

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Giunzioni di compositi SiC_f/SiC per
applicazioni nel settore dell'energia
nucleare**



Relatori

Prof.ssa Monica Ferraris

Dr. Ing. Stefano De La
Pierre

Candidata

Maria de Vivo

Marzo 2021

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Reattori nucleari a fissione di nuova generazione: <i>Light Water Reactors</i> e concetto di <i>Accident Tolerant Fuel</i>	3
1.2. Progetto Europeo “Il Trovatore” ed i compositi SiC/SiC	9
Proprietà del carburo di silicio sottoposto a irraggiamento neutronico..	11
1.3. Obiettivi e suddivisione del lavoro.....	14
2. PROGETTAZIONE DELLA GIUNZIONE.....	17
2.1. Requisiti del materiale di giunzione	19
2.2. Metodi di giunzione per compositi SiC/SiC	21
Brasatura.....	22
Giunzione a base di MAX phases	23
Refractory Metal-wrap	26
Giunzione tramite fase vetrosa/vetroceramica	28
Reaction forming bonding	28
Liquid phase sintering e Nano Infiltration and Transient Eutectic-phase	29
Diffusion bonding con interlayer	29
Giunzione da precursore polimerico	30
Diffusion bonding	32
2.3. Tecnologie di giunzione selezionate	33
3. APPROCCIO VETROCERAMICO	35
3.1. Il vetroceramico SAY come materiale di giunzione	37
3.1.1. STUDIO SPERIMENTALE.....	47
3.1.1.1. Caratterizzazione giunzione SAY con metodo vetroceramico...53	
3.1.1.2. Caratterizzazione di una giunzione SAY ottenuta tramite trattamento laser	57
3.1.1.3. Resistenza delle giunzioni SAY alla corrosione idrotermale.....60	
3.1.1.4. Discussione dei risultati di resistenza delle giunzioni SAY alla corrosione idrotermale.....66	
3.2. Variazione della composizione del sistema - Giunzione con granato YAG 72	
3.2.1. Studio sperimentale.....	77
3.3. Rivestimento protettivo delle giunzioni	84
4. APPROCCIO A BASE DI POLIMERI PRECURSORI DI CERAMICI	89
4.1. Giunzione “total-SiC” – Stato dell’arte.....	94

4.2. Studio sperimentale.....	99
4.2.1. Caratterizzazione delle giunzioni Tethon	107
5. ALTRI METODI DI GIUNZIONE – COLLABORAZIONE CON IL DEUTSCHES ZENTRUM FUR LUFT	115
5.1. Giunzione con <i>Molybdenum-wrap</i>	116
5.1.1. Caratterizzazione della giunzione.....	118
5.2. Giunzione con vetroceramico calcia-allumina.....	122
5.2.1. Caratterizzazione della giunzione.....	123
5.3. Giunzione con vetro SAY	126
5.3.1. Caratterizzazione della giunzione.....	127
6. CONCLUSIONI	131
BIBLIOGRAFIA.....	135

INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

Figura 1.1: Quote di mercato di componenti in SiC [3].	2
Figura 1.2: Energia annuale fornita da impianti nucleari, per tipo di reattore, con indicazione del numero di reattori per tipologia, riferito all'anno 2019 [4].	4
Figura 1.3: Schema del core di un LWR, tipologia BWR [5].	4
Figura 1.4: Schema di un fuel rod in impianto LWR [9].	5
Figura 1.5: Possibili danni causati ad una barra di combustibile durante un evento LOCA [7].	7
Figura 1.6: Curve che riportano l'andamento della temperatura dei tubi di contenimento all'avanzare del tempo durante un evento di LOCA [7]. Confronto tra le prestazioni dei tubi in lega di zirconio e prodotti con tecnologia ATF, nelle stesse condizioni operative. .	7
Figura 1.7: Tipica microstruttura di composito SiC _f /SiC ottenuto con processo CVI [19].	11
Figura 1.8: Effetto della fluenza e della temperatura sull'espansione volumica percentuale di un composito SiC _f /SiC con fibre Hi-Nicalon tipo S [16].	13
Figura 2.1: Architettura del composito a base di SiC _f /SiC concepito per tubi in LWR, detto "Triplex" [19].	18
Figura 2.2: Schematizzazione del processo di brasatura [34].	22
Figura 2.3: Micrografia di uno strato di giunzione ottenuto con lega BraSiC® su CMC SiC _f /SiC [35].	23
Figura 2.4: Cella elementare di MAX phases con (da sinistra) n=1, n=2 ed n=3 [37].	24
Figura 2.5: Micrografia SEM di giunzione pressureless con MAX phase, dopo irraggiamento neutronico a 500°C a 2,9 dpa [30]	26
Figura 2.6: Rappresentazione dell'architettura di un RM-wrap [49].	27
Figura 2.7: Microstruttura di una giunzione ottenuta con processo PDC a partire da idridopolycarbosilano (hydrido polycarbosilane - HPCS) [59].	31
Figura 2.8: Apparato tradizionale per SPS [60].	33

Figura 3.1: Schema di giunzione in cui un vetro è utilizzato come materiale d'apporto. Dettaglio del comportamento ad alta temperatura in caso di angolo di contatto minore di 90°.	35
Figura 3.2: DTA del vetro SAY, da 20 a 1400°C con rampa di riscaldamento di 25 K/min (Gruppo GLANCE, DISAT, Politecnico di Torino, curva riprodotta a partire dai dati, per chiarezza visiva).	41
Figura 3.3: Confronto tra le curve DTA di A) vetro di composizione SAY e B) vetroceramico ottenuto dopo il trattamento di Tabella 3.3 [64].	42
Figura 3.4: Micrografia SEM dello strato di giunzione vetroceramico SAY A) prima e B) dopo esposizione a flusso neutronico di 5 dpa per un anno [64].	44
Figura 3.5: Spettro XRD dello strato di un campione massivo di vetroceramico SAY sottoposto a trattamento termico pari a quello di giunzione [23].	44
Figura 3.6: Tre diverse configurazioni per i provini dei compositi giuntati con SAY e sottoposti a test di flessione [61].	45
Figura 3.7: Due tubi di SiC forniti da CEA, giuntati con SAY.	48
Figura 3.8: Tubo e tappo di tipo I di SiC, giuntati con SAY.	48
Figura 3.9: Schema in sezione dei campioni tubo-tappo di tipo II forniti da CEA.	49
Figura 3.10: Campioni SiC/SiC di CEA configurazione tubo-tappo a) tubo chiuso con tappo b) i due elementi separati.	51
Figura 3.11: Dettaglio del tappo con focus sull'area superficiale.	51
Figura 3.12: Giunzione tubo-tappo CEA con SAY dopo trattamento termico.	52
Figura 3.13: Apparato della tomografia computerizzata presente nei laboratori del centro J-tech [68].	53
Figura 3.14: Tomografia del campione CEA-1 giuntato con SAY con dettaglio di alcune sezioni. Courtesy of Ch. Lorette (CEA).	54
Figura 3.15: Tomografia di un campione tubo-tappo di tipo I giuntato con SAY.	54
Figura 3.16: Micro CT-scan del campione CEA-3, con dettaglio della zona di giunzione (Frediano De Marco. Centro interdipartimentale J-Tech, Politecnico di Torino).	55
Figura 3.17: Tomografia del campione, vista angolata con dettaglio della testa. (Frediano De Marco. Centro interdipartimentale J-Tech, Politecnico di Torino).	56
Figura 3.18: Configurazione di test di resistenza meccanica per giunzioni tubo-tappo. A) Test di resistenza al taglio con carico di compressione B) Carico compressivo o pressione interna C) carico di trazione per valutare resistenza a flessione. Courtesy of Ch. Lorette (CEA).	56
Figura 3.19: Curva carico vs displacement per il provino CEA-1 sottoposto a pressione interna.	57
Figura 3.20: Componenti di SiC giuntati con SAY tramite tecnica laser.	58
Figura 3.21: Micrografie dello strato di giunzione laser SAY su substrati di SiC. Ingrandimento 27x (a sinistra) e 300x (a destra).	59
Figura 3.22: Confronto tra le micrografie del campione giuntato con SAY tramite processo assistito da laser prima (sinistra) e dopo (destra) test in autoclave statica.	59
Figura 3.23: Strumento utilizzato per le analisi di diffrazione di raggi X.	61
Figura 3.24: Micrografie di strato di giunzione SAY su substrati di SiC prima (sinistra) e dopo (destra) il test in autoclave statica.	62
Figura 3.25: Dati di perdita di massa di SiC giuntati con diversi materiali, dopo 14 giorni di test in autoclave PARR. Courtesy of Dr. Koba Van Loo.	62
Figura 3.26: Panoramica della variazione relativa in massa di alcuni campioni posti in autoclave dinamica per 30 giorni. Courtesy of Koba Van Loo.	63

Figura 3.27: Campioni di SiC giuntati con SAY dopo 30 giorni in autoclave dinamica. Courtesy of Koba Van Loo.	64
Figura 3.28: Aspetto dello strato di giunzione su campione delaminato di SiC giuntato con SAY, sottoposto a test in autoclave dinamica.	65
Figura 3.29: Campioni a) 1748 b) 1714 e c) SiC SAY A2.	66
Figura 3.30: Micrografie dei campioni a) SAY pre-autoclave [64] b) 1748 c) 1714 e d) SiC SAY A2. Campioni non lucidati.	67
Figura 3.31: Mappa alluminio (verde) e ittrio (rosso) del campione 1748.	68
Figura 3.32: Percentuali atomiche degli elementi rilevate da sonda EDS su campione SiC SAY A2, post autoclave dinamica.	69
Figura 3.33: Confronto tra gli spettri XRD dei campioni (dall'alto verso il basso): SiC SAY A2, SiC SAY Cr 1748, SAY bulk 1714.	70
Figura 3.34: Spettro XRD della lamina di materiale di giunzione ricavata dal campione SiC-SAY A2.	71
Figura 3.35: Diagramma di stato ternario del sistema silice-allumina-ittria con indicazione della composizione del SAY (in verde) e dello YAG (in rosso) [65].	72
Figura 3.36: Dettaglio dei materiali che mostrano perdita di peso ridotta o nulla. I simboli vuoti indicano test in autoclave statica, i simboli pieni quelli in autoclave dinamica (loop test). Courtesy of Koba Van Loo.	73
Figura 3.37: Cella cristallina del granato di ittrio e alluminio [74].	74
Figura 3.38: Diagramma di stato binario ittria-allumina.	75
Figura 3.39: Curve DSC di sfere vetrose con composizione YAG, riportate al variare della rampa di riscaldamento [78].	76
Figura 3.40: Microscopio riscaldante, strumento dei laboratori del gruppo GLANCE presso il dipartimento DISAT del Politecnico di Torino.	78
Figura 3.41: Dettaglio dell'asta di allumina che funge da supporto per il campione nel microscopio riscaldante (HSM). L'asta contiene anche la termocoppia deputata alla misura della temperatura del campione.	78
Figura 3.42: Curva che riporta la variazione relativa dell'area del campione al variare della temperatura, nel range 0-1200°C, ricavata con analisi al microscopio riscaldante.	79
Figura 3.43: Strato di coating YAG trattato a 890°C per 30 minuti, su substrato di SiC _f /SiC (NITE).	80
Figura 3.44: Confronto tra gli spettri di diffrazione di raggi X: la curva nera rappresenta il campione trattato in HSM, quella rossa lo slurry trattato a 890°C per 15 minuti, quella blu il campione trattato a 890°C per 30 minuti.	81
Figura 3.45: Spettro XRD del pellet di YAG ottenuto dopo trattamento in microscopio riscaldante a 1200°C (20 K/min).	82
Figura 3.46: Campioni di composito SiC _f /SiC con rivestimento di SiC CVD, con rivestimento di YAG mantenuto in forno a 890°C per un'ora (campione di sinistra) e due ore (campione di destra).	83
Figura 3.47: Diffratogrammi dei rivestimenti su campioni di SiC _f /SiC rivestiti di CVD SiC, che hanno avuto un tempo di residenza a 890°C di un'ora (spettro nero) e due ore (spettro blu).	84
Figura 3.48: Pellet di vetroceramico SAY rivestito con cromo (sinistra) e substrati di SiC giuntati con vetroceramico SAY e rivestiti con cromo (destra).	86
Figura 3.49: variazione relativa in massa vs tempo per diversi ossidi testati in autoclave statica (simboli vuoti) e dinamica (simboli pieni).	87
Figura 4.1: Famiglie di polimeri a base di silicio [86].	89

Figura 4.2: Formula di struttura di un generico polimero a base di silicio. Quando al gruppo X viene sostituito un gruppo CH ₂ si ottiene un policarbosilano.	91
Figura 4.3: Allil-idrido policarbosilano (AHPCS) ottenuto per sostituzione del 10% di un idrogeno legato al silicio con gruppo allilico [88].	92
Figura 4.4: Reazioni che concorrono alla reticolazione dell'AHPCS durante il trattamento termico a) idrossilazione e b) deidrogenazione [88].	92
Figura 4.5: Andamento della perdita di massa vs temperatura misurata tramite analisi termogravimetrica in atmosfera inerte per un policarbosilano [86].	93
Figura 4.6: Schema della giunzione ottenuta con processo ibrido "HSiC" da General Atomics, con dettaglio dei suoi componenti [87].	96
Figura 4.7: Schema del processo di conversione del precursore polimerico in ceramico cristallino, con dettaglio dei range di temperatura necessari [87].	97
Figura 4.8: Spettri XRD del materiale di giunzione ottenuto con diverse temperature massime di trattamento, confrontati con lo spettro di riferimento del SiC [87].	98
Figura 4.9: Aspetto delle superfici di giunzione (sinistra) e del campione bulk di precursore (destra) dopo trattamento termico TT6.	103
Figura 4.10: Aspetto delle superfici di giunzione (sinistra) e del campione bulk di Tethon-1 (destra) dopo trattamento termico TT7.	104
Figura 4.11: Aspetto del campione bulk di precursore Tethon-1 dopo trattamento termico TT8.	105
Figura 4.12: Aspetto delle superfici di giunzione con Tethon-1 dopo trattamento termico TT10.	107
Figura 4.13: Strumento utilizzato per analisi TGA, modello STA 2500 Regulus dell'azienda Netzsch [93].	108
Figura 4.14: Curve variazione in massa vs temperatura, ottenute con analisi TGA in Argon. Confronto tra le curve dei campioni TT3 (verde), TT5 (rosso) e TT6 (blu).	109
Figura 4.15: Confronto tra gli spettri dei campioni giuntati con precursore Tethon-1, trattati con TT3, TT4, TT5 e TT6.	110
Figura 4.16: Campione massivo di sospensione di Tethon-2, trattata con trattamento termico preliminare descritto nel testo.	112
Figura 4.17: Diffratogramma del campione bulk di sospensione Tethon-2 dopo trattamento termico con rampa di 10°C/min fino a 800°C (mantenimento di 1h) e 1500°C (mantenimento di 30 minuti).	112
Figura 5.1: Architettura del Mo-wrap con dettaglio della disposizione delle tre lamine.	116
Figura 5.2: Giunzione Mo-wrap di LSI SiC/SiC.	118
Figura 5.3: Micrografia SEM dello strato di giunzione con Mo-wrap di LSI SiC/SiC.	119
Figura 5.4: Micrografia SEM della giunzione Mo-wrap - Dettaglio dello strato di giunzione.	119
Figura 5.5: Mappatura EDS in % atomica sullo strato di giunzione. A sinistra: confronto tra la presenza di silicio (punti rossi) e siliciuro di molibdeno (aree grigie). A destra: diffusione degli atomi di molibdeno (puntini chiari) nella sezione (sfondo blu).	120
Figura 5.6: Punti di rilevazione di analisi EDS su composito di giunzione.	121
Figura 5.7: Campioni PIP (sinistra) e LSI (destra) giuntati con vetroceramico CA.	124
Figura 5.8: Micrografie del PIP giuntato con CA, strato di giunzione (sinistra) e dettaglio delle interfacce (destra).	125
Figura 5.9: Micrografia del PIP-SiC/SiC, dettaglio dell'interfaccia superiore e del vetroceramico.	125

Figura 5.10: Mappa compositiva dello strato di giunzione di un campione PIP giuntato con CA.	126
Figura 5.11: Compositi LSI (sinistra) e PIP (destra) SiC _f /SiC dopo trattamento termico di giunzione con SAY. Il campione LSI risulta giuntato, mentre del campione PIP sono visibili i due provini piani di composito con la lamina di materiale interposto che non ha mostrato adesione.	127
Figura 5.12: Campione di composito LSI giuntato con SAY e inglobato in una resina.	128
Figura 5.13: Micrografie SEM del campione LSI-SiC _f /SiC giuntato con SAY, dettaglio della zona di giunzione a) con elettroni secondari, a bassissimi ingrandimenti e b) con elettroni BS, a ingrandimento maggiore.	129
Figura 5.14: Micrografie SEM del campione LSI-SiC _f /SiC giuntato con SAY, dettaglio del materiale di giunzione a) ingrandimento 1000x e b) ingrandimento 5000x.	129
Figura 5.15: Campione di SiC _f /SiC di tipo PIP giuntato efficacemente con vetroceramico SAY.	130
...	
Tabella 1.1: Proprietà di SiC monolitico, fibre di SiC e compositi SiC _f /SiC nuclear grade [1][15][16][17].	11
Tabella 2.1: Condizioni operative del fluido di raffreddamento nel core di BWR e PWR in condizioni normali e di eventi di tipo LOCA [5][26].	18
Tabella 2.2: Condizioni di autoclave per il test di campioni di SiC giuntati con MAX phase con metodo pressureless [46][47].	26
Tabella 3.1: Composizione in massa dei sistemi SAY e CA [23][63].	36
Tabella 3.2: Temperature caratteristiche del vetro SAY, ricavate con analisi DTA.	40
Tabella 3.3: Trattamento termico per ottenimento del vetroceramico a partire dal vetro SAY [15].	41
Tabella 3.4: Condizioni dei test in autoclave per il vetroceramico SAY [13][31].	50
Tabella 3.5: Trattamento termico del campione giuntato con SAY.	51
Tabella 4.1: Trattamento termico di giunzione con metodo "HSiC" su SiC _f (SiC [45].	97
Tabella 4.2: trattamento termico fornito da Tethon 3D per il trattamento del precursore polimerico.	99
Tabella 4.3: Trattamento termico TT3 per campione SiC giuntato con Tethon-1.	101
Tabella 4.4: Trattamento termico TT4 per campione SiC giuntato con Tethon-1.	102
Tabella 4.5: Trattamento termico TT5 per campione SiC giuntato con Tethon-1.	102
Tabella 4.6: Trattamento termico TT6 per campione SiC giuntato con Tethon-1.	102
Tabella 4.7: Trattamento termico TT7 per campione SiC giuntato con Tethon-1.	104
Tabella 4.8: Trattamento termico TT8 per campione SiC _f /SiC giuntato con Tethon-1.	105
Tabella 4.9: Trattamento termico TT9 per campione SiC _f /SiC giuntato con Tethon-1.	106
Tabella 4.10: Trattamento termico TT10 per campione SiC giuntato con Tethon-1.	106
Tabella 4.11: Perdita in massa totale dei campioni sottoposti a TGA, al termine della prova (1300°C).	109
Tabella 5.1: Composizione del Mo-wrap in termini di percentuale in massa.	117
Tabella 5.2: Trattamento termico del Mo-wrap su substrato di composito SiC _f /SiC [96].	117
Tabella 5.3: Risultati analisi elementare punto 001.	121
Tabella 5.4: Risultati analisi elementare punto 002.	122
Tabella 5.5: Composizione vetro CA [63].	122
Tabella 5.6: Trattamento termico di giunzione con CA [64].	123
Tabella 5.7: Composizione in percentuale atomica delle fasi del vetroceramico CA. Zona A: cristalli bianchi. Zona B: matrice grigia.	126

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi 40 anni, ma con maggiore fervore a partire dagli anni '90 [1][2], si è cominciato ad esplorare la possibilità di sfruttare materiali ceramici per applicazioni strutturali in ambienti "aggressivi": componenti che debbano lavorare in ambito dell'aerospazio, della produzione di energia nucleare ma anche solo dello scambio di calore sono continuamente sottoposti non solo a sollecitazioni meccaniche e strutturali, ma anche a condizioni termiche e chimiche severe. È diventata allora sempre più appetibile la possibilità di ricorrere a materiali mediamente leggeri e notoriamente capaci di resistere ad ambienti a temperature elevatissime e spesso a sollecitazioni chimiche importanti, come i materiali ceramici tecnici. Tali materiali sono noti per le proprie prestazioni meccaniche e la ritenzione delle stesse anche ad altissime temperature. La sfida nell'applicazione di materiali ceramici così refrattari è totalmente tecnologica e riguarda la formabilità di componenti di grandi dimensioni o dalla geometria particolare. Ovviamente un materiale ceramico non può essere manipolato in strutture di forme e dimensioni molto variabili allo stesso modo di una lega metallica, a causa delle sue caratteristiche di fragilità e scarsa tenacità. Vista la forte dipendenza delle proprietà dei materiali ceramici dalla dimensione degli oggetti prodotti e dalla qualità del processo produttivo, creare componenti di grosse dimensioni è una sfida, mentre crearne di voluminosi e dotati di geometria complessa può essere addirittura impossibile. Molte soluzioni sono state proposte, ognuna con i propri punti favorevoli e sfavorevoli, ma si ricade il più delle volte su una soluzione obbligata: ricorrere alla giunzione di componenti dalla geometria semplice, in materiale ceramico, permetterebbe di aprire un'ampissima gamma di possibilità costruttive e funzionali, espandendo l'ambito delle applicazioni energetiche ed aerospaziali ad un mondo di materiali ad elevatissime prestazioni. La questione tecnologica attuale in questo ambito si inquadra dunque sulla realizzazione efficace di giunzioni tra ceramici ad alte prestazioni, adattando i metodi ed i materiali alle specifiche applicazioni.

Tra i diversi ceramici ad alte prestazioni la ricerca in ambito di componenti che lavorano in condizioni severe si focalizza moltissimo sul carburo di silicio monolitico e sui compositi SiC#/SiC. Si tratta di materiali dall'utilizzo consolidato in svariate applicazioni (un classico esempio quello della produzione di mezzi abrasivi) ma che sta venendo studiato per consentirne l'implementazione in nuovi campi. In Figura 1.1 è riportata una panoramica dei settori di utilizzo di manufatti in carburo di silicio, con una stima delle rispettive quote di mercato.

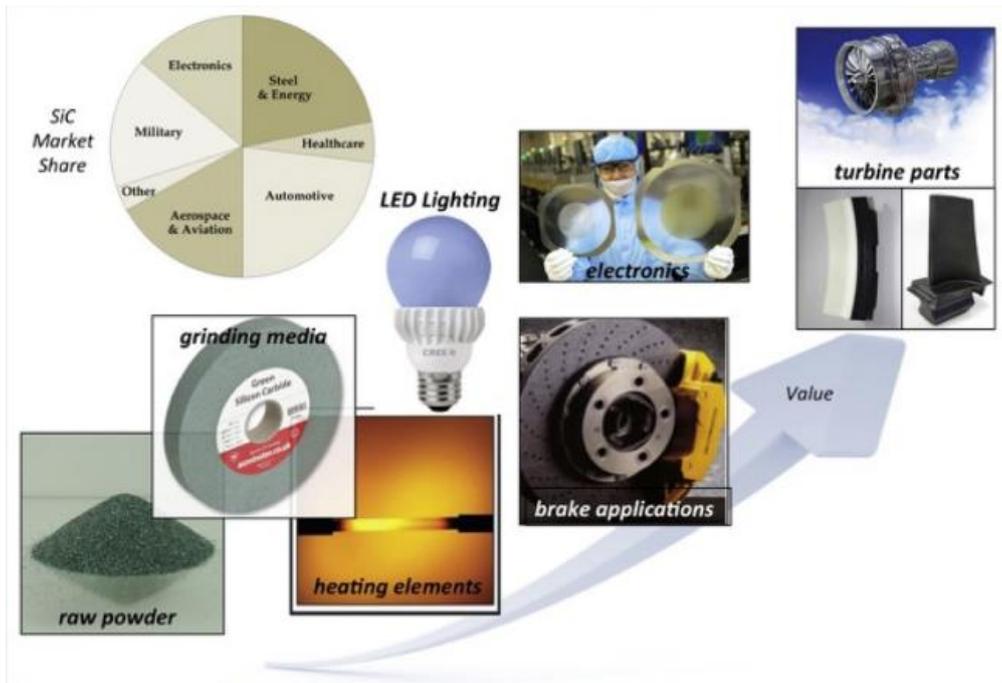


Figura 1.1: Quote di mercato di componenti in SiC [3].

In particolare, storicamente lo sviluppo di possibili applicazioni di manufatti in SiC nel settore nucleare è cresciuto parallelamente alla crescita dell'uso del SiC nell'aerospazio [3]. Il presente lavoro di tesi si cala in un preciso contesto di ricerca: l'inserimento di manufatti compositi in SiC_f/SiC all'interno di reattori a fissione nucleare ad acqua leggera (*Light Water Reactors – LWR*) come componenti strutturali per la sostituzione dei materiali tradizionali attualmente adottati. Nello specifico, ci si è proposto di affrontare il problema della realizzazione di oggetti voluminosi e dalla geometria complessa, come i tubi che ospitano i pellet di combustibile nei LWR, sviluppando le migliori soluzioni per la realizzazione di una giunzione *nuclear grade*. L'obiettivo specifico di questa tesi è stato dunque quello di formulare dei materiali d'apporto per realizzare una giunzione efficace tra manufatti di SiC e di composito SiC_f/SiC, effettuando in seguito analisi di caratterizzazione e test specifici sugli oggetti ottenuti. La valutazione delle giunzioni è stata ratificata attraverso analisi composizionali e strutturali, di resistenza meccanica e di caratteristiche termiche, e non può prescindere dal considerare l'ambiente di esercizio dei manufatti in questione: un aspetto fondamentale è il comportamento alla corrosione idrotermale dello strato di giunzione, uno dei principali argomenti su cui è necessario arricchire la letteratura in questo ambito, in quanto si tratta di un requisito fondamentale per tutte le parti di un manufatto componente il nucleo di un LWR, che fa uso di acqua normale come fluido di raffreddamento. Dunque, alla realizzazione delle giunzioni non sono seguiti soltanto test di caratterizzazione di base ma anche una campagna di sperimentazione della resistenza alla corrosione idrotermale. Nel corso di questo lavoro verranno presentati due macro-approcci, con protagonisti materiali differenti, per ciascuno dei quali gli esiti sono giudicabili in maniera variamente indipendente. Accanto allo sviluppo di queste principali tecnologie, saranno presentate anche nuove proposte che si affacciano sul panorama di ricerca, con le loro potenzialità e limitazioni. Verrà dunque

offerta una panoramica dei materiali di giunzione messi a punto, delle loro caratteristiche, l'affinità con i substrati considerati ed infine sarà proposta un'analisi delle loro prestazioni, relative all'ambiente di lavoro considerato.

1.1. Reattori nucleari a fissione di nuova generazione: *Light Water Reactors* e concetto di *Accident Tolerant Fuel*

Uno degli obiettivi di base dello sviluppo delle tecnologie introdotte è il miglioramento della sicurezza e affidabilità delle strutture, siano esse parti di componenti in ambito aerospaziale, in scambiatori di calore o in diverse applicazioni energetiche. Nell'ambito dell'innovazione nel settore nucleare, la comunità scientifica si è proposta, e si propone ancora attualmente, di rivedere i protocolli di sicurezza esistenti dei reattori LWR (la classe di reattori più comune tra le centrali operative mondiali [4]) e di superarne le caratteristiche attuali in modo da creare impianti che siano in grado di ammortizzare eventuali eventi inattesi e potenzialmente catastrofici. L'importanza ed impellenza della questione appaiono chiare guardando ai dati di diffusione delle centrali LWR civili attive su territorio planetario ed il contributo che esse forniscono alla produzione energetica annuale, riportati in Figura 1.2. Uno schema del principio di funzionamento del nucleo di un LWR è invece riportato in Figura 1.3. Il nucleo (*core*) è contenuto in un recipiente (detto *vessel*) di schermatura e contiene essenzialmente le barre di combustibile (posto nei tubi di contenimento) e le barre di controllo, che hanno la funzione di governare l'andamento della reazione di fissione. All'interno del nucleo circola il fluido di raffreddamento, che nel caso dei LWR è acqua leggera introdotta nel sistema a bassa temperatura, mentre ne esce a temperatura più alta grazie all'energia di fissione acquisita. A questo punto il fluido caldo esce dal *core*, viene pressurizzato ed inviato ad una sezione di generazione di vapore acqueo, che verrà poi utilizzato per generare energia elettrica. Ciò è quanto avviene nei reattori di tipo *Pressurized Water Reactor* (PWR) mentre nei *Boiling Water Reactors* (BWR) l'acqua viene portata ad ebollizione dentro il nucleo del reattore, e direttamente utilizzata poi, in uscita, per la generazione di energia.



Figura 1.2: Energia annuale fornita da impianti nucleari, per tipo di reattore, con indicazione del numero di reattori per tipologia, riferito all'anno 2019 [4].

Esempio eclatante delle potenzialità di tali interventi proviene dall'incidente avvenuto nel marzo 2011 presso la centrale nucleare di Fukushima Dai-ichi (Okuma, Giappone), in cui il reattore protagonista degli eventi era di tipo BWR, una particolare versione di LWR.

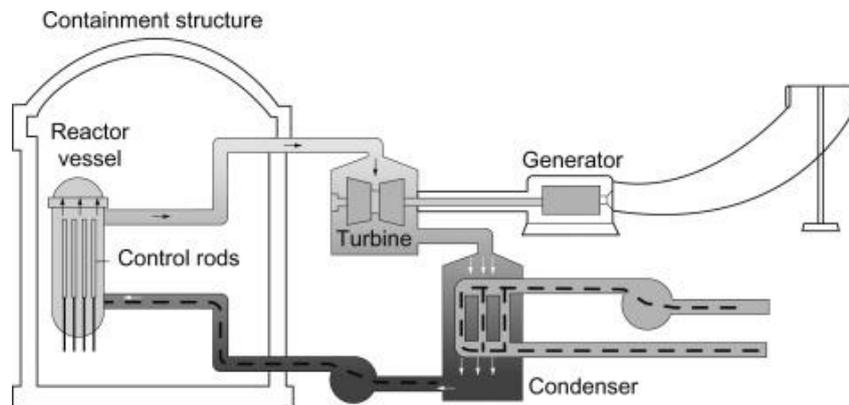
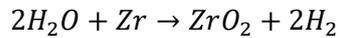


Figura 1.3: Schema del core di un LWR, tipologia BWR [5].

L'incidente fu causato da eventi naturali inevitabili (una scossa di terremoto seguita da uno tsunami) e causò una serie di eventi concatenati all'interno della centrale, che hanno contribuito alla gravità del disastro e dei suoi effetti successivi sul territorio e la popolazione. Uno di questi effetti fu l'interazione tra il vapore acqueo (derivante dal fluido dai canali di raffreddamento) ad alta temperatura ed i tubi contenenti il combustibile [6], tradizionalmente costruito in Zircaloy, una lega metallica con contenuto di Zr sempre superiore al 95% e generalmente un contenuto di stagno tra 1.2 e 1.5%. In Figura 1.4 è illustrata l'architettura delle barre di combustibile di un reattore LWR, con i pellet di combustibile contenuti entro lunghi tubi (*rods*) sigillati.

Le Zircaloys sono materiali accuratamente messi a punto nel corso di anni di sperimentazione [7], che offrono ottime prestazioni (per esempio lo zirconio ha una

bassissima sezione d'urto ai neutroni termici) ma che soffrono di una vulnerabilità in condizioni severe: in un ambiente ricco di vapore acqueo e a temperature molto elevate, la cinetica di ossidazione di queste leghe diventa molto rapida, il che implica la produzione di idrogeno molecolare (con rischio di esplosione) e di calore, secondo la Reazione 1.1, esotermica [8]:



Reazione 1.1.

Inoltre, a contatto con acqua la lega di zirconio non solo si ossida, ma assorbe idrogeno fino alla precipitazione di idruri, che causano un infragilimento e deterioramento del tubo di contenimento del combustibile, che rende altresì possibile il rilascio di materiale altamente radioattivo [8].

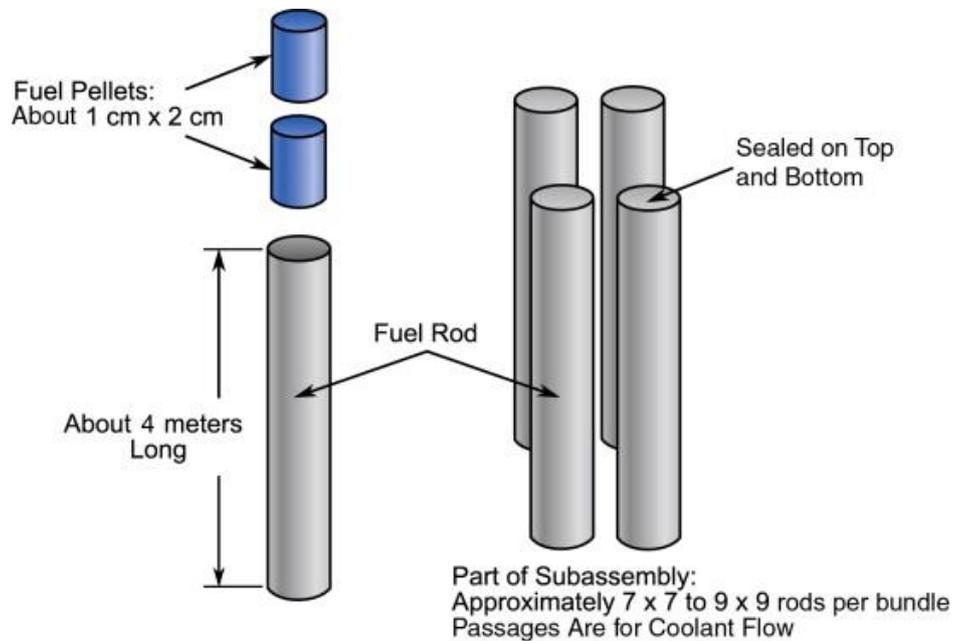


Figura 1.4: Schema di un *fuel rod* in impianto LWR [9].

Si è reso allora necessario il concepimento di nuovi approcci di sicurezza per i LWR. I reattori moderni sono stati equipaggiati con sistemi di raffreddamento di emergenza detti ECCS (*Emergency Core Cooling Systems*), ma un approccio più cautelativo consiste nella richiesta di performance migliori al materiale costituente i tubi, in modo da aggiungere un livello di protezione al sistema. La ricerca si è di conseguenza diretta verso la formulazione dei cosiddetti *Accident Tolerant Fuels* (ATF), termine con cui si intende il sistema di pellet di combustibile nucleare e di tubi di contenimento (*fuel rods*), tali da tollerare per un certo grado degli eventi accidentali limite, per un periodo di tempo maggiore rispetto alle tradizionali Zircalloys [10]. La filosofia dietro gli ATF è quella di creare componenti che, in caso di eventi accidentali inattesi ed inevitabili, possano

sostenerne gli effetti senza procurare danni, se possibile dando una risposta attiva mantenendo la propria funzione per un certo periodo di tempo minimo, consentendo un intervento umano di controllo. Le tipologie di eventi avversi che possono interessare il *core* di un LWR sono state racchiuse in due macrocategorie, vale a dire:

- Eventi di perdita di fluido refrigerante durante l'esercizio, di qui in poi definiti come LOCA, *Loss Of Cooling Agent*.
- Problemi dovuti alla reattività dei componenti del core, detti RIA, *Reactivity Initiated Accidents*.

In ognuno dei due casi, i tubi di contenimento del combustibile sono soggetti ad una serie di sollecitazioni che possono portare alla loro deformazione e rottura, come illustrato in Figura 1.5, facendo sì che perdano la capacità di ritenere i prodotti di fissione e che possano portare ad aumenti incontrollati della temperatura ed esplosioni. Viene riportata a titolo di esempio la descrizione delle varie fasi, riassunta schematicamente in Figura 1.6, di un evento di LOCA all'interno di un LWR:

- Prima fase (*lead up*), in cui avviene perdita di capacità refrigerante (che può essere ascritta a svariate cause, dalla rottura di una linea di rifornimento ad un danno alla pompa). Il calore di decadimento che si accumula e l'energia contenuta nel combustibile nucleare portano all'evaporazione del fluido refrigerante residuo, causando un ulteriore aumento di temperatura del combustibile.
- Nella seconda fase (*mid phase*) viene raggiunto l'*onset* dei fenomeni di degradazione chimica e fisica dei materiali presenti nel nucleo. In questa fase si assiste all'estesa ossidazione dei tubi (facendo riferimento alle Zircaloy's tradizionalmente usate) e all'interazione con altre sostanze, che causa anche fenomeni di infragilimento. Tutto ciò porta ad una perdita di prodotti volatili che erano fino a quel momento ritenuti entro i tubi. Inoltre, l'ossidazione della lega metallica genera una grande quantità di calore, con conseguente ulteriore aumento della temperatura del combustibile e del fabbisogno di agente di raffreddamento;
- Giunti a temperature severe (*late phase*), oltre i 1200°C tipicamente, il problema principale diventa quello di proteggere la struttura circostante il nucleo dalla fuoriuscita di prodotti di fissione e dal rischio di esplosione.

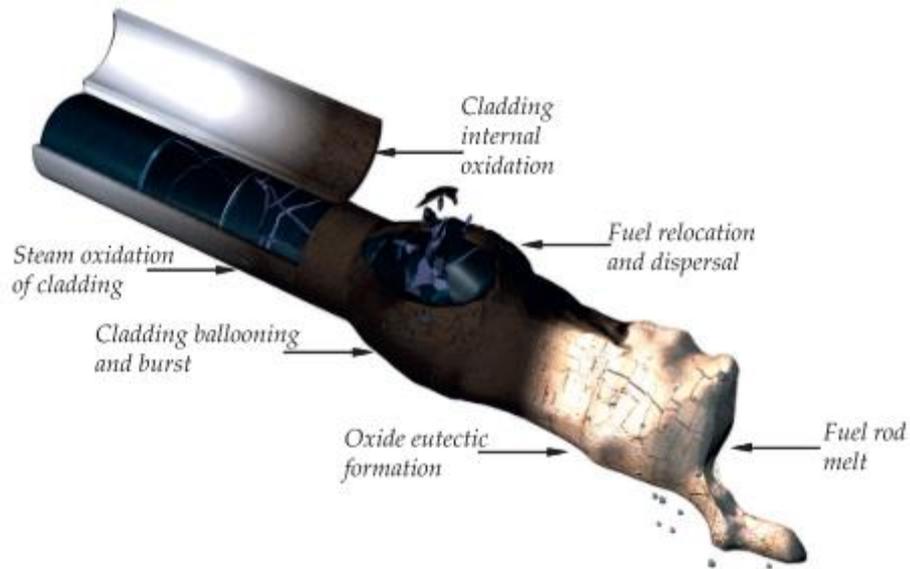


Figura 1.5: Possibili danni causati ad una barra di combustibile durante un evento LOCA [7].

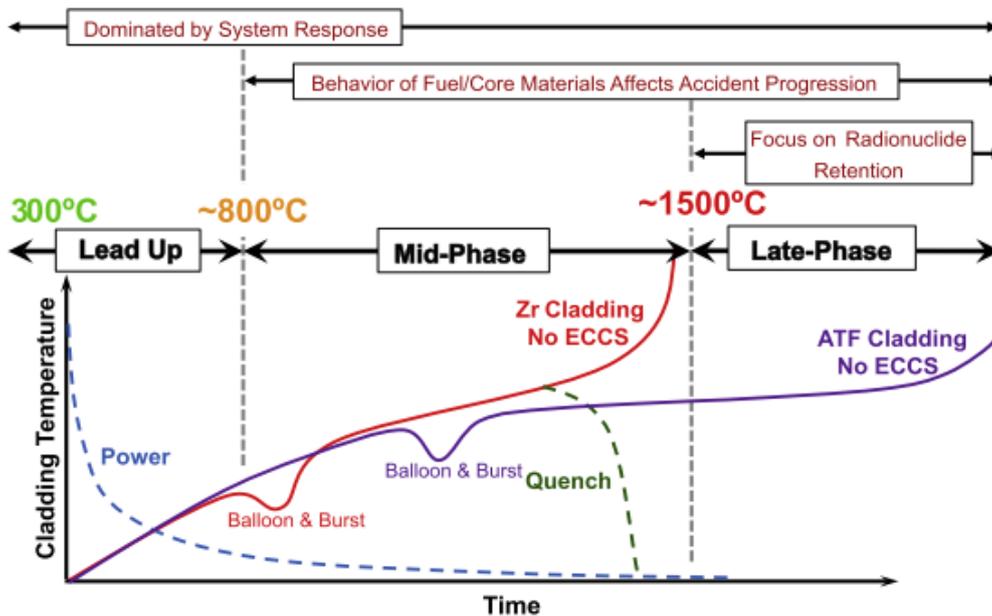


Figura 1.6: Curve che riportano l'andamento della temperatura dei tubi di contenimento all'avanzare del tempo durante un evento di LOCA [7]. Confronto tra le prestazioni dei tubi in lega di zirconio e prodotti con tecnologia ATF, nelle stesse condizioni operative.

Per quanto riguarda gli incidenti di tipo LOCA, durante il ciclo operativo dell'impianto, l'obiettivo contingente della transizione agli ATF è anche quello di ridurre il carico di lavoro dei sistemi di emergenza di raffreddamento del core (ECCS), diminuendo la quantità di calore che potrebbe essere prodotta dall'ossidazione del materiale costituente il tubo di contenimento, esposto a vapore ad alta temperatura [11]. Con questo

accorgimento diminuirebbe la velocità di aumento della temperatura nel *core*, ritardando la degradazione del materiale strutturale e consentendo agli operatori dell'impianto un intervallo temporale maggiore per agire in sicurezza. Dunque, un requisito imprescindibile per i materiali innovativi consiste in una resistenza all'ossidazione causata da vapore ad alta temperatura che sia molto maggiore rispetto alle Zircaloy, essendo il tubo la prima barriera di ritenzione dei radionuclidi tra il nucleo ed il mondo esterno in un reattore nucleare LWR [11]. Inoltre, tali materiali dovrebbero mantenere prestazioni generali almeno confrontabili con i corrispettivi tradizionali durante le fasi operative e se possibile essere svilupparabili e implementabili in tempi non troppo lunghi negli impianti esistenti ed in funzione, dal momento che il loro numero è superiore alle 400 unità.

Vista l'architettura del tubo di contenimento, è stato necessario valutare l'ambiente in cui si trova a lavorare e le sollecitazioni a cui può essere sottoposto il materiale, per poterne definire delle proprietà minime. I tubi (il nucleo è composto da una serie di questi) contengono al proprio interno i *pellet* di combustibile (tipicamente UO_2) e sono posti in una struttura di supporto, circondata da acqua leggera (detta *light water*), che nei LWR costituisce sia il fluido refrigerante sia il moderatore della reazione di fissione. La definizione di "acqua leggera" indica semplicemente acqua normale, ma a volte si riferisce ad un'acqua depauperata di isotopo deuterio 2H , in contrapposizione all'acqua pesante, in cui c'è grande sostituzione dell'isotopo 1H con il 2H , usata come fluido refrigerante in alcuni tipi di reattori nucleari. Per quanto riguarda i PWR, l'acqua presente nel *core* raggiunge i $325^\circ C$, ma non deve giungere ad ebollizione, per cui è tenuta ad una pressione inferiore alle 150 atmosfere. Nei BWR invece l'acqua è portata ad ebollizione, ad una temperatura di circa $285^\circ C$ e pressurizzata a circa 75 atm in ingresso al circuito [12]. Oltre all'effetto dovuto alla presenza di acqua ad una certa temperatura e pressione, i materiali sono sottoposti ad un costante irraggiamento da parte del flusso neutronico. Il tubo deve anche avere specifiche proprietà in relazione al combustibile che contiene, rispetto al quale deve avere una certa compatibilità chimica (in termini di inerzia) e di cui deve sopportare le variazioni dimensionali in esercizio [10]. Inoltre, rispetto all'interno, il tubo deve essere in grado di ritenere i prodotti gassosi della fissione. In generale, dunque, al materiale costituente la struttura di contenimento sono richiesti:

- Una certa flessibilità per accomodare sollecitazioni derivanti dalle variazioni dimensionali interne e quelle dei *pellet* di combustibile.
- Buon comportamento alla radiazione neutronica;
- Capacità di ritenzione dei prodotti di fissione e dei composti gassosi;
- di conseguenza, una buona resistenza alla corrosione, con una ridotta cinetica di reazione in caso di contatto col fluido refrigerante, per evitare una rapida degradazione del tubo;
- Basso coefficiente di dilatazione termica (CTE), per minimizzare le interazioni meccaniche tra tubo e *pellet* di combustibile;
- Buona conducibilità termica, necessaria per un'efficace limitazione dell'aumento di temperatura interna al nucleo;
- Elevata capacità termica, per ridurre la velocità di aumento di temperatura durante un evento di perdita di fluido di raffreddamento (LOCA);
- Elevata resistenza meccanica in generale ed alle alte temperature.

Le proprietà sopraelencate assumono maggiore o minore priorità e importanza in relazione al contesto del tipo specifico di reattore e dell'evento accidentale, ma le elevate proprietà meccaniche ed un'importante resistenza alla degradazione (ossidativa, corrosiva) del materiale sono caratteristiche imprescindibili nella totalità dei casi [11]. I materiali concepiti per la realizzazione dei tubi devono dunque essere testati per la resistenza alla corrosione (detta idrotermale) e per il comportamento dopo irraggiamento neutronico, ma anche studiati per valutare l'effetto sinergico delle due sollecitazioni.

1.2. Progetto Europeo “Il Trovatore” ed i compositi SiC/SiC

Il progetto europeo “Il Trovatore” (*Innovative cladding materials for advanced accident-tolerant energy systems*), nato nel 2017, ha come obiettivo proprio l'individuazione di materiali innovativi per i *fuel rods* di ATF per reattori LWR, di svilupparli e validarli dal punto di vista industriale. Il progetto si occupa anche di coordinare lo sviluppo di test meccanici e di irraggiamento neutronico specifici per questi materiali. Il requisito cui devono rispondere tutti i materiali studiati nell'ambito de “Il Trovatore” è di rappresentare un significativo miglioramento nelle prestazioni rispetto alle Zircaloy tradizionali. Questo obiettivo si dirama poi nella capacità dei materiali di lavorare ad alte prestazioni nelle condizioni normali di esercizio (e per un minore periodo di tempo anche in condizioni eccezionali, ma sempre inferiori ai 1200°C) e di ritenere l'ermeticità in condizioni severe, dovute ad incidenti (dove le temperature possono superare i 1200°C) [13].

Grazie al lavoro dei partner del progetto sono state selezionate, tra le varie proposte, le quattro strade che sembrano più promettenti per la realizzazione di componenti scalabili e riportabili su scala industriale:

- Sostituzione delle Zircaloy con compositi SiC/SiC per produrre i tubi.
- Messa a punto di un rivestimento protettivo contro la corrosione e l'ossidazione, sui tubi commercialmente in uso, lasciando inalterati i materiali di base (Zircaloy).
- Modificazione superficiale dei materiali di contenimento tradizionali (Zircaloy) mediante la tecnica GESA (*Gepulste Elektronenstrahl Anlage*), volta alla formazione di un ossido protettivo usando un fascio elettronico pulsato mediante il rivestimento con leghe che lo formano spontaneamente.
- Sostituzione delle leghe tradizionali con una lega metallica ferro-cromo-alluminio (FeCrAl) rinforzata per dispersione di ossidi.

Il gruppo di ricerca partner del progetto “Il Trovatore” presso il Politecnico di Torino è il gruppo *GLANCE* (*Glasses, ceramics and composites*), guidato dalla Prof.ssa Monica Ferraris, e si focalizza sulla giunzione dei tubi in compositi di carburo di silicio. La scelta è ricaduta sui compositi SiC/SiC, invece che sul carburo di silicio monolitico, a causa del ben noto meccanismo di tenacizzazione fornito dalle fibre lunghe alla matrice ceramica. I materiali ceramici monolitici infatti, benché dotati di eccellenti proprietà meccaniche, anche ad alta temperatura, soffrono di una scarsa tenacità a frattura (nell'ordine dei 4-10 MPa√m per i ceramici tecnici, inferiore ad 1 per i ceramici tradizionali [14]). Esistono dei metodi tecnologici per migliorare questa proprietà, tra cui proprio la creazione di Compositi a Matrice Ceramica (detti CMC), in cui sia la matrice sia la fase secondaria sono

di natura ceramica, sfruttando delle seconde fasi, tra cui le fibre lunghe, che hanno proprio l'effetto di rinforzo maggiore (rispetto a fibre corte, particelle, whiskers ecc.). L'architettura dei CMC consente di ottenere questo risultato grazie al contributo additivo di fibre e matrice, attraverso dei meccanismi di tenacizzazione basati sulla deviazione delle cricche e la dissipazione di energia, permettendo di raggiungere valori di tenacità molto superiori. Infatti, per aumentare il valore di K_{IC} di un materiale ceramico si può agire in due modi: minimizzando il numero e la dimensione dei difetti, perfezionando il metodo produttivo del materiale, o modificandone la natura, e dunque il comportamento a frattura. Dal momento che c'è un limite superiore ai margini di miglioramento raggiungibili dai processi di formatura per materiali ceramici e che non è statisticamente possibile produrli in totale assenza di difetti, viene comunemente percorsa la via della fabbricazione di compositi.

I compositi SiC_f/SiC possono essere prodotti mediante strategie differenti, il che comporta l'ottenimento di peculiari microstrutture e proprietà. È bene ricordare, infatti, che le proprietà di tali materiali, sia dal punto di vista di composizione, densità, microstruttura, sia da quello delle proprietà termo-meccaniche, dipendono dalla tecnologia di produzione del composito e dalla natura delle fibre utilizzate, di cui esistono diversi produttori e diverse classi. In Tabella 1.1 sono riportate le proprietà di alcuni compositi SiC_f/SiC. È importante sottolineare che non tutti i compositi SiC_f/SiC sono automaticamente catalogabili come *nuclear grade*. Proprio in virtù della varietà di metodi con cui possono essere ottenuti tali compositi, le microstrutture e le caratteristiche finali possono essere diverse. Bisogna ad esempio tenere a mente l'effetto deleterio della presenza contemporanea di silicio metallico e carburo di silicio, a causa del rigonfiamento (*swelling*) differenziale che subiscono quando sottoposti ad irraggiamento neutronico. Possiamo sicuramente escludere, quindi, i compositi ottenuti con mezzi di infiltrazione di silicio liquido di una preforma di fibre lunghe (es. metodo *Liquid Silicon Infiltration* - LSI) dai materiali con caratteristiche adatte all'uso in ambito nucleare, in quanto la presenza di silicio metallico residuo al termine del processo produttivo sarebbe inevitabile.

Attualmente le categorie di fibre la cui stabilità è comprovata sotto irraggiamento ad alta fluensa di neutroni sono due: Hi-Nicalon di tipo S e Tyranno SA, cioè le fibre di carburo di silicio di terza generazione, in cui la presenza di ossigeno è minimizzata. In generale, i compositi SiC_f/SiC sicuramente catalogati come *nuclear grade material* sono quelli prodotti con metodo CVI o NITE, con fibre dei due tipi sopra elencati e che ricorrono a strato superficiale di carbonio pirolitico per le fibre [1].

Tabella 1.1: Proprietà di SiC monolitico, fibre di SiC e compositi SiC_f/SiC *nuclear grade* [1][15][16][17].

	SiC (CVD)	Fibre di SiC Hi-Nicalon S	SiC _f /SiC - CVI
%vol fibre	/	/	40
ρ [g/cm ³]	3,2	3,1	2,7
E [GPa]	460	390-420	280
σ_{trazione} [MPa]	550	2600	280
CTE [10 ⁻⁶ °C ⁻¹] [RT-1000°C]	4	5,1	4-4,5
λ [W/mK] - RT	300	18,4	25-30
K_{IC} [MPa \sqrt{m}]	2,6-3	20	25

La conducibilità dei CMC è generalmente inferiore rispetto a quella delle loro controparti monolitiche a causa dell'elevata densità di interfacce fibre/matrice e della maggiore presenza di porosità [18].

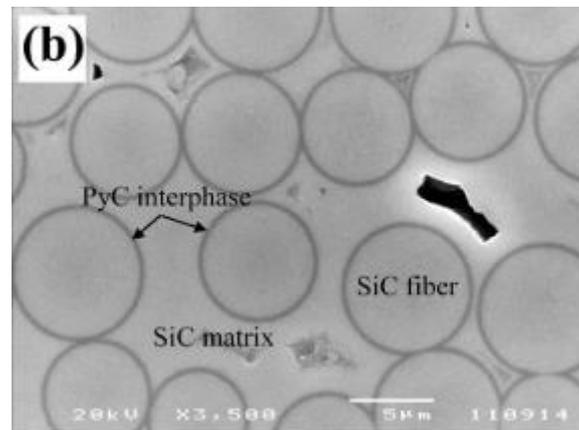


Figura 1.7: Tipica microstruttura di composito SiC_f/SiC ottenuto con processo CVI [19].

Proprietà del carburo di silicio sottoposto a irraggiamento neutronico

I materiali bombardati con flusso di neutroni possono subire una serie di difetti, derivanti dalla cessione di alta energia dal neutrone agli atomi che costituiscono il reticolo del materiale colpito. Al di sopra di una certa energia minima di dislocamento, gli atomi colpiti vengono dislocati permanentemente dalla propria posizione di equilibrio e possono

generare, in base all'energia acquisita, una cascata di atomi dislocati nel reticolo. Il risultato di questi eventi (quantificato in dpa, *displacement per atom*) è la formazione di difetti puntuali (soprattutto vuoti) e aggregati di tali difetti. Inoltre, un effetto tipico della radiazione neutronica è il rigonfiamento (*swelling*) dei materiali, che aumentano di volume e vedono diminuire la propria densità. La probabilità di assorbimento/interazione di neutroni da parte degli atomi di un certo elemento dipende anche dalla natura dell'elemento specifico, e viene valutato definendo la sezione d'urto dell'elemento. Per minimizzare i difetti indotti da bombardamento neutronico bisogna scegliere materiali con sezione d'urto minima, che porta a ridurre il numero di dpa subiti durante la vita del materiale stesso. Tradizionalmente il comportamento dei materiali quando esposti alle radiazioni neutroniche viene valutato tramite campagne sperimentali che si avvalevano di specifici impianti, come l'*High Flux Isotope Reactor* (HFIR) dell'*Oak Ridge National Laboratory* (USA). In tali *facilities* i materiali vengono bombardati con flusso neutronico, variando la temperatura e la fluenza del flusso. Vengono di seguito illustrati i risultati di test svolti in tale impianto, in cui è stata utilizzata una fluenza compresa tra 0,6 e 4,6 1×10^{25} n/m², sfruttando l'equivalenza: 1 dpa = 1×10^{25} n/m² ($E > 0,1$ MeV), e temperature di 300, 500 ed 800°C, su campioni di CVD-SiC e di CVI SiC_f/SiC con fibre *nuclear grade* [16]. È stato dimostrato che lo *swelling* del SiC e dei compositi SiC_f/SiC ha una dipendenza lineare inversa dalla temperatura, mentre è sostanzialmente indipendente dalla fluenza. Inoltre, lo *swelling* dei compositi SiC_f/SiC va incontro a saturazione in un range tra l'1,4% di variazione volumica (a 300°C) e lo 0,8% (800°C). Proprio questa proprietà di saturazione della variazione dimensionale è fondamentale nel definire le prestazioni del carburo di silicio come materiale adatto a lavorare nel nucleo dei reattori nucleari. I valori ricavati per il carburo di silicio monolitico e per il composito sono sostanzialmente confrontabili e seguono gli stessi andamenti, riportati in Figura 1.8. Difficoltà aggiuntive possono emergere nei compositi a causa del leggero *swelling* differenziale tra fibre e matrice e dal terzo attore, il rivestimento delle fibre, che potrebbe avere una debolezza intrinseca alla radiazione neutronica e degradare, causando *debonding* all'interfaccia nel composito, con peggioramento delle sue proprietà meccaniche [16].

