

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Processi di giunzione e caratterizzazione per compositi a matrice ceramica



Relatori

Prof.ssa Monica Ferraris

Prof. Stefano De La Pierre
firma del relatore (dei relatori)

Candidato

Giancarmine Muto
firma del candidato

Luglio 2022

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Stato dell'arte sulle giunzioni per materiali compositi a matrice ceramica (CMC)	2
1.2	Scelta dei CMC e sviluppo di tecniche di giunzione	3
1.2.1	Giunzioni Meccaniche	4
1.2.2	Processi per giunzioni ceramiche e CMC	5
	Trattamenti in forno	5
	Trattamento tramite Spark Plasma Sintering (SPS)	6
	Trattamento tramite laser	6
	Giunzione assistita con microonde.	6
1.2.3	Processi di giunzione per materiali CMC	7
	Giunzione con vetri e vetro-ceramici	7
	Giunzioni tramite polimeri preceramici	8
	Brasatura con metalli	8
	Giunzioni con MAX phases	8
	Giunzioni con Refractory Metal-wrap	9
1.3	Materiali e metodi di analisi	11
2	Giunzione di SiC/SiC da entrambi i lati per ottenere un componente impermeabile ai fluidi	23
2.1	Procedura di sintesi del vetro SAY (Silica Alumina Ytria)	23
2.2	Preparazione dello slurry di SAY	24
2.3	Trattamento Termico del vetro SAY e trasformazione in vetroceramico	26
2.4	Risultati conseguiti dalla prova di giunzione con SAY	27
2.5	Conclusione	45
3	Giunzione di SiC/SiC tramite "Mo-wrap" (Molibdenum-wrap)	31
3.1	Introduzione alla reazione Mo-wrap	31
3.2	Descrizione del Processo	37
3.2.1	Dimensioni campioni SiC/SiCf LSI	39
3.3	Conclusione	45

4 Processo di giunzione laser per SiC/SiC	47
4.1 Laser	48
4.2 Parametri del Laser	49
4.3 Assorbimento dell'energia del fascio LASER	50
4.4 Assorbimento della radiazione elettromagnetica	52
4.5 Motivi per operare tramite processo LASER	54
4.6 Caratterizzazione delle polveri di YAG	55
4.7 Interazione tra laser e YAG	57
4.8 Descrizione del processo	58
4.8.1 Attività sperimentale preliminare	60
4.8.2 Riscaldamento laser mediante variazione di potenza e tempo	64
4.9.1 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con rampa con potenza 205 W e 3.31 s	73
4.9.2 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con rampa di potenza 205 W e 3.31 s	78
4.9.3 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con cinque cicli di potenza 100 W	83
4.9.4 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con cinque cicli di potenza 120 W	88
4.10 Conclusioni	94
Sviluppi futuri	95

Acronimi e Simboli:

CMC:	Ceramic Matrix Composites
SPS:	Spark Plasma Sintering
CTE:	Coefficient of Thermal Expansion
XRD:	X-Rays Diffraction
SEM:	Scanning Electron Microscope
EDS:	Energy Dispersive Spectroscopy
CT-scan:	Computed Tomography scan
cea:	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DLR:	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
GLANCE:	Glasses, Ceramics and Composites
DISAT:	Dipartimento di Scienze Applicate e Tecnologia
J-TECH@PoliTO:	Advance Joining Technologies at Politecnico di Torino
FunGlass:	Centre for Functional and Surface Functionalized Glass
Tg:	Glass transition Temperature
T _m (o T _f):	Melting Temperature (Temperatura di fusione)
TC:	Termocoppia
CVD:	Chemical Vapour Deposition
CVI:	Chemical Vapour Infiltration
LSI:	Liquid Silicon Infiltration
EDM:	Electrical discharge machining
NDT:	Non Destructive Testing
Laser:	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
SiC:	silicon carbide
SiC/SiC:	Silicon Carbide fiber reinforced Silicon Carbide matrix composites
SAY:	Silica-Alumina-Yttria
YAG:	Yttria Alumina Garnet
Mo-wrap:	Molybdenum wrap
CW:	Continuous Wave
PM:	Pulsed Mode
ev:	elettronvolt
wt:	weight
Ar:	argon

Mo: Molibdeno

Si: Silicio

Pt: Platino

1. Introduzione

Lo scopo di questa tesi è stato di analizzare, rendere riproducibile e trasferibile dalla scala di laboratorio a quella pre-industriale un processo di giunzione per compositi a matrice ceramica, materiali che per loro natura non possono essere giuntati tramite un tipico processo di fusione.

Sono stati esaminati tre processi di giunzione precedentemente studiati all'interno del gruppo GLANCE (Glasses, Ceramics and Composites, DISAT) [48] e presso il centro interdipartimentale J-TECH@PoliTO (Advanced Joining Technologies) [50] del Politecnico di Torino.

1. Giunzione di SiC/SiC da entrambi i lati per ottenere un componente impermeabile ai fluidi

Questa attività è connessa al progetto Europeo Il Trovatore (<https://www.iltrovatore-h2020.eu/>), che ha come obiettivo quello di trovare soluzioni alternative ai materiali usati oggi nel settore dell'energia nucleare, in particolare nella sostituzione dei cilindri contenenti il combustibile, ora in lega di zirconio, con materiali compositi ceramici a base di carburo di silicio.

2. Giunzione di SiC/SiC tramite “Mo-wrap” (Molibdenum-wrap)

Questo processo ha lo scopo di realizzare un processo di giunzione fra compositi SiC/SiC prodotti da DLR (*Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt- Germania*) mediante tecnologia Liquid Silicon Infiltration (LSI). La tecnica di giunzione scelta è il “Mo-wrap” (Molibdenum-wrap), che fa parte della famiglia di processi che vengono chiamati Refractory Metal – wrap (RM-wrap) e prevedono la reazione di un metallo refrattario con il silicio allo stato fuso, ottenendo una giunzione composita costituita da particelle di siliciuro del metallo inglobate in una matrice di silicio.

3. Processo di giunzione laser per SiC/SiC

Lo scopo di questa parte di attività è stata quella di sviluppare una tecnica di giunzione con riscaldamento localizzato tramite laser. L'attività è stata svolta presso il centro interdipartimentale J-TECH@PoliTO del Politecnico di Torino. Il processo è stato svolto tramite l'uso di un laser a diodo con braccio robotico e il materiale di giunzione scelto è una polvere di YAG (Yttrium Aluminium Garnet).

Tutto il lavoro sperimentale relativo a queste tre attività è stato condotto sia presso i laboratori del gruppo GLANCE sia presso il centro interdipartimentale J-TECH@PoliTO, ed è stato indirizzato inizialmente su tre processi distinti, per poi arrivare a scegliere il più promettente.

Tutti e tre i processi di giunzione hanno mostrato caratteristiche di riproducibilità ed offrono possibilità di trasferimento su scala pre-industriale: per quanto riguarda il processo di giunzione laser, occorre ancora ottimizzare l'adesione del materiale di giunzione con il composito SiC/SiC.

1.1 Stato dell'arte sulle giunzioni per materiali compositi a matrice ceramica

Con lo sviluppo di nuove tecnologie e di materiali innovativi utilizzati per apparecchiature e componenti nel settore industriale, energetico e aerospaziale, è risultato evidente come i processi di giunzione dovessero essere un aspetto da considerare, e che si dovesse porre particolare attenzione alle fasi di *scelta, procedura e parametri di processo* delle giunzioni per i nuovi materiali [1] [3].

Le tecniche che sono state sviluppate per le giunzioni di materiali compositi a matrice ceramica (CMC), argomento di questa tesi, sono ispirate a processi già esistenti, usati per materiali simili (materiali ceramici) o ad altre famiglie di materiali [3].

La ricerca e il design della giunzione per CMC trova fondamento nell'esigenza di risolvere le problematiche legate all'assemblaggio di componenti e di apparecchiature per i settori sopra elencati.

È noto, infatti, che produrre apparecchiature e componenti monolitici, di geometria complessa con materiali avanzati, quali ad esempio i CMC, risulta difficile se non addirittura impossibile. Perciò appare chiaro che il design debba prevedere l'assemblaggio di componenti con geometrie semplici, per poter rendere fattibile la costruzione delle strutture.

Nella seguente parte si farà un rapido excursus delle tecnologie in uso per i materiali CMC, evidenziandone pregi e difetti.

Le giunzioni per materiali CMC possono essere classificate in diversi modi. Una prima classificazione che può essere fatta è la seguente: giunzioni permanenti e giunzioni non permanenti, dette anche smontabili [1]. Un'altra classificazione che deve essere fatta è relativa al processo di giunzione, in particolare si fa riferimento a quelle giunzioni permanenti che hanno la caratteristica di formare un legame. Ulteriore distinzione si deve fare per le giunzioni è la tecnica usata: in pratica ci si concentra sul materiale usato per effettuare la giunzione.

Una volta scelta la tecnologia da usare per effettuare la giunzione bisogna capire se vi è la compatibilità dei coefficienti di espansione termica (CTE) tra i materiali presenti nella giunzione. Infatti, materiali con coefficienti di espansione termica troppo diversi, se giuntati, potrebbero portare a un eccessivo accumulo di stress lungo l'interfaccia congiunta.

Bisogna poi tenere in conto di altre proprietà che potrebbero aggravare lo stato tensionale della giunzione sotto l'effetto di un gradiente termico. Tra queste ricordiamo il coefficiente di conduzione termica, il modulo elastico o di Young e il rapporto di Poisson, che lega il modulo elastico di Poisson al modulo elastico e il modulo di taglio.

Un altro aspetto non trascurabile è dato dal fatto che i CMC, essendo materiali compositi, presentano al loro interno fibre, che dal punto di vista delle proprietà fisiche e meccaniche si traduce con comportamento anisotropo [26]. Questo vuol dire che le proprietà sopra elencate non sono più da considerarsi uguali lungo tutte le dimensioni, ma assumono valori diversi nelle tre dimensioni [1] [26]. Questo è maggiormente evidente per strutture laminate, di forma piana, dove lungo lo spessore si ha una bassa resistenza del materiale. Ciò può causare problemi in fase di progettazione della giunzione e perciò bisogna ridurre al minimo le sollecitazioni residue lungo queste direzioni, dove il materiale risulta debole, soprattutto per i giunti soggetti a carico durante la fase di esercizio [2].

Quindi i parametri che andrebbero sempre considerati per effettuare una giunzione sono innanzitutto il CTE, il modulo di Young, il modulo di Poisson e il coefficiente di conducibilità termica.

Un altro problema che si presenta nelle giunzioni, soprattutto per quelle in esercizio ad alta temperatura, è quello relativo alla stabilità chimica, che può portare a interazioni tra i CMC e i materiali presenti, come nel caso di giunzioni effettuate con bulloneria di materiale metallico. Infatti, in questo caso si potrebbe avere una diffusione di elementi presenti nelle fasi metalliche nella matrice dei CMC e viceversa [1].

Questi requisiti, che sembrano già stringenti dal punto di vista della progettazione, sono un requisito minimo affinché una giunzione possa essere ritenuta accettabile.

Infine, per giunzioni da effettuare su strutture che devono resistere a condizioni critiche, come un ambiente aggressivo quale può essere ad esempio quello di un reattore nucleare a fissione, bisogna progettare la giunzione affinché questa possa resistere in presenza di neutroni.

1.2 Scelta dei CMC e sviluppo di tecniche di giunzione

Si rammenta che l'uso dei CMC, è strettamente correlato alla necessità di ottenere materiali performanti in condizioni in cui altri materiali [27], quali ad esempio materiali metallici o gli stessi ceramici massivi, non possono operare. Perciò il design delle giunzioni dei CMC deve necessariamente essere studiato, affinché il processo di giunzione sia in grado di sostenere condizioni critiche.

Sebbene diverse tecniche di giunzione siano disponibili, molte risultano ancora allo stato di ricerca e di difficile applicazione industriale, soprattutto quando richiedono alta temperatura e alta pressione.

Inoltre, un aspetto importante è quello cinetico, infatti può essere necessario operare il processo di giunzione su tempi lunghi, affinché tutte le reazioni possano avvenire. Quindi, l'eccessivo dispendio energetico, e i tempi di processo lunghi, possono influenzare in maniera importante il progettista nella scelta del processo, a causa degli elevati costi operazionali.

Un altro aspetto importante è che ad ogni tecnica di giunzione si accompagna un investimento sugli apparati necessari per il processo e soprattutto il personale deve essere qualificato per operare processi di giunzione, soprattutto se ritenuti speciali.

Verranno illustrate alcune delle tecnologie sviluppate o adattate per la giunzione dei CMC. Verranno messe in luce alcune caratteristiche di tali tecnologie nell'ottica di avere un sommario dei processi e tecniche ad oggi disponibili.

Per maggiori dettagli, è disponibile un compendio al riferimento [4]

Si vuole precisare inoltre, che ogni tecnologia di giunzione per CMC ha peculiarità che la rendono unica, ed attualmente non vi è a disposizione una vera analisi comparativa per valutarne vantaggi e svantaggi.

In questa tesi si mette in evidenza la necessità di sviluppare criteri di analisi legati ai diversi processi di giunzione per CMC.

1.2.1 Giunzioni Meccaniche

Le giunzioni meccaniche sono una tecnica che permette di collegare o assemblare elementi mediante l'uso di un collegamento. Il collegamento può essere fisso o smontabile. Ad esempio, un bullone, è un collegamento filettato smontabile, mentre un rivetto rientra nella categoria dei collegamenti fissi. In questa tipologia di giunzione è necessario operare una lavorazione sulle parti che devono essere montate e serrate. Le lavorazioni come fori e filettature però presentano problemi nel caso di CMC. La difficoltà di effettuare fori risiede nel fatto che i CMC sono caratterizzati da elevata durezza e fragilità, aspetti che sono evidenti soprattutto quando vengono lavorati meccanicamente [2]. Questo comporta una maggiore attenzione durante la fase di lavorazione, allungandone i tempi e i costi rispetto ad altri materiali. I processi di lavorazione per questa classe di materiali richiedono l'uso di apparecchiature specifiche, quali laser o elettroerosione (EDM). Inoltre, tutti i processi di lavorazione presentano alcuni svantaggi, ad esempio nel caso del laser, la zona prossima al foro, risulta essere termicamente alterata [1][43].

Nel caso si usino componenti smontabili, quali i bulloni, si deve tenere presente che se messi in esercizio in un ambiente soggetto a cicli termici, sono soggetti a un progressivo allentamento. Questo è dovuto a una differenza del CTE dei materiali metallici usati per la bulloneria e il CTE dei CMC.

Tabella 1 Confronto tra CTE di una super lega metallica e di un CMC [1]

Materiale	CTE ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Superlega di nickel	$17 \cdot 10^{-6}$
SiC _f /SiC	$4.5 \cdot 10^{-6}$

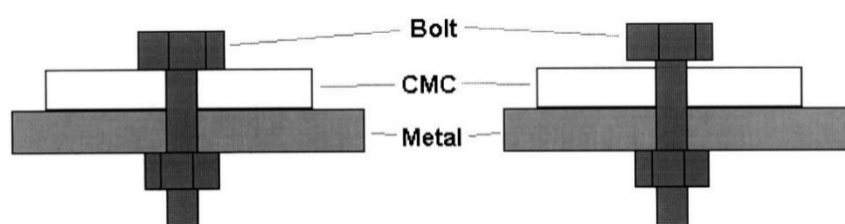


Figura 1 Rappresentazione di una giunzione con bulloneria tradizionale tra materiale CMC e Metallo. L'immagine a sinistra rappresenta il caso a temperatura ambiente, mentre l'immagine a destra rappresenta il caso ad alta temperatura.

Quindi la progettazione di collegamenti tramite bulloni richiede una maggiore attenzione, soprattutto nella scelta dei materiali da usare affinché sia garantito il serraggio durante la fase di esercizio. Inoltre, un altro aspetto che deve essere tenuto in conto, in fase di progetto dei collegamenti tramite bulloneria, è che i fori indeboliscono la struttura del CMC.

1.2.2 Processi per giunzioni ceramiche e CMC

In genere tutti i processi di giunzione per CMC possono essere condotti utilizzando una delle seguenti tecnologie, apportando però le modifiche necessarie in funzione dei CMC che si vogliono giuntare.

Ad esempio, per i CMC a base di carbonio e quindi suscettibili di ossidazione, bisogna operare in atmosfera inerte o in vuoto spinto. Di conseguenza bisogna prevedere l'uso di flussaggi di gas inerti o di sistemi di vuoto là dove fosse necessario.

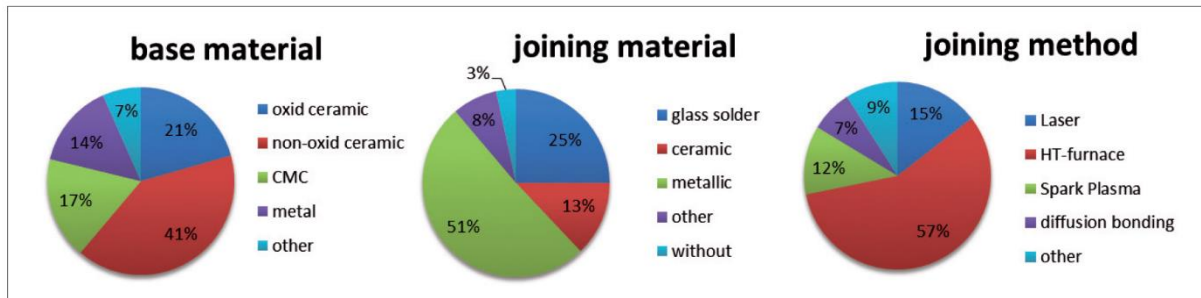


Figura 1.2. Frequenza dei materiali di base, dei materiali per le giunzioni e delle tecniche di giunzione, che si riferisce al periodo compreso tra il 2010 e il 2016. Fonte *Fraunhofer Institute for Silicate Research Center for High Temperature Materials and Design HTL* [20].

Trattamenti in forno

Sebbene sia una tecnica molto dispendiosa dal punto di vista energetico, rimane quella più semplice dal punto di vista degli apparati. Può essere adatto per processi di componenti che richiedono trattamenti termici lunghi. In termini di costo, risulta essere dispendiosa perché viene riscaldato tutto il componente da giuntare e non solo la zona di giunzione[37].

Trattamento tramite Spark Plasma Sintering (SPS)

La tecnica di spark plasma sintering è un processo già utilizzato nella produzione di materiali ceramici e compositi massivi e per la giunzione di CMC. Si basa su una tecnica di sinterizzazione mediante applicazione di un campo elettrico che può accelerare il processo di diffusione (self-diffusion). Il campo elettrico genera un plasma, che viene focalizzato sulla polvere che si desidera processare. Le alte temperature ottenute permettono di ottenere un materiale denso [12].

In alcuni processi di sinterizzazione è richiesto anche l'applicazione di pressione.

Nel caso di processi di giunzione, rientra nella classe di processi di riscaldamento localizzato che ha il vantaggio di presentare tempi di esecuzione brevi, basse temperature di sinterizzazione e velocità di riscaldamento elevato. È un processo compatibile con materiali di giunzione quali, vetroceramici, MAX phases e leghe brasanti.

.

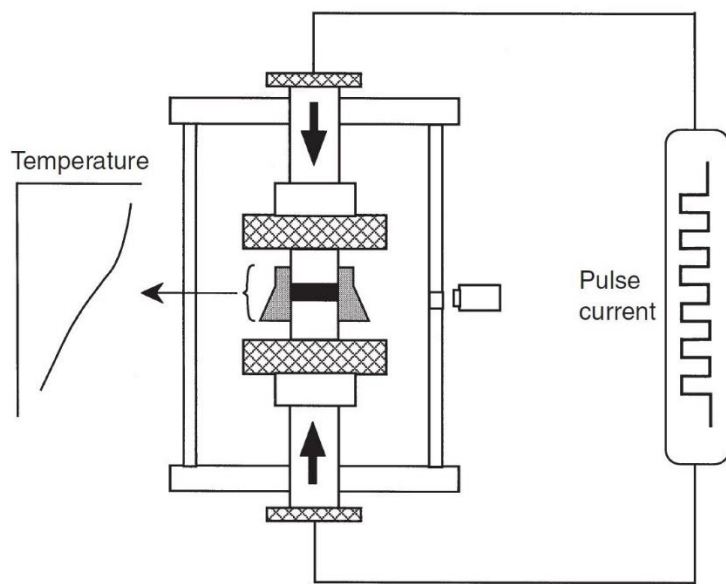


Figura 1.3. Schema Spark Plasma Sintering [28].

Trattamento tramite laser

La tecnica laser rientra in quella classe di processi definiti di riscaldamento localizzato. Il laser è la sorgente di calore usata per effettuare il processo di giunzione [41][42]. Il laser presenta diversi vantaggi: innanzitutto il processo risulta confinato alla sola giunzione, e non viene condotto riscaldando tutto il materiale, come avviene nei processi in forno. Un altro vantaggio è che tramite la modulazione di alcuni parametri del laser, si possono operare diversi processi in successione. Altro vantaggio è che la zona termicamente alterata risulta confinata nell'intorno del processo di giunzione. Siccome il processo risulta ancora in fase di studio per materiali ceramici e CMC, risulta difficile reperire informazioni in letteratura di processi condotti. Infatti, l'interazione tra il laser e il materiale di giunzione e quello da giuntare è un aspetto fondamentale nello studio e design del processo [37].

Giunzione assistita con microonde.

Questo processo è una tecnica innovativa che sfrutta la radiazione a microonde per operare il processo termico. È una tecnologia usata per materiali ceramici e CMC. Ha il vantaggio di essere un processo rapido di riscaldamento localizzato sulla regione dell'interfaccia. Con le microonde si possono raggiungere temperature di 2000°C con una frequenza di 2.45 GHz e potenze di 700W [4].

Nel complesso, si osserva una buona interazione tra i materiali ceramici e la radiazione a microonde. Questo rende il processo adatto a molti materiali ceramici, come allumina, zirconia e SiC e materiali CMC, come SiC/SiC [4].

In genere sono necessari studi per verificare l'efficacia dei trattamenti con microonde [24]: per esempio, l'assorbimento dell'energia elettromagnetica porta a un'aumento dell'agitazione

termica degli agenti leganti per via del calore generato. Il processo è adatto per materiali vetrosi, quali ad esempio i vetroceramici [39].

1.2.3 Processi di giunzione per CMC

I processi di giunzione possono essere classificati in tre grandi famiglie: processi con materiali adesivi (adhesive system), tecnica vetro-ceramica (glass brazing) e brasatura con metalli (glass brazing), figura 1.4. In questo capitolo si farà un rapido excursus su alcune tecniche usate, senza addentrarsi nei particolari di ogni processo.

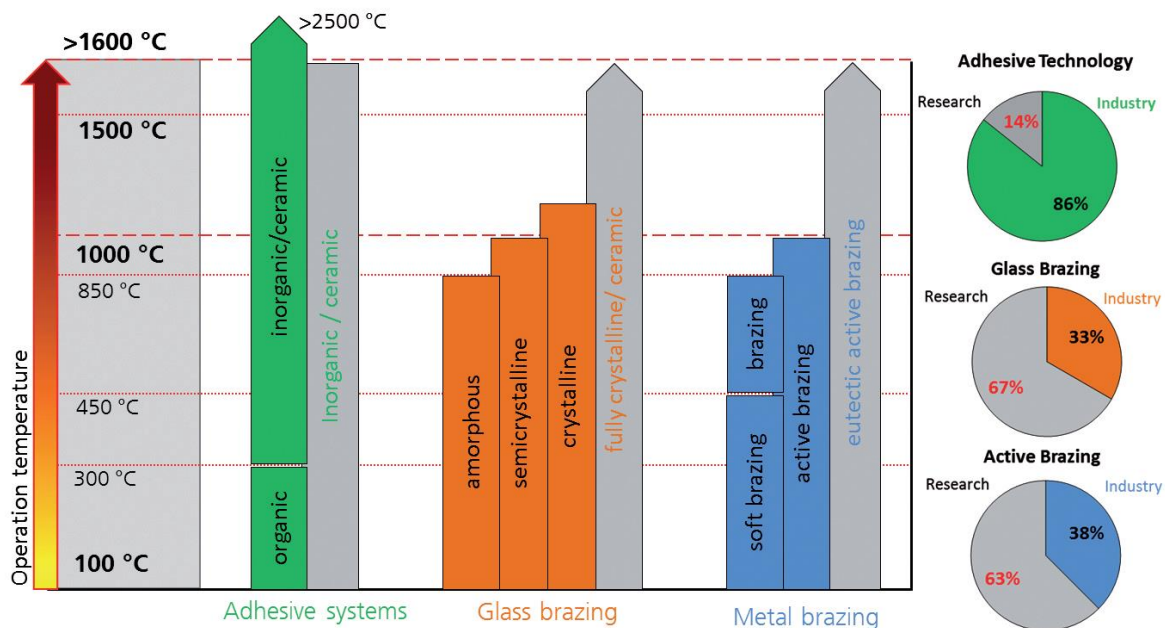


Figura 1.4. Confronto dei processi di giunzione con riferimento alla percentuale in uso nei settori della ricerca e dell'industria. Fonte Fraunhofer Institute for Silicate Research Center for High Temperature Materials and Design HTL [20].

Giunzione con vetri e vetro-ceramici

Questa tecnica di giunzione si basa su materiali vetrosi e vetro ceramici. Questi materiali si ottengono a partire da un mix di ossidi, che vengono portati a fusione e poi colati al fine di ottenere materiali amorfi, adatti al processo di giunzione [22] [27].

Le proprietà chimico fisiche di questi materiali dipendono dal mix di ossidi di partenza.

Nel seguente lavoro di tesi si illustrerà la procedura di sintesi e giunzione mediante il vetro-ceramico SAY che prende il nome dal mix di ossidi di cui è composto: silice, allumina e ittria. Il SAY è stato usato per giuntare substrati di compositi SiC/SiC (fibre di carburo di silicio in una matrice di carburo di silicio). Si rimanda per i particolari a [16].

Giunzioni tramite polimeri preceramici

I polimeri preceramici sono una classe di materiali polimerici che hanno la particolarità di poter essere convertiti tramite trattamento termico in materiali ceramici.

Esistono diverse famiglie di composti che vengono usati come materiali precursori.

I polimeri di partenza presentano quegli elementi che si ritrovano alla fine nella struttura cristallina del ceramico. La tecnica presenta alcuni limiti, in quanto durante la fase di pirolisi del polimero, si forma all'interno una porosità che rendono il ceramico risultante più fragile rispetto a materiali della stessa famiglia che si ottengono a partire da altri metodi di sintesi.

L'obiettivo è quello di usare polimeri precursori per ottenere giunzioni a base di SiC [17],[18].

Brasatura con metalli

Questa tecnica sfrutta leghe metalliche, con temperature di fusione più basse rispetto a materiali ceramici e CMC. I fenomeni che sono importanti per la buona riuscita del processo sono il fenomeno di capillarità e quindi la bagnabilità, e la viscosità, in quanto il materiale deve essere in grado di penetrare lungo tutte le direzioni. Inoltre, è importante che vi sia un'ottima interazione chimica tra i substrati e la lega brasante. Infatti, la lega può formare legami chimici formando perciò un legame forte con i substrati da giuntare.

Questo non significa che necessariamente debba avvenire una reazione tra i substrati e le leghe, anzi in alcune applicazioni è previsto che sia passiva.

Bisogna inoltre studiare la compatibilità del CTE della lega con il materiale CMC da giuntare.

Si vuole inoltre precisare che essendo leghe non sono adatte a resistere a temperature prossime a quelle di fusione, e perciò limitando il potenziale dei materiali ceramici, che possono raggiungere temperature anche sopra i 2000°C.

Un tipico filler usato per le leghe brasanti sono leghe a base di titanio. Altri filler possono essere leghe di alluminio per temperature più basse e leghe a base di Silicio, Cobalto e Nickel nel caso di applicazioni che richiedono temperature più alte.

Come si vedrà successivamente, rientra in questa categoria anche la tecnologia RM-wrap [17],[18].

Giunzioni con MAX phases

Questi materiali di giunzione prendono il nome dalla formula chimica generale di carburi e di nitrucci che presentano la composizione $M_{n+1}AX_n$, con n che varia da 1 a 3, dove X rappresenta il carbonio (C) o l'azoto (N), M è un metallo di transizione: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, e A è uno dei seguenti elementi: Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl e Pb.

La struttura cristallina è particolare, il gruppo $M_{n+1}X_n$ forma dei gruppi ottaedrici, intervallati da gruppi planari formati da A . Se si osserva attentamente la struttura cristallina si deduce che a meno del numero di elementi che varia, si ottiene un "pattern" periodico come rappresentato in figura 1.6.

Sono materiali particolari in quanto presentano proprietà intermedie tra materiali metallici e ceramici. Presentano un modulo elastico elevato e alcuni presentano fenomeni di duttilità dovuta alla struttura cristallina, capace di assorbire l'energia meccanica. Hanno elevata resistenza ad alte temperature, in particolare hanno un comportamento al creep paragonabile ai metalli resistenti ad alte temperature. Sono in genere buoni conduttori elettrici e di calore. Infine hanno un'elevata resistenza all'ossidazione [4] [17] [18].

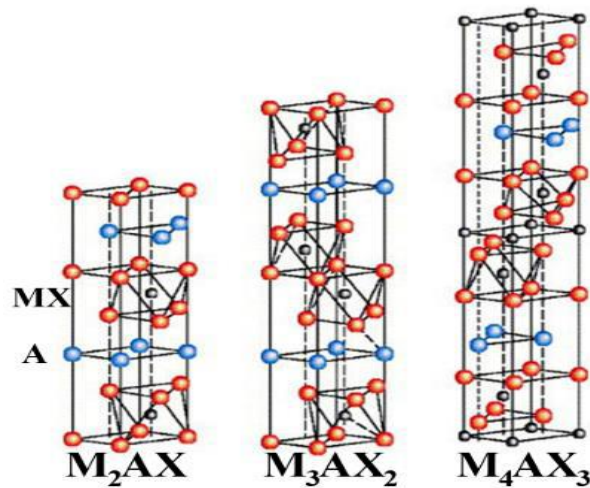


Figura 1.6. Struttura cristallina $M_{n+1}AX_n$ phases con n pari a 1, 2 e 3. Si mette in evidenza la periodicità dei gruppi ottaedrici, $M_{n+1}X_n$ (sfere rosse) alternati dai gruppi planari formati da A (sfere blu) [29].

Giunzioni con Refractory Metal-wrap

La tecnologia Refractory Metal wrap (RM-wrap) può rientrare nella classe dei processi di brasatura. Il processo consiste nel collocare tra due substrati un metallo refrattario che avvolge un foglio di silicio metallico. In genere questa tecnica richiede un eccesso di Silicio rispetto la stechiometria di reazione. Il risultato che si ottiene è un sistema composito, dove il siliciuro del metallo refrattario è disperso in una matrice di silicio.

I metalli refrattari (ad esempio il Molibdeno) hanno temperature di fusione superiori a 2000°C , e per questa ragione hanno largo utilizzo nei processi ad alta temperatura. Il problema dei metalli refrattari è la loro bassa resistenza a fenomeni di corrosione, anche per temperature intermedie.

Questa tecnica ha notevoli vantaggi. Innanzitutto, i siliciuri sono resistenti a ossidazione anche ad alta temperatura, a differenza dei metalli refrattari. Nel caso studiato in questo lavoro di tesi il metallo refrattario usato è il molibdeno.

La reazione avviene tra il silicio e i fogli di molibdeno che lo avvolgono con lo scopo di impedirne la fuoriuscita. Infatti, il silicio presenta una temperatura di fusione minore rispetto il molibdeno, di conseguenza il sistema deve essere strutturato per impedire la fuoriuscita del silicio prima che reagisca con il molibdeno. Una volta reagito, il sistema riesce a trattenere parte del silicio per via dei fenomeni di capillarità [4],[6],[7],[8],[9].

