in plastico di elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi alimentate da gas da biomasse”

Periodo: 01.10.2010 – 30.09.2011



Progetto 2.1.2

“Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti”

Individuazione di materiali e processi più idonei per la **realizzazione di membrane ceramiche** per la separazione della CO₂ e **implementazione del processo di formatura in plastico di elettrodi di celle MCFC** alimentate da gas da biomasse.

A *“Analisi dello stato dell’arte dei processi di rimozione della CO₂ da biogas”*

B *“ Individuazione dei materiali e dei processi produttivi più idonei per lo sviluppo di membrane ceramiche”*

C *“Implementazione del processo di formatura in plastico per la realizzazione di elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi alimentate da gas da biomasse o rifiuti, con fabbricazione di campionature significative da sottoporre a caratterizzazione”*

C1 – *Studio sullo stato dell’arte delle tecniche di trattamento termico alternative alle tradizionali*

C2 – *Realizzazione di campionature di elettrodi per caratterizzazione interna FN*

C3 – *Realizzazione campioni finali*



A – “Analisi dello stato dell’arte dei processi di rimozione della CO₂ da biogas”

E’ stato effettuato uno studio approfondito sul panorama normativo e tecnologico delle attività svolte a livello internazionale per lo sfruttamento a scopi energetici delle biomasse.

Più in particolare si è focalizzata l’attenzione sui **diversi approcci in Italia e sul territorio (Regione Piemonte) alle problematiche di depurazione del biogas e rimozione della CO₂.**

Dallo studio è emerso che, a seconda dell’utilizzo finale del biogas e quindi del grado di purezza o arricchimento desiderati, possono essere adottate diverse **soluzioni tecnologiche** ed impiantistiche delle quali alcune sono da ritenersi consolidate a livello industriale ed altre **innovative**. Indubbiamente le membrane polimeriche sono quelle più largamente utilizzate e sulle quali i produttori leader del mercato sono già da tempo orientati all’implementazione per ottimizzarne l’efficienza. Ciononostante si concorda sull’interesse, nell’ambito delle soluzioni più innovative, alle nuove tecnologie **a membrana ceramica**.



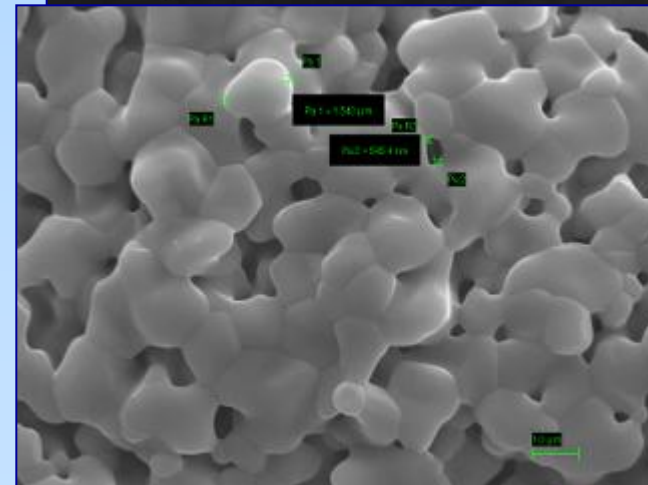
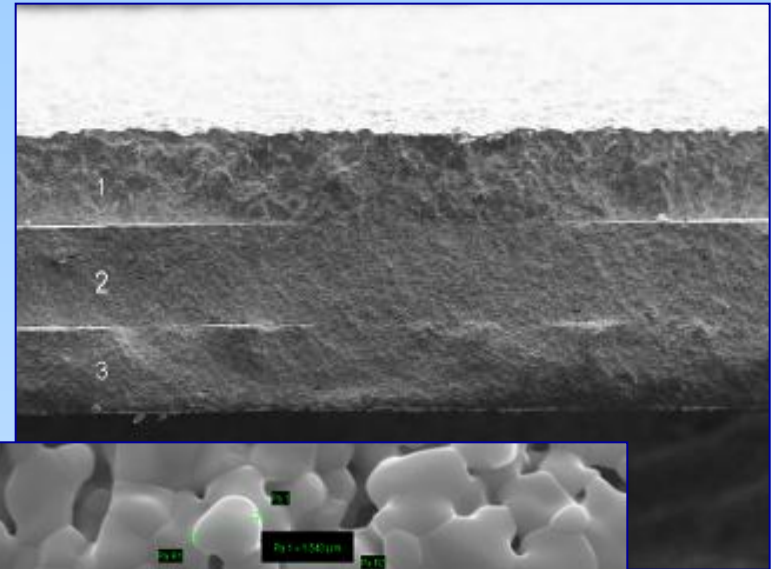
B – “ Individuazione dei materiali e dei processi produttivi più idonei per lo sviluppo di membrane ceramiche ”

Con il supporto del C.R. ENEA Brindisi che ha fornito le indicazioni per la progettazione dei prototipi e ha effettuato i test sulle membrane, FN ha potuto avviare lo sviluppo di **supporti ceramici multistrato per membrane inorganiche realizzati tramite tape casting**



I prototipi FN sono stati sviluppati inizialmente nella forma più porosa e infine in una densa.

Su questi ultimi ENEA Brindisi ha effettuato prove di tenuta ai gas e permeazione H_2 . L'indicazione è di replicare il processo di fabbricazione nel senso di una riduzione della densità e tale obiettivo può essere facilmente raggiunto dalla FN nell'eventuale prosieguo delle attività.



*C1 – Studio sullo stato dell'arte delle tecniche di trattamento termico
alternative alle tradizionali*

Sulla base della sperimentazione condotta sugli elettrodi ottenuti in plastico nel secondo anno dell'Accordo di Programma, si è visto come **la fase più critica** ancora da migliorare sia quella relativa ai trattamenti termici, in particolare la deceratura.

A conclusione delle attività del precedente anno, infatti, erano già state messe in evidenza le oggettive problematiche legate alla deceratura degli elettrodi verdi per celle MCFC (anodi, catodi) per i quali è stata dimostrata la fattibilità in plastico.

Allo scopo è stata effettuata una ricerca bibliografica sullo stato dell'arte dei trattamenti alternativi ai convenzionali, in particolare si è approfondita l'analisi sull'impiego delle microonde.

Dalla ricerca bibliografica effettuata si evince che **il trattamento di sinterizzazione a microonde è in linea teorica fattibile e presenta diversi vantaggi rispetto a quello convenzionale**:

- risparmio energetico;
- riduzione delle tempistiche;
- più elevate densità e microstrutture più controllate con conseguente miglioramento delle proprietà fisico-meccaniche.



Grazie alla ricerca bibliografica effettuata, è stato possibile individuare esperti del settore in ambito italiano con i quali sono stati presi contatti e più precisamente il

**Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente dell'Università
di Reggio Emilia e Modena**

con cui si è stipulato un primo accordo per l'effettuazione di prove di deceratura e sinterizzazione su campioni di elettrodi formati in plastico da FN.

C2 – Realizzazione di campionature di elettrodi per caratterizzazione interna FN

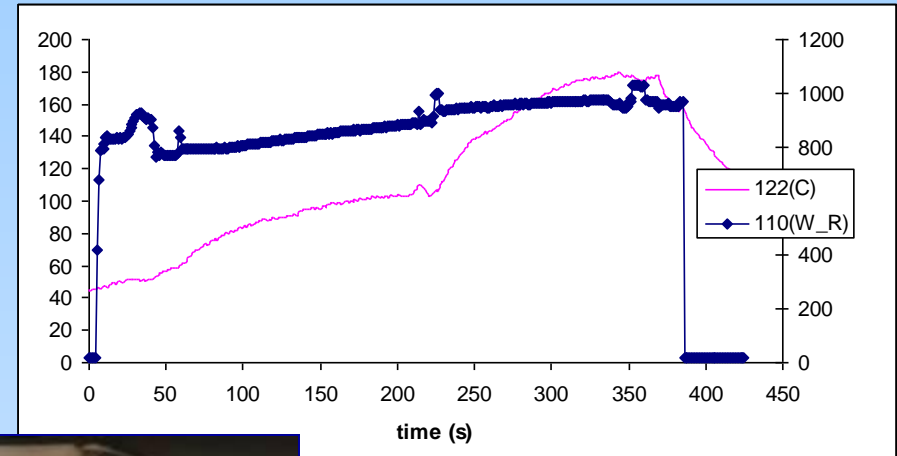
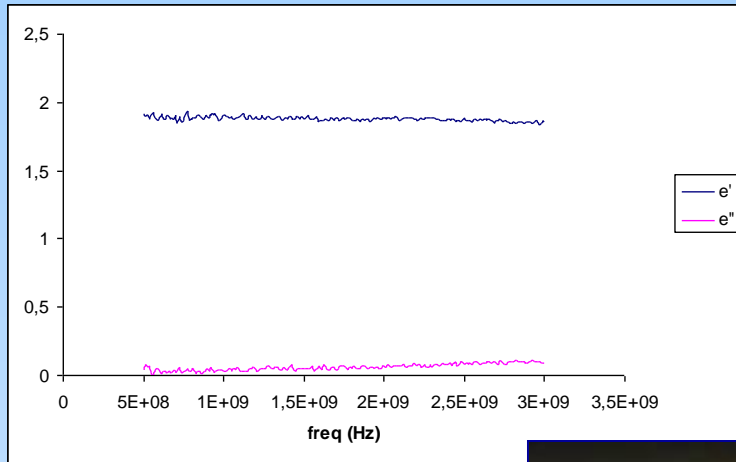
Sono stati realizzati campioni di anodo e catodo ottenuti con la tecnica “in plastico” e inviati all'Università di Modena e Reggio Emilia per la sperimentazione del debinding a microonde.

Poiché l'esito delle prove non è stato soddisfacente, si è valutata la possibilità di modificare la composizione dei compound da stampare/estrudere e allo stesso tempo si è valutata la possibilità di ricorrere a trattamenti esterni per poter decerare e sinterizzare in forni tradizionali, non avendo FN la disponibilità dei propri forni industriali sottovuoto.



Nei laboratori dell'Univ. di Modena, sugli anodi e catodi ottenuti tramite formatura in plastico (compoundazione & stampaggio a iniezione/pressatura a caldo), sono state effettuate **misure di proprietà dielettriche** e prove di **trattamento termico** con l'obiettivo di decerare e sinterizzare i verdi, utilizzando forni sia con applicatore a modo singolo sia multimodali (2.45 GHz, massimo di campo elettrico, potenza di riscaldamento 300W).