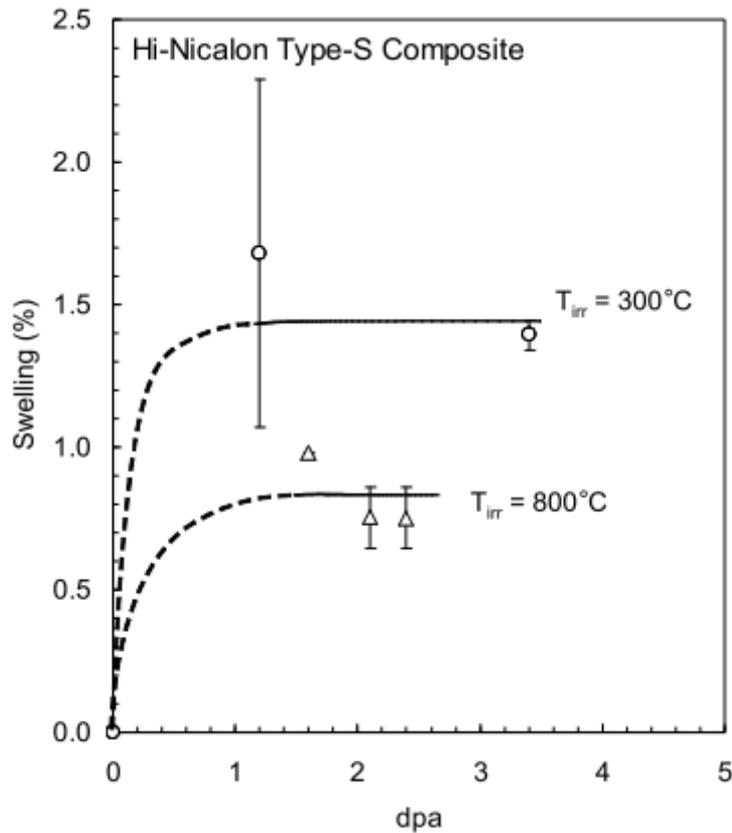


Figura 1.8: Effetto della fluenza e della temperatura sull'espansione volumica percentuale di un composito SiC_f/SiC con fibre Hi-Nicalon tipo S [16].

In generale, per quanto riguarda le proprietà meccaniche, esse non appaiono sensibilmente intaccate dal flusso neutronico. Le uniche variazioni davvero significative, come anticipato, sono state riscontrate in test condotti sui compositi, in cui lo *swelling* differenziale interno ha portato ad un deterioramento delle proprietà, ma significativo solo a temperature intorno ai 300°C, contenuto invece a temperature maggiori (800°C). Il motivo del maggiore rigonfiamento delle fibre, rispetto alla matrice CVI, potrebbe essere la minore purezza: le fibre contengono infatti dei depositi di fasi carboniose ai bordi di grano che hanno una certa instabilità microstrutturale [20][21]. Una proprietà la cui variazione dopo irraggiamento con flusso neutronico non è trascurabile è la conducibilità termica dei materiali: nell'intervallo di temperature di test, per una dose superiore ad 1 dpa si assiste ad una riduzione di un ordine di grandezza nel CVD SiC, causata dal fatto che i numerosi difetti provocati dall'irraggiamento agiscono come centri di scattering fononico [22].

In realtà sarebbe opportuno differenziare il comportamento al flusso neutronico dei diversi tipi di monolitici SiC e compositi SiC_f/SiC, proprio in virtù del fatto che esso dipende molto dalla purezza del materiale stesso. Ad esempio, per quanto riguarda il *reaction-sintered* SiC, contenente fasi siliciche libere, viene rilevata degradazione evidente anche per soli 0.1 dpa di esposizione (a causa della cricatura spontanea del materiale, prodotta dal rigonfiamento differenziale del SiC e del Si, segregato ai bordi dei grani di SiC). Il SiC ottenuto da via polimerica invece ha un comportamento peculiare: vede aumentare la

propria resistenza dopo l'esposizione alle radiazioni, grazie alla cristallizzazione del materiale rimasto amorfo, ma bisogna ricordare che al contempo le zone amorse subiscono un ritiro volumetrico molto importante, dando problemi di stabilità dimensionale [22]. Il NITE SiC_f/SiC è ottenuto con l'uso di alcuni additivi di sinterizzazione e le zone ricche di elementi estranei, soprattutto Y e Al, subiscono un rigonfiamento maggiore rispetto ai compositi CVD ad alta purezza. Questo è però vero solo nel range di temperatura 280-400°C, e in un test con dose di 5 dpa [1].

Infine, una postilla importante è che è avvenuta una transizione dalle campagne sperimentali verso l'uso di software basati su appositi modelli, evitando i lunghi e dispendiosi test. Inoltre, è emerso il problema che i test di resistenza dei materiali, prima e dopo l'irradiazione neutronica, potrebbero essere considerati significativi solo se condotti alle giuste condizioni operative, ma anche a condizioni che il campione abbia una geometria rappresentativa del componente reale che andrà in esercizio [22].

1.3. Obiettivi e suddivisione del lavoro

Il gruppo *GLANCE* (*Glasses, ceramics and composites*) del Politecnico di Torino (DISAT-Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia), guidato dalla Prof.ssa Monica Ferraris, è a capo della sezione del progetto "Il Trovatore" che si occupa di sviluppare e testare metodi di giunzione affidabili per i nuovi materiali dei tubi di contenimento, oltre che di sviluppare metodi efficaci per testare la resistenza meccanica al taglio delle giunzioni prodotte (argomento di cui c'è sistematica penuria in letteratura ma che esula dal presente lavoro di tesi). Infatti, come intuibile dalla Figura 1.4, i tubi contenenti i *pellets* di combustibile hanno un fattore di forma molto elevato, con un'estensione di circa quattro metri, con spessore di soli tre millimetri [23], e devono essere sigillati ad entrambe le estremità. Sebbene sia ormai possibile, seppur con difficoltà, produrre tubi di sezione costante e lunghezza di quattro metri con elevata precisione e qualità, rimane il problema della loro chiusura ermetica. Il processo avviene con dei veri e propri tappi che devono essere accoppiati con il tubo, dopo che esso è stato riempito con i *pellet* di combustibile, e poi giuntati allo stesso, in modo da ottenere una decisa ermeticità della struttura complessiva. È chiaro che una giunzione rappresenta sempre un punto di discontinuità e debolezza in una struttura, soprattutto dove l'ermeticità e la ritenzione di prodotti gassosi, così come la protezione da contaminazioni esterne (es. fluido refrigerante) sono fattori di massima importanza, ma nel caso delle incamiciature dei combustibili nucleari si tratta di un'operazione inevitabile, per la stessa natura del design utilizzato per le barre. Sebbene la progettazione di una giunzione sia un problema sempre delicato, esso diventa addirittura una sfida nel caso di substrati ceramici, come i compositi SiC_f/SiC, soprattutto in un'applicazione come quella nucleare, che richiede particolari accorgimenti. Rispetto alle leghe metalliche tradizionalmente utilizzate per i *fuel rods*, tubi compositi in carburo di silicio non possono essere giuntati né per saldatura tradizionale, a causa dell'assenza di una vera e propria fusione del SiC, né per *diffusion bonding*, a causa delle condizioni di temperatura e pressione estreme che il processo richiederebbe, assieme a tempi lunghissimi [13]. Non è possibile, infatti pensare di ricorrere a metodi di giunzione che richiedano condizioni operative troppo severe (in termini di pressione e temperatura) principalmente a causa della presenza dei *pellet* all'interno dei tubi, che al momento di

realizzare la giunzione sono necessariamente già stati equipaggiati con il proprio contenuto. È dunque necessario evitare metodi di giunzione che richiedano l'uso di temperature e pressioni troppo elevate, anche se una giunzione *pressureless* è del tutto preferibile. Nel concepire lo strato di giunzione non si può dimenticare di dover mantenere gli standard *nuclear grade* richiesti anche al composito, e le difficoltà oggettive di giunzione reciproca tra materiali ceramici. Come per tutte le giunzioni, poi, bisogna tener conto di una serie di aspetti e requisiti, che verranno meglio illustrati nel paragrafo 2.1.

Nei capitoli successivi verrà prima di tutto presentata una panoramica sui metodi di giunzione comunemente adoperati per i materiali ceramici. Contestualmente saranno definiti i requisiti del materiale e della tecnologia di giunzione adatti all'applicazione per ATF, e ognuno dei metodi proposti verrà analizzato in base alla sua applicabilità a tale ambito (capitolo 2). Verranno dunque selezionati due approcci, ritenuti i più adatti per la produzione di giunzioni *nuclear grade*: il metodo vetroceramico ed il metodo *polymer derived ceramics*. Ad ognuno dei due approcci sarà dedicato un singolo capitolo (rispettivamente capitolo 3 e capitolo 4), in cui sarà introdotto lo stato dell'arte dei metodi e dei materiali coinvolti, per poi definire l'obiettivo dell'attività sperimentale eseguita, i cui risultati saranno infine presentati e commentati. Nel capitolo 3 saranno dunque esplorati anche i materiali più adatti per la realizzazione della giunzione, partendo dal vetroceramico detto SAY, la conoscenza delle cui proprietà è stata implementata durante la fase sperimentale di questa tesi. I risultati saranno illustrati all'interno dello stesso capitolo. Inoltre, prendendo atto di alcune limitazioni del materiale, saranno proposte due alternative: una variazione composizionale del materiale di giunzione, selezionando come nuovo attore il granato YAG, ed una protezione dello strato di giunzione con un rivestimento di cromo. Le ragioni della scelta di questi due approcci saranno enunciate nei paragrafi 3.2 e 3.3, rispettivamente. I materiali trattati in questo capitolo, in versione massiva o come strato di giunzione, sono stati caratterizzati, durante l'attività sperimentale, attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM), spettroscopia ad energia dispersiva di raggi X (EDS), diffrazione di raggi X (XRD) e in alcuni casi microtomografia computerizzata (μ CT-scan) e microscopio riscaldante (HSM).

Nel capitolo 4 sarà analizzato l'approccio *polymer derived ceramics*, che consiste nella produzione di materiali ceramici, cristallini, mediante pirolisi di un precursore polimerico adatto. L'obiettivo in questo caso sarà quello di ottenere una giunzione omogenea dal punto di vista composizionale e delle proprietà, dando la possibilità di produrre un manufatto composto da carburo di silicio (o composito SiC/SiC) in ogni sua parte. L'attività sperimentale in questo caso si è avvalsa della collaborazione con l'azienda statunitense Tethon 3D (Omaha, Nebraska, USA), produttrice di resine polimeriche utilizzate principalmente per il *ceramic 3D printing*. L'attività si è concentrata sulla valutazione dei migliori parametri per il trattamento termico del precursore fornito, allo scopo di ottenere una giunzione efficace, con sufficienti adesione e proprietà meccaniche, partendo dallo studio del processo brevettato dall'ente General Atomics (San Diego, California, USA), azienda che si occupa di tecnologie innovative nell'ambito dei settori di energia e difesa. I materiali trattati in questa sezione sono stati caratterizzati tramite analisi di diffrazione di raggi X (XRD) e analisi termogravimetriche (TGA).

Saranno in seguito illustrati i futuri ambiti di ricerca che sono ritenuti necessari per il proseguimento dell'attività sperimentale presentata, accompagnati da spunti e riflessioni dell'autore.

Infine, il capitolo 5 costituisce una sorta di appendice al lavoro di tesi specifico. Esso riporta i risultati di un lavoro sperimentale condotto in collaborazione con lo *German Aerospace Center* (Prof. Dr. Ing., Dietmar Koch) che ha richiesto la produzione di un portfolio di possibili tecniche di giunzione per compositi SiC/SiC di qualità non *nuclear grade*. In questo caso verranno selezionati due approcci: il metodo vetroceramico ed il metodo di giunzione tramite *RM-wrap (Refractory Metal-wrap)*. I materiali di giunzione proposti (vetro SAY, vetro CA e Mo-wrap) saranno utilizzati per realizzare delle giunzioni con i substrati forniti dall'ente di collaborazione, e saranno poi caratterizzati tramite analisi a microscopio elettronico a scansione, equipaggiato con sonda EDS.

2. PROGETTAZIONE DELLA GIUNZIONE

È noto che nella realizzazione dei manufatti una giunzione, se possibile, andrebbe sempre evitata, dal momento che si tratta di per sé di un punto di debolezza delle strutture, dove è complesso ritrovare le stesse proprietà (meccaniche, termiche, chimiche) degli oggetti che vengono giuntati, in una complessiva perdita di continuità del sistema. Occorre ricordare inoltre che per applicazioni in ambienti aggressivi lo stesso materiale interposto deve essere in grado di resistere alle stesse sollecitazioni (termomeccaniche, chimiche ecc.) del monolito: la giunzione non deve solo relazionarsi con il materiale di interfaccia, ma anche con l'ambiente di applicazione. In applicazioni ad alto valore aggiunto, sottoposte a forti sollecitazioni e in cui è richiesto un elevato fattore di sicurezza, è essenziale che le zone di giunzione rispettino dei requisiti minimi di prestazioni, che devono essere almeno pari a quelli dei componenti giuntati. Oltre a tali considerazioni, è imprescindibile considerare il problema applicativo, per cui la tecnologia di giunzione deve anche essere flessibile e potersi adattare alla geometria e dimensione dei manufatti. È infatti impossibile ignorare che i tubi per ATF in LWR hanno una lunghezza di 4 metri, che chiaramente limita moltissimo i trattamenti che essi possono subire a livello della effettiva produzione su scala reale.

Per selezionare il metodo di giunzione più adatto, è necessario tener conto di alcuni aspetti fondamentali:

- Le caratteristiche dei materiali da giuntare.
- Le condizioni normali dell'ambiente di lavoro.
- Le condizioni di lavoro in caso di incidente.

Come enunciato nel capitolo 1, il presente lavoro si concentra sulla necessità di giuntare tra loro compositi a matrice ceramica, nello specifico a matrice di carburo di silicio, rinforzati con fibre lunghe di carburo di silicio. In particolare, l'attenzione è rivolta a materiali che possano lavorare in ambito LWR. I compositi SiC/SiC cosiddetti *nuclear grade* che sono stati certificati sono soltanto quelli che soddisfano le seguenti combinazioni:

- Fibre di carburo di silicio di terza generazione (Hi-Nicalon tipo S, Tyranno SA). Il motivo è che è stato provato come la stabilità dimensionale delle fibre di SiC all'irraggiamento neutronico dipenda dalla loro composizione, e che quelle con composizione più vicina a quella stechiometrica abbiano prestazioni migliori [1]. In particolare, il contenuto di ossigeno deve essere tenuto sotto controllo dal momento che è in parte responsabile della suscettibilità della fibra al flusso neutronico, in quanto in condizione operative porterebbe a formazione di zone amorfe e a densificazione delle fibre [19].
- Matrice ottenuta con tecnica CVI o NITE. Si tratta degli unici metodi che hanno dato vita a compositi con buona resistenza e ottimo comportamento quando sottoposti a flusso neutronico.

- Rivestimento delle fibre: il *coating* semplice di carbonio pirolitico ha mostrato qualche debolezza quando sottoposto a irraggiamento neutronico, mentre è stato sviluppato un coating multistrato, con livelli alternati, di spessore nanometrico, di SiC depositato chimicamente e carbonio pirolitico che dovrebbe essere più resistente alle radiazioni. Un'alternativa, per avere un rivestimento sottile, potrebbe essere un rivestimento di carbonio pirolitico ma di spessore molto limitato, inferiore ai 50 nm [1].

Quelli appena elencati sono i componenti del composito SiC_f/SiC, ma il tubo per combustibile ATF in LWR non sarebbe costituito da un unico tubo monolitico di tale materiale. È stato infatti concepito un design ottimizzato che prevede tre strati:

- Un tubo interno di SiC monolitico ottenuto per CVD, per una prima barriera efficace di ritenzione dei prodotti gassosi di fissione;
- Uno strato intermedio di CMC, per dare resistenza alla struttura e sfruttare le proprietà del composito in caso di eventi accidentali (ad esempio la migliore tenacità rispetto all'analogo monolito);
- Un sottile rivestimento esterno di SiC CVD, per migliorare la resistenza agli agenti esterni (ad esempio alla corrosione idrotermale) dello strato composito [19][1][24][25].

Una sezione dei tubi con tale architettura, con nome commerciale *Triplex*, è riportata in Figura 2.1. Le condizioni normali di esercizio del nucleo all'interno di un LWR sono riportate in Tabella 2.1, insieme ad il dato sulla massima temperatura che potrebbe essere raggiunta durante un evento accidentale, ad esempio di tipo LOCA.

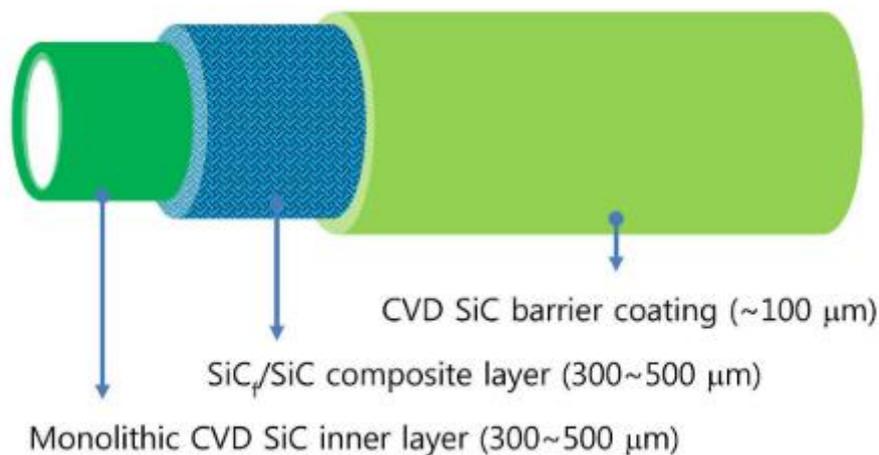


Figura 2.1: Architettura del composito a base di SiC_f/SiC concepito per tubi in LWR, detto “Triplex” [19].

Tabella 2.1: Condizioni operative del fluido di raffreddamento nel core di BWR e PWR in condizioni normali e di eventi di tipo LOCA [5][26].

	BWR	PWR
Moderatore	Acqua normale	Acqua normale

Fluido di raffreddamento	Acqua normale	Acqua normale
Max P fluido [atm]	75	150
T ingresso fluido [°C]	215	215
T uscita fluido [°C]	285	325
Combustibile	UO ₂ (en 2,4%)	UO ₂ (en 3,2%)
T LOCA	~1000°C	~1000°C[27]

Oltre al fluido di raffreddamento, che nei BWR e PWR funge anche da moderatore, nel *core* i tubi sono a contatto anche con il combustibile, con i *pellet* di ossido di uranio e con i prodotti gassosi della fissione nucleare [28].

Una volta selezionati il criterio ed i materiali più adatti, e creata la giunzione, bisogna valutarne le proprietà: prima di tutto la sua integrità, attraverso l'osservazione dello strato di giunzione, e la resistenza meccanica a riposo ed alle condizioni di esercizio. Fondamentale è l'analisi dell'interfaccia (formazione di fasi per reazione, presenza di vuoti e porosità, presenza di cricche, forza dell'interfaccia stessa ecc.) e della frattura del sistema, che può essere di tipo coesivo o adesivo (può avvenire presso l'interfaccia, entro lo strato di giunzione o entro il substrato). La resistenza meccanica delle giunzioni di SiC a se stesso dipende fortemente dal materiale usato per la giunzione (ad esempio se si utilizza un interstrato), dal comportamento all'interfaccia e comunque dai metodi e dalle condizioni di test delle giunzioni. In ogni caso, per ottenere delle giunzioni di qualità ed alto resistenti bisogna fare attenzione all'interazione del SiC con il materiale di giunzione, alle fasi formate e ad eventuali difetti generati nello strato. Per valutare le proprietà meccaniche dei manufatti giuntati bisogna tener conto della loro geometria: uno degli obiettivi de "Il Trovatore" è quello di formulare e standardizzare dei test meccanici adatti a provini rappresentativi dei tubi per combustibile in LWR.

In generale, i provini giuntati con le tecniche ed i materiali che saranno esaminati, dovranno subire una serie di test ed analisi per essere validati fino all'applicabilità industriale:

- Meccanici.
- Termici.
- Di ermeticità e tenuta.
- Di resistenza alla corrosione (test in autoclave).
- Di resistenza alla radiazione neutronica (in appositi impianti).

2.1. Requisiti del materiale di giunzione

Concettualmente è possibile differenziare i requisiti della giunzione (intendendo sia l'eventuale materiale d'apporto utilizzato sia la tecnologia adottata per realizzarla) tra quelli generici relativi alla realizzazione del giunto e quelli specifici che fanno riferimento all'ambiente di esercizio del manufatto. In generale, ciò che interessa è che la zona di discontinuità sia quanto più continua possibile con i substrati, che mantenga le proprietà e prestazioni degli stessi, o che almeno non ne causi un deterioramento, ad esempio a

causa delle tensioni residue derivanti da una mancata corrispondenza nei valori di CTE tra substrato e materiale d'apporto. Sono qualità che vengono generalmente richieste alla giunzione perché sia efficace:

- Minima differenza di CTE tra il materiale da giuntare e lo strato di giunzione. Un *mismatch* importante causerebbe con grande probabilità la nascita di tensioni residue nel materiale, a seguito di cicli termici, con conseguente cricatura e indebolimento meccanico dello stesso.
- Resistenza a sollecitazioni meccaniche e termiche.
- Giunzione meccanicamente valida, con frattura di tipo coesivo.
- Inerzia nei confronti del substrato, laddove una reazione non sia ricercata.

Ma, parlando strettamente degli obiettivi della giunzione per tubi di SiC/SiC contenenti combustibile nucleare nei LWR, essa dovrà sicuramente ottemperare alla propria funzione primaria di assicurare un'efficace tenuta tra il tubo ed il suo tappo (*plug*), e contemporaneamente:

- Avere un'ottima capacità ritentiva dei prodotti di fissione gassosi che si sviluppano all'interno dei tubi stessi. Problema di ermeticità: come già detto, anche lo strato di giunzione deve essere in grado di trattenere i prodotti di fissione gassosi all'interno del *core* del reattore.
- Essere compatibile con il fluido di raffreddamento, il combustibile fissile, i prodotti di fissione ma anche con gli altri materiali presenti nell'ambiente di lavoro, con cui i tubi sono costantemente in contatto.
- Presentare un'ottima resistenza alle condizioni ambientali normali di esercizio. Questo si esplica in una bassa radioattività indotta da neutroni e in un'alta resistenza alla corrosione idrotermale.
- Avere un'elevata resistenza all'ossidazione ad alte temperature, in caso di eventi LOCA [29].
- Non deve contenere silicio metallico residuo. Rischio di variazione volumica (ritiro/rigonfiamento) differenziale tra materiali diversi: è noto che il SiC presenta un ottimo comportamento quando esposto alla radiazione neutronica, con una rapida saturazione del rigonfiamento (attorno ad 1 dpa) che viene anche recuperato oltre temperature non troppo elevate, tipiche dell'applicazione [21]. Inoltre, sussiste il rischio di ossidazione del silicio in silice, che potrebbe rapidamente dissolversi nell'acqua di raffreddamento sotto forma di acido silicico [11]. Non avviene lo stesso per molti altri materiali: in particolare le giunzioni che sfruttano composti intermedi contenenti Ti hanno mostrato cedimento o formazione di cricche, imputabili proprio ad una situazione di deformazione differenziale, dopo un irradiazione neutronica [30] (il Ti ha un'elevata sezione d'urto neutronica, oltre ad un CTE decisamente superiore rispetto al SiC). Altro nemico della stabilità della giunzione è la presenza di ossigeno in combinazione con il carburo di silicio: il suo contenuto dovrebbe essere sempre inferiore al 10% in peso all'interno della giunzione, ma in ogni caso minimizzato, perché è un elemento che subisce rigonfiamento molto più del SiC [19].
- Essere realizzabile con una tecnica che non richieda l'uso di pressione, ma neanche di temperature troppo elevate. Oltre alla presenza dei pellet di UO₂ (combustibile

fissile più utilizzato in ambito LWR) all'interno dei tubi, un'altra difficoltà è data dal ridottissimo spessore della loro parete, soprattutto se confrontata con la lunghezza. È necessario insomma concepire metodi *pressureless* per poter produrre giunzioni non piane, di geometria complessa. Questo aspetto concederebbe virtualmente anche un vantaggio economico, visto il costo tipicamente elevato delle apparecchiature di consolidamento in pressione [31].

2.2. Metodi di giunzione per compositi SiC_f/SiC

La giunzione può essere di tipo diretto o indiretto (con terzo corpo interposto, cioè un materiale d'apporto) e si differenzia anche per il principio della sua realizzazione, che può sfruttare diversi stati della materia. Di seguito verranno riportati alcuni metodi che potrebbero essere sfruttati per la giunzione reciproca di materiali ceramici e CMC, con una valutazione rispetto allo specifico caso illustrato in questa tesi, considerando tutte le proprietà richieste ad una giunzione *nuclear grade*. Infatti, tra i metodi disponibili per realizzare una giunzione ci sono diverse condizioni di applicabilità, relative ai substrati ma anche all'ambiente di lavoro finale: giunzioni ottenute in modo diverso hanno ad esempio una diversa temperatura limite di esercizio. Verranno aprioristicamente escluse dalla trattazione successiva le tecniche di giunzione meccanica: è possibile ricorrere a connessioni meccaniche, collegamenti tramite viti e sistemi di tenuta tra materiali ceramici solo in particolari condizioni, molto ristrette, dal momento che la formatura di un ceramico, la creazione di fori (ad esempio per il passaggio di una vite) ecc. producono punti di concentrazione degli sforzi, pericolosissimi per un materiale fragile. Inoltre, si tratta sicuramente di giunzioni non sigillabili, più adatte a sistemi smontabili e che non possono assicurare gli standard di ermeticità richiesti dai tubi di contenimento per LWR. Per l'applicazione suggerita in questa tesi è invece indispensabile una giunzione permanente e sigillante. Sicuramente dei substrati come i compositi SiC_f/SiC non sono neanche saldabili, in quanto carenti di un comportamento di fusione vero e proprio, ma neanche giuntabili attraverso *self diffusion bonding*, a causa della lentissima diffusione caratteristica, anche ad alte temperature [32].

È comunque necessaria una premessa: la maggior parte della letteratura riporta dati relativi a giunzioni effettuate su carburo di silicio monolitico (polimorfo α o β), dal momento che è molto meno costoso del composito corrispondente, rinforzato con fibre lunghe. Inoltre, uno dei principi di cui viene tenuto conto è che il CMC SiC_f/SiC è generalmente dotato di un rivestimento superficiale di CVD-SiC, per cui si considera che metodi di giunzione adatti a monoliti di CVD-SiC siano idonei, per traslazione, anche sui CMC [33]. Uno strato di CVD SiC è il substrato ideale (tra quelli di carburo di silicio) per applicazioni LWR, grazie alle sue proprietà meccaniche e alla resistenza alla radiazione neutronica.

I metodi di giunzione a seguire verranno differenziati tra quelli che fanno uso di un materiale di apporto e tra quelli che non ricorrono ad un materiale interposto. La tecnica che sfrutta un materiale interposto con l'obiettivo di creare una giunzione *total-SiC* sono fatte ricadere nella prima categoria.

Brasatura

Metodo di giunzione che fa uso di una lega metallica, che fonda a temperature relativamente basse se confrontate con quelle di fusione ed inizio degradazione dei corpi giuntati, entro i quali la lega penetra per capillarità. La lega, posta tra i campioni da giuntare, viene riscaldata fino a raggiungere la giusta viscosità per bagnare i substrati e penetrarvi all'interno; al raffreddamento, la lega solidifica formando un legame permanente con i campioni. Per la formazione di una giunzione efficace è fondamentale che si formi un'interfaccia molto forte tra la lega, detta brasante, ed i substrati. Un semplice schema del processo è riportato in Figura 2.2. Fondamentale è l'aspetto relativo all'eventuale mancata corrispondenza tra coefficiente di dilatazione termica del substrato e della lega di giunzione: se i due valori fossero molto diversi, una volta completato il ciclo termico sarebbe inevitabile la generazione di stress interfacciali che possono essere fatali per la tenuta della giunzione. Uno svantaggio di questa tecnica è che di solito le giunzioni formate non resistono alle stesse condizioni a cui può resistere il substrato ceramico, inficiando una delle loro principali caratteristiche

La lega brasante può essere attiva nei confronti del substrato, che si dissolve nella lega fusa portando alla formazione di uno strato di reazione all'interfaccia, o del tutto passiva. Anche l'atmosfera di trattamento può avere un effetto sulla composizione dello strato di giunzione finale. In particolare, il carburo di silicio ha una forte reattività nei confronti dei metalli, che sono anche suscettibili di ossidazione se trattati in atmosfera. L'uso di metalli refrattari in lega può infatti facilmente portare alla nascita di carburi e nitruri, fasi ceramiche fragili il cui CTE va sempre confrontato con quello del materiale giuntato.



Figura 2.2: Schematizzazione del processo di brasatura [34].

Tipici filler brasanti utilizzati sono: Ti puro, leghe Al-Ti, Cu-Ti, Si-Ti, Ag-Cu-Ti, Cu-Ag-Ti. In questo tipo di giunzioni il problema è evitare la formazione di composti intermetallici fragili e poco resistenti alle alte temperature, dovuti alla reazione tra Ti, Si ed additivi introdotti nel sistema (ad esempio alluminio). L'utilizzo di diversi fillers, a seconda della loro natura chimica e del fatto che siano attivi o meno, consente di ottenere giunzioni che possano operare a T diverse. Per quanto riguarda gli agenti brasanti privi di titanio, sono utilizzate soprattutto leghe di Al e di zinco, a bassa temperatura di fusione, e per quelle alto-fondenti leghe contenenti Si, Co, Ni o Pd-Ni. Le ultime tre però hanno portato a reazione interfacciale con il SiC, con formazione di fasi fragili all'interfaccia. Le leghe di argento vanno invece tralasciate nella trattazione riguardo applicazioni LWR a causa di problemi di attivazione [2].

Una proposta di lega brasante ottimizzata proprio per la giunzione di SiC_#/SiC destinato al settore nucleare deriva dal *Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternative* (CEA), Francia [34]. Le leghe di questa famiglia, denominata BraSiC®, sono di tipo non reattivo e si basano principalmente sul silicio e in misura minore su metalli (Cr, V, Ti, Rh ecc.), selezionati in modo che le leghe abbiano buona bagnabilità nei confronti

dei compositi SiC#/SiC, ottima resistenza alle temperature elevate e che non reagiscano con il CMC. Ad esempio, è stato provato come l'uso della lega BraSiC® V3 abbia portato, dopo trattamento a 1300°C in atmosfera inerte, ad uno strato di giunzione su SiC#/SiC netto ed omogeneo, una cui micrografia è riportata in Figura 2.3.

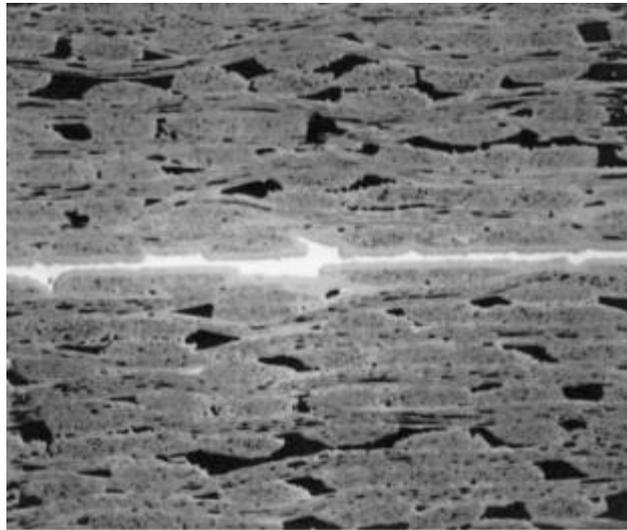


Figura 2.3: Micrografia di uno strato di giunzione ottenuto con lega BraSiC® su CMC SiC#/SiC [35].

Il processo non fa uso di pressione ed è condotto, in atmosfera inerte, a temperature tra 1200 e 1800°C, a seconda della composizione della lega. Questa classe di leghe brasanti mira a ridurre ed eliminare i problemi che rendono il processo di brasatura, in generale inadatto alla realizzazione di giunzioni per CMC destinati al settore nucleare. Esistono in ogni caso ancora degli svantaggi, come la presenza di silicio libero nello strato di giunzione, e resta da valutare il CTE per le fasi prodotte [36].

Giunzione a base di MAX phases

L'espressione "MAX phases" si riferisce ad una famiglia di carburi e nitruri ternari aventi formula chimica $M_{n+1}AX_n$, in cui M è un metallo di transizione (Ti, Zr, Nb, Mo, Ta ecc.), A è un elemento di gruppo A (principalmente gruppi 13 e 14 della tavola periodica, come Al, Si, P, In ecc.) e X rappresenta il carbonio o l'azoto; n invece varia tra 1 e 3. I composti appartenenti a questa famiglia condividono una struttura particolare, riportata in Figura 2.4, a strati esagonali sovrapposti di tetraedri distorti XM_6 e piani formati dall'elemento del gruppo A. Gli strati di elemento A sono separati da n+1 strati di elementi M. All'interno di questi composti, i legami hanno una combinazione di carattere covalente, ionico e metallico, con forti legami covalenti M-X all'interno dello strato in cui sono entrambi presenti e legami M-A relativamente più deboli.

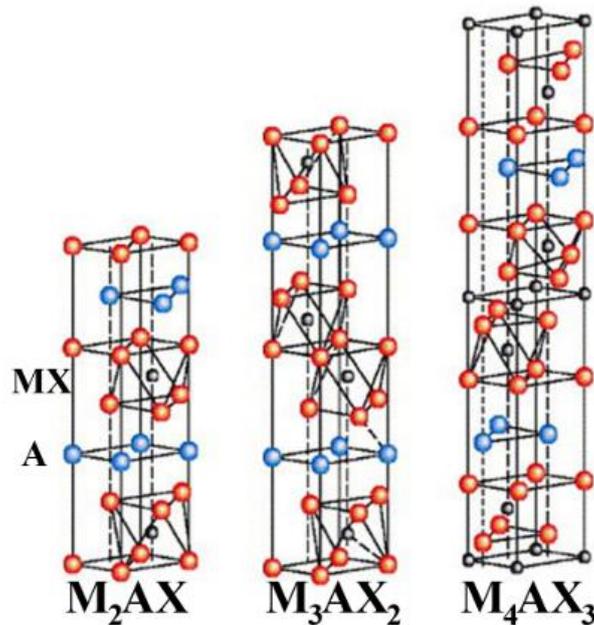


Figura 2.4: Cella elementare di MAX phases con (da sinistra) $n=1$, $n=2$ ed $n=3$ [37].

L'interesse verso questi composti deriva dalle loro proprietà particolari e spesso uniche, che li rende l'anello di congiunzione tra materiali metallici e ceramici [38]. Essi hanno infatti alcune proprietà in comune con gli analoghi composti binari MX, ma anche altre che sono molto diverse. Si tratta di materiali rigidi (elevati moduli di Young, 178-362 GPa), caratterizzati da buona conducibilità elettrica e termica, e con CTE variabili (alcune fasi nell'ordine di $5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, Ti_3SiC_2 ha CTE di 9.3 [39]). Alcuni di essi sono anche molto refrattari e resistenti all'ossidazione: ad esempio la fase Ti_3SiC_2 , che è forse la più studiata tra le MAX phases, ha un punto di fusione attorno ai 2300°C . Dal punto di vista meccanico le MAX phases si comportano invece un po' meno da ceramici refrattari: sono infatti relativamente "teneri", non caratterizzati da durezza eccessiva, resistenti agli shock termici ed in grado di sopportare danni grazie ad una pseudo-plasticità acquisita alta temperatura (al di sopra dei 1200°C [40]). Questo comportamento varia da una caratteristica fragilità a temperatura ambiente ad una certa plasticità ad alta temperatura, dovuta alla mobilità delle dislocazioni, limitate al piano basale per le MAX phases, che non consentono loro di avere abbastanza sistemi di slittamento per avere comportamento duttile vero e proprio [38]. Grazie a questo set di proprietà, che potrebbe unire le caratteristiche di un materiale refrattario a quelle di un materiale non propriamente fragile, le MAX phases sono ampiamente studiate per una loro implementazione in applicazioni strutturali. Inoltre, grazie a studi che ne provano la resistenza alla corrosione e all'irraggiamento neutronico [41] [42], è stata indagata la possibilità di giuntare SiC/SiC con uno strato di giunzione contenente MAX phases, e nello specifico la fase Ti_3SiC_2 . Inizialmente l'idea è stata quella di riuscire a produrre oggetti di grosse dimensioni, in modo che potessero costituire gli elementi stessi di contenimento del combustibile o dare forma ad altri componenti strutturali all'interno dei LWR, mentre al momento la ricerca è concentrata sulla creazione di una giunzione a base di tali materiali.

Uno strato di giunzione di composizione Ti_3SiC_2 , o composto e ricco di tale fase, è stato ottenuto con una varietà di metodi, ad esempio per *hot pressing*, giunzione *pressure-less*,

tecnica SPS e *diffusion bonding* di titanio, che sono state proposte in letteratura per la giunzione di substrati di carburo di silicio e CMC SiC_f/SiC e C_f/SiC. Tutti i provini giuntati con MAX *phases* hanno riportato il carburo ternario Ti₃SiC₂ come fase principale dello strato di giunzione. Ci si concentra qui sulla giunzione *pressureless*, che è quella più appetibile per le applicazioni di giunzione di tubi per LWR, perché non richiede l'uso di pressione o la necessità di lavorare in vuoto. È stato riportato il successo di una giunzione che non fa uso di pressione e riesce a dare un'efficace giunzione a base di Ti₃SiC₂. È stata usata una sospensione con formula appartenente alla *Hyper-Therm High Temperature Composites*, che ha prodotto una miscela di materiali per la giunzione la cui composizione esatta è privata, così come le condizioni di trattamento (sicuramente la pressione applicata è nulla) [30]. Le fasi principali sono Ti₃SiC₂ e SiC, con presenza minoritaria di TiC. Durante il trattamento sono nate micro-cricche attraverso lo strato di giunzione, probabilmente a causa del *mismatch* di CTE tra i componenti. Per ognuna delle giunzioni realizzate sono stati indagati la resistenza meccanica, attraverso prove di torsione, e la resistenza ad irraggiamento neutronico, confrontando i risultati dei test di torsione per campioni irradiati e no. Le condizioni di irraggiamento considerate sono: temperatura tra 480 e 780°C, flusso nel range 2,3-20,2x10²⁵ n/m² (E>0,1 MeV) (fluenza corrispondente a 2,3-20 dpa-SiC, assumendo 1 dpa = 1x10²⁵ n/m² (E>0,1 MeV)). Tra i vari tipi di giunzione, quella *pressureless* ha mostrato i maggiori effetti negativi sulla resistenza a torsione dopo irraggiamento, che è diminuita del 25% dopo esposizione a 2,9 dpa alla temperatura di 500°C. La resistenza è comunque rimasta superiore ai 100 MPa e la frattura è sempre avvenuta nel substrato, a dimostrazione che la giunzione ottenuta è comunque solida. Le immagini ricavate da microscopio elettronico a scansione (riportate in Figura 2.5), però, mostrano la presenza di un danno indotto dalle radiazioni nello strato di giunzione, in cui la quantità di cricche è aumentata dopo esposizione a flusso neutronico [30]. Inoltre, a temperature superiori rispetto ai 1300°C il Ti₃SiC₂ comincia a decomporsi e si assiste anche alla formazione di TiSi₂. Sono stati proposti due meccanismi di reazione, con Ti₃SiC₂ che decompone in Si gassoso (dopo diffusione del silicio al di fuori del composto) e TiC; e all'interfaccia col SiC, dove si possono formare zone ricche di silicio: Ti₃SiC₂+ Si → TiSi₂ e SiC, reazione che sarebbe coadiuvata dall'applicazione della pressione durante il processo di giunzione [39][43][44].

Secondo quanto riportato in altri lavori, nel Ti₃SiC₂ irradiato sono ben visibili micro-cricche, per cui è sicuramente necessario condurre studi sulla sua ermeticità [2]. Sono altresì necessari studi di comportamento all'irraggiamento su campione giuntato su composito SiC_f/SiC, per studiare le prestazioni dell'architettura complessiva. Inoltre, non si può ignorare che il titanio ha un'elevata sezione d'urto ed i suoi composti hanno comunque un coefficiente di dilatazione termica molto elevato [45].

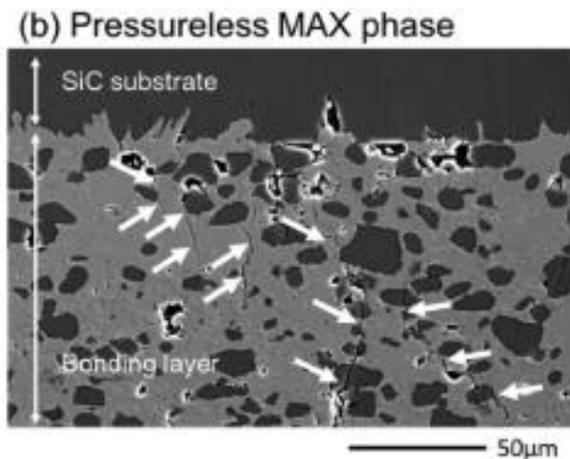


Figura 2.5: Micrografia SEM di giunzione *pressureless* con MAX phase, dopo irraggiamento neutronico a 500°C a 2,9 dpa [30]

In ultimo, una delle principali preoccupazioni riguardo la creazione di giunzioni a base della MAX *phase* Ti_3SiC_2 è la resistenza all'ossidazione idrotermale di tale composto. Campioni di carburo di silicio giuntati con MAX *phase* (attraverso metodo di giunzione *pressureless* con sospensione Hyper-Therm) sono stati testati in autoclave per un periodo di cinque settimane, in tre diverse condizioni. Le condizioni di test sono riportate in Tabella 2.2, dove PWR indica una *Pressurized Water Reactor chemistry*, BWR una *Boiling Water Reactor chemistry*, HWC l'*Hydrogen Water Chemistry*, NWC la *Normal Water Chemistry*.

Tabella 2.2: Condizioni di autoclave per il test di campioni di SiC giuntati con MAX *phase* con metodo *pressureless* [46][47].

Ambiente di autoclave	Chimica	T [°C]	pH	P [MPa]	Flow rate [ml/min]
PWR	3,57 ppm H ₂	330	7,2	15	
BWR – HWC	0,3 ppm H ₂	290	5,6	7	200
BWR – NWC	1,0 ppm O ₂	290	5,6	7	

In ambiente PWR e BWR-HWC la giunzione si è mostrata resistente, nonostante la presenza di eventi ossidativi ad una distanza di 50 μm dal fronte esterno di corrosione. Invece, in ambiente BWR-NWC, spiccatamente ossidante, la giunzione ha subito danni irreversibili: infatti, un'operazione di taglio del campione post autoclave ha portato ad una sua separazione presso l'interfaccia substrato-giunzione. Lo stesso comportamento non è stato riscontrato in giunzione con MAX *phase* prodotta tramite *diffusion bonding*, nonostante la composizione essenzialmente identica. Le possibili cause potrebbero essere da ricercare nella diversa microstruttura delle due giunzioni, ma ulteriori studi sono sicuramente necessari [29].

Refractory Metal-wrap

Si tratta di una tecnologia che ricade nella classe delle brasature, in quanto fa uso di un materiale di apporto di natura metallica per ottenere la giunzione. Il principio consiste nel

porre tra i due substrati una porzione (nella forma di una lamina) di metallo refrattario (RM, *Refractory Metal*) ed una porzione di silicio metallico, in proporzione tale che a seguito di un risaldamento *ad hoc* possa avvenire reazione tra i due metalli fino a completa conversione del refrattario in siliciuri di varia natura, prodotti dunque *in situ*. Il materiale di giunzione è detto *wrap* a causa della propria architettura particolare, schematizzata in Figura 2.6, con una lamina sottile di silicio interposta tra due di metallo refrattario, una che sia approssimativamente della stessa dimensione di quella di silicio ed una dalla superficie maggiore, in modo che i suoi bordi possano essere ripiegati sulle lamine più piccole. Questa disposizione permetterebbe la formazione dei siliciuri, particelle ceramiche, senza ricorrere a temperature proibitive e scongiurando la fuga del silicio, molto fluido ad alte temperature, dalla zona di giunzione. Il trattamento per la realizzazione della giunzione è infatti un semplice trattamento termico in forno convenzionale, condotto a temperature intorno ai 1450°C, con tempi di mantenimento ridotti e senza l'uso di pressione, in atmosfera inerte [48].

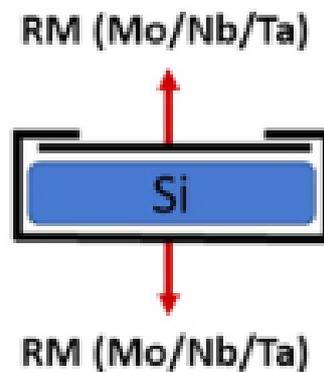


Figura 2.6: Rappresentazione dell'architettura di un RM-wrap [49].

Lo strato di giunzione ideale sarebbe costituito totalmente da siliciuri, materiali metallici caratterizzati da proprietà molto interessanti, come le elevate proprietà meccaniche e di resistenza, meccanica, alla corrosione e all'ossidazione, ritenuta anche ad alte temperature, con punti di fusione intorno ai 2000°C. La maggior parte dei siliciuri di metalli refrattari, inoltre, fatta eccezione per quelli derivanti dal tantalio, ha un CTE compreso nel range $3,9-4,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, quindi assolutamente in linea con i valori tipici dei compositi SiC_f/SiC. Relativamente a tali substrati, il metallo che ha avuto più successo e che è stato studiato più a fondo è il molibdeno, la cui reazione con il silicio risulta nella formazione del composto MoSi₂, che presenta un CTE di $3,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [50]. Inoltre, il molibdeno è un elemento caratterizzato da bassa sezione d'urto di assorbimento neutronico [51]. È bene sottolineare, però, che nella realtà pratica la giunzione è piuttosto un composito, in cui particelle di RM sono immerse in una matrice di silicio libero. Questo accade perché la formulazione del *wrap* deve tener conto di alcune condizioni tecnologiche:

- È perentoria la necessità che il RM reagisca completamente e che non rimanga in forma metallica, a causa della scarsa resistenza che mostrerebbe all'ossidazione.

Dunque, il silicio deve dunque essere presente in quantità sufficiente da permettere a tutto il RM di reagire.

- Il silicio deve essere presente in quantità sufficiente da assicurare buona bagnabilità nei confronti dei substrati.
- La presenza di silicio libero rende complessa l'applicazione del manufatto in alcuni campi applicativi, come in ambiente sottoposto a radiazione neutronica, per il problema enunciato in precedenza dello *swelling* differenziale tra silicio e carburo di silicio.

La necessità di un compresso porta inevitabilmente lo strato di giunzione a contenere una certa percentuale, se pur ridotta, di silicio metallico non reagito.

Di questo metodo si discuterà in maniera estensiva nel capitolo 5.

Giunzione tramite fase vetrosa/vetroceramica

Il materiale di giunzione è una fase vetrosa o vetroceramica, ottenuta tipicamente applicando sui pezzi da giuntare una sospensione contenente le polveri da cui poi si ottiene il vetroceramico attraverso trattamento termico. Si tratta di un processo che fa un uso ridotto o nullo della pressione. Tra i grandi vantaggi di questo approccio ci sono la generale inesistenza di problemi di reazione all'interfaccia, la possibilità di manipolare le proprietà del vetro agendo sulla sua composizione ed una certa capacità di auto riparazione (*self-healing*) del vetroceramico ad alte temperature, grazie alla fase vetrosa residua. Inoltre, vetri e vetroceramici mantengono elevati standard di ermeticità verso i prodotti gassosi. È possibile concepire vetri con composizione tale che l'attivazione neutronica non sia un rischio, inoltre è possibile manipolare, sempre variando la composizione, il CTE e la microstruttura. Sussistono dei dubbi sulla resistenza alla radiazione dei vetroceramici a causa di due processi competitivi: lo *swelling* e la densificazione delle fasi amorfe e cristalline. Il problema principale con i vetroceramici è infatti quello la valutazione del rapporto *shrinkage/swelling* e della variazione volumica differenziale tra le diverse fasi che li compongono [2]. Il vero grande problema di questi materiali è nella scarsità di dati a disposizione sull'effettivo comportamento dopo esposizione a flusso neutronico e soprattutto sulla resistenza alla corrosione idrotermale, entrambi aspetti che vanno ampiamente indagati. Studi recenti hanno però dimostrato sperimentalmente l'affidabilità del sistema vetroceramico SAY (dagli ossidi da cui è composto il vetro di partenza: silice, allumina, ittria), materiale di riferimento per la giunzione con metodo vetroceramico di SiC/SiC destinati a LWR [32].

Reaction forming bonding

Tecnica che ricorre all'uso di un materiale d'apporto per realizzare la giunzione, nello specifico composto da SiC e carbonio, con infiltrazione di silicio portato a temperatura leggermente superiore al suo di fusione (1414°C), in modo da permettere la reazione di questo con il carbonio, a formare carburo di silicio. La formazione di carburo di silicio avviene con espansione di volume, che comporta la nascita nel materiale di cricche, entro le quali il silicio, alla giusta viscosità, può infiltrarsi per reagire con altro carbonio. Il processo è condotto dunque intorno ai 1450°C e in assenza di pressione [52]. Il vantaggio indiscusso di tale tecnica è di creare, idealmente, uno strato di giunzione con la stessa composizione chimica dei substrati, mantenendo una buona continuità di proprietà lungo il manufatto. Si tratta però di un obiettivo ideale dal momento che, pur ottimizzando la

composizione della miscela di giunzione, è inevitabile la presenza di silicio libero residuo all'interno dello strato giuntato. Come descritto precedentemente, la presenza di silicio metallico assieme al carburo di silicio costituisce un difetto intrinseco per i materiali che ambiscono all'impiego in ambito nucleare, a causa del rigonfiamento differenziale tra le due fasi quando sottoposte ad irraggiamento neutronico. Inoltre, particolare attenzione va posta anche all'atmosfera di processo, perché se la giunzione venisse effettuata in aria sarebbe inevitabile la formazione di silice, che contrariamente al carburo di silicio e al metallo puro va incontro a ritiro quando sottoposta a flusso neutronico [2]. È possibile ottimizzare la composizione iniziale del materiale d'apporto in modo da ridurre la quantità di silicio libero, che comunque è sempre almeno pari al 10%, ma anche la microstruttura finale del composito. Ad esempio, degli studi promettenti hanno illustrato come la segregazione del silicio metallico in piccoli cluster, ben distribuiti nella matrice di SiC, potrebbe minimizzare i problemi derivanti dal diverso comportamento meccanico delle due fasi [52].

Liquid phase sintering e Nano Infiltration and Transient Eutectic-phase

Il processo *liquid phase sintering* (LPS) si basa sulla sinterizzazione di uno strato di giunzione, generalmente costituito da una miscela di polveri, tra i substrati da giuntare. Lo strato di giunzione sarà tipicamente un composito contenente cristalli di carburo di silicio. Può essere condotto con o senza pressione, tenendo presente che il metodo *pressureless* non porta generalmente alla produzione di ceramici densi, a meno di non coadiuvare il processo con approcci alternativi, come un riscaldamento localizzato tramite laser [53]. Nel contesto della tecnica LPS (anche detta TEP, *Transient Eutectic Bonding*) è stata sviluppata recentemente la tecnologia NITE (*Nano Infiltration and Transient Eutectic-phase*). Tale metodo si basa sull'uso di un materiale di giunzione composto principalmente (>90%) da particelle di nano-SiC, assieme ad un certo contenuto (inferiore al 10%) di additivi di sinterizzazione, tra cui tipicamente ossido di alluminio ed ossido di ittrio. I substrati vengono giuntati grazie ad un riscaldamento (ad esempio tramite *spark plasma sintering*) di tale miscela, a temperature elevate (tra i 1700 ed i 1750°C) e con l'applicazione di una pressione intorno ai 20 MPa [54][55]. Le giunzioni prodotte sono considerate altamente affidabili, e alcuni studi ne hanno anche evidenziato una buona resistenza alla radiazione neutronica. In realtà le uniche analisi di irraggiamento sono state condotte su carburo di silicio monolitico ottenuto con metodo NITE, ed i risultati vengono considerati traslabili, con le dovute precauzioni, agli strati di giunzione ottenuti con lo stesso processo e la stessa composizione [2].

Diffusion bonding con interlayer

Un'alternativa al *self diffusion bonding* tra i substrati consiste nel ricorrere alla diffusione di un materiale metallico refrattario verso i substrati, in modo che reagisca completamente a formare una nuova fase che costituisca al termine del trattamento lo strato di giunzione effettivo. La qualità e geometria superficiale dei substrati, così come i valori di pressione applicata, temperatura di processo e tempo di mantenimento sono cruciali per le proprietà meccaniche risultanti della giunzione prodotta per *diffusion bonding*, con la resistenza a taglio della giunzione che cresce considerevolmente all'aumentare della pressione applicata durante il processo. L'uso di un materiale terzo e la formazione di una nuova fase costituiscono un problema aggiuntivo rispetto alla tecnica del *self diffusion bonding*, dal momento che bisogna a questo punto tener conto della differenza di CTE tra i composti

ottenuti ed i substrati, il *mismatch* tra le loro proprietà fisiche e l'eventuale variazione di volume durante la reazione. Il metallo d'apporto può essere utilizzato in forma di lamina sottile o di sospensione di polveri. Quando si fa uso di titanio, è possibile ottenere, oltre alle fasi binarie, anche *MAX phases*, composti ternari di tipo $M_{n+1}AX_n$. Il titanio è uno dei metalli più utilizzati per questo tipo di processo di giunzione, ma ha un limite rappresentato dalla formazione di TiC, che ha un coefficiente di dilatazione termica molto diverso da quello del SiC [2]. È comunque possibile manipolare il tipo di fasi che possono essere formate, ottimizzando alcuni parametri di processo (temperatura di trattamento e tempo di mantenimento sono quelli con maggiore influenza sulle fasi prodotte). Ad esempio, sono state prodotte efficacemente delle giunzioni tra compositi CVD-SiC_f/SiC, utilizzando un foglio sottile (spessore nell'ordine della decina di micrometri) di molibdeno. La tecnica di *diffusion bonding* con uso di metalli trae vantaggio dalla capacità di questi ultimi di formare carburi e siliciuri dopo aver reagito con il substrato di carburo di silicio: alcuni metalli refrattari, come titanio, cromo, vanadio, tantalio, niobio, tungsteno e molibdeno producono carburi che sono termodinamicamente più stabili del SiC, il che costituisce la *driving force* per la reazione tra il substrato ed il foglio metallico. Tra tutti i metalli investigati, è stato riportato come il molibdeno conduca ai risultati migliori, con una conversione del 100% nelle fasi Mo₂C, Mo₅Si₂ + carbonio e Mo₅Si₃C a patto di aver portato il sistema ad una temperatura superiore ai 1200°C, per una diffusione efficace. È necessario sottolineare che il tipo delle fasi formate nello strato di giunzione dipende fortemente dalla temperatura di trattamento. Le fasi prodotte nello strato di giunzione hanno però proprietà e caratteristiche meccaniche diverse rispetto al substrato, compreso un valore di CTE che, se pur leggermente, è differente da quello del SiC_f/SiC. Per questo motivo il processo di giunzione può risultare in una serie di stress che agiscono da punti preferenziali di generazione di difetti nel manufatto. Test meccanici sui campioni giuntati con foglio di molibdeno riportano che essi hanno una resistenza a flessione molto inferiore rispetto a quella dei SiC_f/SiC, ma una resistenza a loro confrontabile in termine di carico di taglio a rottura. Per migliorare la qualità della giunzione bisognerebbe usare un foglio metallico che sia il più sottile possibile e magari applicare una certa pressione, che però renderebbe la tecnica inappetibile per applicazioni LWR [56].