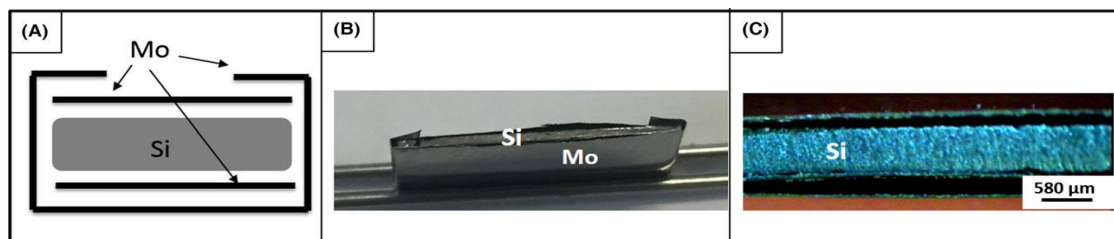


Figura 1.7: Rappresentazione del sistema di un RM-wrap, particolare Mo-wrap. (A) schema foglio Mo che avvolge wafer di Si, (B) immagine che ritrae Mo-wrap in fase di assemblaggio, (C) immagine al microscopio ottico [6].

1.3 Materiali e metodi di analisi

Nella seguente parte della tesi verranno illustrati i materiali usati nelle tre esperienze, le apparecchiature per effettuare i trattamenti termici, le metodologie di processo usate per effettuare le giunzioni e i metodi di analisi per verificare i risultati conseguiti. Si vuole inoltre sottolineare che parte del lavoro sperimentale è stato improntato a cercare procedure di esecuzione che potessero essere replicabili a livello industriale o pre-industriale.

Materiali:

SiC/SiC (CEA)

CMC prodotti da CEA (Francia) mediante la tecnica del CVI (Chemical Vapor Infiltration) [28].



Figura 1.8 Campioni SiC/SiC.

Tabella 1.2 Proprietà fisiche del SiC/SiC utilizzati [18]

Proprietà	Valore	Note
Contenuto fibre SiC	$0.4 < \alpha_f < 0.45$	Fibre Hi-Nicalon™ tipo S
Densità	2.95 ± 0.02	Densità materiale bulk
Porosità residua	7%	-
Carico di rottura (MPa)	278 ± 22	Ricavati da carico uniassiale
Limite elastico (MPa)	98 ± 8	
ϵ_0 (%)	0.94 ± 0.08	
E Modulo di Young (GPa)	260 ± 10	
Rugosità Ra	1-3 μ	-
Conducibilità termica (W/m K)	28-32	A temperatura ambiente

SiC/SiC LSI (DLR)

Substrati CMC prodotti da DLR (Germania) mediante la tecnica LSI (Liquid Silicon Infiltration), sintetizzato mediante la seguente procedura: si crea una preforma di fibre di SiC

che funge da scheletro del composito, e in una fase successiva si effettua una infiltrazione con Silicio metallico fuso. Lo scopo di tale infiltrazione è la seguente: il silicio, penetrando tra le fibre, reagisce con il materiale delle fibre, formando carburo di silicio.

SiC

Carburo di silicio massivo prodotto tramite la tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition) dalla Boostec (Francia). Materiale usato per effettuare test di giunzione laser.

Vetro SAY

Vetro ottenuto a partire da una miscela di ossidi di silice, allumina e ittria, (purezza 99.99 %) della Sigma-Aldrich. Il vetro è stato prodotto presso i laboratori del gruppo GLANCE, la procedura di sintesi verrà illustrata in seguito.

Molibdeno (Mo):

Fogli di Molibdeno dello spessore di 0.025mm, purezza 99.95%, prodotti da Alfa Aesar Molybdenum.

Silicio (Si):

Wafer di silicio di spessore 584 µm, prodotto da MEMC Electronic Material

YAG (Yttrium Aluminium Garnet)

YAG cristallino

Polvere di YAG cristallino forniti dalla Prof.ssa Paola Palmero-DISAT. Le polveri sono prodotte da sintesi umida a temperatura ambiente, mediante co-precipitazione inversa da sali, quali cloruri di ittrio e di alluminio.

Il processo è stato condotto nel laboratorio dalla Prof.ssa Palmero, mediante uso di soluzioni in fase acquosa.

Viene effettuata una miscelazione di due soluzioni contenente cloruri di ittrio e alluminio, in modo da ottenere un rapporto molare dei cationi di ittrio e alluminio di 3:5. Successivamente sono stati aggiunti alla miscela di sali, una soluzione di ammoniaca 8 M, che è servita per portare il valore di pH a 9. Il pH viene misurato durante la procedura con pH-metro per monitorare le variazioni durante l'aggiunta della soluzione. Infine, si ottiene un precipitato gelatinoso.

Dopodiché, il precipitato viene lavato per quattro volte utilizzando ammoniaca diluita ad un pH pari a 9. Dopo si procede con risciacquo con etanolo per due volte in modo da evitare l'agglomerazione del gel.

Viene eseguita un'essiccazione in forno, a 60 °C, per 48 h. Le attrezzature per le precipitazioni e il lavaggio sono state mantenute a temperatura ambiente [10].

Non è nota la granulometria della polvere. Tramite un'analisi al SEM si è potuto osservare che la polvere di YAG cristallino presenta particelle con dimensioni molto diverse: si va dall'ordine di qualche µm, fino a 100 µm.

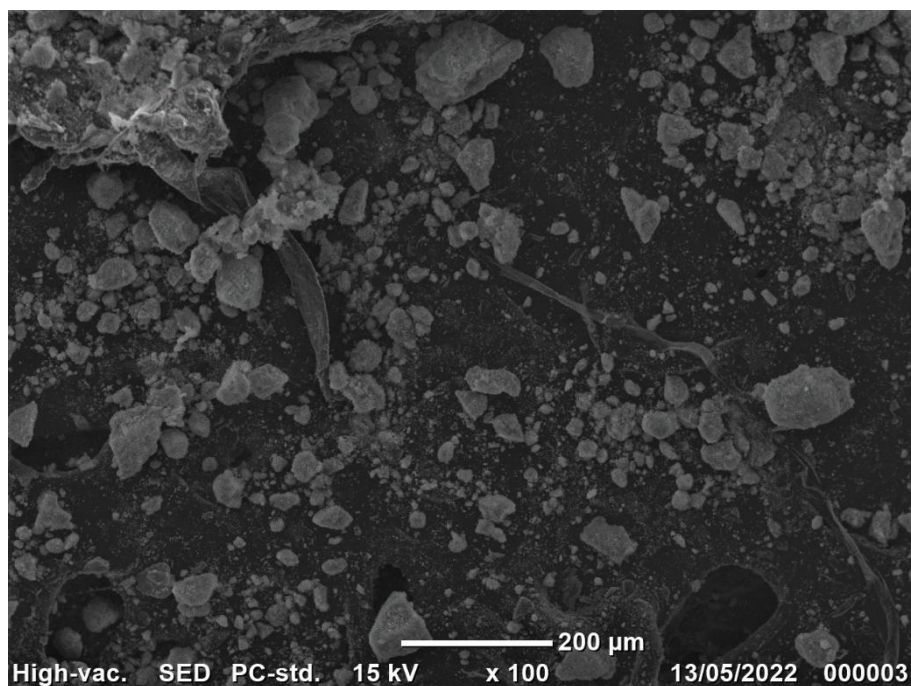


Figura 1.9. Polvere di YAG cristallina analizzata al SEM

YAG amorfo

Preparazione delle microsfele di YAG amorfo [38]

La procedura di sintesi è stata condotta presso i laboratori *FunGlass – Centre for Functional and Surface Functionalized Glass* del Prof. D. Galusek (Slovacchia).

La procedura di sintesi è lunga e richiede l'uso di diverse tecniche: reazione in fase liquida, essiccazione del gel, calcinazione, separazione fisica, processo termico ad alta temperatura per ottenere infine la fase amorfa, microfiltrazione ed essiccazione.

Un precursore policristallino di YAG è stato preparato utilizzando una lavorazione sol-gel mediante metodo Pechini. L'ossido di ittrio è stato disciolto in una quantità stechiometrica di HNO_3 e poi miscelato con nitrato di alluminio in forma idrato ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$). Successivamente viene aggiunto dell'acido citrico al glicole etilenico con un rapporto 1:1 M. Il rapporto molare tra nitrati e acido citrico era 1:1.

La soluzione creata sciogliendo l'acido citrico in acqua deionizzata e glicole etilenico è stata aggiunta nella soluzione di nitrato di ittrio e la miscela è stata riscaldata in bagno termostatico per 2 ore a 72-90 °C mantenendo in agitazione continua il sistema.

Il gel ottenuto dalla reazione viene essiccato a 350 °C, fino ad ottenere uno xerogel.

Successivamente lo xerogel viene trattato termicamente a 1000 °C per 5 ore su piastra. La polvere viene depositata sulla piastra in modo che si avesse uno strato di xerogel con uno spessore di circa 2 mm. Si ottiene una polvere, che viene frantumata in un mortaio e setacciata attraverso un setaccio a maglie da 40 μm e successivamente calcinata a 1000 °C per altre 2 ore sulla piastra.

Dopo la calcinazione si ottiene una fase cristallina di YAG, puro. La polvere cristallina è stata immessa in una fiamma metano-ossigeno ad alta temperatura. Si stima che la temperatura del

processo sia circa 2200 °C, al di sopra della temperatura di fusione dello YAG cristallino è 1940 ± 7 °C). Le particelle di polvere così trattate sono state fuse.

Le goccioline fuse sono state raffreddate velocemente. È stata stimata una velocità di 1000 °C/min. Il raffreddamento è avvenuto mediante acqua deionizzata.

Le microsfele di YAG amorfo sono state raccolte in un serbatoio di sedimentazione, e separate dal mezzo di raffreddamento mediante microfiltrazione, con filtro ceramico, con dimensioni dei pori $\leq 0,3 \mu\text{m}$. Successivamente sono state lavate in acetone e quindi essiccate.

Il prodotto essiccato è stato calcinato per 10 minuti a 650 °C.

Successivamente, il centro di ricerca FunGlass ha analizzato un campione di polvere. La caratterizzazione morfologica è avvenuta mediante SEM mentre la struttura amorfa è stata investigata con XRD.

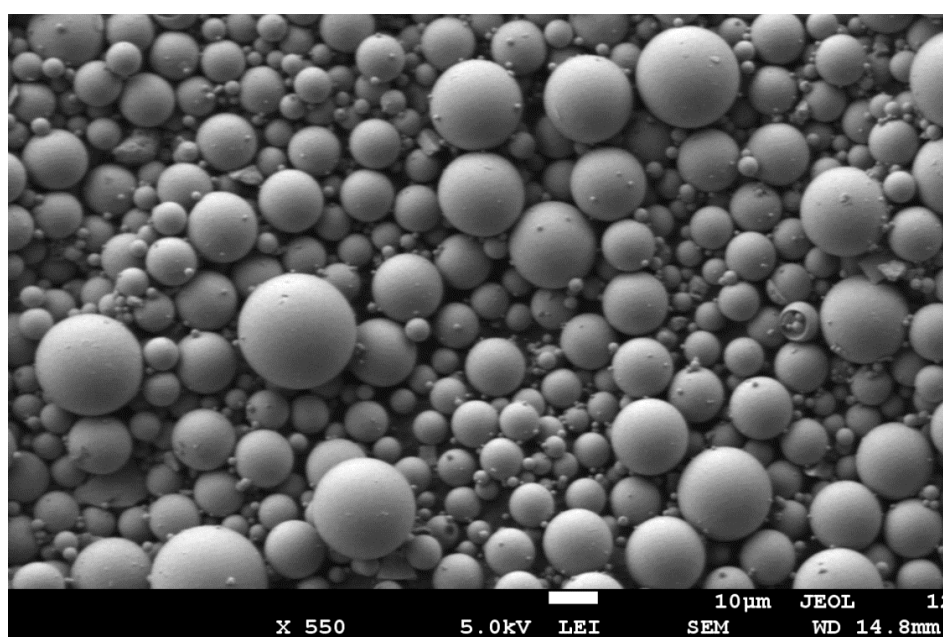


Figura 1.10. Polvere di YAG amorfa analizzata al SEM

La polvere ottenuta è composta da sfere con diverso diametro. Si osserva una distribuzione con particelle che presentano un diametro che varia da qualche decimo di micrometro, fino a 20-30 μm . L'analisi XRD conferma la presenza di sola fase amorfa all'interno del sistema.

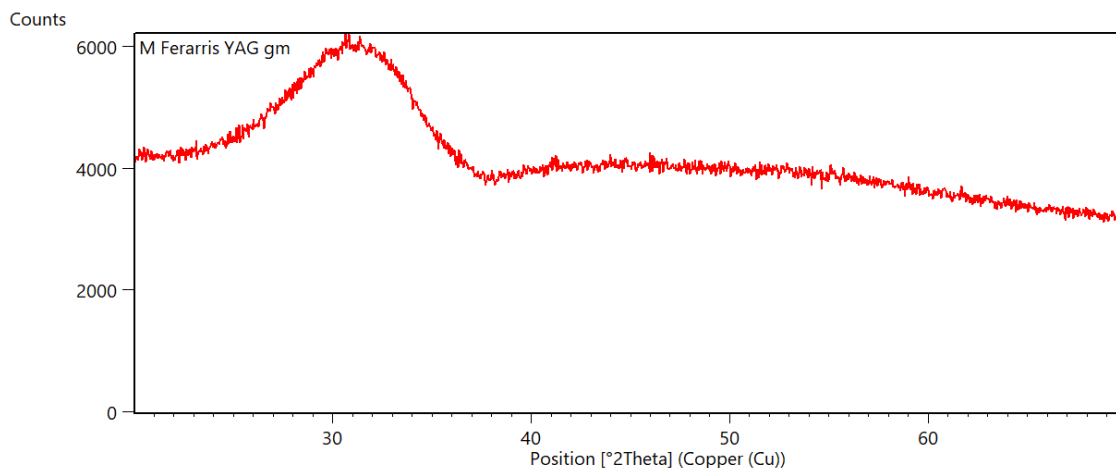


Figura 1.11. Polvere di YAG amorfa analizzata mediante XRD

Strumenti utilizzati

Forni

Forno tubolare Carbolite Gero, modello STF (single zone tubular furnace) 16/180 (lunghezza riscaldata 180 mm), massima temperatura in esercizio 1600°C, potenza massima 2.5 KW. Prodotto da Carbolite Gero Ltd. Elementi riscaldanti in carburo di silicio. Tubo in allumina bulk. Il forno monta un controllore Eurotherm 3216. Il forno è disponibile presso il gruppo GLANCE.



Figura 1.12 Immagine forno carbolite gero. L'immagine rappresenta il forno privo di tubo in allumina [45],[49].

Per la calibrazione del forno Carbolite gero 16/180 è stata usata una termocoppia (TC) tipo S (Termocoppia TC Tipo S Termocopia semplice Pt 10% RH(s) TERSID s.r.l.-CAME - Milano

(MATR. 04.3942) ERO ELECTRONIC MEMOCAL 81B). Infatti il forno dispone dell'ingresso per la termocoppia per effettuare una regolazione del sistema.

Forno con camera a vuoto, modello Xerion X.VAC series, con temperatura massima in esercizio di 1700°C, (vuoto fino a $5 \cdot 10^{-6}$ mbar con camera del forno vuota e a temperatura ambiente), prodotto da XERION BERLIN LABORATORIES® GmbH. Disponibile presso i laboratori J-TECH@PoliTO.



Figura 1.13. Forno Xerion X.VAC [51].

Laser

L'apparato usato è un laser diodo, Laserline LDF 4000-40*, potenza massima 4KW, con testa di fusione OTS-5 della Laserline (Laserline GmbH). La testa di fusione è montata su un braccio robotico antropomorfo a sei assi, modello IRB 2400, costruito da ABB. L'apparato si trova presso i laboratori J-TECH@PoliTO.

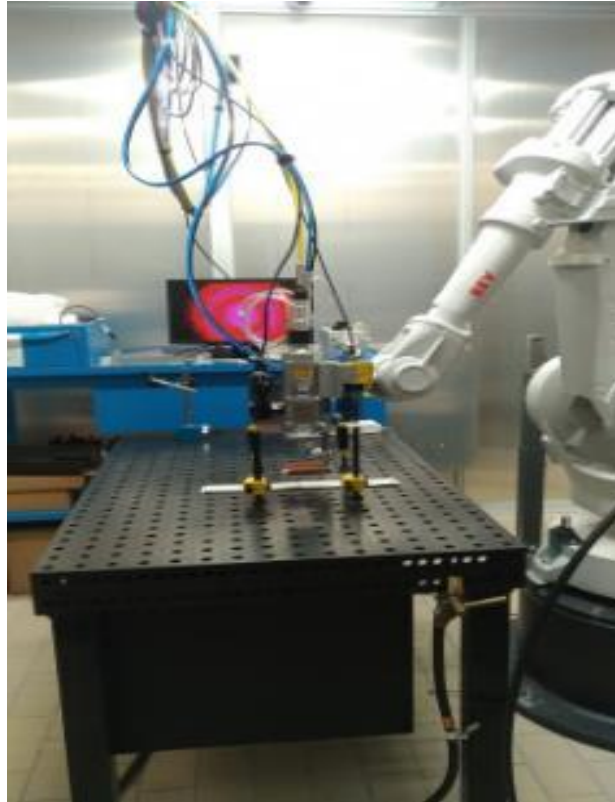


Figura 1.14. Piano di lavoro. Si vede la testa del laser montata sul braccio robotico [51]

Strumenti di analisi

Microscopio elettronico a scansione SEM (Scanning Electron Microscope) e *spettroscopia ad energia dispersiva a raggi X*, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Le analisi sono state effettuate con un SEM da banco, modello JEOL, JCM-6000PLUS, dotato di analizzatore EDS, presso i laboratori del gruppo GLANCE.

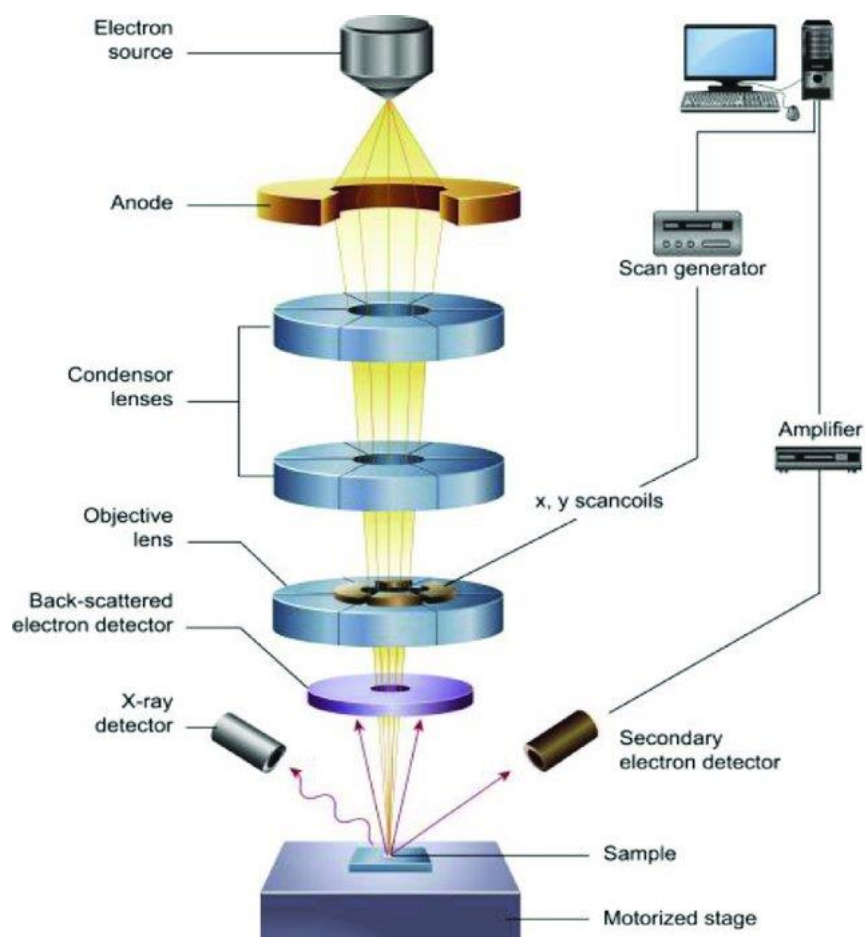


Figura 1.15. Rappresentazione schematica di un SEM [29]



Figura 1.16. SEM da banco, modello JEOL, JCM-6000PLUS, disponibile presso il gruppo GLANCE [47],[49].

Procedura preparazione campioni SEM

Tutti i campioni sono stati in precedenza preparati seguendo la seguente procedura:

Quando era necessario, i campioni venivano inglobati in resina bicomponente trasparente, e lasciati a seccare sotto cappa per 24hr. Questa parte era necessaria laddove i campioni presentavano una dimensione troppo ridotta per poter essere tagliati con troncatrice e lucidati con la lucidatrice.

Successivamente sono stati tagliati tramite troncatrice, ATM Brillant T220, ATM Qness GmbH. Per i campioni di SiC e SiC/SiC, si è usata una lama diamantata, con velocità di rotazione della lama pari a circa 3200 RPM e velocità di taglio pari a 0.005mm/s).

Successivamente lucidati tramite Struer LaboPol-2, Struers LLC, che permetteva di impostare due velocità di rotazione: 250 RPM e 500 RPM. Per la lucidatura si sono usate carte al carburo di silicio, con grana partiva da 100 fino a 4000, per ottenere una superficie lucidata a specchio.

Una volta lucidati, i campioni sono stati accuratamente puliti da residui con acqua distillata. In seguito, sono stati incollati con un tape conduttivo sugli stab del SEM.

Nel caso di campioni non conduttivi si è proceduto nella seguente maniera: si è aggiunto un coating di argento, che collegare elettricamente lo stab con la superficie da analizzare. La procedura è stata condotta sotto cappa solventi, e una volta asciugato il campione è stato essiccato a 80°C per 30 min. Successivamente veniva effettuato stato effettuato uno sputtering di platino sulla superficie del campione.

Descrizione procedura SEM EDS

I campioni montati sullo stab, sono stati collocati nel porta campione con piatto in oro. L'altezza è regolabile e si posiziona la superficie del campione a circa 1 mm al di sopra del porta campione, in quanto è impostata la distanza ottimale per effettuare le analisi EDS (work distance impostata nello strumento pari a 19).

Il SEM ha permesso uno studio della morfologia e struttura dei campioni giuntati. La potenza del SEM poteva essere impostata su 3 valori: 5,10,15 KV. Il macchinario può lavorare anche in vuoto spinto.

Il SEM è provvisto di analizzatore EDS che può essere attivato all'occorrenza per effettuare analisi quantitative sugli elementi presenti nel campione.

Diffrazione raggi X

Analisi XRD (X-Ray Diffraction). La diffrazione a raggi X (XRD) è stata eseguita con un X'Pert Pro, MPD DY 1165, prodotto della Malvern Panalytical Ltd, presso i laboratori di ricerca del DISAT.

Preparazione campioni XRD

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti dalla sperimentazione con laser, si è proceduto con l'analisi rifrattometria a raggi X. I campioni sono stati macinati in un mortaio di agata. Prima di inserire le polveri, il mortaio è stato accuratamente pulito mediante lavaggio con etanolo al 70 %. Successivamente è stata aggiunta polvere di quarzo per un'ulteriore pulizia, e poi accuratamente rimossa. Questa tecnica di pulizia è stata ripetuta ogni volta che le polveri venivano rimosse e si dovevano macinare nuove polveri. Per macinare le sfere, si è continuato fino a quando le polveri non sono diventate impalpabili. Successivamente sono state accuratamente raccolte e messe in provette da centrifuga, per essere conservate. In questa fase è importante evitare la contaminazione delle polveri.

Dettagli analisi XRD

I parametri impostati sono i seguenti: acquisizione tra 10° e 70° , con uno scanning rate di $0,01313^\circ$, time per step pari a 18.87, materiale anodo rame (Cu), K-alpha1 lunghezza d'onda pari a 1.540598, K-alpha2 lunghezza d'onda pari a 1.544426, rapporto K-Alpha2/K-Alpha1 pari a 0.5, divergence slit fixed 0.38mm, generator voltage 40 kV, tube current 40 mA.



Figura 1.17. Immagine del diffrattometro a raggi X, X'Pert MPD DY 1165, situato presso i laboratori di analisi del DISAT [46].

Tomografia Computerizzata

Tomografia Computerizzata (CT-scan, Computed Tomography) customizzata, costruttore Fraunhofer IKTS. Disponibile presso i laboratori J-TECH@PoliTO.

Voltaggio massimo 300 kV, con apertura del microfuoco. Sistema di manipolazione dello stage a 4 assi: traslazione (x,y,z,) e rotazione ($0-360^\circ$). Massima risoluzione: 5 μm . Caratteristiche del detector: 2048 x 2048 pixels, dimensione 400 x 400 mm, risoluzione 200 μm . Capacità di carico massimo pari a 100 kg, e dimensioni massime campione 500 mm x 500 mm x 500 mm (L x W x H).

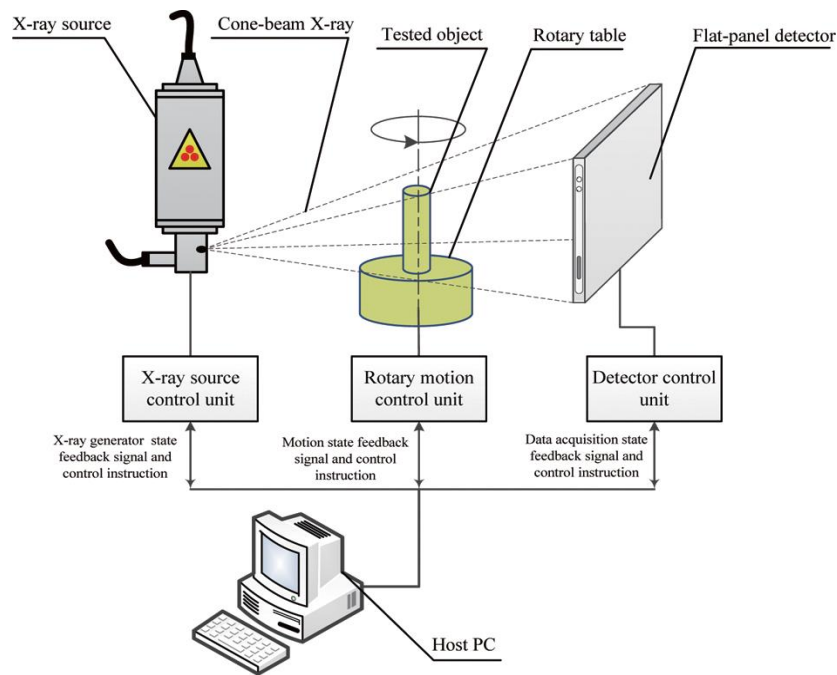


Figura 1.18. Rappresentazione schematica di una CT scan. Il fascio generato attraversa il campione che ruota a velocità costante, e il detector riceve i dati che vengono salvati e successivamente rielaborati per ricostruire l'immagine 3D [25].



Figura 1.19. Immagine della CT scan, della Fraunhofer IKTS, disponibile presso i laboratori J-Tech@Polito. Nell'immagine si vedono la sorgente a sinistra, al centro lo stage per la rotazione del sistema, e sulla destra il detector [51].

Parametri impostati per la CT-scan

I parametri impostati per la tomografia computerizzata sono: sistema in sola rotazione, SDD (source to detector distance) pari a 1200.000426 mm, SOD (source to object distance) pari a 110.264214 mm, acc voltage pari a 130 kV, tube current pari a 30 mA, pitch pari a 0.2 e projection number pari a 1600.

Strumenti supplementari

Per la preparazione dei campioni è stato necessario l'uso dei seguenti strumenti

Troncatrice, ATM Brillant T220, ATM Qness GmbH.

Lucidatrice rotante, Struer LaboPol-2, Struers LLC.

Strumenti di misura

Bilancia di Precisione, con precisione pari a 0.0001 g.

Calibro elettronico (precisione 0.01 mm) e calibro a nonio (precisione 0.05mm).

2 Giunzione di SiC/SiC da entrambi i lati per ottenere un componente impermeabile ai fluidi

Questa attività è connessa al progetto Europeo Il Trovatore (<https://www.iltrovatore-h2020.eu/>), che ha come obiettivo quello di trovare soluzioni alternative ai materiali usati oggi nel settore dell'energia nucleare, in particolare nella sostituzione dei cilindri contenenti il combustibile, ora in lega di zirconio, con materiali compositi ceramici a base di carburo di silicio, SiC/SiC (fibre di carburo di silicio in matrice di carburo di silicio).

I SiC/SiC da sigillare tramite due elementi di chiusura sempre in SiC/SiC sono stati forniti da CEA (*Commissariat à l'Énergie Atomique, Francia*), ente di ricerca francese che si occupa dello sviluppo di tecnologie innovative nel settore della produzione di energia nell'industria nucleare, e sono stati prodotti mediante il processo di Chemical Vapour Infiltration (CVI) e Chemical Vapour Deposition (CVD). I SiC/SiC sono nuclear-grade, in modo che le caratteristiche del materiale siano conformi agli standard richiesti in ambiente nucleare.

In questa tesi ci si è concentrati sulla giunzione dei SiC/SiC tramite l'uso di un materiale vetro-ceramico composto da ossidi di Silicio, Alluminio e Ittrio, da cui la sigla SAY (Silica Alumina Yttria).

Il processo di giunzione è stato applicato ad un componente cilindrico di SiC/SiC da sigillare tramite due elementi di chiusura in SiC/SiC.

Il SAY ha un CTE molto simile a quello del SiC/SiC ($3,8-5,5 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$),

2.1 Procedura di sintesi del vetro SAY (Silica Alumina Yttria)

Qui verrà illustrata la procedura di sintesi del vetro SAY, ottimizzata dal gruppo GLANCE, e di cui si illustrano le fondamentali fasi di processo. Per la sintesi del vetro SAY si è partiti da una miscela di polveri di ossidi ad elevato grado di purezza (pari al 99.99%), con la composizione come riportata in tabella 2.1, e successivamente accuratamente miscelata. La miscela di ossidi usata nelle percentuali riportate, ci permette di avere un eutettico, come si può osservare dal diagramma ternario in figura 2.1, la cui temperatura di fusione ci permette di effettuare una fusione a temperatura più bassa. Una volta ottenuta una polvere omogenea dei tre ossidi, si collocano le polveri all'interno di un crogiolo di platino-rodio e si procede con il processo in forno dove viene trattato a 1700 °C per 5 ore in aria. Successivamente essere colata su piastra di ottone. [11][17][18].

Tabella 2.1. Composizione del vetro SAY.

<i>Composizione del SAY (%peso)</i>		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
54	18	28

Il vetro ottenuto per colata è stato macinato e setacciato fino a ottenere una polvere con diametro medio inferiore a 25 μm . A questo punto la polvere è pronta per essere utilizzata per preparare lo slurry.