Si è però verificato un surriscaldamento dei campioni già nella prima fase del debinding con conseguente deformazione dei campioni.



C3 – Realizzazione campioni finali

Sulla base dei risultati del sotto-ob. C2, FN ha proseguito le attività nel seguente modo.

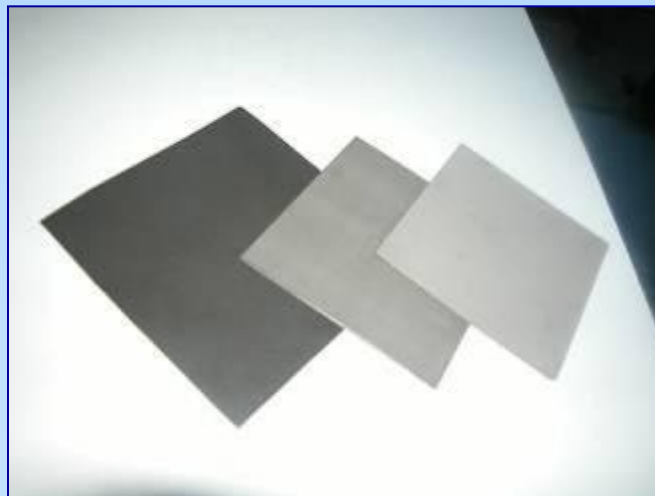
- Sono state definite le modifiche per la realizzazione di nuovi compound plasto-ceramici di Anodi e Catodi con l'obiettivo di effettuare una serie di stampaggi con cui ottenere i componenti con caratteristiche il più possibile vicine a quelle dei campioni finali.

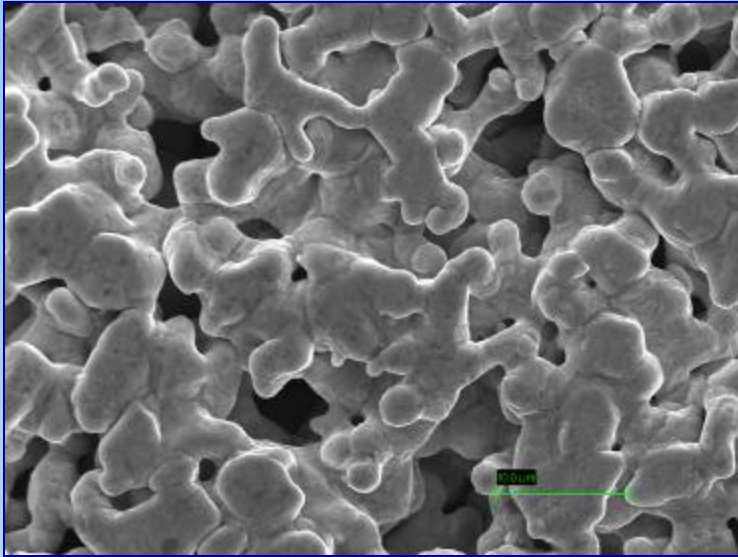
I riferimenti, o meglio i parametri di accettabilità, che FN ha scelto per tali caratteristiche derivano dalla passata esperienza della stessa FN sulle celle MCFC e più in particolare sulla fabbricazione dei componenti porosi di stack.

- Dopo aver escluso la possibilità, in alternativa all'uso dei forni FN, di effettuare trattamenti termici su elettrodi di dimensione finale significativa (almeno $10 \times 10 \text{ cm}^2$) presso laboratori delle università o politecnici con cui siamo in contatto, infine è stato individuato un trattamentista esterno (Pro.Ba) che si è reso disponibile a effettuare i trattamenti di deceratura e sinterizzazione utilizzando forni di tipo tradizionale. Le prove sono state effettuate su campioni plasto metallici (quindi assolutamente nuovi per Pro.Ba) di piccole dimensioni (che necessitavano quindi di un piccolo forno) ed effettuando numerosi cicli in condizioni molto diverse variando tutti i parametri possibili: temperatura e rampe di riscaldamento, condizioni di vuoto e di gas, composizione del gas, tempi di permanenza alle temperature intermedie.

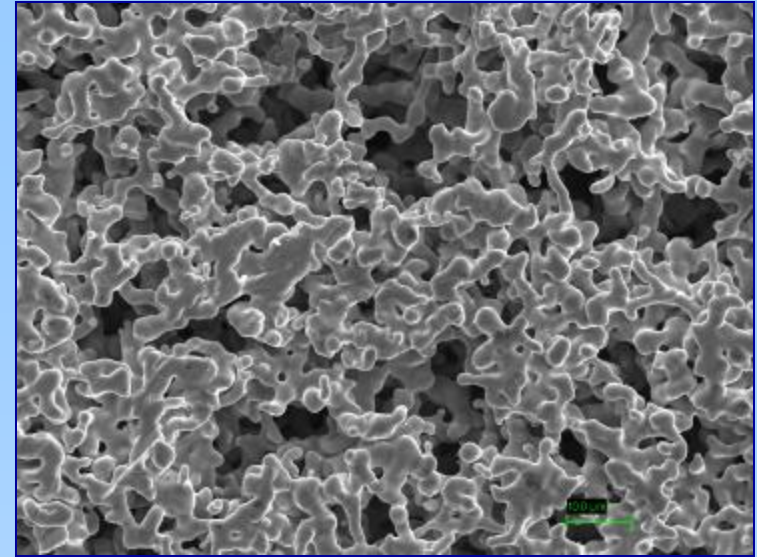


- Infine è stata realizzata una piccola campionatura di elettrodi MCFC allo stato di verde stampato da cui sono stati ricavati, dopo sinterizzazione e laminazione, n. 2 Anodi e n. 2 Catodi con le seguenti caratteristiche, consegnati ad ENEA a conclusione delle attività:
 - ✓ dimensioni circa $10 \times 10 \text{ cm}^2$ e spessore medio $0,57 \text{ mm}$ per gli anodi, $0,50 \text{ mm}$ per i catodi
 - ✓ porosità totale 50 \% v/v per gli anodi, $65-70 \text{ \% v/v}$ per i catodi
 - ✓ distribuzione dei pori aperti: diametro medio anodi 4 micron , catodi 7 micron
 - ✓ rapporto peso/area $0,25 \text{ g/cm}^2$ per gli anodi, $0,13 \text{ g/cm}^2$ per i catodi
 - ✓ morfologia della microstruttura e microanalisi di microscopia elettronica: sinterizzazione e lega Ni-Cr buone negli anodi, i catodi risultano un po' troppo densi (anche per via della laminazione a freddo per calibrarne lo spessore) ma la struttura è quella tipica del nichel ben sinterizzato e sono assenti impurezze

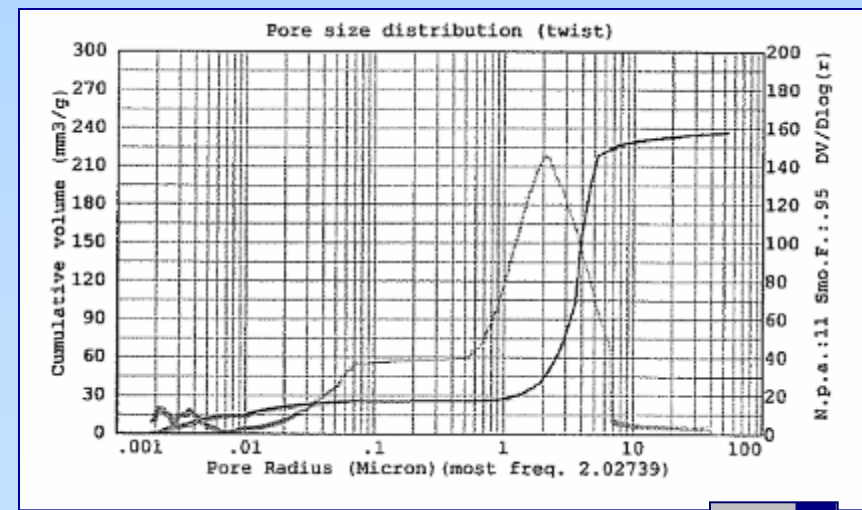
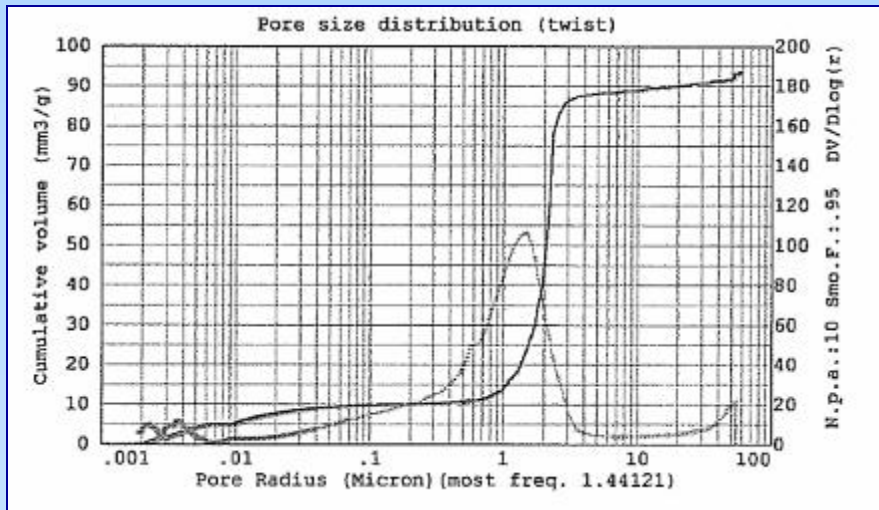




Anodo



Catodo



Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: Energia elettrica da fotovoltaico

Progetto 2.1.4 – “Ricerca su celle fotovoltaiche innovative”

Ob. D – Sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI.

Accordo di Collaborazione con ENEA per attività di ricerca:

“Caratterizzazione chimico fisica e microstrutturale di celle fotovoltaiche basate su semiconduttori Cu₂-II-IV-VI₄”

Periodo: 01.10.2010 – 30.09.2011



Progetto 2.1.4

“Ricerche su celle fotovoltaiche innovative”

Obiettivo D – “Sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di Cu ed elementi II-IV-VI”

Accordo di collaborazione con ENEA per :

“ Caratterizzazione chimico-fisica e microstrutturale di celle fotovoltaiche basate su semiconduttori Cu₂-II-IV-VI₄”

Collaborazione con Laboratorio TER/ENE-FORI di ENEA -Casaccia

FN ha svolto analisi SEM-EDS su 33 campioni, prodotti da ENEA ed inviati ad FN, al fine di controllarne la composizione e la stechiometria.