In conclusione, un *mismatch* di proprietà tra strato di giunzione e substrati e la necessità di ricorrere a condizioni di trattamento troppo gravose, temperature ma soprattutto pressioni elevate, sono i limiti principali di questa tecnica.

Giunzione da precursore polimerico

Nell'ottica della realizzazione di una giunzione *total-SiC*, in cui sia possibile preservare una continuità composizionale e di proprietà tra i substrati e la giunzione, un'altra tecnica che è stata concepita è quella della conversione di precursori polimeri in materiale ceramico. I cosiddetti polimeri preceramici sono trattati termicamente perché si convertano in ceramici derivanti da polimeri (*polymer derived ceramics*) di diversa natura. Per ottenere carburo di silicio, si parte tipicamente da policarbosilani [57], che hanno il potenziale per dare SiC stechiometrico e polisilossani, che portano alla formazione di ceramici di composizione Si-O-C. Le miscele polimeriche, che sono generalmente arricchite con filler attivi o passivi, tipicamente nanoparticelle o whiskers di carburo di silicio, sono utilizzate come strato interposto tra i substrati; devono poi subire un trattamento termico di pirolisi e successiva cristallizzazione per la conversione in ceramico, che avviene con

una certa resa (l'obiettivo è chiaramente di avere una conversione completa del polimero in materiale cristallino). I polycarbosilani necessitano di temperature finali, per lo step di cristallizzazione, più alte rispetto ai polisilossani, ma comunque accettabili per i substrati e l'applicazione in ambito LWR. Di contro, un materiale di giunzione contenente ossigeno nel reticolo è più suscettibile di degradazione e corrosione, soprattutto se sottoposto a flusso neutronico. Sarebbe ideale dunque mettere a punto una formulazione polimerica che consenta di arrivare ad una composizione di SiC perfettamente stechiometrico, magari realizzando un composito con matrice di SiC derivante da polimero in cui siano immersi i filler di carburo di silicio. La realizzazione di queste giunzioni è ancora molto complessa e richiede studi approfonditi, dal momento che nel processo di reticolazione e conversione avvengono importanti eventi di perdita di massa (che portano inevitabilmente alla nascita di forti tensioni e cricche all'interno dello strato di giunzione e all'interfaccia con i substrati se non minimizzati [2]) come illustrato nella micrografia riportata in Figura 2.7, che mostra molto chiaramente le cricche nate in uno strato di giunzione prodotto tramite conversione di polimero idridopolycarbosilano (HPCS) arricchito con 4% di filler di nano-SiC (particelle di SiC di dimensione nanometrica). Una conversione incompleta e la perdita di massa portano ad un materiale ricco di porosità, che non può avere adeguata resistenza meccanica, anche a causa della pressione applicata da prodotti volatili intrappolati al loro interno [58]. Notare che per una migliore conversione ed efficacia, il processo andrebbe condotto in atmosfera inerte e con rampe di riscaldamento molto lente, in modo da dare adito ad i prodotti gassosi di fuoriuscire dalle porosità, prima che esse siano tutte chiuse.

Proprio a causa di queste porosità le giunzioni ottenute a partire da polimeri precursori di ceramici non hanno sufficienti proprietà meccaniche per essere effettivamente impiegate, dunque la ricerca deve focalizzarsi sulla possibilità di ridurre al minimo il ritiro di materiale. La qualità della giunzione dipende fortemente da una serie di parametri, tra cui la composizione della miscela iniziale (compresa natura e quantità dei filler), le temperature ed i tempi di trattamento, la finitura superficiale dei substrati, la viscosità dello slurry e lo spessore dello strato di giunzione.

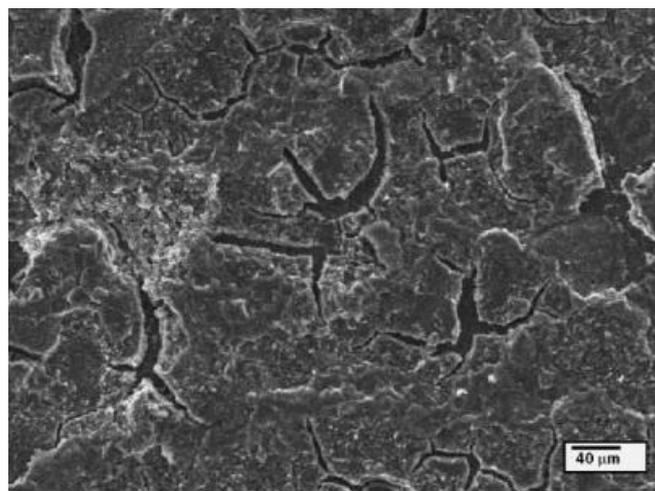


Figura 2.7: Microstruttura di una giunzione ottenuta con processo PDC a partire da idridopolycarbosilano (*hydrido polycarbosilane* - HPCS) [59].

Dal punto di vista del comportamento dopo irraggiamento neutronico, è ancora necessario indagare a fondo. Sono noti al momento comportamenti generici, come l'effetto deleterio della presenza di ossigeno nel reticolo ed il processo di cristallizzazione di eventuali fasi amorfe residue, studiato anche in relazione alle giunzioni con materiale vetroceramico [57]. Questa tecnica è in ogni caso considerata molto promettente. Se si riuscisse a superare i problemi di perdita di peso durante il processo di completa conversione e cristallizzazione, sarebbe possibile sfruttarne gli enormi vantaggi, tra cui la semplicità di applicazione, il risparmio energetico ed ovviamente la realizzazione di una giunzione continua [58]. Sono state proposte alcune soluzioni tecnologiche al problema, riguardanti soprattutto una manipolazione delle condizioni di processo, ma anche step di re infiltrazione del materiale, in seguito alla pirolisi, con un'altra resina [59].

Per quanto riguarda le tecniche di giunzione di CMC che non ricorrano a materiale d'apporto, è riportato a titolo di esempio una descrizione del metodo *diffusion bonding*.

Diffusion bonding

Una giunzione ottenuta puramente per *self diffusion bonding* tra i compositi SiC/SiC sarebbe un risultato ideale, venendo a cadere il problema dell'uso di un materiale terzo, con proprietà necessariamente differenti, per quanto leggermente, da quelle dei substrati. Si tratta di un metodo che in generale richiede un'elevatissima qualità superficiale delle parti da giuntare, che non possono essere troppo estese; inoltre, bisogna applicare decine di MPa per un tempo non trascurabile, soprattutto in riferimento ai compositi in esame. In generale, per ottenere una auto-diffusione soddisfacente nei materiali è necessario applicare alta pressione e temperature superiori al 75% della temperatura di fusione: il carburo di silicio è privo di un comportamento di fusione propriamente detto, ma va incontro a sublimazione attorno ai 2700°C, per cui per realizzare una giunzione con questa tecnica sarebbe necessario raggiungere una temperatura di almeno 2000°C [2].

La giunzione di carburo di silicio monolito a se stesso e di CMC per *diffusion bonding*, senza l'uso di interstrato, è possibile anche attraverso la tecnica SPS (*Spark Plasma Sintering*). È possibile ottenere un'ottima giunzione, resistente e continua, le cui proprietà dipendono però fortemente da alcuni parametri, soprattutto la qualità superficiale dei substrati, la pressione applicata ed il tempo di mantenimento. Si tratta di una tecnica che è nata per la rapida sinterizzazione di polveri in ceramici monolitici ad altissima densità. Il campione da trattare, posto entro uno stampo di materiale conduttivo (tipicamente grafite) è sottoposto sia ad una pressione uniassiale bidirezionale, tramite due pistoni, sia ad un riscaldamento tramite impulso di corrente continua, che passa attraverso lo stampo

ed il campione, generando un campo elettrico che scalda il materiale sia dall'esterno sia dall'interno [60]. Uno schema dell'apparato è riportato in Figura 2.8.

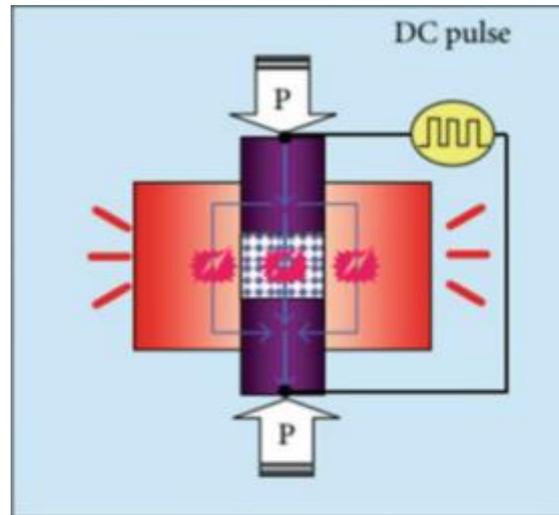


Figura 2.8: Apparato tradizionale per SPS [60].

Per giuntare compositi SiC_f/SiC (tipo CVD) con successo, è riportato come le condizioni di trattamento richiedano temperature di 1900-2000°C, con pressioni nel range 35-60 Mpa e holding times di 5 minuti [61]. Altri studi confermano le necessità di una doppia condizione per realizzare una giunzione efficace, priva di difetti e con resistenza meccanica (nello specifico resistenza a flessione) soddisfacente. In particolare, la pressione applicata appare il fattore determinante: se non ottimizzata produce una giunzione discontinua e caratterizzata da numerosi vuoti [33]. Nonostante i vantaggi apportati da questa tecnica, come ad esempio la possibilità di ottenere un'ottima giunzione, efficace e con buone caratteristiche meccaniche, in un tempo ridotto (rampe di riscaldamento generalmente di 50°C/min) e con un riscaldamento localizzato, appare evidente come essa non sia adatta per applicazioni in ambito LWR. Le tecniche di giunzione che non fanno uso di interstrato sono essenzialmente basate sulla sinterizzazione dei componenti e la diffusione della materia. Si tratta di processi che non possono avvenire a condizioni (di temperatura e pressione principalmente) accettabili per applicazioni in ambito nucleare.

2.3. Tecnologie di giunzione selezionate

Per rispettare i criteri esposti nel paragrafo 2.1, tra tutte le tecnologie descritte nel suddetto paragrafo è necessario escludere prima di tutto quelle che richiedono l'applicazione di pressione per la realizzazione della giunzione (ad esempio *diffusion bonding*, LPS e NITE), e altresì quelle che portino ad un materiale interposto contenente silicio metallico residuo (*RM-wrap* [31], *reaction forming bonding*). Infatti, è stato già discusso come la presenza contemporanea di silicio e SiC sia deleteria dal punto di vista strutturale, in presenza di irraggiamento neutronico. Inoltre, in ambiente ossidante il silicio forma rapidamente SiO₂, che in ambiente acquoso idrolizza dissolvendosi e dando

Si(OH)_4 . Infine, il materiale che compone i tubi deve essere dichiarato *nuclear grade*, rispettare cioè determinati standard dovuti all'ambiente sottoposto a flusso neutronico, e ciò si applica anche al materiale di giunzione, per cui sono da escludere le giunzioni basate su elementi/composti sui quali gli effetti dell'irraggiamento neutronico siano negativi, non conosciuti o difficili da stabilire. Le due tecnologie che è stato qui valutato rispettino i requisiti presentati e che abbiano il maggior grado di producibilità sono il metodo di giunzione con vetroceramici ("metodo vetroceramico") ed il metodo *polymer derived ceramics*.

Per quanto riguarda il metodo vetroceramico, verrà introdotto uno stato dell'arte sugli studi ed i materiali sviluppati dal gruppo *GLANCE* del Politecnico di Torino, verranno esplorate le sue potenzialità ed i limiti sottolineati da precedenti studi, che si è cercato di comprendere e superare nella fase sperimentale di questa tesi.

Per la realizzazione di una giunzione *pressureless*, totalmente a base di carburo di silicio, verrà sfruttata la tecnologia di ottenimento di materiali ceramici a partire da precursori polimeri. Tale approccio è molto interessante perché è una delle poche vie che permetterebbe di produrre carburo di silicio ad alta purezza in condizioni non proibitive, senza ricorrere cioè ad un processo che richieda pressioni e temperature molto elevate, apparecchiature costose ed un grande dispendio energetico in generale. Inoltre, il prodotto finale dovrebbe essere altamente puro, privo di additivi ma anche del rischio di presentare silicio residuo nella microstruttura.

I due approcci selezionati sono particolarmente appetibili soprattutto in relazione al problema della corrosione idrotermale. Infatti, il carburo di silicio è già stato validato, così come i compositi SiC/SiC , come materiale molto resistente all'azione corrosiva dell'acqua, a patto che sia prodotto con determinati criteri (alta purezza). Tale comportamento è dunque da considerare valido per analogia anche alla giunzione ottenuta con carburo di silicio puro. Tale considerazione è stata anche provata sperimentalmente per giunzione di carburo di silicio, ma ottenute con diverso metodo [46]. I materiali vetrosi, grazie alla possibilità di manipolare le loro proprietà intervenendo sulla loro composizione, si prestano ampiamente all'uso per realizzare giunzioni: come sarà discusso nei prossimi capitoli, è possibile formulare sistemi vetrosi che diano vita a materiali vetroceramici con proprietà ottimali che ben si sposino con i requisiti del materiale di giunzione.

3. APPROCCIO VETROCERAMICO

Con il metodo vetroceramico si intende una tecnica di giunzione che fa uso di un vetro (tipicamente in forma polverulenta e miscelato ad un solvente a formare una sospensione, ma anche in forma di *tape*) che viene interposto tra i materiali da giuntare e sottoposto ad un trattamento termico per realizzare la giunzione. Questa si effettua in due passaggi: l'aumento della temperatura al di sopra del punto di rammollimento consente l'ottenimento di una fase viscosa in grado di spandersi sul substrato, bagnarlo e infiltrarlo, in modo da potervisi "aggrappare"; la seconda parte del trattamento è necessaria per consentire la cristallizzazione del materiale, fino ad ottenere al raffreddamento un vetroceramico. Per ottenere un'adesione sufficiente con i substrati, è necessario che al riscaldamento sia disponibile per un tempo sufficiente una fase viscosa, per cui il metodo è difficilmente applicabile per formulazioni che abbiano un'elevatissima tendenza a cristallizzare. La transizione in materiale vetroceramico è necessaria per assicurare la resistenza ad alte temperature, superiori alle tipiche temperature di transizione vetrosa, e maggiori caratteristiche meccaniche del materiale di giunzione. Una proprietà importante da valutare in questo caso è la bagnabilità della fase giuntante nei confronti dei substrati, che deve essere ottimale, soprattutto quando non si voglia fare ricorso all'uso di pressione durante il processo di giunzione. La realizzazione della giunzione si basa sulla forza capillare che si sviluppa ad alta temperatura tra i due componenti da giuntare, in presenza del vetro interposto a bassa viscosità. Questa situazione è descritta in Figura 3.1, che rappresenta la configurazione di una giunzione realizzata con vetro che ha una buona bagnabilità nei confronti dei substrati, a temperatura tale che esso abbia una viscosità adeguata (maggiore della temperatura di rammollimento caratteristica del vetro). In tali condizioni, la forza capillare interviene a promuovere l'adesione tra i due substrati.

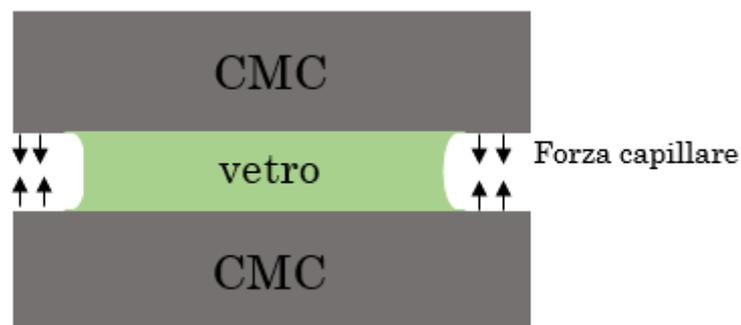


Figura 3.1: Schema di giunzione in cui un vetro è utilizzato come materiale d'apporto. Dettaglio del comportamento ad alta temperatura in caso di angolo di contatto minore di 90° .

Se si desidera usare un vetro come materiale di giunzione, bisogna considerarne la compatibilità chimica e termomeccanica con i substrati (discorso valido anche per il

vetroceramico ottenuto), la bagnabilità, e le temperature caratteristiche del vetro, così come la sua viscosità. Il vetro deve infatti rammollire ad una T inferiore all'inizio della degradazione dei substrati ed avere una viscosità abbastanza bassa da scorrere facilmente tra le due superfici ed infiltrarsi per capillarità tra gli stessi.

Le composizioni di ossidi per la creazione di materiali di apporto adatti per i SiC_f/SiC in applicazioni in LWR sono state selezionate in modo da ottenere un vetro con delle proprietà fondamentali:

- Bassa radioattività indotta da neutroni.
- Coefficiente di dilatazione termica vicino a quello del SiC (circa $4 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$).
- Buona bagnabilità nei confronti del SiC_f/SiC .
- Applicabilità del processo di giunzione del SiC_f/SiC [23].

La suscettibilità degli elementi e dei compositi alla radioattività è stata valutata tramite un software che è stato messo a punto proprio allo scopo di effettuare uno *screening* iniziale sui materiali, l'*European Activation System EASY-2007* [15][62]. Esso si basa su due condizioni, entrambe focalizzate sulla possibilità di maneggiare e gestire i componenti dopo l'uso nel reattore:

- Criterio più restrittivo: i componenti devono presentare una dose equivalente minore di $10 \mu\text{Sv/h}$ entro 100 anni di periodo di raffreddamento, in modo che possano essere maneggiati senza bisogno di schermi;
- Criterio più permissivo: i componenti devono presentare una dose equivalente minore di 2mSv/h entro 100 anni di periodo di raffreddamento, in modo che possano essere maneggiati con l'ausilio di semplici mezzi di schermatura.

L'applicazione del primo criterio non è richiesta ai materiali di giunzione, in quanto neanche quelli usati per la struttura di contenimento del reattore riescono a aderirvi, dunque la linea guida prevede di rispettare solo il secondo criterio. Alcuni elementi, tra i quali l'ossigeno, il silicio, l'ittrio ed il calcio, in base a questa condizione sono considerati a bassa attivazione anche quando presenti al 100% nella composizione del materiale. Elementi come l'alluminio, invece, rientrano nei termini solo se presenti nella composizione in percentuale non superiore al 18-20% in peso. Tutti gli elementi elencati continuano a rispettare la norma se sono utilizzati in forma di ossidi [23].

In virtù di questa analisi, due composizioni sono state selezionate per il metodo di giunzione *pressureless* con vetroceramico: una di silice-allumina-ittria (SAY) ed una di calcia-allumina (CA). Le composizioni esatte sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Composizione in massa dei sistemi SAY e CA [23][63].

	SiO_2	Al_2O_3	Y_2O_3	CaO
SAY	54%	18,07	27,93	/
CA	/	50,23	/	49,77

Entrambe le composizioni vetrose possono dar vita a vetroceramici ad elevatissimo grado di cristallinità in seguito ad un trattamento termico non eccessivamente oneroso. Si tratta di materiali con elevate temperature caratteristiche, che ne permettono l'uso anche in condizioni di alta temperatura. Per quanto riguarda le differenze, mentre il vetro ed il vetroceramico SAY hanno un CTE molto simile a quello del SiC_f/SiC ($3,8-5,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$), il valore per il sistema vetroso CA è molto elevato ($9,42 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$), introducendo così il problema della nascita di tensioni residue prima della formazione del vetroceramico. Inoltre, la quantità di alluminio nella composizione CA è di qualche punto superiore ad i limiti imposti dal criterio EASY, arrivando ad un valore del 26,58% in massa, ma questo problema è considerato irrilevante vista il volume ridotto di materiale che sarebbe presente all'interno del *core* del reattore [15]. Di contro, il vetro CA ha bagnabilità e adesione maggiori nei confronti del SiC_f/SiC, rispetto al SAY.

La più importante delle ragioni per cui in ambito LWR è stato sviluppato in seguito il sistema SAY a scapito del sistema CA, è la scarsa resistenza ad ambienti acquosi di quest'ultimo [29]. Un composito SiC_f/SiC giuntato con metodo vetroceramico usando il sistema CA è stato testato in autoclave, riproducendo l'ambiente PWR, sotto basso irraggiamento neutronico: i campioni hanno subito delaminazione e lo strato di giunzione un'importante perdita in massa [27]. Dunque, il materiale principe di cui si tratterà in questo capitolo è il vetroceramico SAY (*Silica, Alumina, Yttria*), fornendo una breve panoramica sulle proprietà del vetro di partenza e del vetroceramico stesso, della messa a punto del processo di giunzione e sulle caratteristiche dello strato di giunzione che sono state studiate ed ottimizzate nel presente lavoro di tesi.

3.1. Il vetroceramico SAY come materiale di giunzione

Il vetro di partenza del sistema SAY, detto *parent glass*, da cui poi nasce il materiale di giunzione, è stato ottenuto per colata tradizionale, partendo dalla selezione di polveri ad alta purezza, rispettando la composizione riportata in Tabella 3.1. Le polveri pesate, ossido di silicio, ossido di alluminio ed ossido di ittrio, sono state accuratamente miscelate per un periodo di almeno 24 ore e poste in un crogiuolo di platino. La produzione del vetro ha previsto un trattamento in forno a camera, in aria, portato fino alla temperatura di 1750°C, mantenuta per 5 ore. Al termine di questo tempo il contenuto del crogiuolo è stato rapidamente versato su un piatto di ottone, da cui è stata recuperata una goccia bulk di vetro. Essa è stata infine macinata ad una granulometria inferiore ai 25 µm e setacciata, per ottenere una polvere di vetro con composizione del sistema SAY [15].

Per determinare le caratteristiche termiche e termomeccaniche del vetro ed il suo comportamento verso la transizione vetroceramica, il *parent glass* è stato sottoposto ad analisi DTA (*Differential Thermal Analysis*), DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), HSM (*Hot Stage Microscopy* – Microscopio riscaldante), dilatomètria e XRD (*X-Ray Diffraction*). Una volta ricavate le informazioni per l'ottenimento del vetroceramico, anch'esso è stato sottoposto alle stesse analisi.

Dilatometria

L'analisi dilatometrica consente di valutare alcune proprietà termomeccaniche dei vetri e dei vetroceramici, come il loro CTE in un certo intervallo di temperatura, la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e la temperatura di rammollimento (T_s). Lo strumento è costituito da una fornace; un porta-campione; un'asta di spinta in allumina. Un campione massivo del materiale da analizzare viene posto all'estremità dell'asta di spinta. All'altra estremità dell'asta c'è un elemento il cui spostamento viene misurato e tramutato in segnale elettrico. Nello strumento il campione viene sottoposto ad un riscaldamento controllato: all'aumentare della temperatura, se il campione subisce una variazione di volume l'elemento all'altra estremità dell'asta subisce uno spostamento. I due fenomeni sono correlabili e dalla misura è possibile ricavare una curva dilatometria che riporta la variazione dimensionale relativa del campione, al variare della temperatura. Da questa curva è possibile ricavare il CTE, la T_g e la T_s .

Analisi Termica Differenziale (Differential Thermal Analysis – DTA)

L'analisi termica differenziale è utilizzata per studiare le trasformazioni esotermiche ed endotermiche relative al campione in esame, in funzione della temperatura. In questo modo è possibile ricevere informazioni sulle principali trasformazioni dei materiali vetrosi e vetroceramici (transizione vetrosa, cristallizzazione, fusione): l'informazione è di natura qualitativa e fornisce anche informazioni sulla natura delle trasformazioni (endotermiche o esotermiche) e sulla temperatura a cui avvengono. Lo strumento comprende una fornace; due porta-campioni, uno per il riferimento ed uno per il campione; due termocoppie, uno per portacampione; un elemento di misura della differenza di temperatura tra i due campioni. La rilevazione dei fenomeni termici si basa sul confronto tra il campione da analizzare ed uno di riferimento, dal comportamento noto (generalmente si utilizza allumina che nelle tipiche condizioni di esercizio non subisce trasformazioni): entrambi vengono sottoposti ad un flusso di calore e riscaldati. Un rivelatore misura punto per punto la differenza di temperatura tra i due campioni durante il riscaldamento e lo strumento restituisce una curva (termogramma) che riporta proprio la differenza di temperatura tra i due, al variare della temperatura. In corrispondenza delle trasformazioni termiche la differenza di temperatura tra il campione ed il riferimento diventa diversa da zero, dunque la curva del campione in analisi si discosta dalla linea di base, che registra il semplice riscaldamento delle sostanze. Questo avviene a causa della variazione di entalpia coinvolta nelle trasformazioni termiche. Al termine della prova, se il campione ha subito delle trasformazioni nelle condizioni di trattamento, il termogramma riporterà delle variazioni di pendenza e dei picchi, in corrispondenza di temperature caratteristiche del materiale stesso. I picchi sono orientati verso l'alto o verso il basso a seconda che la trasformazione sia di tipo esotermico o endotermico, in base alla convenzione iniziale adottata.

Calorimetria Differenziale a Scansione (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che si basa ancora sul confronto tra il campione in analisi ed un riferimento, inerte nelle condizioni operative. Lo strumento si compone essenzialmente di una piattaforma termoelettrica; due porta-campioni; due termocoppie. Il campione ed il riferimento sono sottoposti allo stesso regime termico, mantenuti alla stessa temperatura e lo strumento ne registra la

differenza di flusso termico al variare della temperatura. Viene restituita una curva che riporta il flusso di calore differenziale tra il campione ed il riferimento, che è direttamente proporzionale alla differenza di segnale rilevato dalle termocoppie. Come per il termogramma dell'analisi DTA, la curva riporta dei picchi e delle variazioni di pendenza, rivolti verso il basso o verso l'alto a seconda che il fenomeno che ha causato la trasformazione sia di natura esotermica o endotermica, e della convenzione scelta.

Microscopio Riscaldante (Hot Stage Microscope – HSM)

Il microscopio riscaldante è uno strumento di analisi termica, utilizzato per la valutazione del comportamento dei materiali sottoposti ad un trattamento termico, dunque al variare della temperatura e del tempo. Esso è composto da una fornace, in cui viene introdotta una barra di allumina che fa da supporto per il campione; due termocoppie: una per la misura della temperatura nella fornace ed una per quella del campione (quest'ultima si trova nell'asta di supporto); una lampadina per illuminare il campione; un sistema ottico con microscopio 5x ed una telecamera che acquisisca immagini del campione. Il campione deve essere introdotto nella fornace sotto forma di pellet, di altezza e diametro pari entrambi a 3 mm, appoggiato su una lamina rettangolare di allumina a sua volta da posizionare sulla barra di allumina che viene fatta scorrere all'interno del forno. In tutto il sistema circola acqua di raffreddamento e lo strumento è posto su un tavolo antivibrazione, essendo la misura molto sensibile a scosse e movimenti esterni. Tramite il software che accompagna lo strumento, viene impostato un certo trattamento termico, durante lo svolgersi del quale il campione è costantemente ripreso dalla telecamera. Lo strumento è in grado di rilevare variazioni morfologiche del campione in termini di variazione di superficie, ed il software permette di impostare certi valori di variazioni percentuali di superficie per cui vengano automaticamente indicati alcuni punti caratteristici: la temperatura di rammollimento, di semisfera, di sfera e di *flowe* (punto in cui, sperimentalmente, il campione ha viscosità così bassa da espandersi sul substrato). Al termine del trattamento, il programma restituisce una curva che rappresenta l'andamento della variazione di area del provino al variare della temperatura (o del tempo). Inoltre, è possibile visualizzare una curva che riporta l'angolo di contatto, la viscosità o i valori di tensione superficiale del materiale. È altresì possibile visualizzare le immagini, in rapida successione, del pellet durante tutto il trattamento. Grazie a tale prova è possibile valutare alcune temperature caratteristiche dei materiali, l'entità di variazione di superficie che subiscono durante un trattamento (ad esempio durante una sinter-cristallizzazione) e alcune proprietà relative ai substrati, come la bagnabilità.

Diffrazione di raggi x (X-Ray Diffraction – XRD)

L'analisi di diffrazione di raggi X è utilizzata per valutare la composizione dei materiali. Si basa sul principio di diffrazione delle onde elettromagnetiche che incontrano il reticolo periodico di un materiale. Attraverso considerazioni puramente geometriche è possibile correlare l'angolo di diffrazione del fascio (misurato sperimentalmente) con una caratteristica univoca del materiale (la distanza interplanare): ciò si esplica nella ben nota legge di Bragg. Lo strumento è costituito da: generatore di raggi x; filtro per la selezione delle lunghezze d'onda; porta campione; rivelatore dei raggi diffratti. Il detector ruota attorno al campione e rileva gli angoli per cui è soddisfatta la legge di diffrazione (cammino libero medio del raggio nel materiale pari ad un numero intero di volte la lunghezza d'onda

del raggio stesso). L'analisi restituisce un grafico che riporta in ascissa il doppio dell'angolo di diffrazione ed in ordinata l'intensità dei raggi diffratti. Esso riporta dei picchi ben definiti quando il campione analizzato è cristallino e degli aloni allargati per i campioni amorfi. Il pattern dei picchi di diffrazione costituisce un'impronta digitale dei materiali, ognuno dei quali è caratterizzato da un proprio spettro che è unico (è possibile anche distinguere campioni polimorfi, ma è difficile con fasi isomorfe). Grazie al software X'Pert, dotato di un database aggiornato di spettri di diffrazione di raggi x, è possibile manipolare gli spettri (ad esempio selezionandone una porzione precisa, eliminando una parte del rumore di fondo ecc.) e analizzarne il *pattern*, confrontandolo con quelli presenti nel database, per indicizzare i suoi picchi e valutare la natura del campione analizzato. Il software dà dunque la possibilità di confrontare lo spettro ricavato dallo strumento con gli spettri dei materiali selezionati dal software stesso perché aventi uno spettro maggiormente corrispondente con quello ricavato. In caso di campione multifasico, tipicamente il suo spettro comprenderà i picchi caratteristici delle singole fasi che lo compongono.

...

In Figura 3.2 è riportata una curva ricavata da analisi DTA del vetro SAY, ottenuta con riscaldamento da 20 a 1400°C con una rampa di 25 K/min. Grazie a tale analisi sono state ricavate le temperature caratteristiche del vetro, riportate a loro volta in Tabella 3.2. Nell'immagine sono evidenziati il gradino corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa, il picco esotermico dovuto alla cristallizzazione ed il picco endotermico della fusione.

Tabella 3.2: Temperature caratteristiche del vetro SAY, ricavate con analisi DTA.

	T_g	T_{onsetc}	T_m
SAY	911,5	1239,3	1375,4

Noto il comportamento al riscaldamento del vetro, è stato possibile mettere a punto il trattamento termico del processo vetroceramico, costituito da due passaggi: un riscaldamento iniziale che consenta al materiale di giunzione di avere viscosità abbastanza bassa da assicurare una giunzione *pressureless*, ed un successivo step a temperatura inferiore, per assicurare la cristallizzazione dello strato.

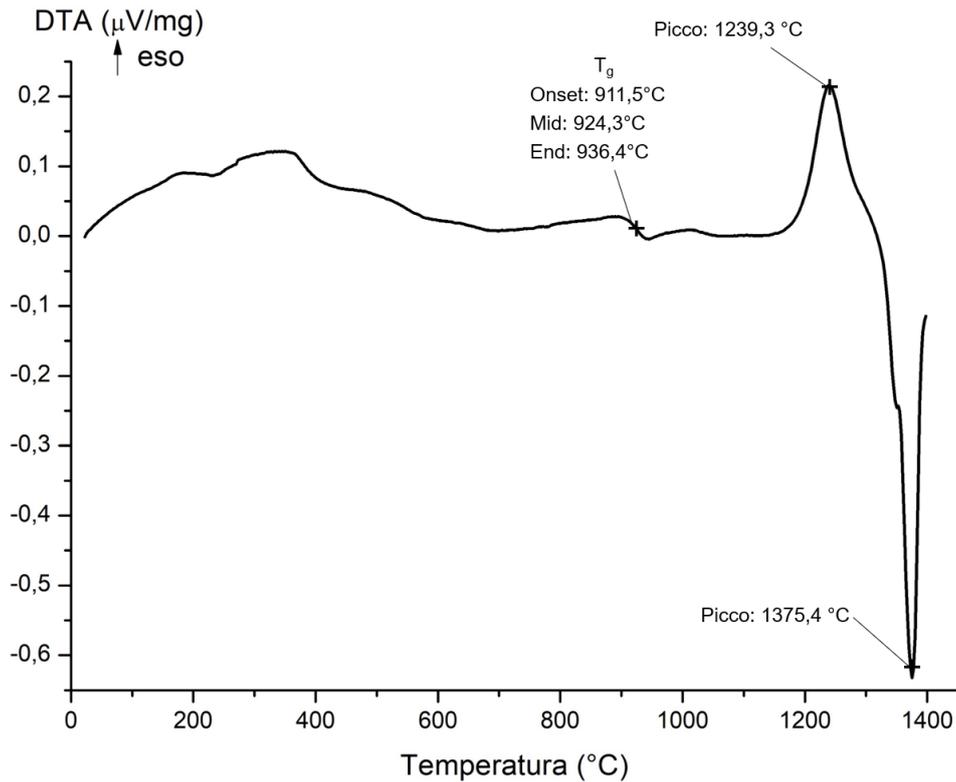


Figura 3.2: DTA del vetro SAY, da 20 a 1400°C con rampa di riscaldamento di 25 K/min (Gruppo *GLANCE*, *DISAT*, Politecnico di Torino, curva riprodotta a partire dai dati, per chiarezza visiva).

Il trattamento termico per l'ottenimento del vetroceramico è stato allora formulato come riportato in Tabella 3.3: una temperatura pari alla temperatura di fusione per assicurare una viscosità adeguata del vetro, mantenuta per 20 minuti per consentire una buona bagnabilità dei substrati da parte del materiale di giunzione, nella prima fase. Il trattamento prosegue poi con un tempo di residenza di un'ora a 1235°C, intorno alla temperatura di *onset* della cristallizzazione, per consentire appunto la cristallizzazione delle fasi amorfe e l'ottenimento di una struttura vetroceramica.

Tabella 3.3: Trattamento termico per ottenimento del vetroceramico a partire dal vetro SAY [15].

T [°C]	$t_{\text{permanenza}}$ [h]	v [°C/min]	atm
1375	0.33	16.6	Argon
1235	1		

Il trattamento è stato interamente condotto in argon, seguendo principalmente la logica che quando tale processo viene usato nella giunzione dei compositi SiC_f/SiC, essi vanno protetti dal degrado ossidativo ad alte temperature.

Il materiale sottoposto a trattamento termico di cui in Tabella 3.3 è stato successivamente analizzato ad analisi DTA e con microscopio riscaldante. In Figura 3.3 è riportato il

confronto tra le curve di analisi termica del vetro tal quale (curva A) e del vetroceramico ottenuto dopo trattamento termico (curva B). In quest'ultima curva non è visibile il picco di cristallizzazione, per cui è possibile concludere che durante il trattamento termico siano state praticamente del tutto convertite le fasi amorfe.

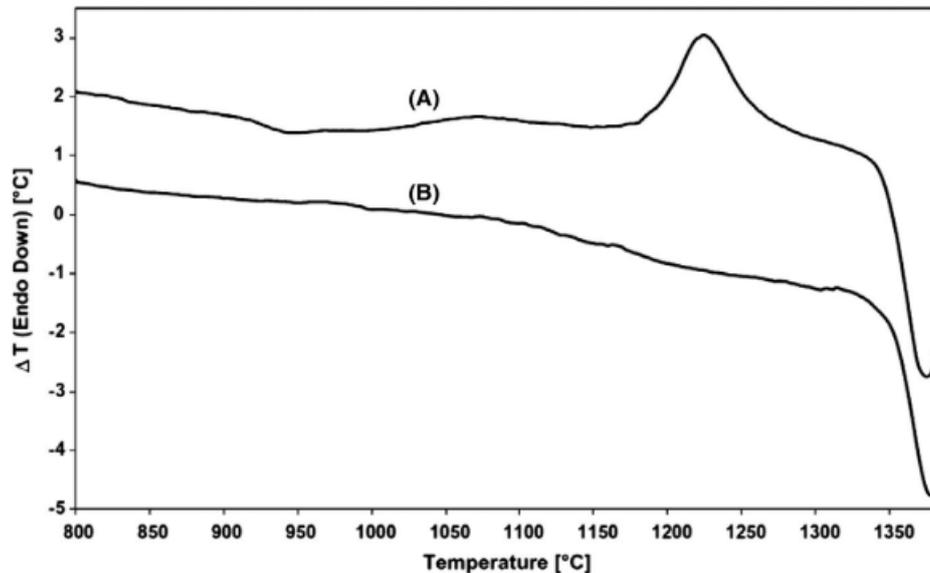


Figura 3.3: Confronto tra le curve DTA di A) vetro di composizione SAY e B) vetroceramico ottenuto dopo il trattamento di Tabella 3.3 [64].

Per quanto riguarda l'adesione e la bagnabilità del SAY nei confronti dei compositi CVD-SiC/SiC, essa è stata valutata durante degli studi preliminari in cui tale vetro era stato proposto come coating per CMC, ed ha dato risultati assolutamente positivi. La valutazione è avvenuta tramite test specifici e dietro osservazione di micrografie SEM dei campioni rivestiti, da cui appare evidente un'infiltrazione del vetro all'interno del substrato [65]. La bagnabilità del CVD-SiC da parte del SAY è stata analizzata poi anche con microscopio riscaldante, ed ha confermato il suo comportamento ottimale [15].

La valutazione del coefficiente di dilatazione del vetro del sistema SAY, prima e dopo il trattamento di giunzione e cristallizzazione, è stata effettuata sia con analisi dilatometrica sia grazie al database fornito dal software Sciglass 6.6. Mentre il CTE del vetro ha un valore di $3,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, molto vicino a quello dei substrati, per il vetroceramico esso è aumentato a $5,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, un valore comunque accettabile in quanto non troppo distante dal CTE di riferimento dei SiC/SiC [15].

In ultimo, per quanto riguarda la microstruttura e la composizione del vetroceramico ottenuto dopo trattamento termico di giunzione, sono state effettuate analisi di microscopia elettronica ed EDS, accompagnate da diffrazione di raggi X. È stato concluso che la microstruttura del vetroceramico è composta da tre fasi cristalline: mullite, cristobalite, keivite (citate in ordine casuale). Tali fasi sono state identificate grazie allo

studio congiunto delle micrografie ricavate con microscopio elettronico a scansione (Figura 3.4) e dello spettro caratteristico del materiale (Figura 3.5).

Microscopio Elettronico a Scansione (Scanning Electron Microscope – SEM)

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento utilizzato per la visualizzazione e lo studio della morfologia dei materiali. Lo strumento utilizzato è composto da una zona di generazione dei raggi x (per effetto termoionico da filamento di tungsteno); una colonna di accelerazione del fascio; una serie di lenti per la focalizzazione del fascio; una zona porta-campione; un sistema di vuoto (pompa turbo molecolare); sistemi di rilevazione, moltiplicazione ed elaborazione della risposta. Gli elettroni generati, con un'energia nell'ordine della decina di KeV, colpiscono il campione e vi interagiscono fino ad una certa profondità (per d'interazione). Il campione genera, tra le altre cose, elettroni secondari SE (a bassa energia, non più caratterizzati, che danno informazioni di tipo morfologico) e *backscattered* BSE (retro diffusi, ad alta energia, uscenti dal campione dopo avervi interagito in maniera limitata, che danno anche informazioni di tipo compositazionale) che sono rilevabili con due diversi detector. Lo strumento restituisce un'immagine del campione illuminato, a diversi ingrandimenti. Le immagini sono manipolabili in certa misura con il software di accompagnamento allo strumento. Si tratta di una tecnica utile, nel caso dello studio delle giunzioni, per la valutazione della qualità dello strato di giunzione (ex presenza di cricche o porosità), le sue dimensioni (ex spessore), l'omogeneità, lo stato delle interfacce tra il materiale d'apporto ed i substrati. Inoltre, soprattutto grazie alla modalità di analisi con elettroni BSE, è possibile apprezzare nei campioni multifasici la morfologia e la distribuzione delle diverse fasi.

Spettroscopia a scansione di energia (Energy Dispersive X-ray Spectrometry – EDS)

L'analisi di dispersione energetica di raggi x è una tecnica semi quantitativa di valutazione della composizione dei materiali. Si basa sull'invio di un fascio elettronico sul campione e l'analisi dell'energia dei fotoni riemessi, che è caratteristica dell'elemento. Il risultato rilevabile è essenzialmente un conteggio di fotoni x riemessi vs la loro energia. La tecnica ha difficoltà nella rilevazione degli elementi leggeri.

...

In Figura 3.4 sono riportate micrografie, ottenute tramite SEM, dello strato di giunzione SAY ottenuto dopo trattamento termico, prima e dopo l'esposizione ad un flusso neutronico corrispondente a circa 5 dpa, per un anno [64]. Le immagini mostrano chiaramente la presenza di tre fasi cristalline caratterizzate da colori diversi nell'immagine ricavata con elettroni *backscattered*: dei cristalli allungati bianchi, identificati con il disilicato di ittrio keivite Y_2SiO_7 , una fase grigia diffusa identificata con la mullite Al_2SiO_5 e delle particelle scure identificare con la cristobalite SiO_2 . Nessuna delle tre fasi sembra scomparire o subire variazioni evidenti dopo il test di irraggiamento neutronico, fornendo un'ulteriore validazione all'uso del sistema SAY in ambito neutronico.

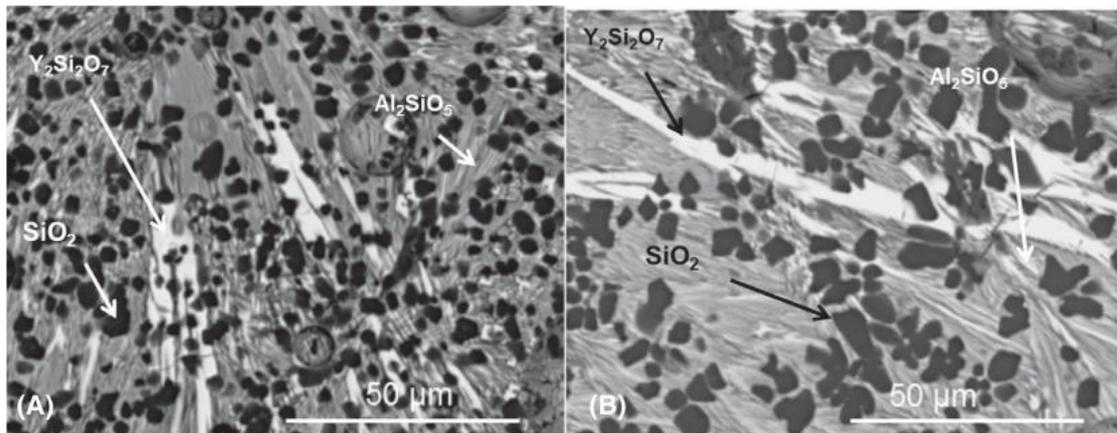


Figura 3.4: Micrografia SEM dello strato di giunzione vetroceramico SAY A) prima e B) dopo esposizione a flusso neutronico di 5 dpa per un anno [64].

L'identificazione vera e propria delle fasi costituenti il vetroceramico SAY è stata resa possibile dall'analisi XRD delle polveri di un campione bulk sottoposto a trattamento termico, il cui spettro è riportato in Figura 3.5.

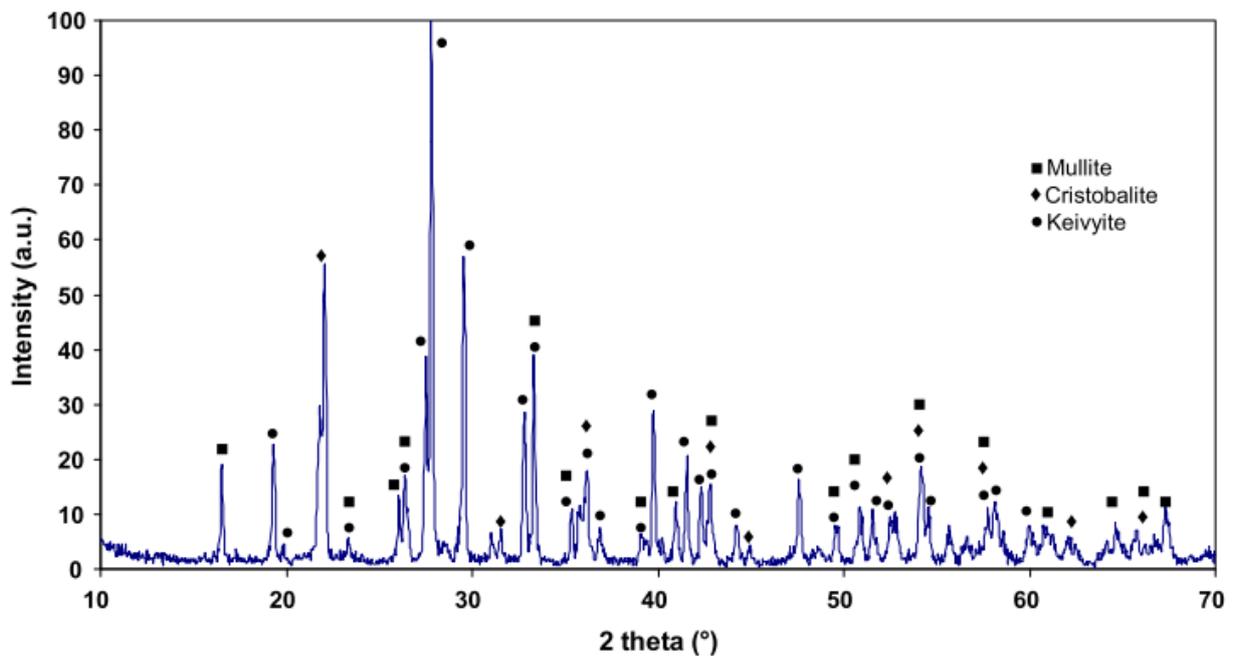


Figura 3.5: Spettro XRD dello strato di un campione massivo di vetroceramico SAY sottoposto a trattamento termico pari a quello di giunzione [23].

La fase che viene definita mullite è in realtà mullite non stechiometrica. Oltre a queste tre fasi principali, nanoparticelle di ittria Y_2O_3 (dimensioni inferiori ai 30 nm) sono state rilevate all'interno dei grani di keivite grazie alla microscopia ottica a trasmissione [66].

Per concludere la panoramica dello stato dell'arte sulla caratterizzazione del vetroceramico SAY, sono in seguito riportate considerazioni sulla resistenza meccanica della giunzione tra compositi SiC_t/SiC ottenuti con tale materiale, via metodo vetroceramico. La premessa doverosa è che tutti i test volti ad appurare la resistenza

meccanica dei campioni giuntati con SAY sono stati performati su campioni piani, a diversa geometria di incastro ma sicuramente non nella configurazione tubo-tappo. Test più rappresentativi, su campioni dal design più rispondente all'applicazione, verranno presentati per la prima volta nel corso di questa tesi e sono tuttora in corso d'opera. La resistenza di campioni di CMC a base SiC, giuntati con SAY, è stata testata per lo più con test di flessione a quattro punti, su lamine giuntate in diverse configurazioni, rappresentate in Figura 3.6 e dall'alto verso il basso definite: di tipo I, di tipo II, di tipo III.

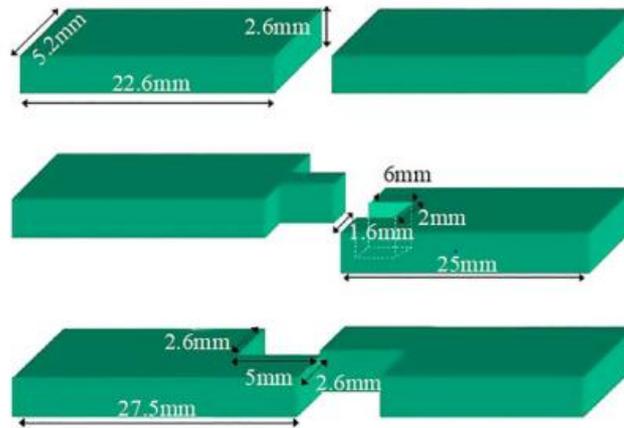


Figura 3.6: Tre diverse configurazioni per i provini dei compositi giuntati con SAY e sottoposti a test di flessione [61].

Dai test condotti è risultato evidente come la resistenza della giunzione sia direttamente proporzionale all'estensione della superficie di giunzione, passando da valori di 24 MPa per la configurazione di tipo I, a 122 MPa per il tipo II e 149 MPa per il tipo III, mostrano un significativo aumento dei valori al crescere della superficie di contatto [23][67]. Gli stessi test sono stati ripetuti anche in seguito all'irraggiamento dei campioni a diverse condizioni di fluenza e di temperatura, per analizzare l'influenza dell'irraggiamento sulle proprietà meccaniche. Il campione di configurazione di tipo II ha mostrato, dopo irraggiamento a circa 3 dpa e 600°C, un più che promettente valore di resistenza a flessione di 118 MPa, solo di quattro punti inferiore rispetto al campione non irraggiato. All'aumentare della dose e della temperatura (5 dpa, 820°C) il valore è però sceso a 89 MPa. Il campione di configurazione III, sebbene partisse da un valore più elevato in termini assoluti (149 MPa), ha mostrato in seguito a irraggiamento un crollo importante, arrivando a 65 MPa dopo l'esposizione a circa 3 dpa a 600°C. È interessante anche il confronto con i test effettuati su una giunzione ottenuta tra gli stessi substrati e con lo stesso materiale, ma via riscaldamento laser: la giunzione così come prodotta ha riportato valori di resistenza pari o addirittura maggiori rispetto ai campioni giuntati con trattamento termico tradizionale, ma ha poi mostrato un crollo importante nelle proprietà dopo irraggiamento, forse a causa della microstruttura del materiale di giunzione [61][32]. In conclusione, i test di flessione a quattro punti su campioni di CMC giuntati con SAY con metodo vetroceramico hanno mostrato risultati promettenti per l'efficacia di tale

processo. Sarà comunque necessario completare serie di test approfonditi sulla resistenza di campioni con geometria che sia più rappresentativa della reale applicazione, vale a dire la giunzione di componenti tubolari a tappi massivi a sezione circolare.

Dopo aver fornito una panoramica sulle proprietà di questo materiale che vuole essere sfruttato per la giunzione dei compositi SiC_f/SiC che vadano a lavorare in ambiente LWR, è bene riepilogare in quale punto della ricerca si inserisce il presente lavoro di tesi. La ricerca recente ha ormai appurato che il metodo vetroceramico, ricorrendo alla composizione SAY, è in grado di realizzare una giunzione efficace nei confronti dei CMC di interesse, con buone proprietà meccaniche e un'ottima resistenza al flusso neutronico. Il vero nodo della questione, che ancora richiede studi per lo sviluppo di questa tecnologia di giunzione, è la resistenza dei manufatti giuntati in condizioni di corrosione idrotermale. Campioni di SAY bulk e di SiC_f/SiC giuntati con SAY sono stati e sono attualmente testati in autoclave, in due situazioni differenti, che simulino l'ambiente di lavoro dei materiali all'interno di un LWR. La resistenza di un materiale in tali ambienti deriva da meccanismi che sono ancora da chiarire, ed in base ai risultati ottenuti sono state avanzate delle proposte. Nel paragrafo 3.1.1 verranno descritti in maniera estesa i test in autoclave e le prestazioni fornite dal SAY bulk e da campioni, di diversa geometria, giuntati con il metodo vetroceramico. Dai risultati ottenuti in queste campagne sperimentali, sono stati selezionati alcuni aspetti che potrebbero condurre ad una migliore efficacia della giunzione:

- Ottimizzazione della composizione: una delle fasi che compongono il vetroceramico SAY potrebbe essere più suscettibile delle altre alla corrosione idrotermale e dissolversi nell'ambiente di autoclave; identificare tale fase permetterebbe di mettere a punto una nuova composizione, secondo i criteri illustrati all'inizio di questo capitolo, maggiormente resistente all'attacco;
- l'interfaccia di giunzione potrebbe non essere abbastanza estesa, dunque bisognerebbe ottimizzare la geometria dei componenti da giuntare perché nella zona di giunzione sia presente più materiale;
- potrebbe essere necessario fornire una protezione aggiuntiva al materiale attraverso un coating.

Inoltre, la resistenza meccanica della giunzione è anch'essa fortemente dipendente dalla qualità del processo di giunzione, cioè dalla quantità di materiale che permane tra i due componenti da giuntare al termine del trattamento. Ciò implica che la resistenza sia direttamente correlata alla geometria dei substrati, come verrà illustrato nei paragrafi successivi.

Il paragrafo 3.1.1 si concentrerà proprio sulla realizzazione di giunzioni di compositi SiC_f/SiC con vetroceramico SAY e sulla loro caratterizzazione, confrontando le performance fornite da substrati di diversa geometria, da diversi approcci termici per la realizzazione della giunzione, dall'applicazione di un coating ed analizzando il comportamento pre e post autoclave dei provini.

3.1.1. STUDIO SPERIMENTALE

Per la parte sperimentale sono stati selezionati dei substrati di carburo di silicio o di composito SiC_f/SiC, a seconda della disponibilità, da giuntare utilizzando il SAY come materiale d'apporto. Presso i laboratori del Politecnico di Torino la giunzione è stata condotta tramite trattamento termico tradizionale, ed è stata poi confrontata con quella prodotta per trattamento laser presso la *Technische Universität Dresden* (TUD), partner de "Il Trovatore", in accordo con l'agenda del progetto [13][31]. Le analisi e caratterizzazioni sui campioni giuntati sono state svolte principalmente presso i laboratori del DISAT ed il centro J-Tech del Politecnico di Torino [68], mentre le analisi in autoclave sono state condotte presso i laboratori del centro belga per gli studi sull'energia nucleare, SCK-CEN (*Studiecentrum voor Kernenergie – Centre d'Étude de l'énergie Nucléaire* - Mol, Belgio) in collaborazione con la *Katholieke Universiteit te Leuven* (Leuven, Belgio). Nei casi in cui la caratterizzazione sia stata effettuata presso centri diversi da quelli citati, essi saranno debitamente indicati.

Attualmente la fornitura di substrati di carburo di silicio e di CMC SiC_f/SiC, per i partner de "Il Trovatore", è sostenuta da due diversi produttori:

- NITE Corporation (Chiba, Giappone), e l'*Institute of Advanced Energy* (IAE) di Kyoto (Giappone) [69].
- CEA, il *Commissariat à l'Énergie Atomique* (Gif-sur-Yvette, Francia) [70].