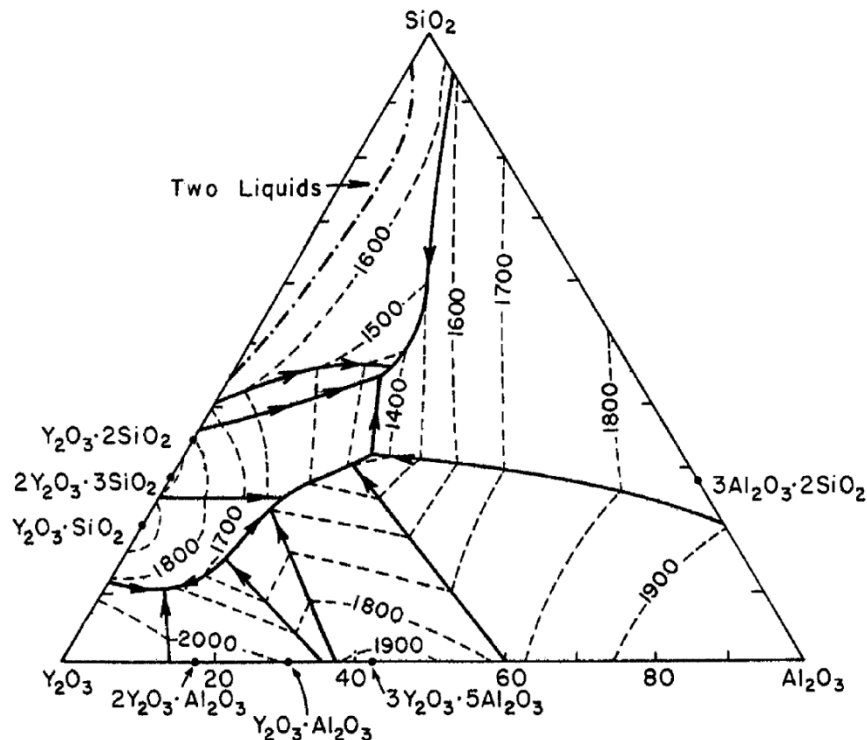


Figura 2.1. Diagramma di fase ternario SiO_2 Al_2O_3 e Y_2O_3 , riferimento in moli [13] [11].
(SiO_2 74.92 mol%, Al_2O_3 14.77 mol%, Y_2O_3 10.31 mol%)

2.2 Preparazione dello slurry di SAY

Uno dei problemi relativi all'utilizzo della polvere di vetro è quello di depositare la polvere sulle interfacce del SiC/SiC di cui si desidera effettuare la giunzione. Infatti, la polvere deve essere in grado di rimanere adesa in corrispondenza delle interfacce del campione da giuntare. A questo proposito, esistono diverse soluzioni. Il gruppo ha deciso di operare mediante la deposizione della polvere tramite una dispersione in etanolo. Lo "slurry" così ottenuto" presenta una sua reologia, e permette di trattare il sistema come una pasta.

Prima di proseguire nella descrizione della fase di deposizione, si vuole fare una precisazione: innanzitutto non sono ancora stati monitorati i rapporti ottimali tra etanolo e vetro. Infatti, questa fase è stata condotta dopo una serie di prove, dove l'operatore ha cercato di acquisire in maniera empirica quando lo slurry risulta essere pronto per la deposizione. Infatti, se la quantità di etanolo risultasse troppo elevata, una volta depositato, lo slurry scorrerebbe via dalla superficie. Viceversa, un eccesso di polvere, lo renderebbe troppo secco, e di conseguenza non riuscirebbe ad aderire sulla superficie del substrato da giuntare.

Perciò il vetro è stato miscelato con etanolo, in modo da ottenere uno *slurry*, al fine di ottenere una pasta "spalmabile" sulle superfici da giuntare.

La scelta dell'etanolo è stata maturata nell'ottica di avere una polvere priva di residui organici, durante la prima fase del processo. Infatti, l'etanolo evapora prima del trattamento e questo permette di non avere residui carboniosi e porosità, che si genererebbero durante la fase di sinterizzazione delle polveri.

Per depositare le polveri si sono presi i seguenti accorgimenti. Innanzitutto, i campioni presentano delle differenze inerenti alla lavorazione che ne hanno determinato caratteristiche superficiali differenti. Infatti, il tubo risulta essere superficialmente omogeneo, sia internamente che esternamente, in rivestito di CVD-SiC, fino a ottenere una superficie omogenea. Al contrario il tappo risulta essere poroso e le fibre sono in vista. Siccome lo slurry a contatto con il tappo poroso, si seccava velocemente rispetto a quello depositato nel tubo, si sono lasciati i tappi a contatto con etanolo per saturare le porosità e impedire che lo slurry diventasse secco una volta applicato. Per avere una migliore distribuzione dello slurry lungo tutto l'interfaccia, si è pensato di effettuare anche una deposizione sulla superficie interna del tubo cilindrico. Come è stato detto in precedenza il tubo non presenta porosità, per via del processo di lavorazione.

La chiusura è avvenuta tenendo appoggiato il tappo sul piano di lavoro. Si è osservato che questa procedura evita un disallineamento tra l'asse del tappo e del componente cilindrico. Infatti, la polvere genera una certa interferenza tra le parti, e perciò durante l'accoppiamento si tende a forzare l'inserimento del tubo nel cilindro. Invece, se si cala il tubo dall'alto, il sistema risulta allineato e non vi sono eccessivi sforzi.

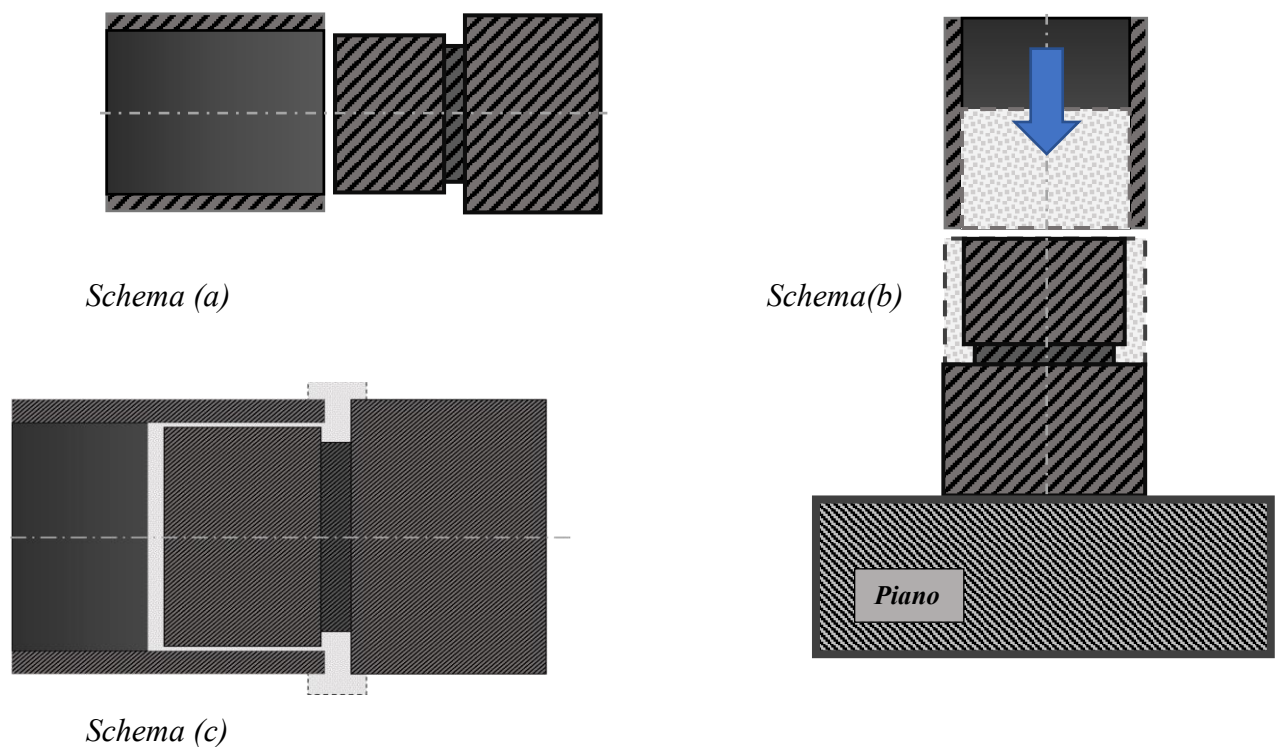


Figura 2.2. Schema in sezione dell'accoppiamento fra il componente cilindrico di SiC/SiC sigillato tramite SAY con i due elementi di chiusura in SiC/SiC. Il materiale di giunzione SAY è stato depositato sia all'interno del tubo sia sulla superficie del tappo. (a) Schema senza SAY, (b) schema con SAY prima dell'accoppiamento, (c) schema dopo accoppiamento.

Durante l'accoppiamento, per effetto dello scorrimento delle interfacce, il materiale in eccesso viene spinto fuori dalla gola, come si può osservare dallo schema (c) Figura 1. # . Il materiale in può essere rimosso, verificando che durante questa fase non vi sia una rimozione eccessiva o che non venga compromessa l'integrità della polvere adesa.

2.3 Trattamento Termico del vetro SAY e trasformazione in vetroceramico

Un aspetto importante del processo è quello relativo al processo vetro-ceramico. Infatti, un aspetto importante è la gestione del materiale durante il trattamento termico in forno. Ciò può essere più chiaro se si osserva la DTA del SAY. Infatti, dall'analisi di calorimetria differenziale (DTA) sulle polveri di SAY a velocità di 10°C/min, si mostrano una Tg pari a 921°C e una temperatura di cristallizzazione di 1233 °C, con un onset di circa 1180°C con un offset di 1300°C nell'intorno del picco di cristallizzazione. Questo vuol dire che durante la fase di riscaldamento, una volta passata la Tg, il materiale risulta rammollito, e inizia la fase in cui si favorisce il contatto con tutte le superfici dell'interfaccia e le sinterizzazioni della fase vetrosa (densificazione). In questa fase risulta perciò importante evitare che il materiale passando il picco di cristallizzazione, non stazioni troppo in questa regione e possa raggiungere la temperatura di fusione [17] [18].

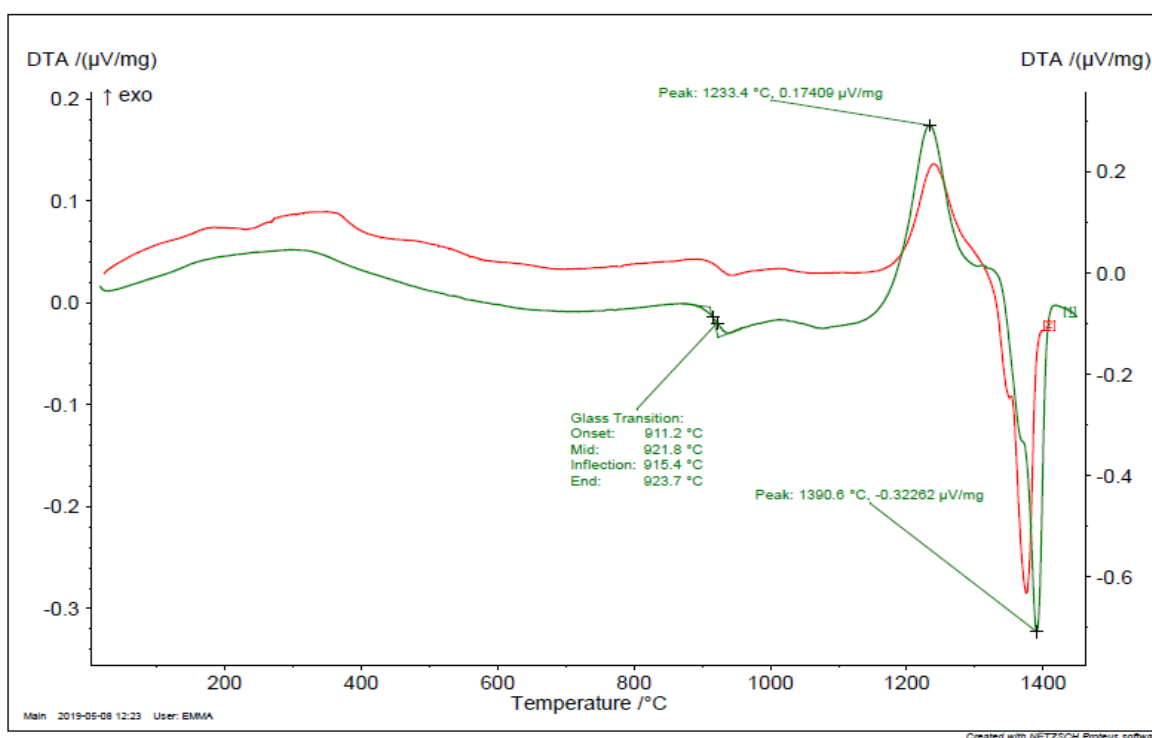


Figura 2.3. DTA condotta su campione SAY (linea verde) a velocità di 10°C/min, presenta un onset di circa 1180°C e un offset di 1300°C nell'intorno del picco di cristallizzazione (1233.4 °C). Studio condotto presso il gruppo GLANCE [18] [49].

Il processo di giunzione è stato condotto in un forno tubolare, Carbolite Gero STF 16/180, a 1600 °C in ambiente inerte con flusso di argon, e si compone di due fasi. La prima ha la funzione di diminuire la viscosità del materiale di giunzione (amorfo), in modo che si distribuisca su tutta la superficie da giungere, senza dover applicare alcuna pressione durante il processo di

giunzione. La seconda fase prevede un mantenimento alla temperatura di cristallizzazione per ottenere un materiale di giunzione vetroceramico.

La necessità di operare mediante un flusso continuo di argon, risiede nel fatto che i materiali a base di SiC, sono suscettibili a processi ossidativi ad alte temperature in presenza di aria. In particolare, sopra i 1000 °C, si osservano fenomeni di degradazione superficiale.

Le fasi del processo sono state riassunte mediante il grafico in figura 2.4.

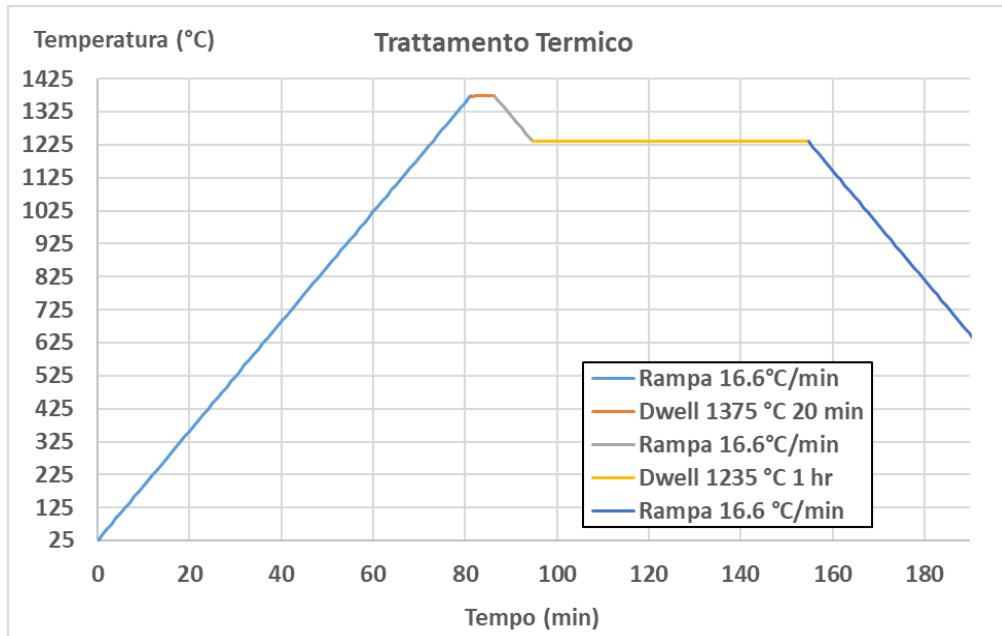


Figura 2.4. Schema del trattamento termico di giunzione. Il processo è stato condotto in un forno tubolare, Carbolite Gero (Type STF 16/180, MAX Temperature 1600 °C) in ambiente inerte mediante flusso di argon.

La scelta dei parametri da impostare per il trattamento termico, come velocità di salita delle rampe e tempo di stazionamento (dwell), sono frutto di un'analisi condotta in precedenza dal gruppo di ricerca GLANCE, sulla base dei risultati conseguiti tramite studio della DTA condotte sul vetro [17][18].

Da analisi svolte in precedenza, è noto che il processo trasforma oltre il 90% della fase vetrosa, in fase cristallina, ottenendo così un sistema prevalentemente ceramico.

2.4 Risultati conseguiti dalla prova di giunzione con SAY

Per la prima volta si è riusciti a effettuare una chiusura su entrambi i lati del tubo SiC/SiC mediante il processo SAY, tramite trattamento termico ad atmosfera inerte, condotto in forno. Il dimostratore così ottenuto, rappresenta un modello in scala del cladding, che dovrà contenere il combustibile fissile, ottenendo così un modello più attinente al caso reale.



Figura 2.5 Componente cilindrico di SiC/SiC sigillato tramite due elementi di chiusura in SiC/SiC, con relativo schema in sezione. Il campione dopo la giunzione presenta una lunghezza di 59.60 mm circa.

Tabella 2.2 Dimensioni del tubo

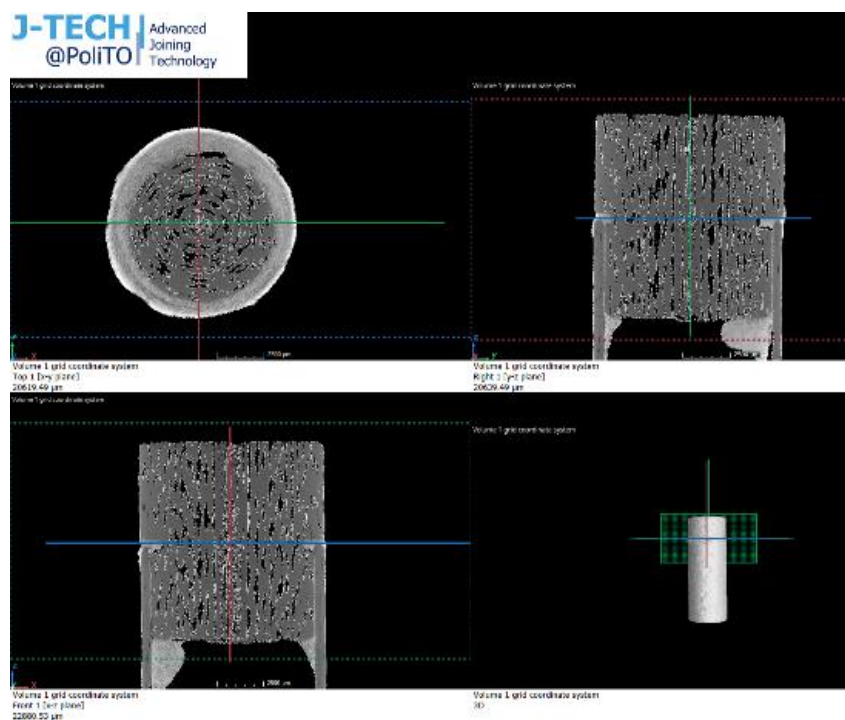
Dimensioni Campione		
Lunghezza Campione	59.60	+/- 0.05 mm
Diametro Esterno	9.55	+/- 0.05 mm
Spessore	0.5	+/- 0.05 mm

Il campione è stato analizzato tramite tomografia computerizzata a raggi X per poter osservare la qualità della giunzione e la riproducibilità del processo. Sono state svolte due scansioni del campione, in modo che si potesse avere una migliore definizione. Le scansioni sono state condotte dal Dott. Ing. Alessandro Benelli, che ha fornito tutti i dati relativi alla scansione e successivamente, tramite l'uso del software VGSTUDIO MAX.

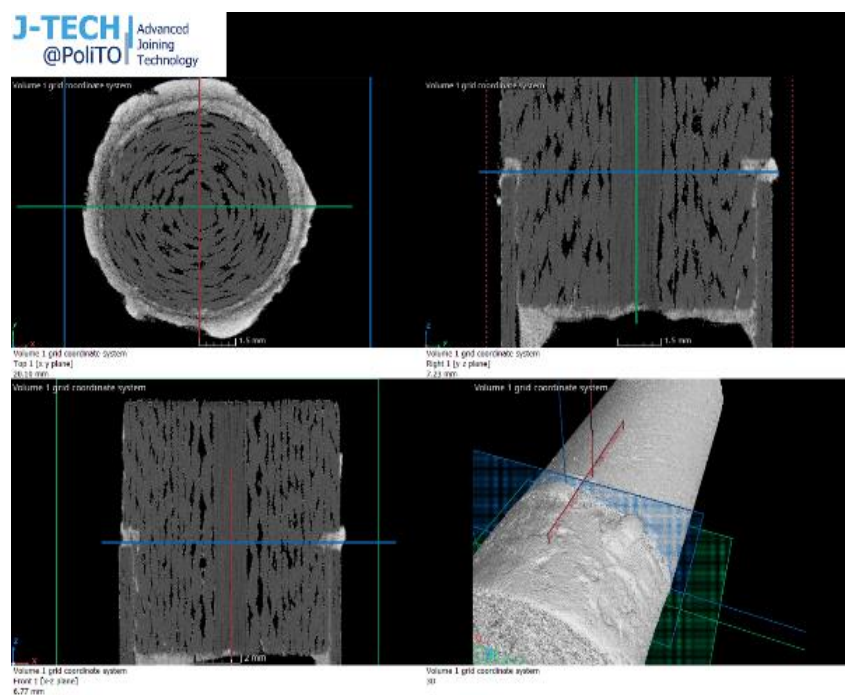
VGSTUDIO è un pacchetto software della Volume Graphics GmbH, che permette il post-processing dei dati della CT-scan, e permette la visualizzazione dei dati voxel e l'analisi della ricostruzione 3-D. Questo pacchetto software inoltre permette di poter costruire a partire dal modello 3-D, un mesh per effettuare simulazioni numeriche, permettendo così di ottenere un modello geometrico campione accurato.

Si vuole ricordare che la tomografia a raggi X è una di quelle tecnologie che rientrano nella classe di test non distruttivi (Non Destructive Testing, NDT) per l'analisi dei materiali e dei componenti giuntati. I test non distruttivi sono già di largo utilizzo nell'industria, e permettono un'analisi accurata delle apparecchiature di cui si vuole investigare lo stato. Infatti, la Ct-scan può essere usata per effettuare controlli periodici, verificando lo stato di mantenimento delle utilities.

L'analisi è stata condotta dopo un breve tutoraggio fatto dalla Dott. Ana Pagnoncelli, che mi ha permesso di acquisire le abilità di base per poter svolgere in autonomia le analisi grafiche del campione. Inoltre, è stato possibile consultare il manuale (VGSTUDIO MAX Reference Manual) con i comandi necessari a impostare i filtri per processare i dati.



Accoppiamento tappo tubo lato a.



Accoppiamento tappo tubo lato b.

Figura 2.6 Risultati tomografia a raggi X (CT-scan), effettuata presso il centro interdipartimentale J-TECH@Polito. La prima immagine è la rielaborazione della tomografia relativa al lato (a), mentre la seconda è quella relativa al lato (b).

In figura 2.6 si può osservare la differenza dei 2 materiali, il SAY e il SiC. Infatti, il SAY risulta più chiaro rispetto al SiC, con tonalità più scura. La differenza di densità del SAY si può apprezzare per via delle diverse gradazioni di grigi. Infatti, il SiC, essendo un materiale più omogeneo non presenta questo genere di variazione di scala dei grigi.

Nel complesso non si evidenziano zone con ampie porosità, e in particolare le interfacce sembrano essere state bagnate in maniera ottimale durante il processo. Si osserva in alcuni casi un eccesso di materiale che è colato all'interno. Questo è dovuto alla procedura che ha ecceduto nelle quantità di slurry apportato durante la fase di assemblaggio.

2.5 Conclusione

Dall'analisi alla CT-scan non si osservano porosità all'interno della zona giuntata con SAY. La scelta di depositare lo slurry dentro il tubo ha facilitato la distribuzione del materiale di giunzione all'interno della luce fra componente cilindrico di SiC/SiC e i due elementi di chiusura. Si può osservare però un eccesso di materiale all'interno del componente cilindrico.

Anche se la qualità di questa giunzione è superiore rispetto a quelle ottenute precedentemente, sarebbe utile sviluppare un processo di deposizione alternativo allo slurry come ad esempio un Tape-Casting, che favorirebbe l'efficienza di deposizione.

Attualmente è in fase di studio la scelta del coating da effettuare per proteggere la fase vetroceramica dall'ambiente del reattore.

3 Giunzione di SiC/SiC tramite “Mo-wrap” (Molibdenum-wrap)

3.1 Introduzione alla reazione Mo-wrap

Questo processo ha lo scopo di realizzare un processo di giunzione fra compositi SiC/SiC prodotti da DLR (*Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt- Germania*) mediante tecnologia Liquid Silicon Infiltration (LSI). La tecnica di giunzione scelta è il “Mo-wrap” (Molibdenum-wrap), che fa parte della famiglia di processi che vengono chiamati Refractory Metal – wrap (RM-wrap) e prevedono la reazione di un metallo refrattario con il silicio allo stato fuso, ottenendo una giunzione composita costituita da particelle di siliciuro del metallo inglobate in una matrice di silicio. Il vantaggio di questo processo è che non è richiesta l'applicazione di pressione, infatti fa parte di quella famiglia di processi detti *pressure-less*.

La tecnica nasce con l'obiettivo di prevenire la fuoriuscita del silicio fuso dalla zona di giunzione, una volta raggiunte le temperature di processo, superiori alla temperatura di fusione del silicio. Il processo è stato ottimizzato in un forno in alto vuoto.

È importante ai fini della buona riuscita del processo, effettuare la giunzione in un ambiente inerte, in quanto i reagenti, e in particolare il Molibdeno, sono soggetti a forte ossidazione ad alta temperatura.

La reazione binaria da Silicio e Molibdeno forma tre siliciuri: MoSi₂, Mo₅Si₃ e Mo₃Si. I prodotti dipendono dalla concentrazione dei reagenti e dalla temperatura come riportato dal diagramma di fase in figura 3.1.

Tutti i siliciuri di Molibdeno hanno un punto di fusione superiore ai 2000°C. Il vantaggio del MoSi₂ è quello di presentare un'eccellente resistenza alla corrosione: in presenza di ossigeno il silicio presente ossida, formando uno strato protettivo di SiO₂, che crea una barriera riducendo la diffusione dell'ossigeno all'interno della matrice.

Proprietà fisiche del siliciuro di molibdeno MoSi₂:

- Temperatura di fusione 2020°C
- Densità: 6.24-6.29 g/cm³
- Calore specifico massico: 403-430 (J/kg.K)

Tabella 3.1 CTE del MoSi₂ a diversi range di temperature

Coducibilità termica cal/ (cm s K)	Temperatura °C
0.129	150
0.074	425
0.053	540
0.057	650
0.046	875
0.041	1110

Tabella 3.2 Conducibilità termica del MoSi₂ a diversi range di temperature

Coefficiente di espansione termica 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	Temperatura °C
7.79	25-500
8.51	25-1000
9.00-9.18	25-1500
8.41	0-1000
8.56	0-1400

Tabella 3.3 Percentuali in peso previste dal processo di giunzione

Percentuali wt % previste	
Mo	32-35%
Si	65-68%

Dal diagramma di fase si osserva la formazione di MoSi₂ in una matrice di silicio, dopo trattamento a 1450°C.

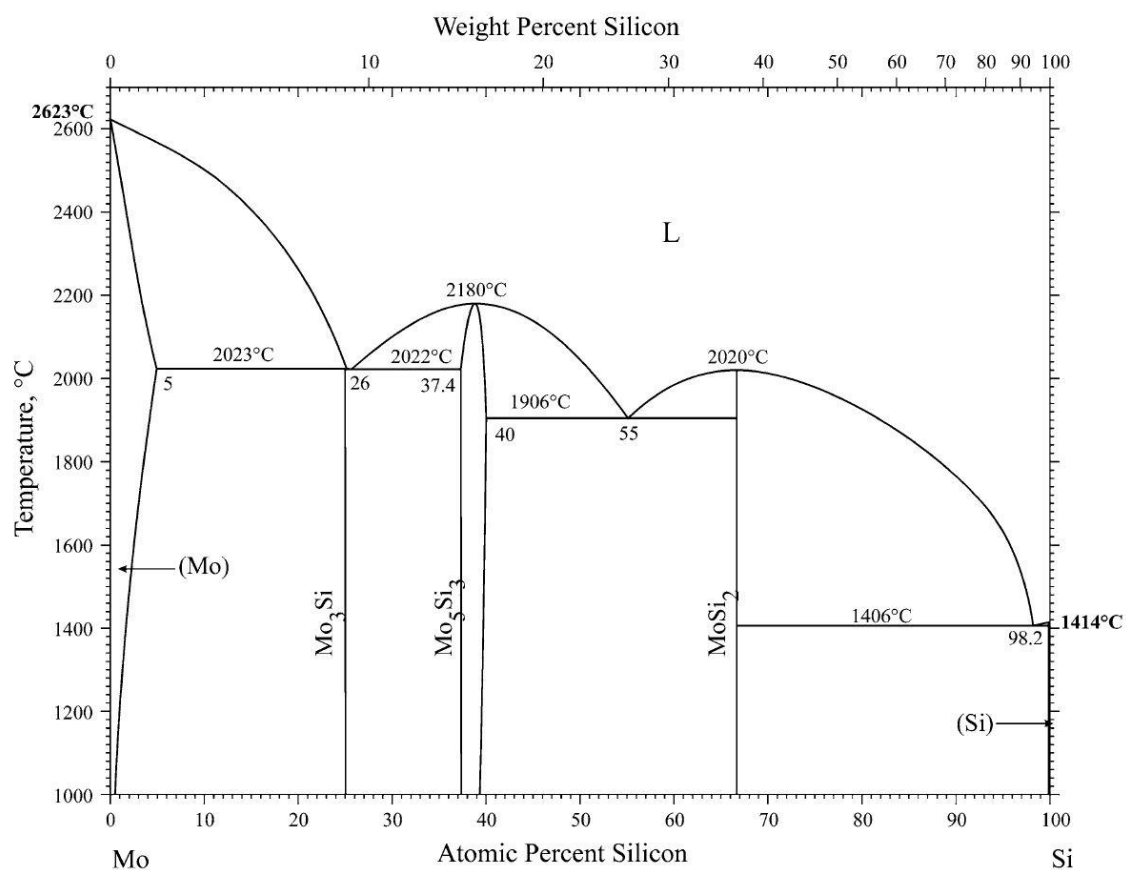


Figura 3.1. Diagramma di Fase Mo-Si [19]

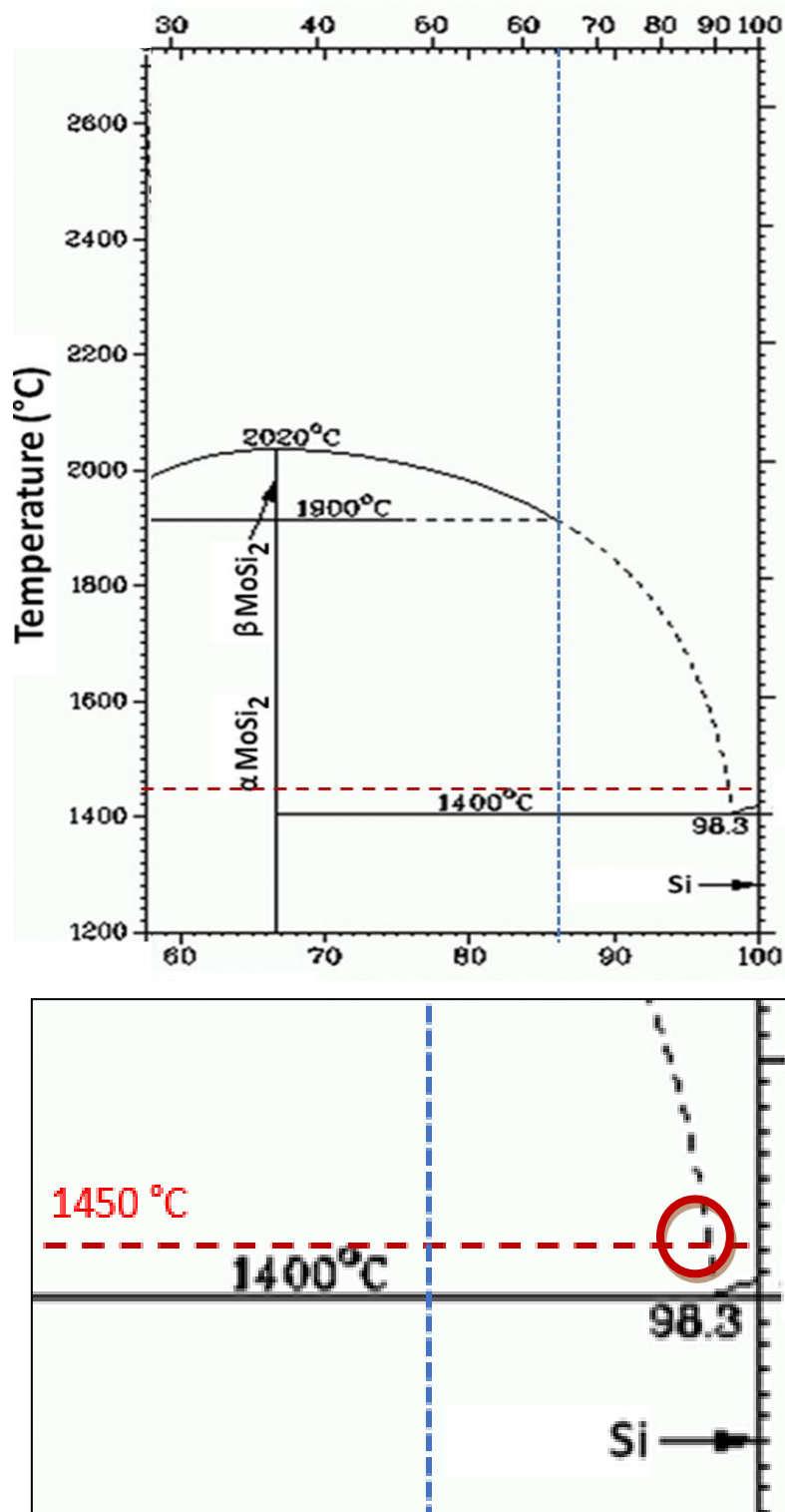


Figura 3.2 Particolare del diagramma di fase Si-Mo. A Temperatura maggiore di quella di fusione del Si, è ammessa l'esistenza di una fase liquida.