Le analisi sono state effettuate lungo la sezione di varie tipologie di campione:

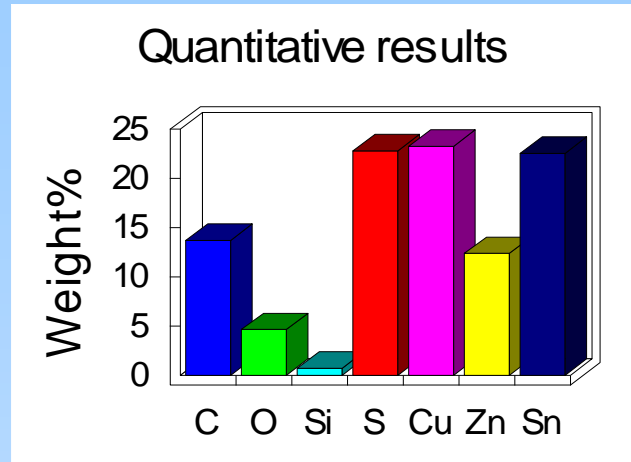
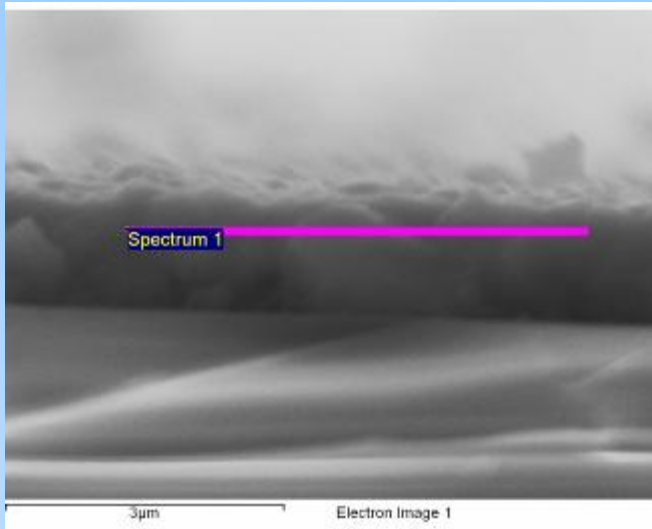
- Vetrini di supporto
- Precursori
- Kesteriti
- Celle solari

Descrivendo la composizione chimica rilevata ed eventuali scostamenti dalla stechiometria stessa, con particolare attenzione al film kesteritico.





TIPOLOGIA DI CAMPIONI Denominati CZTS - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$



Element	Weight%	Atomic%
C K	13.71	39.19
O K	4.63	9.95
Si K	0.71	0.87
S K	22.79	24.41
Cu K	23.25	12.56
Zn K	12.36	6.49
Sn L	22.55	6.53
Totals	100.00	

Le % atomiche rilevate di Cu \approx 12.5%; Zn \approx 6.5%; Sn \approx 6.5%; S \approx 24% rispettano la stechiometria del composto secondo la proporzione Cu: Zn: Sn: S=2:1:1:4

I film semiconduttori vengono realizzati in ENEA a partire da precursori contenenti gli elementi nelle corrette proporzioni e sono ottenuti depositando sequenzialmente per evaporazione ZnS, Sn e Cu. Il film precursore viene poi sottoposto ad un annealing con impiego di polvere di zolfo per ottenere la cristallizzazione del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.



Analisi EDS su campioni ENEA inviati per il controllo della composizione

Settembre	5 kesteriti 2 vetrini	K17, K18, K22, K24, K25 Corning, Soda -Lime
Dicembre	6 kesteriti	K49; K52; K54; K55; K56a; K57
Aprile	2 kesteriti su Mo 2 precursori 7 celle solari	K83, K84 r305 , r306 KC4, KC5, KC8, KC10, KC11b, KC13, KC14
Agosto	9 Kesteriti	K98; K99; K100; K101a; K109a; K106a; K107a; K110a; K111a

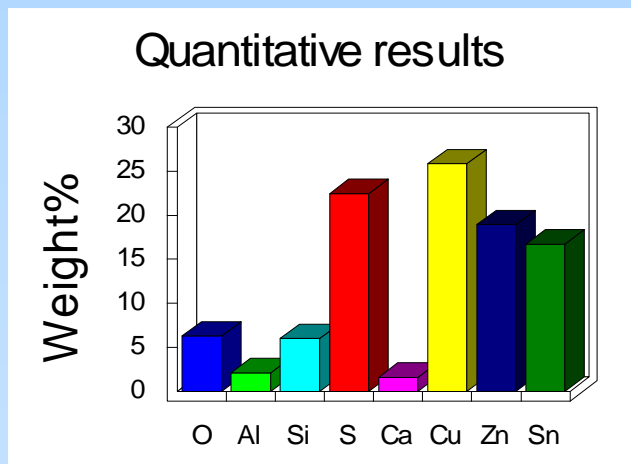
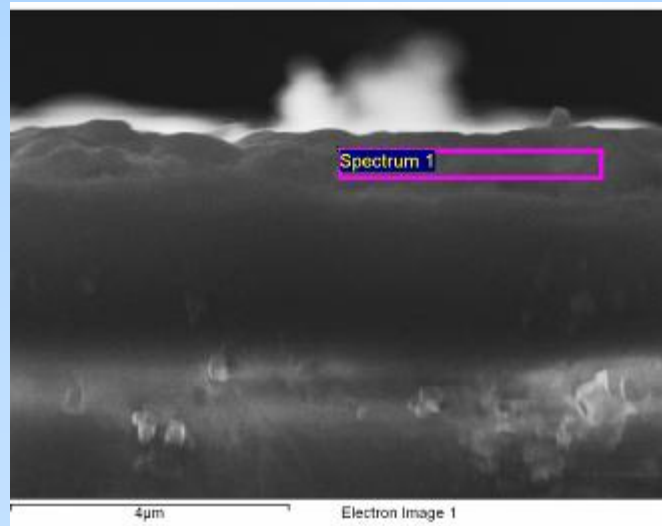


Campioni di settembre

I campioni erano stati analizzati da ENEA mediante misure di XRF e da essi risultava un contenuto piuttosto elevato (rispetto alle attese) di Sn. Dalle misure di XRF inoltre, era stato osservato che il vetro corning conteneva delle impurezze piuttosto elevate di Sn che andava, presumibilmente, ad aggiungersi al segnale del film campione analizzato, falsando quindi i risultati stechiometrici attesi.

L'analisi EDS richiesta, poteva quindi essere utile per valutare se gli errori stechiometrici, rilevati attraverso XRF, fossero dovuti appunto ad una sovrapposizione del segnale oppure ad un problema di processo determinato dall'evaporatore a fascio elettronico

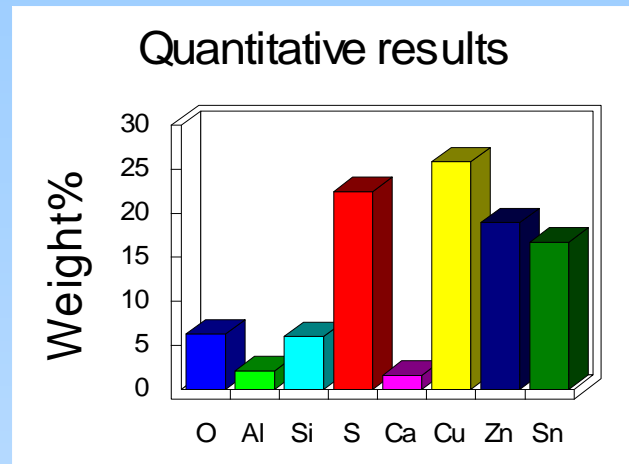
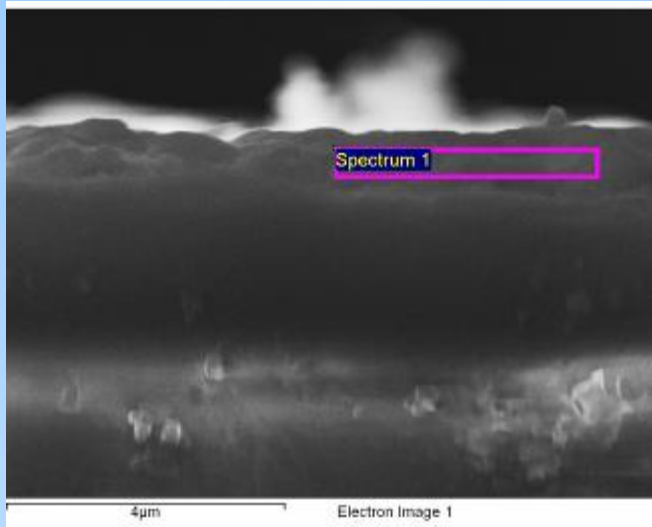
Analisi su Kesteriti (con vetro Soda-Lime)



Element	Weight%	Atomic%
O K	6.29	17.37
Al K	2.10	3.44
Si K	6.00	9.44
S K	22.47	30.97
Ca K	1.60	1.76
Cu K	25.87	17.99
Zn K	18.95	12.81
Sn L	16.72	6.23
Totals	100.00	

Le analisi sui film hanno permesso di rilevare, Cu, Zn, Sn e S, come atteso, in % atomiche che non rispecchiavano propriamente i rapporti stechiometrici del composto $Cu:Zn:Sn:S=2:1:1:4$; sembrerebbe esserci, rispetto alle attese, un deficit di Sn.