La NITE corporation ha fornito delle lamine di SiC_f/SiC di vario spessore, da cui sono stati ricavati campioni di varia misura per effettuare giunzioni di tipo planare. Per quanto riguarda CEA, invece, l'ente ha fornito campioni di diversa geometria nel corso del tempo:

- Campioni tubo-tubo: tubi di composito SiC_f/SiC per creare una giunzione testa-testa tra due tubi, tramite la superficie circolare dello spessore di 0,6 mm (Figura 3.7).
- Campioni tubo-tappo di tipo I: tubi di CVI-SiC_f/SiC abbinati ad un tappo cilindrico con diametro leggermente inferiore al diametro interno del tubo (Figura 3.8).
- Campioni tubo-tappo di tipo II: tubi di composito CVI-SiC_f/SiC abbinati ad un tappo dal design ottimizzato, composto da una parte cilindrica avente diametro leggermente inferiore rispetto a quello interno del tubo e che deve scomparire al suo interno, oltre ad una seconda parte cilindrica, avente diametro pari a quello esterno del tubo, che dovrebbe appoggiarsi su di esso al momento dell'accoppiamento tra i due componenti. Nel punto di raccordo tra le due parti cilindriche del tappo è stata ricavata una scanalatura (Figura 3.10 e Figura 3.11).

I campioni piani sono utilissimi per creare rapidamente campioni giuntati, con una giunzione efficace e resistente, per portare avanti test paralleli come quelli di resistenza dei provini in ambiente corrosivo, ma sono poco rappresentativi della reale applicazione. Il problema tecnologico in esame è quello di sviluppare giunzioni efficaci, adatte a lavorare in ambiente LWR, proprio in riferimento ai tubi di ATF, che vanno giuntati a dei tappi per chiuderli ermeticamente ed isolare i pellet di combustibile al loro interno.



Figura 3.7: Due tubi di SiC forniti da CEA, giuntati con SAY.



Figura 3.8: Tubo e tappo di tipo I di SiC, giuntati con SAY.

In Figura 3.9 è rappresentata la geometria dei campioni tubo-tappo di tipo II. Questo design è stato concepito per superare le limitazioni delle precedenti configurazioni di campioni tubolari. I campioni giuntati testa-testa hanno posto infatti notevole difficoltà, in quanto l'esigua superficie di contatto ha reso difficile trattenere lo *slurry* a base di SAY all'interno della zona di giunzione ed i campioni hanno perciò mostrato un'insufficiente resistenza meccanica dopo il trattamento, proprio a causa dell'esiguità di materiale interposto. Lo stesso problema ha riguardato anche la configurazione tubo-tappo di tipo I, dal momento che lo *slurry* è stato portato a fuoriuscire dalla zona di contatto all'atto di far scorrere il tappo all'interno del tubo. La configurazione ottimizzata per il tappo permette una sorta di *reservoir* di materiale che così non dovrebbe fuoriuscire completamente dalla

zona di incontro tra tubo e tappo [23]. Le prove di giunzione su questa configurazione innovativa saranno presentate in questa tesi.

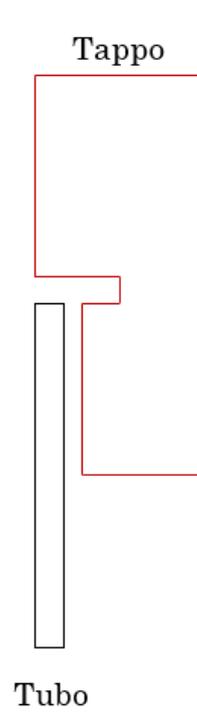


Figura 3.9: Schema in sezione dei campioni tubo-tappo di tipo II forniti da CEA.

Per la caratterizzazione dei campioni giuntati si è fatto ricorso alla diffrazione a raggi x e all'osservazione al microscopio elettronico a scansione, coadiuvato dall'analisi di spettrometria ad energia dispersiva. Tali analisi sono state tutte condotte su campioni di tipo planare (*sandwich*), a causa della necessità di distruggere il campione per realizzare i provini. Sui campioni nella configurazione più complessa, tubo-tappo di tipo II, si è fatto invece ricorso ad *imaging* tramite micro-tomografia computerizzata.

...

Micro Tomografia Computerizzata (Computed Tomography - CT-Scan)

La tomografia computerizzata è una tecnica non distruttiva ad alta risoluzione utilizzata per analizzare la struttura interna di un materiale, complessiva o in determinate sezioni. Si basa sul principio di attenuazione dei raggi x da parte della materia, correlato al loro coefficiente di attenuazione e alla loro densità (legge di Lambert-Beer) e sperimentalmente al loro numero atomico. Lo strumento è composto da una fonte di raggi x, incidente sul campione, rotante, e un rivelatore dal lato opposto del campione, che riceve i raggi x attenuati e converte il segnale in immagini in scala di grigi, basate sulla misura dell'attenuazione del fascio incidente. Il risultato è una ricostruzione tridimensionale del campione analizzato, ricostruita grazie all'acquisizione continua di immagini durante la sua rotazione. Le analisi sono state volte presso i laboratori di CEA e presso il centro

interdipartimentale J-Tech (*Advanced Joining technologies*), Politecnico di Torino. Lo strumento a disposizione dei laboratori J-Tech è visibile in Figura 3.13.

Test di resistenza alla corrosione idrotermale - Autoclave

Un'autoclave è un ambiente di prova in condizioni prettamente di alta pressione, spesso accompagnata da temperature elevate. Le autoclavi devono essere prodotte in materiale altamente resistente alla corrosione, e possono essere di tipo statico, semplice, o dinamico, quando sono equipaggiate con un sistema di ricircolo del fluido operativo.

...

Sono stati svolti sui campioni dei test volti al chiarimento del comportamento del materiale di giunzione quando esposto a contatto prolungato con il fluido refrigerante, mediante dei test in autoclave statica e dinamica, detti rispettivamente test "Parr" e test "Cortelini", per antonomasia identificati con il nome dell'azienda produttrice [71], in cui i campioni sono stati esposti ad ambiente di simulazione delle condizioni reali del reattore. Le condizioni operative dei due test sono riportate in Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Condizioni dei test in autoclave per il vetroceramico SAY [13][31].

	T [°C]	Tempo [giorni]	Composizione acqua	Flusso
PARR	330	14-30	PWR + N ₂	NO
CORTELINI	330	<30	PWR + H ₂	SÌ

Si tratta di due test differenti, uno detto di autoclave statica (PARR) ed uno di autoclave dinamica (CORTELINI), in cui è indotto un flusso. In entrambi i casi l'acqua ha composizione tipicamente usata nei PWR, con 1000 ppm di boro (inserito come acido borico) e 2 ppm di litio (idrossido di litio). La differenza tra i due test è nell'arricchimento, di azoto nella PARR e di idrogeno nella CORTELINI, e soprattutto nella presenza di un flusso nella seconda, che la rende un test molto più severo rispetto al primo.

La valutazione della prestazione del materiale d'apporto in autoclave è stato il focus principale di questo specifico lavoro di tesi, inseritosi in un contesto già ben avviato di studio del vetroceramico derivante dal vetro SAY. I campioni sono stati dunque caratterizzati prima e dopo i test in autoclave, per poter valutare il comportamento della giunzione. Fino al periodo di stesura di questa tesi, è stata comprovata la resistenza dei compositi e dei monoliti di SiC, giuntati con SAY con trattamento termico, in autoclave statica. Il lavoro si concentrerà allora sull'analisi del comportamento dei provini in autoclave dinamica e sulle cause delle loro risposte.

La giunzione con vetroceramico SAY tramite trattamento termico tradizionale in forno è stata realizzata a partire da uno *slurry* di polvere di SAY macinata fino ad una granulometria inferiore ai 25 µm, unita ad alcune gocce di etanolo. È molto importante rispettare i limiti dimensionali delle polveri per assicurare una buona infiltrazione delle stesse nella geometria superficiale dei substrati. I campioni utilizzati sono stati tre provini

tubo-tappo di tipo II, prodotti da CEA e mostrati in Figura 3.10 e Figura 3.11, oltre ad un certo numero di piatti generici di carburo di silicio, utilizzati per realizzare giunzioni a geometria planare, meno costosi e più numerosi, da utilizzare per le analisi distruttive.



Figura 3.10: Campioni SiC/SiC di CEA configurazione tubo-tappo a) tubo chiuso con tappo b) i due elementi separati.



Figura 3.11: Dettaglio del tappo con focus sull'area superficiale

Una volta unite le due parti, i tubi sono stati adagiati su un portacampione di grafite, con due lamine pure di grafite poste tra il campione e la parete del porta-campione, per evitare movimenti/spostamenti del tubo dalla propria sede, come mostrato in Figura 3.12. Il trattamento termico subito dai campioni è riportato in

Tabella 3.5. L'aspetto del campione, così come giuntato, è apprezzabile in Figura 3.12.

Tabella 3.5: Trattamento termico del campione giuntato con SAY.

T [°C]	$t_{\text{residenza}}$ [h]	v [°C/min]	atm
1400	0.33	16,6	Argon
1255	1		

Le temperature caratteristiche del trattamento differiscono leggermente da quelle ricavate dalle analisi termiche del sistema SAY, a causa della calibrazione dello strumento utilizzato per il processo di giunzione, un forno tubolare modello Carbolite con tubo di allumina.

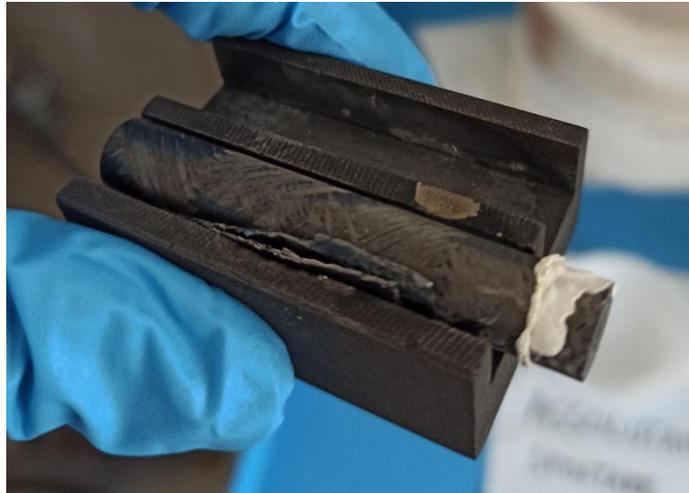


Figura 3.12: Giunzione tubo-tappo CEA con SAY dopo trattamento termico.

Particolare attenzione è stata prestata alla realizzazione di questi campioni, trattandosi della configurazione più vicina a quella reale dei tubi di combustibile utilizzati nei LWR. Essa richiede particolare accortezza sia per la geometria dell'accoppiamento tubo-tappo, per cui risulta complesso l'accoppiamento delle due parti mantenendo il materiale d'apporto nella propria sede, sia per il comportamento reologico dello slurry, che passa rapidamente da uno stato molto fluido ad uno secco, in conseguenza della rapida evaporazione del solvente. Entrambi i fattori richiedono particolare accuratezza, cautela e rapidità nell'accoppiamento delle due parti del campione, e nel suo posizionamento all'interno del forno.

La scelta del percorso di analisi da far seguire ai campioni non è stata semplice. Dato il costo e l'onere temporale nella produzione di questi tubi, ne sono stati forniti dal produttore soltanto tre. Le possibilità spaziavano tra i test meccanici, i test in autoclave, e le prove generiche di caratterizzazione composizionale e morfologica del campione. Data l'esiguità dei campioni, non sufficienti in ogni caso per generare una base statistica soddisfacente per una campagna di test meccanici, solo uno dei tre tubi giuntati è stato destinato ai test di resistenza meccanica, in modo da guadagnare un'informazione di base sulla resistenza della giunzione prodotta.

Dunque, individualmente i campioni, che di qui innanzi definiremo CEA-1, CEA-2 e CEA-3, hanno seguito un diverso percorso:

- CEA-1: analizzato con CT-scan. Riservato così come giuntato ai test meccanici.

- CEA-2: analizzato con CT-scan. Riservato ad essere rivestito con coating protettivo presso l'IIT di Milano, partner del progetto "Il Trovatore", per poi essere testato in autoclave.
- CEA-3: analizzato con CT-scan. Riservato ai test meccanici.

3.1.1.1. Caratterizzazione giunzione SAY con metodo vetroceramico

Il vetroceramico ottenuto a partire dal sistema SAY grazie al processo di giunzione descritto è stato ampiamente caratterizzato, così come ottenuto, in lavori precedenti, per identificarne soprattutto la microstruttura e la composizione [23]. La maggior parte dei risultati è stata riportata nel paragrafo 3.1: si tratta di caratteristiche assodate che non verranno ulteriormente analizzate nelle pagine successive. Come dichiarato nei paragrafi precedenti, tenendo dunque a mente lo stato dell'arte sul sistema SAY come mezzo di giunzione per compositi SiC_f/SiC, sono due gli aspetti che rimangono da indagare in maniera approfondita:

- La resistenza meccanica dei componenti giuntati.
- La resistenza alla corrosione idrotermale del SAY e dei campioni giuntati.

Per quanto riguarda il primo aspetto, esso è intrinsecamente legato alla geometria dei substrati, ed il primo campione (CEA-1) è stato già destinato ad implementare i dati sulla resistenza meccanica. Sui campioni CEA-1, CEA-2 e CEA-3 è stata condotta un'analisi con micro-tomografia computerizzata (μ CT-scan), presso i laboratori di CEA per i campioni nr 1 e 2, e presso il centro interdipartimentale J-Tech (*Advanced Joining technologies*), Politecnico di Torino per il nr 3 (strumento mostrato in Figura 3.13).



Figura 3.13: Apparato della tomografia computerizzata presente nei laboratori del centro J-tech [68].

La μ CT-scan è stata utilizzata per verificare la qualità della giunzione, e controllare che il materiale d'apporto sia stato ben distribuito lungo l'intera area superficiale di contatto, o se si sia accumulato preferenzialmente in alcuni punti della zona di giunzione.

In Figura 3.14 sono mostrate le immagini relative al campione CEA-1. È possibile apprezzare il materiale di giunzione, in bianco, che è rimasto in gran parte all'interno del *gap* tra tubo e tappo, confermando il successo di questo design innovativo, soprattutto se

confrontato con l'aspetto dello strato di giunzione nei componenti tubo-tappo di tipo I giuntati con SAY, di cui un esempio è riportato in Figura 3.15.

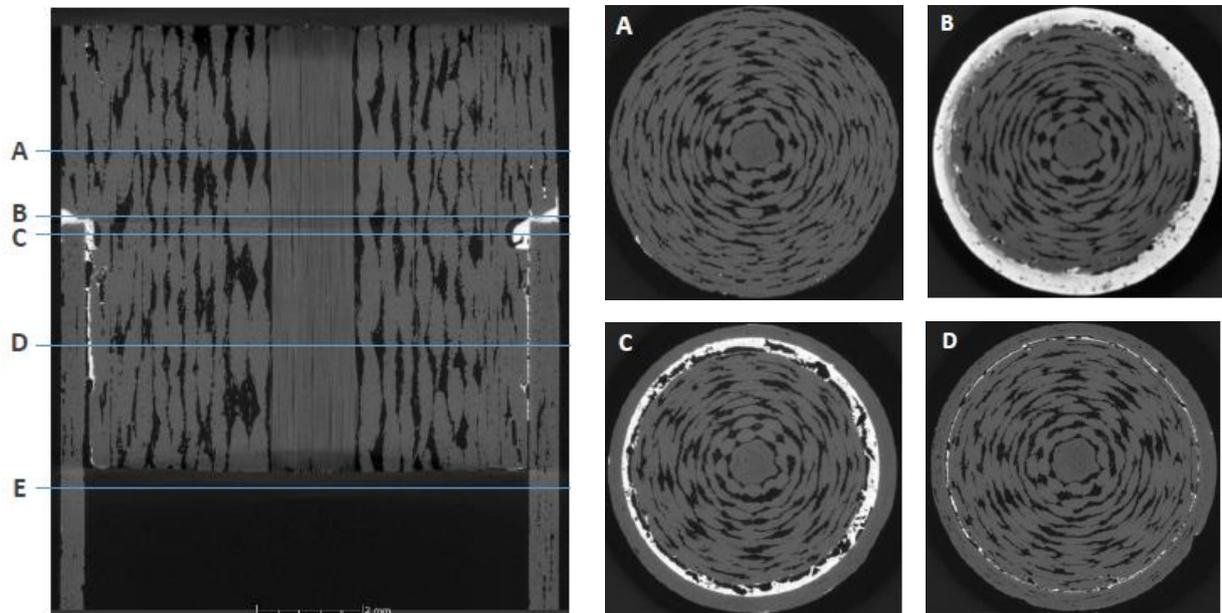


Figura 3.14: Tomografia del campione CEA-1 giuntato con SAY con dettaglio di alcune sezioni.
Courtesy of Ch. Lorette (CEA).

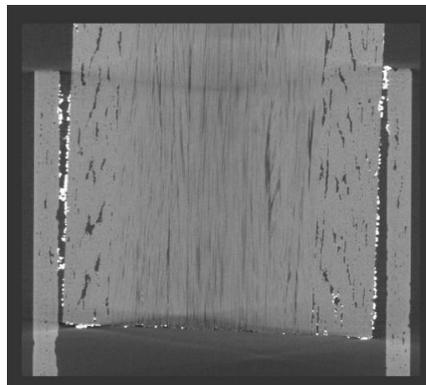


Figura 3.15: Tomografia di un campione tubo-tappo di tipo I giuntato con SAY.

In Figura 3.16 sono invece riportate immagini del campione CEA-3, acquisite con lo strumento a disposizione del J-tech. La vista in questo caso è laterale e permette di osservare nel dettaglio le zone di *gap* tra il tubo e la parte del tappo a sezione inferiore.

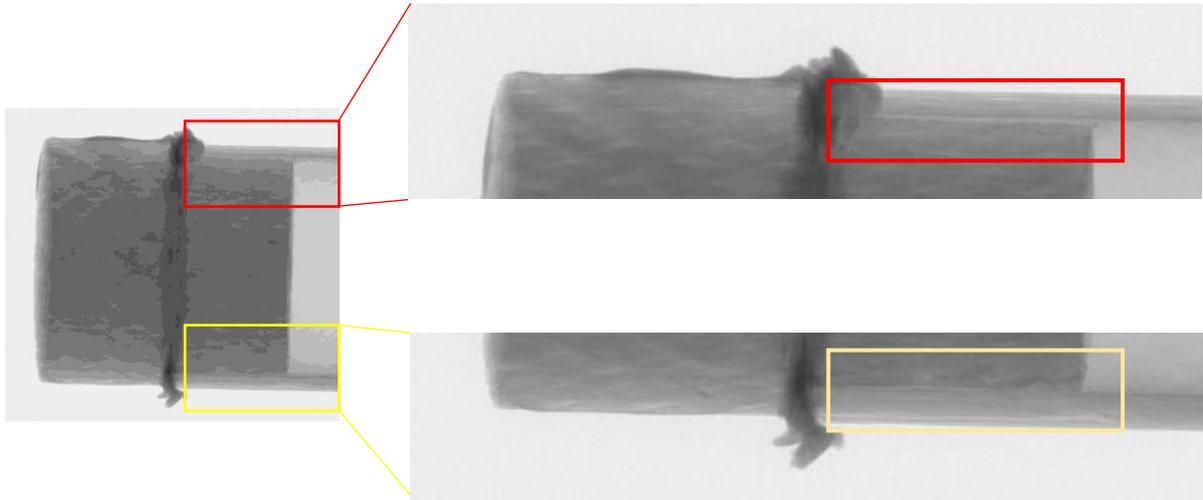


Figura 3.16: Micro CT-scan del campione CEA-3, con dettaglio della zona di giunzione (Frediano De Marco. Centro interdipartimentale J-Tech, Politecnico di Torino).

Dalla figura, a giudicare dal colore chiaro che caratterizza il *gap* superiore tra i due componenti, sembrerebbe che il materiale d'apporto non sia presente nel gap individuato nel riquadro rosso, e che sia dunque fuoriuscito da tale zona durante l'inserimento del tappo nel tubo, tanto che è ben visibile una zona di accumulo di materiale d'interstrato in prossimità della testa del tubo. Per quanto riguarda il riquadro inferiore, evidenziato di giallo, non è evidente un *gap* omogeneo, si intravedono solo alcune finestre di colore molto chiaro, per cui il materiale dovrebbe essere rimasto sulla superficie del tappo, anche se non in maniera uniforme. Per quanto riguarda la corona circolare tra le due sezioni del tappo, in tale zona il SAY sembrerebbe ampiamente presente (colore grigio scuro), come la Figura 3.17 sembra confermare. La presenza della parte superiore del tappo, a diametro pari a quello esterno del tubo, è stata infatti concepita proprio per fornire un'area di contatto aggiuntiva con il tubo, e quindi un'interfaccia per il materiale di giunzione.

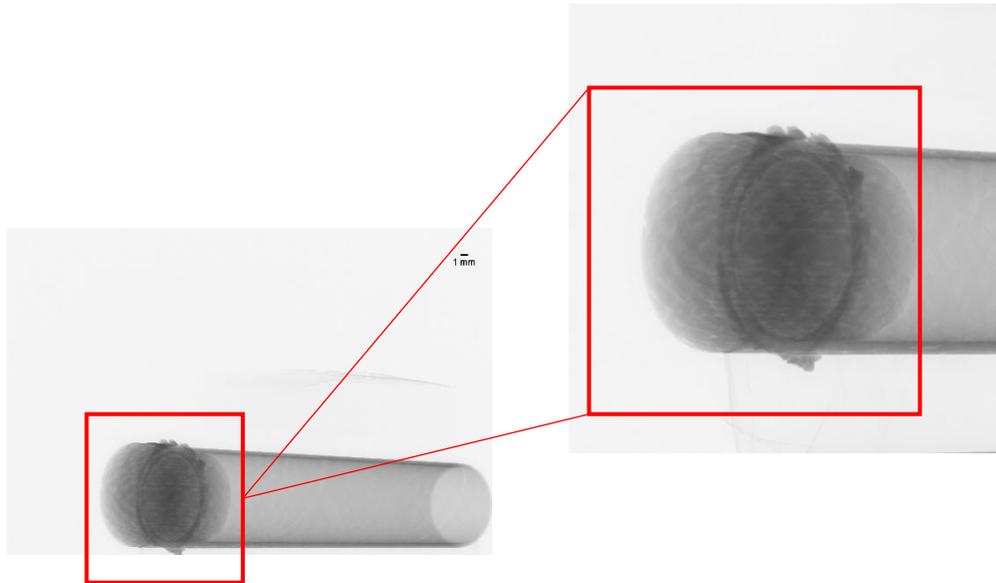


Figura 3.17: Tomografia del campione, vista angolata con dettaglio della testa. (Frediano De Marco. Centro interdipartimentale J-Tech, Politecnico di Torino).

L'obiettivo dell'ottimizzazione della presenza di materiale di giunzione nel *gap* tra i due componenti è quello di ottenere una giunzione più resistente dal punto di vista meccanico. Per valutare la resistenza delle giunzioni in questa configurazione, sono state sviluppate, in collaborazione con CEA, tre configurazioni di test, concepite per la specifica geometria dei diversi campioni. In Figura 3.18 sono schematizzate le prove messe a punto per i provini prodotti da CEA e giuntati con SAY con metodo vetroceramico. La configurazione A è destinata a campioni tubo-tappo di tipo I, mentre le configurazioni B e C riguardano campioni di tipo II.

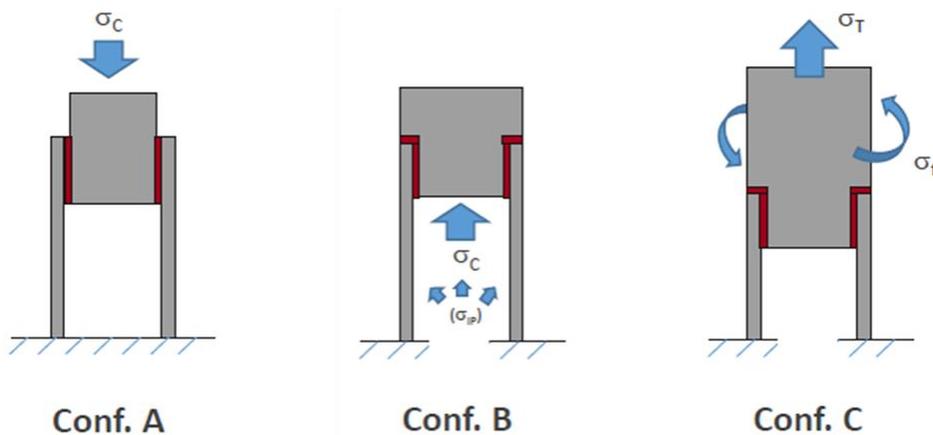


Figura 3.18: Configurazione di test di resistenza meccanica per giunzioni tubo-tappo. A) Test di resistenza al taglio con carico di compressione B) Carico compressivo o pressione interna C) carico di trazione per valutare resistenza a flessione. Courtesy of Ch. Lorette (CEA).

Il campione CEA-1 è stato lucidato, in modo da eliminare il vetroceramico SAY in eccesso presso l'area di giunzione, e posto in una macchina di prova in cui è stato immobilizzato

con degli afferraggi, con un *plug* passante all'interno del tubo entrando dall'estremità cava, ed esercitante dall'interno una forza sul tappo. In Figura 3.19 è riportata la curva carico vs spostamento del provino sottoposto a compressione interna che ha portato a frattura fragile di tipo elastico del materiale, ad un carico di 549 N. Considerata la superficie della sezione minore del *plug*, pari a circa 54,5 mm², tale valore equivale ad una resistenza di 10 MPa.

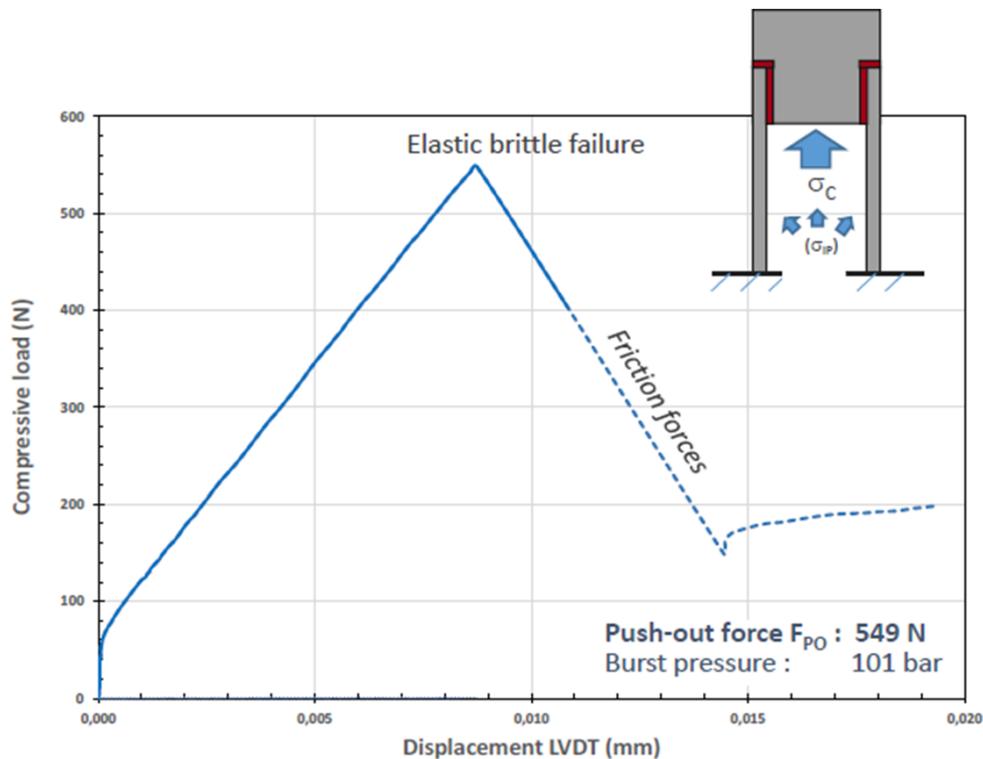


Figura 3.19: Curva carico vs displacement per il provino CEA-1 sottoposto a pressione interna.

Si tratta di un grande miglioramento rispetto ai campioni con configurazione di tipo I, senza scanalatura, per cui erano stati registrati dei valori di 69 e 137 N a riprova del miglioramento fornito dalla variazione di design del tappo.

Il secondo punto, vale a dire la resistenza del vetroceramico SAY alla corrosione idrotermale, verrà discusso in maniera estesa nei paragrafi 3.1.1.3 e 3.1.1.4.

3.1.1.2. Caratterizzazione di una giunzione SAY ottenuta tramite trattamento laser

Grazie alla possibilità di progettare le proprietà dei materiali vetrosi (e vetroceramici), è possibile progettare composizioni con specifico comportamento di viscosità vs temperatura, che si prestino a metodi di trattamento alternativi, come quello con riscaldamento tramite laser [67]. Presso la *Technische Universität Dresden* (TUD), partner del progetto “Il Trovatore”, il gruppo di ricerca guidato dalla Dr. Ing. Marion Herrmann ha sviluppato una giunzione supportata da laser, riferita anch'essa a composizioni del sistema SAY, che hanno mostrato di essere adatte ad un riscaldamento tramite laser. Il

vantaggio di tale tecnologia sarebbe chiaramente quello di ottenere una giunzione con un riscaldamento incredibilmente rapido (durata totale di due minuti) ed altamente localizzato, che permetterebbe di imprimere meno sollecitazioni ai componenti da giuntare. Sono state dunque prodotte giunzioni tra campioni di carburo di silicio, tra cui è stata frapposta una certa quantità di polveri di SAY, con la stessa composizione utilizzata dal Politecnico di Torino per le giunzioni con trattamento termico. Il laser ha permesso un riscaldamento rapido (55 secondi) fino alla temperatura di fusione del SAY, mantenuta per 15 secondi, mentre il raffreddamento è avvenuto diminuendo la potenza del laser, in un periodo di 60 secondi. Il processo ha portato alla realizzazione di una giunzione efficace, ma con uno strato di giunzione completamente vetroso (il SAY non è mai andato in contro a cristallizzazione, con nessuna rampa di raffreddamento sperimentata). Inoltre, la difficoltà di ottimizzare i parametri del laser durante il processo di giunzione ha portato all'aumento della temperatura fino a 1500-1600°C, il che ha restituito uno strato di giunzione caratterizzato da alcune cavità [31].

Uno dei campioni giuntati con tale tecnica è stato sottoposto a test in autoclave statica e poi inviato al gruppo *GLANCE* del Politecnico di Torino per eseguirvi delle caratterizzazioni e confrontarne i risultati con i campioni giuntati con trattamento termico tradizionale. L'architettura del campione è mostrata in Figura 3.20.

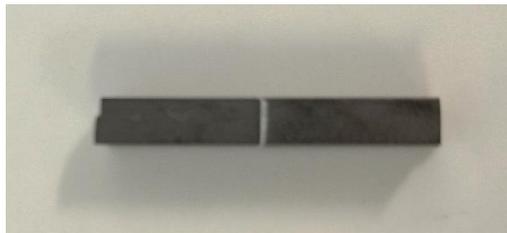


Figura 3.20: Componenti di SiC giuntati con SAY tramite tecnica laser.

Il campione è stato innanzitutto analizzato al microscopio elettronico per visualizzare lo strato di giunzione e le interfacce, apprezzabili in Figura 3.21.

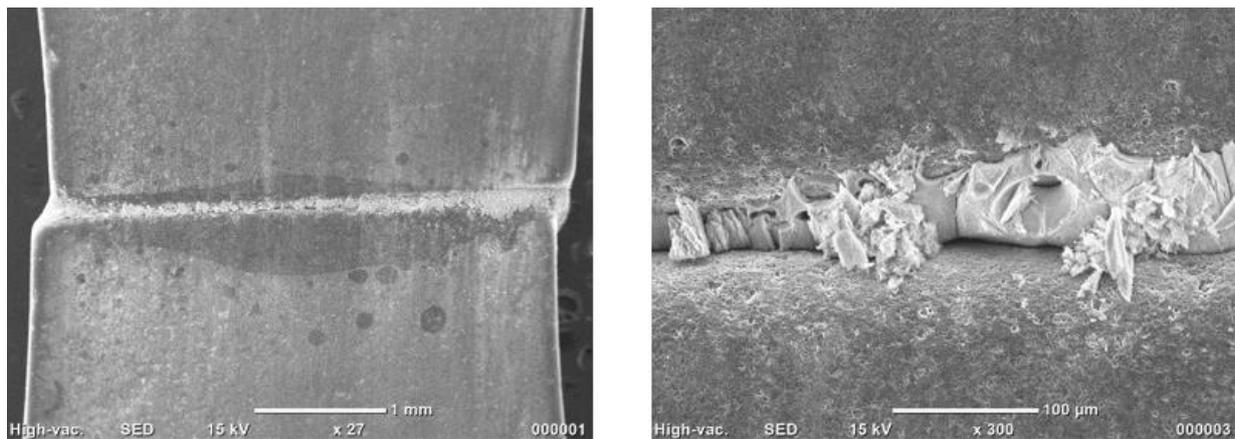


Figura 3.21: Micrografie dello strato di giunzione laser SAY su substrati di SiC. Ingrandimento 27x (a sinistra) e 300x (a destra).

Le immagini sopra riportate sono riferite al campione dopo test in autoclave di tipo PARR, nelle stesse condizioni indicate in Tabella 3.4. La giunzione appare solida ed omogenea, con interfacce continue. Un dettaglio sullo strato di giunzione mostra l'aspetto frastagliato, ricco di scaglie del SAY. In Figura 3.22 è invece riportato un confronto tra la microstruttura dello strato di giunzione prima e dopo il test in autoclave.

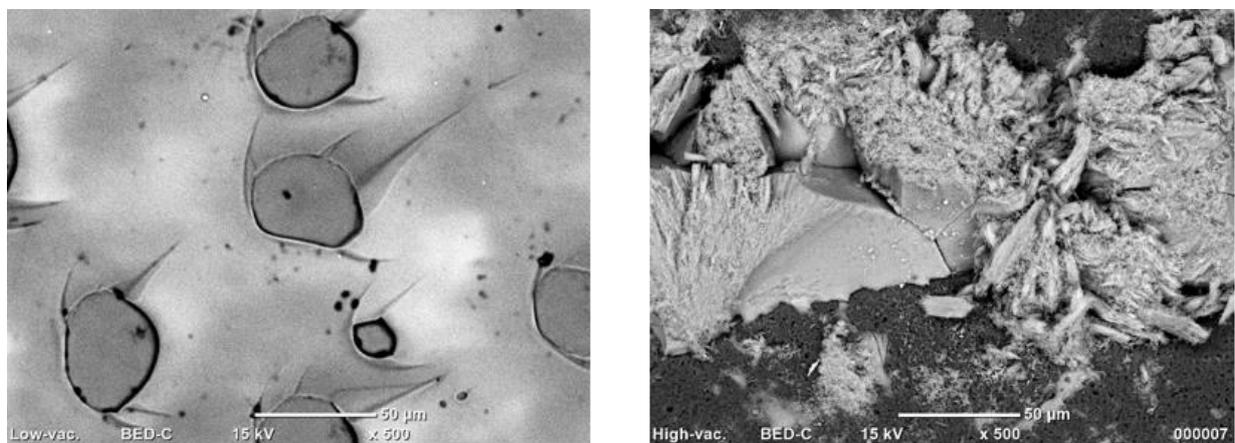


Figura 3.22: Confronto tra le micrografie del campione giuntato con SAY tramite processo assistito da laser prima (sinistra) e dopo (destra) test in autoclave statica.

In Figura 3.22, nell'immagine di sinistra, è riportata la microstruttura dello strato di giunzione così come ottenuto dopo giunzione assistita da laser. È possibile notare l'assenza di fasi cristalline rilevabili, e la particolare morfologia del materiale, con delle aree globulari che possono essere individuate all'interno di una sorta di matrice di colore più chiaro. Nell'immagine a destra, acquisita allo stesso ingrandimento di quella a sinistra, appare evidente la completa variazione della struttura del materiale, che ha perso questa particolare struttura bi-composta e mostra un colore unico, con zone deteriorate e

materiale meno coeso. Questo aspetto è ragionevolmente correlabile con l'azione corrosiva dell'acqua durante il test in autoclave.

3.1.1.3. Resistenza delle giunzioni SAY alla corrosione idrotermale

“Il Trovatore” ha fornito delle linee guida per quanto riguarda la selezione dei provini per i test in autoclave, suggerendo che debbano essere promossi a questa fase solo i materiali più promettenti. La filosofia seguita consiste nell'indagare prima di tutto sulla resistenza in autoclave statica, e far proseguire all'autoclave dinamica solo le categorie di campioni che abbiano mostrato un comportamento accettabile. Lo stadio attuale è proprio quello di validare le giunzioni SAY su SiC_f/SiC, su substrati di geometria ottimizzata, in una situazione di tipo CORTELINI. L'ultimo step, in caso di risposta positiva, sarebbe un test finale in ambiente ricco di vapore a 1200°C, per simulare le condizioni eccezionali che possono verificarsi in un reattore a seguito di un incidente di tipo LOCA. Questo tipo di test è ancora in fase di sviluppo: fin ora ha ospitato solo i materiali che sono stati selezionati per creare i tubi di contenimento del combustibile, quindi compositi CVI-SiC_f/SiC, leghe FeCrAl, e alcune MAX *phases*. I CMC hanno mostrato un'elevatissima resistenza, con una variazione in massa di appena 0,16%, alle condizioni di test (temperatura massima di 1600°C in presenza di vapore, con un tempo di mantenimento a tale temperatura di 30 minuti) [72].

È stato operato dunque un confronto delle caratteristiche dei materiali d'interesse (SAY *bulk* e campioni di carburo di silicio o composito giuntati con SAY) prima e dopo i test in autoclave, di tipo statico e dinamico. I test di caratterizzazione necessari in questa fase, di micrografia elettronica e studio composizionale (EDS, XRD), richiedono la distruzione del campione, per cui sono stati usati provini semplici, campioni piani di SiC_f/SiC giuntati con SAY con lo stesso trattamento termico utilizzato per i tubi, descritto nella sezione 3.1. Le stesse analisi sono state effettuate tanto su campioni massivi quanto sullo strato di giunzione tra due substrati di composito. Un certo numero di gocce di SAY *bulk* e di campioni piani di carburo di silicio con interstrato di SAY è stato sottoposto a trattamento termico, caratterizzato e poi sottoposto a test in entrambi i tipi di autoclave, per procedere infine ad un nuovo ciclo di caratterizzazione. Tutti questi campioni sono stati osservati con microscopio elettronico a scansione e sottoposti ad analisi EDS, e ne è stato ricavato lo spettro di raggi x.

L'analisi XRD è stata eseguita con diffrattometro X'Pert Philips, riportato in Figura 3.23, con acquisizione tra 10° e 70°, con uno scanning rate di circa un'acquisizione ogni 0,013°. Data la taglia ridotta dei campioni, in alcuni casi lamine sottili (a causa della delaminazione dello strato di giunzione), piccoli campioni *bulk* o strato di giunzione ancorato a substrato di carburo di silicio, si è fatto ricorso a porta-campioni dotati di un supporto polimerico per il montaggio nell'apparecchiatura. I campioni non sono stati polverizzati in quanto non avrebbero comunque fornito una quantità adeguata di polveri per l'analisi, ed inoltre ciò non avrebbe permesso di valutare le caratteristiche in sezione. Infatti, è stato osservato che la corrosione dei campioni è nella maggior parte dei casi limitata alla zona periferica, esposta direttamente al flusso, e dunque va tenuto conto dell'ipotesi che il materiale presenti condizioni diverse in superficie e nella zona *bulk*.



Figura 3.23: Strumento utilizzato per le analisi di diffrazione di raggi X.

Per l'osservazione della microstruttura e la valutazione della composizione dei campioni è stato usato un microscopio elettronico a scansione da banco JCM 6000+, equipaggiato con sonda EDS. I campioni sono stati posizionati su portacampione con piatto in oro, di altezza regolabile rispetto al supporto, mediante l'uso di un nastro conduttivo di grafite. Importante per questo setup la quota del campione, che deve emergere di circa 1 mm dal porta-campione, in modo che la distanza focale corrisponda a quella ottimale per l'analisi EDS, pari a 19.

Test in autoclave statica (stato dell'arte)

Il comportamento del vetroceramico SAY in autoclave statica è ormai noto: esso ha mostrato un'ottima resistenza, non riportando segni evidenti di deterioramento ed esibendo una variazione in massa praticamente nulla durante i test. Prove di tale comportamento sono riportate in Figura 3.24, nelle micrografie che riportano il confronto tra la microstruttura del vetroceramico SAY prima e dopo il trattamento in autoclave statica, e in Figura 3.25.

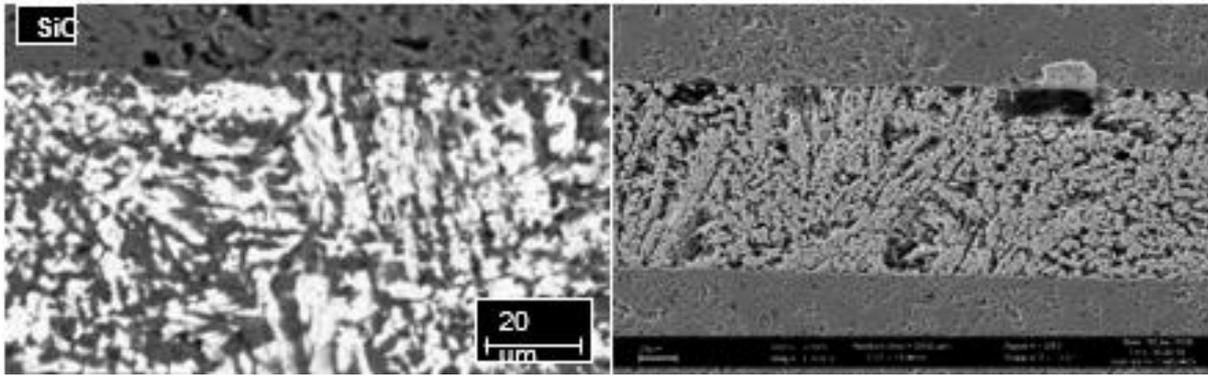


Figura 3.24: Micrografie di strato di giunzione SAY su substrati di SiC prima (sinistra) e dopo (destra) il test in autoclave statica.

In Figura 3.25 è possibile visualizzare i dati relativi ad un test condotto per 14 giorni in autoclave PARR. Questi test sono stati svolti da Koba Van Loo, della Katholieke Universiteit Leuven, Belgio in collaborazione con il SCK-CEN, Belgio (Dr. Konstantina Lambrinou). I campioni testati sono stati: substrati di carburo di silicio giuntati con SAY e con altri materiali (*RM-wrap*), tal quali e rivestiti con cromo, campioni bulk dei materiali di giunzione, e per confronto campioni di silicio e di carburo di silicio monolitici, tal quali e rivestiti con cromo. I materiali di interesse per la presente trattazione, vale a dire i campioni di SiC giuntati con SAY, hanno mostrato una variazione di massa praticamente nulla, fornendo la risposta migliore tra tutti i campioni giuntati.

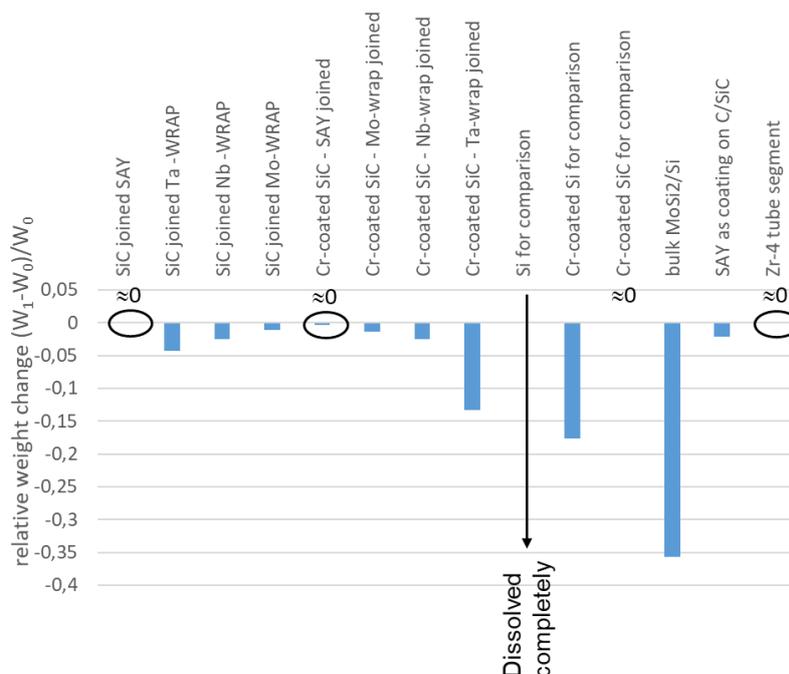


Figura 3.25: Dati di perdita di massa di SiC giuntati con diversi materiali, dopo 14 giorni di test in autoclave PARR. *Courtesy of Koba Van Loo.*

Non vale lo stesso per i campioni testati in autoclave dinamica, che sono andati incontro a rottura e dissoluzione importante del materiale di giunzione. L'attività sperimentale è stata allora volta a comprendere il motivo per cui questi campioni hanno mostrato scarsa resistenza nei test CORTELINI e a concepire interventi che possano migliorarne le prestazioni. La suscettibilità del SAY alla corrosione idrotermale potrebbe essere dovuta ad una delle tre fasi che lo compongono, e si è indagato infatti sulla microstruttura del vetroceramico prima e dopo i test in autoclave dinamica. Questa debolezza potrebbe però dipendere anche dalla resistenza della giunzione, e quindi dall'architettura dei campioni, elemento che potrà essere chiarito con i risultati post autoclave dei tubi giuntati con tappi di tipo II (CEA). Gli interventi a favore del miglioramento della resistenza alla corrosione idrotermale del SAY si potrebbero dunque esplicare in un'ottimizzazione della sua composizione, nella variazione del design dei campioni o in una sua protezione, ad esempio tramite rivestimento con materiale dalle ottime performance in ambiente di autoclave. In ultimo, è stato operato un confronto tra la giunzione SAY ottenuta con "metodo vetroceramico", tramite trattamento termico tradizionale, e quella realizzata con riscaldamento localizzato tramite laser, per indagare la possibile influenza del metodo di trattamento sulla microstruttura e quindi sulla resistenza alla corrosione del materiale intermedio.

In Figura 3.26 sono riportati dei dati relativi a test dinamico, in autoclave CORTELINI, condotto per 30 giorni. Sono mostrate le variazioni in massa relative di un campione *bulk* di vetroceramico SAY (SAY bulk-2) e di due campioni di carburo di silicio giuntati con SAY tramite trattamento termico (SiC-SAY A2 ed A4), assieme ad alcuni compositi SiC/SiC. È evidente la preoccupante perdita di materiale che ha coinvolto i campioni contenenti il SAY, soprattutto riguardo quelli giuntati, in cui lo strato di giunzione si è completamente distaccato dai substrati di SiC, mentre la goccia di vetroceramico non rivestita ha avuto una grande perdita di massa, ma non si è completamente dissolta in queste condizioni di analisi. Probabilmente ciò è dovuto all'esigua quantità di materiale interposto presente tra i substrati giuntati, rispetto al volume di materiale costituente la goccia *bulk*.

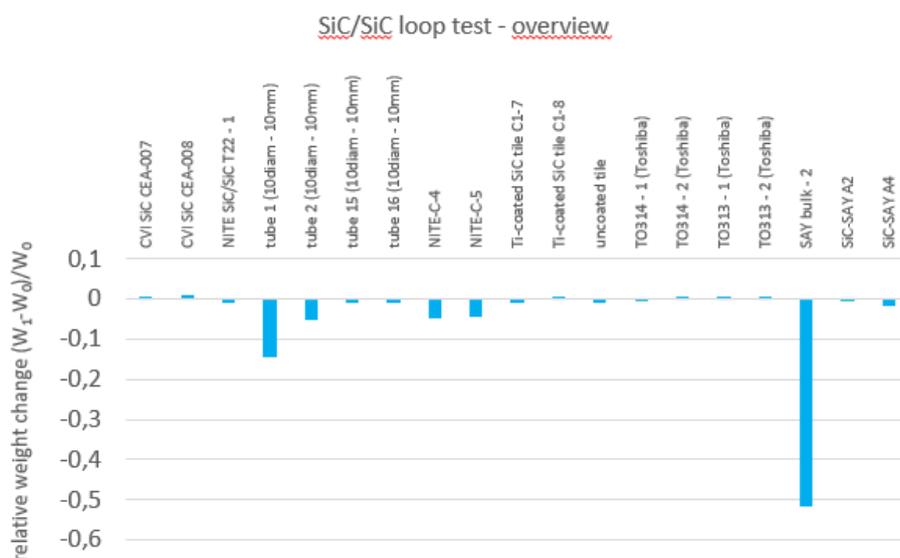


Figura 3.26: Panoramica della variazione relativa in massa di alcuni campioni posti in autoclave dinamica per 30 giorni. *Courtesy of Koba Van Loo.*

I dati relativi ai campioni giuntati SiC SAY A2 e SiC SAY A4 non sono rappresentativi, visto che la giunzione non ha resistito e le due parti di ogni provino si sono separate durante il test, come è possibile visualizzare in Figura 3.27. La pastiglia bulk di SAY, completamente esposta all'ambiente di autoclave e al flusso, ha subito un'importante perdita di massa, pari addirittura al 50%.

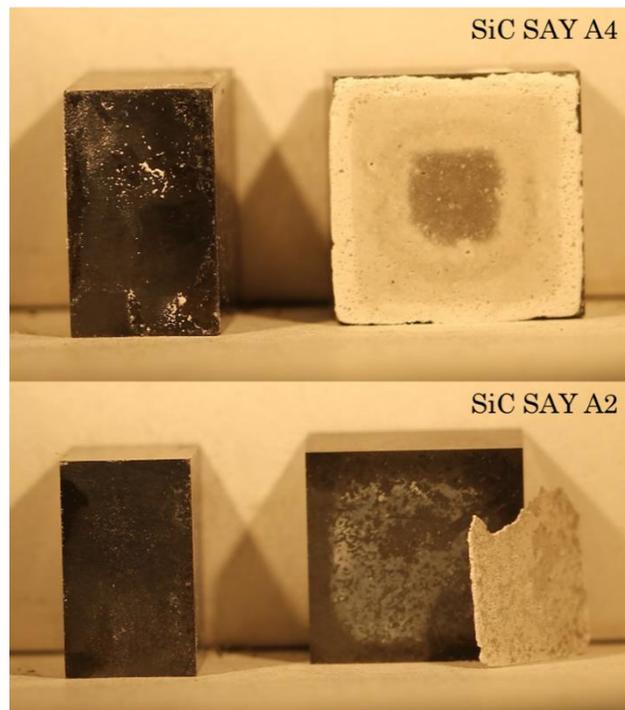


Figura 3.27: Campioni di SiC giuntati con SAY dopo 30 giorni in autoclave dinamica. *Courtesy of Koba Van Loo.*

L'aspetto dello strato di giunzione dopo autoclave dinamica può essere visualizzato in Figura 3.28, che riporta una micrografia ottenuta al SEM dall'osservazione del campione SiC SAY A4. Il fronte del materiale appare ritirato rispetto allo spigolo del substrato di carburo di silicio sottostante, ed è caratterizzato da una serie di cavità di diversa dimensione, distribuite su tutta la superficie.

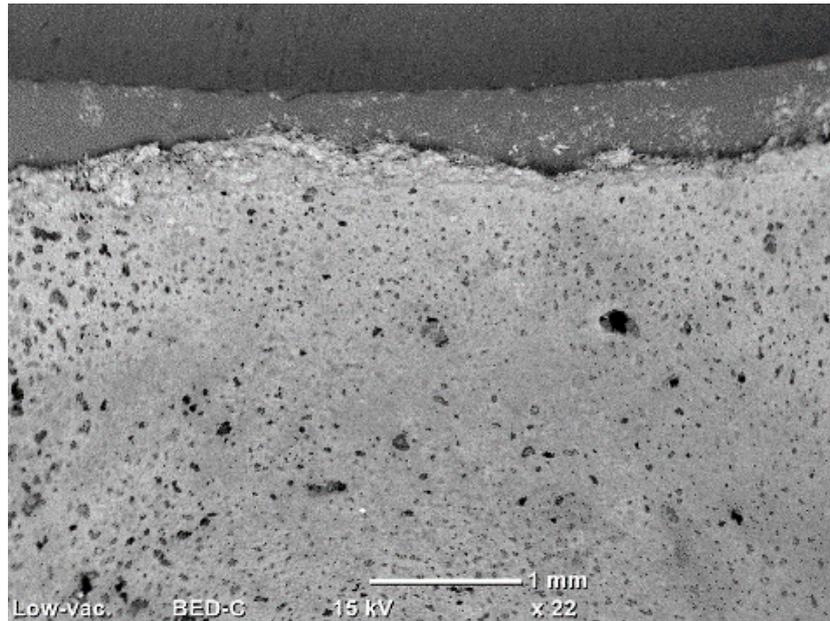


Figura 3.28: Aspetto dello strato di giunzione su campione delaminato di SiC giuntato con SAY, sottoposto a test in autoclave dinamica.

È bene sottolineare che non è stato ancora formulato un criterio *go/no go* per l'approvazione di un materiale in autoclave. Per il momento questi test si basano sul confronto reciproco delle perdite in massa tra diversi materiali candidati come strato intermedio della giunzione, e sul rapporto rispetto alle performance dei substrati. Si tratta dunque di una sorta di test di screening che permettano di individuare i materiali più promettenti tra tutti quelli che sono stati proposti nell'ambito de "Il Trovatore", in modo da concentrare gli sforzi di ricerca e sviluppo solo sui più adatti.

Per valutare ciò che è accaduto al SAY durante i test in autoclave, sono stati selezionati tre provini, catalogati in Figura 3.29:

- Campione 1748: substrato di carburo di silicio, derivante da lamine piane di SiC giuntate con SAY, il tutto trattato in autoclave PARR. Il campione è stato portato a rottura ed analizzato con XRD e SEM + EDS, per confronto diretto con campione proveniente da autoclave dinamica.
- Campione 1714: campione di SAY bulk, testato in CORTELINI, sottoposto in seguito a XRD e SEM + EDS.
- Campione SiC SAY A2: lamine a sezione quadrata di carburo di silicio, giuntate con SAY. Testato in autoclave dinamica e sottoposto a SEM, EDS e XRD.

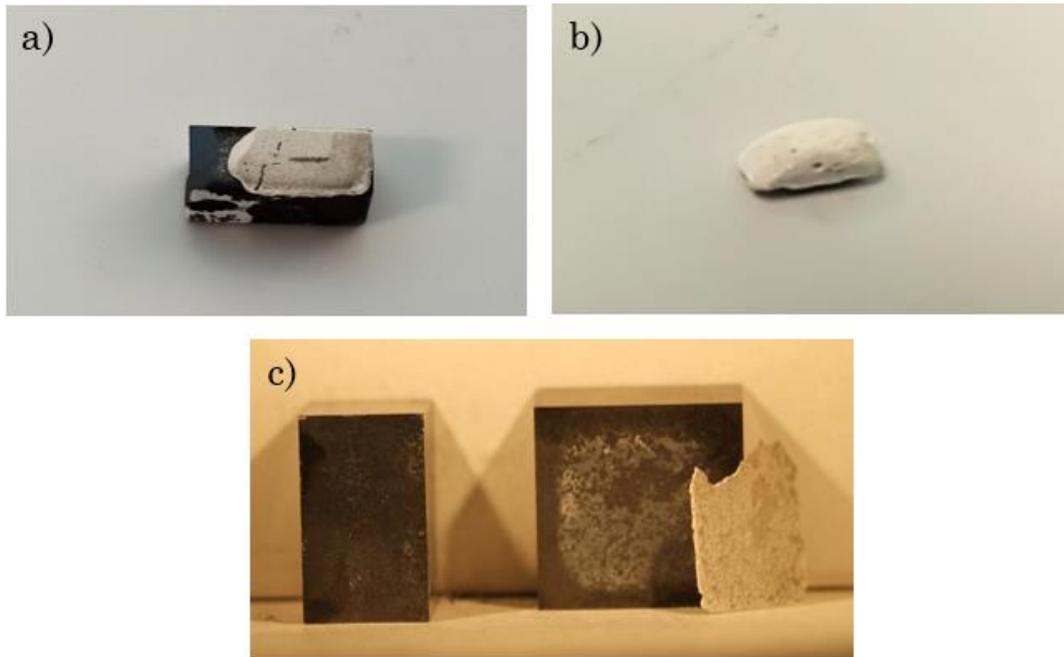


Figura 3.29: Campioni a) 1748 b) 1714 e c) SiC SAY A2.