Sono stati svolti alcuni studi sui fenomeni di mass-transfer del molibdeno nel silicio fuso. E' stato dimostrato che ad elevate concentrazioni di Silicio, si ha una formazione di una fase di Siliciuro di Molibdeno che diffonde nel silicio [15].

Perciò il silicio trovandosi a una T superiore a quella di fusione (pari a 1410°C), quando è in contatto con il molibdeno, solubilizza il molibdeno. Il processo prosegue fino a quando non si raggiunge il valore di equilibrio, come è rappresentato in figura 3.2. A questo punto abbiamo la saturazione del metallo nello strato di Mo-Si.

Prima di procedere con il processo nel forno Xerion, si è deciso di effettuare una prova con dei Mo-wrap su substrati di allumina, per poter vedere se vi erano variazioni tra il sistema condotto in vuoto e quello condotto in argon



Figura 3.3 Particolare del test condotto nel forno Xerion, XVAC.

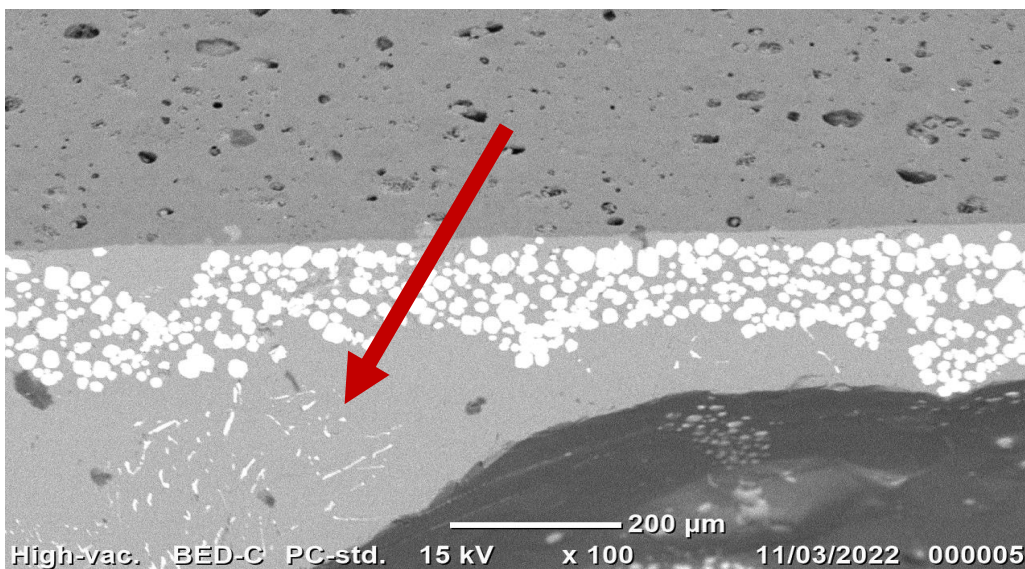


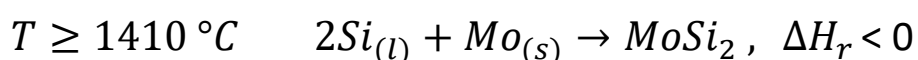
Figura 3.4 Particolare dell'analisi di uno dei due campioni in prossimità dell'estremità dove il sistema Si-Mo, presenta un eccesso di Silicio.

La figura 3.4 conferma che il processo può essere riprodotto, infatti tutto il Molibdeno reagisce con il Silicio, e da ciò si ha la formazione di una dispersione di una fase in un'altra, e perciò la reazione che avviene tra il metallo refrattario e il silicio porta alla formazione di siliciuro del metallo disperso in Silicio. Viene inoltre osservata la formazione di una fase mai vista in precedenza. Guardando infatti la figura si vede una configurazione lamellare. Potrebbe essere una fase relativa all'eutettico del sistema Si-Mo. Infatti, tale fase si osserva solo in corrispondenza delle aree in cui il silicio è maggiormente presente.

Tabella 3.4 Proprietà chimico fisiche dei reagenti. Fonte Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition.

Name	Formula	Formula weight	Color, crystalline form and refractory index	Specific gravity	Melting Point, °C	Boiling point, °C	Solubility in 100 parts		
							Cold water	Hot water	Other reagents
Molybdenum	Mo	95.94	grav,cb	10.2	2620+-10	3700	i.	i.	s.h. conc. H2SO4; i
Silicon, crystalline	Si	28.09	gray, cb., 3.736	2.4 ^{20°}	1420	2600	i.	i.	s. HNO3 + HF, Ag; sl. s. Pb, Zn; i. HF

In letteratura vengono proposti due meccanismi di reazione tra Mo e Si. Nel primo caso si ha la diffusione e reazione allo stato solido. Nel secondo la reazione tra Si e Mo inizia solo quando il Si è in fase liquida, come nel nostro caso.



La formazione di MoSi₂ tramite reazione procede durante la dissoluzione di Mo nel Si fuso, con la conseguente precipitazione di MoSi₂. La reazione risulta esotermica, con generazione di calore. Sono stati riportati nella tabella 3.5, i valori di entalpia di reazione nel caso dei tre siliciuri presenti anche nel diagramma di fase figura 3.1.

Tabella 3.5 Thermodynamic Properties of the Elements and Inorganic Compounds [15]

Compound	Si/Mo	Heat reaction (KJ/mole)	of Melting Temperature, T_m (°C)	Adiabatic reaction temperature T_{ad} (°C)	Crystal structure
Mo_3Si	0.3	97.534	2025	930	Cubic
Mo_5Si_3	0.6	272.927	2180	1327	Tetragonal
MoSi_2	2.0	131.440	2020	1627	Tetragonal

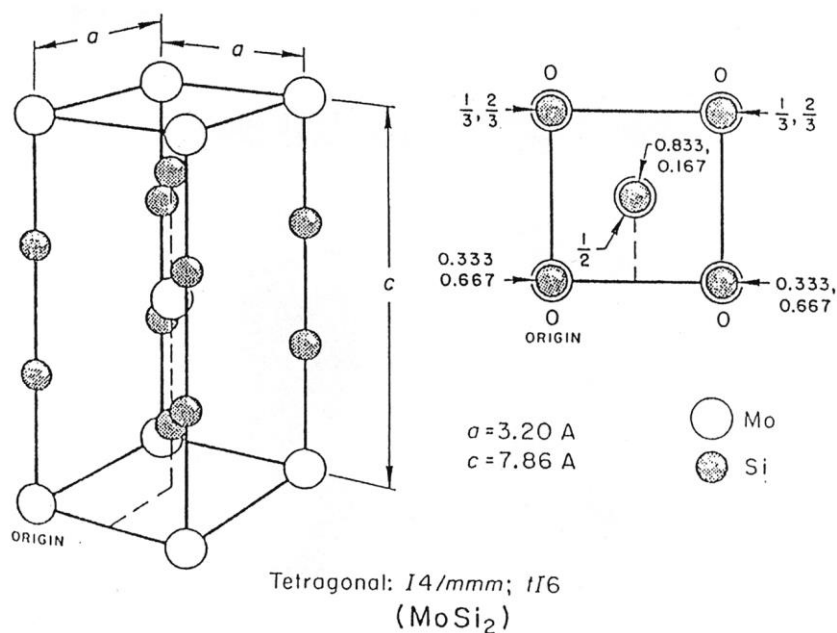


Figura 3.5. Struttura cristallina del siliciuro di molibdeno: forma tetragonale [15].

3.2 Descrizione del Processo

Il processo è stato svolto nel forno Xerion, modello XVAC Series XERION BERLIN LABORATORIES, forno a camera, che può raggiungere la massima temperatura di 1700°C. Il forno funziona in alto vuoto, fino a 10^{-6} mbar. Questo permette di condurre il processo in un ambiente inerte, privo di ossigeno.

Infatti, il processo era stato studiato e ottimizzato mediante trattamento termico condotto in forni, dove era previsto un flussaggio di argon. Per questa ragione si è voluto effettuare un test preliminare, come accennato nel paragrafo precedente.



Figura 3.6 Immagine Forno Xerion, laboratori J-tech [49]

L'architettura sviluppata per questa famiglia di leghe brasanti è la seguente: si sfrutta la differenza di temperatura di fusione tra il metallo refrattario e silicio. Il processo viene svolto in maniera tale che i fogli di metallo refrattario racchiudano il silicio, impedendone la fuoriuscita. Infatti, la viscosità del silicio fuso è molto bassa e di conseguenza bisogna evitarne l'uscita. Per la chiusura del sistema si procede nella seguente maniera: un foglio di molibdeno avvolge il silicio, cercando di far combaciare il più possibile le interfacce. Idealmente se si facesse combaciare la superficie del foglio con quella del wafer, si avrebbero le percentuali in peso ottimali: infatti lo spessore di alluminio è stato scelto per avere le percentuali in peso di silicio e di molibdeno ottimali, comprese tra il 65-68% per il silicio e il 32-35%.

Purtroppo, tali percentuali se monitorate tramite bilancia, sono difficili da far rispettare. Allora si è scelto di sovradimensionare il sistema rispetto i substrati, facendo sì che i substrati vedessero l'architettura Mo-Si-Mo con le percentuali decise precedentemente in sede di ottimizzazione del processo.

Questo ha permesso di trascurare la deviazione lungo i bordi, dovute alle irregolarità durante la fase di assemblaggio del Mo-wrap.

Questo ha permesso di trascurare almeno in parte gli effetti di bordo, allargando il range di valori che tramite pesata si possono ritenere accettabili: si è potuto abbassare il valore del limite inferiore del silicio al 63%.

La configurazione utilizzata per il Mo-wrap è riportata dagli schemi seguenti.



Figura 3.7 Schema del sistema Mo-wrap. Il wafer di silicio è avvolto dai fogli di molibdeno, con alette ripiegate verso l'interno.

Tabella 3.6. Massa del silicio e del sistema Mo-wrap con relativa percentuale in peso di Si.

Campione	Massa	Percentuale peso
Si	0.2445g	63 % wt.
Tot (Si-Mo)	0.3885g	

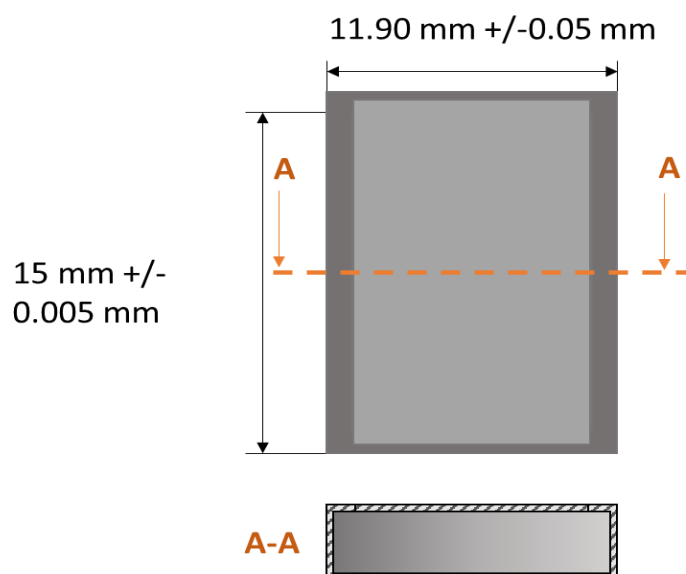


Figura 3.8 Particolare schema del sistema Mo-wrap. Il wafer di silicio è avvolto dai fogli di molibdeno, con alette ripiegate verso l'interno, come si vede dalla sezione A-A.

Se considerassimo la percentuale in peso del silicio teorica, riportata in tabella 3.3 (Si 65-67 wt%), si osserverebbe che la percentuale di silicio riportata nella tabella 3.6, è fuori dal range adatto per il perfetto dimensionamento dell'architettura. L'eccesso di Mo in prossimità delle alette esterne, generano un aumento della massa di Mo, che si discosta dal modello ideale del wafer di silicio perfettamente avvolto dal foglio di molibdeno. Perciò si è scelto di sovradimensionare l'architettura Mo-wrap, in modo che le aree ricche in molibdeno, fossero poste lontano dal sistema da giuntare.

3.2.1 Dimensioni campioni SiC/SiC LSI

Le dimensioni dei substrati sono state misurate con calibro a nonio. Ogni misura è stata effettuata per tre volte e i valori sono stati mediati. La massa dei campioni è stata presa con una bilancia di precisione. Anche in questo caso si è preso la media di 3 misure.

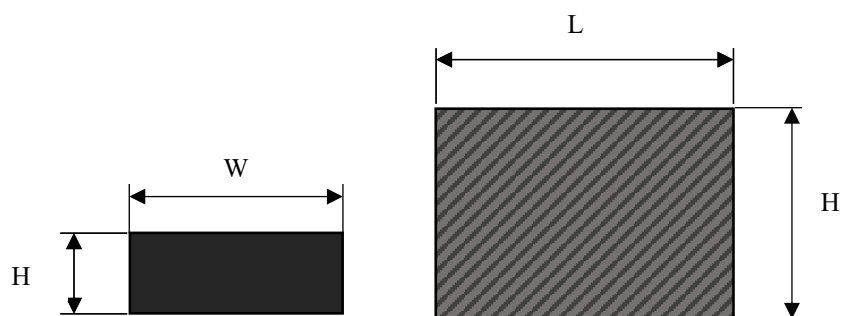


Figura 3.9. Schema del substrato SiC/SiC LSI con leggenda dimensioni

Tabella 3.7. Tabella riassuntiva dimensioni substrati SiC/SiC LSI riferito allo schema figura 3.9

Substrato	Massa (+/- 0.0001g)	Larghezza W (+/- 0.05mm)	Lunghezza L (+/- 0.05mm)	Altezza H (+/- 0.05mm)
SiC/SiC _f LSI 1	1.1406g	10mm	14.65mm	5mm
SiC/SiC _f LSI 2	1.1516g	10mm	14.65mm	5mm

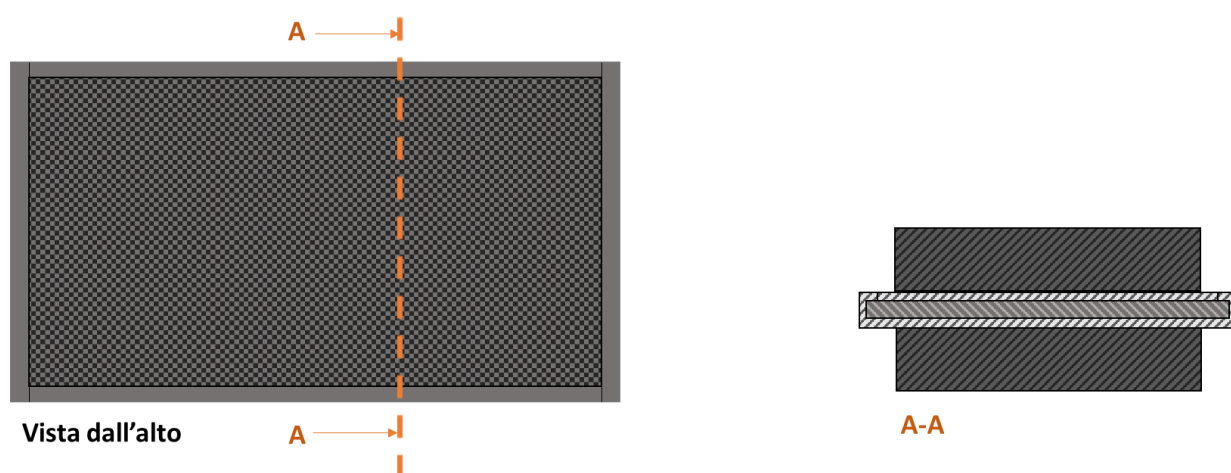


Figura 3.10. Schema del sistema assemblato con substrato SiC/SiC LSI e Mo-wrap. Vista dall'alto e sezione vista laterale.

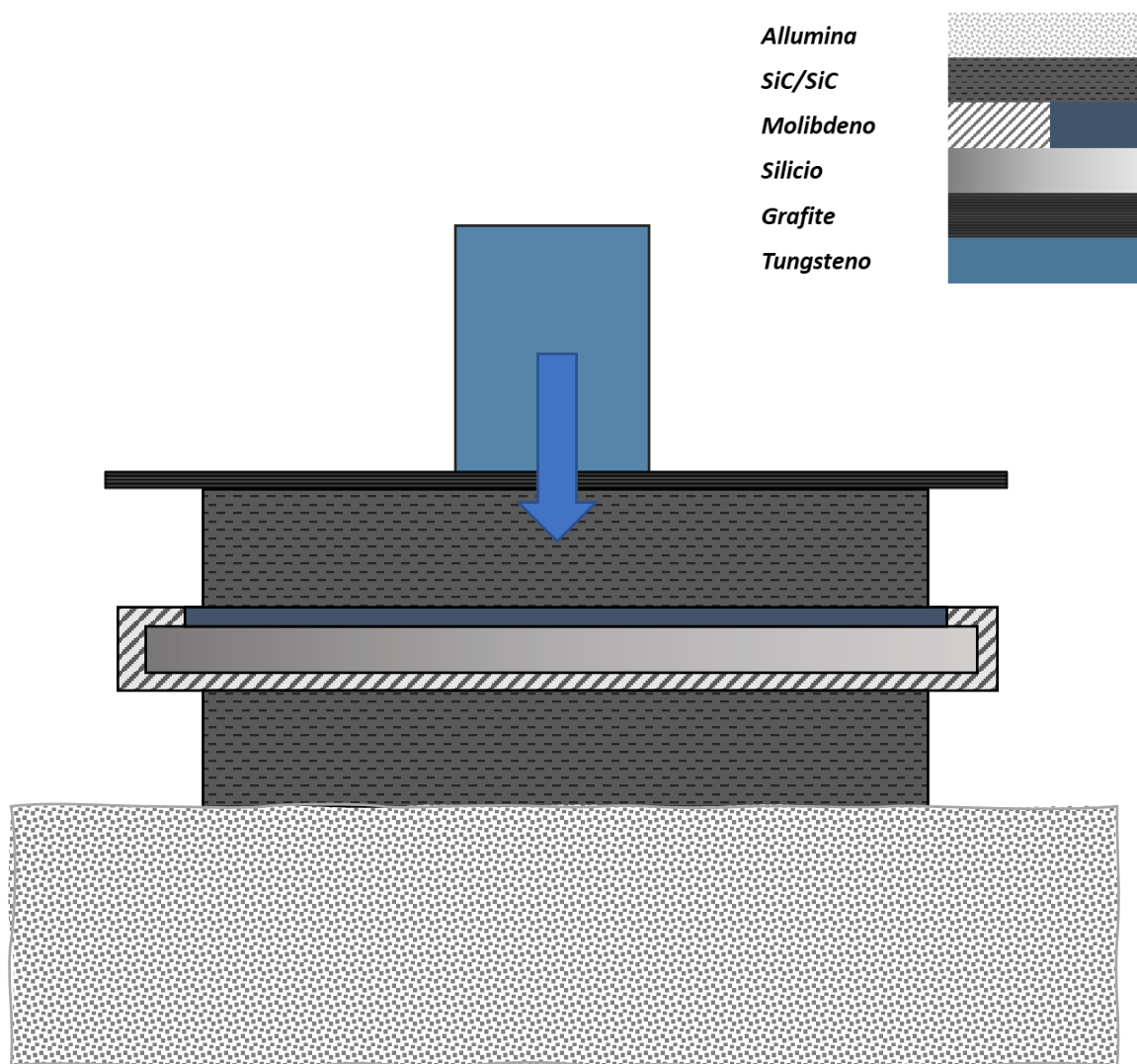


Figura 3.11 Schema del sistema assemblato. Sezione in vista laterale.

Il sistema poggia su una base di allumina porosa. Due substrati di SiC/SiC LSI vengono collocati parallelamente. Tra i due substrati viene collocata l'architettura Mo-wrap. Nello schema il primo foglio di molibdeno è disegnato con tratteggio a sfondo bianco. Questo foglio avvolge il silicio e viene ripiegato in modo che le "linguette" siano a una certa distanza dal substrato SiC/SiC superiore. Il secondo foglio è volutamente colorato con un'altra tinta, proprio per indicare che è poggiato sopra il wafer di silicio, con il semplice scopo di ricoprire il semimetallo. Infine, sopra al substrato superiore di SiC/SiC, viene collocato un peso di tungsteno, il quale, per evitare il contatto diretto, viene separato da un foglio di grafite.

Una volta che il sistema è stato assemblato, il tutto è stato collocato nel forno Xerion X-VAC. Sono state seguite le procedure di accensione e di avviamento del sistema.

L'avviamento del forno richiede che vengono eseguiti prima dei passaggi, come l'accensione chiller che opera il raffreddamento del forno, settaggio del programma, accensione della resistenza e della pompa a vuoto. Inoltre, per ottenere vuoti spinti risulta necessario anche avviare la pompa turbo molecolare. Importanti sono anche le fasi di spegnimento e scarico.

Infatti, il forno è una riproduzione in scala ridotta di un forno industriale a camera, e quindi deve essere trattato con le dovute precauzioni. Prima di poter procedere in autonomia, sono

stato formato nell'utilizzo del forno dal personale responsabile, in particolare mi è stata prestata assistenza dal Dott. Andrea Baggio, che ha monitorato per un certo numero di volte il corretto svolgimento delle procedure di accensione, avvio, spegnimento e scarico del forno.

Il forno può prevedere anche il funzionamento con flussaggio di argon. Per questo tipo di processo, si è preferito l'utilizzo del vuoto.

Il processo è stato svolto mediante impostando una routine sul controllore Eurotherm 2404.

Il processo è stato condotto con le seguenti condizioni operative: pressione pari a $10\text{E-}6$ mbar (garantita a $T_0 = 25^\circ\text{C}$), rampa termica durante la salita pari a $17^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 1450°C , dwell (mantenimento) a 1450°C per 5 min e rampa discesa a $17^\circ\text{C}/\text{min}$.

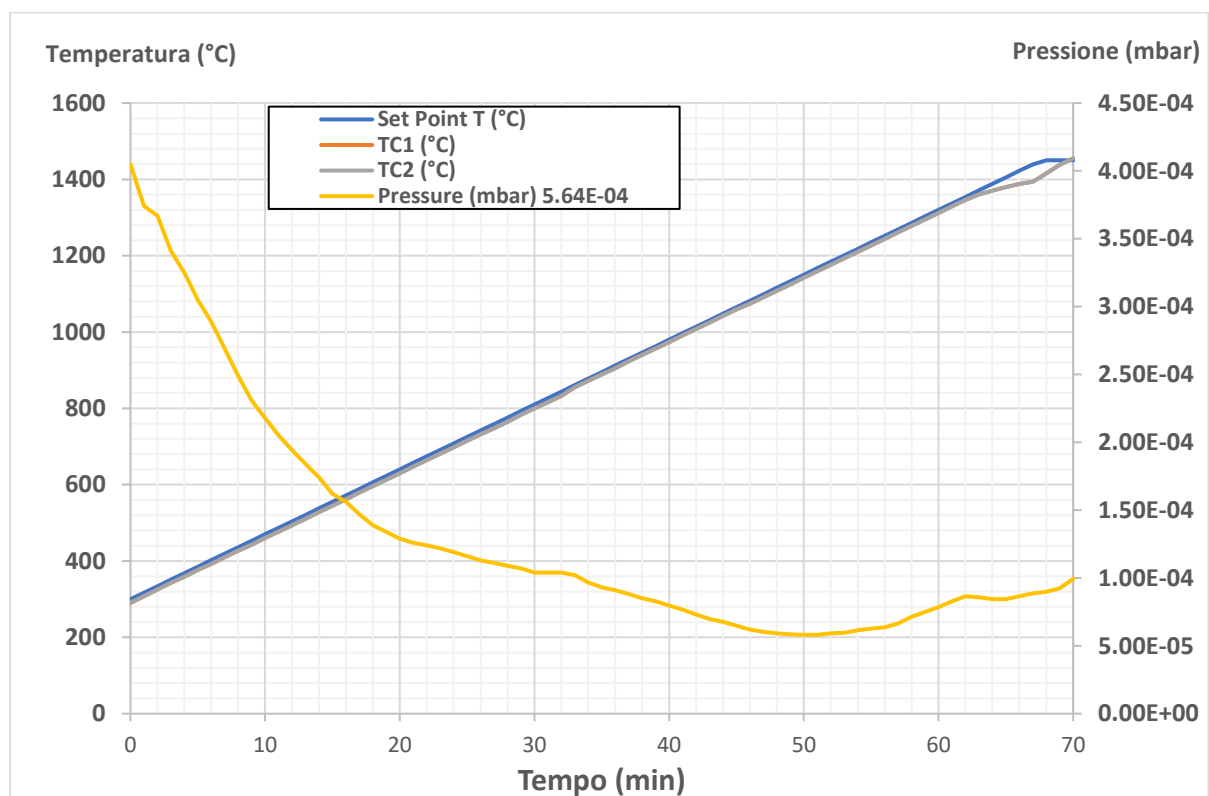


Figura 3.11 Caratteristiche di temperatura e pressione del Forno Xerion

La temperatura della camera viene monitorata da due termocoppie. È presente anche un misuratore di pressione, che indica il grado di vuoto.

Il sistema presenta verso la fine un rallentamento che però viene compensato dal sistema di controllo che porta la rampa di salita negli ultimi tratti a $22^\circ\text{C}/\text{min}$. La pressione non è mantenuta al valore di partenza, ma è comunque sufficiente a garantire l'integrità dei campioni.

Tabella 3.10. Tabella riassuntiva massa campioni, substrati SiC/SiC LSI e peso di tungsteno prima e dopo il trattamento termico.

	Massa Campione	Massa SiC/SiC	Peso tungsteno
Prima Trattamento Termico	2.6807g	2.2922g	44.4223g
Dopo Trattamento Termico	2.1015g	N/A	44.9397g

Dalle pesate possiamo dedurre che lo stesso substrato ha avuto un calo ponderale in quanto i soli substrati prima del trattamento pesavano 2.2922g, come si può vedere dalla tabella 3.7.



Figura 3.12. Campione prelevato dal forno. Il campione poggia su allumina porosa. Sono state collocate tre spugne di Titanio per assorbire residui di ossigeno. Il peso posto sopra al campione è il cilindro di tungsteno presente nelle immagini.



Figura 3.13. Particolare campione giuntato, vista laterale.

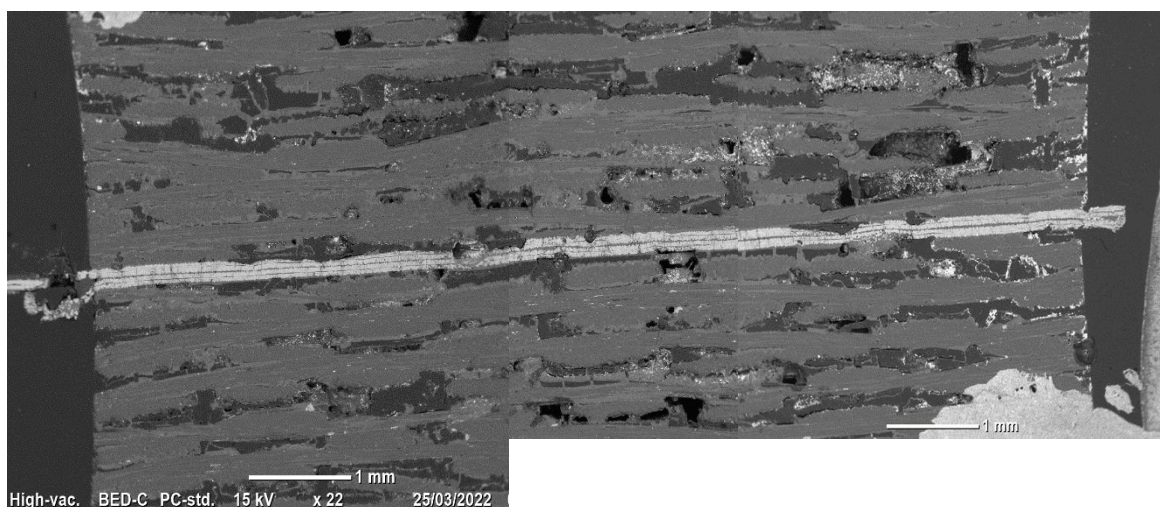


Figura 3.14 Ricostruzione dell'immagine completa del campione analizzata tramite SEM, modello JCM-6000PLUS.

Il campione, inglobato in resina epossidica bicomponente e successivamente è stato tagliato e lucidato a specchio e metallizzato con platino.