Analisi su Kesteriti (con vetro corning)

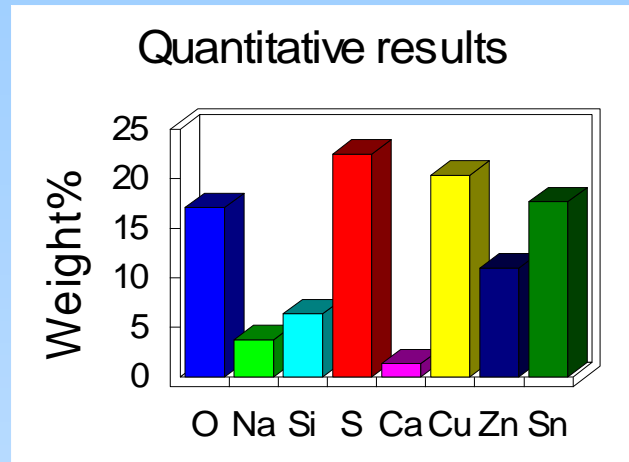
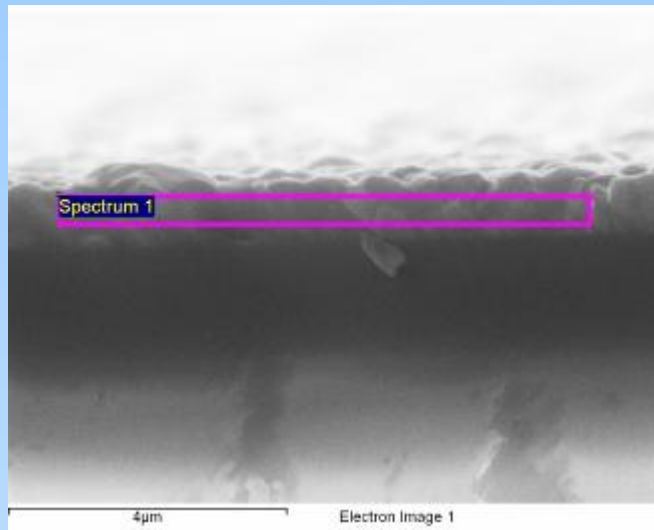


Element	Weight%	Atomic%
O K	6.29	17.37
Al K	2.10	3.44
Si K	6.00	9.44
S K	22.47	30.97
Ca K	1.60	1.76
Cu K	25.87	17.99
Zn K	18.95	12.81
Sn L	16.72	6.23
Totals	100.00	

Le analisi sui film hanno permesso di rilevare, Cu, Zn, Sn e S, come atteso, in % atomiche che non rispecchiavano propriamente i rapporti stechiometrici del composto $\text{Cu:Zn:Sn:S}=2:1:1:4$; sembrerebbe esserci, rispetto alle attese, un deficit di Sn.



Kesteriti



Element	Weight%	Atomic%
O K	17.08	37.74
Na K	3.75	5.76
Si K	6.37	8.02
S K	22.49	24.79
Ca K	1.33	1.17
Cu K	20.36	11.33
Zn K	10.98	5.94
Sn L	17.66	5.26

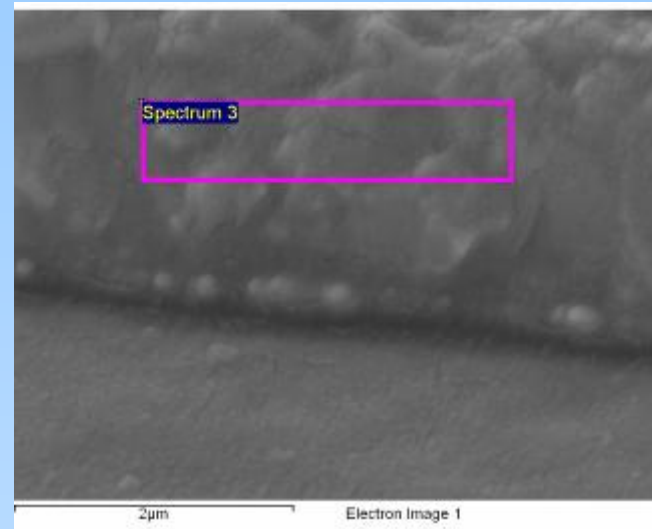
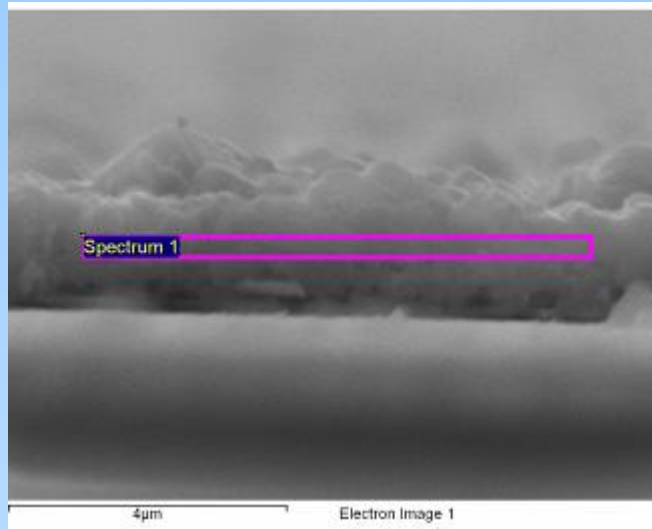
Campione K56a

Dalle analisi si è potuto osservare che i depositi di film kesteritico erano stati effettuati su vetrini del tipo soda lime e per tutti i campioni analizzati, i rapporti tra le % atomiche rilevate per gli elementi Cu, Zn, Sn e S erano in generale abbastanza vicini ai rapporti stechiometrici del composto, secondo la proporzione $2:1:1:4 = \text{Cu}:\text{Sn}:\text{Zn}:\text{S}$, rispettando quindi il trend atteso.



Campioni di aprile

Celle solari struttura a strati vetro/molibdeno/CZTS/CdS/ZnO.



Element	Weight%	Atomic%
C K	15.60	41.15
O K	3.79	7.51
S K	31.53	31.15
Cu K	16.67	8.31
Zn K	14.74	7.14
Cd L	1.84	0.52
Sn L	15.83	4.22
Totals	100.00	

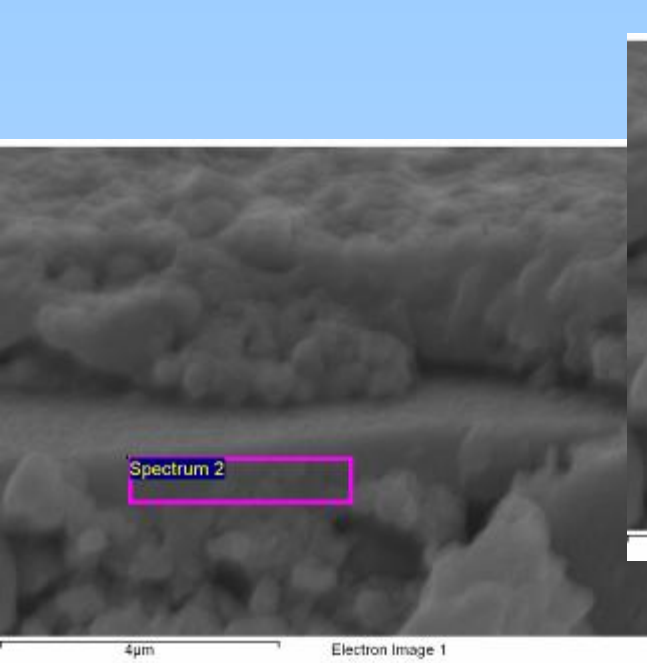
Element	Weight%	Atomic%
C K	42.73	76.76
S K	17.93	12.07
Cu K	13.90	4.72
Zn K	12.35	4.08
Sn L	13.08	2.38
Totals	100.00	

Possibile eccesso di Zn

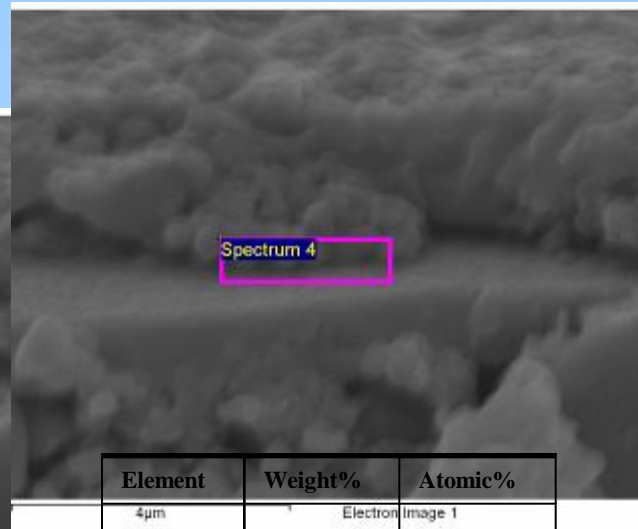


Campioni di aprile

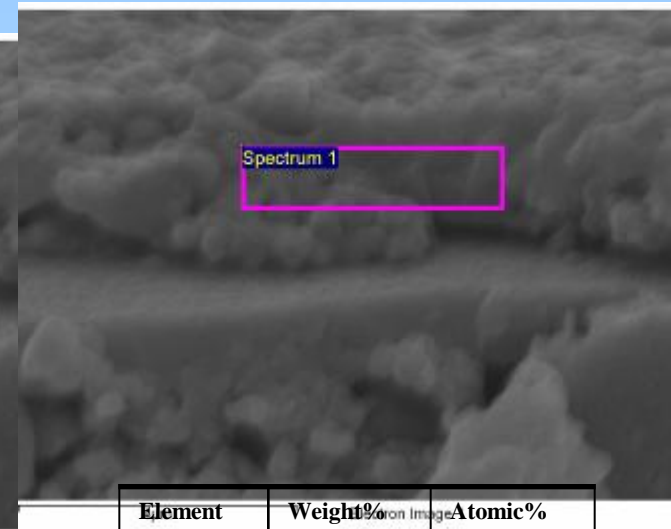
Supplemento di indagine per cercare un eventuale strato di ZnS non reagito al di sotto della kesterite



Element	Weight%	Atomic%
C K	47.01	87.63
Mo L	52.99	12.37
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C K	47.09	81.55
S K	11.54	7.49
Cu K	11.93	3.90
Zn K	9.17	2.92
Mo L	14.08	3.05
Sn L	6.18	1.08
Totals	100.00	



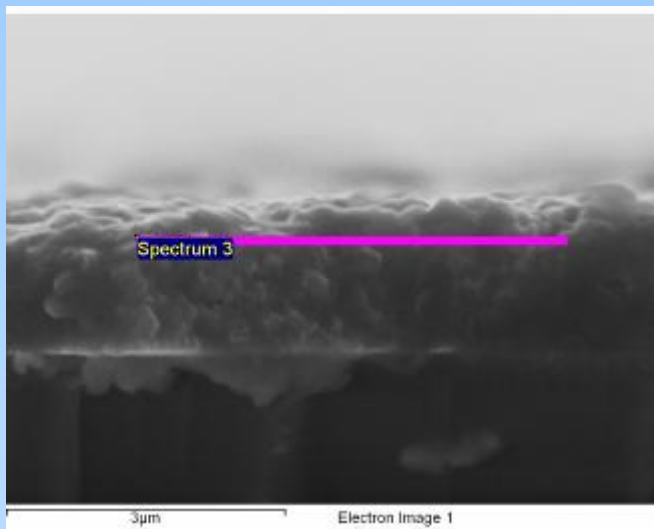
Element	Weight%	Atomic%
C K	35.39	69.34
S K	24.72	18.14
Cu K	15.01	5.56
Zn K	12.46	4.48
Sn L	12.43	2.46
Totals	100.00	