3.1.1.4. Discussione dei risultati di resistenza delle giunzioni SAY alla corrosione idrotermale

I campioni analizzati sono materiali vetroceramici essenzialmente non conduttivi e non sono stati metallizzati, per cui la chiarezza dell'immagine ne risulta inficiata. Si è cercato di superare come possibile questo inconveniente, analizzando il campione con un basso grado di vuoto e sfruttando le immagini fornite dagli elettroni BSE in modalità compositiva. Nella Figura 3.30 sono riportate micrografie rappresentanti il vetroceramico SAY in tre fasi differenti: materiale così come prodotto (a), dopo test in autoclave statica (b) e dopo test in autoclave dinamica (c, d). Notare che né i campioni, né le superfici degli eventuali substrati, sono stati lucidati prima dell'analisi.

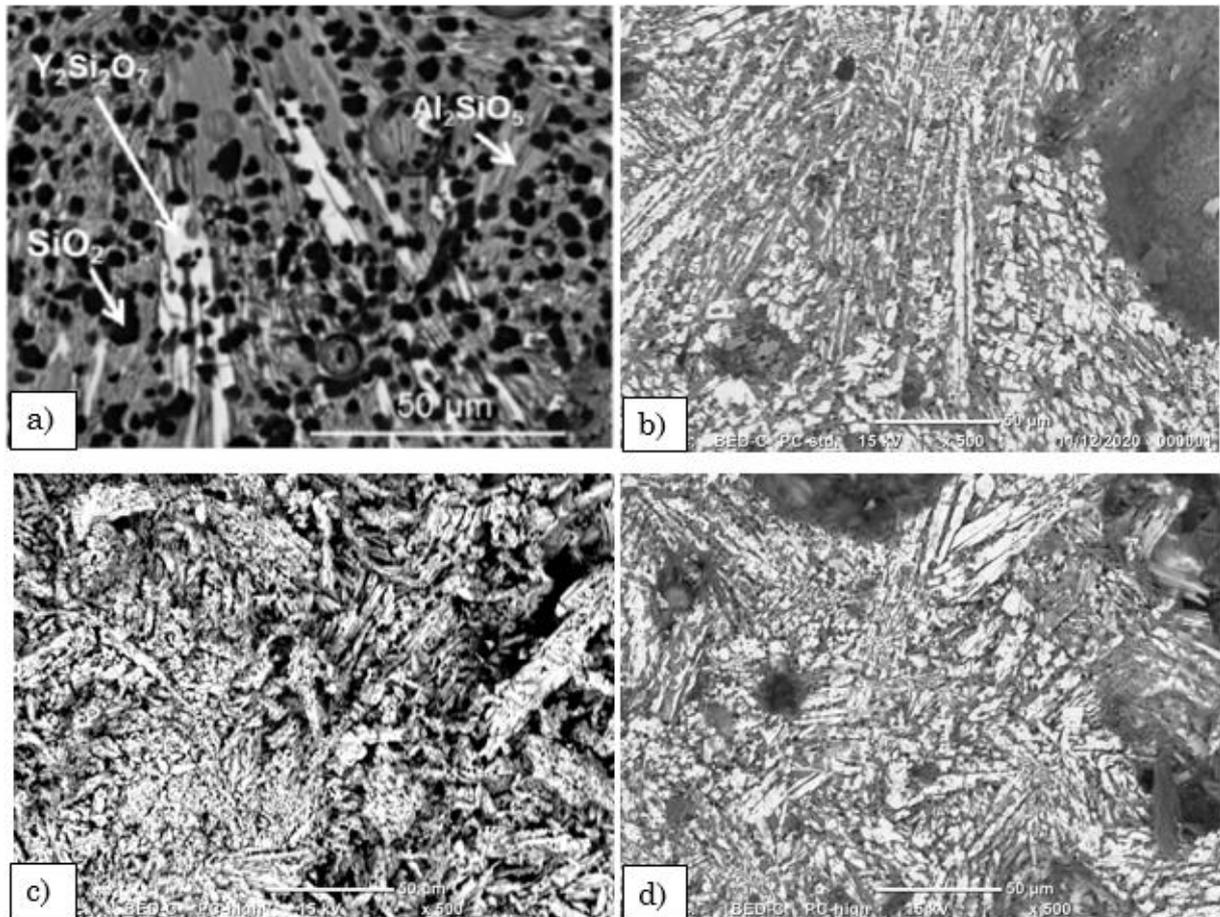


Figura 3.30: Micrografie dei campioni a) SAY pre-autoclave [64] b) 1748 c) 1714 e d) SiC SAY A2. Campioni non lucidati.

Nell'immagine del SAY così come prodotto sono state evidenziate le tre fasi ceramiche che sono state identificate al suo interno, la cristobalite (cristalli globulari scuri), la mullite (cristalli grigi) e la keivite (disilicato di ittrio, cristalli allungati bianchi). Nelle figure dopo autoclave, in generale, appare ancora molto evidente la separazione tra le due fasi mullite e keivite, con i cristalli di quest'ultima che appaiono come immersi in una matrice di alluminosilicato, ma è più difficile rintracciare cristalli del polimorfo della silice. Non sono rilevabili variazioni evidenti nella microstruttura del materiale tra il campione post autoclave statica (b) e quello post dinamica (d), mentre l'aspetto frastagliato e disordinato dei cristalli nel campione SAY bulk post autoclave dinamica (c) potrebbe essere dovuto alla morfologia del campione, che potrebbe aver influito sul risultato in due modi: il campione bulk in autoclave è sicuramente più esposto all'azione corrosiva del fluido rispetto all'analogo materiale interposto tra due lamine, che riceve una sorta di protezione ed espone meno superficie all'ambiente, ed inoltre la curvatura del campione (Figura 3.30, b) rende difficile l'acquisizione di un'immagine pulita al microscopio elettronico.

Parallelamente all'acquisizione di immagini tramite SEM, sono state condotte analisi semi-quantitative composizionali con sonda EDS. La doverosa premessa riguarda i limiti quantitativi e di sensibilità di tale tecnica, che è classificata come semi-quantitativa. Lo strumento ha infatti la tendenza a sovrastimare gli elementi più leggeri, come l'ossigeno,

che risulta infatti ampiamente sovrastimato in tutte le analisi. Inoltre, l'analisi composizionale non ha la capacità di essere puntuale, nonostante le impostazioni del software. Di conseguenza i dati ricavati da zone delle micrografie localizzate sono da considerare con cautela, soprattutto se usati per l'identificazione della composizione delle diverse fasi che compongono il materiale.

Del campione 1748, analizzato dopo autoclave statica, viene riportata una mappatura ottenuta con sonda EDS (Figura 3.31) che mette in evidenza la concentrazione di alluminio ed ittrio nelle diverse zone della micrografia. La mappa cromatica di Figura 3.31 mostra chiaramente la differenza di distribuzione degli atomi di alluminio (in verde) e di ittrio (in rosso), con l'ittrio chiaramente accumulato in corrispondenza dei cristalli allungati che nelle micrografie ottenute con elettroni BS appaiono bianchi, e l'alluminio accorpato nella zona negativa rispetto a tali cristalli.

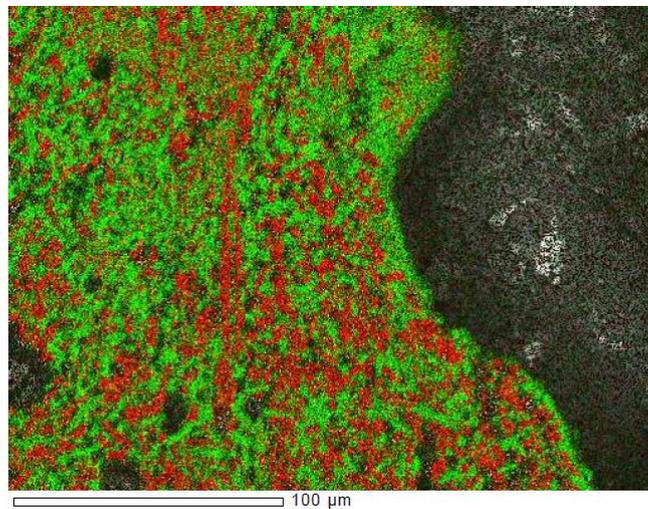
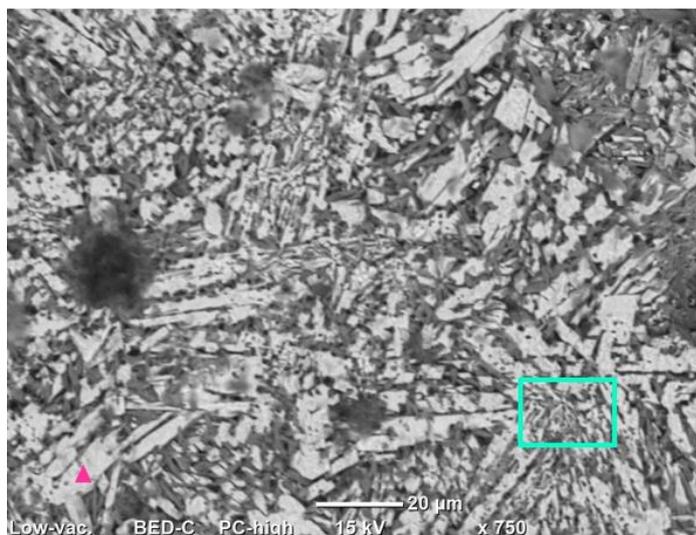


Figura 3.31: Mappa alluminio (verde) e ittrio (rosso) del campione 1748.

In Figura 3.32 sono invece riportati risultati di analisi EDS sul campione SiC SAY A2, testato dopo autoclave dinamica. L'analisi puntuale relativa al cristallo bianco è in sostanza concorde con la composizione della keivite, riportando una percentuale atomica minima di alluminio. La zona grigia presenta anch'essa una composizione coerente con la presenza di mullite, data la quasi totale assenza di atomi di ittrio rilevati.

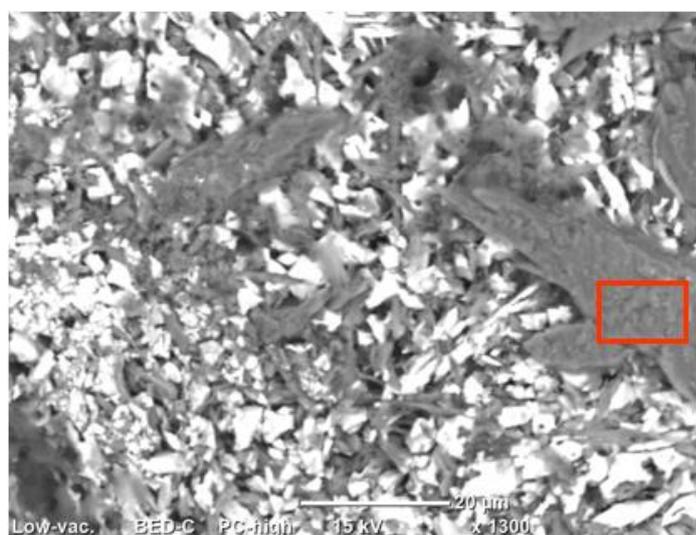


▲

%atomica			
O	Al	Si	Y
72,45%	2,89%	13,5%	11,16%

■

%atomica			
O	Al	Si	Y
69,85%	9,38%	12,33%	8,44%



■

%atomica			
O	Al	Si	Y
71,05%	27,25%	1,25%	0,45%

Figura 3.32: Percentuali atomiche degli elementi rilevate da sonda EDS su campione SiC SAY A2, post autoclave dinamica.

Le analisi composizionali sono state accompagnate dall'acquisizione di spettri XRD, per validare le ipotesi composizionali sui materiali. È necessario riportare campioni 1714 e A2 sono stati posizionati sul porta campione attraverso l'uso di un supporto polimerico, a causa del loro esiguo volume. In Figura 3.33 è riportato un confronto tra gli spettri dei tre campioni selezionati. In particolare, sono visibili i picchi del campione 1748, testato in autoclave statica, del campione A2 e del campione 1714, testati in autoclave dinamica.

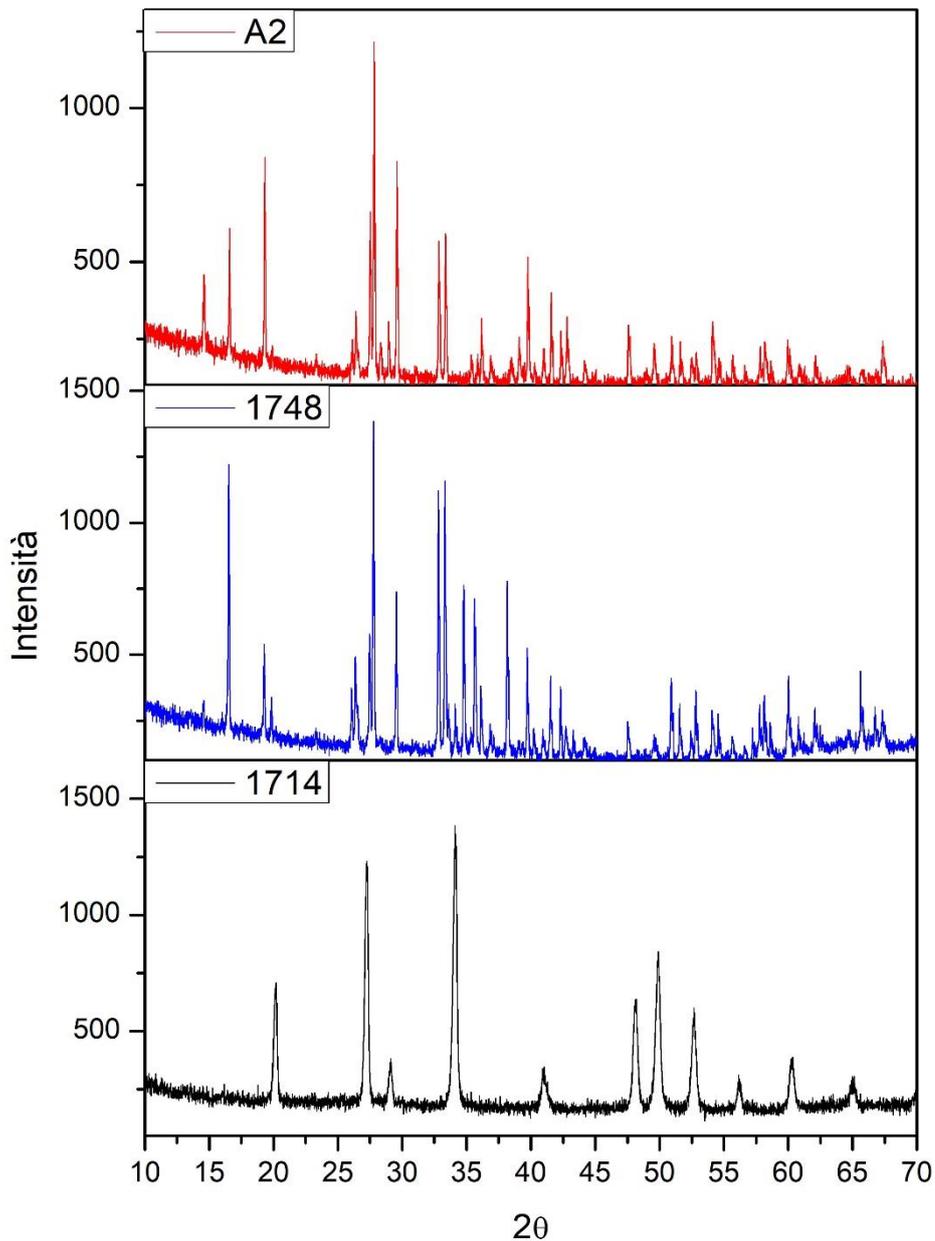


Figura 3.33: Confronto tra gli spettri XRD dei campioni (dall'alto verso il basso): SiC SAY A2, SiC SAY 1748, SAY bulk 1714.

Vi sono differenze tra gli spettri del campione A2 ed il 1714, pure testato in autoclave dinamica ma in configurazione massiva, non come strato di giunzione. Lo spettro del campione 1714 appare infatti composto da meno picchi, più distanziati ed intensi rispetto a quelli degli altri campioni. Il picco principale, a circa 34° , non è presente negli altri campioni, così come i tre picchi ad alta intensità nella zona $48-53^\circ$. Nel campione 1714 mancano inoltre i tre picchi nella zona $14-20^\circ$, che pur sono presenti nello spettro del campione A2, che ha subito gli stessi test del 1714. Tali discrepanze potrebbero essere ascritte alla diversa struttura del campione, una pastiglia massiva totalmente esposta all'attacco dell'ambiente di autoclave, confrontata con una lamina che almeno per una certa quantità di tempo ha esposto all'acqua solo una porzione della propria superficie.

Inoltre, il campione 1714 non ha superfici piane, ma una morfologia arcuata, che potrebbe aver inficiato sull'acquisizione dello spettro.

Lo spettro completo del campione A2 è riportato in Figura 3.34.

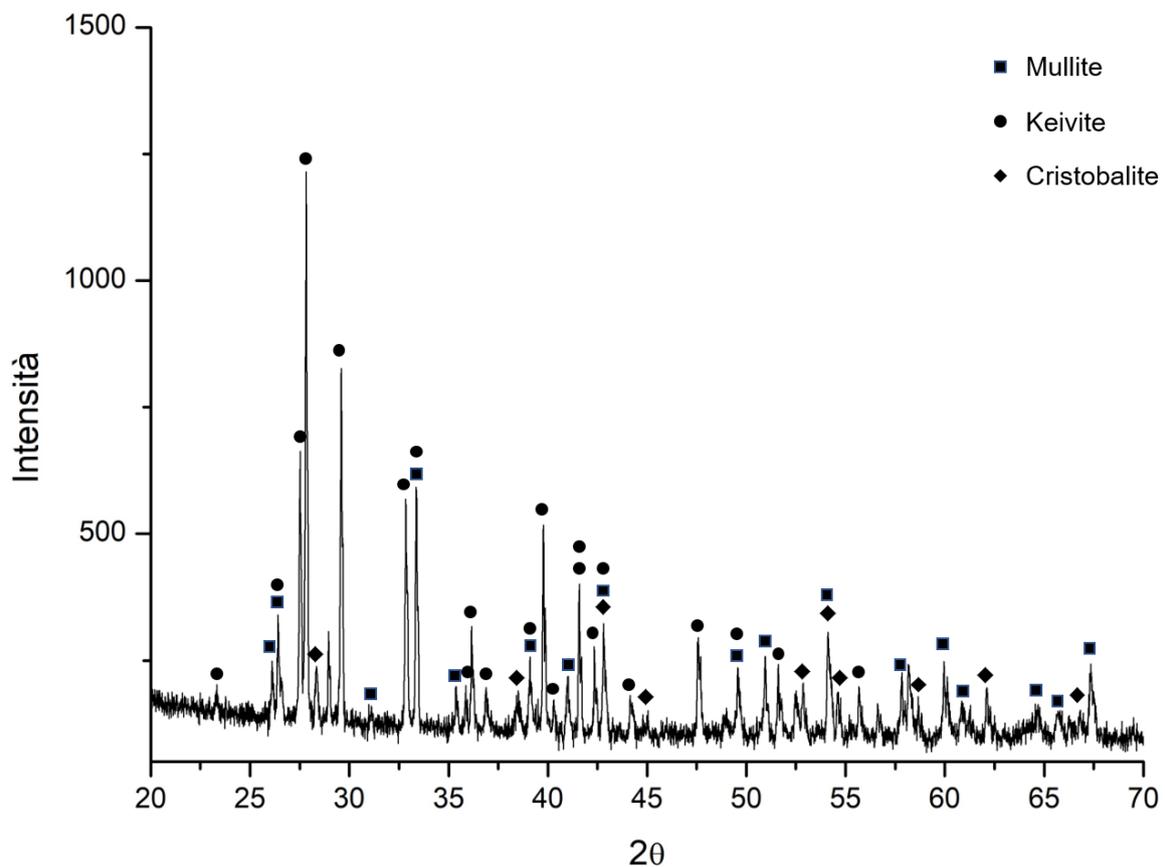


Figura 3.34: Spettro XRD della lamina di materiale di giunzione ricavata dal campione SiC-SAY A2.

Si consideri lo spettro ricavato per il vetroceramico SAY così come ottenuto, riportato in Figura 3.5. È evidente la maggiore corrispondenza di tale profilo con quelli del campione testato nella sola autoclave statica e del campione A2 (in entrambi i casi si trattava di lamine interposte a due corpi giuntati).

Dunque, è necessario eseguire ulteriori caratterizzazioni e maggiori studi teorici per cercare di comprendere quali fattori siano causa del distacco del vetroceramico SAY dal substrato di SiC in ambiente di autoclave dinamica. Allo stesso tempo, sono state ricercate

delle soluzioni pratiche che mirassero al miglioramento di tale limite del materiale. Sono state individuate essenzialmente due strade:

- Una variazione, entro un certo limite, della composizione del vetroceramico SAY.
- La protezione della zona di giunzione con un rivestimento a base di cromo.

3.2. Variazione della composizione del sistema - Giunzione con granato YAG

La scelta del granato YAG come composizione sostitutiva del vetroceramico SAY per realizzare una giunzione con metodo vetroceramico per tubi di SiC#/SiC in ambiente LWR deriva dall'osservazione dei dati di studi preliminari sulla resistenza di vari ossidi in ambiente di autoclave. La composizione dello YAG ricade nello stesso sistema ternario in cui è individuata la composizione del SAY, come riportato nel diagramma di stato in Figura 3.35. Come è possibile apprezzare nel grafico in Figura 3.36, lo YAG ha mostrato eccellenti prestazioni sia in ambiente statico sia in quello dinamico, rivelando una perdita in massa nulla o estremamente ridotta.

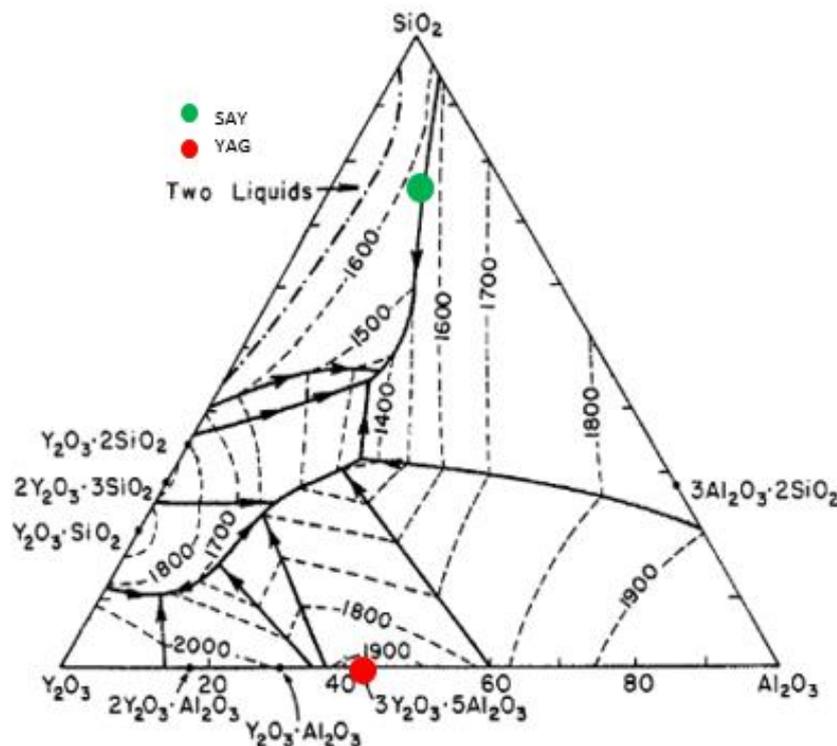


Figura 3.35: Diagramma di stato ternario del sistema silice-allumina-ittria con indicazione della composizione del SAY (in verde) e dello YAG (in rosso) [65].

Vista la penuria di letteratura sulla resistenza alla corrosione idrotermale delle fasi cristalline ottenute dopo il trattamento del vetro SAY, e soprattutto visti i risultati

riportati nel paragrafo 3.1.1.4, è stato deciso di valutare anche un approccio diverso per la selezione di materiale di giunzione, selezionando una diversa composizione all'interno del sistema silice-allumina-ittria. Questo secondo approccio ha le sue basi in studi che confrontano le prestazioni di diversi materiali (in particolare ossidi) nelle condizioni di autoclave di nostro interesse. Tale lavoro evidenzia la perdita di peso di determinati ossidi, sottoposti a test in autoclave statica e dinamica. Le condizioni di test sono quelle riportate in Tabella 3.4 nel paragrafo 3.1.1 e le analisi sono state svolte presso i laboratori di SCK-CEN da Koba Van Loo. Dalle analisi in questione è risultato come i materiali più performanti nelle condizioni di test siano lo YAG e lo spinello di magnesio e alluminio $MgAl_2O_4$, come apprezzabile dalla Figura 3.36.

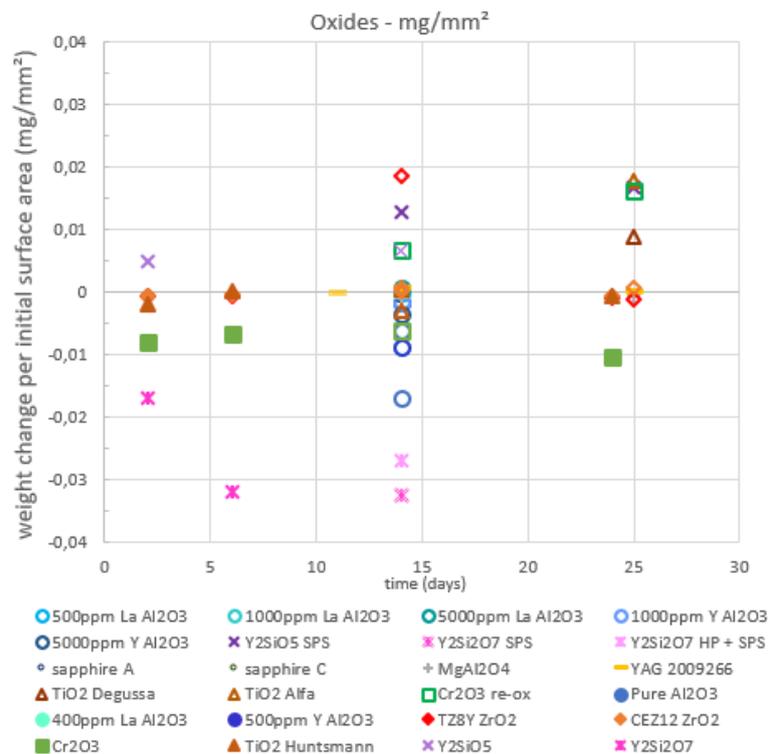


Figura 3.36: Dettaglio dei materiali che mostrano perdita di peso ridotta o nulla. I simboli vuoti indicano test in autoclave statica, i simboli pieni quelli in autoclave dinamica (*loop test*). Courtesy of Koba Van Loo.

Lo YAG è un granato di ittrio e alluminio. I granati sono tipicamente materiali silicatici, con struttura $A_3B_2C_3O_{12}$, mentre lo YAG presenta una formula $Y_3Al_5O_{12}$ ($Y_3^{3+}Al_2^{3+}Al_3^{3+}O_{12}$). La struttura del granato YAG, di produzione sintetica, è riportata in Figura 3.37: è avvenuta una completa sostituzione degli ioni Si^{4+} con ioni Al^{3+} , La struttura è data da gruppi con diversa coordinazione, uniti tra loro:

- AO_8 , nel caso dello YAG la struttura a coordinazione 8 ospita lo ione Y^{3+} . Il gruppo dodecaedrico è rappresentato in grigio nell'immagine, con lo ione ittrio al centro, coordinato con otto ioni ossigeno. Lo ione ittrio, di grandi dimensioni, è allocato

nella struttura a numero di coordinazione otto per compensare la carica negativa derivante dalla sostituzione del Si^{4+} con l' Al^{3+} nel sito a coordinazione tetraedrica.

- BO_4 , dove B è il catione Al^{3+} che coordina quattro ioni ossigeno. Il gruppo tetraedrico è rappresentato in verde nell'immagine.
- MO_6 , dove M è il catione Al^{3+} che coordina 6 ioni ossigeno. Il gruppo ottaedrico è rappresentato in blu nell'immagine.

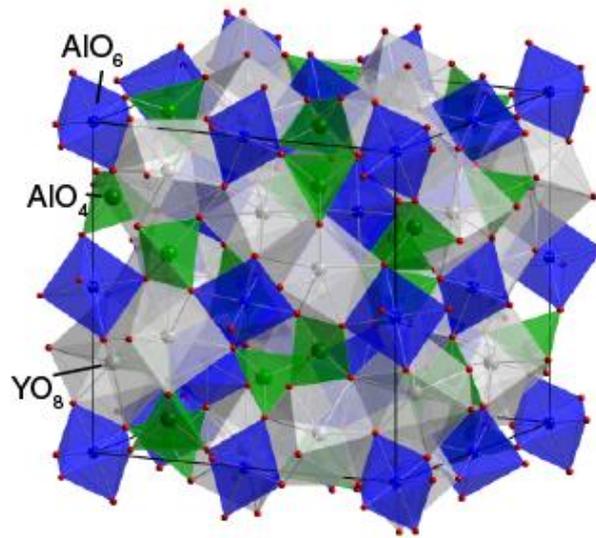


Figura 3.37: Cella cristallina del granato di ittrio e alluminio [74].

La composizione stechiometrica dello YAG è 62.5% mol Al_2O_3 , 37.5% mol Y_2O_3 , come mostrato nel diagramma di stato in Figura 3.38. Il diagramma mostra come lo YAG sia uno dei tre polimorfi stabili a temperatura ambiente del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , assieme allo YAM (struttura monoclina) e allo YAP (perovskite).

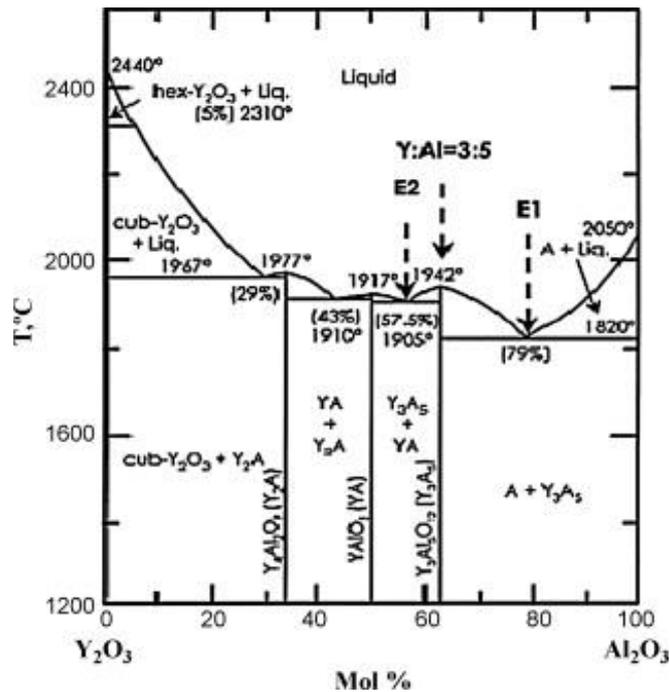


Figura 3.38: Diagramma di stato binario ittria-allumina.

Lo YAG ha un elevatissimo punto di fusione (1942°C) ed è uno degli ossidi ceramici conosciuti più resistenti al creep [75]. Il grande vantaggio di questo materiale, in merito all'applicazione da noi desiderata, è la sua grandissima resistenza alla corrosione idrotermale, dimostrata all'inizio del presente paragrafo, mentre il più grande svantaggio di esercizio è il coefficiente di dilatazione termica lineare, pari a $7.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [76]. Per risultare appetibile per la ricerca presentata, questo materiale dovrebbe rispettare i criteri presentati nel paragrafo 2.1, soprattutto la possibilità di essere ottenuto senza il ricorso ad alte pressioni e temperature. Lo YAG è un materiale che trova largo utilizzo tipicamente in applicazioni ottiche, come *host* di laser quando drogato con ioni di metalli di transizione (ad esempio Nd). Per tali applicazioni, il granato è tipicamente ottenuto in forma di monocristallo con metodo Czochralski o simile. Si tratta ovviamente di una tecnica inapplicabile per gli scopi qui illustrati, e soprattutto di scarsa utilità, dal momento che non è richiesto un materiale massivo, ma un materiale d'apporto in grado di consolidarsi nella formazione di una giunzione. La proposta è allora quella di traslare allo YAG il metodo vetroceramico utilizzato per il SAY. Proprio in virtù dell'applicazione tradizionale dello YAG nel settore dell'ottica, la ricerca di metodi di produzione del granato che siano meno dispendiosi e più rapidi è uno dei problemi principali, ma non molta letteratura è presente sulla via vetroceramica, per quanto sia stata presa in considerazione. L'idea sarebbe quella di ottenere YAG allo stato vetroso, per poter preparare una sospensione da applicare tra i substrati da giuntare, trattare termicamente e sfruttarne il flusso viscoso fino al consolidamento della giunzione, proprio in maniera analoga alla giunzione ottenuta con SAY.

Lo YAG è però un materiale caratterizzato dall'elevatissima tendenza a cristallizzare, come dimostra il suo fattore di Hruby [77], che definisce quantitativamente la stabilità

della fase vetrosa rispetto alla cristallizzazione, al riscaldamento, definito nell'equazione (3.1) come:

$$K_H = \frac{T_{onset} - T_g}{T_m - T_{onset}} \quad (3.1)$$

In Figura 3.39 sono riportate tre curve DSC ricavate per sferette vetrose di YAG, al variare della velocità di riscaldamento. Da tali curve è evidente la ridotta differenza tra la temperatura di transizione vetrosa e l'onset della cristallizzazione: l'intervallo di temperatura è di poche decine di gradi, per cui al riscaldamento del materiale la sua cristallizzazione avviene in maniera quasi immediata, dopo il raggiungimento del punto di transizione vetrosa. L'aumento della rampa di riscaldamento provoca un aumento di questo intervallo, ma non tale da bilanciare la maggiore velocità con cui tale intervallo verrebbe ricoperto: in sostanza, lo YAG non permetterebbe lo sfruttamento di una fase viscosa abbastanza a lungo da permettere la realizzazione della giunzione.

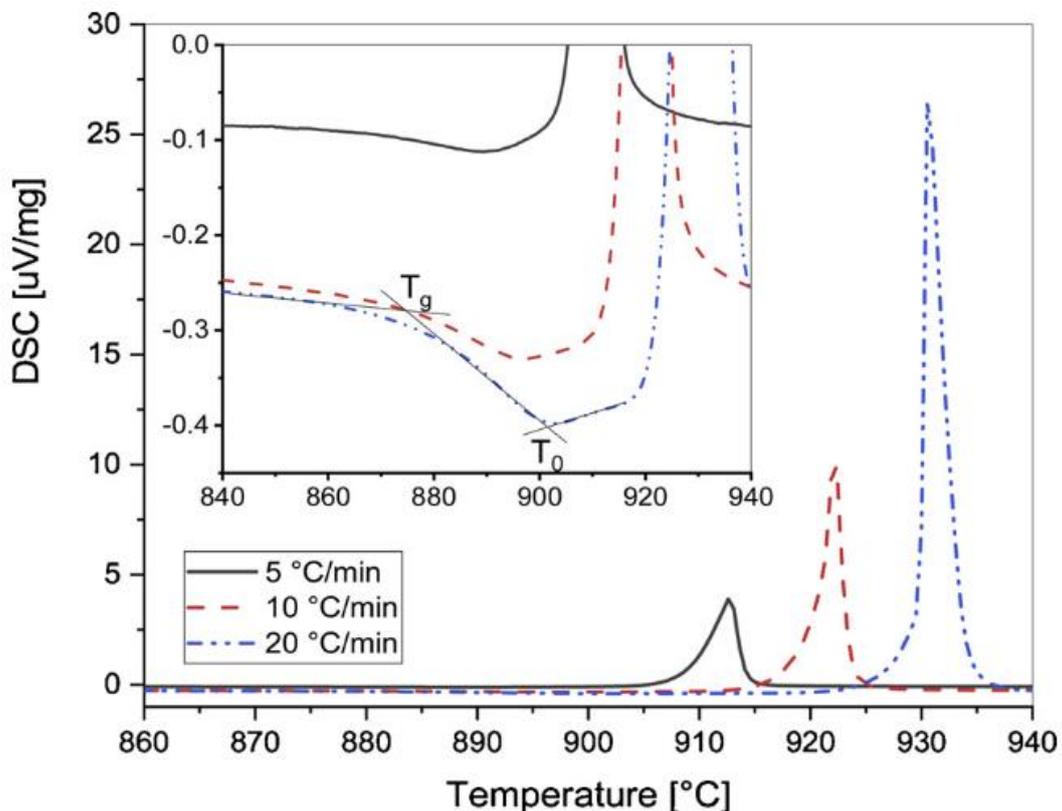


Figura 3.39: Curve DSC di sfere vetrose con composizione YAG, riportate al variare della rampa di riscaldamento [78].

Per ottenere un vetro con la composizione dello YAG sono state proposte in letteratura essenzialmente tre strade:

- Uso di levitatori aerodinamici accoppiati a laser a CO₂ per il trattamento di YAG cristallino, da portare a T>2000°C e tenere, durante il raffreddamento, non a

contatto con superfici solide, per evitare l'innescò di nucleazione eterogenea [77][75].

- Uso di torce ad alta T, alimentate con sfere di YAG cristallino ottenute tramite metodi sol-gel e derivati, da portate a $T > 2000^{\circ}\text{C}$, proiettare il fuso e raffreddarlo spruzzando acqua deionizzata per costringerlo in sferette dalla struttura amorfa [79].
- Deviazione dalla composizione dello YAG per aggiungere elementi o composti che possano aumentare la stabilità della fase vetrosa: eccesso di allumina [80], presenza di una quantità minima di silice [77], drogaggio con ioni di terre rare [81][82][83]. Il drogaggio ha lo scopo di stabilizzare la fase vetrosa per un intervallo di temperature più ampio.

Tenuto conto delle caratteristiche richieste al materiale di giunzione per applicazione in LWR con ATF, e dell'assortimento tecnologico dei laboratori a disposizione, è stato deciso di tentare di escludere materiali ottenuti con drogaggio di altri elementi e di acquisire una certa quantità di polveri vetrose di composizione YAG da un produttore esterno. Una quantità di dieci grammi di polveri vetrose con composizione di YAG è stata fornita dal gruppo guidato dal Professor Dusan Galusek, dell'*Alexander Dubèek University of Trenčín (Slovacchia)*. Tali polveri sono state prodotte con particolare metodo sol-gel e poi tramite torcia ad alta temperatura.

L'analisi sperimentale è stata improntata allo studio del comportamento di tale materiale al riscaldamento. Prima di tutto esso è stato analizzato con microscopio ottico riscaldante (HSM), per avere una prima visione del comportamento del campione al riscaldamento. In seguito, una sospensione di particelle vetrose con composizione YAG è stata posta come rivestimento su lamine di composito SiC/SiC (di produzione NITE Corporation) per valutarne il comportamento durante un trattamento isoterma. Inoltre, è stato concepito un metodo di riscaldamento alternativo con cui confrontare quello tradizionale: si intende tentare un riscaldamento rapido dello YAG tramite fascio laser, che lo potrebbe portare rapidamente alla temperatura in cui si potrebbe ottenere una fase viscosa, per cercare di evitare la cristallizzazione del granato per il maggior periodo di tempo possibile.

3.2.1. Studio sperimentale

Come primo passo per la caratterizzazione del campione ricevuto è stata condotta un'analisi in microscopio riscaldante, mostrato in Figura 3.40 e descritto nel paragrafo 3.1.

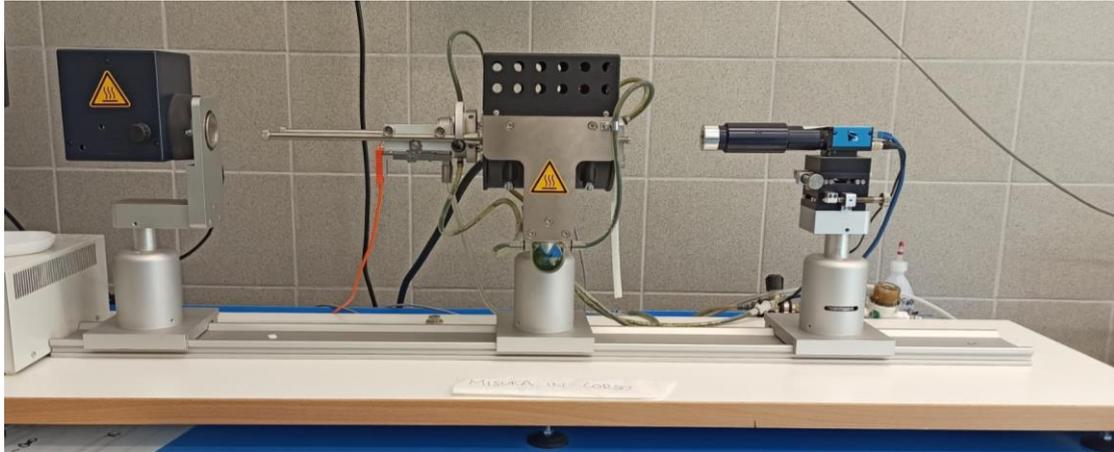


Figura 3.40: Microscopio riscaldante, strumento dei laboratori del gruppo *GLANCE* presso il dipartimento DISAT del Politecnico di Torino.

Il pellet è stato ottenuto per miscelazione delle polveri vetrose con alcol etilico ad ottenere uno *slurry*, introdotto poi in un *pellet die* che consente di ottenere un cilindretto di diametro e altezza di 3 mm. Il pellet di YAG è stato posto su un supporto piano di composito SiC/SiC (NITE) di dimensione quadrata circa 50x50 mm. In Figura 3.41 è riportato il dettaglio dell'asta di supporto del campione.

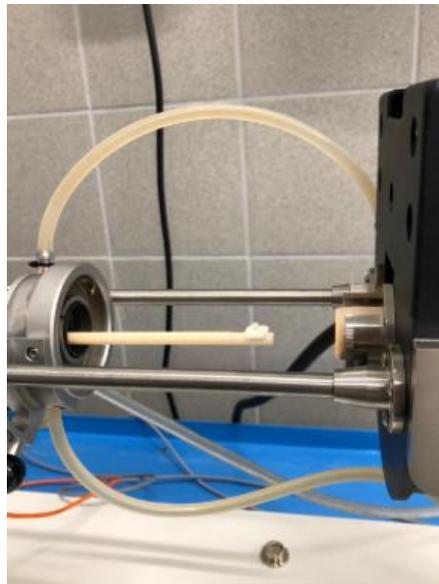


Figura 3.41: Dettaglio dell'asta di allumina che funge da supporto per il campione nel microscopio riscaldante (HSM). L'asta contiene anche la termocoppia deputata alla misura della temperatura del campione.

In Figura 3.42 è riportata la curva variazione relativa di area vs. temperatura del campione, ricavata con la misura in microscopio riscaldante per il pellet di polveri vetrose di YAG. Si noti come nell'intero arco della prova, tra 0 e 1200°C, condotta con velocità di

riscaldamento di 20 K/min, la variazione di superficie del campione sia limitata entro un range del 2%, con limite inferiore intorno al 99,8% e limite superiore intorno al 101,8%. Questo andamento fornisce come prima informazione la mancata espansione del pellet sul substrato, come è stato confermato dall'osservazione delle immagini acquisite dalla fotocamera con cui è equipaggiato lo strumento, che ha rivelato come il pellet non abbia mai perso la propria geometria a sezione rettangolare durante la prova. Il primo aumento superficiale è probabilmente dovuto alla dilatazione termica del campione soggetto a riscaldamento. Una prima diminuzione della superficie, intorno ai 400°C, sembra essere dovuta ad un piccolo collasso del pellet, come mostrato dalle immagini acquisite, che potrebbe essere dovuto alla modalità di preparazione del campione. Infine, intorno ai 900°C si assiste ad un evento di rapida diminuzione dell'area del campione. Dal confronto di questo dato con la curva DSC ottenuta a 20K/min, ricavata su analogo campione e riportata in Figura 3.39, è possibile ipotizzare che in tale punto sia avvenuta la rapida cristallizzazione del campione, evento che ha portato ad una diminuzione del suo volume, anche se ridotto. Il successivo aumento di superficie potrebbe essere dovuto ad una nuova dilatazione termica. Al termine del trattamento il pellet ha mostrato una certa compattezza, dando prova di aver subito una sinterizzazione, ed è stato facilmente rimosso dal supporto composito.

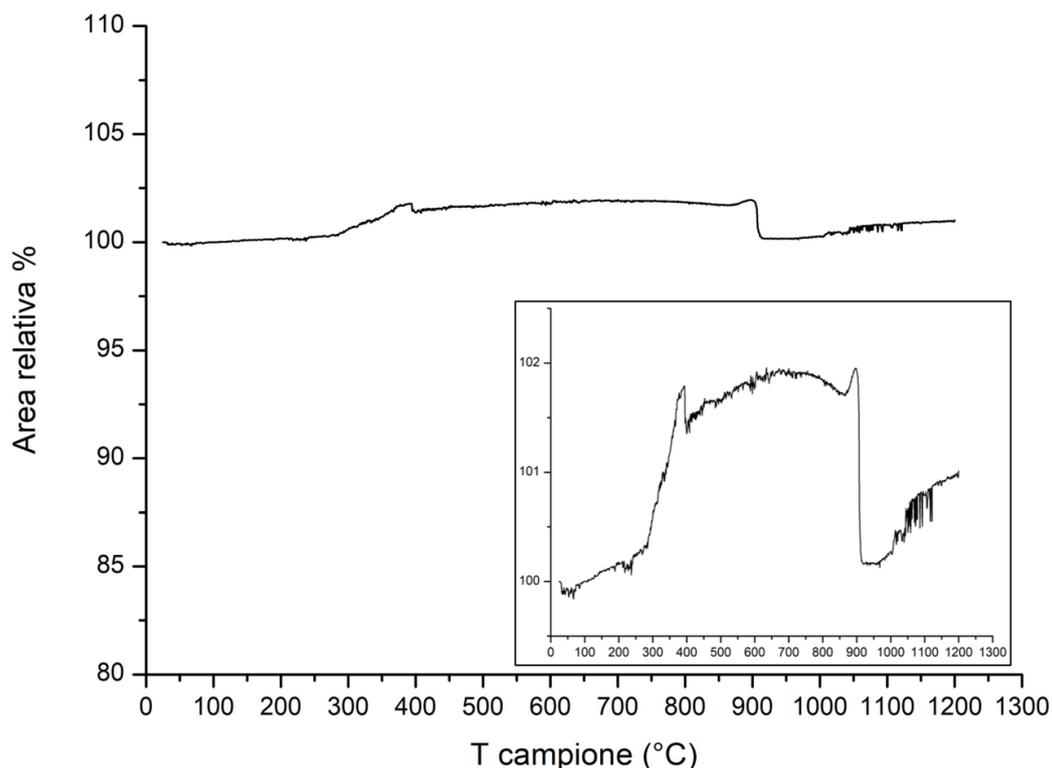


Figura 3.42: Curva che riporta la variazione relativa dell'area del campione al variare della temperatura, nel range 0-1200°C, ricavata con analisi al microscopio riscaldante.

L'indagine condotta con HSM non ha fornito elementi decisivi riguardo la comprensione del comportamento del vetro YAG al riscaldamento: come atteso, riscaldato alla velocità

di 20 K/min il campione ha rapidamente cristallizzato, ad una temperatura poco oltre quella che da studi precedenti è stata valutata come quella di transizione vetrosa (872°C [78]). È stato allora deciso di testare il comportamento del campione non più soggetto ad un riscaldamento progressivo, ma ad un riscaldamento isoterma, per diversi intervalli temporali. Due substrati di NITE SiC/SiC sono stati rivestiti con una sospensione di polvere di vetro YAG ed etanolo. Esse sono poi state poste, singolarmente, in forno a camera modello Carbolite-1300°C, direttamente alla temperatura individuata per l'adesione della sospensione al substrato. Prendendo sempre come riferimento le analisi DSC di Figura 3.39 ed in particolare la curva ottenuta a 20 K/min, è stato deciso di utilizzare un trattamento a 890°C, superiore alla T_g (872°C) e con un certo margine di sicurezza rispetto alla T_{onset} della cristallizzazione (903°C) per la rampa di riscaldamento considerata. Quando il forno, riscaldato dalle resistenze, ha raggiunto la temperatura designata, è stato rapidamente aperto per il minor tempo necessario, ed il campione, posizionato su supporto refrattario, è stato rapidamente introdotto al suo interno. Il primo campione è stato mantenuto entro il forno per un tempo di 15 minuti, il secondo per 30 minuti, monitorati con cronometro, dopo che lo strumento era tornato alla temperatura di riferimento. Dopo il tempo stabilito, i campioni sono stati prelevati e lasciati raffreddare, prima di essere osservati. Il rivestimento ottenuto dopo un tempo di residenza di 15 minuti si è facilmente distaccato dal substrato, sotto forma di scaglie, non lasciando nessuna porzione di materiale adesa ad esso. Tutt'altro risultato per il campione rimasto nel forno per 30 minuti: una parte del rivestimento si è distaccata come per il primo campione, ma una sottile lamina di materiale ha mostrato una buona adesione nei confronti del composito, come è possibile osservare in Figura 3.43.



Figura 3.43: Strato di coating YAG trattato a 890°C per 30 minuti, su substrato di SiC/SiC (NITE).

Per analizzare la natura dei materiali ottenuti con le tre analisi sopra descritte (pellet in microscopio riscaldante, coating a 890°C per 15 minuti, coating a 890°C per 30 minuti) e verificare che tipo di struttura sia stata ottenuta, sono state svolte analisi XRD su tutti i campioni. Il pellet, così come le porzioni di rivestimento che si sono separate dai substrati, sono stati analizzati in forma massiva (la quantità di materiale sarebbe stata troppo esigua per un'analisi su polveri) con lo strumento riportato in Figura 3.23. Il risultato della scansione è riportato in Figura 3.44.

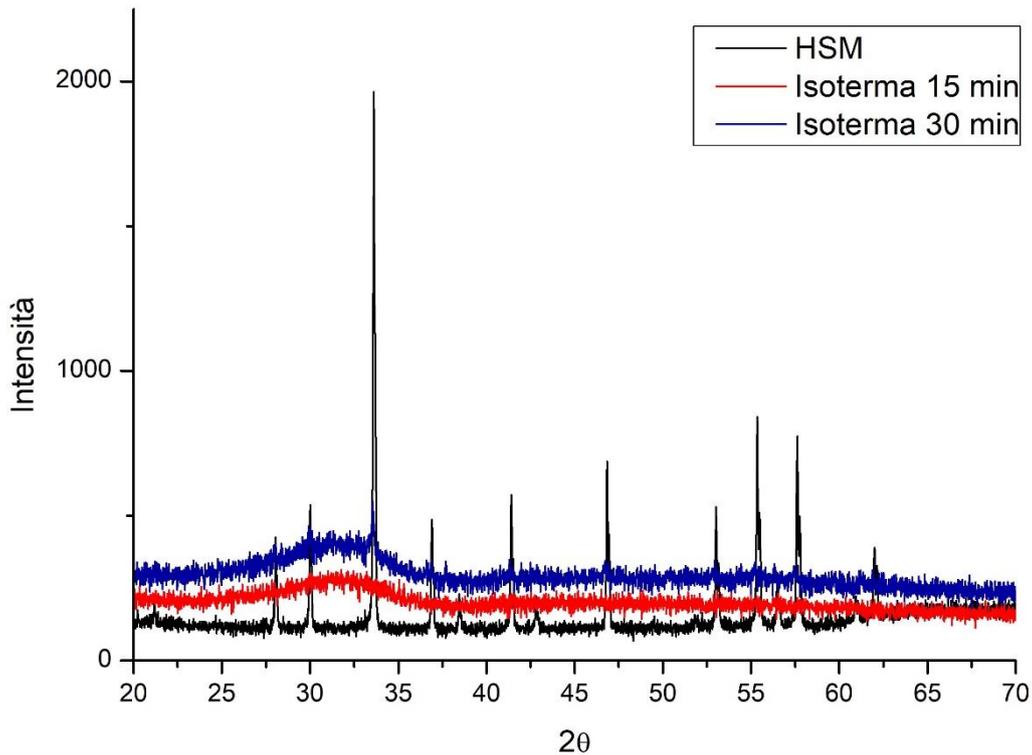


Figura 3.44: Confronto tra gli spettri di diffrazione di raggi X: la curva nera rappresenta il campione trattato in HSM, quella rossa lo slurry trattato a 890°C per 15 minuti, quella blu il campione trattato a 890°C per 30 minuti.

Le curve riportate in Figura 3.44 consentono un rapido confronto tra i tre campioni ottenuti. Il pellet di YAG che ha subito riscaldamento progressivo fino a 1200°C, con rampa di 20 K/min, in microscopio riscaldante, è completamente cristallino, con uno spettro esattamente corrispondente a quello del granato YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), riportato in dettaglio in Figura 3.45. Il risultato è in accordo con i dati di letteratura sulla temperatura di cristallizzazione delle polveri vetrose di YAG, che per una velocità di riscaldamento di 20 K/min riportano una T_{onset} di 903°C [78]. Le curve relative ai campioni trattati in forno a camera rivelano invece un materiale completamente amorfo, il che potrebbe suggerire la buona capacità del forno nel mantenimento del materiale ad una temperatura inferiore al suo punto di cristallizzazione, ed il ricorso a tempi di mantenimento che non hanno portato ad una preponderanza dell'aspetto cinetico del fenomeno. I due campioni sotto forma di rivestimenti sono comunque stati condotti ad una temperatura di poco superiore al punto di transizione vetrosa (890°C vs 872°C), per cui ci si attende che in quell'intervallo la viscosità del vetro sia molto alta. Potrebbe allora darsi la situazione per cui tempi di mantenimento molto più prolungati (superiori ad un'ora) siano necessari per ottenere una buona infiltrazione del materiale d'apporto nel substrato ed un'efficace adesione, fattore che spiegherebbe anche il diverso comportamento del materiale trattenuto a 890°C per 30 minuti rispetto all'analogo di 15 minuti. È altresì da tenere in considerazione la possibilità che tale adesione sia dovuta ad una reazione interfacciale tra lo *slurry* di YAG ed il composito sottostante. Il NITE SiCf/SiC è infatti ottenuto utilizzando degli additivi di sinterizzazione (Al_2O_3 , Y_2O_3 , il cui contenuto in moli totale è inferiore al 10%). È necessario

verificare con analisi composizionali e morfologiche la natura dello strato di materiale adeso al substrato.