Risultati EDS

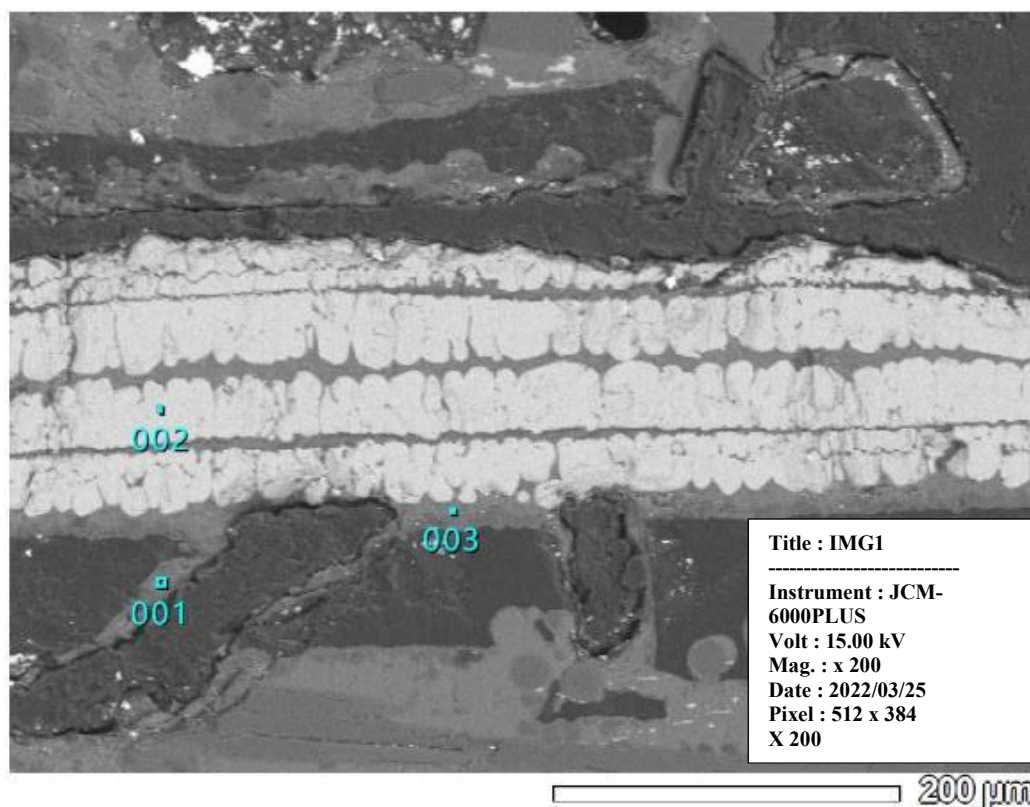
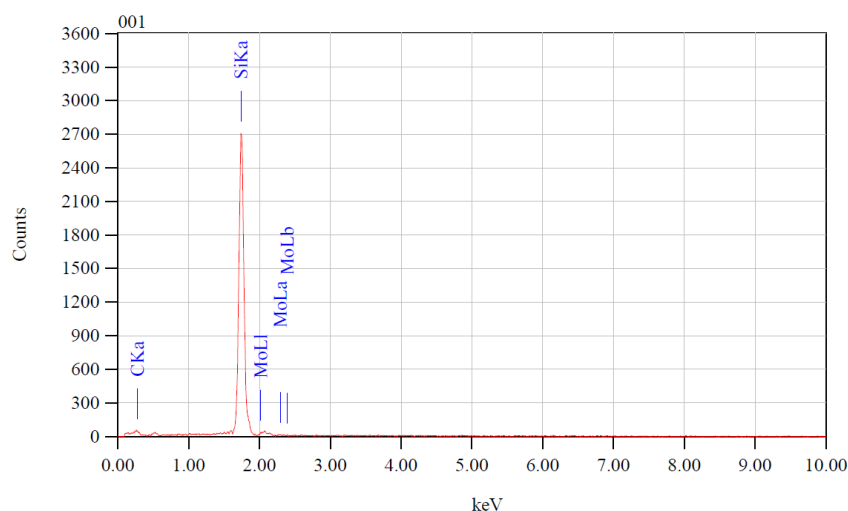


Figura 3.15. Particolare analisi EDS. Analisi su tre punti: 001, 002, 003.

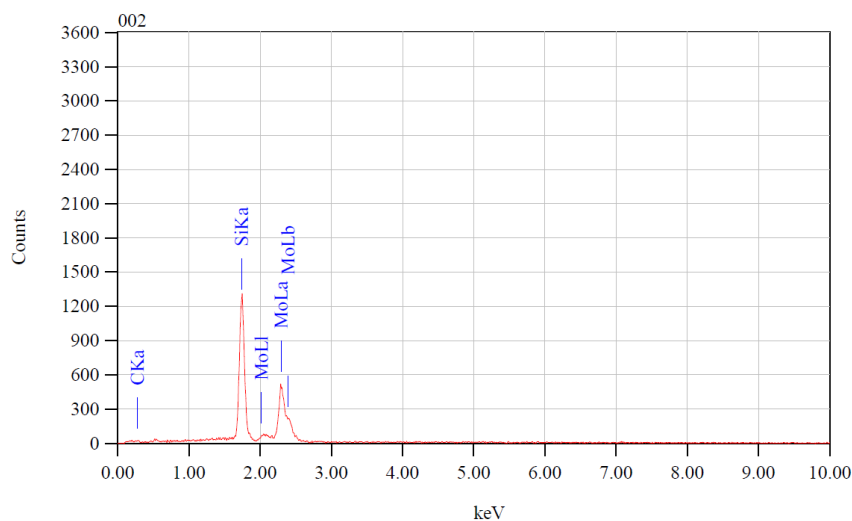


Acquisition Parameter
Instrument : JCM-6000PLUS
Acc. Voltage : 15.0 kV
Probe Current: 7.47500 nA
PHA mode : T3
Real Time : 15.27 sec
Live Time : 15.00 sec
Dead Time : 1 %
Counting Rate: 2285 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.0740

Element	(keV)	Mass%	Counts	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	1.83	133.25	0.09	4.25				3.1932
Si K (Ref.)	1.739	96.14	22299.56	0.95	95.17				1.0000
Mo L	2.293	2.03	105.61	0.29	0.59				4.4570
Total		100.00			100.00				

Figura 3.16. Grafico e analisi quantitativa EDS. Analisi punto 001.



Acquisition Parameter
Instrument : JCM-6000PLUS
Acc. Voltage : 15.0 kV
Probe Current: 7.47500 nA
PHA mode : T3
Real Time : 15.28 sec
Live Time : 15.00 sec
Dead Time : 1 %
Counting Rate: 2140 cps
Energy Range : 0 - 20 keV

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.0862

Element	(keV)	Mass%	Counts	Sigma	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K*	0.277	0.70	64.19	0.05	2.94				3.1932
Si K (Ref.)	1.739	35.83	10430.01	0.52	63.92				1.0000
Mo L	2.293	63.46	4144.64	1.18	33.14				4.4570
Total		100.00			100.00				

Figura 3.17. Grafico e analisi quantitativa EDS. Analisi punto 002.

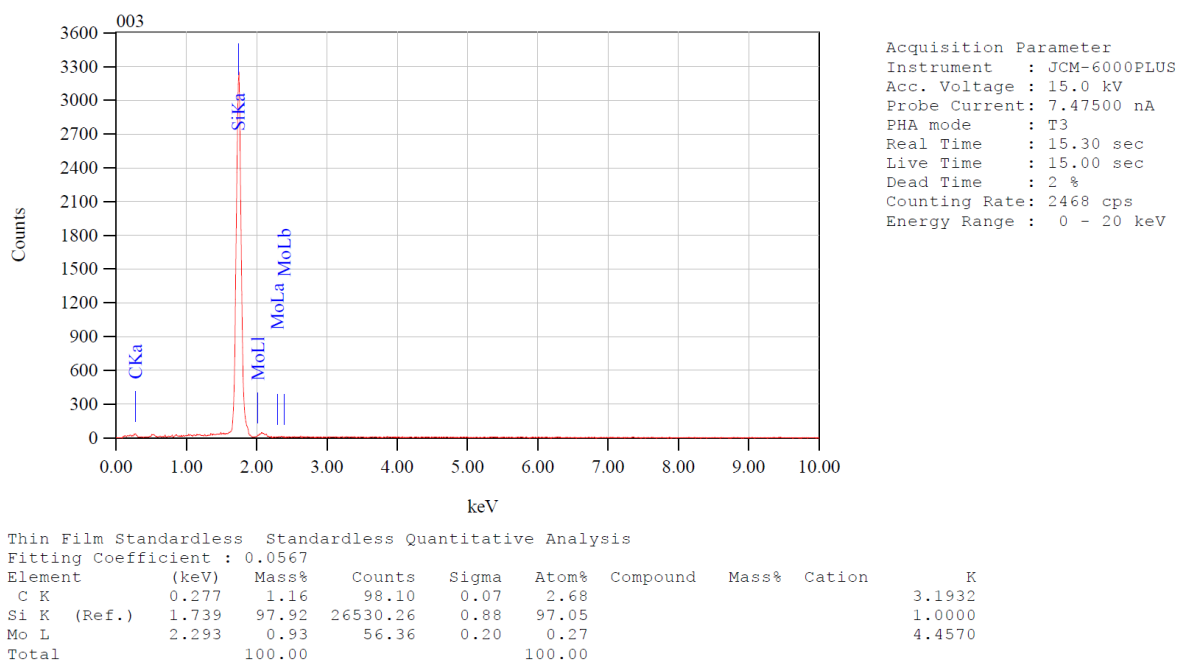


Figura 3.18. Grafico e analisi quantitativa EDS. Analisi punto 002.

Conclusioni

Il campione risulta giuntato. I substrati hanno aderito alla perfezione. Dall'analisi al SEM e EDS si conferma la buona riuscita del processo condotto nel forno Xerion, XVAC.

La condizione di vuoto non influenza il processo rispetto a quello ottenuto precedentemente in flusso di Ar.

Il peso di tungsteno ha favorito l'avvicinamento delle interfacce. Questo è dovuto al fenomeno di squeezing. Si prevede di investigare tale fenomeno e i regimi di squeezing flow, in funzione del peso. Bisogna inoltre ricordare che a distanze micrometriche il fenomeno dominante è quello capillare, di conseguenza un'analisi più attenta è richiesta per questi aspetti del processo.

Si osserva una minore dispersione delle particelle silicio di molibdeno nella matrice di silicio, con una distribuzione che ricorda quella del foglio di molibdeno, aspetto che risulta interessante dal punto di vista tecnologico: occorre capire se il regime di squeezing favorisce tale comportamento.

Il peso di tungsteno, anche se minimo, risulta un'ottima soluzione per ottenere un processo più riproducibile.

4 Processo di giunzione laser per SiC/SiC

Lo scopo di questa parte di attività è stata quella di studiare i processi laser per giunzioni su materiali ceramici e CMC. Lo sviluppo di una tecnica di giunzione con riscaldamento localizzato tramite laser è oggi una realtà che estendendosi sempre di più nel settore industriale, ma non per le giunzioni che coinvolgono i materiali ceramici o i CMC.

L'attività sperimentale è stata svolta presso il centro interdipartimentale J-TECH@Polito del Politecnico di Torino.

Il processo è stato svolto tramite l'uso di un laser a diodo con braccio robotico e il materiale di giunzione scelto per lo studio è una polvere di YAG (Yttrium Aluminium Garnet) in forma cristallina e in forma amorfa.

La scelta dello YAG è frutto di un'analisi condotta sulle sue proprietà di dilatazione termica che lo rendono un candidato per processi di giunzione per i SiC/SiC, in particolare se devono operare in condizioni estreme, come nel caso di materiali per il settore nucleare.

I processi laser sono caratterizzati da: parametri costruttivi dell'apparato, parametri ottici, fisici e chimici del substrato. Sono coinvolti fenomeni di trasporto di energia in diverse scale.

Inoltre, l'interazione tra fascio laser e materiale dipende da diversi parametri: materiale bulk/materiale in polvere, struttura chimico-fisica del materiale (es. differenza tra struttura cristallina, amorfa, oppure materiali ceramici o metallici o polimerici).

Il laser di tipo diodo usato per l'esperienza lavora in emissione continua (CW) e può lavorare con due lunghezze d'onda: 1020 ± 10 nm e 1060 ± 10 nm. Possono essere usate entrambe o si può scegliere con quale operare.

Abbiamo scelto di operare con polvere YAG amorfo, in quanto da alcune prove preliminari abbiamo osservato una bassa interazione tra il fascio laser e lo YAG cristallino.

Attività di ricerca su questo argomento sono attualmente in corso presso il Fraunhofer Institute di Dresda, Germania, presso i laboratori dell'Ing. M. Herrmann, partner del progetto EU Il Trovatore.

Tabella 4.1 Estratto da Sommario Processi di giunzione per substrati SiC [4].

Substrato giuntato	Materiale per la giunzione	Tecnica-Processo	Parametri di processo (T,t,p)	Fasi formate
SiCf-SiCN	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (16.5-26.05-57.4)	Laser	1420 °C with 140 W cm ⁻² 70 seconds	-
SiC	Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (6.55-26.05-57.4)	Laser	1450 °C 70 seconds (3100 W and with 808 and 904 nm)	corundum, mullite and yttrium disilicate

SiC	Zr sheet	Laser	1852 °C (180 W) Few seconds	ZrSi ₂ , ZrSi ₃ C _x & Zr ₄ Si
-----	----------	-------	-----------------------------------	--

4.1 Laser

Un laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) è un'apparecchiatura che produce e amplifica un raggio con una specifica frequenza ad alta intensità e coerenza.

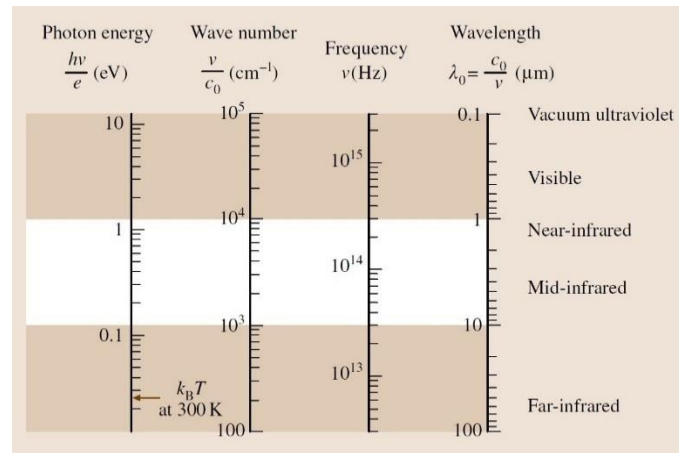


Figura 4.3. Tabella che rappresenta la relazione tra energia, numero d'onda e frequenza e lunghezza d'onda (Estratto da Springer Handbook of Lasers and Optics) [31].

La lunghezza d'onda in uscita dal laser viene determinata da un mezzo detto “attivo” (active medium), perciò si può ottenere un vasto range di lunghezze d'onda. Esistono diverse famiglie di laser, e una prima distinzione viene fatta distinguendo il mezzo attivo: laser a gas, laser allo stato solido, laser a semiconduttore. Il laser a diodo usato nel seguente studio appartiene alla famiglia dei laser a semiconduttore. Si possono ottenere perciò laser con diverse lunghezze d'onda. I laser più famosi a livello industriale sono quelli a CO₂, che possono raggiungere potenze di 45KW, e i laser allo stato solido di Nd:YAG (YAG drogato con Neodimio), che raggiunge invece 4 KW di potenza[30].

Un aspetto importante dei laser è la movimentazione del fascio. Infatti, è necessario che il laser si muova in maniera precisa, per trarre il massimo beneficio dal processo. Una cattiva progettazione può inficiare la qualità, pregiudicando il risultato finale. In genere si possono impostare diversi tipi di setup per la movimentazione, ma qui ne illustriamo solo due, che sono utili per lo sviluppo di giunzioni su corpi cilindrici. In un caso si può decidere di mantenere fisso il laser, mentre si mette in movimento il campione, oppure si decide di montare la testa del laser su un braccio robotico. In entrambi i casi un sistema di controllo monitora che i parametri di processo siano rispettati [30].

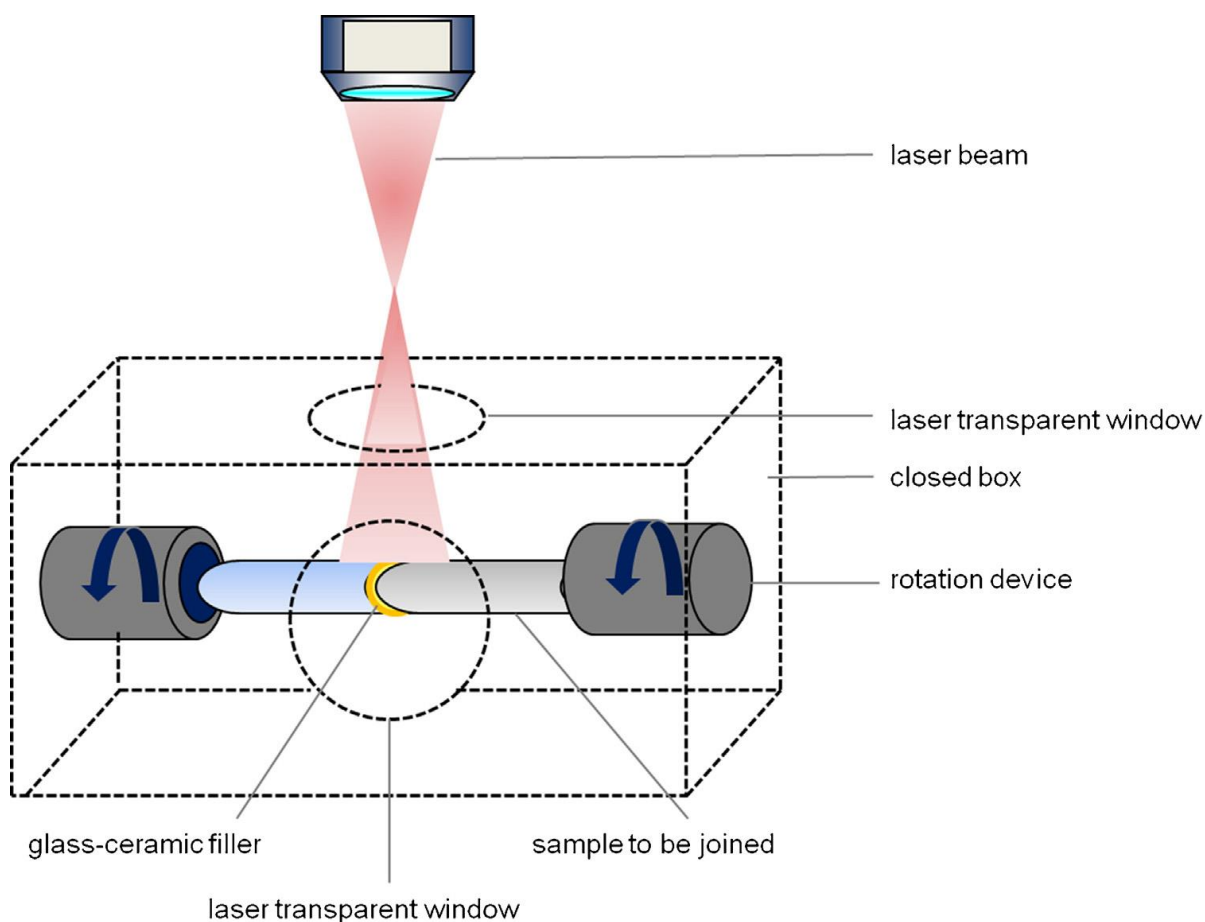


Figura 4.4. Schema di un processo laser per giunzione di tubi cilindrici. In questo caso il laser è fisso mentre un sistema di rotazione, fa girare il campione. Il seguente setup è stato sviluppato dall' Ing. M. Hermann della Dresden University of Technology (Germania) [41].

4.2 Parametri del laser

I laser possono essere descritti tramite la definizione di parametri costruttivi, che determinano le caratteristiche del fascio laser, e parametri che definiscono le proprietà del materiale.

Tabella 4.2 Parametri costruttivi e di processo del laser. Estratto da LIA Handboook of Laser Material Process [30].

<i>Parametri</i>	<i>Simbolo-equazione</i>
<i>Potenza del fascio</i>	P
<i>Ampiezza della porzione del fascio non focalizzato che contiene il 99% della potenza</i>	D

<i>Lunghezza d'onda</i>	λ
<i>Lunghezza focale della lente</i>	f
<i>Angolo di diffrazione a piena ampiezza</i>	$\Theta_{diff} = 2\lambda/D$
<i>Diametro focale dello spot</i>	$d_{focus} = \Theta_{diff} f = 2\lambda f/D$
<i>Picco di intensità al fuoco</i>	$I_{focus} = 2P/d^2$
<i>Tempo di diffrazione limitato</i>	$XDL = \Theta_{actual} / \Theta_{diff}$

4.3 Assorbimento dell'energia del fascio laser:

- Riflessione, Assorbimento e Trasmissione di un fascio laser

Come è stato detto il laser produce una radiazione elettromagnetica che presenta determinate caratteristiche. Tra quelle sopra elencate ricordiamo che il fascio prodotto ha una ben determinata lunghezza d'onda.

Appare chiaro che l'interazione dell'onda elettromagnetica emessa dal sistema debba essere compatibile con il materiale affinché si possa procedere nella lavorazione del materiale secondo il processo desiderato.

Perciò risulta indispensabile tenere presente che l'interazione con il materiale deve essere oggetto di studio, per comprendere e capire l'efficacia del processo.[30][31].

Le proprietà che devono essere studiate sono perciò: la riflettanza, l'assorbanza, la trasmittanza, lo scattering e la diffrazione.

I fenomeni di scattering riguardano quei casi in cui l'interazione tra l'onda e il materiale non è descrivibile dai primi tre fenomeni precedentemente elencati: riflettanza, assorbanza e trasmittanza. In particolare, dato un certo volume che contiene delle particelle, si intende con scattering, quel fenomeno che riguarda la re-emissione di parte della radiazione incidente sulla particella lungo una diversa direzione, alla stessa frequenza.

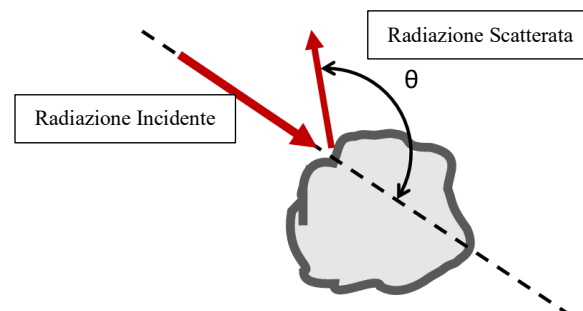


Figura 4.5 Rappresentazione schematica dello scattering di un fascio incidente sulla superficie di una particella [31].

L'origine dello scattering è dovuta alle irregolarità della superficie; di conseguenza lo scattering di un determinato volume dipende dall'irregolarità della superficie delle polveri presenti.

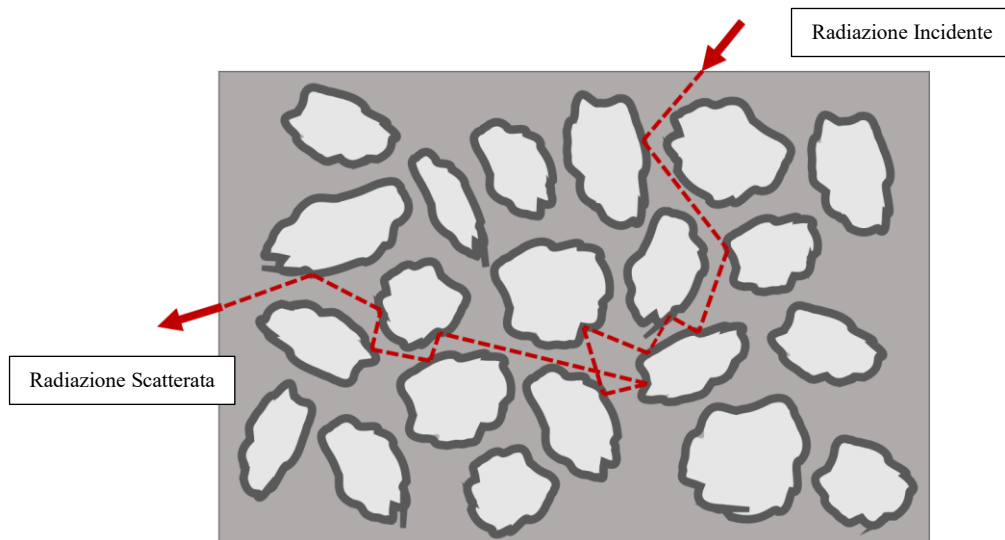


Figura 4.6 Esempio schematico dello scattering di un fascio incidente sulla superficie di un volume contenente particelle [31].

Il fenomeno di diffrazione è fortemente correlato allo scattering, nel senso che la diffrazione si può interpretare come caso limite dello scattering quando si ha una superficie priva di rugosità o con rugosità periodica [31].

Inoltre, bisogna comprendere quale sia il fenomeno che governa lo scambio di calore assorbito dal sistema e come l'energia venga diffusa.

È noto, infatti, che i fenomeni di diffusione del calore nel mezzo sono diversi tra materiali conduttori come i metalli e materiali non conduttori come la maggior parte dei ceramici.

Inoltre, lo studio non è focalizzato alla sola comprensione del comportamento ottico dei materiali ceramici, ma occorre comprendere come i processi studiati possano essere rafforzati o migliorati da un'integrazione di fenomeni che spesso vengono visti singolarmente.

Bisogna inoltre fare delle distinzioni sulla natura e la morfologia dei materiali. Se da una parte è semplice reperire dati da letteratura su materiali bulk e simili, non è altrettanto vero nel caso di polveri.

L'interazione tra il fascio laser e il materiale dipende dalla superficie esposta alla radiazione incidente. I parametri che ne influenzano l'assorbimento sono la morfologia della superficie (la rugosità) la sua natura chimica.

Infatti, è noto che le superfici lucidate possono sfavorire l'assorbimento incrementando la riflessione.

Riguardo invece la natura chimica della superficie, si può ricordare come alcuni materiali, come i metalli, possano presentare uno strato ossidato sulla superficie. Ciò implica un diverso comportamento rispetto al materiale bulk.

La relazione tra riflettanza, assorbanza e trasmittanza è la seguente [30]:

$$\text{Riflettanza} = 1 - \text{Assorbanza} - \text{Trasmittanza} \quad (4.1)$$

In questo caso il corpo viene detto trasparente alla radiazione, in quanto la quota parte della radiazione non assorbita dal materiale percorre il materiale lungo la direzione di propagazione ed esce.

Nel caso di corpi detti opachi, la trasmittanza può essere considerata trascurabile e si ottiene la seguente relazione [30]:

$$\text{Riflettanza} = 1 - \text{Assorbanza} \quad (4.2)$$

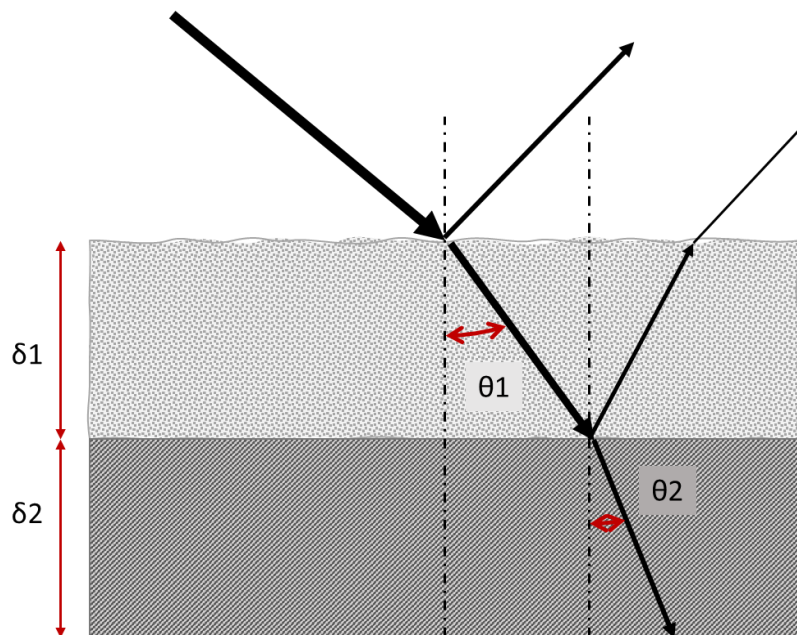


Figura 4.7 Schema del fenomeno di assorbimento, trasmissione, riflessione e rifrazione della radiazione incidente su due substrati trasparenti posti in serie [30].

4.4 Assorbimento della radiazione elettromagnetica

Quando un fascio di fotoni colpisce una superficie opaca, la radiazione viene assorbita

$$I(x, \lambda) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (4.3)$$

Dove I_0 è l'intensità della radiazione incidente, $I(x, \lambda)$ è il valore dell'intensità a una data distanza x e lunghezza d'onda λ , $\alpha = \alpha(\lambda)$ è il coefficiente di assorbimento del materiale (lunghezza^{-1}) che dipende dalla lunghezza d'onda [31].

In realtà α dipende anche dalla temperatura, in quanto la capacità del materiale di assorbire una determinata lunghezza

Per materiali ceramici e vetro-ceramici, il coefficiente di assorbimento varia in maniera significativa al variare della lunghezza d'onda. Per i materiali trasparenti a una data lunghezza d'onda si ha un valore del coefficiente di assorbimento prossimo allo zero.

L'assorbimento di un materiale può essere correlato all'indice di rifrazione.

L'indice di rifrazione viene espresso nella sua forma generale con un numero complesso [31]:

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (4.4)$$

Dove n è la parte reale della rifrazione, e κ è il coefficiente di estinzione che viene legato al coefficiente di assorbimento α tramite la seguente relazione [31]:

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda \quad (4.5)$$

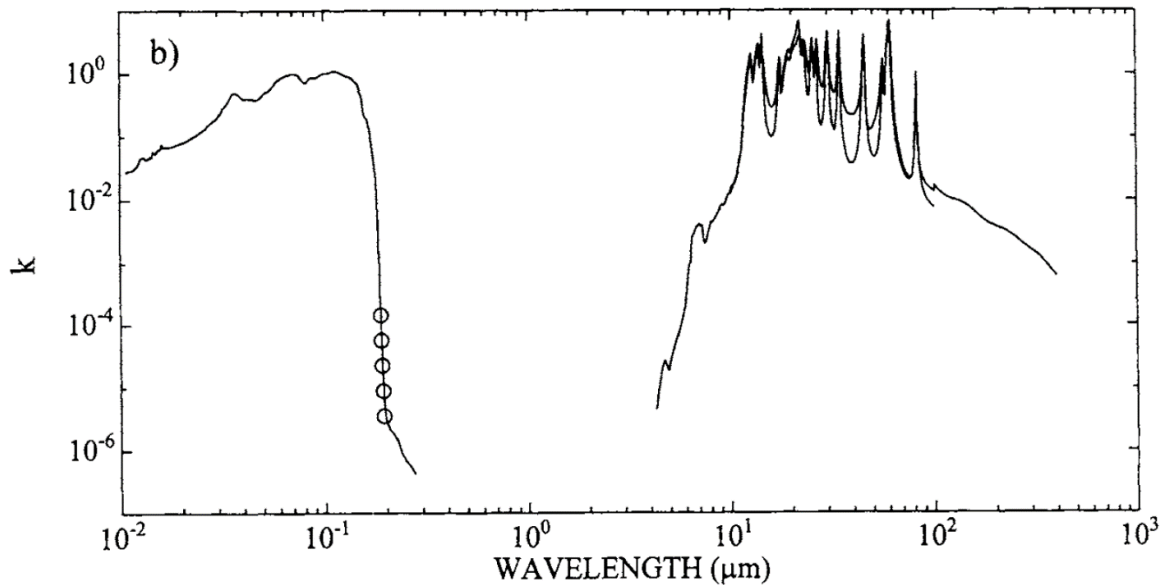


Figura 4.8 Grafico log-log del coefficiente di estinzione κ dello YAG in funzione della lunghezza d'onda in μ . Il grafico è ottenuto interpolando dati sperimentali, e i dati ottenuti dallo scattering sono indicati con il cerchio. Handbook of Optical Constants of Solids, Volume III.