Assente lo strato non reagito

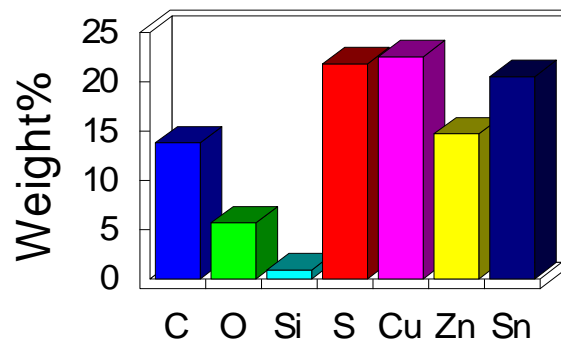


Campioni di agosto

Kesteriti



Quantitative results



Element	Weight%	Atomic%
C K	13.81	38.71
O K	5.70	11.98
Si K	0.91	1.09
S K	21.82	22.90
Cu K	22.54	11.94
Zn K	14.70	7.57
Sn L	20.52	5.82
Totals	100.00	

Per quasi tutti i campioni è rispettata la stechiometria del composto, soprattutto in prossimità dello strato esterno (kesterite/aria) mentre si rileva un possibile eccesso di Zn e S in prossimità dello strato interno. Alcune disomogeneità sono rilevate su alcuni campioni relativamente al contenuto di Cu e Zn



Conclusioni

FN ha svolto un lavoro di analisi EDS su 33 campioni: vetrini, kesteriti e celle solari finalizzato a:

- controllarne la composizione
- controllarne la stechiometria

Le prime analisi (campioni di settembre) hanno permesso di rilevare un deficit nella composizione relativamente al contenuto di Sn

Le successive (campioni di dicembre) hanno rilevato la corretta stechiometria del film kesteritico

Le analisi svolte in aprile suggeriscono un eccesso di Zn su alcuni campioni

Le ultime (agosto 2011) hanno indicato, per quasi tutti i campioni, la corretta stechiometria del composto



Energia Nucleare (ambito fissione)

Progetto 1.3 – “Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare”

Linea progettuale LP3 – “Reattori di IV generazione” Ob. C – Sviluppo di materiali innovativi per sistemi di IV generazione

Linea progettuale LP5 – “ Qualifica di sistemi e componenti” Ob. C – Sviluppo procedure e messa a punto di tecnologie innovative per test e componenti.

Accordo di collaborazione con ENEA per attività di ricerca:

“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”

Periodo: 01.10.2010 – 30.09.2011



Progetto 1.3 “Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare”

Accordo di collaborazione ENEA – FN per attività di ricerca:

“ 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” (periodo: 01.10.2010 – 30.09.2011)

Parte **A** “*Studio e sviluppo di materiali ceramici compositi per componenti di reattori nucleari a fissione di IV generazione*” (LP3 – ob. C - **Sviluppo di materiali innovativi per reattori di IV generazione**)

A1 Realizzazione pannelli in C_f-C e SiC_f-SiC mediante tecnica CVI+PIP

A2 Realizzazione pannelli in C_f-C e SiC_f – SiC mediante tecnica CVI

Parte **B** “*Caratterizzazione di materiali ceramici compositi da impiegare in reattori nucleari di nuova generazione con qualifica dei metodi e delle apparecchiature impiegate*” (LP5 – ob. C - **Sviluppo procedure e messa a punto di tecnologie innovative per test e componenti**)

B1 - Analisi dello stato dell'arte normativo e redazione di procedure e documenti di qualifica

B2 - Caratterizzazione morfologico-strutturale e meccanica su provini ricavati da pannelli ottenuti per CVI+ PIP

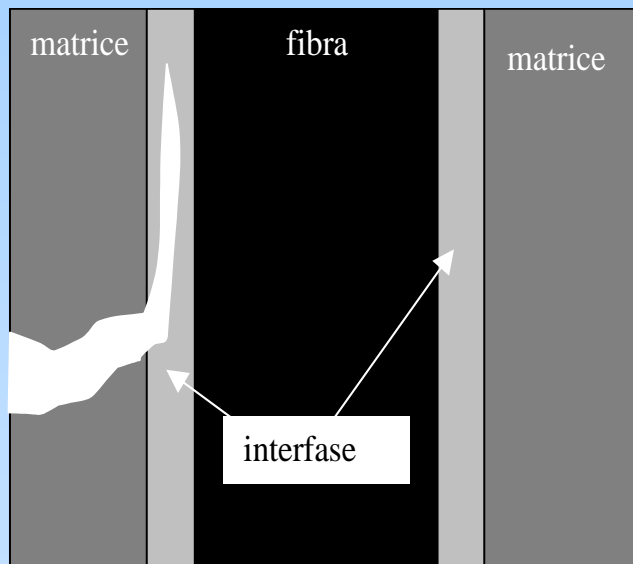
B3 - Caratterizzazione morfologico-strutturale e meccanica su provini ricavati da pannelli ottenuti per CVI

B4 - Redazione dossier qualifica e report finali



Caratteristiche dei Compositi a Matrice Ceramica:

- basso coeff. espansione termica,
- resistenza alla degradazione da radiazioni,
- mantenimento delle proprietà meccaniche anche ad alta T e pressione,
- comportamento meccanico pseudo-plastico



Impiego nei reattori di IV generazione:

per barre di controllo (C_f/C , SiC_f/SiC),
per guaine di combustibile (SiC_f/SiC)



I processi sviluppati

Realizzazione pre-forme



Realizzazione interfase di C mediante CVI



Polymer Infiltration Pyrolysis (PIP)

Chemical Vapour Infiltration (CVI)

SiC_f/SiC

C_f/C

SiC_f/SiC

C_f/C

Tecnica ibrida: CVI+PIP



	Vantaggi	Svantaggi
CVI	<ul style="list-style-type: none"> • Compositi con le migliori caratteristiche • Matrice con microstruttura controllata • Interfase di spessore omogeneo 	<ul style="list-style-type: none"> • Presenza di porosità chiusa • Costi elevati • Gestione del processo difficoltosa
PIP	<ul style="list-style-type: none"> • Anche componenti di geometrie complesse • Meno costoso • Di più facile gestione 	<ul style="list-style-type: none"> • Per ottenere matrici con alta densità si deve ripetere più volte il processo, visto che una parte consistente del polimero evacua sotto forma di oligomeri • Per ottenere un CMC con densità elevata la pre-forma di partenza deve avere un'alta compattezza

TECNICA IBRIDA CVI-PIP (ottimizza costo/prestazioni)

Viene prodotta l'interfase attraverso il processo CVI

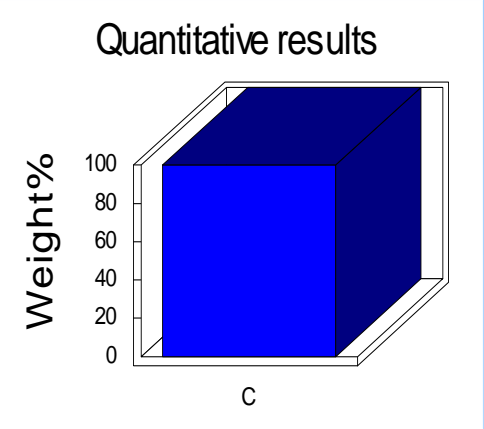
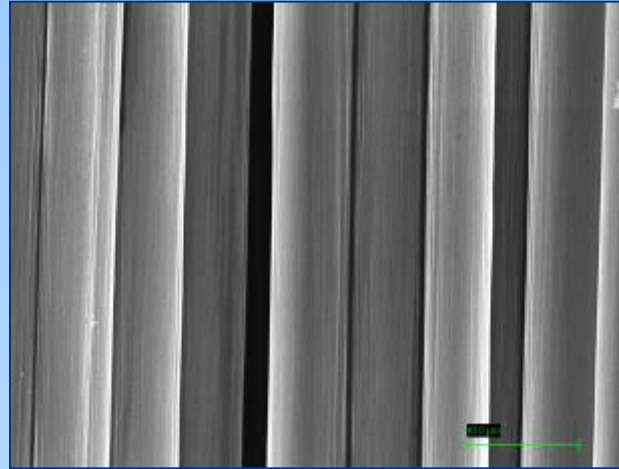
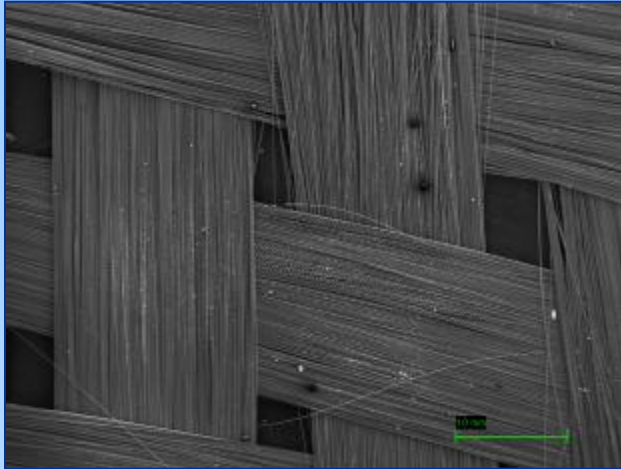
Densificazione attraverso la metodologia PIP