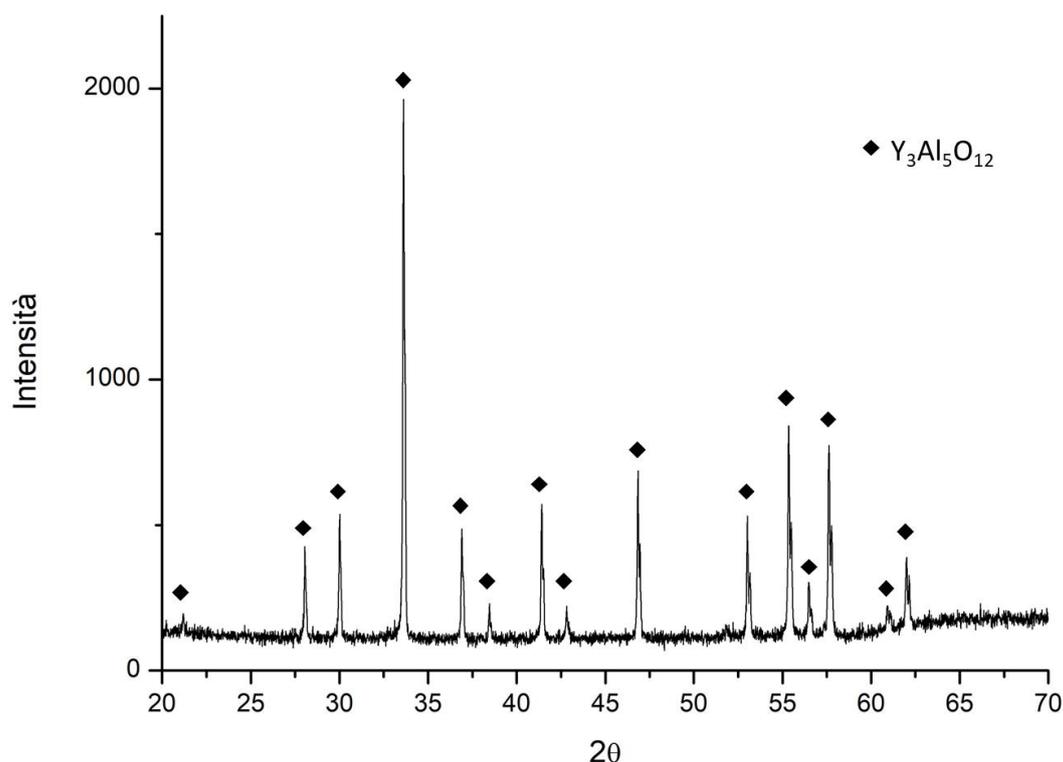


Figura 3.45: Spettro XRD del pellet di YAG ottenuto dopo trattamento in microscopio riscaldante a 1200°C (20 K/min).

Per fugare ogni dubbio circa la bontà delle analisi, esse sono state ripetute su substrati diversi, di carburo di silicio CVD ad alta purezza. Infatti, i compositi NITE sono prodotti con l'uso di una certa quantità di additivi, ossido di ittrio ed ossido di alluminio, che potrebbero aver influenzato la resa del campione (ad esempio, il trattamento in forno potrebbe aver promosso una inter-diffusione tra il materiale di rivestimento e gli additivi, falsando la valutazione dell'adesione dello YAG al substrato). Il trattamento in forno a camera è stato ripetuto su due substrati di SiC/SiC con rivestimento CVD, su ognuno dei quali è stato applicato uno strato di sospensione YAG + etanolo. Il tempo di mantenimento dei due campioni, alla temperatura selezionata di 890°C, è stato rispettivamente di un'ora e due ore, per fornire più tempo alla fase viscosa per bagnare i substrati. È necessario sottolineare che non è stato possibile ripetere il trattamento nello stesso forno a camera, modello Carbolite, utilizzato per le prove di 15 e 30 minuti, ma si è dovuto fare ricorso ad un forno diverso, modello Nabertherm, di cui è stata studiata la calibrazione per monitorare parimenti la temperatura. In Figura 3.46 è riportato il risultato di questo test. A sinistra è posizionato il campione che ha avuto tempo di residenza di un'ora, a destra due ore. Il rivestimento, dopo un'ora a 890°C, è risultato in una lamina coesa ma non adesa al substrato, mentre dopo due ore a 890°C il materiale non ha dato un risultato coeso, ma

granuloso, caratterizzato da un polverino fine ed alcuni agglomerati polverulenti di grandi dimensioni. In questo secondo campione la polvere fine di materiale di rivestimento appare più adesiva al substrato, ma facilmente removibile con sollecitazione meccanica.



Figura 3.46: Campioni di composito SiCf/SiC con rivestimento di SiC CVD, con rivestimento di YAG mantenuto in forno a 890°C per un'ora (campione di sinistra) e due ore (campione di destra).

Come prima caratterizzazione è stata svolta sul materiale di rivestimento dei campioni trattati in forno per una e due ore un'analisi di diffrazione di raggi X. I diffrattogrammi sono riportati in Figura 3.47. Entrambi i campioni risultano cristallini, con spettro perfettamente corrispondente con i picchi caratteristici del granato $Y_3Al_5O_{12}$.

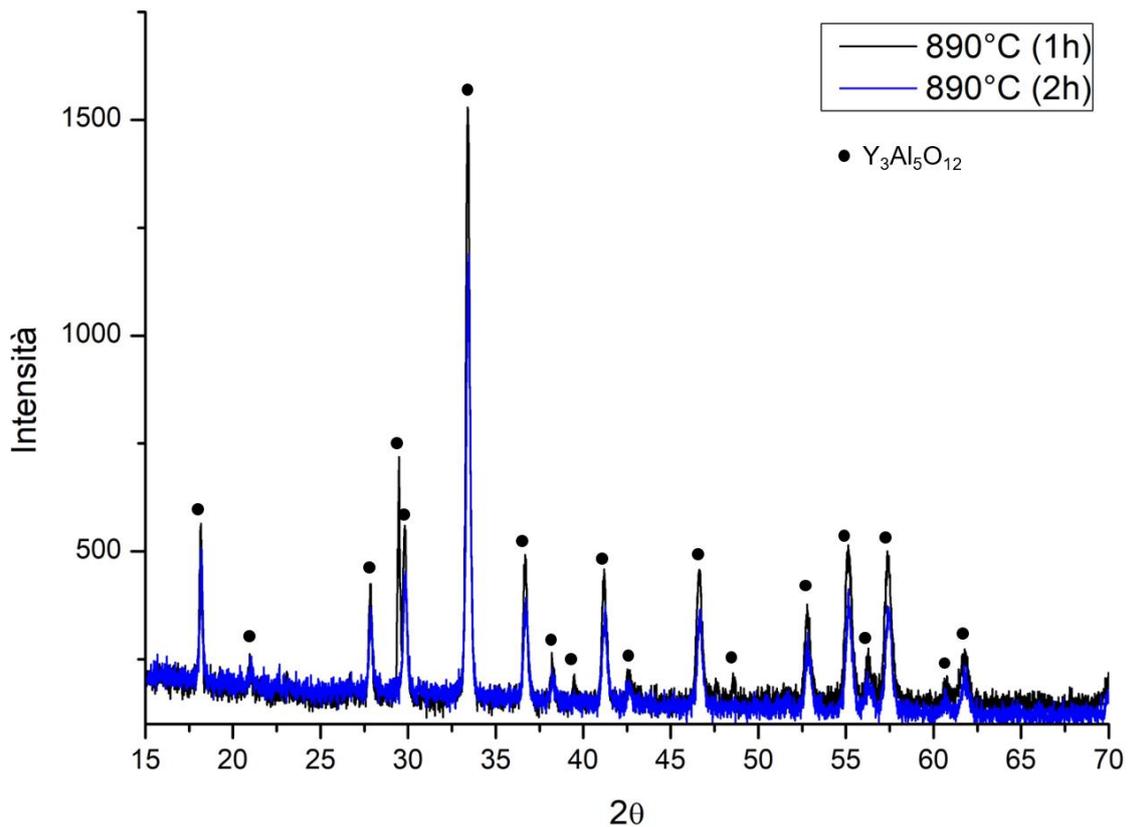


Figura 3.47: Diffratogrammi dei rivestimenti su campioni di SiC_#/SiC rivestiti di CVD SiC, che hanno avuto un tempo di residenza a 890°C di un'ora (spettro nero) e due ore (spettro blu).

Non è escluso che l'esecuzione del secondo ciclo di trattamenti (1 ora e 2 ore) in uno strumento diverso rispetto al primo (15 minuti e 30 minuti) abbia inficiato negativamente sul risultato della prova, nonostante l'attento studio della sua calibrazione. Ulteriori studi sono qui giudicati necessari per avvicinarsi ad una piena comprensione del comportamento del materiale YAG sottoposto a diverse modalità di riscaldamento, di per sé e in relazione a diversi substrati a base di carburo di silicio.

3.3. Rivestimento protettivo delle giunzioni

I rivestimenti di cromo sono stati concepiti inizialmente come strato protettivo dei tubi di Zircaloy, soluzione a breve termine per migliorarne la sicurezza in riferimento al rischio di corrosione, contrapposto all'approccio a lungo termine del concepimento di un materiale sostitutivo (ad esempio SiC_#/SiC) [84]. L'attenzione si è focalizzata proprio sul cromo in virtù di alcune sue proprietà, come l'elevato punto di fusione (1907°C), la bassa sezione d'urto neutronica (3,05 Barn (1 Barn = $1 \times 10^{-28} \text{ m}^2$)[51], superiore rispetto a quella del SiC ma bassa in termini assoluti, quasi pari a quella del molibdeno, considerato anch'esso un materiale a bassa sezione d'urto neutronica), ed il coefficiente di dilatazione termica, pari a $6,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (T_{amb}) [47], non lontano da quello delle *Zircaloy*s ($6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [85]). Il coating deve essere costituito da un materiale che possa essere depositato a temperature che non causino degradazione del substrato. Inoltre, durante un LOCA la temperatura può variare

da circa 300°C a (condizioni normali di esercizio) a più di 1000 (tipicamente fino a 1200°C), per cui un materiale che subisca trasformazioni allotropiche con variazione di volume, in questo range di temperature, non sarebbe adatto allo scopo, perché non garantirebbe sufficiente coerenza ed adesione al substrato [13].

Il cromo forma un ossido passivante, Cr_2O_3 , che ha mostrato ottima stabilità e capacità protettive verso il substrato in ambiente di autoclave. Campioni di Zircaloy rivestiti con tale metallo, depositato con metodi differenti (principalmente deposizione fisica in fase vapore – PVD, plasma ad arco ionico in vuoto, laser 3D, spruzzatura a freddo), con spessore variabile tra 6 e 30 μm , sono stati testati in autoclave a temperature nel range 360-415°C e 10 MPa, per 200 giorni e poi anche in ambiente ricco di vapore fino a 1300°C. In autoclave classica, la Zircaloy con PVD-Cr ha mostrato dopo 200 giorni un aumento di massa di soli 0,05 mg/cm^2 (strato di Cr_2O_3 con spessore inferiore ai 250 nm), un valore 50 volte inferiore rispetto al campione non rivestito, testato nelle stesse condizioni. Anche in condizioni severe la formazione dell'ossido si è verificata ed ha mostrato un buon comportamento protettivo nei confronti del substrato. In particolare, il rivestimento per cui sono state riportate le migliori prestazioni è quello depositato via PVD, più sottile ma più denso rispetto all'analogo depositato tramite spruzzatura a freddo [47].

Partendo dallo stato dell'arte sullo sviluppo dei rivestimenti di cromo per i tubi a base di Zircaloy, è stata concepita la possibilità di traslare tale tecnologia sullo strato di giunzione dei tubi prodotti con compositi SiC#/SiC. Infatti, risolvere il problema della resistenza alla corrosione del vetroceramico SAY consentirebbe un passo avanti verso l'utilizzo di tale materiale, che presenta moltissimi vantaggi come materiale di giunzione per applicazioni in LWR. Mentre per le Zircaloy il film metallico andrebbe depositato sull'intera superficie dei tubi, per assicurarvi una protezione totale dall'ambiente ossidante, nel caso dei tubi di SiC#/SiC il processo consisterebbe nel rivestimento della sola zona di giunzione. Il problema tecnologico passerebbe allora dalla necessità di rivestire un volume molto grande di substrato, a quella di riuscire a creare una deposizione altamente localizzata su una porzione del substrato spessa pochi millimetri. In Figura 3.49 sono riportati i risultati dei test in autoclave statica e dinamica per alcuni ossidi. Tra essi, è possibile riconoscere l'ossido di cromo Cr_2O_3 , rappresentato dal quadrato verde vuoto per i test PARR e dal quadrato verde pieno per i test CORTELINI, che in seguito ai test dinamici mostra una variazione di massa relativa inferiore allo 0,2%, anche dopo 25 giorni di prova.

Date queste premesse e la penuria di dati sperimentali sulle prestazioni di questi rivestimenti quando depositi su substrati ceramici, si è reso necessario programmare dei test su provini di carburo di silicio o compositi SiC#/SiC giuntati con SAY (metodo vetroceramico) e rivestiti con cromo metallico. Sono stati dunque selezionati dei substrati di SiC monolitico e di composito da giuntare con vetroceramico SAY tramite trattamento termico presso il Politecnico di Torino, da inviare poi a due diversi enti (Istituto Italiano di Tecnologia - IIT di Milano e Consiglio Nazionale delle Ricerche - CNR di Padova) perché vengano rivestiti, e destinati a test in autoclave dinamica presso SCK-CEN (i test in autoclave statica non sono stati programmati dal momento che il SAY non rivestito ha mostrato una resistenza sufficiente in tale ambiente). Le analisi presso l'IIT di Milano sono state svolte dal gruppo di ricerca del Dr. Ing. Fabio di Fonzo, mentre quelle presso il

CNR di Padova sono state svolte dalla Dr. Ing. Silvia Maria Deambrosis (Istituto di Chimica Della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia – Padova).

In particolare, i campioni giuntati selezionati sono stati:

- Nr 2 pellet di SAY *bulk* da rivestire con cromo presso CNR Padova (Figura 3.48).
- Nr 2 coppie di campioni piani di SiC giuntati con SAY, da rivestire con cromo presso CNR Padova (Figura 3.48).
- Nr 1 sistema tubo-tappo, campione CEA-2 (si veda il paragrafo 3.1.1) giuntato con SAY, da rivestire con cromo presso IIT Milano.
- Nr 2 campioni di NITE-SiC_f/SiC giuntati con SAY da rivestire con cromo presso IIT Milano.

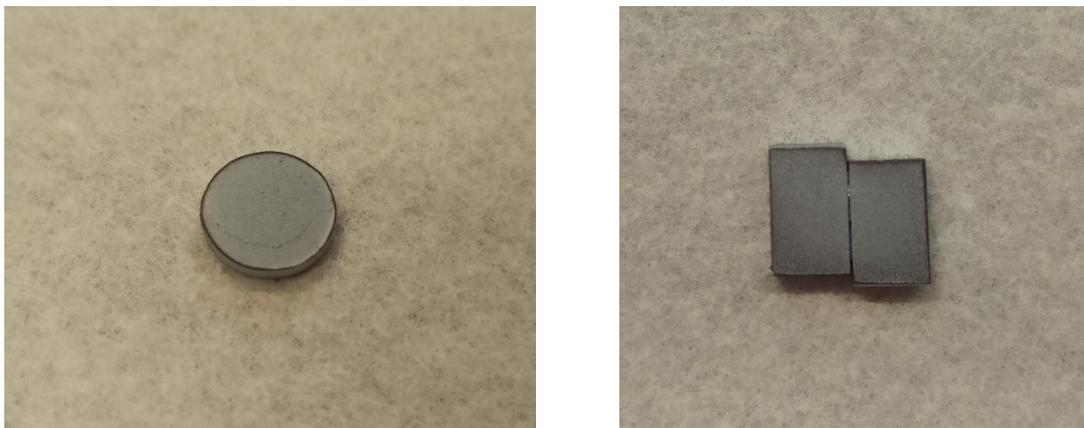


Figura 3.48: Pellet di vetroceramico SAY rivestito con cromo (sinistra) e substrati di SiC giuntati con vetroceramico SAY e rivestiti con cromo (destra).

La deposizione è avvenuta con laser pulsato, creando un doppio rivestimento (4 + 6 μm). È importante sottolineare come il coefficiente di dilatazione termica del cromo sia maggiore di quello del carburo di silicio ($3,7\text{-}4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). C'è sicuramente più accordo tra i CTE delle Zircaloy e del cromo, mentre nel caso dei substrati in carburo di silicio ed in analogo CMC è necessario porre particolare attenzione alla tecnica ed alle condizioni di deposizione per ottenere uno strato compatto e ben adeso.

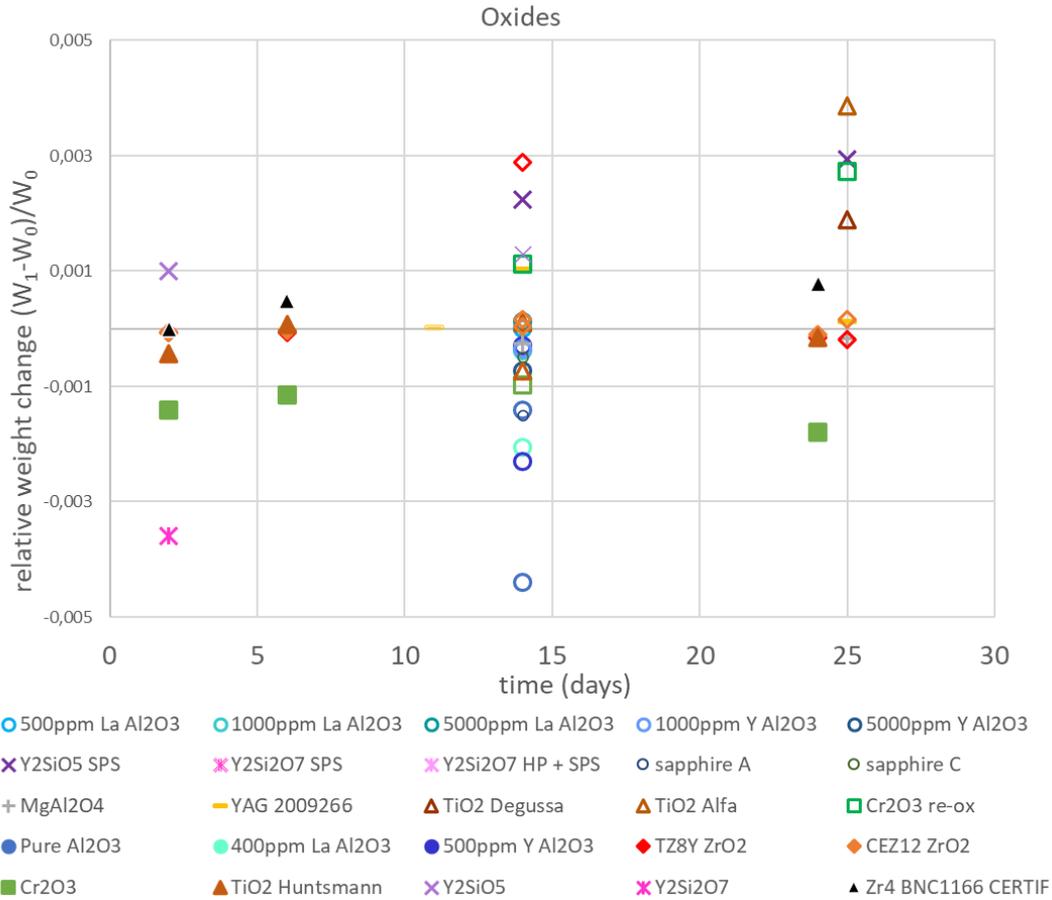


Figura 3.49: variazione relativa in massa vs tempo per diversi ossidi testati in autoclave statica (simboli vuoti) e dinamica (simboli pieni). Courtesy of Koba Van Loo.

I campioni citati e destinati ad essere rivestiti e testati in autoclave di tipo CORTELINI sono tuttora in fase di preparazione: una parte di essi è stata già rivestita, altri sono in attesa di essere spediti presso l'ente di riferimento. Le sperimentazioni in autoclave sono programmate presso il SCK-CEN per il mese di ottobre 2021.

4. APPROCCIO A BASE DI POLIMERI PRECURSORI DI CERAMICI

L'approccio *Polymer Derived Ceramics (PDC)* prevede l'ottenimento di materiali ceramici (amorfi o cristallini) mediante trattamento termico di sostanze polimeriche. I precursori vengono detti "polimeri preceramici" possono appartenere a varie classi e da essi possono essere ottenuti ceramici di diversa natura. I polimeri che hanno questa caratteristica sono per lo più composti metallorganici, soprattutto a base di silicio, con la presenza di altri elementi nella struttura, come schematizzato in Figura 4.1 [86]. Si tratta di una tecnica che ha molto potenziale per la realizzazione di manufatti ceramici, anche tecnici ed altamente refrattari, senza la necessità di raggiungere temperature troppo elevate durante il processo produttivo.

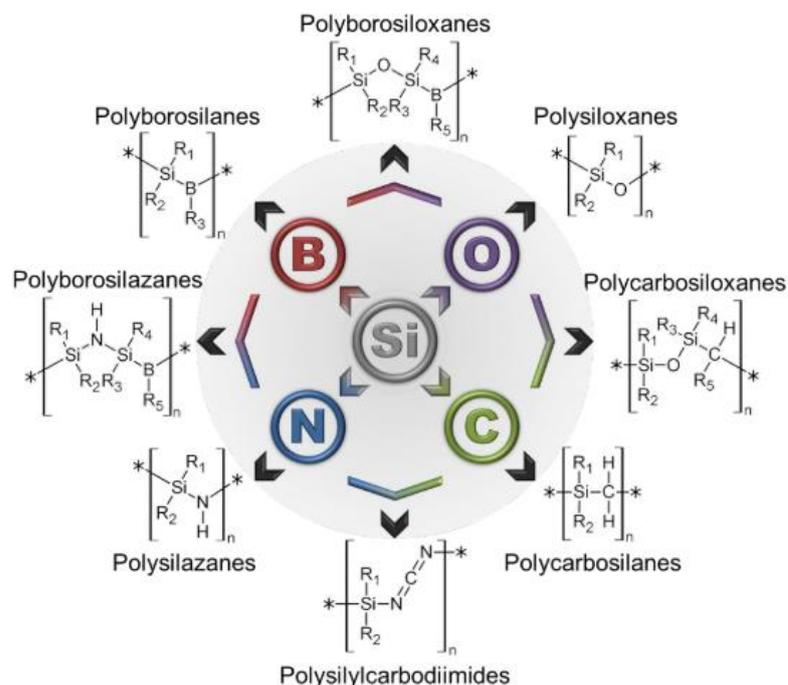


Figura 4.1: Famiglie di polimeri a base di silicio [86].

È dunque possibile ottenere svariati materiali a base di silicio, carburi, nitruri o composti misti contenenti ossigeno, con diversa composizione a seconda del precursore utilizzato, la cui struttura chimica ha una grande influenza sulla composizione del ceramico prodotto. Il processo consiste essenzialmente nella formulazione di una sospensione liquida (uno *slurry*) contenente il polimero, ed eventualmente degli additivi, che venga trattata termicamente perché esso reticoli e pirolizzi (i due processi possono avvenire in passaggi diversi o in uno solo del ciclo termico). A seguito della conversione, per ottenere un materiale cristallino si può proseguire con un ulteriore step termico a temperatura superiore rispetto a quella di cristallizzazione del materiale, mantenuta per un tempo

adeguato, anche in relazione alla microstruttura desiderata. Nel caso di produzione di uno strato di giunzione, è sufficiente applicare la sospensione del precursore su una delle superfici da giuntare, con una tecnica qualsiasi (immersione del substrato, una sua copertura, spray ecc.), avvicinarle e procedere con il trattamento termico ottimizzato.

Questa tecnica prevede moltissimi vantaggi: prima di tutto i costi di lavorazione dei polimeri sono inferiori a quelli tradizionali dei ceramici, che sono molto energivori e richiedono un elevatissimo grado di controllo dei parametri. Inoltre, partire da una fase fluida rende facilmente manipolabile il processo, per quanto riguarda l'applicazione della sospensione sulle superfici (spatola, immersione, spruzzatura), la regolazione dei parametri reologici, l'inserimento eventualmente di additivi. Variando i parametri di processo, lo stesso ceramico può essere ottenuto con struttura diversa (amorfa, cristallina e nel polimorfo desiderato). Non da ultimo, questo processo non richiede l'utilizzo di pressione, che come è stato illustrato nei capitoli precedenti è un requisito fondamentale per la giunzione di componenti tubolari sviluppati in lunghezza e con uno spessore della parete molto ridotto. Questa tecnologia di conversione non è però esente da svantaggi: i punti più critici riguardano il forte ritiro volumetrico (nella conversione da polimero a ceramico il materiale ha un aumento di densità ed una perdita di massa, evidentemente subisce una decisa riduzione di volume), compreso tra il 20 ed il 40% e la formazione di prodotti gassosi durante lo stadio di pirolisi. L'ottimizzazione della viscosità della sospensione è essenziale per controllarne il ritiro durante la conversione. Un metodo per ovviare alla scarsa densità dello strato/del manufatto finale, a causa della perdita di massa durante il processo di conversione, è l'adozione di un metodo "ibrido", che preveda alla fine del trattamento termico un passaggio di infiltrazione della "preforma" con lo stesso materiale ceramico, ad esempio tramite tecniche di deposizione in fase vapore [87]. Un'altra versione del processo ibrido proposta: processo termico (cross linking + pirolisi + cristallizzazione) seguito da alcuni cicli di PIP [88]. I precursori adatti al processo di conversione devono essere solubili in solventi comuni, per poter creare una soluzione dalla viscosità abbastanza bassa da consentire una semplice deposizione, avere una massa molecolare abbastanza elevata (per evitare eccessiva volatilizzazione di sostanze oligomeriche durante la reticolazione e le successive fasi) ed una certa reattività potenziale, che risiede generalmente nella presenza di gruppi insaturi o di legami Si-H [86].

La conversione da materiale polimerico a materiale ceramico viene comunemente descritta utilizzando una grandezza chiamata resa ceramica (*ceramic yield*), definita come la massa di polimero che viene effettivamente convertito in ceramico (massa di materiale ceramico risultante rapportato alla massa di materiale polimerico di partenza). Uno degli obiettivi di miglioramento del processo PDC consiste nell'ottimizzare tale resa.

Nell'ambito dello sviluppo di metodi di giunzione per compositi SiC/SiC per applicazioni in LWR, la tecnologia *polymer derived ceramics* pone l'interessante attrattiva della possibilità di creare una giunzione *total-SiC*. Infatti, a partire dalla giusta famiglia di polimeri precursori, è possibile con la conversione ottenere carburo di silicio dalla composizione quasi stechiometrica, soprattutto privo di ossigeno nel reticolo. La realizzazione di una giunzione con lo stesso materiale che costituisce i substrati consentirebbe di realizzare manufatti dotati di continuità dal punto di vista delle

proprietà, o meglio, eviterebbe la nascita di quelle discontinuità che insorgono necessariamente quando viene creata una giunzione in un sistema. Evitare ogni possibile *mismatch* nel coefficiente di dilatazione termica, nel comportamento del materiale alla radiazione neutronica e all'ambiente di esercizio in genere, porrebbe certamente meno rischi nella manifattura dei tubi per ATF. Ovviamente però il SiC nello strato di giunzione dovrebbe essere di qualità pari a quello dei substrati, quindi un materiale *nuclear grade*. La sua composizione dovrebbe essere quanto più vicina possibile a quella stechiometrica, e priva di ossigeno nel proprio reticolo. È bene ricordare che uno dei requisiti dei CMC a base di carburo di silicio, perché possano trovare applicazione all'interno dei reattori nucleari, è che siano ottenuti con fibre di SiC di terza generazione, proprio perché, a differenza di quelle che le hanno precedute, esse contengono una bassissima percentuale di ossigeno al proprio interno, responsabile del loro deterioramento ad alta temperatura e di uno stato di *swelling* differenziale in seguito a esposizione a flusso neutronico [19]. Per ottenere carburo di silicio quasi stechiometrico la classe di precursori da cui bisogna attingere è quella dei polycarbosilani, che convertono proprio in SiC quando sono trattati termicamente in atmosfera inerte. In Figura 4.2 è riportata la formula di struttura di un generico polimero a base di silicio: si ha un polycarbosilano quando $X = CH_2$. Al variare dei gruppi -R possono essere modificate alcune proprietà del polimero, come la sua stabilità termica e chimica.

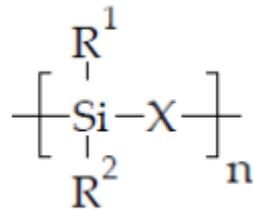


Figura 4.2: Formula di struttura di un generico polimero a base di silicio. Quando al gruppo X viene sostituito un gruppo CH_2 si ottiene un polycarbosilano.

Uno dei precursori più usati nella produzione di β -SiC è l'allil-idridopolycarbosilano, la cui formula è riportata in Figura 4.3, un idrido-polycarbosilano con una parziale sostituzione con gruppo allilico ($CH_2=CH-CH_2-$) di uno degli atomi di idrogeno legati all'atomo di silicio. La specifica molecola rappresentata in Figura 4.3 presenta una sostituzione del 10%. La presenza dell'insaturazione è fondamentale per la reattività, dal momento che dà inizio alla reticolazione delle molecole. L'allil-idridopolycarbosilano (AHPCS) è un polimero con carattere di auto-reticolazione, che non richiede agenti reticolanti additivi oltre all'aumento della temperatura, per dar vita ad un *network* ceramico [89].

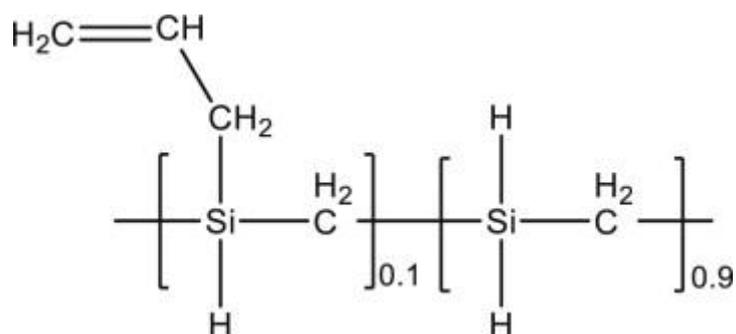


Figura 4.3: Allil-idrido polycarbosilano (AHPCS) ottenuto per sostituzione del 10% di un idrogeno legato al silicio con gruppo allilico [88].

In Figura 4.4 sono mostrate le due reazioni considerate responsabili del meccanismo di reticolazione del polimero AHPCS durante il trattamento termico.

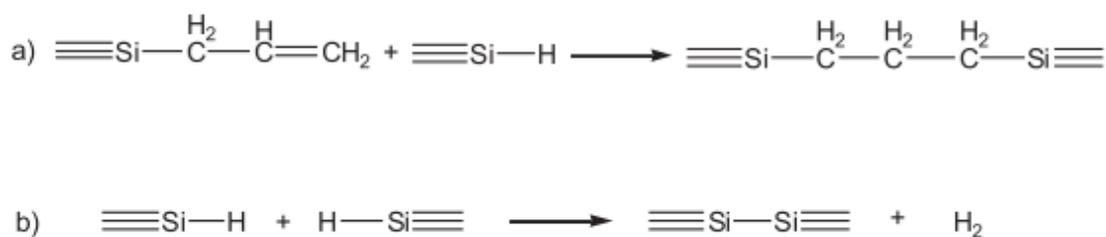


Figura 4.4: Reazioni che concorrono alla reticolazione dell'AHPCS durante il trattamento termico a) idrossilazione e b) deidrogenazione [88].

Il processo di conversione del polimero precursore ad un materiale ceramico cristallino prevede alcune fasi, elencate in ordine di crescente temperatura richiesta:

- Pre-reticolazione (*curing*) del polimero.
- Pirolisi.
- Cristallizzazione.
- Eventuale processo aggiuntivo per contrastare il ritiro volumetrico, la perdita di materiale e quindi la porosità residua (infiltrazione con tecnica *Chemical Vapor Infiltration* - CVI o *Polymer Impregnation and Pyrolysis* - PIP).

In Figura 4.5 è rappresentata una curva di analisi termogravimetrica (TGA) qualitativa, che riporta la perdita di peso del precursore al progredire delle reazioni, durante un riscaldamento in atmosfera inerte. Sono evidenziate le fasi principali che costituiscono il processo di giunzione mediante PDC. Inizialmente, con l'aumentare della temperatura la sospensione contenente il polimero raggiunge una viscosità ottimale e può distribuirsi sulle superfici dei componenti. A temperature relativamente basse (200-300°C) avviene la reticolazione del polimero, che conduce alla formazione di una struttura tridimensionale insolubile e resistente alla temperatura. A temperature maggiori, a partire da circa 400°C, inizia il processo di pirolisi, cioè di degradazione termica in assenza di combustione. In questo stadio, una serie di reazioni produce una rottura e un riarrangiamento dei legami

che materialmente consente la conversione del precursore organico in materiale inorganico amorfo. Questo processo è accompagnato dall'eliminazione di composti volatili organici e inorganici (H₂, CO, CO₂, piccole molecole polimeriche). Man mano che la temperatura sale, la conversione procede fino ad un certo grado, quantificabile con il fattore di resa ceramica e raggiunge generalmente un massimo intorno ai 1000-1100°C. Infine, un ultimo step a temperatura più alta è necessario per consentire la cristallizzazione del materiale amorfo ottenuto.

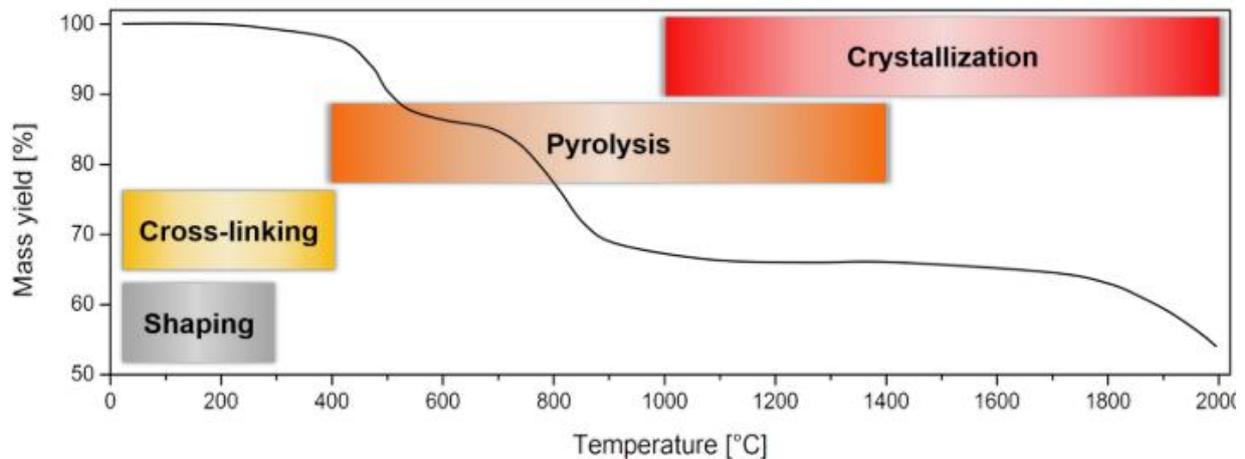


Figura 4.5: Andamento della perdita di massa vs temperatura misurata tramite analisi termogravimetrica in atmosfera inerte per un polycarbosilano [86].

Nella curva sono riconoscibili due eventi importanti di perdita di massa. È evidente come la perdita di massa sia eccessiva, se non si interviene sul processo. Volendo creare una giunzione, non ci si può permettere di ottenere uno strato ricco di porosità e con un ritiro spinto (che può variare tra il 20 ed il 40%), condizioni che porterebbero sicuramente ad una fratturazione del materiale e che certamente non soddisfano i criteri di resistenza ed ermeticità imposti dall'applicazione. Alcuni studi si sono concentrati anche sul pericolo di insorgenza di tensioni fatali per la resistenza della giunzione, derivanti dal forte ritiro subito dal materiale durante la conversione. Lewinsohn et al. [90][59] hanno mostrato come sia necessario fare attenzione alle condizioni di viscosità dello slurry di partenza ed alla velocità di ritiro del materiale durante il trattamento. In particolare, è stato notato come valori di *shrinkage rate* maggiori di $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e valori di viscosità superiori ad $1 \times 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ siano necessari per generare stress superiori ai 10 MPa, che probabilmente causerebbero frattura nei provini di giunzione testati. Il test è stato condotto su provini di CVD SiC giuntati con una sospensione contenente idrido-polycarbosilano sottoposti a prova di flessione a quattro punti. È altresì stato rilevato che uno spessore ottimizzato consente di ridurre il rischio di cricche [90].

Il limite principale di questa tecnica di conversione è che la giunzione ottenuta ha generalmente una resistenza meccanica ridotta, causata da alcuni fattori:

- Porosità derivante dall'evoluzione di prodotti gassosi durante il trattamento.

- Formazione di cricche in seguito alla trasformazione da materiale organico a materiale inorganico, che avviene con variazione di volume: il ceramico ha densità maggiore (almeno doppia) rispetto al polimero precursore, ma la massa rimane invariata all'atto della conversione, dunque deve esserci una riduzione di volume.
- Cricatura dovuta a riscaldamento non omogeneo nello strato di giunzione. L'uso di diverse tecniche di riscaldamento, ad esempio le microonde, potrebbe ridurre l'entità di questo problema [91].

Gli stress sono difficili da ammortizzare in quanto i *polymer derived ceramics* hanno elevata resistenza al creep ed i processi di pirolisi sono molto rapidi e dunque non è possibile fare affidamento né sulla sinterizzazione con fase viscosa né sul rilassamento degli sforzi all'aumentare della temperatura [86]. La resistenza meccanica della giunzione potrebbe dipendere anche dal grado di reticolazione del polimero prima che inizi la pirolisi, dalla qualità delle superfici da giuntare ma soprattutto dai parametri del processo di riscaldamento [90].

Per limitare l'insorgenza di stress nel ceramico, sono state proposte numerose soluzioni:

- Uso di *filler*, attivi o inerti (ad esempio della stessa composizione del ceramico che si vuole ottenere). Riempitivi ceramici generalmente non causano problemi di reattività, e contrastano il ritiro perché riducono la percentuale di materiale nello *slurry* che effettivamente può subire variazione volumica.
- Controllo della rampa di riscaldamento e del tempo di residenza per consentire ai prodotti gassosi di fuoriuscire dal sistema attraverso le porosità aperte. Un aumento della temperatura conduce anche a maggiore grado di cristallinità e migliore resistenza meccanica della giunzione [90].
- Chiusura delle porosità e densificazione attraverso infiltrazione da fase vapore (CVD) o con metodo *polymer impregnation and pyrolysis* (PIP).

4.1. Giunzione “*total-SiC*” – Stato dell'arte

L'ente statunitense General Atomics (San Diego, CA), abbreviato in seguito con GA, ha proposto un metodo di giunzione di materiali ceramici usando un materiale intermedio che abbia la stessa composizione dei corpi da giuntare, ottenuto tramite trattamento termico di un precursore polimerico. L'obiettivo è quello di ottenere una giunzione composta da una matrice, un rinforzante (necessario per contrastare il ritiro dello *slurry* polimerico e migliorare densità e proprietà meccaniche della matrice), uno strato di infiltrazione (con funzione sigillante) che ricopra le pareti della giunzione e che penetri al suo interno per una certa profondità, ma eventualmente anche entro i materiali giuntati. Per la commistione di due processi, cioè quello di produzione della matrice partendo da un polimero preceramico e quello di deposizione di una seconda porzione dello stesso materiale tramite infiltrazione in fase vapore (CVD), questa tecnica è definita “ibrida”.

Il procedimento brevettato dalla General Atomics è stato denominato “HSiC” e consiste di una serie di passaggi:

- a) Preparazione di una sospensione contenente il precursore polimerico, un solvente ed una certa percentuale in massa di *filler*. Il precursore è stato identificato con un

policarbosilano ed i riempitivi con whiskers di carburo di silicio, miscelati ai componenti liquidi meccanicamente o tramite ultrasuoni.

- b) Applicazione della sospensione, liquido viscoso a temperatura ambiente, su una o entrambe le superfici da giuntare, pretrattate con taglio e lucidatura. In alternativa è possibile immergere nello *slurry* una piccola porzione dell'estremità dei pezzi da giuntare.
- c) Trattamento della sospensione per formare un corpo in verde (*curing*).
- d) Pirolisi del corpo verde per formare un materiale ceramico (amorfo) contenente le cariche inorganiche.
- e) Trattamento di cristallizzazione del ceramico per ottenere il polimorfo desiderato (nel caso descritto si tratta di β -SiC), contenente le inclusioni.
- f) Rinforzo della giunzione applicando un rivestimento sigillante con tecnica *chemical vapour infiltration* (CVI), a partire da metiltriclorosilano e idrogeno.

Lo scopo finale consiste nell'ottenimento di un materiale di giunzione il più vicino possibile, come composizione e proprietà, al materiale da giuntare, cioè con una densità paragonabile e con una composizione almeno al 99% di SiC (per quanto riguarda tutti gli attori del sistema: matrice, filler, strato sigillante): in questo modo si assicura una risposta quanto più simile possibile da parte di entrambi i componenti, dal punto di vista delle sollecitazioni meccaniche, termiche e neutroniche. In Figura 4.6 è rappresentato il sistema giuntato che si otterrebbe con la procedura presentata a grandi linee all'inizio di questo paragrafo. Due corpi di carburo di silicio piani sarebbero tenuti insieme da uno strato composito, contenente una certa quantità di riempitivi (cariche di SiC) immersi in una matrice anch'essa di carburo di silicio. La zona di giunzione sarebbe poi rinforzata da uno strato di CVI SiC, ottenuto per decomposizione di metiltriclorosilano in presenza di idrogeno, che penetri per una certa distanza all'interno della giunzione, sigillandola. Chiaramente la deposizione dello strato rinforzante riguarderebbe solo la zona dei substrati che si trova in prossimità dello strato di giunzione, e non l'intero manufatto.

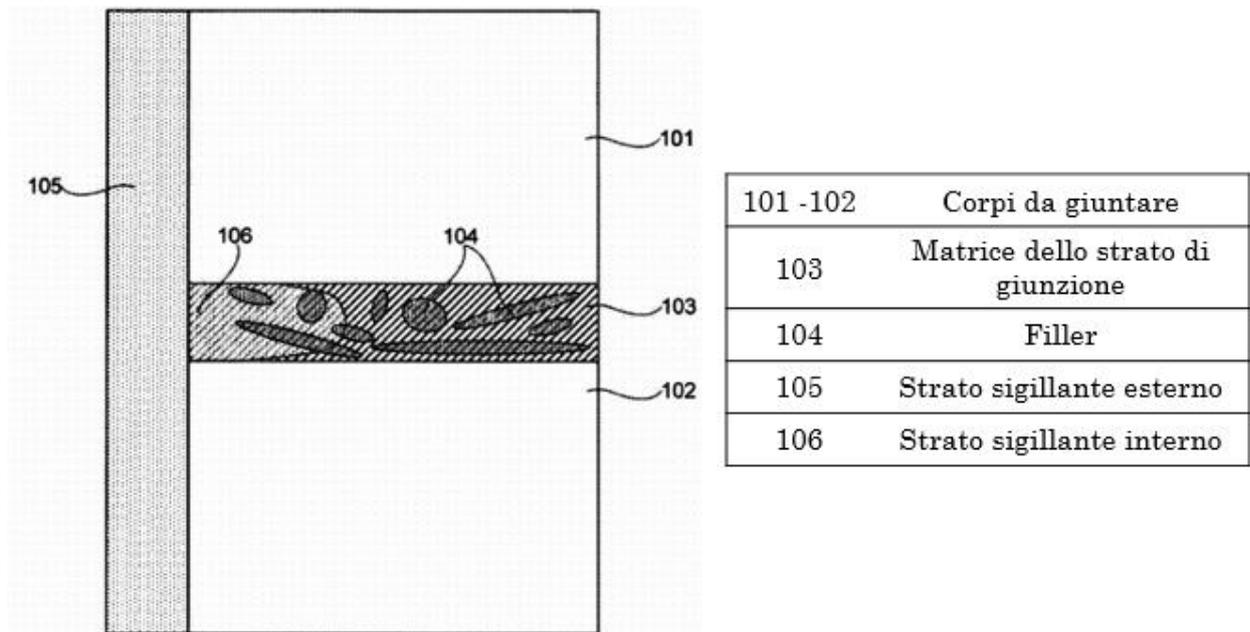


Figura 4.6: Schema della giunzione ottenuta con processo ibrido “HSiC” da General Atomics, con dettaglio dei suoi componenti [87].

Per quanto riguarda le specifiche del processo “HSiC” brevettato da GA, i corpi giuntati sono stati porzioni di composito SiC/SiC con matrice CVI ad alta purezza, fibre Hi-Nicalon di tipo S, con sottile rivestimento di carbonio pirolitico, ed un rivestimento esterno di CVD-SiC. Un campione di tale architettura, definito “SiGA”, ha tutti i requisiti per essere definito un materiale *nuclear grade*. Le superfici dei CMC sono state tagliate con lama diamantata e lucidate con una sospensione diamantata da 1 μm . Tutti i componenti sono stati sonicati in isopropanolo per prepararli alla deposizione della sospensione. La sospensione è stata realizzata a partire da SMP-10 allil-idridopolicarbosilano e whiskers di SiC, in rapporto (in peso) 1:1, miscelati in una centrifuga [87][22]. Una volta applicata la sospensione ed aver unito i campioni, il cuore vero e proprio del processo di giunzione risiede nel trattamento termico. I generici step che caratterizzano il processo di conversione sono riassunti in Figura 4.7. Si parte dalla polimerizzazione del polimero (fase iniziale a circa 100°C seguita da cross linking nel range 200-400°C) per ottenere un verde: a seconda del precursore usato, questo passaggio può coincidere con il trattamento di pirolisi (600-850°C) oppure no. La tipica temperatura di pirolisi del polycarbosilano varia tra 850 e 1300°C. In molti casi è necessario portare il polimero a tre temperature diverse per avere *curing*, pirolisi e infine cristallizzazione (sopra i 1100°C per il carburo di silicio). In alcuni casi è necessario ripetere più volte l'applicazione dello *slurry* ed il trattamento di pirolisi (passaggi b - e)), per migliorare la densità della giunzione. A seconda della temperatura a cui viene condotto l'ultimo passaggio (al di sopra della temperatura di cristallizzazione) è possibile pilotare il tipo di polimorfo cristallino ottenuto, così come la taglia dei grani della microstruttura.

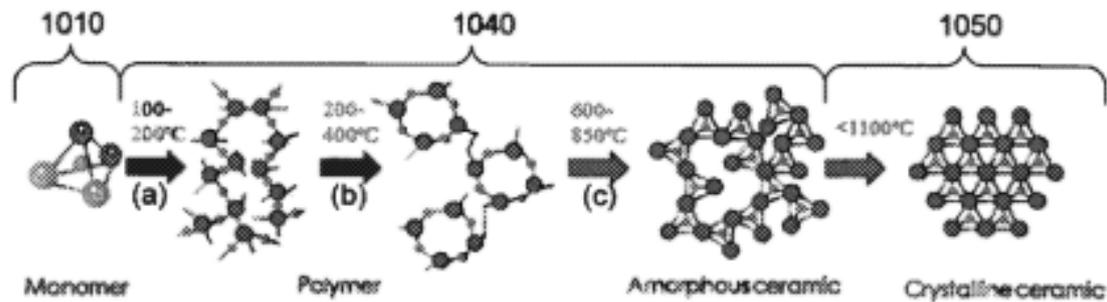


Figura 4.7: Schema del processo di conversione del precursore polimerico in ceramico cristallino, con dettaglio dei range di temperatura necessari [87].

Sarebbe meglio condurre i trattamenti termici in un'atmosfera inerte, in argon o in vuoto. È preferibile condurre i trattamenti con una velocità di riscaldamento molto bassa per evitare la formazione di bolle di gas. In Tabella 4.1 sono riportati i dettagli di un tipico trattamento termico messo a punto per la giunzione dei compositi SiGA con *slurry* preceramico [45]. La rampa di riscaldamento è mantenuta pari a 2 °C/min fino ai 400°C, quando la reticolazione delle macromolecole polimeriche dovrebbe essere ormai completa, e portata a 10°C nell'ultima fase di riscaldamento, a temperature maggiori del punto di cristallizzazione del materiale.

Tabella 4.1: Trattamento termico di giunzione con metodo "HSiC" su SiC_t(SiC [45].

T [°C]	t _{residenza} [min]	v [°C/min]	atmosfera
400	/	2	Argon
1500	120	10	

Per assicurare una completa cristallizzazione della struttura amorfa è conveniente portare il materiale ad una temperatura molto maggiore del necessario (il processo ha inizio attorno ai 1100°C), da mantenere per un periodo di tempo prolungato: come dimostrato dall'analisi XRD (riportata in Figura 4.8) condotta sul materiale di giunzione, ottenuto per diverse temperature massime di trattamento, maggiore la temperatura e maggiori sono il grado di cristallinità che è ottenuto, la corrispondenza con lo spettro del SiC e la taglia dei grani cristallini. Lo spettro a 1700°C dimostra anche che non si formano fasi cristalline diverse da quelle desiderate.

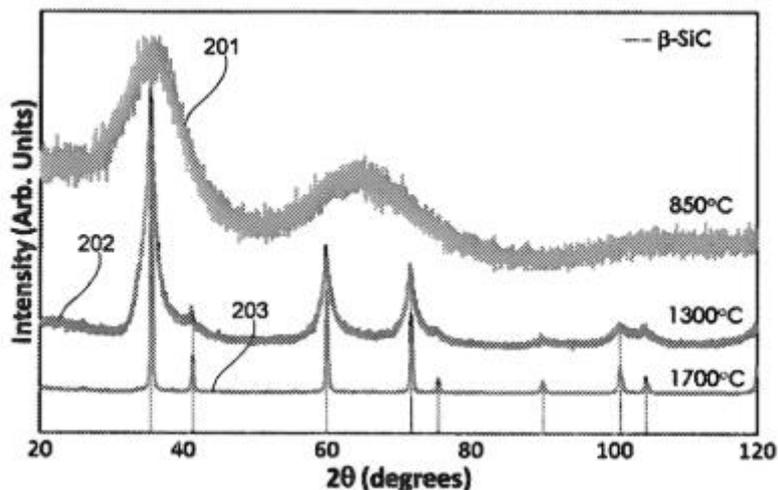


Figura 4.8: Spettri XRD del materiale di giunzione ottenuto con diverse temperature massime di trattamento, confrontati con lo spettro di riferimento del SiC [87].

L'ultimo passaggio consiste nella creazione di uno strato sigillante di β -SiC, depositato tramite processo: viene indotta la decomposizione di metiltriclorosilano (MTS), usando idrogeno come gas di trasporto, depositando il composto risultante (SiC) sulla matrice del materiale di giunzione e al suo interno. Questo passaggio deve avvenire dopo la completa conversione del materiale pirolizzato a ceramico cristallino. Si tratta di uno step particolarmente importante nelle applicazioni nucleari, in quanto lo strato sigillante non solo migliora la densità e le proprietà meccaniche della giunzione, ma assicura anche una protezione dalla fuoriuscita di elio e prodotti di fissione volatili, caratteristica fondamentale per i tubi contenitori del combustibile nucleare.

L'inserimento di riempitivi nella sospensione polimerica è un'operazione necessaria per contrastare il ritiro volumetrico: maggiore la quantità in massa di filler aggiunti, minore sarà la perdita in massa del sistema, e quindi maggiore la sua resa ceramica. L'aumento di resa grazie all'aggiunta di una consistente quantità di filler potrebbe essere dovuto all'effetto che essi hanno sulla densità dello strato di giunzione, che risulta migliorata e consegue in una ridotta presenza di difetti nello strato stesso.

Per quanto riguarda le prestazioni dei componenti giuntati con la tecnica "HSiC", tre aspetti sono stati maggiormente indagati: la capacità ritentiva di specie volatili, la resistenza all'irraggiamento neutronico e la resistenza meccanica.

I test di ritenzione (*leak tightness*) sono stati condotti su provini di CMC "SiGA" tubolari, dotati di tappo semplice (cilindro a inserimento nel tubo) e giuntati al tappo con metodo "HSiC", sfruttando un rilevatore di perdite di elio. I risultati hanno provato l'elevata capacità ritentiva dei campioni descritti, superiore ai valori richiesti nell'80% dei casi [22].

Per valutare il comportamento all'irraggiamento, dopo la giunzione sono stati prodotti provini a forma di clessidra per prove di *shear strength*. I provini sono stati esposti a flusso neutronico paria circa $4,5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$, a 730°C . In queste condizioni, considerando l'equivalenza $1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2 = 1 \text{ dpa}$, la fluenza supera il valore di saturazione del SiC, così

che non subisca *swelling* ulteriore. Test di *torsional shear strength* hanno mostrato l'incidenza della frattura di tipo coesivo fra i provini, e l'effetto ridotto dell'irraggiamento neutronico sulla resistenza della giunzione, che ha visto passare il valore medio da 81,3 MPa per i campioni appena giuntati, a 77,7 MPa per quelli sottoposti al flusso neutronico [45]. È necessario sottolineare che il metodo di giunzione adottato, per sua stessa natura, conduce ad una densità differenziale nei campioni, maggiore alle estremità, zone su cui si è spinta la deposizione dello strato protettivo di CVD-SiC. Proprio per questo motivo i test di *torsional shear strength* sono considerati i più adatti per stabilire la resistenza meccanica dei campioni così ottenuti, dal momento che il massimo momento torcente è applicato proprio presso il diametro esterno dei provini.

4.2. Studio sperimentale

Per produrre la giunzione “total-SiC” sono state utilizzate due sospensioni, contenenti un precursore polimerico del carburo di silicio, caricato con nanoparticelle di SiC, fornite da Tethon 3D (Nebraska, USA), azienda statunitense che produce polveri e precursori fotoreticolabili per il *3D printing* di materiali ceramici [92]. L'esatta composizione delle miscele è di proprietà dell'azienda produttrice. Nell'ambito della presente attività di ricerca sono stati dunque ricevuti da parte di Tethon 3D due campioni di sospensione polimerica, composti a grandi linee in questo modo: sostanza polimerica preceramica, solvente, particelle di SiC preformato molto fini. Le due sostanze verranno di seguito definite come “Tethon-1” e “Tethon-2”. L'aspetto dei due materiali è di una sospensione molto viscosa, dal colore grigio scuro per il campione Tethon-1 e più chiaro per Tethon-2.

La prima fase sperimentale si è svolta sul precursore Tethon-1, il primo che è stato ricevuto. L'azienda ha suggerito le specifiche del trattamento termico da loro utilizzato per la conversione ceramica su oggetti tridimensionali ottenuti per stampaggio 3D con il precursore descritto, e sono state riportate in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: trattamento termico fornito da Tethon 3D per il trattamento del precursore polimerico.

T [°C]	t _{mantenimento} [h]	v [°C/min]	Atmosfera
232	12	0,4	Argon
573	16	0,4	

Idealmente il trattamento andrebbe condotto interamente in Ar, ma la casa produttrice ha riscontrato il suo successo anche se condotto in aria fino ad una temperatura massima di circa 450°C. Il ritiro dichiarato dal produttore, al termine del processo, è inferiore all'8%.