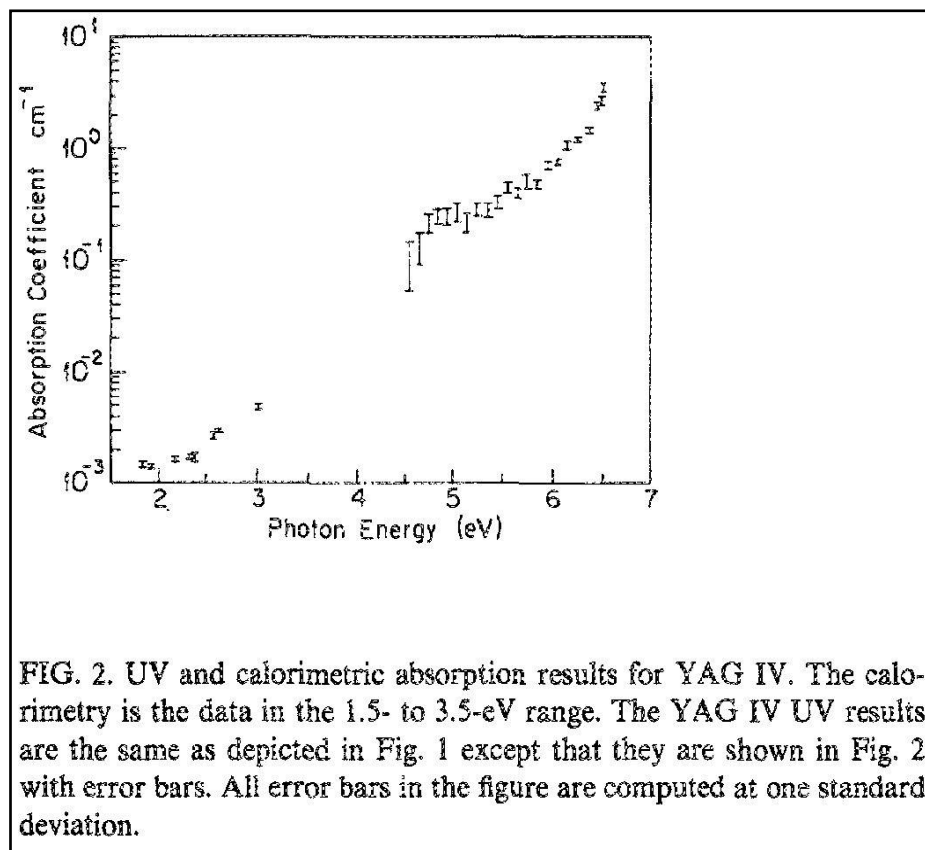


Figura 4.9 Grafico semi-log del coefficiente di assorbimento dello YAG in funzione dell'energia del fotone in eV. Il grafico è ottenuto da misure sperimentali [36]

I fattori che influenzano l'assorbimento e la riflessione della radiazione elettromagnetica da parte del materiale sono i seguenti: la lunghezza d'onda, al diminuire della quale, i fotoni hanno una maggiore energia, che si traduce con una maggiore capacità di penetrare il materiale, la temperatura, il cui innalzamento determina un aumento della popolazione di elettroni e fononi nel mezzo, e, infine l'angolo di incidenza del fascio, che influenza i fenomeni ottici.

4.5 Motivi per operare tramite processo laser

Sono già noti processi di lavorazione laser per altri materiali ceramici. Lo scopo è quello di studiare le fasi di sviluppo del processo a partire da dati sperimentali e studiare la tecnica più adatta per ottenere una giunzione tra i substrati ceramici mediante l'apporto l'uso di YAG. Inoltre, anche dal punto di vista del processo, un riscaldamento localizzato, che interessa una zona ristretta alla sola area di giunzione, è desiderabile, tanto più se i costi energetici per effettuare il processo risultassero molto più bassi.

Le modalità di lavorazione del laser è dunque una valida opzione, che però richiede un'attenta analisi per poter fare uno studio di fattibilità del processo.

Il processo laser può operare con emissione continua detta continuous wave (CW), o in modalità pulsata detta pulsed mode (PM). A sua volta la modalità pulsata può essere di tipo nanosecondo, picosecondo o femtosecondo.

In genere i processi in PM sono più facili da controllare rispetto a quelli CW, e sono preferiti a quelli CW per lavorazioni che riguardano materiali ceramici.

Il processo di fusione tramite laser avviene tramite i seguenti fenomeni:

scattering, assorbimento, e riflessione delle polveri, assorbimento e trasmissione del substrato conduzione termica delle polveri e del substrato, fusione e solidificazione delle polveri.

Tra i vantaggi dell'uso del laser per effettuare giunzioni, si ricordano la capacità di localizzare il processo termico nell'area di interesse, e la flessibilità, ottenibile grazie ad un braccio robotico programmabile che permette di effettuare lavorazioni di alta precisione.

Perciò, sviluppare una tecnologia di giunzione YAG tramite laser permetterebbe di trovare un modo di giuntare compositi a matrice ceramica in modo localizzato, con un materiale resistente, anche per applicazioni nucleari.

In letteratura sono stati analizzati vari approcci e tecniche di giunzione con lo YAG, che presenta un punto di fusione di 1950 °C circa, il che lo rende un materiale adatto a resistere a elevate temperature. Inoltre, presentando un CTE compatibile con i SiC/SiC, risulta essere un valido candidato per lo sviluppo di tecniche di giunzione.

Ad oggi alcune tecniche di fusione dello YAG sono disponibili, e avvengono con l'ausilio di pressione dell'ordine di centinaia di MPa.

Uno degli obiettivi di questa tesi è stato quello di ottenere una giunzione localizzata per SiC/SiC a base di YAG cristallino a partire da YAG amorfo, replicando in qualche modo quello già esposto con il SAY come materiale di giunzione riscaldato in forno convenzionale.

Il problema dello YAG amorfo è che la T_g , temperatura di transizione vetrosa, è prossima all'onset del picco di cristallizzazione. Questo rende il processo ulteriormente complesso da controllare.

Il comportamento dello YAG vetroso o ceramico nei confronti del riscaldamento laser è risultato essere piuttosto diverso, come verrà esposto nei paragrafi seguenti.

4.6 Caratterizzazione delle polveri di YAG

Lo YAG (yttrium alumina garnet), noto anche come granato di alumina ittria, ha una struttura piuttosto complicata. All'interno della cella unitaria del cristallo di YAG, sono presenti 8 elementi molecolari di $Y_3Al_5O_{12}$ [34].

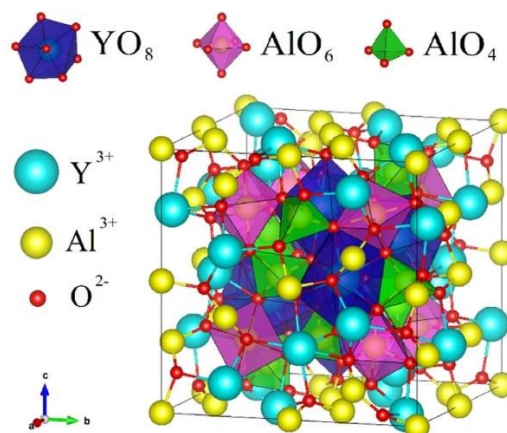


Figura 4.10. Struttura cristallografica della cella di YAG, dove vengono mostrati i poliedri di coordinazione dei cationi presenti. YO₈, AlO₆, AlO₄ [34].

La composizione stechiometrica dello YAG, a partire dagli ossidi che lo costituiscono, è 62.5% mol Al_2O_3 , 37.5% mol Y_2O_3 . Tale sistema appare anche nel diagramma di fase binario.

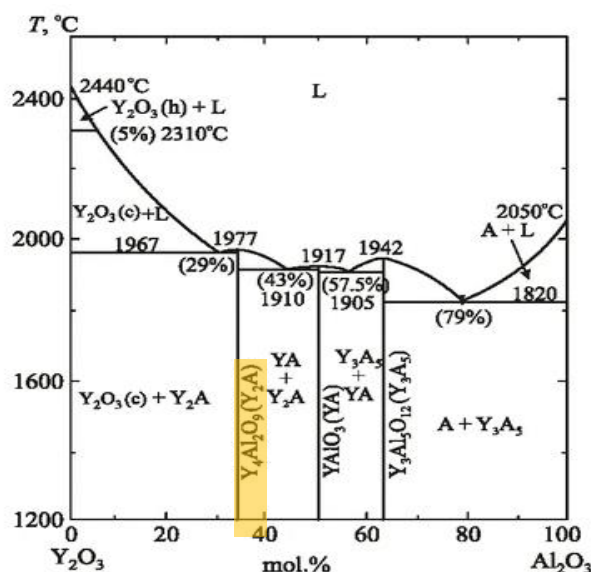


Figura 4.11 Diagramma di fase binario ittria Y_2O_3 -allumina Al_2O_3 [24].

Lo YAG presenta un punto di fusione elevato, circa 1940°C . Presenta buone proprietà meccaniche e termiche soprattutto nella forma monocristallina ottenuta per sintesi con metodo di Czochralski.

Per via delle sue proprietà ottiche, e in particolare quelle delle forme drogate, viene usato come materiale attivo nei laser allo stato solido.

Ad oggi sono disponibili nuove tecniche di sintesi dello YAG, anche per altre applicazioni: l'esperienza è stata condotta su due polveri diverse, una di YAG amorfo e una di YAG cristallino.

Queste polveri sono ottenute da due processi di sintesi distinti, descritti nel capitolo “1.3 Materiali e metodi di analisi” della tesi, sotto la voce YAG cristallino e YAG amorfo.

Tabella 4.4 Lista di alcune proprietà chimico, fisiche e termodinamiche dello YAG cristallino

Proprietà Chimico Fisiche YAG cristallino	
Formula	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ o $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$
Massa Molecolare	593.62 g/mol
Densità teorica [32]	4.554 g/cm^3
Temperatura di fusione [32]	1940°C
Conducibilità termica [32]	$14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Coefficiente di espansione termica [32]	$7.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (111) $7.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (110)

$$8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} (100)$$

Calore specifico molare (Cp) [33] $C_p(T)/(\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) = \alpha + (\beta \cdot T/\text{K} + (\gamma \cdot T^{-1})/\text{K}$
[34]

$$\alpha = 591.62 \pm 2.39$$

$$\beta = -0.026 \pm 0.002$$

$$\gamma = -70020.30 \pm 615.29$$

In letteratura le informazioni inerenti allo YAG sono frammentarie e non sono raccolte in un'unica fonte. Per quanto riguarda lo YAG amorfo, non si hanno informazioni inerenti alle proprietà chimico-fisiche e termodinamiche.

4.7 Interazione tra laser e YAG

Come in ogni progettazione, è di notevole importanza comprendere quali possano essere i parametri necessari per caratterizzare dei fenomeni che riguardano il processo.

Ciò è parte di un lungo lavoro di ricerca, che ha lo scopo di raccogliere in modo continuativo informazioni utili sotto forma di database che possa essere utile durante tutta la fase progettuale.

Le proprietà di base che devono essere studiate per lo sviluppo di un processo laser sono: le proprietà ottiche del materiale, le proprietà termiche del materiale, le proprietà del fascio Laser.

Lo studio delle prime è fondamentale in quanto evidenziano come i fenomeni elettromagnetici siano in stretto legame con quelli ottici, e configurano il primo livello di fenomeni che coinvolgono il trasporto di energia tra fascio laser e materiale.

Processi e trattamenti termici con laser

Tra i molteplici aspetti che caratterizzano il laser, spicca la sua applicazione in differenti processi. Questo perché dei parametri di processo impostati, si possono ottenere diverse condizioni operative. Un semplice, ma valido metodo per classificare i diversi regimi di funzionamento è quello di avvalersi di mappe di processo che si basano sulla raccolta di dati sperimentali. I parametri di processo utili per tale scopo sono: *la densità di potenza* (W/cm^2), *l'energia specifica* (J/mm^2).



Figura 4.12. Particolare della testa laser e del braccio robotico.

Tabella 4.5 Caratteristiche del laser, e parametri costruttivi

<i>Specifiche Braccio robotico antropomorfo a sei assi</i>	
<i>Costruttore</i>	ABB
<i>Modello</i>	IRB 2400
<i>Massima estensione</i>	1,5 m
<i>Carico utile</i>	16 kg
<i>Numero di assi</i>	6
<i>Ripetibilità posizione</i>	0,3 mm (norma ISO 9283)
<i>Ripetibilità percorso</i>	0,15 mm (norma ISO 9283)
<i>Protezione</i>	FoundryPlus IP67, IP54
<i>Specifiche LASER</i>	
<i>Modello</i>	Laserline LDF 4000-40*
<i>Tecnologia</i>	Diodo
<i>Potenza massima erogabile</i>	4400 W
<i>Qualità del raggio</i>	200 mm mrad
<i>Fibra ottica</i>	2000 μm [NA 0.22]
<i>Lunghezza d'onda</i>	1020- 1060 $\pm$10 nm
<i>Testa di saldatura</i>	OTS-5 (Laserline)
	- Massima potenza sopportabile in esercizio: 20000 W
	- Apertura numerica: NA 0.22
	- Distanza focale: 144 mm
	-Diametro di spot minimo: 0.62 mm

4.8 Descrizione del processo

L'esperienza è stata condotta presso i laboratori J-Tech@PoliTO, grazie alla collaborazione del Professor Pasquale Russo Spena, della Professoressa Manuela De Maddis, del Dottor Khurshid Aliev e del Dott. Dario Basile.

La sperimentazione è avvenuta mediante una serie di tentativi iterativi che ha permesso di sviluppare una procedura per condurre dei trattamenti termici localizzati, con lo scopo di ottenere informazioni e dati sul processo di riscaldamento dello YAG amorfo.

Per quanto riguarda lo YAG cristallino, qui vengono riportate solo due prove. Tale scelta è dettata dal fatto che purtroppo la fusione dello YAG cristallino non ha dato risultati sperati. Pertanto, si è deciso di procedere con la sperimentazione dello YAG in forma amorfa e sospendere momentaneamente i test con YAG cristallino.

L'esperienza che verrà illustrata nei paragrafi successivi può essere suddivisa in due parti, ognuna delle quali mira a studiare il comportamento dello YAG amorfo in due regimi di funzionamento distinti formulati per questo processo: un ciclo unico con rampa e cicli periodici con rampe di salita e discesa.

L'energia fornita al materiale secondo i due regimi impostati viene assorbita e redistribuita al materiale stesso in maniera distinta, ottenendo risultati completamente differenti.

Parametri

Il laser può operare con due *lunghezze d'onda*. Si può scegliere di operare con le singole o insieme. Si è operato con entrambe: 1020nm e 1060 nm, entrambe con una larghezza di banda pari a più e meno 10 nm.

I parametri mantenuti costanti sono: la *distanza focale*, fissata a 144 mm, relativa alla distanza tra l'uscita del fascio e la superficie della polvere. Ciò implica un valore di *diametro di spot* pari a 0.62 mm sulla superficie del materiale.

Un altro parametro lasciato costante è lo *spessore del letto di polvere* mantenuto pari a 2 mm in tutte le prove effettuate. Tuttavia, è bene ricordare che l'operazione di deposizione, e il compattamento delle polveri, può variare la massa delle polveri all'interno dello spessore fissato (grado di impacchettamento delle polveri o densità apparente).

La testa è stata mantenuta ferma, e quindi non c'è stato movimento del fascio.

La *potenza* e *tempo* sono due parametri che sono stati modificati.

Un altro parametro variato è il *substrato* sul quale è collocata la polvere, che poteva essere o di allumina o di SiC.

Riassumendo, i parametri sono: lunghezza d'onda, distanza focale, diametro di spot, spessore del letto di polvere, potenza, tempo e substrato

Tabella 4.6 Tabella riassuntiva dei parametri e variabili del laser noti e impostati per l'esperienza

Parametri e Variabili	
Lunghezza d'onda (nm)	1020 +- 10, 1060+-10
Distanza focale (mm)	144
Diametro di spot (mm)	0.62
Spessore del letto di polvere (mm)	2
Potenza (W)	Varia
Tempo (s)	Varia
Substrato	Varia

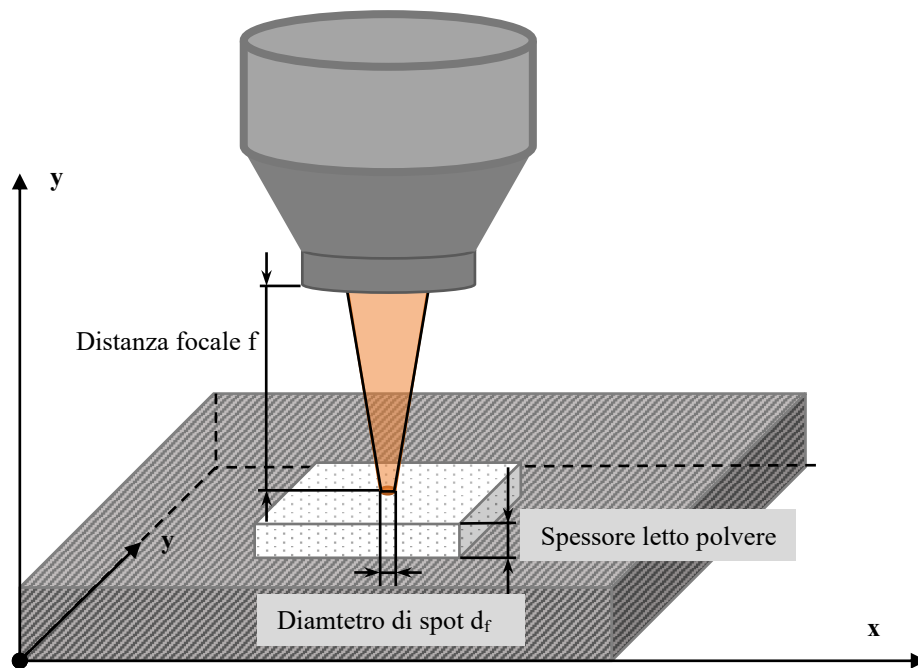


Figura 4.13 Schema che rappresenta l'apparato sperimentale. Si compone un letto di polvere con spessore costante. La polvere YAG è stata depositata sui substrati usati: allumina (piastra), e SiC (piastra).

4.8.1 Attività sperimentale preliminare

In questa prima parte della sperimentazione, si è cercato di replicare alcuni risultati conseguiti nelle esperienze svolte in precedenza.

Il riscaldamento si ottiene imponendo una rampa di potenza, emessa in maniera continua (CW), per un determinato intervallo di tempo.

Le prove condotte sono riassunte mediante la seguente tabella:

Tabella 4.7. Tabella riassuntiva delle prove svolte

<i>Substrato</i>	<i>Polvere</i>	Potenza (W)	Tempo (s)	Numero di prove
<i>Allumina</i>	YAG amorfo	205	3.31	3
<i>Allumina</i>	YAG amorfo	400	5.65	2
<i>SiC</i>	YAG amorfo	205	3.31	3
<i>SiC</i>	YAG amorfo	400	5.65	-

Legenda

modifica delle polveri
frattura del substrato



La prova segnata in arancione (la seconda riga della tabella 4.7), ha portato alla rottura catastrofica del substrato di allumina. La rottura si è verificata per ben due volte, confermando l'inadeguatezza dei valori di potenza (405 W) e tempo (5.65 s) per la seguente prova.

La quarta prova, (la quarta riga della tabella 4.7), non ha dato risultati accettabili, da cui si è dedotto che i parametri scelti per la potenza (405 W) e per il tempo (5.65 s), sono risultati inadeguati per il substrato di SiC.

Tale prova potrà essere ripetuta sui materiali SiC/SiC in una fase successiva, in quanto sono progettati per resistere maggiormente agli shock termici.

Alla luce dei risultati ottenuti, si è dunque deciso di procedere con le analisi per le prove che hanno dato esito positivo. Si ricorda che le seguenti prove contano tre repliche ciascuna, in modo da poter effettuare sia un'analisi tramite SEM, sia un'analisi tramite XRD.

Si riporta in seguito una serie di dati e informazioni inerenti al processo. Si parte con la presentazione delle gocce dei campioni ottenuti dal riscaldamento della polvere di YAG amorfo.



Figura 4.14 Risultato ottenuto dal riscaldamento della polvere di YAG amorfo, su substrato di allumina.



Figura 4.15 Risultato ottenuto dal riscaldamento della polvere di YAG amorfo, su substrato di SiC.

Si è scelto di analizzare questo set di prove svolte tramite analisi SEM e XRD.

Dalle seguenti prove si sono potuti ricavare dei valori di riferimento per futuri confronti su processi laser condotti su YAG amorfo. Spesso, infatti, nei report tecnici vengono costruiti

nomogrammi a partire da dati sperimentali raccolti durante la fase di sperimentazione, per ottenere una regione di applicabilità del processo.

Per iniziare definiamo le grandezze derivate dal processo laser.

Il primo parametro che si ottiene fissando potenza e tempo di salita è il seguente.

$$\text{Velocità rampa } \left(\frac{W}{s} \right) = \frac{\text{Potenza (W)}}{\text{tempo di salita (s)}} \quad (4.6)$$

Nella sua semplicità, questo parametro risulta importante dal punto di vista del processo, in quanto risulta fortemente correlato alla resistenza agli shock termici del materiale. Si è visto in precedenza come variare la potenza fornita in un determinato intervallo di tempo, possa provocare la rottura del substrato.

Un altro parametro che in genere viene indicato nei testi e nelle pubblicazioni è il coefficiente di apporto termico. Questo parametro viene calcolato per laser in movimento, che si sposta lungo la superficie con velocità costante v . Il fascio laser colpendo il punto rilascia energia, che viene assorbita da materiale.

$$\text{Apporto Termico } \left(\frac{J}{mm} \right) = \frac{\text{Potenza (W)}}{\text{velocità } \left(\frac{mm}{s} \right)} \quad (4.7)$$

Dove la potenza è quella fornita dal sistema e la velocità è quella di avanzamento del fascio laser. Sebbene il fascio laser durante il processo, non fosse in movimento, si è pensato di usare una formula alternativa che potesse essere consistente, assumendo un significato simile:

$$\text{Apporto Termico } \left(\frac{J}{mm} \right) = \frac{\text{Potenza (W)} \times \text{tempo esposizione (s)}}{\text{diametro spot (mm)}} \quad (4.8)$$

L'apporto termico è legato all'efficienza del processo. Infatti, nell'aumentare la potenza, si fornisce una quantità di energia superiore mantenendo costante la velocità. Questo è anche vero se si diminuisce la velocità mantenendo costante la potenza. In entrambi i casi si intuisce che l'unità di lunghezza percorsa dal laser vede un quantitativo di energia superiore, cioè si fornisce maggiore energia ad ogni avanzamento fatto dal laser lungo la direzione del moto.

Un altro parametro utile per comprendere la dinamica del processo è il flusso medio calcolato in questo caso nella seguente maniera:

$$\text{Flusso medio } \left(\frac{J}{mm^2} \right) = \frac{\text{Energia (J)}}{\text{area spot (mm}^2\text{)}} \quad (4.9)$$

Tabella 4.8 Valori ricavati da potenza e tempo.

<i>Substrato</i>	<i>Polvere</i>	<i>Potenza</i>	<i>Tempo</i> (s)	<i>P/t</i> (W/s)	<i>Potenza media</i> (W)	<i>Energia</i> (J)	<i>Apporto Termico</i> (J/mm)	<i>Flusso Medio</i> (J/mm ²)
<i>Allumina</i>	YAG amorfo	205	3.31	61.9	102.5	339.275	547.2	3.40E+02
<i>Allumina</i>	YAG amorfo	400	5.65	70.8	200	1130	1822.6	6.62E+02
<i>SiC</i>	YAG amorfo	205	3.31	61.9	102.5	339.275	1822.6	6.62E+02

Legenda:

modifica delle polveri
risultato non riproducibile



Nonostante la prova con la potenza pari a 400 W non sia risultata riproducibile, e' stata inserita nella tabella in modo che i valori derivati dall'elaborazione dei dati fossero visibili per un confronto.

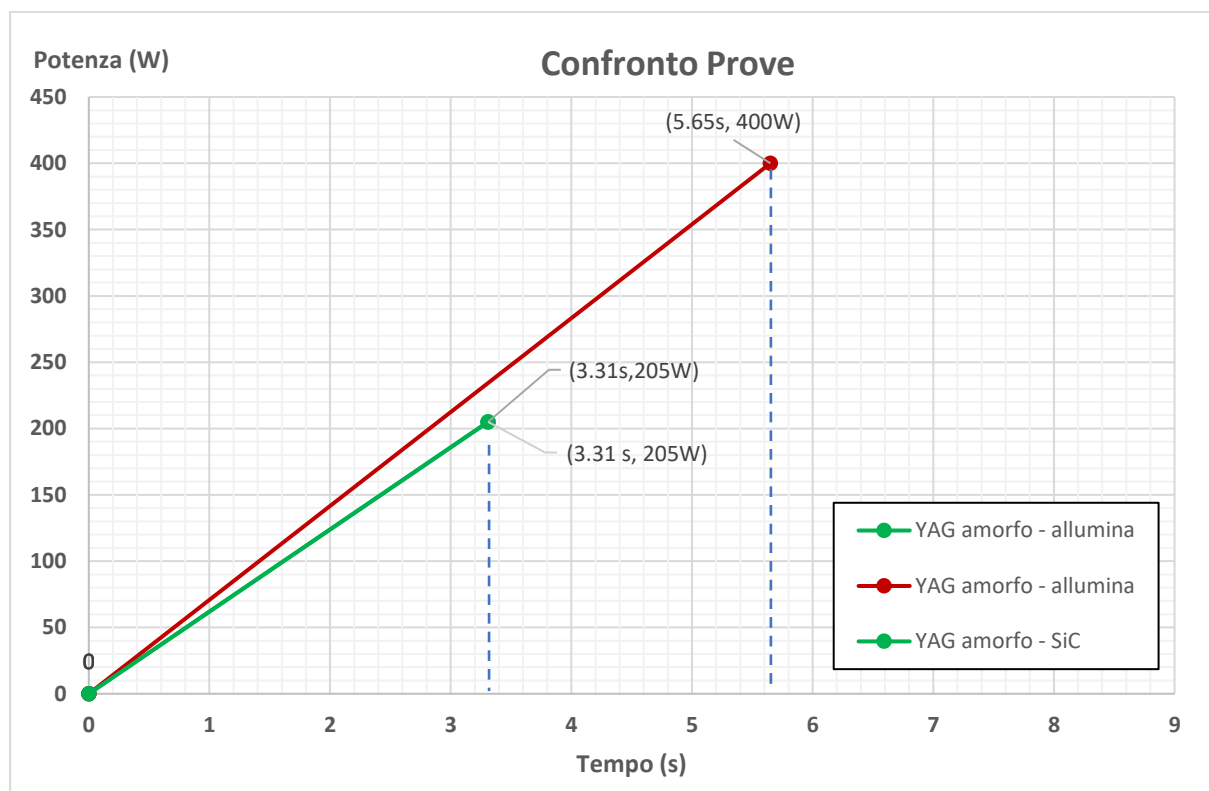


Figura 4.16 Grafico potenza-tempo. Le linee tratteggiate stanno a indicare che il processo è stato interrotto e non è stata erogata altra energia.

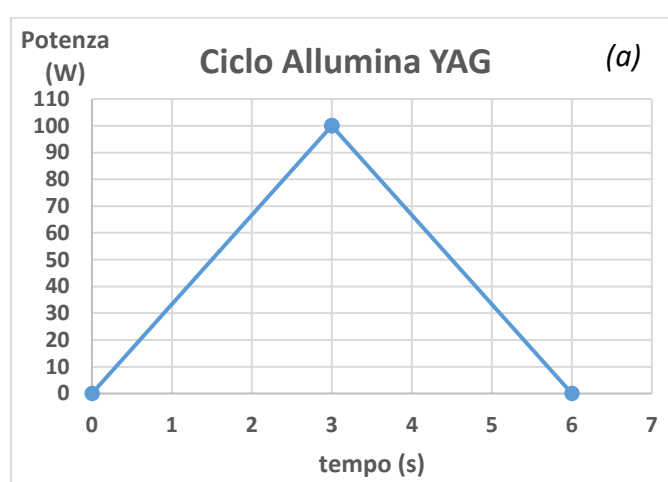
4.8.2 Riscaldamento laser mediante variazione di potenza e tempo

Nella seconda parte si è effettuata una sperimentazione variando la potenza e il tempo allo scopo di ottenere dei cicli di rampe. Queste rampe sono state costruite fissando il valore massimo di potenza, i tempi di salita e i tempi di discesa. In questo caso la potenza viene fornita sia nella fase di salita che in fase di discesa, figura 4.17 (a).

Si ottiene così un ciclo fondamentale, da cui si deriva un nuovo parametro, il numero di cicli. Infatti, avendo definito il ciclo fissando i tre parametri sopracitati, possiamo definire un nuovo parametro, mantenendo costante i tre. Variando il numero di cicli si fornisce ai campioni l'energia in maniera periodica figura 4.17 (b).

Tabella 4.9 Tabella riassuntiva dei parametri e variabili del laser noti e impostati per l'esperienza

Parametri e Variabili	
Lunghezza d'onda (nm)	1020 +- 10, 1060+-10
Distanza focale (mm)	144
Diametro di spot (mm)	0.62
Spessore del letto di polvere (mm)	2
Potenza (W)/ciclo	Fissato
Tempo (s)/ciclo	Fissato
Numero di cicli	Varia
Substrato	Varia



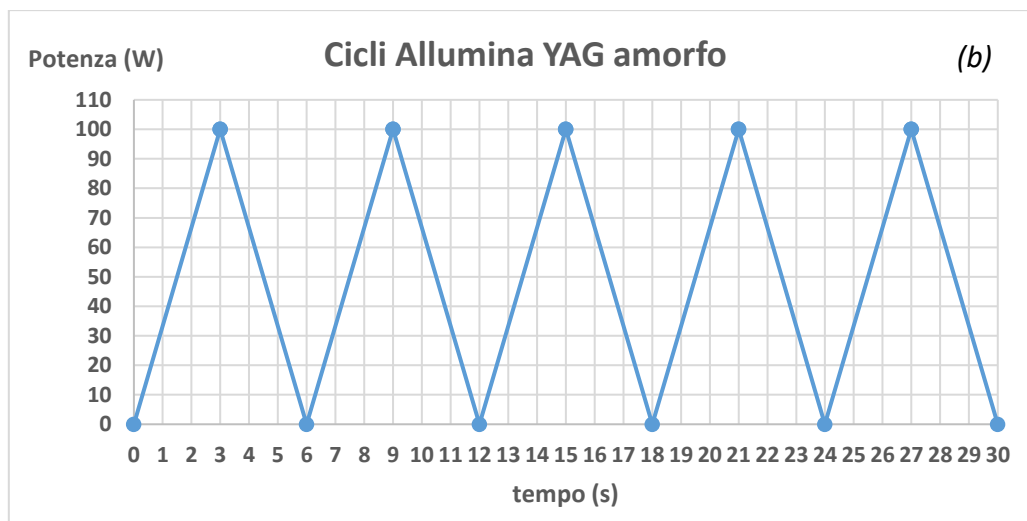


Figura 4.17. I due grafici sono messi a confronto. In (b) si ha un ciclo definito fissando potenza tempo di salita e discesa delle rampe. Mantenuto costante il ciclo, si può ripetere n volte come nel caso di (a), dove è stato ripetuto cinque volte.

Quindi una volta fissata potenza e tempo, si ottiene una sola variabile che chiameremo numero di cicli. Ciononostante, per completezza espositiva si riporteranno sempre i valori di potenza e tempo. Si accenna inoltre al fatto che in alcune prove sono stati modificati alcuni parametri. Questo è ad esempio il caso di uno delle prove con substrato di SiC e YAG amorfo, dove la potenza da 100W ciclo è stata portata a 120 W per ciclo.