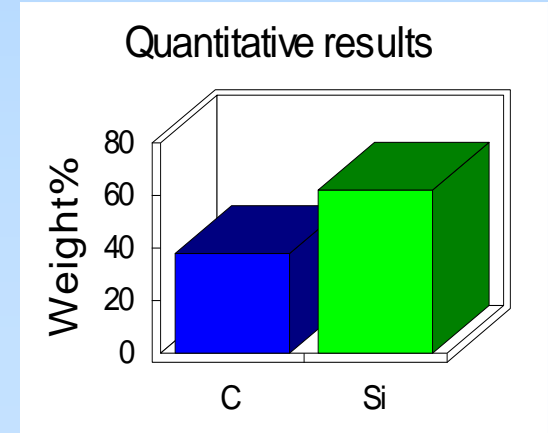
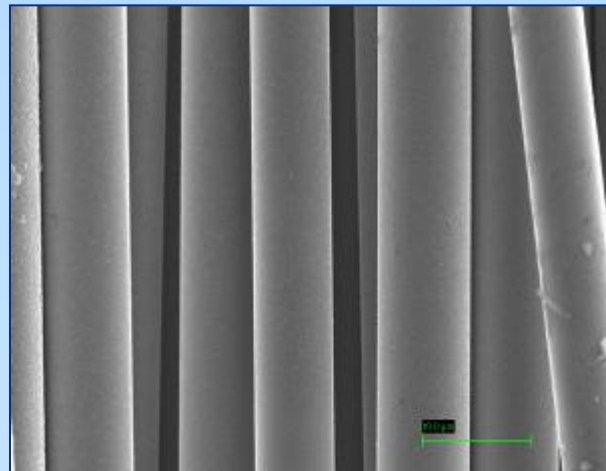
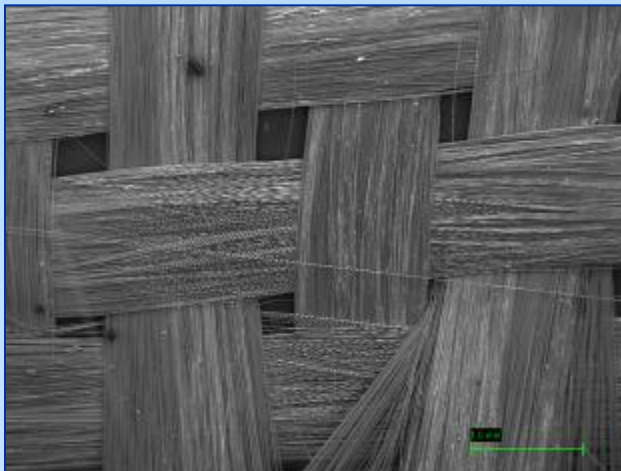
Materie prime da fornitori qualificati



Tessuto in C HEXFORCE HEXCEL



Tessuto in SiC TYRANNO SA UBE



Preparazione pre-forme

Taglio tele e pre-impregnazione con resine

Definizione trattamento in autoclave

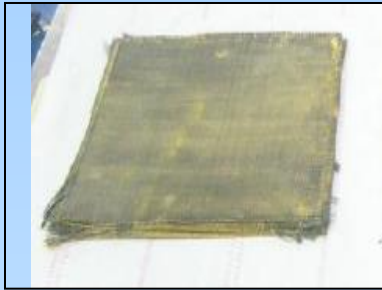
Preparazione dei sacchi a vuoto

Treatmento in autoclave

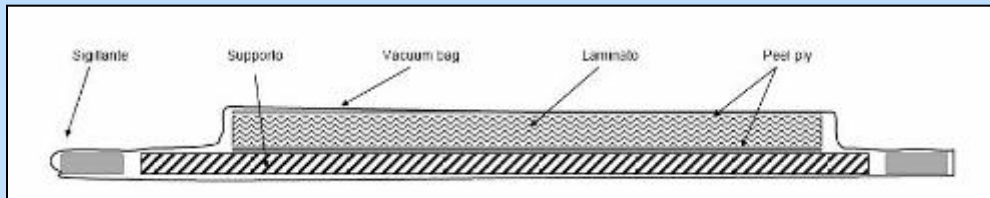
Ciclo di pirolisi ad alta T in ITEM

CIRTEN

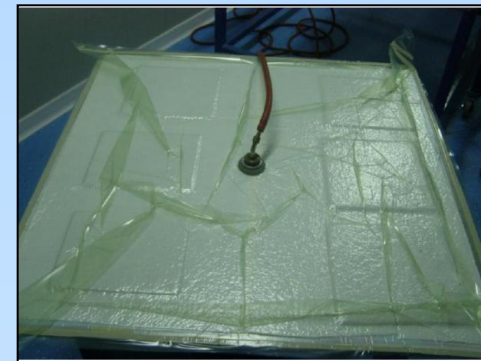
Permette di compattare le tele senza riempire gli spazi necessari alle successive infiltrazioni



Es. di tele impilate (15 per C/C e 17 per SiC/SiC) e pre-impregnate



Schema del sacco per il vuoto



Particolare del tiro del sacco



A - Studio e sviluppo di materiali ceramici compositi per componenti di reattori nucleari a fissione di IV generazione

I processi sono stati sviluppati, sono stati realizzati i pannelli previsti 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.

Nell'ambito di questa attività il trattamento in autoclave delle pre-forme è stato effettuato da CIRTEN (presso il DIAEE (Dip. Ing. Astronautica, Elettrica ed Energetica dell'Univ. La Sapienza di Roma)).

I risultati in dettaglio dell'attività A sono riportati nel documento FN che costituisce il Deliverable del sotto-ob. C della Linea LP3 : LAM 125 R 349 rev.0.



B - Caratterizzazione di materiali ceramici compositi da impiegare in reattori nucleari di nuova generazione con qualifica dei metodi e delle apparecchiature impiegate

- E' stata effettuata una ricerca bibliografica sullo stato dell'arte normativo in materia di caratterizzazione dei materiali ceramici compositi con particolare riferimento all'applicazione specifica. I risultati di tale ricerca sono raccolti nella relazione Lab 125 R 335 rev.0.
- Sono stati redatti i seguenti documenti prescrittivi che hanno accompagnato tutto l'iter della commessa:
 - piano di qualità: ASQ 125 Q 120 rev.0
 - piano di fabbricazione e controllo: ASQ 125 Q 121 rev.0
 - piano di qualifica: ASQ 125 P 108 rev.0.
- Sono stati redatti tutti i documenti e le procedure operative di fabbricazione e controllo.
- E' stato definito un apposito piano di taglio e sono state sperimentate alcune tecniche di taglio per ricavare i provini da sottoporre alla successiva caratterizzazione fisico-meccanico-strutturale. E' stata scelta la tecnica del taglio laser.
- Presso FN è stata effettuata la caratterizzazione a temperatura ambiente (vedi tabella), mentre presso CIRTEN quella in temperatura.
- E' stato redatto un dossier di qualifica riportante tutti i riferimenti alle materie prime, ai processi, alla qualifica del personale ed alle attrezzature impiegate, nonché alle procedure e istruzioni operative emesse. Tale documento è riportato nel Deliverable LP5 ob. C (doc. FN LAM 125 R 350 rev.0).
- I risultati di dettaglio dell'attività B sono riportati nel Deliverable LP5 –ob.C (doc. FN LAM 125 R 350 rev.0).



CARATTERIZZAZIONE presso FN



Macchina universale Instron
Mod. 4507, cella da 150 kN

Controlli metrologici

Dimensionali

Planarità

Rugosità superficiale

Analisi fisiche

Densità Hg , He

Porosimetria Hg

Analisi strutturali

Microscopia SEM (anche
su sup. di frattura)

XRD

Prove meccaniche

Trazione

Flessione a 3 punti

Taglio interlaminare (ILSS)



SEM ZEISS



Principali metodologie di prova standardizzate

Failure mode		ASTM	JIS	ISO
Tension	Room temp.	C1275	R1656	15733
	High temp.	C1359	-	-
	Off-axis	D3518(PMC)	-	-
	Trans-thickness	C1468	-	-
	Creep	C1337	-	-
	Fatigue	C1360	-	-
Compression	Room-temp.	C1358	R1673	20504
Flexure		C1341	R1663	-
Shear	Interlaminar	C1292	R1643	20505
	High-temp. Interlaminar	C1425		
	Iosipescu	D5379m	-	20506
Fracture energy	In-plane mode-I	-	R1662	-
	Interlaminar mode-I	D5528(FRP) D6671m(FRP)	-	-
Others	Fiber tension	C1557	R1657	-
	Joint strength	C1469	R1624, 1630	-
	Coating scratch	C1624	-	20502

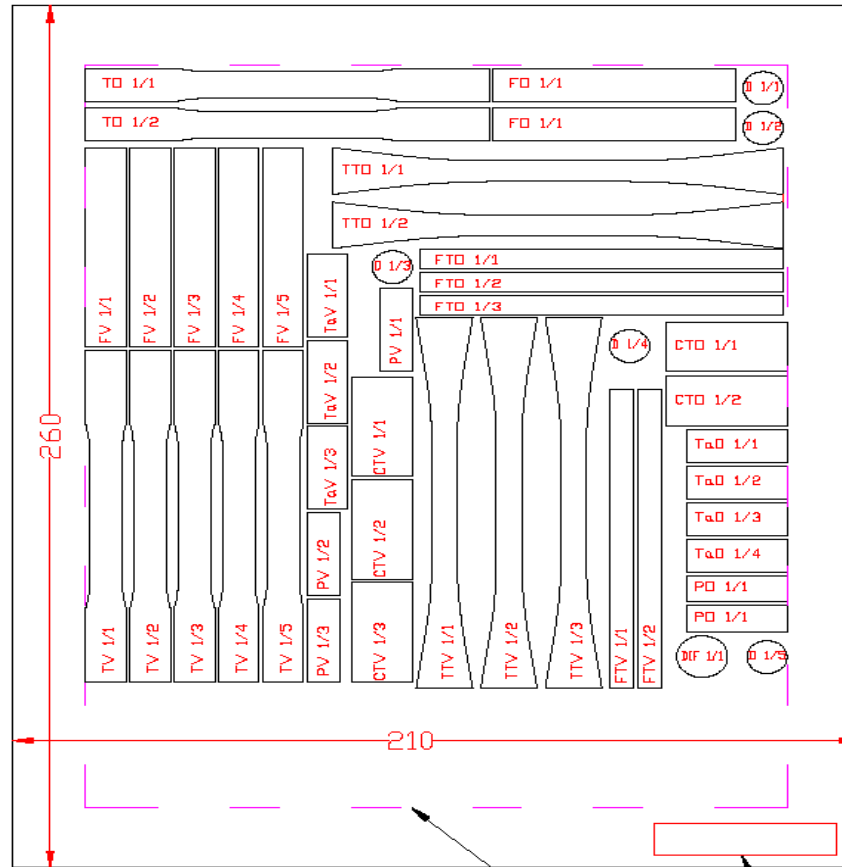
**UNI EN
658-1**

**658-3
658-5**



Piano di taglio per ottenimento provini per caratterizzazione FN e CIRTEN (prove in temperatura e CTE)

PANNELLO IN MATERIALE COMPOSITO: Spessore 3 mm



Legenda:

Sigla identificazione provini

- TO= Trazione orizzontale
- TV= Trazione verticale
- TTD= Traz. orizzontale (In temperatura)
- TTV= Traz. verticale (In temperatura)
- FO= Flessione orizzontale
- FV= Flessione verticale
- FTD= Fless. orizzontale (In temperatura)
- FTV= Fless. verticale (In temperatura)
- TaO= Taglio orizzontale
- TaV= Taglio verticale
- CTO= Compressione orizz. (In temperatura)
- CTV= Compressione vert. (in temperatura)
- PD= Porosità orizzontale
- PV= Porosità verticale
- D= Dilatometria
- DIF= DIFfrattometria

Quantità e tipi di provino

- n° 7 **TRAZIONE a RT Sp. 3 mm (UNI 658-1)**
- n° 7 **FLESSIONE Sp. 2,5mm (UNI 658-3)**
- n° 7 **TAGLIO Sp.2,5mm (UNI 658-5)**
- n° 4 **POROS. sp.3mm**
- n° 5 **TRAZIONE TEMP. (ASTM C1359)**
- n° 5 **DILAT. Ø10mm sp. 2,5 (ASTM E228)**
- n° 5 **Comp. in temp. (ASTM C 1425)**
- n° 5 **Flessione-2 (ASTM C 1341)**
- n° 3 **DIFF. Ø12,7mm sp. 2,5**

— Sigla id. pannello

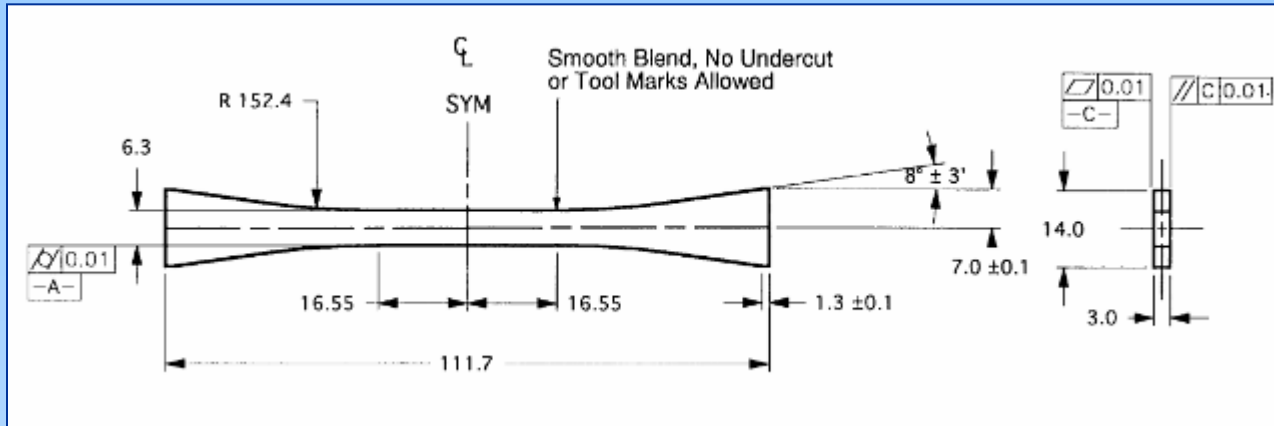
— Area utilizzabile



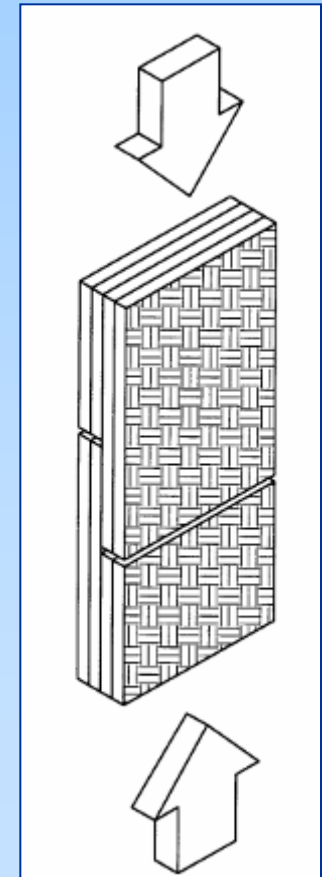
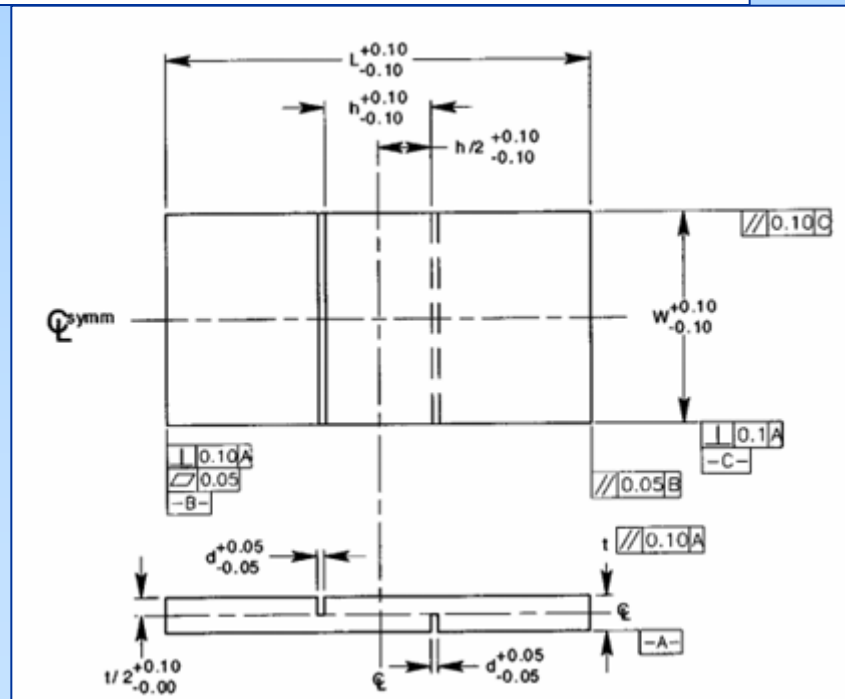
POS	DESCRIZIONE	UNITA'	QUANTITA'	NOTE	POSS. Kg
7					
6					
5					
4					
3					
2					
1					
0	ENERGIA				

FN s.p.a. società specializzata in materiali compositi		REPARTO CLIENTI Direzione Clienti	
Via - AIP-LPS - Caratterizzazione compositi - Piano di taglio pannello		FORMATO A/	n° J-00-0098
Data: _____		FIRMATA _____	FIRMATA _____
_____		_____	_____

ASTM C1359: Standard Test Method for Monotonic Tensile Strength Testing of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics With Solid Rectangular Cross-Section Specimens at Elevated Temperatures



ASTM C 1425: Standard Test Method for Interlaminar Shear Strength of 1-D and 2-D Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Elevated Temperatures



Risultati della caratterizzazione

Caratteristica	Unità di misura	C _f /C mediante CVI+PIP	C _f /C mediante CVI (*)	SiC _f /SiC mediante CVI+PIP	SiC _f /SiC mediante CVI (**)
Densità ad He	g/cm ³	1.614 ± 0.009	1.616 ± 0.011	2.642 ± 0.016	2.645 ± 0.015
Densità geometrica	g/cm ³	1.284 ± 0.009	1.240 ± 0.002	2.160 ± 0.003	1.950 ± 0.020
Densità a Hg	g/cm ³	1.320 ± 0.020	1.308 ± 0.020	2.174 ± 0.049	1.970 ± 0.030
Percentuale porosità aperta calcolata	%	18.5	19	17	26
Resistenza a trazione	MPa	142.43 ± 9.52	158.59 ± 12.57	247.10 ± 12.50	143.28 ± 6.89
Resistenza a flessione a 3 punti	MPa	156.02 ± 26.19	117.06 ± 9.56	358.51 ± 26.72	219.40 ± 31.57
Resistenza a taglio interlaminare (ILSS)	MPa	10.08 ± 0.98	7.38 ± 0.55	23.51 ± 1.20	13.82 ± 0.90