Nei laboratori del DISAT, presso il Politecnico di Torino sono stati esplorati diversi trattamenti per studiare le potenzialità di questo materiale per ottenere giunzioni di carburo di silicio tra due substrati di SiC o di composito SiC_f/SiC. Tenendo conto delle premesse viste nei paragrafi 4 e 4.1, con la descrizione delle fasi del processo di conversione di un polimero preceramico in un materiale ceramico cristallino, le temperature riportate

in Tabella 4.2 non dovrebbero essere sufficienti per la produzione di carburo di silicio cristallino. Sono state dunque svolte prove per sfruttare questo materiale per ottenere SiC, anche modificando il trattamento termico proposto dall'azienda, in accordo ai risultati derivanti dall'aspetto e dalla caratterizzazione del materiale trattato. In ognuno degli esperimenti sono stati sottoposti a trattamento in forno tubolare Carbolite dei campioni planari, costituiti da due piastre di carburo di silicio tra le quali è stato posto un sottile strato di precursore Tethon-1, e una certa quantità di sospensione, posizionata su un portacampione di allumina a formare una goccia di materiale, per poter poi procedere alla caratterizzazione del prodotto ottenuto. In tutti i trattamenti descritti nel presente paragrafo sono stati utilizzati substrati di carburo di silicio monolitico fornito dalla NITE Corporation, già utilizzati per le prove con materiale SAY e metodo vetroceramico descritte nel capitolo 3. Le prove sperimentali sul precursore Tethon-1 come materiale di giunzione sono partite da indagini preliminari per la comprensione del comportamento del materiale, e sono poi proseguite con trattamenti termici via via modificati per permettere di valutare l'influenza di vari fattori sul processo di giunzione. In seguito ai trattamenti termici, svolti con diverse specifiche, il materiale di giunzione è stato caratterizzato per indagarne la natura e le proprietà. Le prove svolte hanno riguardato l'identificazione della composizione del materiale ottenuto dalla conversione della sospensione polimerica, principalmente con l'ausilio di test di diffrazione di raggi X (già descritti nel capitolo 3, paragrafo 3.1) e di analisi termo-gravimetriche (valutazione della presenza di specie organiche residue).

Analisi Termo Gravimetrica (ThermoGravimetric Analysis – TGA)

Il principio consiste nel calcolo della variazione in massa del campione, dovuta allo svolgimento di prodotti gassosi, in un determinato intervallo di tempo o di temperatura e in una certa atmosfera (ossidativa o inerte). L'analisi è utilizzata per valutare la stabilità termica e la resistenza alla degradazione delle sostanze, e dà informazioni soltanto in merito ai cambiamenti di fase verso lo stato gassoso, gli unici che risultino in una variazione di massa del campione. Lo strumento consiste in una fornace; due portacampioni, uno destinato al provino ed uno ad un riferimento di massa iniziale; un sistema di flusso di gas, per variare l'atmosfera di prova. L'analisi restituisce una curva massa vs temperatura e permette di identificare i punti in cui avvengono variazioni in massa del campione, correlabili a trasformazioni dello stesso. L'analisi TGA è stata condotta con strumento STA 2500 Regulus (Netzsch), mostrato in Figura 4.13 [93], utilizzando due porta campioni di allumina, uno come riferimento (contrappeso) ed uno per accogliere il campione (una quantità di circa 10 mg). Il processo è stato impostato, per tutti i campioni, con una rampa di riscaldamento di 10°C/min tra 20°C e 1300°C.

...

Inizialmente sono stati svolti due trattamenti (TT1, TT2) totalmente in aria, il primo molto rapido e con tempi di residenza molto brevi, uno meno rapido e con i tempi indicati dall'azienda Tethon 3D, allo scopo di fare uno *screening* iniziale sul comportamento del campione. Come da aspettarsi, in tal caso il campione ha subito un'importante perdita di peso, risultando in una polvere nera grossolana, assolutamente non compatta e non adesa ai substrati di SiC. Parimenti, anche il campione *bulk* si è disgregato completamente. In seguito, sono stati valutati singolarmente l'effetto della massima temperatura di trattamento, della rampa di riscaldamento, del tempo di mantenimento e dell'atmosfera

di processo, sul successo della giunzione. La valutazione dei singoli prodotti è avvenuta prima di tutto in seguito ad ispezione visiva dei campioni, mentre analisi sperimentali più approfondite sono state condotte sui campioni più rappresentativi, i cui risultati sono riportati nel paragrafo 4.2.1. È bene sottolineare fin da subito che i campioni testati sono stati substrati di carburo di silicio, e che non è da escludere che il materiale di giunzione potrebbe garantire un maggiore ancoraggio sulla superficie di compositi SiC/SiC.

Il problema maggiore nella creazione di una giunzione con metodo PDC è la formazione di specie volatili, con annesso ritiro del materiale, che non permette la creazione di interfacce solide tra il materiale di giunzione ed i substrati: sarebbero necessarie rampe lentissime, ma anche un'atmosfera di processo inerte. Per motivi di sicurezza non è consentita nei nostri laboratori l'esecuzione di test in atmosfera inerte che si protraggano nelle ore notturne, per cui i trattamenti progettati hanno dovuto tener conto di tale limitazione.

È stato dunque condotto un trattamento (indicato come TT3, le cui specifiche sono riportate in Tabella 4.3) il più simile possibile, nelle tempistiche, a quello indicato da Tethon 3D, rispettando grosso modo la rampa di riscaldamento ed i tempi di permanenza alle temperature caratteristiche, ma conducendolo in aria dove necessario per rispettare i limiti operativi del laboratorio.

Tabella 4.3: Trattamento termico TT3 per campione SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	t _{residenza} [h]	v [°C/min]	atm
232	10	0,5	Aria fino a 433°C
537	5		Ar da 433°C

Il risultato è stato sicuramente più interessante rispetto ad i trattamenti iniziali, più rapidi e condotti completamente in aria, ma non è stata ottenuta giunzione tra le lamine di SiC ed il materiale interposto ha assunto l'aspetto di una polvere grossolana. Trattandosi del trattamento più simile a quello suggerito dalla casa produttrice, il campione TT3 è stato selezionato per analisi di caratterizzazione successive. Su tale campione sono state dunque svolte un'analisi termo-gravimetrica (TGA) ed un'analisi di diffrazione a raggi X (XRD).

Per studiare l'effetto dell'atmosfera di trattamento, è stato condotto un trattamento termico (TT4, Tabella 4.4) totalmente in Argon, e dunque necessariamente in tempi più brevi. Non può essere considerato propriamente come un trattamento atto allo studio dell'influenza dell'atmosfera di trattamento sul materiale, visto che rispetto al TT3 gli altri parametri non sono stati mantenuti costanti, ma potrebbe comunque essere utile per ricavare alcune informazioni.

Tabella 4.4: Trattamento termico TT4 per campione SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	$t_{\text{residenza}}$ [h]	v [°C/min]	atm
232	3	5	Ar
537	2		

L'aspetto del campione, dopo il trattamento, è sostanzialmente simile a quello del campione sottoposto a TT3. Su questo campione (TT4) è stata condotta un'analisi XRD.

Vista la morfologia dei campioni che avevano subito i trattamenti TT3 e TT4 è stato deciso di prolungare il trattamento termico a temperature molto maggiori, per tentare di assicurare la formazione di SiC cristallino in una struttura più coesa. Si è giunti dunque al TT5 (Tabella 4.5), in cui il processo è stato ampliato inserendo uno step intermedio a 400°C per fornire al materiale più tempo per l'evacuazione di prodotti gassosi di pirolisi ed uno step finale a 1100°C.

Tabella 4.5: Trattamento termico TT5 per campione SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	$t_{\text{residenza}}$ [h]	v [°C/min]	atm
232	10	1	Aria fino a
400	1		352°C
537	1	10	Ar a partire da
1100	0,25		352°C

Anche in questo caso non è stata ottenuta una giunzione resistente tra i substrati, che sono stati separati al semplice tocco manuale. Il materiale interposto si è presentato però non più in forma polverulenta ma di scaglie di piccola dimensione.

Per valutare l'influenza della massima temperatura di trattamento, che si identificerebbe con la temperatura a cui viene spinto il processo di cristallizzazione (si veda incipit capitolo 4), è stato sviluppato un ulteriore trattamento spinto a temperature ancora maggiori, introducendo con il TT6 (Tabella 4.6) uno step a 1450°C.

Tabella 4.6: Trattamento termico TT6 per campione SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	$t_{\text{residenza}}$ [h]	v [°C/min]	atm
232	10	1	Aria fino a
400	1		429°C
537	2	10	Ar a partire da
1450	0,25		429°C

La temperatura di 1450°C costituisce in un certo senso il limite operativo accettabile per l'applicazione della tecnologia di giunzione tramite PDC, in quanto al di sopra di questo punto non solo i substrati potrebbero andare in contro a problemi di degradazione, ma andrebbe perso il principio di creare una giunzione con metodo che non sia troppo energivoro o che richieda sollecitazioni termiche troppo elevate al manufatto intero. Sul campione che ha subito TT6 è stato riscontrato un certo grado di adesione del materiale di giunzione, che al raffreddamento si è presentato in forma di scaglie. Il *polymer derived SiC* non ha comunque assunto una struttura compatta e coerente. In Figura 4.9 è possibile visualizzare le scaglie di materiale residuo (l'analisi XRD è qui doverosa per confermarne la composizione) sulle lamine di SiC, a dimostrazione della scarsa adesione del materiale di giunzione ai substrati, e della coesione probabilmente non ottimale. Dall'osservazione della goccia di materiale *bulk* trattata insieme con il campione piano e riportata in figura sembrerebbe che in assenza della costrizione dei piatti di SiC, che probabilmente spingono la sospensione a fuoriuscire dalla zona di giunzione, il precursore sia libero di evolvere in un materiale massivo, anche se sono visibili bolle e crepe probabilmente dovute allo svolgimento di sostanze gassose durante il trattamento dello *slurry*.

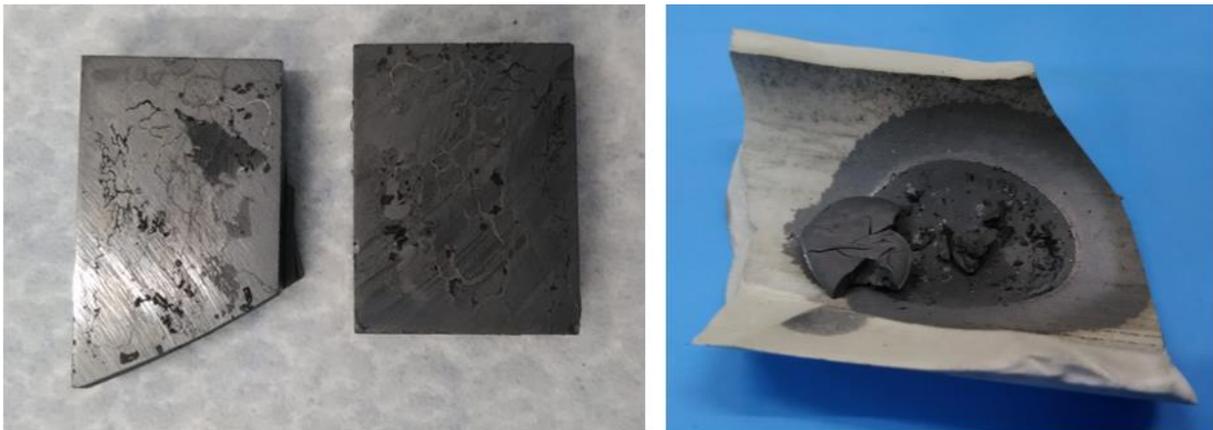


Figura 4.9: Aspetto delle superfici di giunzione (sinistra) e del campione *bulk* di precursore (destra) dopo trattamento termico TT6.

Per analizzare l'effetto della rampa di riscaldamento nello step finale del processo, è stato condotto un successivo trattamento (TT7, Tabella 4.7), fino ad una temperatura massima di 1100°C, ma con una rampa finale di riscaldamento ridotta di quattro volte rispetto al TT6.

Tabella 4.7: Trattamento termico TT7 per campione SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	$t_{\text{residenza}}$ [h]	v [°C/min]	atm
232	10		Aria fino a
400	1	1	407°C
537	1		Ar a partire da
1100	0,25	2,5	407°C

Tale test ha mostrato risultati promettenti per quanto riguarda il campione massivo, mostrato in Figura 4.10 a destra: la goccia di *slurry* Tethon-1, su portacampione di allumina, ha generato una goccia solida e abbastanza compatta, con porosità ridotte rispetto all'analogo campione del trattamento TT6. Il principio della rampa ridotta è proprio quello di permettere ai prodotti volatili del riscaldamento, idrocarburi e piccole molecole, ad esempio idrogeno, di fluire al di fuori dalla zona di giunzione prima della chiusura delle porosità e del consolidamento del materiale. Per quanto riguarda le capacità di giunzione però i risultati non sono stati molto soddisfacenti: la tenuta della giunzione dei due campioni piani di SiC è risultata del tutto assente ed il materiale interposto è rimasto adeso alla superficie dei substrati solo sotto forma di scaglie (Figura 4.10, a sinistra), anche se in misura maggiore rispetto ai substrati che hanno subito TT6. È comunque doveroso specificare che tali scaglie possono essere rimosse dalle lamine di SiC grazie al semplice strofinamento con carta ed etanolo.

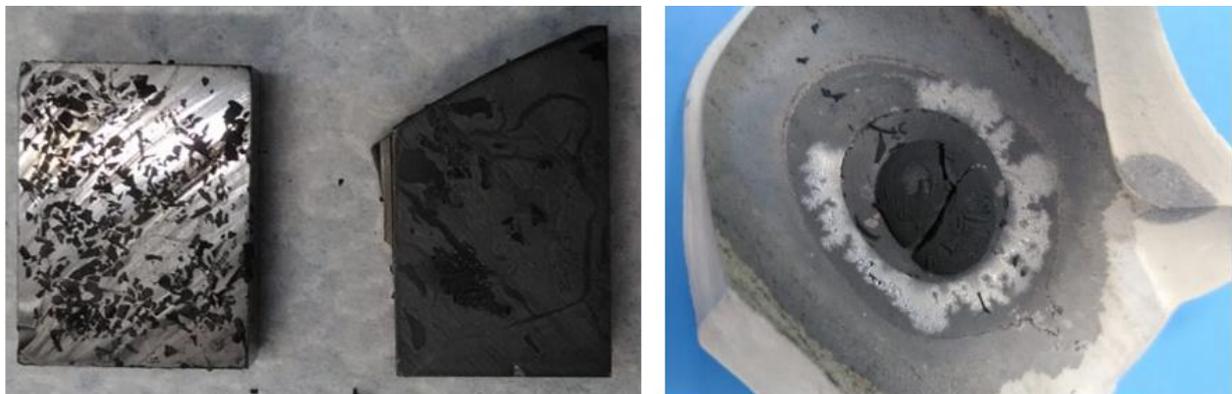


Figura 4.10: Aspetto delle superfici di giunzione (sinistra) e del campione *bulk* di Tethon-1 (destra) dopo trattamento termico TT7.

A questo punto, supposto che l'aumento di temperatura (e anche l'uso di una rampa finale più lenta) abbiano portato effettivamente alla produzione di carburo di silicio (analisi sul campione massivo sottoposto a trattamento termico), si è provato ad eseguire i test su un diverso substrato. Sono stati tagliati con troncatrice dei campioni rettangolari di SiC_f/SiC NITE, allo scopo di valutare l'adesione del materiale di giunzione sulla superficie dei compositi. Infatti, la diversa finitura superficiale del SiC_f/SiC non perfettamente piana e liscia ma caratterizzata da avvallamenti creati dalla sede delle singole fibre, dovrebbe

teoricamente rappresentare un terreno più propenso all'adesione del SiC ottenuto dalla conversione dello *slurry*. Il primo trattamento condotto su questo tipo di substrato (TT8, Tabella 4.8) è stato portato fino ad alta temperatura (1400°C) con una rampa finale rapida (10°C/min) ed un *dwell time* ridotto (15 minuti), anche per scongiurare il deterioramento del substrato.

Tabella 4.8: Trattamento termico TT8 per campione SiC#/SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	t _{residenza} [h]	v [°C/min]	atm
232	10		Aria fino a
400	1	1	400°C
537	2		Ar a partire da
1400	0,25	10	400°C*

*Ar cominciato a fluire esattamente al termine dello step di dwell a 400°C.

Un primo tentativo di eseguire il TT8 non è andato a buon fine a causa di un incidente tecnico, l'interruzione del flusso di Ar in un momento incognito del trattamento. Il gas inerte è stato fatto fluire nuovamente quando il forno aveva raggiunto 537°C, dunque il trattamento è sicuramente proseguito in aria anche dopo i 400°C. Come prevedibile il materiale non ha dato buoni risultati nella giunzione dei due substrati, mentre la goccia ha dato un campione effettivamente massivo, ma che sicuramente è stato esposto all'aria ad alte temperature (sicuramente fino a 537°C), dunque andrebbe analizzato per capire quali effetti potrebbero essere insorti nel materiale.

Il TT8, condotto nella maniera corretta, ha prodotto un campione *bulk* (Figura 4.11) apparentemente compatto, privo di bolle, ma caratterizzato da alcune cricche importanti in superficie. La giunzione del campione piano invece non si è concretizzata, e l'adesione del materiale di giunzione al substrato è stata pressoché nulla.



Figura 4.11: Aspetto del campione *bulk* di precursore Tethon-1 dopo trattamento termico TT8.

Un'altra possibilità ha previsto di condurre la parte in aria del trattamento con una velocità di riscaldamento molto lenta, a 0,4°C/min o poco di più, per avvicinarsi al trattamento proposto dalla casa produttrice del precursore. È stato dunque progettato un trattamento con parte in aria (cioè fino a 400°C) con rampa ridotta (TT9, Tabella 4.9), condotto nuovamente su SiC_t/SiC.

Tabella 4.9: Trattamento termico TT9 per campione SiC_t/SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	t _{residenza} [h]	v [°C/min]	atm
232	12		Aria fino a
400	1	0,6	~400°C
537	2		Ar a partire da
1400	0,25	10	~400°C

Per le normative di sicurezza citate, non è stato possibile completare il trattamento con la velocità indicata da Tethon (25°C/h, circa 0.41 °C/min), ma è stato trovato nel valore di 0.6°C/min il miglior compromesso che consentisse di rimanere entro i limiti temporali stabiliti. Non è stato possibile modificare rispetto ai test precedenti la parte del trattamento condotta in argon, essendo essa precisamente calcolata sui tempi disponibili nei laboratori DISAT per l'utilizzo del flusso di gas inerte.

È stata anche valutata la possibilità di eseguire un trattamento in vuoto, che consentisse di evitare di condurre la prima parte del processo in aria. Nel forno da vuoto, equipaggiato con pompa turbo-molecolare, il campione è stato posto in un porta-campione a forma di "scatola", dotato di quattro pareti ma aperto sulla parte superiore. Questa accortezza si è resa necessaria per proteggere il forno e soprattutto la pompa dai prodotti volatili sconosciuti che si formano durante il riscaldamento del materiale. Un altro problema per la pompa sarebbe stato il contatto con sostanze ad elevata temperatura, per cui è stato necessario limitarsi ad utilizzare tale apparecchiatura per trattamenti a 537°C.

Il trattamento termico TT10 (Tabella 4.10) è stato svolto in vuoto per provare a replicare il trattamento proposto da Tethon 3D, le cui specifiche sono riportate in Tabella 4.2. All'interno del forno è stato posto un piccolo campione di titanio poroso per verificare al termine del trattamento la tenuta del vuoto e l'eventuale penetrazione di aria all'interno del forno.

Tabella 4.10: Trattamento termico TT10 per campione SiC giuntato con Tethon-1.

T [°C]	T _{residenza} [h]	v [°C/h]	atm
232	12		
537	6	25	Vuoto

È stato ottenuto un manufatto piano giuntato, con le due parti adese, ma con una giunzione dotata di scarsa resistenza, tanto che è bastato esercitare manualmente una lieve trazione per separare i due substrati. Su tali substrati sono rimaste adese alcune scaglie di materiale di giunzione (Figura 4.12), rimosse anch'esse facilmente passando sulle superfici della carta bagnata con etanolo. La goccia di materiale di giunzione ha prodotto un pezzo massivo, simile a quello ottenuto con il trattamento TT9.



Figura 4.12: Aspetto delle superfici di giunzione con Tethon-1 dopo trattamento termico TT10.

È prevista in futuro l'esecuzione di un trattamento termico che riprenda esattamente quello indicato dall'azienda produttrice del precursore, descritto in Tabella 4.2, su campioni di composito SiC_#/SiC da giuntare con precursore polimerico Tethon. Tali test sfrutteranno le apparecchiature del centro interdipartimentale J-Tech, che permetteranno di condurre trattamento prolungati completamente in atmosfera inerte, anche durante le ore notturne.

4.2.1. Caratterizzazione delle giunzioni Tethon

Per caratterizzare le giunzioni ottenute con sospensione Tethon-1 sono stati scelti i campioni giudicati più rappresentativi, in modo da poter confrontare l'effetto di diversi trattamenti sulle proprietà del materiale d'apporto. I campioni in questione sono:

- Campioni piani con substrati di SiC giuntati con sospensione di precursore Tethon sottoposto a TT3, riportato in Tabella 4.3.
- Campioni piani con substrati di SiC giuntati con sospensione di precursore Tethon sottoposto a TT4, riportato in Tabella 4.4.
- Campioni piani con substrati di SiC giuntati con sospensione di precursore Tethon sottoposto a TT5, riportato in Tabella 4.5.
- Campioni piani con substrati di SiC giuntati con sospensione di precursore Tethon sottoposto a TT6, riportato in Tabella 4.6.

Le analisi hanno riguardato indagini sulla composizione del materiale di giunzione e sull'efficacia del trattamento di conversione. Su campioni selezionati sono state svolte analisi di diffrazione di raggi X, con strumento indicato in Figura 3.23, ed analisi di termogravimetria (TGA) con lo strumento in Figura 4.13.



Figura 4.13: Strumento utilizzato per analisi TGA, modello STA 2500 Regulus dell'azienda Netzsch [93].

I campioni che hanno subito TT3, TT5 o TT6 sono sottoposti sia a TGA sia a raggi X. Del campione che ha subito TT4 sono invece stati ricavati solo gli spettri ai raggi X. Per i campioni TT3 e TT5 sono state acquisite le analisi TGA sia in aria sia in argon. In ragione del trattamento sul materiale di giunzione, pensato per essere condotto in atmosfera protettiva, si è ritenuto di riportare e confrontare solo le TGA valutate in argon dei diversi campioni. In Figura 4.14 è riportato un confronto delle TGA in Argon dei campioni trattati con TT3, TT5 e TT6. La differenza principale tra questi trattamenti è la temperatura massima raggiunta, rispettivamente di 573°C, 1100°C e 1450°C.

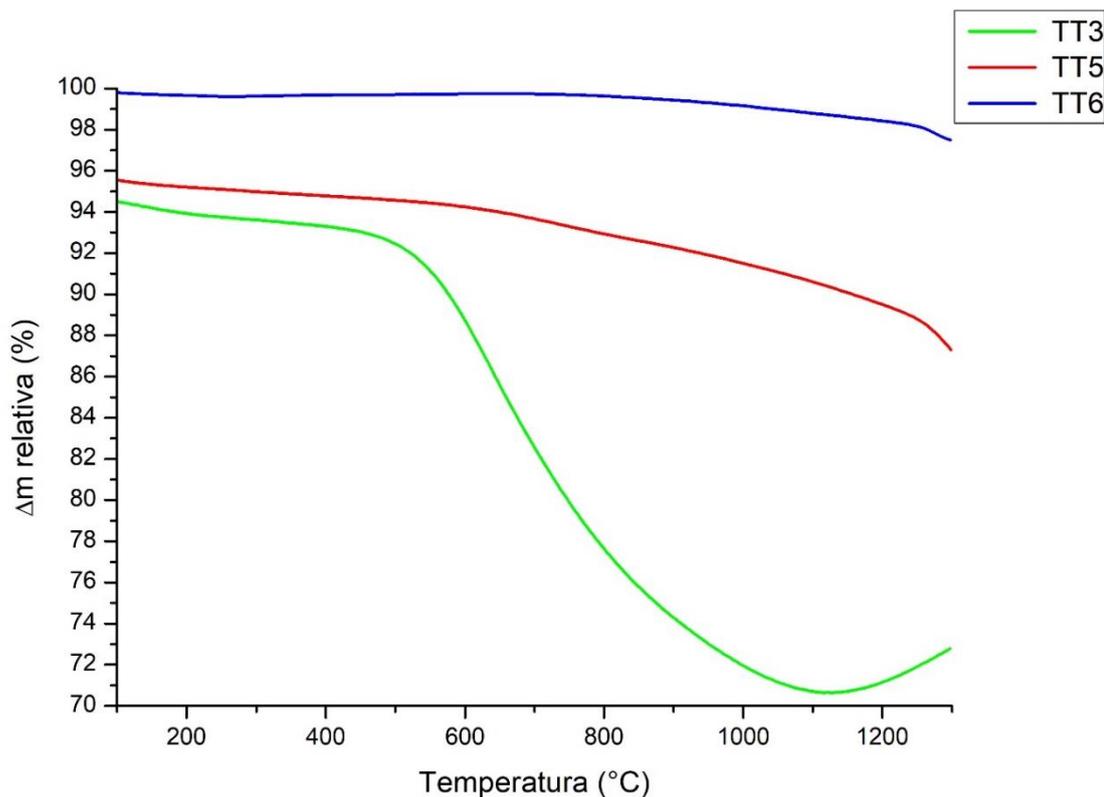


Figura 4.14: Curve variazione in massa vs temperatura, ottenute con analisi TGA in Argon. Confronto tra le curve dei campioni TT3 (verde), TT5 (rosso) e TT6 (blu).

Dal confronto delle curve è evidente come spingere il trattamento a temperature più alte abbia consentito di ottenere un prodotto con un maggior grado di conversione (da precursore polimerico a materiale ceramico), dal momento che durante la TGA la perdita di massa, e dunque di volatili, appare sempre inferiore, come riassunto in Tabella 4.11.

Tabella 4.11: Perdita in massa totale dei campioni sottoposti a TGA, al termine della prova (1300°C).

Campione	TT3	TT5	TT6
Perdita %	~17	~12	~2

Il campione che ha subito TT3 (curva verde, in Figura 4.14), portato fino a 537°C, mostra un'evidente e netta perdita di massa intorno proprio ai 540°C, temperatura indicata dal produttore del precursore polimerico come punto nevralgico del trattamento, probabilmente in quanto temperatura di inizio pirolisi e conversione del polimero. Il fatto che dopo il trattamento di giunzione il campione veda ancora lo svolgere di prodotti volatili nell'analisi TGA, indica chiaramente come un processo che si fermi a 537°C non sia sufficiente per completare la pirolisi del polimero e la conversione in materiale ceramico. Una temperatura massima di 1100°C (curva rossa, riferita al TT5) sembra assicurare una buona conversione del precursore, dal momento che la termogravimetria ne evidenzia

un'ulteriore variazione in massa decisamente più ridotta e graduale. Il campione trattato con TT6, che ha previsto una temperatura massima di trattamento di 1450°C (curva blu) presenta il comportamento migliore, con una perdita in massa ridotta al 2% entro i 1300°C, suggerendo che il TT6 possa assicurare una completa pirolisi del polimero precursore già durante il processo di giunzione. Per quanto riguarda la conversione effettiva del network in materiale ceramico, ed il grado di cristallinità dello stesso, in relazione alla temperatura di trattamento, tale analisi è rimandata agli studi degli spettri di diffrazione a raggi X dei campioni.

L'analisi XRD è stata condotta nel range di 2θ tra 10 e 70°, con una scansione ogni 0,013° (*scan step size*) ed un tempo per ogni scansione (*time per step*) di 0,1887 secondi (la durata totale della scansione è stata di circa 15 minuti). Sono stati ricavati i diffrattogrammi dei campioni sottoposti a TT3, TT4, TT5 e TT6, condotti ad una temperatura massima di 537°C (TT3 e TT4), 1100°C (TT5) e 1450°C (TT6). I due campioni portati a 537°C sono stati selezionati per osservare l'influenza della velocità di riscaldamento, che nel TT4 è dieci volte maggiore rispetto al TT3, mentre gli altri campioni sono volti alla valutazione dell'effetto della massima temperatura di trattamento sul materiale di giunzione. In Figura 4.15 sono riportati in un unico grafico gli spettri XRD dei quattro campioni selezionati per l'analisi, posti a confronto: essi mostrano che al variare dei trattamenti i picchi rilevati sono coincidenti tra i diversi campioni, a conferma della forma della stessa fase, che l'indicizzazione ha rivelato essere carburo di silicio.

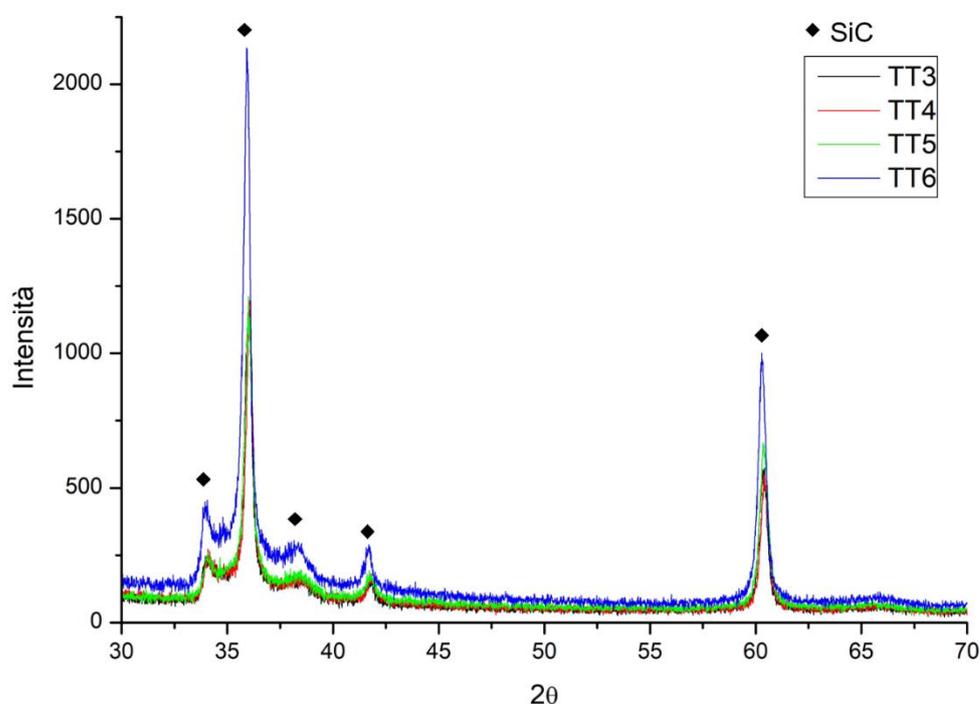


Figura 4.15: Confronto tra gli spettri dei campioni giuntati con precursore Tethon-1, trattati con TT3, TT4, TT5 e TT6.

L'analisi sul campione trattato a 1450°C (TT6) si discosta dalle altre soltanto per la maggiore intensità dei picchi, ma questo può dipendere dalla diversa quantità di polvere

utilizzata per effettuare l'analisi. Il campione sottoposto a TT5, pure condotto ad alta temperatura (1100°C) ha un andamento quasi del tutto sovrapponibile a quello dei campioni trattati a 537°C. Gli spettri dei due campioni trattati con TT3 e TT4 mostrano come non vi sia un effetto rilevabile della rampa di riscaldamento sulla composizione del materiale ottenuto con il trattamento, almeno non alle basse temperature prese in considerazione. In conclusione, l'analisi di diffrazione a raggi di x del materiale di giunzione ricavato da precursore Tethon-1 ha permesso di confermare che il prodotto consiste effettivamente in carburo di silicio cristallino, già a partire da temperature ridotte (537°C). Il confronto dei quattro spettri conferma anche l'andamento, già trattato in relazione agli studi di General Atomic e descritto in Figura 4.8, per cui all'aumentare della massima temperatura di trattamento (cristallizzazione) del precursore i picchi di diffrazione appaiono più stretti, a suggerire un maggior grado di cristallinità del composto.

I risultati delle TGA dei campioni trattati a 537°C hanno spinto alla progettazione di trattamenti a temperatura maggiore, assieme allo studio di letteratura sulle tipiche temperature di trattamento relative alla conversione di polimeri preceramici in materiali cristallini. Inoltre, un'altra spinta all'aumento di temperatura è stata la necessità di compensare l'impossibilità di condurre il trattamento completamente in atmosfera inerte, con riscaldamento estremamente lento. Il valore di 1450°C è stato preso in considerazione con l'obiettivo di ridurre al minimo la percentuale di fasi non evacuate dal materiale (il TT5 produce ancora una curva termogravimetrica con perdita in massa del 12%). Il TT6 appare dunque tra quelli analizzati come il trattamento più promettente, dal momento che il materiale ottenuto coniuga un'ottima corrispondenza con i picchi caratteristici del carburo di silicio ad un grado di conversione del precursore molto elevato. Resta chiaramente da affrontare il problema dell'adesione del materiale ai substrati e della realizzazione di uno strato di giunzione coeso e compatto, privo di tensioni, cricche e porosità fatali per la sua resistenza. Un certo margine di miglioramento potrebbe essere ottenuto ottimizzando la composizione della sospensione di partenza, in termini di quantità di cariche inserite e della natura del precursore.

Al termine della prima campagna sperimentale sul precursore fornito, i cui risultati sono stati riportati nel presente paragrafo, è stata richiesta all'azienda Tethon 3D la fornitura di un nuovo precursore, ottimizzato per l'applicazione di giunzione. L'azienda ha dunque inviato un altro prodotto: si tratta anche in questo caso di una sospensione a base di precursori di carburo di silicio, un solvente ed una certa quantità di nano-particelle di SiC, la cui esatta composizione è di proprietà del produttore. Tale precursore viene in questa tesi definito "Tethon-2". Le indicazioni fornite per il trattamento di questo materiale suggeriscono un primo *setting* nel range 80-100°C, un trattamento a 800°C per completare la pirolisi e la conversione della resina, a cui aggiungere poi un trattamento specifico di cristallizzazione del materiale ottenuto. Si è dunque effettuato un primo tentativo di trattamento del materiale, ponendo una goccia di precursore su un porta-campione di allumina. Il campione è stato prima di tutto introdotto in una stufa a 100°C per un'ora, per permetterne il *setting*. In seguito, è stato introdotto in forno tubolare Carbolite, sotto flusso di argon, con un riscaldamento di 10 °C/min fino a 800°C, con tempo di residenza di un'ora, e un secondo step, sempre a 10 °C/min, fino a 1500°C, temperatura mantenuta per 30 minuti. In Figura 4.16 è riportata un'immagine del campione ottenuto dopo

raffreddamento. Esso è dunque stato macinato e destinato ad un'analisi di diffrazione di raggi x.

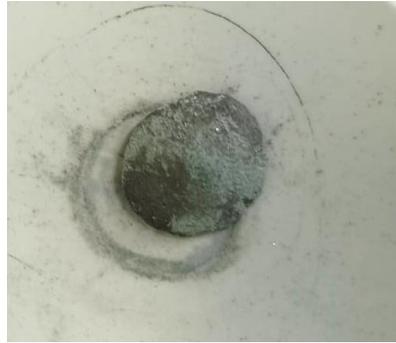


Figura 4.16: Campione massivo di sospensione di Tethon-2, trattata con trattamento termico preliminare descritto nel testo.

L'aspetto del campione è coeso, con gli strati superficiali che perdono facilmente modeste quantità di polvere. Il colore del campione è molto più chiaro rispetto a quello della prima sospensione fornita. Inoltre, la superficie della goccia ottenuta è caratterizzata da punti luminosi, brillanti, dispersi su tutta la sua area. In Figura 4.17 sono riportati i picchi caratteristici del materiale ottenuto, che è stato macinato con mortaio ceramico e sottoposto ad analisi XRD. Il diffrattogramma è molto netto e mostra un'elevatissima corrispondenza con gli spettri caratteristici del carburo di silicio.

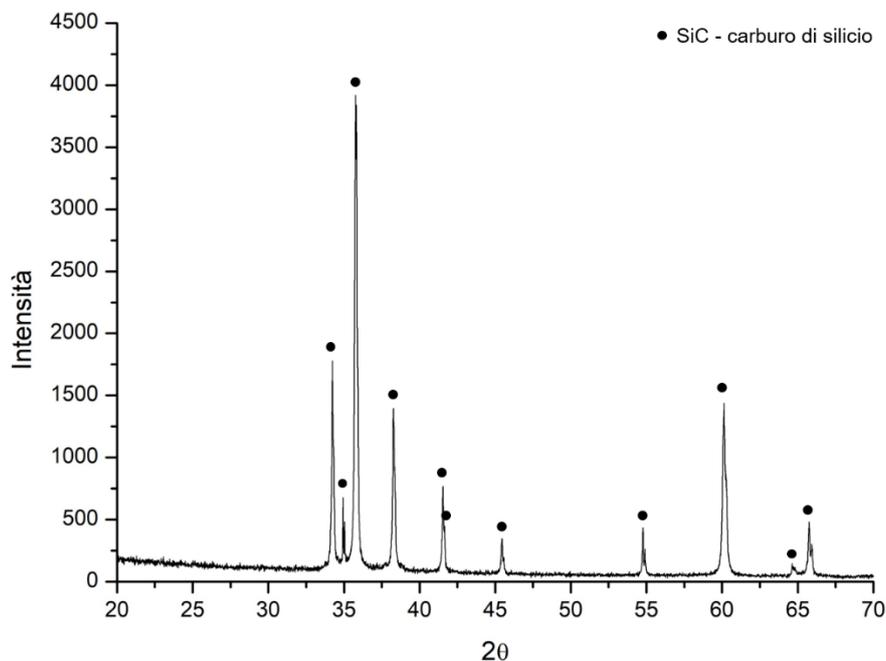


Figura 4.17: Diffrattogramma del campione bulk di sospensione Tethon-2 dopo trattamento termico con rampa di 10°C/min fino a 800°C (mantenimento di 1h) e 1500°C (mantenimento di 30 minuti).

I primi risultati sul secondo precursore sono dunque promettenti: dopo un tentativo di trattamento termico esplorativo, il materiale risultante ha mostrato una consistenza soddisfacente e la composizione desiderata. In futuro saranno affrontati alcuni aspetti fondamentali, come l'adesione del ceramico a substrati di SiC_f/SiC, l'ottimizzazione del trattamento termico e la regolazione del processo.

5. ALTRI METODI DI GIUNZIONE – COLLABORAZIONE CON DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt - German Aerospace Center)

Un'attività parallela a quella seguita in merito al progetto europeo “Il Trovatore” è intervenuta a supporto di un gruppo di ricerca dell'*Institute of Structures and Design* (Stoccarda), unità del *German Aerospace Center (Deutsches Zentrum für Luft – DLR)*, nella persona della Dott.ssa Fabia Süß del Prof. Dr. Ing. Dietmar Koch dell'Università di Augsburg (Germania) e. Sono stati forniti al gruppo *GLANCE* del Politecnico di Torino due tipi di compositi SiC/SiC, ottenuti in maniera diversa:

- *Liquid Silicon Infiltrated (LSI)*: composito creato partendo da una preforma di fibre di SiC infiltrata con Si metallico, in modo che esso reagisca con la preforma per formare carburo di silicio.
- *Polymer Infiltration and Pyrolysis (PIP)*: composito creato partendo da una preforma che viene infiltrata con un polimero precursore del carburo di silicio (polisilossano) e sottoposto poi a pirolisi per la transizione polimero-ceramico. Il processo di infiltrazione e pirolisi viene ripetuto un certo numero di volte. Nota: il SiC/SiC di tipo PIP aveva un rivestimento carbonioso che rendeva la superficie ruvida. Tale rivestimento è stato rimosso dai substrati di PIP attraverso lucidatura meccanica tramite carte abrasive di carburo di silicio 600-320-120.

Le specifiche del metodo produttivo sono proprietà del DLR, così come le caratteristiche del composito prodotto (valori di densità, di porosità superficiale ecc.).

L'obiettivo richiesto al gruppo *GLANCE* è stato la produzione di una sorta di portfolio di materiali e metodi di giunzione efficaci per i substrati forniti. Le tecnologie di giunzione proposte sono state:

- Utilizzo del vetroceramico derivante da vetro SAY, composto da ossido di silicio, ossido di alluminio e ossido di ittrio.
- Giunzione con tecnologia *RM-wrap* (si veda il paragrafo 2.2) con materiale composito a base di silicio e molibdeno.
- Uso del vetroceramico derivante dal vetro CA, composto da ossido di calcio e ossido di alluminio.

La giunzione che sfrutta la transizione vetro-vetroceramico del SAY è stata descritta nei capitoli precedenti (si veda il paragrafo 3). Gli altri due approcci derivano da lavori precedenti, poi scartati per l'applicazione LWR a diversi livelli: il CA sicuramente perché l'ossido di calcio non ha mostrato prestazioni sufficienti in test preliminari in autoclave; il *Mo-wrap* a causa della quantità di Si libero residuo dopo il trattamento. Dal momento che l'azienda produttrice dei compositi non mira ad applicazioni in ambito di reattori nucleari,

ma piuttosto in ambito aerospaziale, è possibile proporre approcci di giunzioni che non siano *nuclear grade*, che abbiano dunque dei requisiti qualitativi più generici rispetto a quelli trattati nel corpo centrale di questa tesi. È opportuno sottolineare che la giunzione con Mo-wrap è stata proposta in particolare per i substrati di SiC/SiC ottenuti per LSI, in quanto essi presentano per propria natura una certa percentuale di silicio residuo nella propria matrice: con tale premessa, l'utilizzo di una tecnica che ha come deterrente la presenza residua di silicio metallico nella zona di giunzione non aggiunge una complicazione al sistema. Di contro, per i substrati ottenuti con tecnica PIP, a priori privi del problema della presenza di silicio metallico non reagito, non è stata adottata la giunzione con Mo-wrap, per non aggravare il sistema di una complicazione non necessaria.

5.1. Giunzione con *Molybdenum-wrap*

La prima tecnica di giunzione proposta consiste in un'innovativa tecnologia di brasatura, detta *Refractory Metal – wrap (RM-wrap)*. Il concetto di base è quello di utilizzare dei fogli di metallo refrattario che racchiudano uno o più fogli di silicio. Il tutto, trattato termicamente in atmosfera inerte, porta alla realizzazione di uno strato di giunzione composito, con una matrice ricca di silicio arricchita da di-siliciuri metallici ottenuti *in situ*, fasi altofondenti e dotate di buona resistenza all'ossidazione grazie alla formazione di uno strato protettivo di silice [50]. L'architettura dei materiali precursori dello strato di giunzione è stata concepita per evitare la perdita di silicio durante il trattamento: il silicio, infatti, è un metallo generalmente poco viscoso che ha il vantaggio di consentire una buona bagnabilità nei confronti dei materiali da giuntare ma che tende a fuoriuscire dalla zona di giunzione e a separare i substrati, tra cui è racchiuso, facendoli scivolare uno sull'altro. La tecnica descritta consente di ottenere uno strato composito rinforzato in maniera estremamente rapida ed efficace, producendo disiliciuri di alta qualità (non intaccati da ossidazione, ad esempio) e con una tecnologia che non ricorre all'uso di pressione. Il materiale di giunzione è per esempio così composto: una lamina di silicio metallico è racchiusa tra due di molibdeno metallico. La lamina di silicio ha la stessa superficie di quella di molibdeno che viene posta nella zona superiore, mentre quella di molibdeno che viene posta nello strato inferiore deve avere una superficie maggiore rispetto alle altre due. Il principio è quello di porre le tre lamine una sopra l'altra in modo da poter ripiegare il foglio di molibdeno più ampio su quello più piccolo, richiudendo al proprio interno la porzione di silicio in una sorta di busta chiusa. Uno schema dell'architettura del campione è riportato in Figura 5.1.

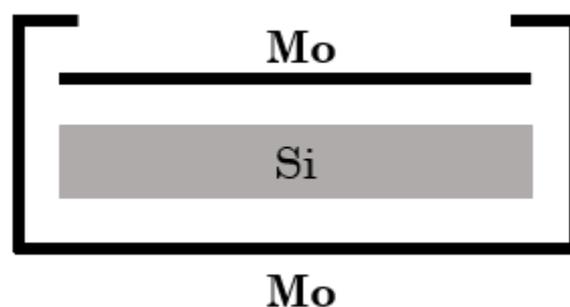


Figura 5.1: Architettura del Mo-wrap con dettaglio della disposizione delle tre lamine.

La proporzione tra i due materiali deve essere il più vicina possibile al 66% in peso di Si e 33% in peso di Mo (2/3 Si – 1/3 Mo), con una tolleranza che ammette una percentuale di silicio entro il range 60-70%, a causa della necessità di trovare un compromesso tra la completa reazione del metallo refrattario (che richiede dunque una minima quantità di silicio) e la limitazione nella quantità di silicio non reagito residuo [48]. Il primo esperimento portato avanti ha visto la presenza dei seguenti materiali:

- **due** substrati di LSI SiC_f/SiC, lunghi 10 mm e larghi 5 mm, lucidati manualmente con carta abrasiva in carburo di silicio 800 per renderne netti ed omogenei gli spigoli;
- **due** lamine di molibdeno ricavata da un foglio di spessore 25 µm;
- **una** lamina di silicio ricavata da disco di silicio metallico, di spessore 584 µm.

Prendendo come riferimento la dimensione e la massa della lamina di silicio, le lamine di molibdeno sono state dimensionate di conseguenza, per assicurare una corretta produzione del *wrap* ed una proporzione tra i due metalli che fosse più vicina possibile alla richiesta (66% di silicio). In particolare, sono stati ritagliati gli angoli della lamina di molibdeno con la superficie maggiore, in modo da non creare un eccessivo spessore, zone a maggiore percentuale di molibdeno, ai vertici dei quattro lati del *wrap*. Il campione ottenuto è risultato composto nella proporzione illustrata in Tabella 5.1.

Tabella 5.1: Composizione del Mo-wrap in termini di percentuale in massa.

	Massa [g]	%wt
Si	0,1804	61,03
Mo	0,1152	38,97

Una volta richiuse le lamine di molibdeno attorno a quella di silicio, e così prodotto il *wrap*, esso è stato posizionato tra i due substrati di LSI SiC_f/SiC, posti su un porta-campione di grafite. Sul campione è stato poi posizionato un cilindro di tungsteno, di massa tale da poter esercitare una sufficiente pressione su di esso così da garantirne la stabilità durante il suo maneggiamento. Il campione è stato dunque sottoposto a trattamento termico, riportato in Tabella 5.2, in un forno tubolare Carbolite, sotto flusso di argon.

Tabella 5.2: Trattamento termico del Mo-wrap su substrato di composito SiC_f/SiC [96].

T [°C]	t _{residenza} [min]	v [°C/min]	atm
1480	10	16.6	Ar

Il campione ottenuto, riportato in Figura 5.2, è stato inizialmente tagliato con troncatrice, equipaggiata con lama diamantata, alla velocità di 0,035 mm/s, per ricavare una porzione su cui effettuare analisi di caratterizzazione della giunzione.

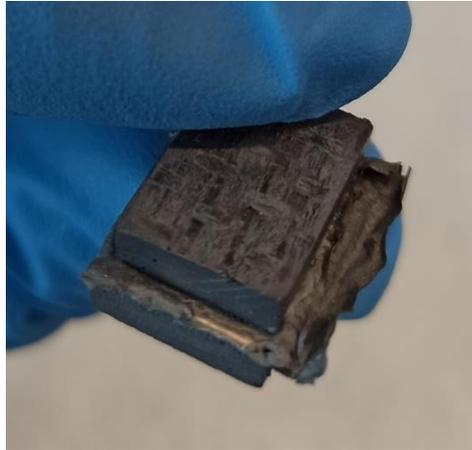


Figura 5.2: Giunzione Mo-wrap di LSI SiC/SiC.

5.1.1. Caratterizzazione della giunzione

Il campione giuntato ha dimensioni $10 \times 5 \times 6$ mm (a meno di variazioni locali dovute al disallineamento dei substrati) ed è stato lucidato per preparare la superficie all'osservazione a microscopio elettronico a scansione. La lucidatura è stata progressiva, con carte di carburo di silicio da 800 – 1000 – 1200 – 2500 – 4000. La giunzione è stata dunque caratterizzata ricorrendo al microscopio elettronico a scansione e ad analisi EDS.

La zona di giunzione è ben visibile e ha un aspetto discontinuo già ad occhio nudo: dalla micrografia riportata in Figura 5.3, risulta evidente che l'interfaccia non è netta e ha assunto anzi una morfologia differente rispetto ai due substrati. L'interfaccia superiore è infatti molto ridotta, con un'adesione tra lamina di composito e materiale interposto estremamente localizzata in pochi punti, mentre l'interfaccia inferiore vede l'alternarsi di zone a forte adesione del materiale d'apporto e altre in cui esso non entra affatto in contatto col substrato. È altresì vero che le lamine di molibdeno costituenti il *wrap* sono rimaste tra loro adese lungo tutta l'estensione della giunzione.

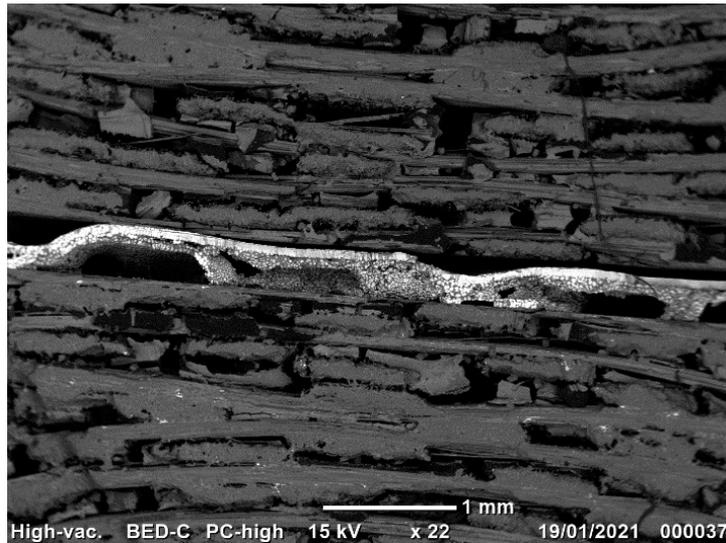


Figura 5.3: Micrografia SEM dello strato di giunzione con Mo-wrap di LSI SiC_f/SiC.

Da un'analisi superficiale del campione appena ottenuto, comunque, la giunzione è sembrata dotata di una resistenza minima sufficiente, in quanto il campione, sottoposto a trazione manuale dei due substrati, non ha subito una frattura. Lo strato di giunzione, la cui microstruttura è visibile in dettaglio in Figura 5.4, appare costituito da un materiale composito, con una matrice in cui sono distribuite particelle di una seconda fase. Tali particelle hanno forma sferoidale, sebbene alcune appaiono come in stato di incipiente coalescenza, e sembrano ben distribuite e disperse all'interno della matrice. È necessario notare però che gli sferoidi caratterizzati da dimensioni maggiori sembrano essere raggruppati dallo stesso lato dello strato di giunzione (quello superiore, prendendo come riferimento Figura 5.4). Le dimensioni caratteristiche di questi globuli sono comprese tra i 10 ed i 50 μm , mentre lo spessore dello strato di giunzione complessivo è di circa 300 μm .

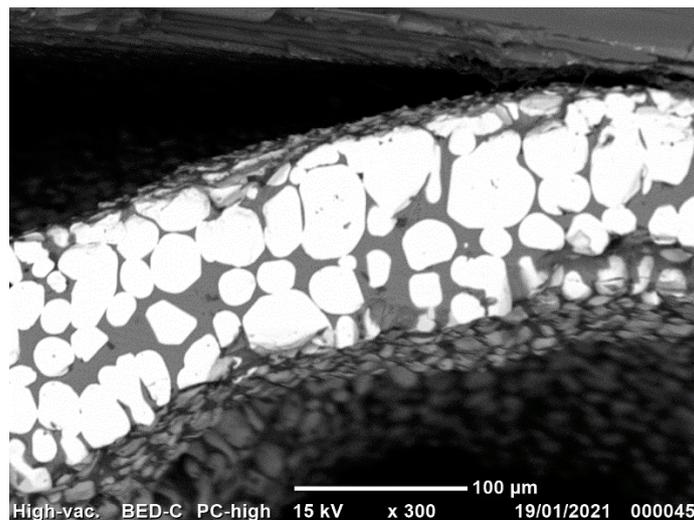


Figura 5.4: Micrografia SEM della giunzione Mo-wrap - Dettaglio dello strato di giunzione.

È molto importante che non si abbia una frazione di metallo refrattario residuo al termine del trattamento, in quanto debolmente resistente all'ossidazione. È altresì importante, per molte applicazioni, non soltanto in ambito LWR, l'assenza di silicio libero, ma una grande quantità di silicio è necessaria per garantire la completa reazione del metallo refrattario, una buona bagnabilità durante il processo di giunzione ed uno strato resistente e privo di cricche. È dunque necessario un compromesso nella percentuale di silicio che consenta di evitare la presenza di metallo non reagito, di minimizzare quella di silicio residuo e di costituire una matrice omogenea e priva di difetti. Per verificare la composizione delle fasi costituenti il materiale ottenuto, sono state svolte indagini con sonda EDS, di cui è equipaggiato lo stesso strumento utilizzato per l'analisi microscopica. La Figura 5.5 riporta una mappatura con sonda EDS che calcola la percentuale atomica relativa di un certo elemento rispetto ad un altro o la presenza relativa di un singolo elemento nella sezione della figura.

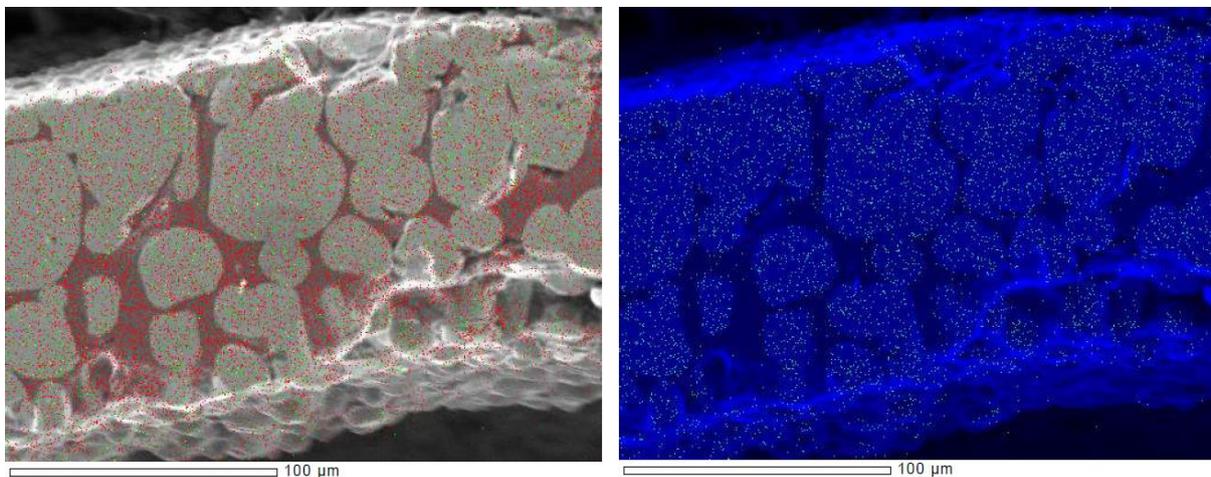


Figura 5.5: Mappatura EDS in % atomica sullo strato di giunzione. A sinistra: confronto tra la presenza di silicio (punti rossi) e silicio di molibdeno (aree grigie). A destra: diffusione degli atomi di molibdeno (puntini chiari) nella sezione (sfondo blu).

In Figura 5.5, a sinistra è riportata una mappa che considera la presenza tanto del silicio quanto del molibdeno nella sezione, riportata in scala di grigi. Il silicio, rappresentato dai punti di colore rosso, è diffuso in tutta la sezione, tanto nella matrice quanto nella seconda fase, ma risulta evidente la sua forte preponderanza nella zona matriciale. Non è rilevata presenza di atomi di molibdeno nella zona continua, di colore grigio più scuro. L'immagine a destra riporta invece la sovrapposizione della diffusione di atomi di molibdeno, rappresentati dai punti chiari, e della micrografia della sezione, in blu. Da questa rappresentazione appare chiaro come gli atomi di molibdeno si raccolgano entro i globuli della seconda fase e siano sostanzialmente assenti nella matrice. Le considerazioni precedenti sono in perfetto accordo con la composizione di composito ottenuto da Mo-wrap, riportata in letteratura [96].