Nelle ultime due prove, si è voluto effettuare delle prove con YAG cristallino, allo scopo di fare delle considerazioni e confronti con l'esperienza con lo YAG amorfo.

I test sono stati effettuati mediante una serie di cicli, modulando la potenza e tempo, in modo da ottenere un processo con rampe di potenza. Inoltre, durante le fasi di discesa della rampa al materiale veniva fornita energia.

<i>Materiale Base</i>	<i>Polveri</i>	<i>Potenza (W)</i>	<i>tempo salita (s)</i>	<i>tempo pausa (s)</i>	<i>Numero di cicli</i>	<i>Numero di repliche</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG-a</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>3</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG-a</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG-a</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG-a</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>3</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG-a</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>3</i>
<i>SiC</i>	<i>YAG-a</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>3</i>
<i>SiC</i>	<i>YAG-a</i>	<i>120</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>3</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG-c</i>	<i>305</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>3</i>

<i>Allumina*</i>	YAG-c	305	3	3	5	3
------------------	--------------	------------	----------	----------	----------	----------

Legenda: Materiale di supporto: *Allumina bulk*, *SiC bulk*.

Polvere: *YAG amorfo (YAG-a)*, *YAG cristallino (YAG-c)*.

**In questa prova si è deciso di defocalizzare il fascio laser in quanto vi è stata rottura del substrato nella prova precedente.*

modifica delle polveri

Nessuna modifica

Rottura substrato



Figura 4.18. Le prove condotte sono riassunte mediante la seguente matrice.

Ora verranno presentate le prove di questa esperienza, elencate nello stesso ordine in cui appaiono nella figura 4.9 e si spiegherà come si è operato.

Siccome si è scelto di variare il numero di cicli, si è deciso analizzare tramite EDS e XRD solo quelle prove che presentavano riproducibilità.

Innanzitutto, si osserva che il singolo ciclo è insufficiente per modificare la polvere. Confrontando infatti, il primo valore in tabella 4.7 con il primo valore in tabella 4.8, si osserva che tutti i parametri sono simili ad eccezione dell'apporto termico, che nel seguente caso risulta più basso. L'apporto termico ci descrive come la potenza viene fornita allo spot in un determinato lasso di tempo, deciso dall'operatore.

Prova con YAG amorfo e substrato di allumina, con due cicli



Figura 4.19. Prova con YAG amorfo e substrato di allumina, con due cicli. Numero di repliche 3.

Substrato di Allumina, polvere di YAG amorfa. Potenza massima per ciclo 100 W, tempo di salita rampa 3s, tempo discesa rampa 3s, numero di cicli 2. Immagine figura 4.19. Si osserva che due prove su tre hanno dato dei risultati non riproducibili. Si è scelto di non procedere con ulteriori analisi.

Prova con YAG amorfo e substrato di allumina, con tre cicli



Figura 4.20. Prova con YAG amorfo e substrato di allumina, con tre cicli. Numero di repliche tre.

Substrato di Allumina, polvere di YAG amorfa. Potenza massima per ciclo 100 W, tempo di salita rampa 3s, tempo discesa rampa 3s, numero di cicli 3. Immagine figura 4.20. Si osserva che una prova su tre ha dato un risultato non riproducibile. Si è scelto di non procedere con ulteriori analisi.

Prova con YAG amorfo e e substrato di allumina, con quattro cicli



Figura 4.21. Prova con YAG amorfo e e substrato di allumina, con quattro cicli. Numero di repliche tre.

Substrato Allumina, polvere di YAG amorfa. Potenza massima per ciclo 100 W, tempo di salita rampa 3s, tempo discesa rampa 3s, numero di cicli 4. Immagine figura 4.21. Si osserva che una prova su tre ha dato un risultato non riproducibile. La particella era porosa e fragile. Si è scelto di non procedere con ulteriori analisi.

Prova con YAG amorfo e Allumina, con cinque cicli



Figura 4.22. Prova con YAG amorfo e substrato di allumina, con cinque cicli. Numero di repliche tre.

Substrato di Allumina, polvere di YAG amorfa. Potenza massima per ciclo 100 W, tempo di salita rampa 3s, tempo discesa rampa 3s, numero di cicli 5. Immagine figura 4.13. Si osserva che tutte e tre le prove hanno dato dei risultati riproducibili. Si è scelto di procedere con ulteriori analisi.

Visti i risultati in figura 4.22, si è scelto di procedere allo stesso modo sul substrato di SiC.

Prova con YAG amorfo e substrato di SiC, con cinque cicli. Potenza/ciclo 100W



Figura 4.23. Prova con YAG amorfo e substrato di SiC, con cinque cicli. Numero di repliche tre.

Substrato di SiC, polvere di YAG amorfa. Potenza massima per ciclo 100 W, tempo di salita rampa 3s, tempo discesa rampa 3s, numero di cicli 5. Immagine figura 4.23. Si osserva che una prova su tre ha dato un risultato non riproducibile. Il campione ottenuto e' poroso e fragile. Si è scelto di non procedere con ulteriori analisi.

Si è scelto di aumentare di potenza di 20W/ciclo. Questo probabilmente è dovuto alla più elevata conducibilità termica del SiC rispetto all'allumina che riesce a dissipare meglio l'energia.

Prova con YAG amorfo e substrato di SiC, con cinque cicli. Potenza/ciclo 120 W



Figura 4.24. Prova con YAG amorfo e substrato di SiC, con cinque cicli. Numero di repliche tre.

Substrato di SiC, polvere di YAG amorfa. Potenza massima per ciclo 100 W, tempo di salita rampa 3s, tempo discesa rampa 3s, numero di cicli 5. Immagine figura 4.24. Si osserva che tutte e tre le prove hanno dato dei risultati riproducibili. Si è scelto di procedere con ulteriori analisi.

Tabella 4.10 Si riportano le prove condotte e i parametri utilizzati. Le prove sono presentate in ordine di esecuzione: dalla 1 alla 9.

<i>Substrato</i>	<i>Polvere</i>	<i>Potenza (W)</i>	<i>tempo salita (s)</i>	<i>tempo pausa (s)</i>	<i>Numero di cicli</i>	<i>P/t (W/s)</i>	<i>Potenza media (integrale) (W/ciclo)</i>	<i>Energia (J/ciclo)</i>	<i>Apporto Termico medio¹ (J/mm)</i>	<i>Flusso Medio² (J/mm²)</i>
<i>Allumina</i>	YAG-a	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>50.0</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>
<i>Allumina</i>	YAG-a	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>50.0</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>
<i>Allumina</i>	YAG-a	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>33.3</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>
<i>Allumina</i>	YAG-a	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>33.3</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>
<i>Allumina</i>	YAG-a	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>33.3</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>
<i>SiC</i>	YAG-a	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>33.3</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>
<i>SiC</i>	YAG-a	<i>120</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>40.0</i>	<i>60</i>	<i>360</i>	<i>290.3</i>	<i>1.99E+02</i>
<i>Allumina</i>	YAG-c	<i>305</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>100.0</i>	<i>150</i>	<i>900</i>	<i>725.8</i>	<i>4.97E+02</i>
<i>Allumina*</i>	YAG-c	<i>305</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>100.0</i>	<i>150</i>	<i>900</i>	<i>725.8</i>	<i>4.97E+02</i>

Legenda: substrato: Allumina, SiC.

Polvere: YAG amorfo (YAG-a), YAG cristallino (YAG-c).

1,2 Le grandezze sono riferite al singolo ciclo

*In questa prova **modifica delle polveri**  prova si è effettuata una de focalizzazione del fascio laser in quanto vi è stata rottura del substrato
nella prova **polveri non modificate** 
Rottura substrato  precedente.

Per quanto riguarda lo YAG cristallino, non si può andare oltre la semplice osservazione che con i parametri sopra impostati non si riesce a fondere o quantomeno sinterizzare parzialmente le polveri. Le polveri di YAG cristallino non si sono fuse, sebbene la potenza fosse superiore ai casi in cui la polvere utilizzata era di YAG amorfo.

4.9 Analisi dei risultati sperimentali

In relazione ai risultati delle prove si è deciso di effettuare un'analisi al SEM e diffrazione a raggi X dei campioni ritenuti più significativi. Nelle prove condotte, si è ottenuta un'interazione con il fascio laser solo nel caso delle polveri di YAG amorfo.

Questo risultato suggerisce un comportamento tra il materiale amorfo e cristallino completamente differente. In particolare, facendo riferimento alla tabella 4.8 si è osservato che l'aumento della potenza per le ultime due prove non ha dato origine alcuna sinterizzazione o fusione delle polveri.

Si riportano i risultati delle due prove in cui si è variato solo il substrato, per individuare quali sono le differenze.

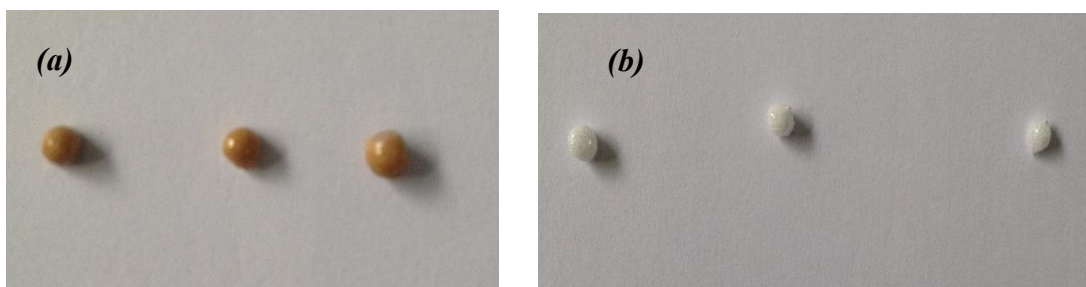


Figura 4.25 YAG amorfo su substrato di allumina, potenza 205W, tempo 3.31 s
(a). YAG amorfo su substrato di SiC, potenza 205 W, tempo 3.31 s (b)

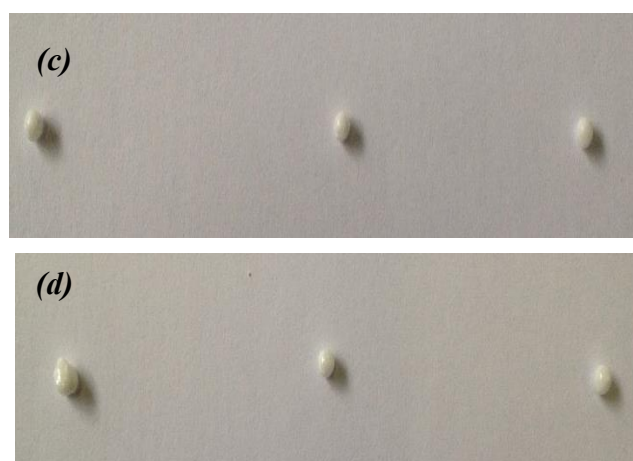


Figura 4.26 YAG amorfo su substrato di allumina, con cinque cicli di potenza (c). YAG amorfo su substrato di SiC, potenza 120W, 5 cicli(d)

Si sono ottenuti 4 gruppi di campioni in cui ci sono 3 campioni distinti, per un totale di 24 campioni.

Per le analisi SEM e XRD, si è scelto di procedere nella seguente modalità. Per ogni gruppo, un campione è stato analizzato al SEM per investigare la morfologia del materiale. I restanti campioni sono stati macinati per ottenere polveri da analizzare tramite XRD. Si vuole precisare che la scelta di macinare insieme due sferette per gruppo, nasce dalla necessità di avere una quantità sufficiente di polvere per effettuare la diffrazione.

Riassumendo:

ogni gruppo analizzato ha tre campioni ciascuno.

Una sfera per gruppo è stata analizzata al SEM, tramite JEOL, JCM-6000PLUS, per effettuare una caratterizzazione morfologica, i campioni sono stati lucidati per rimuovere lo strato superficiale, e successivamente, montati su stab portacampione, appoggiangoli su un tape conduttivo e infine rivestiti tramite metallizzazione con platino.

Due sfere per gruppo sono state macinate e successivamente sono state analizzate usando la diffrazione a raggi X con un X'Pert Pro, prodotto della Malvern Panalytical Ltd, presso i laboratori di ricerca del DISAT.

I dati generati dall'apparato sono stati rielaborati mediante il software: X'Pert High Score Versione 2.2b (2.2.2).

4.9.1 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con rampa con potenza 205 W e 3.31 s

Tabella 4.11 Parametri di potenza e tempo.

<i>Substrato</i>	<i>Polvere</i>	<i>Potenza</i>	<i>Tempo</i> (s)	<i>P/t</i> (W/s)	<i>Potenza media</i> (W)	<i>Energia</i> (J)	<i>Apporto Termico</i> (J/mm)	<i>Flusso Medio</i> (J/mm ²)
<i>Allumina bulk</i>	<i>YAG amorfo</i>	205	3.31	61.9	102.5	339.275	547.2	3.40E+02

I campioni raffigurati nell'immagine in figura 4.27, presentano una colorazione molto diversa rispetto il colore ritenuto coerente con la struttura dello YAG: bianco. Si è inizialmente ipotizzato la presenza di impurezze dovute a interazioni con il substrato, che era composto da allumina. Purtroppo, non si è riusciti a capire a cosa sia dovuto questa alterazione.

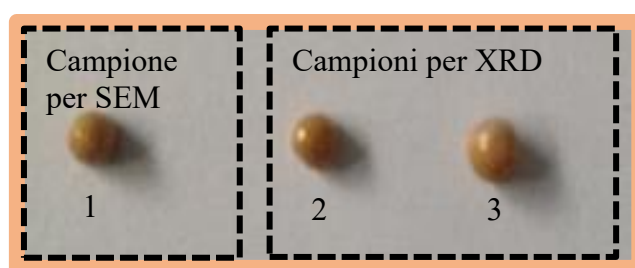


Figura 4.27 Immagine relativa ai campioni ottenuti dalla sinterizzazione delle polveri di YAG amorfo, su un substrato di allumina. Distanza focale 144 mm, diametro sulla superficie delle polveri 0.062 mm.

Tabella 4.12 Si riportano le dimensioni dei campioni.

Campione	Massa (g) (+/- 0.0001)	Diametro (mm) (+/- 0.05)
1	0.0332	2.8
2	0.0348	3.1
3	0.0475	3.35

I seguenti valori sono stati ottenuti da misure effettuate con bilancia di precisione e calibro a nonio. Da questi valori, si è successivamente calcolato una densità apparente per ogni campione, facendo l'assunzione che siano di forma sferica.

Sebbene tale procedura non sia formalmente corretta, soprattutto per via della forte assunzione di particella sferica, questo ha permesso di fare un confronto per capire se il materiale ottenuto sia conforme ai parametri fisici dello YAG cristallino bulk.

$$\langle \rho_{app} \rangle = \frac{6}{\pi} \frac{\langle m_{particella} \rangle}{\langle d_{particella} \rangle^3} \quad (4.10)$$



Figura 4.28 Grafico del processo termico impostato tramite valore di potenza massima (205 W) e tempo (3.31 s). Il laser non eroga potenza in fase di discesa.

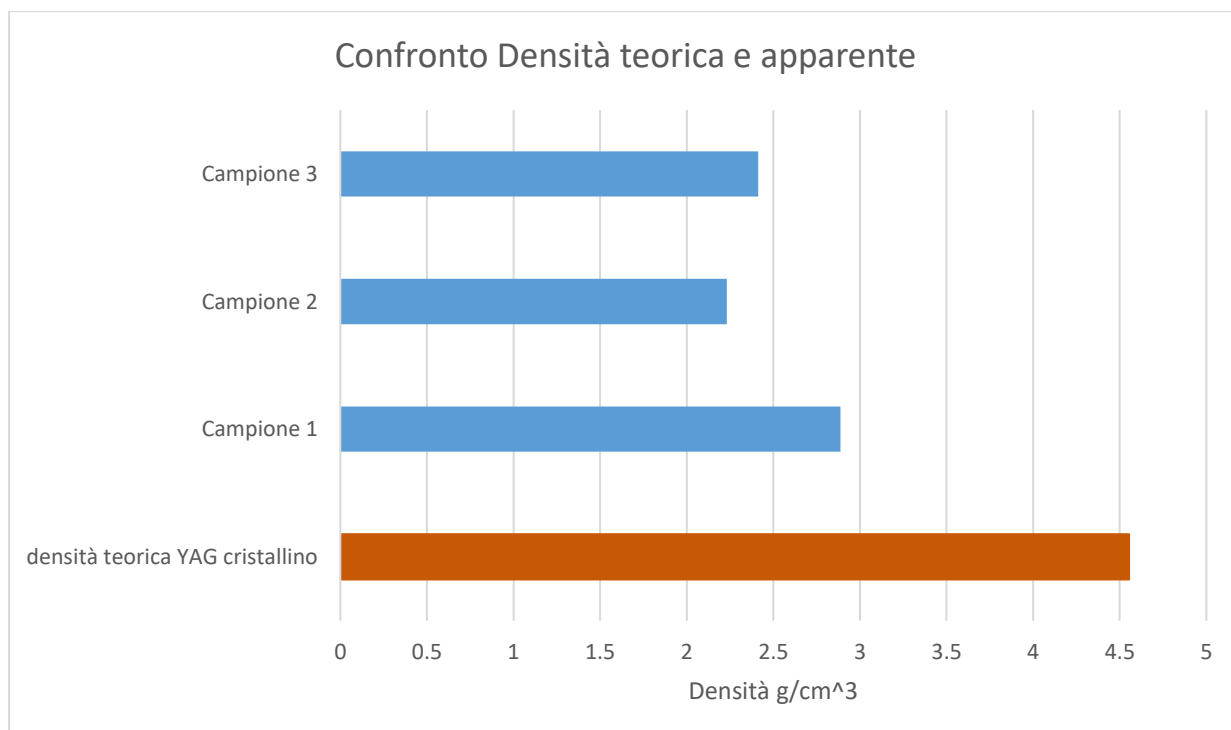


Figura 4.29 Grafico a barre per confrontare le densità apparenti ottenute dal calcolo mediante i valori riportati in tabella 4.12

Analisi al SEM del campione 1

Specifiche del processo laser: substrato di allumina, polvere di YAG amorfo, potenza 205 W, tempo 3.31s, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62mm.

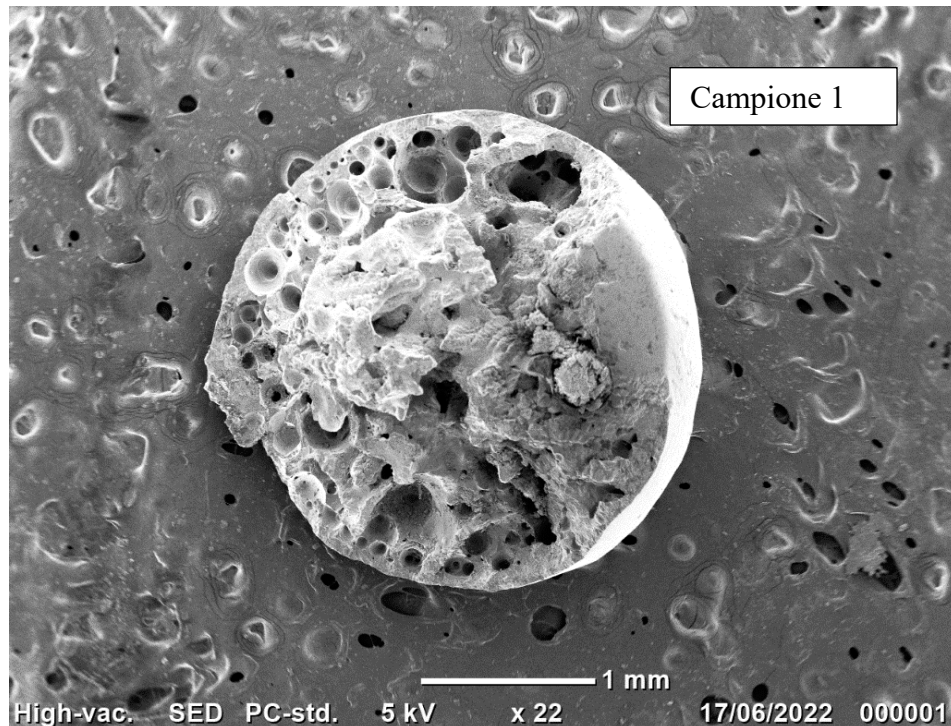


Figura 4.30 Analisi SEM del campione 1, figura 4.27, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di allumina, potenza 205W, tempo 3.31 s.

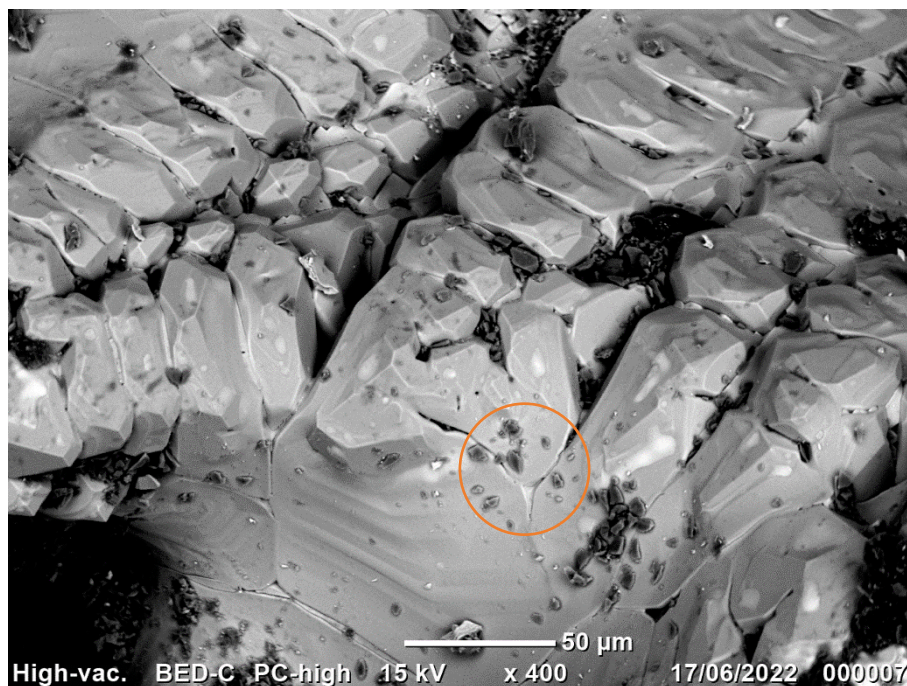


Figura 4.31 Particolare analisi SEM x400, in BED-C, campione 1.

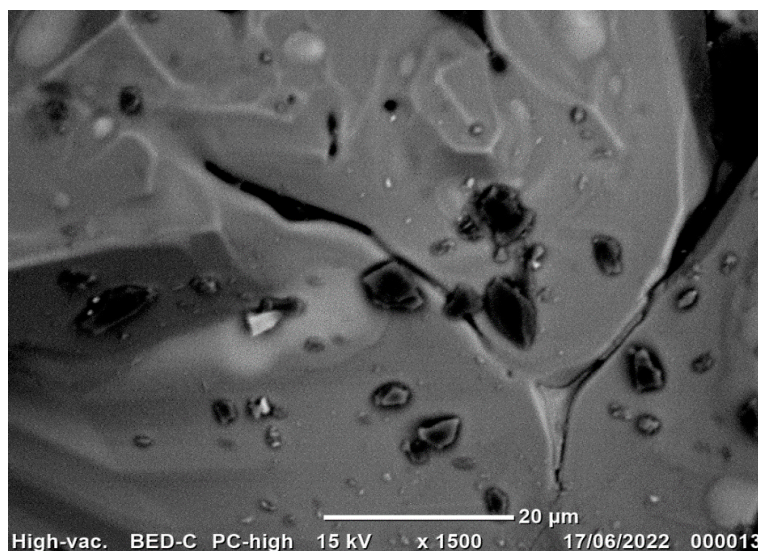


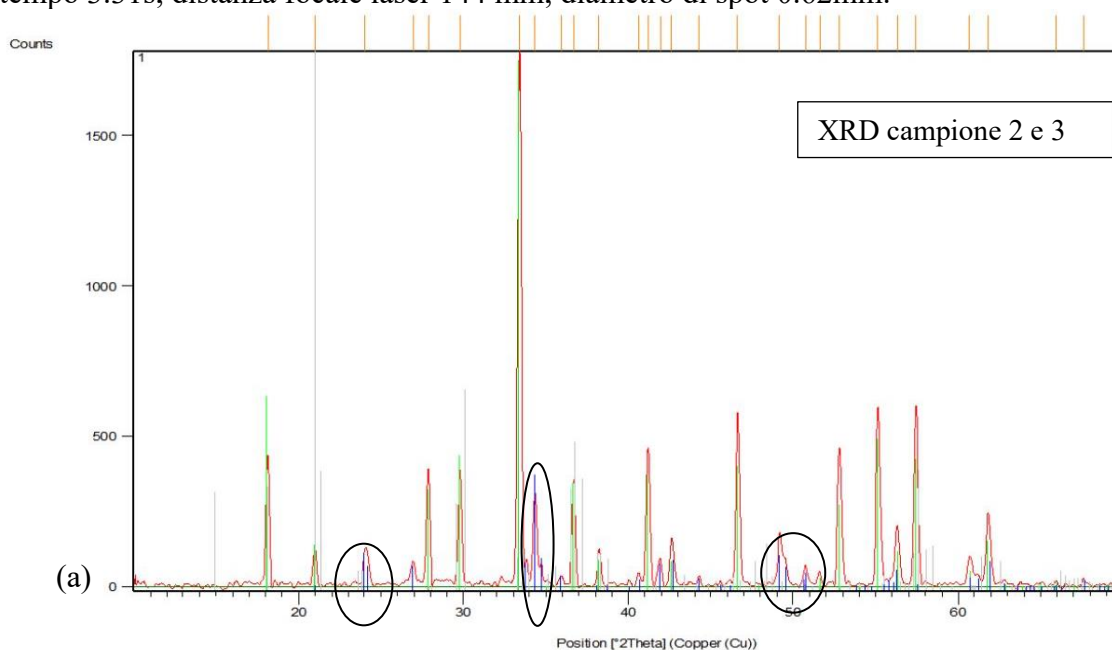
Figura 4.32. Particolare analisi SEM x1500 in BED-C, campione 1

Conclusioni analisi SEM

Dall'analisi tramite SEM si può conferma l'informazione ottenuta tramite analisi della densità apparente delle sfere. La struttura risulta porosa. Inoltre, sebbene lo YAG risulti cristallizzato, si osserva che sono presenti all'interno tracce di materiale inglobato nella matrice fusa. Le particelle nere (figura 4.32) all'interno della matrice potrebbero indicare la presenza di fasi diverse. Purtroppo, non vi è la possibilità di concludere riguardo alle fasi presenti.

Analisi XRD campione 2 e 3

Specifiche del processo laser: substrato di allumina, polvere di YAG amorfo, potenza 205 W, tempo 3.31s, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62mm.



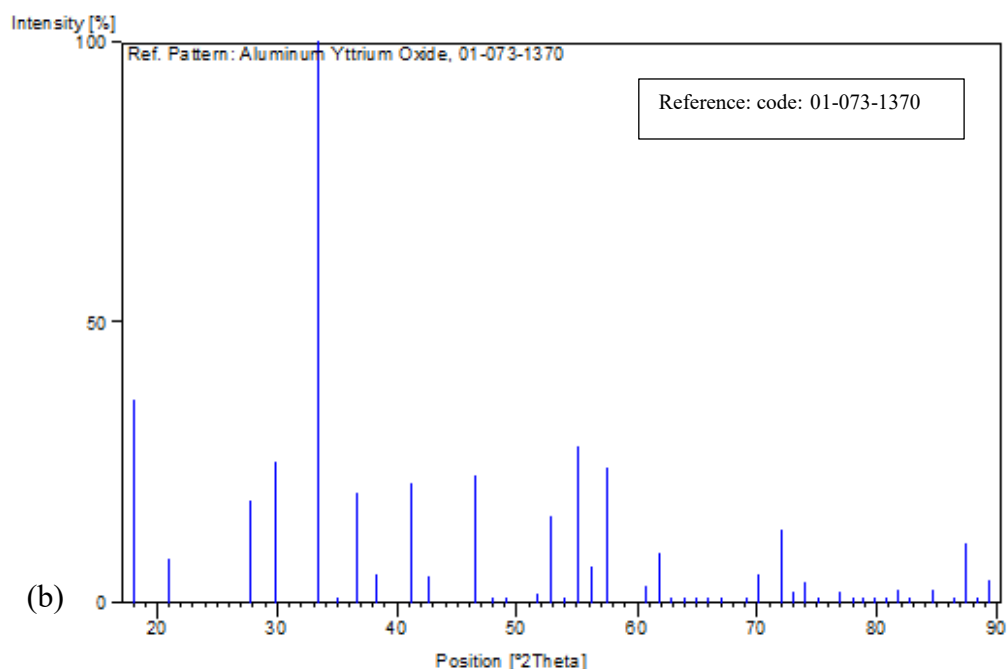


Figura 4.33 (a)Analisi XRD, campione 2 e 3, figura 4.27, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di allumina, potenza 205W, tempo 3.31 s. (b) Grafico dell reference

Dal confronto dei due grafici si osserva che l'XRD delle polveri analizzate presentano dei picchi anomali per valori di 2θ , pari a 24, 35 e 49 rispetto al reference. Ciò confermerebbe l'ipotesi dell'interazione dell'allumina con la polvere di YAG amorfo, con i parametri del laser impostati per il processo.

Conclusioni analisi XRD

Dalle analisi si può concludere che per i parametri usati durante il processo di riscaldamento, si è realizzato il passaggio dello YAG dalla forma amorfa, alla forma cristallina. Si riporta in figura 4.34 il grafico dell'analisi XRD della polvere di YAG amorfo.

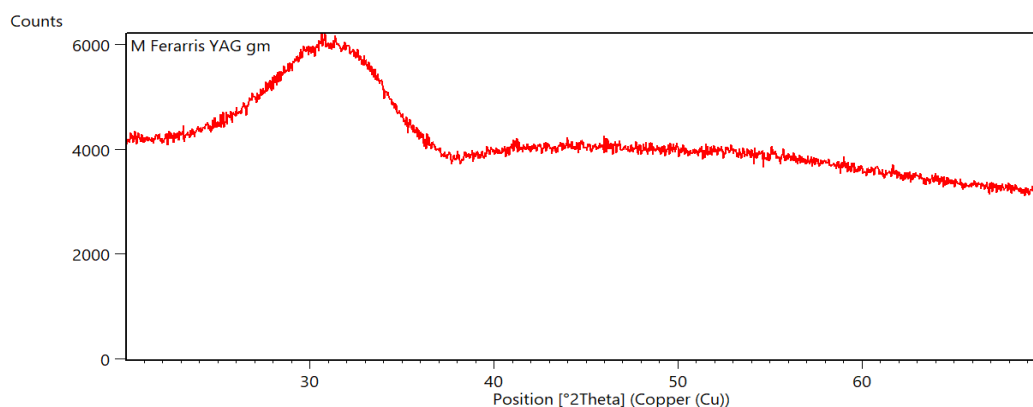


Figura 4.34 Analisi XRD, polvere YAG amorfo.

4.9.2 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con rampa di potenza 205 W e 3.31 s

Tabella 4.13 Parametri di Potenza e tempo usati per i 3 campioni.

<i>Substrato</i>	<i>Polvere</i>	<i>Potenza</i>	<i>Tempo</i> (s)	<i>P/t</i> (W/s)	<i>Potenza media</i> (W)	<i>Energia</i> (J)	<i>Apporto Termico</i> (J/mm)	<i>Flusso Medio</i> (J/mm ²)
SiC	YAG amorfo	205	3.31	61.9	102.5	339.275	547.2	3.40E+02

I campioni raffigurati nell'immagine in figura 4.34, presentano una colorazione molto più simile al colore dello YAG cristallino: bianco. In questo caso il processo è stato condotto sul substrato di SiC.