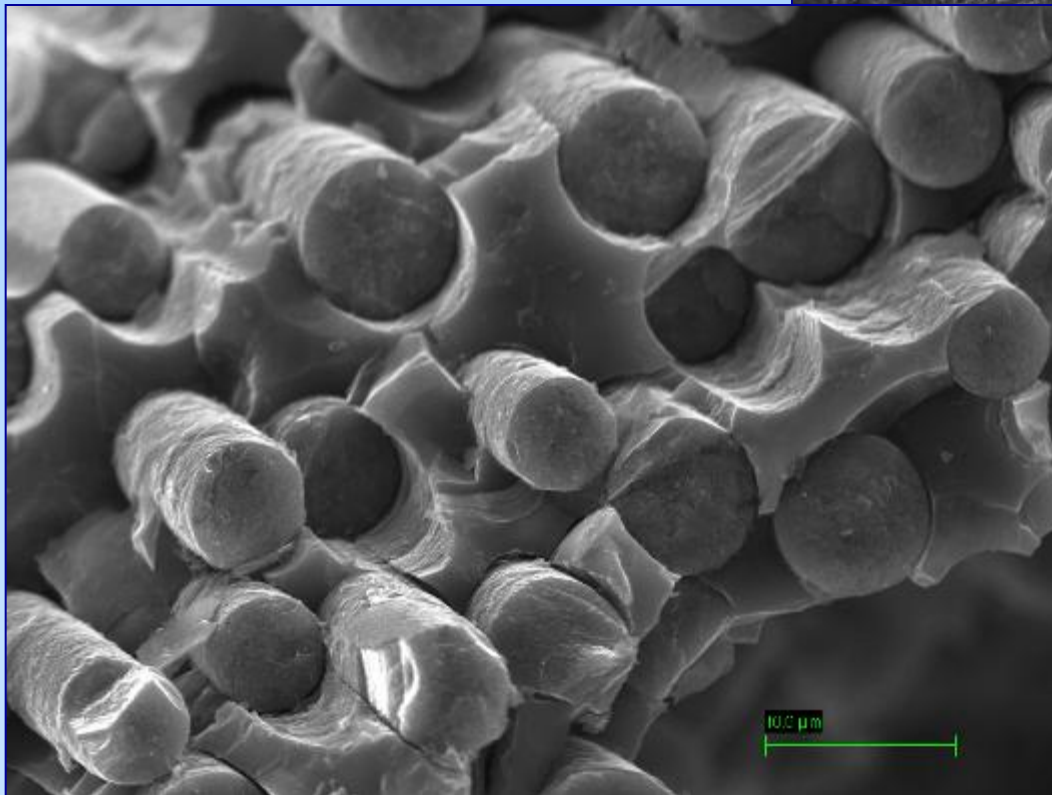
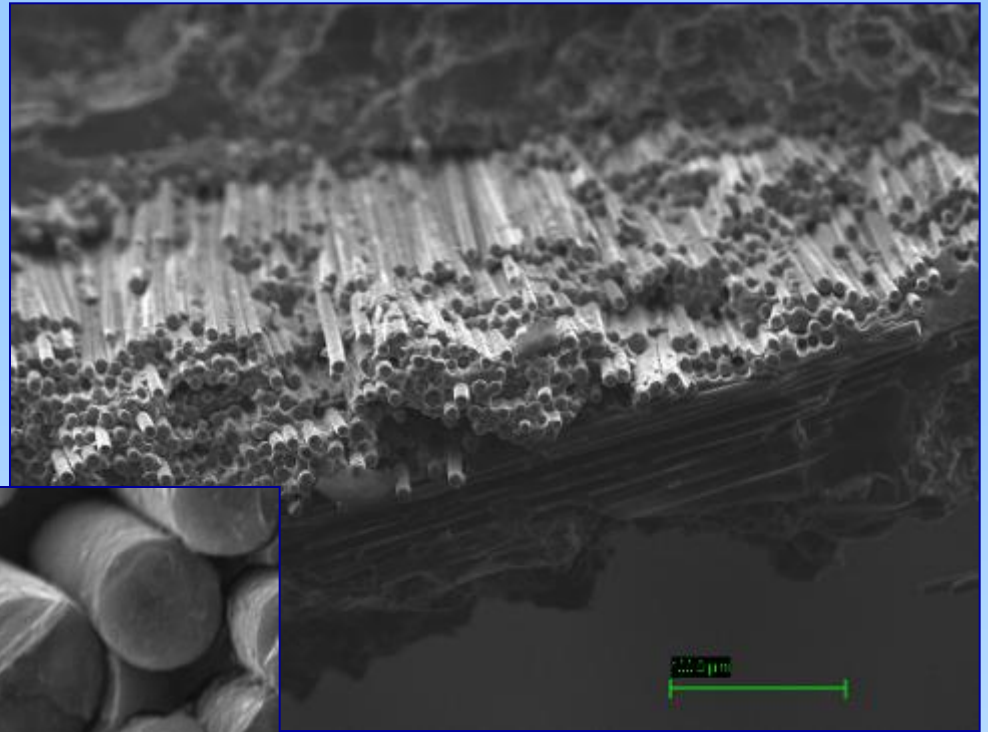
* Densificazione quasi completa , ** Densificazione al 70%

Il processo CVI+PIP rappresenta una valida alternativa al CVI e permette di ottenere compositi dalle proprietà interessanti, sebbene con i limiti intrinseci della stessa tecnica.

Il processo CVI ha confermato la possibilità di ottenere compositi dalla struttura molto più omogenea.



Analisi
microstrutturale su
superficie di frattura



Conclusioni

La ricerca effettuata ha permesso ad FN di implementare una struttura qualificata in termini di risorse umane (e quindi know-how) e strumentali impiegabili sia nel settore nucleare (compositi a matrice ceramica per barre di controllo e guaine di combustibile per reattori di IV generazione) sia in quello convenzionale ove i compositi stanno diventando sempre più materiali ambiti per prestazioni estreme e di alto valore aggiunto.

Per quanto riguarda i pannelli ottenuti per CVI+PIP, questi hanno raggiunto la completa densificazione rispetto alle pre-forme di partenza. Sebbene i risultati siano molto interessanti, si ritiene che sia possibile migliorare ancora la densità e le caratteristiche agendo in modo opportuno sui parametri di realizzazione delle pre-forme. Questo fattore risulta infatti molto importante soprattutto per l'applicazione in campo nucleare.



Energia Nucleare (ambito fusione)

Progetto 1.3.2.b – “Attività di fisica e tecnologia della fusione complementari ad ITER, denominate “Broader Approach”

Ob. C – Attività per IFERC (International Fusion Energy Center).

Accordo di Collaborazione con ENEA per attività di ricerca:

“Messa a punto del processo per la realizzazione di pannelli in SiC/SiC per caratterizzazioni fisico-meccaniche ed in litio liquido”

Periodo: 01.10.2010 – 30.11.2011



Tematica di Ricerca: Energia Nucleare PAR 2010

Progetto 1.3.2.b

“Attività di fisica e tecnologia della fusione complementari ad ITER, denominate “Broader Approach”

Ob. C: Sviluppo e caratterizzazione di materiali compositi ceramici in matrice e fibra di carburo di silicio

Accordo di collaborazione con ENEA

Messa a punto del processo per la realizzazione di pannelli in SiCf/SiC per caratterizzazioni fisico-meccaniche ed in litio liquido.

Fornitura pannelli e provini per caratterizzazione fisico-meccanica a temperatura ambiente, prove di irraggiamento neutronico ed in litio liquido

Studio di fattibilità crogiolo in C/SiC per contenimento litio liquido



Pannelli in SiC_f/SiC

Studio e sviluppo di compositi a matrice ceramica a fibra lunga del tipo SiC_f/SiC: ottimizzazione della tecnologia di densificazione CVI, per ottenere le migliori caratteristiche, e realizzazione di pannelli da cui ricavare provini per caratterizzazione.

Specifiche richieste

- Densità minima: 2,5 g/cm³
- Resistenza a flessione ≥ 500 MPa
- Conducibilità termica ≥ 25 W/m K



Materiale: Tyranno SA (UBE)

Tessuto Plane Weave

Tecnologia: Chemical Vapour Infiltration (CVI)



Realizzazione pannelli in SiC_f/SiC



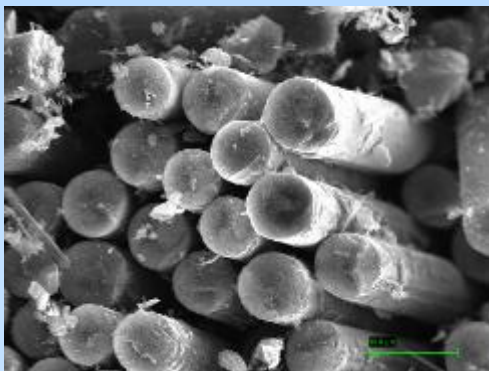
Impianto CVI in FN

Sono state realizzate le preforme: ciclo di cura della resina in autoclave e successiva pirolisi a 1200 °C per eliminare i residui.

Sono stati effettuati i cicli per la deposizione dell'interfase di carbonio (caratterizzazione al SEM)

Sono stati effettuati cicli di densificazione di SiC dei pannelli.

La tecnologia CVI permette di ottenere, grazie alla deposizione di una microstruttura controllata, compositi con le migliori caratteristiche ma con un notevole numero di cicli di densificazione.



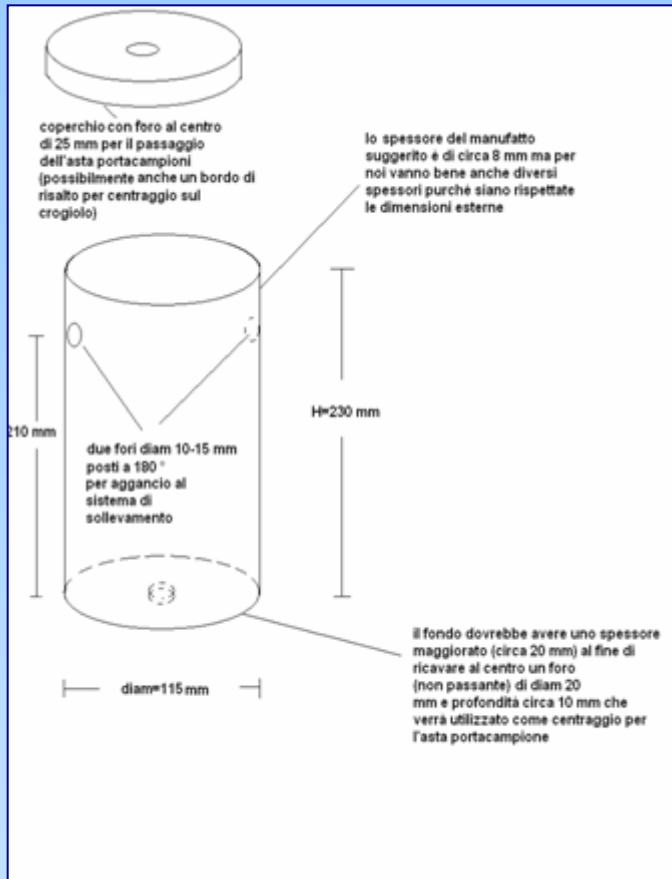
Interfase di carbonio



Pannello in SiC-SiC



Crogiolo in C/SiC



Disegno fornito da ENEA

Studio e Progettazione

Realizzazione di due parti separate (tubo e fondo) e successivo assemblaggio

Prove sperimentali di fattibilità

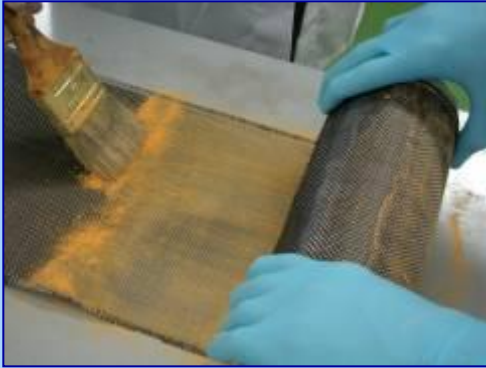
Densificazione del prototipo tramite tecnologia PIP



Impianto PIP in FN



Realizzazione Prototipo Crogiolo in C/SiC



Tubo



Assemblaggio

Fondo



RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la collaborazione i colleghi ENEA, i tecnici della FN SpA e coloro che hanno collaborato alle ricerche, con particolare riferimento a

- referenti ENEA dei contratti specifici
- prof.ssa Leonelli ed prof. Veronesi - Università degli Studi di Reggio Emilia e Modena, Dip. di Ingegneria Dei Materiali e dell'Ambiente (DIMA)
- prof. Marchetti, prof. Coluzzi ed prof. Vassalli – Università La Sapienza, Roma, Dip. Ingegneria Astronautica, Elettronica ed Energetica (DIAEE), unità CIRTEN