Per confermare la composizione dello strato in esame, vengono riportati anche i risultati dell'analisi semi-quantitativa puntuale, a partire dall'immagine catturata in Figura 5.6.

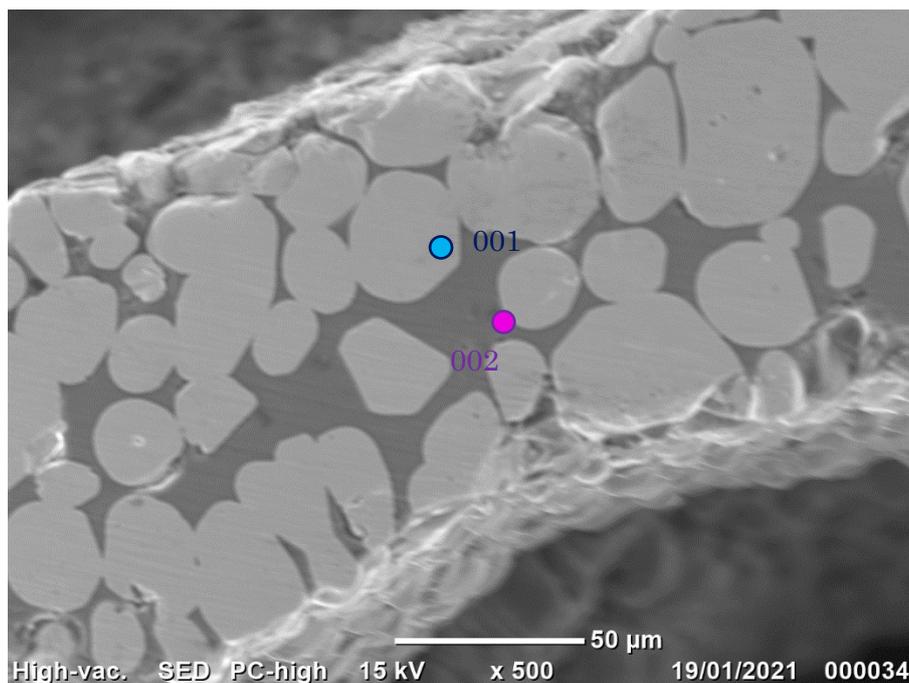


Figura 5.6: Punti di rilevazione di analisi EDS su composito di giunzione.

La scansione sul punto 001, rappresentativo per la fase globulare, ha prodotto i risultati riportati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3: Risultati analisi elementare punto 001.

	%wt	%at
Si	37,82	67,50
Mo	62,18	32,50

Tali dati confermano i confronti qualitativi ricavati dalle mappe mostrate in Figura 5.5. Inoltre, le proporzioni atomiche tra i due elementi sono affini al rapporto Si/Mo pari a circa 66/33% che caratterizza il composto MoSi_2 .

I risultati dell'analisi sul punto 002, relativo alla matrice del composito, sono illustrati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4: Risultati analisi elementare punto 002.

	%wt
Si	99,99
Mo	0,01

La matrice del composito pare dunque essere composta di silicio puro. Questi risultati sono in accordo con la composizione riportata in letteratura per il composito ottenuto da trattamento termico, riportato in Tabella 5.2, del *Mo-wrap*: una matrice di silicio non reagito in cui sono immerse particelle di MoSi_2 . È interessante notare, inoltre, che la frazione in volume di matrice sembra molto ridotta rispetto a quella della seconda fase. Questo potrebbe indicare la non eccessiva presenza di silicio in avanzo rispetto alla quantità strettamente necessaria perché tutto il molibdeno possa reagire, con l'indiscutibile vantaggio di avere una limitata quantità di silicio non reagito da gestire. Bisogna però tener conto del fatto che il *wrap* non ha avuto una buona adesione con i compositi SiC/SiC , da cui si potrebbe supporre che il silicio in eccesso potrebbe essere fuoriuscito dalla zona di giunzione, impedendo una buona realizzazione della stessa. A supporto di questa teoria, tracce di silicio sono state rinvenute sul porta-campione utilizzato per il trattamento termico.

Una possibilità di miglioramento di questo tipo di giunzione potrebbe basarsi sul distanziamento dal rapporto ottimale Si/Mo , assumendo come priorità la protezione del silicio, in modo che non possa lasciare la propria sede all'aumento della temperatura.

5.2. Giunzione con vetroceramico calcia-allumina

Il vetro CA, composto da soli ossido di calcio e ossido di alluminio, è uno dei vetri proposti dal gruppo *GLANCE* del Politecnico di Torino come materiale d'apporto per la giunzione *pressure-less* reciproca di materiali ceramici ad elevate prestazioni. Il principio del metodo di giunzione è essenzialmente lo stesso che è stato descritto nei capitoli precedenti per il vetro SAY, con l'evidente differenza della composizione del materiale. Il vetro CA è stato sviluppato precedentemente alla formulazione SAY [63] per giuntare substrati ceramici per applicazioni sicuramente particolari ma non necessariamente in ambito di LWR. La sua composizione è riportata in Tabella 5.5.

Tabella 5.5: Composizione vetro CA [63].

	Al_2O_3	CaO
%wt	50,23	49,77

Per la preparazione del vetro sono stati utilizzati come reagenti ossido di alluminio puro al 99,9% e carbonato di calcio CaCO_3 di purezza superiore al 99%, che subisce decomposizione in ossido di calcio secondo la Reazione 5.1.



Reazione 5.1

Per la produzione di 10 g di vetro, sono necessari dunque 5,023 g di allumina e 8,863 g di carbonato di calcio, quantità calcolata secondo la proporzione illustrata nell'equazione (6.1).

$$m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaO}} \times \frac{MM_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CaO}}} \quad (6.1)$$

Dove MM_{CaCO_3} indica la massa molecolare del carbonato di calcio, e MM_{CaO} la massa molecolare dell'ossido di calcio. Il calcolo tiene conto del rapporto molare 1:1 tra reagente e prodotto. Sono state dunque pesate con una bilancia di precisione le quantità richieste dei due reagenti, con una precisione alla terza cifra decimale. Le polveri sono state poi poste in un contenitore chiuso e poste in agitazione continua per 24 ore. Il processo per l'ottenimento del vetro prevede l'inserimento delle polveri in un crogiuolo di platino, introdotto in un forno a camera, entro il quale è stata raggiunta la temperatura di 1650°C , mantenuta per un'ora [63]. Al termine di questo tempo il crogiuolo è stato estratto dal forno ed il vetro colato su un piatto metallico. La goccia di vetro ottenuta, raffreddata, è stata dunque macinata e setacciata fino ad ottenere una polvere con granulometria compresa tra 38 e $75 \mu\text{m}$. Le polveri di vetro ottenute devono essere poi incorporate ad un solvente (tipicamente etanolo) per creare una sospensione da porre tra le superfici da giuntare. Il campione deve essere poi sottoposto a trattamento termico, riportato in Tabella 5.6, fino ad una temperatura massima di 1450°C [64].

Tabella 5.6: Trattamento termico di giunzione con CA [64].

T [$^\circ\text{C}$]	$t_{\text{residenza}}$ [h]	v [$^\circ\text{C}/\text{min}$]	atm
1450	0.17	16.6	Argon

Il risultato atteso dopo il trattamento termico è l'ottenimento di un vetroceramico caratterizzato da due fasi cristalline: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, con punto di fusione rispettivamente di 1535°C e 1415°C , senza un'evidente fase amorfa residua. Il coefficiente di dilatazione termica a temperatura ambiente è stato individuato nel valore $7,43 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, non propriamente vicino ai tipici valori dei compositi SiC#/SiC [63].

5.2.1. Caratterizzazione della giunzione

Sono stati tagliati dei substrati rettangolari di composito, due per il tipo LSI e due per il PIP. I campioni PIP sono stati lucidati, prima di procedere alla giunzione, con carta abrasiva di carburo di silicio 320, per rimuovere un rivestimento carbonioso residuo dalle

loro superfici. Di tutti i quattro substrati sono state selezionate per accogliere il materiale di giunzione le superfici dall'aspetto più liscio e regolare, che sono state pulite con etanolo.

A questo punto è stata realizzata una sospensione a partire da polveri di vetro calcia-allumina con granulometria inferiore ai 75 μm , ed alcune gocce di etanolo. La sospensione è stata rapidamente applicata sulla superficie delle lamine di CMC, e coperta con le lamine superiori a formare due campioni di tipo *sandwich*, prima dell'evaporazione del solvente.

I campioni sono stati posti su un porta-campione piano di grafite e trattati in forno tubolare con il trattamento termico riportato in Tabella 5.6. Al termine del trattamento i campioni, riportati in Figura 5.7, sono stati ispezionati per valutare l'aspetto della giunzione: per quanto riguarda il campione a base di PIP SiC/SiC, lo strato di giunzione è apparso omogeneo, con interfacce nette rispetto ai substrati. Nel campione con LSI SiC/SiC, invece, il materiale di giunzione è apparso distribuito in maniera non omogenea, con presenza di cavità e porzioni prive di materiale interposto nello strato di giunzione.

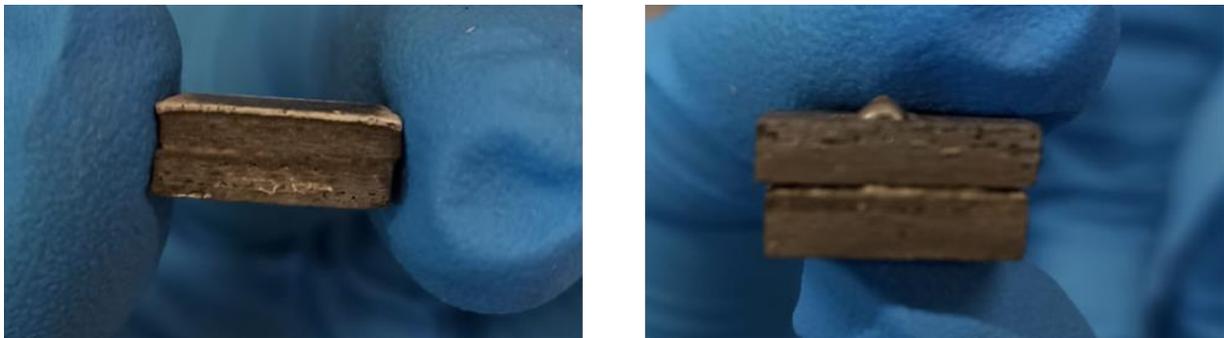


Figura 5.7: Campioni PIP (sinistra) e LSI (destra) giuntati con vetroceramico CA.

I due campioni giuntati sono stati tagliati con troncatrice dotata di lama diamantata, per ottenerne una porzione livellata e mettere in evidenza lo strato di giunzione interno. In seguito, le porzioni ottenute sono state lucidate con carte abrasive di carburo di silicio fino a grana 4000. Infine, si è proceduto all'osservazione della giunzione al microscopio elettronico a scansione, completa di analisi EDS. In Figura 5.8, a sinistra, è osservabile lo strato di giunzione del campione PIP giuntato con CA.

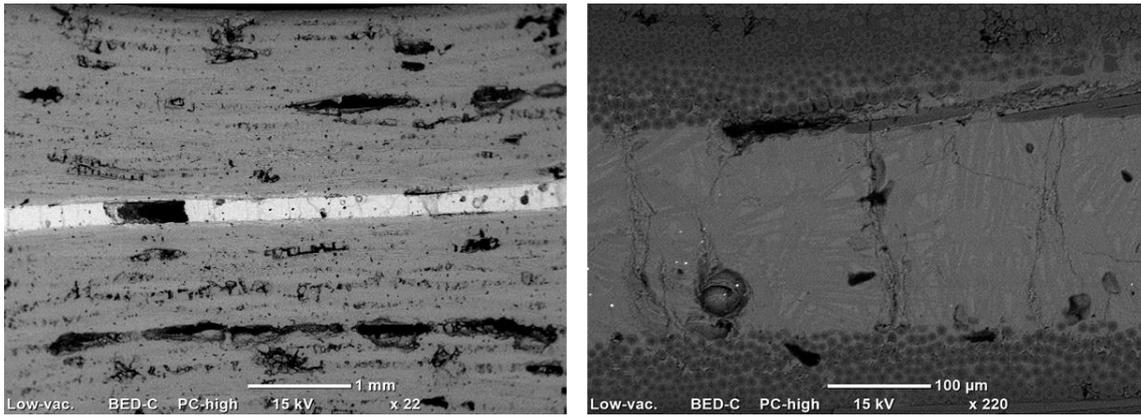


Figura 5.8: Micrografie del PIP giuntato con CA, strato di giunzione (sinistra) e dettaglio delle interfacce (destra).

La zona ha uno spessore di circa 200 μm e appare omogenea e continua, salva la presenza di alcune porosità di varia dimensione, tra cui una molto estesa, che potrebbe essere dovuta alla stesura della sospensione o alla chiusura del campione. Inoltre, sono visibili in tale strato alcune cricature verticali, di cui una ben evidente nella micrografia della Figura 5.9. Il materiale di giunzione, il vetroceramico denominato CA, appare con una serie di cristalli chiari (bianchi), accorpati in forme allungate, immersi in una fase maggioritaria di colore grigio chiaro (Figura 5.8 (a destra) Figura 5.9). In tali immagini è possibile anche apprezzare le interfacce tra giunzione e substrati, che appaiono nette, con il vetroceramico ben ancorato alle fibre di carburo di silicio del composito PIP.

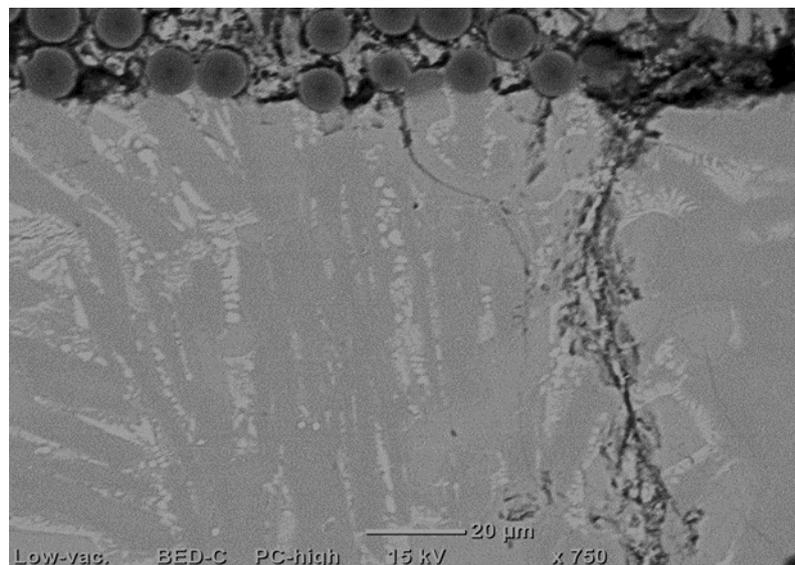


Figura 5.9: Micrografia del PIP-SiC_f/SiC, dettaglio dell'interfaccia superiore e del vetroceramico.

Per quanto riguarda la microstruttura del vetroceramico ottenuto dopo il trattamento termico di giunzione, esso appare costituito da due diverse fasi. In Figura 5.10 sono

mostrate delle mappe composizionali, ricavate con sonda EDS al microscopio elettronico a scansione, con identificazione degli elementi calcio (Ca) ed alluminio (Al). Sebbene i due elementi appaiano uniformemente distribuiti su tutta l'area di materiale in esame, risulta evidente una certa prevalenza di calcio nei cristalli allungati (di colore bianco nella micrografia in scala di grigi).

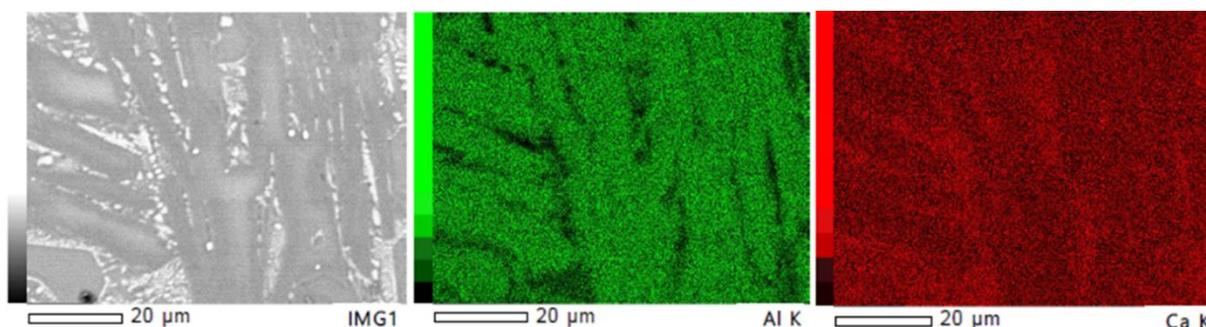


Figura 5.10: Mappa composizionale dello strato di giunzione di un campione PIP giuntato con CA.

Si tratta di un andamento confermato dall'analisi EDS semi quantitativa puntuale, che ha identificato una prevalenza di calcio nella composizione dei cristalli chiari (zona A), ed una prevalenza di alluminio in quella della matrice grigia (zona B). La composizione rilevata per le due zone, espressa in percentuale atomica, è riportata in Tabella 5.7.

Tabella 5.7: Composizione in percentuale atomica delle fasi del vetroceramico CA. Zona A: cristalli bianchi. Zona B: matrice grigia.

	Zona A	Zona B
Ca	21,88	13,75
Al	7,48	21,39
O	70,64	64,85

La resa del processo di giunzione con CA (metodo vetroceramico) sui campioni LSI è pari a quella su campioni PIP, con interfacce di giunzione nette e continue e microstruttura coerente con le indicazioni di letteratura.

5.3. Giunzione con vetro SAY

Per la giunzione dei compositi SiC_f/SiC, sia di tipo PIP sia di tipo LSI, è stato anche tentato l'approccio di giunzione tramite vetroceramico SAY, presentato nel capitolo 3.

Per entrambi i compositi sono stati dunque tagliati dei substrati rettangolari, di dimensione circa 10 mm x 0,7 mm. I substrati di CMC PIP sono stati lucidati con carta abrasiva in carburo di silicio, grana 600 e 320, per rimuovere uno strato carbonioso residuo

sulla loro superficie. I campioni lucidati sono stati poi puliti con etanolo per preparare le superfici alla giunzione.

Per effettuare la giunzione è stata creata una sospensione, a partire da polveri di SAY macinato a granulometria inferiore a $38\ \mu\text{m}$ ed alcune gocce di etanolo. La miscela è stata successivamente depositata con una spatola sulla superficie prescelta tra le quattro disponibili (quella con il miglior aspetto superficiale e la migliore regolarità), distribuendola sull'intera area superficiale e facendo particolare attenzione alla penetrazione della stessa nelle porosità del composito PIP. Il secondo substrato è stato poi posto sopra il primo e fattovi aderire esercitando una leggera pressione, in modo da allineare le due porzioni di SiC/SiC . È importante che questa operazione avvenga velocemente, dal momento che lo slurry di SAY tende ad asciugare molto rapidamente in seguito all'evaporazione dell'etanolo. Si noti che a differenza dello *slurry* utilizzato per la giunzione tubo-tappo dei tre campioni CEA (paragrafo 3.1.1), per i compositi forniti da DLR sono state utilizzate polveri di vetro con granulometria inferiore ai 38 micron. Non è stato necessario infatti, in questo caso, ricorrere alla polvere con granulometria inferiore ai 25 micron dal momento che la giunzione viene effettuata in questo caso su substrati con ampia area superficiale, senza la necessità di far penetrare lo *slurry* in una sottile scanalatura, come accadeva per i tre campioni CEA. I due campioni piani sono stati posti su un supporto di grafite ed introdotti in forno tubolare, dove sono stati trattati termicamente sotto flusso continuo di argon. Il trattamento termico effettuato è quello concepito per il SAY, riportato in Tabella 3.3, nel paragrafo 3.1.

5.3.1. Caratterizzazione della giunzione

In Figura 5.11 sono mostrate le giunzioni ottenute dopo il trattamento termico ed il raffreddamento.

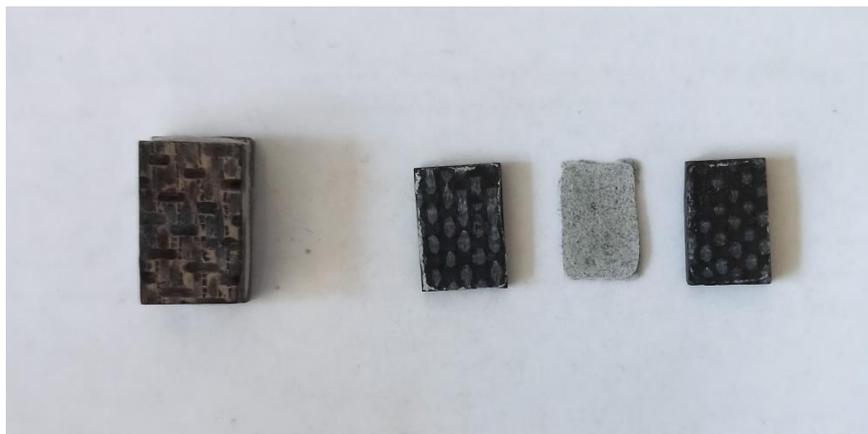


Figura 5.11: Compositi LSI (sinistra) e PIP (destra) SiC/SiC dopo trattamento termico di giunzione con SAY. Il campione LSI risulta giuntato, mentre del campione PIP sono visibili i due provini piani di composito con la lamina di materiale interposto che non ha mostrato adesione.

La giunzione del composito LSI, a sinistra nella figura, è apparsa efficace ed ha mostrato una resistenza sufficiente, resistendo ad una sollecitazione manuale di trazione dei due

CMC. Di contro, nel campione di composito PIP, a destra nell'immagine, il materiale interposto non ha mostrato sufficiente adesione nei confronti dei substrati, ed il campione si è spontaneamente separato precisamente nei tre componenti, a dimostrazione che la giunzione non è avvenuta. Il comportamento è in qualche modo inatteso: dal momento che tra i due tipi di compositi SiC#/SiC il PIP è caratterizzato dalla maggiore porosità, sarebbe stata plausibile una maggiore penetrazione dello slurry di polveri di SAY al suo interno. A differenza dei substrati LSI, i PIP erano stati lucidati prima del trattamento di giunzione, in modo da rimuovere un certo rivestimento carbonioso residuo sulla loro superficie.

Si è dunque proceduto alla caratterizzazione del campione LSI giuntato. Prima di tutto esso è stato inglobato in una resina, in modo da agevolare il processo di taglio e successiva lucidatura, grazie al volume aggiuntivo conferito dalla resina indurita, come è possibile apprezzare in Figura 5.12.

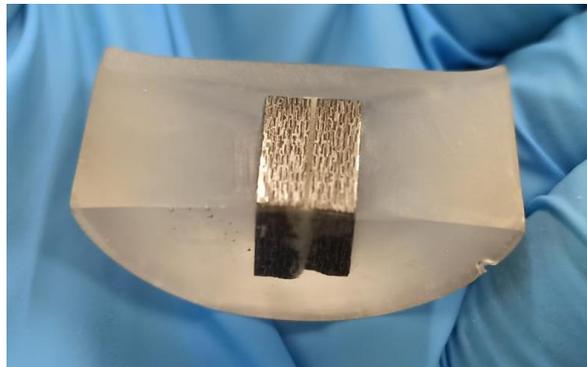


Figura 5.12: Campione di composito LSI giuntato con SAY e inglobato in una resina.

Il campione è stato in seguito tagliato con lama diamantata e lucidato con carte abrasive di carburo di silicio fino a livello 4000. Il campione risultante, con lo strato di giunzione ben visibile, è stato poi reso conduttivo con l'aiuto di un supporto metallico e di una formulazione a base di argento, che ha reso possibile il collegamento tra la superficie superiore del campione e la base metallica. A questo punto, è stato possibile visualizzare il campione al microscopio elettronico. Le micrografie in Figura 5.13 permettono di visualizzare la zona di giunzione con le sue interfacce, che appaiono abbastanza nette ed omogenee lungo l'estensione del campione.

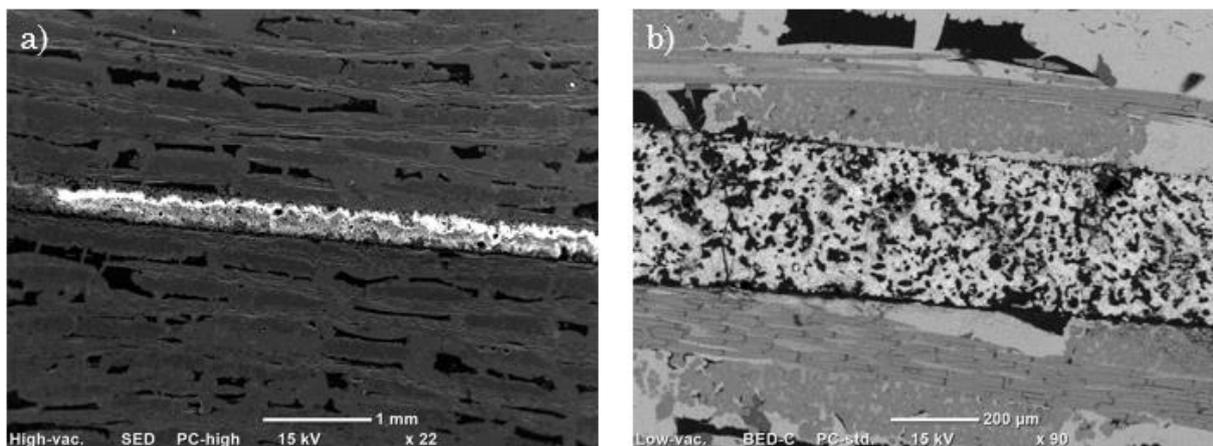


Figura 5.13: Micrografie SEM del campione LSI-SiC/SiC giuntato con SAY, dettaglio della zona di giunzione a) con elettroni secondari, a bassissimi ingrandimenti e b) con elettroni BS, a ingrandimento maggiore.

Dall'immagine a destra in figura è possibile notare come lo strato intermedio sia caratterizzato da numerose zone scure, uniformemente distribuite nel materiale, che potrebbero essere cavità. In Figura 5.14 sono mostrati dettagli del materiale di giunzione, ad un ingrandimento molto più elevato rispetto all'immagine precedente. Dall'immagine a sinistra è possibile valutare come le zone scure del materiale siano effettivamente dei crateri, con il vetroceramico che non ha costituito uno strato compatto nella sezione del campione.

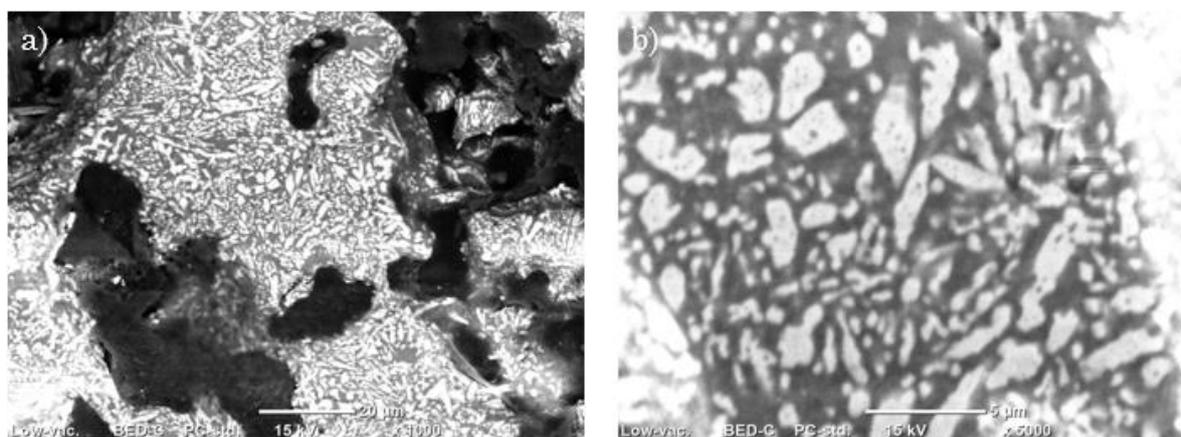


Figura 5.14: Micrografie SEM del campione LSI-SiC_f/SiC giuntato con SAY, dettaglio del materiale di giunzione a) ingrandimento 1000x e b) ingrandimento 5000x.

Dalle immagini è inoltre possibile apprezzare la micrografia del vetro ceramico SAY, in cui appaiono chiaramente una fase continua di colore grigio e dei cristalli di varia forma, ma prevalentemente allungati, bianchi. Nella micrografia a destra, in Figura 5.14, sono visibili all'interno dei cristalli bianchi dei punti scuri, che non è stato possibile visualizzare con maggior precisione ad ingrandimenti superiori.

Visto il buon risultato della giunzione SAY su substrati di LSI SiC_f/SiC, ci si è dunque concentrati sui compositi di tipo PIP. Nei primi campioni testati la giunzione non si è realizzata, ma in un caso una lamina di SAY è rimasta adesa ad uno dei due substrati di PIP. Si è ragionato che tale comportamento potesse dipendere dal metodo di preparazione dei campioni. Operando un confronto con precedenti giunzioni realizzate con SAY sui compositi NITE e CEA per le applicazioni LWR, si è deciso di mantenere molto sottile lo strato di giunzione tra i due compositi., utilizzando una quantità minima di materiale d'apporto. La decisione è motivata dalla probabile difficoltà delle polveri di riuscire a aderire alle superfici ed intanto compattarsi in un materiale coeso, quando il volume dello strato di giunzione è troppo elevato. È stato dunque prodotto un provino composto da due lamine di SiC_f/SiC PIP, tra cui è stato interposto uno strato molto sottile di sospensione a base di SAY ed etanolo. Il provino è stato poi sottoposto al trattamento termico riportato in Tabella 3.3, di cui si è discusso nel capitolo 3. In Figura 5.15 è possibile apprezzare un'immagine del campione come giuntato. Esso non solo si è mostrato giuntato in maniera efficace, ma anche con una giunzione dotata di resistenza meccanica sufficiente da non subire frattura quando maneggiata e sottoposta ad una certa trazione manuale.



Figura 5.15: Campione di SiC_f/SiC di tipo PIP giuntato efficacemente con vetroceramico SAY.

Ci si attende che la realizzazione di una giunzione più sottile possa apportare vantaggi anche alla giunzione SAY su compositi LSI. La presenza di crateri e porosità nello strato di giunzione tra tali substrati potrebbe essere legata proprio all'eccessivo spessore dello stesso.

6. CONCLUSIONI

Il progetto europeo “Il Trovatore” si pone come obiettivo lo sviluppo di tecnologie mirate al miglioramento della sicurezza in reattori nucleari ad acqua leggera. Lo studio dell’implementazione di nuovi materiali, e soprattutto dei compositi SiC_f/SiC, in sostituzione alle classiche Zircaloy per i tubi di contenimento del combustibile nucleare all’interno dei reattori ad acqua leggera è un’attività molto recente, se collocata rispetto ai tempi standard dello sviluppo e dell’implementazione di nuove tecnologie. Sicuramente negli anni a venire la ricerca verrà approfondita e ci saranno progressi e nuove sfide. Nel presente lavoro di tesi inizialmente sono state definite delle linee guida per la selezione di materiali e tecnologie di giunzione adatte per i tubi di contenimento del combustibile nucleare in reattori ad acqua leggera, prodotti in composito SiC_f/SiC. Tra le varie tecnologie a disposizione per la giunzione di materiali ceramici, sono stati indicati in particolare due approcci come i più adatti alla specifica applicazione: l’approccio vetroceramico e l’approccio di ceramico derivante da precursori polimerici. L’obiettivo ultima della presente tesi è stato quello di implementare lo studio sul comportamento di materiali ampiamente studiati negli anni passati, migliorarne le prestazioni in relazione all’ambiente di esercizio e di affrontare la progettazione di metodi e materiali di giunzione innovativi (giunzione total-SiC con metodo *polymer derived ceramics*, giunzione con metodo vetroceramico applicato allo YAG).

Ognuno dei due approcci presentati nei capitoli 3 e 4 di questo lavoro è caratterizzato un aspetto su cui sarà necessario un lavoro estensivo di ricerca. Il metodo vetroceramico ha mostrato grandi potenzialità per l’applicazione in ambito nucleare, producendo, grazie al vetroceramico SAY, una giunzione efficace, resistente ed ermetica. È stato mostrato come la debolezza di questo materiale risieda nella sua degradazione in ambiente di autoclave dinamica, e sono stati indagati i motivi di tale suscettibilità. Inoltre, sono state suggerite ed analizzate delle proposte per il miglioramento del comportamento del materiale SAY sottoposto alla corrosione idrotermale. Tali proposte, vale a dire una variazione di certa entità della composizione del sistema (selezionando infine come materiale di prova il granato YAG) ed una protezione dello strato di giunzione con un rivestimento a base di cromo, sono in corso di validazione e vedranno risultati concreti nella ricerca futura. In questa tesi sono stati compiuti passi in avanti sulla comprensione del comportamento di un materiale vetroso di partenza, con composizione del granato di ittrio e alluminio, quando sottoposto a riscaldamento controllato, anche in relazione al substrato su cui esso poggia.

La realizzazione di una giunzione continua, a composizione totalmente a base di carburo di silicio, continua ad essere un obiettivo ideale nello specifico ambito operativo presentato. Sono state presentate le basi teoriche del metodo di ottenimento di materiali ceramici grazie alla conversione di polimeri precursori, sottolineando vantaggi e difficoltà di tale approccio. Sono stati riportati diversi test e caratterizzazioni effettuati su campioni giuntati con precursore polimerico. Sono stati mostrati gli effetti di alcune variabili di un profilo termico di riscaldamento sulla resa della conversione dei precursori polimerici in

carburo di silicio cristallino. Ci si aspetta che la ricerca si concentri in futuro sullo studio dei diversi meccanismi che hanno un'influenza sul processo di conversione dei precursori polimerici e sull'ottimizzazione delle formulazioni di partenze. Conseguentemente, sarà necessario mettere a punto processi tecnologici che consentano l'effettiva realizzazione di una giunzione efficace. Una nuova frontiera potrebbe essere suggerita dal ricorso a tecniche di fabbricazione additiva (*Additive Manufacturing* – AM), tra le quali potrebbero essere esplorati metodi innovativi di produzione di strati compatti di carburo di silicio ad alta purezza. Discorso che si rifà alla panoramica sull'AM [94].

È opportuno sottolineare un aspetto relativo all'applicabilità industriale delle tecnologie di giunzione che sono state proposte: l'obiettivo ideale sarebbe concepire un metodo di giunzione, con i materiali, le condizioni operative e le proprietà adatte, che inoltre non richieda di sottoporre l'intero sistema substrati-giunzione al trattamento necessario a realizzare la giunzione. Data la dimensione relativa dello strato di giunzione rispetto a quello effettivo dei tubi contenenti i pellet di combustibile, è impensabile l'idea di applicare un metodo di giunzione di tipo termico, ad esempio, all'intero tubo, dal momento che ciò implicherebbe l'uso di impianti di grandi dimensioni, una spesa energetica ingiustificata ed anche uno stress termico sull'intero manufatto, così come sarebbe impensabile utilizzare metodi di giunzione che richiedano di lavorare in vuoto. Sarebbe quindi auspicabile il ricorso a metodi di realizzazione della giunzione che siano altamente localizzati e possano agire che possano essere realizzati *in loco*, (laser, microonde ecc.), come avviene spesso nel caso di giunzioni tra materiali metallici.

Infine, è necessario sottolineare l'importanza dell'implementazione di specifici metodi e configurazioni di test per valutare le diverse proprietà di interesse delle giunzioni *nuclear grade* [95]. Dei criteri universali e riproducibili, relativi a test meccanici, test in autoclave e di resistenza all'irraggiamento neutronico, dovranno essere stabiliti prima di procedere al processo di transizione su scala industriale di queste innovative tecnologie.

È giusto sottolineare come durante la ricerca di materiali e metodi di giunzione per l'ambito nucleare, potrebbero presentarsi continuamente nuovi spunti adattabili anche ad altri problemi tecnologici: riferendoci a questa tesi, metodi di giunzione che sono stati e saranno esplorati per l'ambito energetico potrebbero rivelarsi la situazione ottimale per altri materiali e per gli stessi materiali in altre applicazioni, dal momento che il problema della giunzione efficace di materiali ceramici e CMC, a se stessi e a materiali metallici, è tutt'ora un serio problema tecnologico universale. Lo sviluppo di nuove tecnologie in questo ambito aprirà la strada ad applicazioni innovative che si affacciano su campi in continuo aggiornamento, come quello della transizione energetica, dell'esplorazione spaziale e dell'aeronautica. Proprio in quest'ottica, esulando dal tema specifico dell'applicazione destinata ai reattori nucleari, sono state proposte alcune tecnologie di giunzione di materiali ceramici SiC/SiC per applicazioni ad alta prestazione, per cui non erano richiesti requisiti tipici dell'ambito nucleare. Oltre al sistema SAY è stata esplorata la composizione CA, a cui è pure stato applicato il metodo vetroceramico. Inoltre, si è fatto ricorso al sistema di brasatura con tecnologia *refractory metal-wrap* a base di molibdeno. Tali giunzioni sono state descritte, realizzate e caratterizzate come progetto di ricerca in collaborazione con un ente esterno al progetto, ragionando su substrati di composito SiC/SiC dalla fattura specifica. Per tali campioni è stato rilevato come il metodo di

giunzione vetroceramico, con i sistemi SAY e CA, porti alla realizzazione di giunzioni efficaci, mentre il metodo di brasatura con Mo-wrap è stato giudicato non soddisfacente, a causa delle condizioni di processo necessarie per l'ottenimento della giunzione, che possono rivelarsi deleterie anche per il substrato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. L. Snead, T. Nozawa, M. Ferraris, Y. Katoh, R. Shnavski, and M. Sawan, “Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 330–339, 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.03.005.
- [2] Y. Katoh *et al.*, “Radiation-tolerant joining technologies for silicon carbide ceramics and composites,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 448, no. 1–3, pp. 497–511, 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.10.002.
- [3] Y. Katoh and L. L. Snead, “Silicon carbide and its composites for nuclear applications – Historical overview,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 526, p. 151849, 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.151849.
- [4] “IAEA Releases 2019 Data on Nuclear Power Plants Operating Experience | IAEA.” <https://www.iaea.org/newscenter/news/iaea-releases-2019-data-on-nuclear-power-plants-operating-experience> (accessed Jan. 09, 2021).
- [5] P. Breeze, “Nuclear Power,” in *Power Generation Technologies*, Elsevier, 2019, pp. 399–429.
- [6] IAEA, “Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reactors,” *IAEA Tecdoc Ser.*, vol. 1797, no. October, pp. 13–16, 2016.
- [7] S. J. Zinkle, K. A. Terrani, J. C. Gehin, L. J. Ott, and L. L. Snead, “Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 448, no. 1–3, pp. 374–379, 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.005.
- [8] N. Jakš, “NUCLEAR FUEL CLADDING Review of the Zircaloy cladding and basic analysis of the model with the single hydride DG JRC Institute for Energy,” 2008.
- [9] P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, and G. Wise, “Nuclear Engineering,” in *Exploring Engineering*, Elsevier, 2021, pp. 341–360.
- [10] J. Braun *et al.*, “Chemical compatibility between UO₂ fuel and SiC cladding for LWRs. Application to ATF (Accident-Tolerant Fuels),” *J. Nucl. Mater.*, vol. 487, pp. 380–395, 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.02.031.
- [11] K. A. Terrani, “Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 501, pp. 13–30, 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.12.043.
- [12] “Nuclear Power Reactors - World Nuclear Association.” <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx> (accessed Jan. 22, 2021).
- [13] European Commission, “The Framework Programme for Research and Innovation,” no. 740415, 2011.
- [14] “Materiali compositi per l’ingegneria - Claudio Badini - Google Libri.” https://books.google.it/books/about/Materiali_compositi_per_l_ingegneria.html?id= SXnplwEACAAJ&redir_esc=y (accessed Jan. 09, 2021).
- [15] M. Ferraris *et al.*, “Joining of SiC-based materials for nuclear energy applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 379–382, 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.160.

- [16] G. Newsome, L. L. Snead, T. Hinoki, Y. Katoh, and D. Peters, "Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 76–89, 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.05.007.
- [17] "Dow | The Materials Science Company | Explore Products." <https://www.dow.com/?display-mode=tds&product=1122020> (accessed Feb. 15, 2021).
- [18] mas'ud waqiah Nurul, "Composite materials for fusion applications," *Persepsi Masy. Terhadap Perawatan Ortod. Yang Dilakukan Oleh Pihak Non Prof.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [19] W. J. Kim, D. Kim, and J. Y. Park, "Fabrication and material issues for the application of SiC composites to LWR fuel cladding," *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 565–572, 2013, doi: 10.5516/NET.07.2012.084.
- [20] T. Koyanagi *et al.*, "Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications," *J. Nucl. Mater.*, vol. 511, pp. 544–555, 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.06.017.
- [21] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T. S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 329–377, 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.05.016.
- [22] P. Work, "Transactions of the American Nuclear Society , Vol . 120 , Minneapolis , Minnesota , June 9 – 13 , 2019 Transactions of the American Nuclear Society , Vol . 120 , Minneapolis , Minnesota , June 9 – 13 , 2019," vol. 120, pp. 647–649, 2019.
- [23] M. Ferraris, M. Salvo, V. Casalegno, A. Ciampichetti, F. Smeacetto, and M. Zucchetti, "Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, no. 3, pp. 410–415, 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.02.020.
- [24] H. Feinroth, M. Ales, E. Barringer, G. Kohse, D. Carpenter, and R. Jaramillo, "Ceramics in Nuclear Applications Edited by Yutai Katoh and Alex Cozzi Copyright © 2010 The American Ceramic Society MECHANICAL STRENGTH OF CTP TRIPLEX SIC FUEL CLAD TUBES AFTER IRRADIATION," pp. 47–55, 2010.
- [25] H. Feinroth and R. HAO, Bernard, "Multi-layered ceramic tube for fuel containment barrier and other applications in nuclear and fossil power plants." 2006.
- [26] F. Reisch, "High Pressure Boiling Water Reactor Neutron flux measurement Control rod Steam Moisture separator Water Recirculation flow Fuel," no. Figure 1, pp. 1–10, 2009, [Online]. Available: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/P1500_CD_Web/htm/pdf/topic5/5S02_F_Reisch.pdf.
- [27] J. D. Stempien, D. M. Carpenter, G. Kohse, and M. S. Kazimi, "Characteristics of composite silicon carbide fuel cladding after irradiation under simulated PWR conditions," *Nucl. Technol.*, vol. 183, no. 1, pp. 13–29, 2013, doi: 10.13182/NT12-86.
- [28] GE, "General Electric Systems Technology Manual Chapter 2.4 Recirculation System," 1973.
- [29] T. Koyanagi, Y. Katoh, K. A. Terrani, Y. J. Kim, J. O. Kiggans, and T. Hinoki,

- “Hydrothermal corrosion of silicon carbide joints without radiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 481, pp. 226–233, 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.09.027.
- [30] T. Koyanagi, Y. Katoh, T. Hinoki, C. Henager, M. Ferraris, and S. Grasso, “Progress in development of SiC-based joints resistant to neutron irradiation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1023–1034, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.055.
- [31] Horizon 2020, “The EU Framework Programme for Research and Innovation,” *Rep. Pres. Barroso’s Sci. Technol. Advis. Counc. Futur. Eur. is Sci. - Oct. 2014*, no. 740415, p. 159, 2014, [Online]. Available: http://ec.europa.eu/public_opinion/archives/ebs/ebs_419_en.pdf.
- [32] M. Ferraris, V. Casalegno, S. Rizzo, M. Salvo, T. O. Van Staveren, and J. Matejicek, “Effects of neutron irradiation on glass ceramics as pressure-less joining materials for SiC based components for nuclear applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 429, no. 1–3, pp. 166–172, 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.05.035.
- [33] S. Grasso *et al.*, “Joining of β -SiC by spark plasma sintering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 7, pp. 1681–1686, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.023.
- [34] V. Chaumat, “Brazing of SiC materials for space applications,” no. May, 2017.
- [35] A. R. Raffray *et al.*, “Design and material issues for high performance SiCf/SiC-based fusion power cores,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 55, no. 1, pp. 55–95, 2001, doi: 10.1016/S0920-3796(01)00181-8.
- [36] S. Ahmad, “and Their Application As Solders for Joining of Silicon Carbide Components,” 2017.
- [37] P. Eklund, J. Rosen, and P. O. Å. Persson, “Layered ternary $Mn_{1+x}Al_xN_3$ phases and their 2D derivative MXene: An overview from a thin-film perspective,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 11, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa57bc.
- [38] M. Radovic and M. W. Barsoum, “MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 92, no. 3, pp. 20–27, 2013.
- [39] X. Zhou, Y. H. Han, X. Shen, S. Du, J. Lee, and Q. Huang, “Fast joining SiC ceramics with Ti_3SiC_2 tape film by electric field-assisted sintering technology,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 466, pp. 322–327, 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.08.004.
- [40] P. Tatarko, V. Casalegno, C. Hu, M. Salvo, M. Ferraris, and M. J. Reece, “Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered Ti_3SiC_2 MAX phase using Spark Plasma Sintering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 16, pp. 3957–3967, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.025.
- [41] F. Li *et al.*, “Microwave sintering of $Ti_3Si(Al)_2C_2$ ceramic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 9, pp. 2731–2735, 2014, doi: 10.1111/jace.13037.
- [42] K. R. Whittle *et al.*, “Radiation tolerance of $Mn_{1+x}Al_xN_3$ phases, Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 ,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 13, pp. 4362–4368, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.04.029.
- [43] X. Zhou *et al.*, “Joining of carbon fiber reinforced carbon composites with Ti_3SiC_2 tape film by electric field assisted sintering technique,” *Carbon N. Y.*, vol. 102, pp. 106–115, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.02.036.
- [44] H. Dong, S. Li, Y. Teng, and W. Ma, “Joining of SiC ceramic-based materials with

- ternary carbide Ti₃SiC₂,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 1, pp. 60–64, 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2010.09.002.
- [45] H. E. Khalifa, T. Koyanagi, G. M. Jacobsen, C. P. Deck, and C. A. Back, “Radiation stable, hybrid, chemical vapor infiltration/preceramic polymer joining of silicon carbide components,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 487, pp. 91–95, 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.02.012.
- [46] T. Koyanagi, Y. Katoh, K. A. Terrani, Y. J. Kim, J. O. Kiggans, and T. Hinoki, “Hydrothermal corrosion of silicon carbide joints without radiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 481, pp. 226–233, 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.09.027.
- [47] C. Tang, M. Stueber, H. J. Seifert, and M. Steinbrueck, “Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-Tolerant fuel (ATF) claddings,” *Corros. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 141–165, 2017, doi: 10.1515/corrrev-2017-0010.
- [48] T. Prevalence and M. Syndrome, “Refractory Metal (RM) – Wrap: a pressure-less joining technique for ceramics,” *Int. J. Control*, pp. 1–24, 2005.
- [49] P. K. Gianchandani, V. Casalegno, M. Salvo, M. Ferraris, and I. Dlouhý, “Refractory Metal, RM – Wrap: A tailorable, pressure-less joining technology,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 4, pp. 4824–4834, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.178.
- [50] P. K. Gianchandani *et al.*, “Joining of SiC, alumina, and mullite by the Refractory Metal—Wrap pressure-less process,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 17, no. 3, pp. 980–989, 2020, doi: 10.1111/ijac.13477.
- [51] Z. Duan *et al.*, “Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 316, pp. 131–150, 2017, doi: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.031.
- [52] S. Suyama, T. Kameda, and Y. Itoh, “Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, no. 3–7, pp. 1201–1204, 2003, doi: 10.1016/S0925-9635(03)00066-9.
- [53] W. Lippmann *et al.*, “Laser joining of silicon carbide - A new technology for ultra-high temperature resistant joints,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 231, no. 2, pp. 151–161, 2004, doi: 10.1016/j.nucengdes.2004.03.002.
- [54] L. X. Wu *et al.*, “Nano-infiltration and transient eutectic (NITE) phase joining SiC ceramics at 1500oC,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 18, pp. 24927–24931, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.193.
- [55] Y. Katoh, S. M. Dong, and A. Kohyama, “Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 61–62, pp. 723–731, 2002, doi: 10.1016/S0920-3796(02)00180-1.
- [56] B. V. Cockeram, “Flexural strength and shear strength of silicon carbide to silicon carbide joints fabricated by a molybdenum diffusion bonding technique,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 7, pp. 1892–1899, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00381.x.
- [57] Y. Katoh and A. Kohyama, “Joining and Coating of SiC / SiC Composites,” 2000.
- [58] C. a Lewinsohn and I. Reimanis, “Using Preceramic Polymers,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 10, pp. 2240–2244, 2001.

- [59] C. A. Lewinsohn, R. H. Jones, P. Colombo, and B. Riccardi, “Silicon carbide-based materials for joining silicon carbide composites for fusion energy applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 307–311, no. 2 SUPPL., pp. 1232–1236, 2002, doi: 10.1016/S0022-3115(02)01063-2.
- [60] P. Cavaliere, *Spark plasma sintering of materials: Advances in processing and applications*. 2019.
- [61] G. Liu, X. Zhang, J. Yang, and G. Qiao, “Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiC f/SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 8, no. 1, pp. 19–38, 2019, doi: 10.1007/s40145-018-0297-x.
- [62] R. A. Forrest, “The European Activation System : EASY- 2007 Overview,” *Ukaea Fus 533*, 2007.
- [63] M. Ferraris, M. Salvo, C. Isola, M. Appendino Montorsi, and A. Kohyama, “Glass-ceramic joining and coating of SiC/SiC for fusion applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 258–263, no. PART 2 B, pp. 1546–1550, 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00176-7.
- [64] M. Ferraris, V. Casalegno, F. Smeacetto, and M. Salvo, “Glass as a joining material for ceramic matrix composites: 25 years of research at Politecnico di Torino,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 569–576, 2020, doi: 10.1111/ijag.15032.
- [65] F. Smeacetto *et al.*, “Protective coatings for carbon bonded carbon fibre composites,” *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 5, pp. 1297–1301, 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.03.012.
- [66] F. Smeacetto *et al.*, “Erosion protective coatings for low density, highly porous carbon/carbon composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 6, pp. 1511–1519, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.045.
- [67] M. Salvo *et al.*, “Pressure-less joining of Ceramic Matrix Composites,” *ECCM 2012 - Compos. Venice, Proc. 15th Eur. Conf. Compos. Mater.*, no. June, pp. 24–28, 2012.
- [68] “J-Tech@PoliTo Advanced Joining Technologies.” <http://www.j-tech.polito.it/> (accessed Feb. 12, 2021).
- [69] “NITE Corporation – Breakthrough of Advanced Ceramic Matrix Composites.” <https://nite.co.jp/> (accessed Feb. 04, 2021).
- [70] “CEA - Accueil - De la recherche à l’industrie.” <https://www.cea.fr/> (accessed Dec. 03, 2020).
- [71] “Parr Instrument Company.” <https://www.parrinst.com/> (accessed Feb. 04, 2021).
- [72] C. Tang, N. Neuraj, M. Steinbrück, and M. Große, “New results of high-temperature oxidation test in IL TROVATORE,” pp. 1–13.
- [73] “Overview of the Water Quality Program.” [Online]. Available: <http://www.ecy.wa.gov/programs/wq/overview.html>.
- [74] “Garnet - Y3Al5O12.” <https://www.chemtube3d.com/ss-ygarnet/> (accessed Dec. 06, 2020).
- [75] B. R. Johnson and W. M. Kriven, “Crystallization kinetics of yttrium aluminum garnet (Y3Al5O12),” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 6, pp. 1795–1805, 2001, doi:

10.1557/JMR.2001.0248.

- [76] M. S. Al-Dosari and D. G. Walker, "Thermal properties of yttrium aluminum garnett from molecular dynamics simulations," *ASME/JSME 2011 8th Therm. Eng. Jt. Conf. AJTEC 2011*, 2011, doi: 10.1115/ajtec2011-44343.
- [77] S. Alahraché *et al.*, "Crystallization of Y₂O₃-Al₂O₃ Rich glasses: Synthesis of yag glass-ceramics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 42, pp. 20499–20506, 2011, doi: 10.1021/jp207516w.
- [78] M. Michálková, J. Kraxner, M. Michálek, and D. Galusek, "Preparation of translucent YAG glass/ceramic at temperatures below 900 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 7, pp. 2581–2585, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.011.
- [79] J. Chovanec, R. Svoboda, J. Kraxner, A. Černá, and D. Galusek, "Crystallization kinetics of the Y₃Al₅O₁₂ glass," *J. Alloys Compd.*, vol. 725, pp. 792–799, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.191.
- [80] X. Ma *et al.*, "Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03467-7.
- [81] C. H. Lee, S. K. Jung, S. Yoda, and W. S. Cho, "Microstructure of rapidly quenched YAG-based glass–ceramics prepared by aerodynamic levitation," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 14475–14481, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.085.
- [82] S. Fujita and S. Tanabe, "Fabrication, microstructure and optical properties of Er³⁺:YAG glass-ceramics," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 9, pp. 886–890, 2010, doi: 10.1016/j.optmat.2010.01.014.
- [83] L. L. Wang *et al.*, "Preparation of infrared transparent YAG-based glass-ceramics with nano-sized crystallites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 12, pp. 3091–3096, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.023.
- [84] J. Bischoff *et al.*, "AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding," *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 50, no. 2, pp. 223–228, 2018, doi: 10.1016/j.net.2017.12.004.
- [85] A. Munis, M. Zheng, J. I. Akhter, and M. Ahmad, "Characterization of bonded zone and evaluation of cracking in vacuum brazed zircaloy-4 and stainless steel-316L joint," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 64, no. 2, pp. 707–713, 2019, doi: 10.24425/amm.2019.127602.
- [86] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, and G. Motz, "Polymeric and ceramic silicon-based coatings-a review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 5, pp. 1936–1963, 2019, doi: 10.1039/c8ta09054h.
- [87] C. Foundation, S. K. Lee, Y. H. Han, W. Lee, W. Ryu, and C. Foundation, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12, 2015.
- [88] S. Kaur, R. Riedel, and E. Ionescu, "Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 3571–3578, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.002.
- [89] R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, and S. Packirisamy, "Allylhydridopolycarbosilane (AHPs) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 168, no. 1, pp. 204–207, 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2009.12.033.

- [90] C. a Lewinsohn and I. Reimanis, "Using Preceramic Polymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 10, pp. 2240–2244, 2001, doi: doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00995.x.
- [91] B. Road and O. Ridge, "Polymer-Derived SiC/SiC, Composite Fabrication and Microwave," pp. 426–429, 2002.
- [92] "Tethon 3D." <https://tethon3d.com/> (accessed Nov. 17, 2020).
- [93] "STA 2500 Regulus - NETZSCH Analisi & Prove." <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/prodotti-soluzioni/termogravimetria-calorimetria-differenziale-ascansione-in-simultanea/sta-2500-regulus/> (accessed Nov. 23, 2020).
- [94] T. Koyanagi, K. Terrani, S. Harrison, J. Liu, and Y. Katoh, "Additive manufacturing of silicon carbide for nuclear applications," *J. Nucl. Mater.*, vol. 543, p. 152577, 2021, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152577.
- [95] Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager, T. Hinoki, M. Ferraris, and S. T. Gonczy, "Joining silicon carbide for advanced LWR fuel cladding," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, vol. 107, no. January, pp. 405–406, 2012.
- [96] P. K. Gianchandani, V. Casalegno, F. Smeacetto, and M. Ferraris, "Pressure-less joining of C/SiC and SiC/SiC by a MoSi₂/Si composite," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 305–312, 2017, doi: 10.1111/ijac.12631.