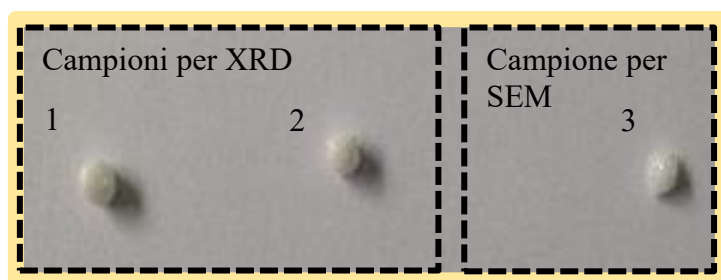


Figura 4.34 Immagine relativa ai campioni ottenuti dalla sinterizzazione delle polveri di YAG amorfo, su un substrato di SiC. Distanza focale 144 mm, diametro sulla superficie delle polveri 0.062 mm.

Tabella 4.14 Si riportano le dimensioni dei campioni relative al gruppo B.

Campione	Massa (g) (+- 0.0001)	Diametro (mm) (+- 0.05)
1	0.0494	3.3
2	0.0522	3.35
3	0.0425	3.2

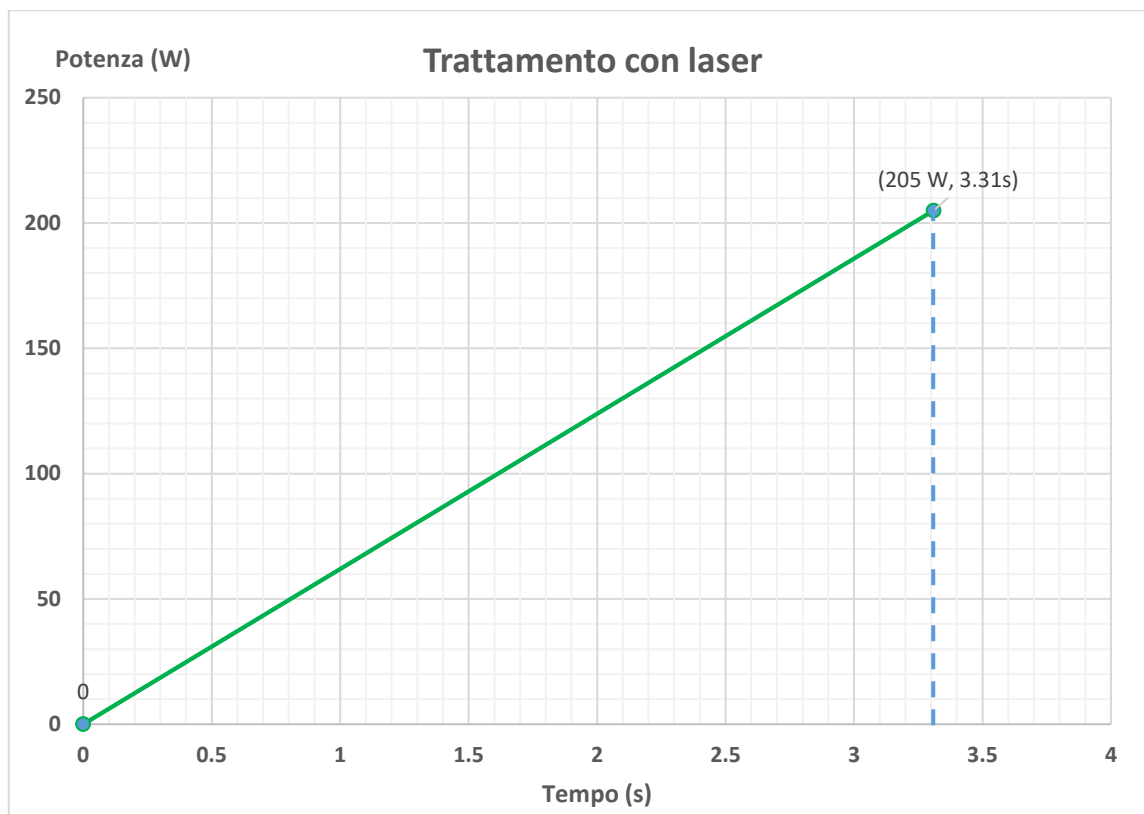


Figura 4.35 Grafico del processo termico impostato tramite valore di potenza massima e tempo. Il laser non eroga potenza in fase di discesa

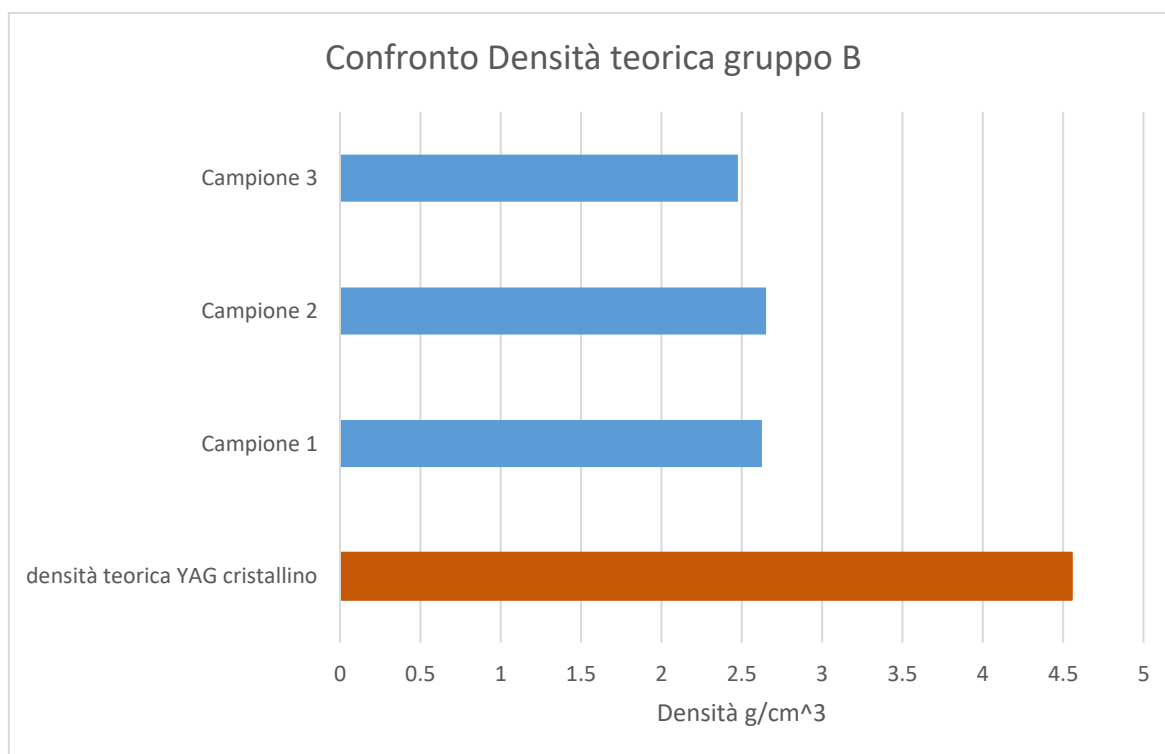


Figura 4.36 Grafico a barre per confrontare le densità apparenti ottenute dal calcolo mediante i valori riportati in tabella 4.14

Analisi al SEM del campione 3

Specifiche del processo laser: substrato di SiC, polvere di YAG amorfo, potenza 205 W, tempo 3.31s, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62mm.

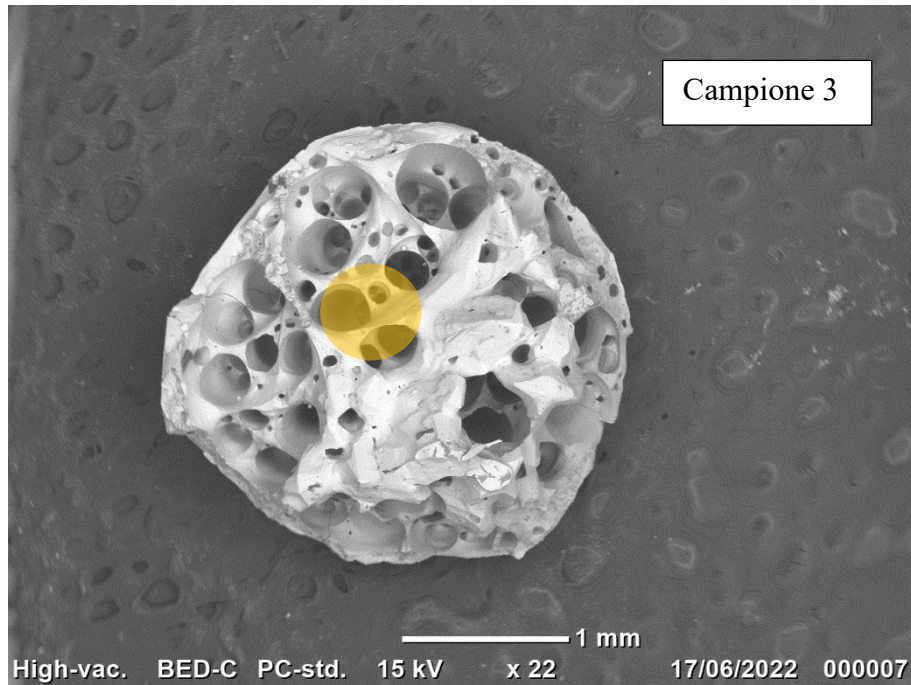


Figura 4.37 Analisi SEM del campione 3, figura 4.34, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di allumina, potenza 205 W, tempo 3.31 s.

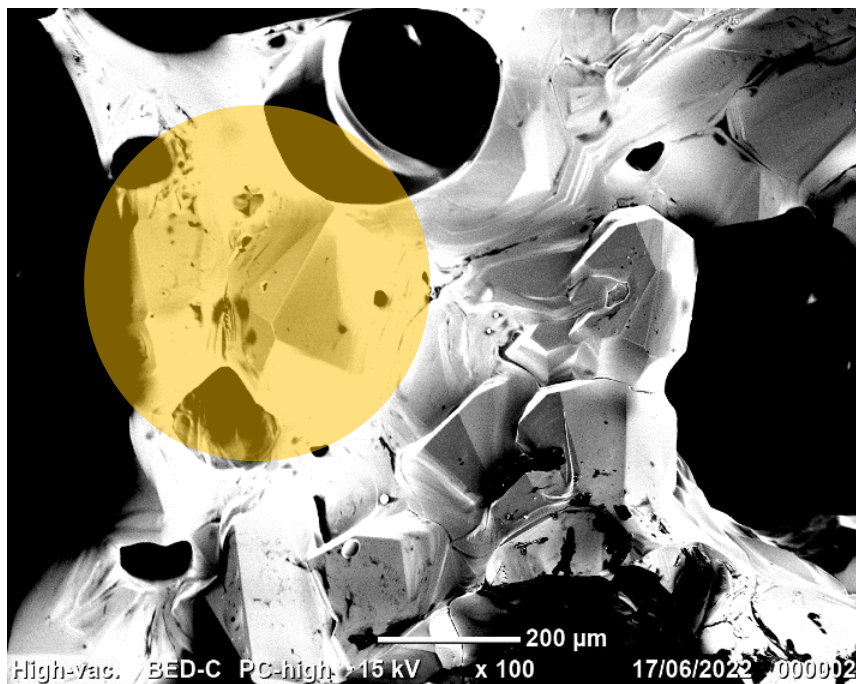


Figura 4.38 Particolare analisi SEM x100, in BED-C e PC-high, campione 3.

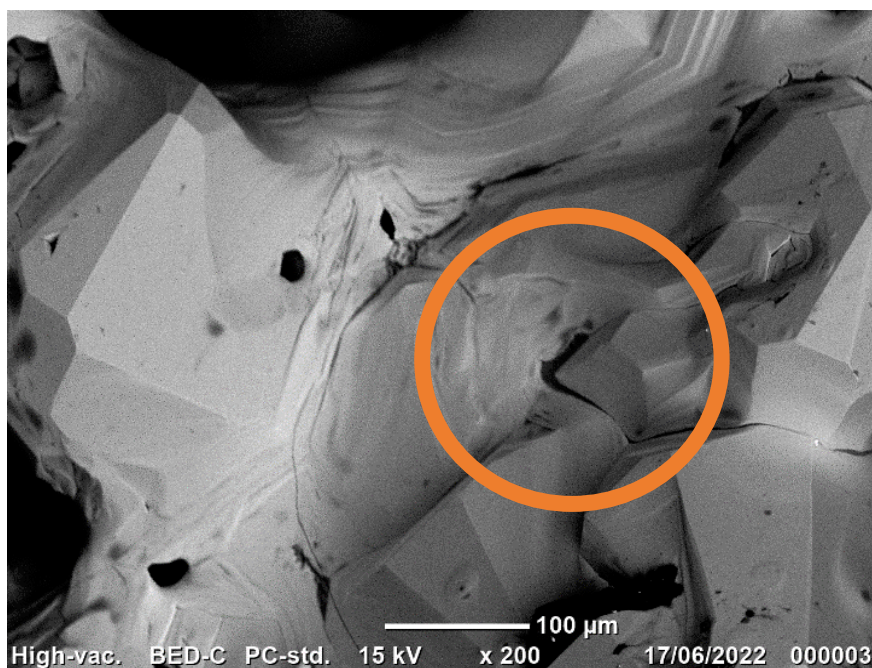


Figura 4.39 Particolare analisi SEM x200, in BED-C e PC-std, campione 3.

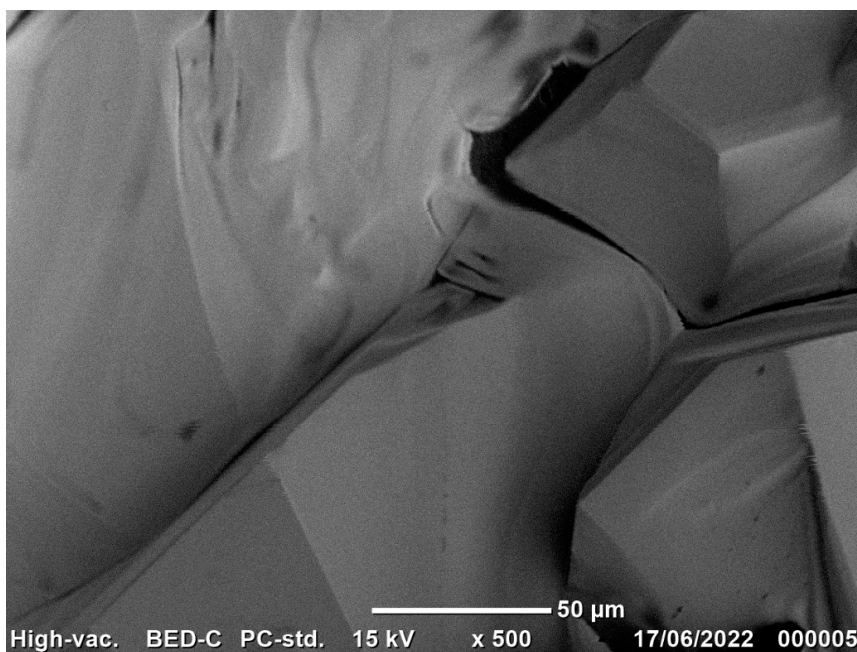


Figura 4.40 Particolare analisi SEM x200, in BED-C e PC-std, campione 3.

Conclusioni analisi SEM

Dall'analisi tramite SEM si conferma l'informazione ottenuta tramite analisi della densità apparente delle sfere: la struttura risulta porosa.

Lo YAG risulta cristallizzato, come si vede in figura 4.39 e 4.40. Non si osserva all'interno tracce di materiale inglobato nella matrice fusa.

Analisi XRD campione 1 e 2

Specifiche del processo laser: substrato di SiC, polvere di YAG amorfo, potenza 205 W, tempo 3.31s, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62 mm.

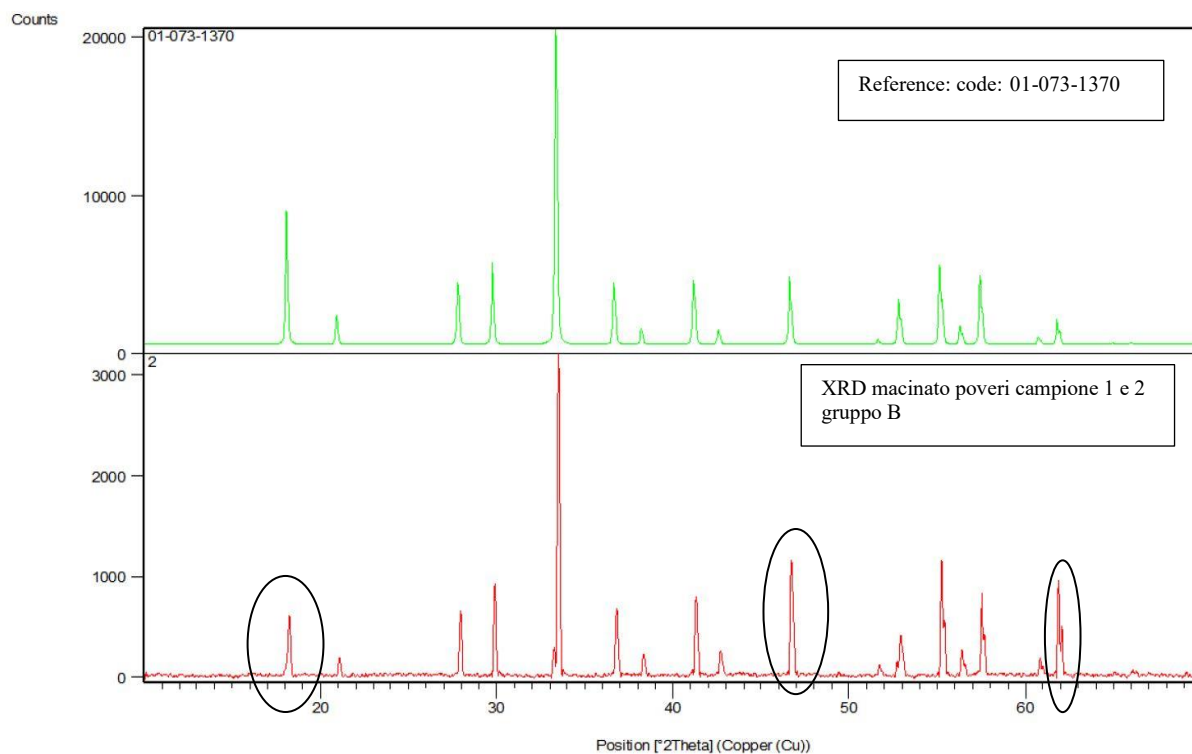


Figura 4.41 Analisi XRD, campione 1 e 2, figura 4.34, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di SiC, potenza 205W, tempo 3.31 s

Conclusioni analisi XRD

Dalle analisi si può concludere che per i parametri usati durante il processo di riscaldamento, si è realizzato il passaggio dello YAG dalla forma amorfa, alla forma cristallina.

Dall'analisi non sono presenti picchi anomali, ma l'intensità di alcuni è maggiore, ciò indica la presenza di fase dello YAG differenti rispetto il reference.

4.9.3 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con cinque cicli di potenza 100 W

Tabella 4.17 Parametri di Potenza e tempo usati per i 3 campioni.

<i>Substrato</i>	<i>Polvere</i>	<i>Potenza (W)</i>	<i>tempo salita (s)</i>	<i>tempo pausa (s)</i>	<i>Numero di cicli</i>	<i>P/t</i>	<i>Potenza media (integrale) (W/ciclo)</i>	<i>Energia (J/ciclo)</i>	<i>Apporto Termico (J/mm)</i>	<i>Flusso Medio (J/mm²)</i>
<i>Allumina</i>	<i>YAG amorfo</i>	<i>100</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>33.3</i>	<i>50</i>	<i>300</i>	<i>241.9</i>	<i>1.66E+02</i>

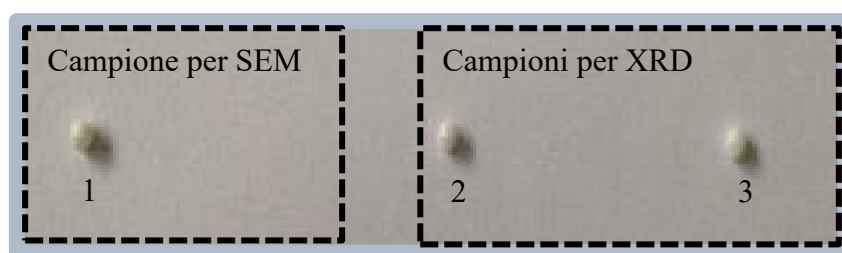


Figura 4.42 Immagine relativa ai campioni ottenuti dalla sinterizzazione delle polveri di YAG amorfo, su un substrato di allumina.

Tabella 4.18 Si riportano le dimensioni dei campioni.

Campione	Massa (g) (+- 0.0001)	Diametro (mm) (+- 0.05)
1	0.0207	2.3
2	0.0162	2.25
3	0.0186	2.3

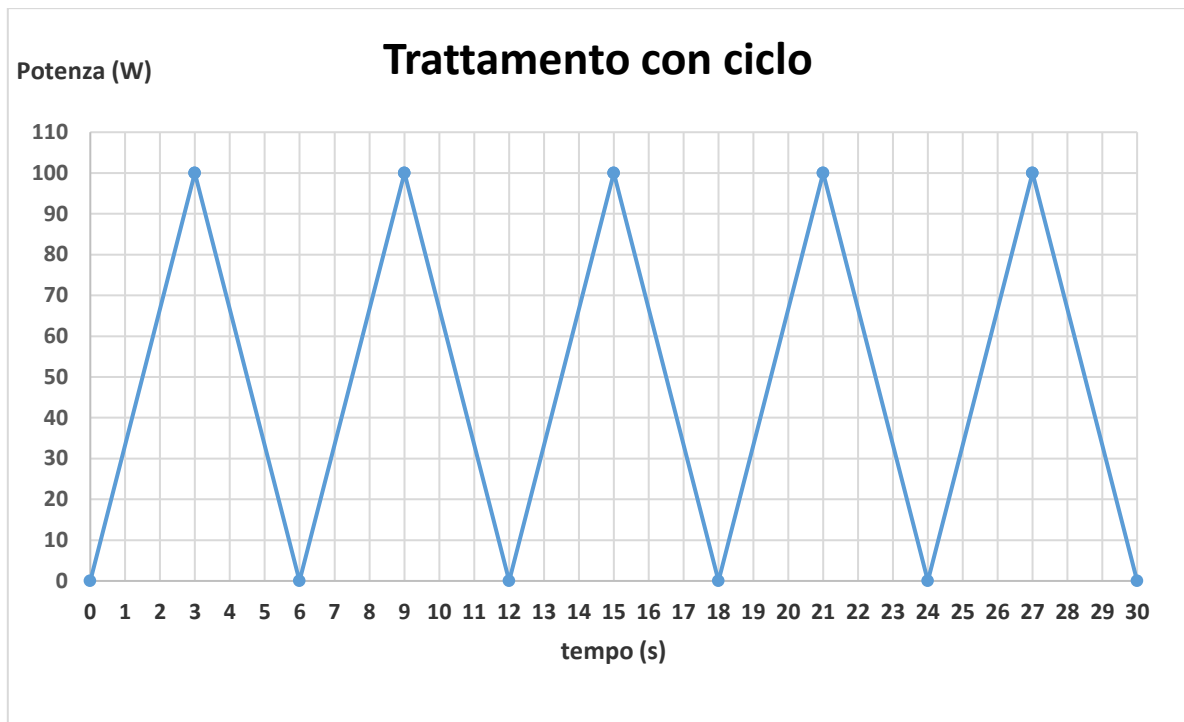


Figura 4.43 Grafico del processo termico con cicli, impostato tramite valore di potenza massima di 100 W, tempo di salita 3 s e di discesa 3 s. Il laser eroga potenza sia in fase di salita che in quella di discesa

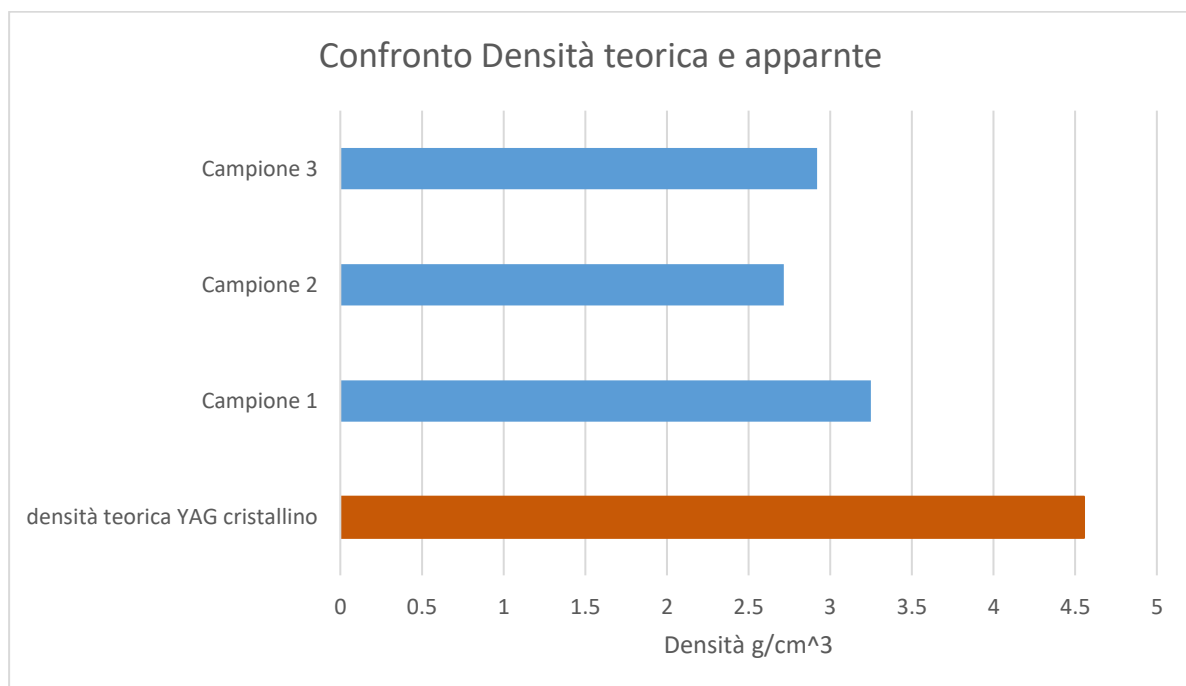


Figura 4.44 Grafico a barre per confrontare le densità apparenti ottenute dal calcolo mediante i valori riportati in tabella 4.18

Analisi al SEM del campione 1

Specifiche del processo laser: substrato di allumina, polvere di YAG amorfo, cinque cicli con potenza di 100 W, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62 mm.

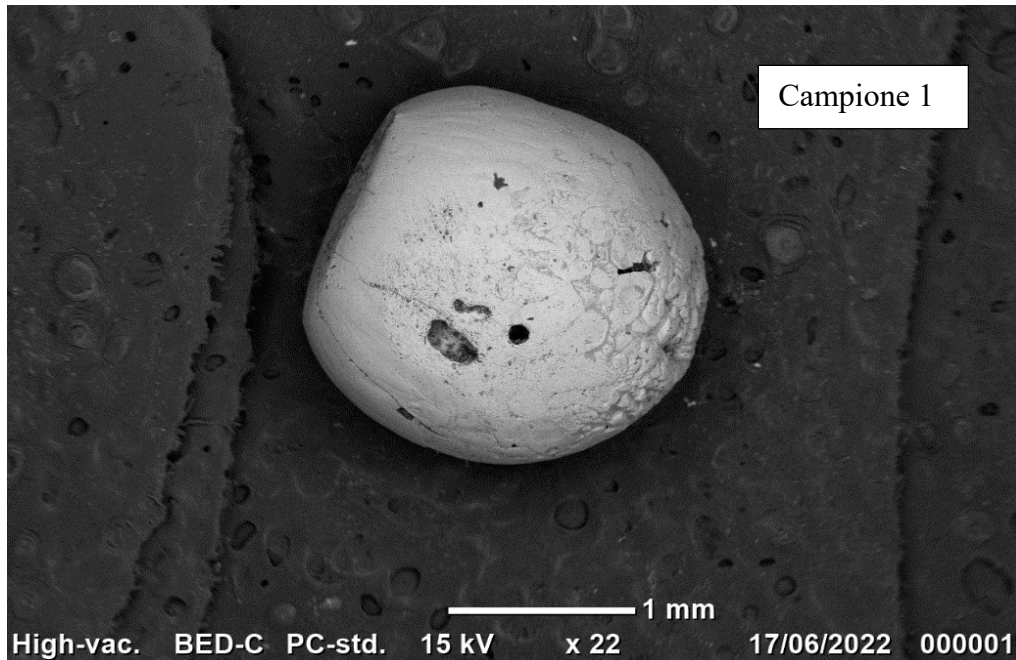


Figura 4.45 Analisi SEM del campione 1, figura 4.42, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di allumina, con cinque cicli di potenza di 100W.

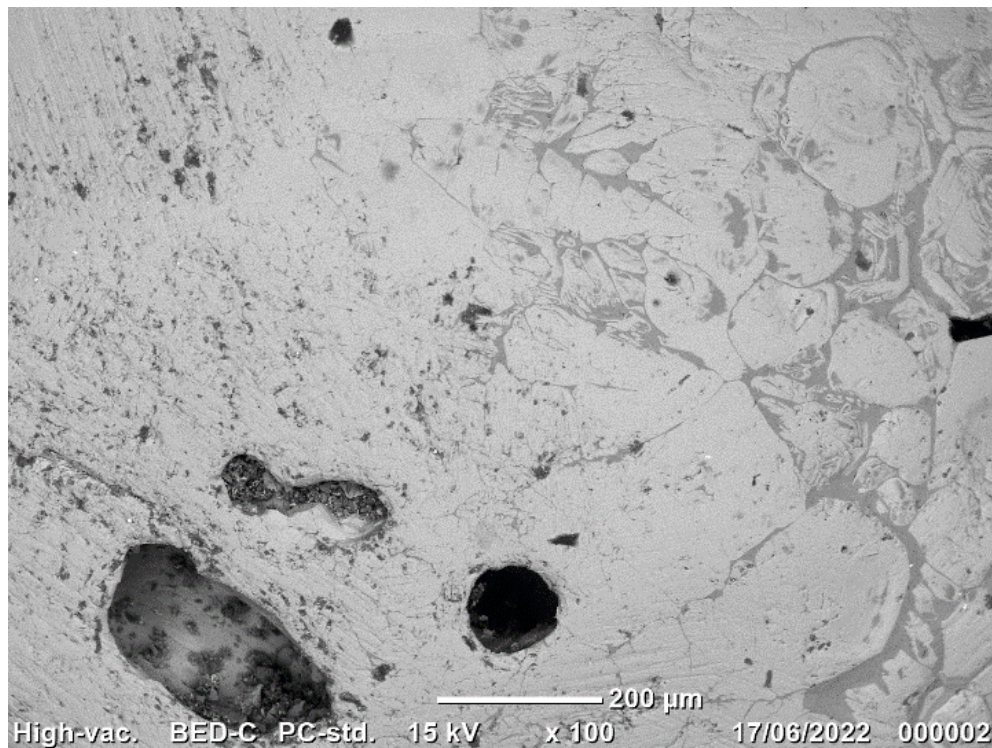


Figura 4.46 Particolare analisi SEM del campione 1

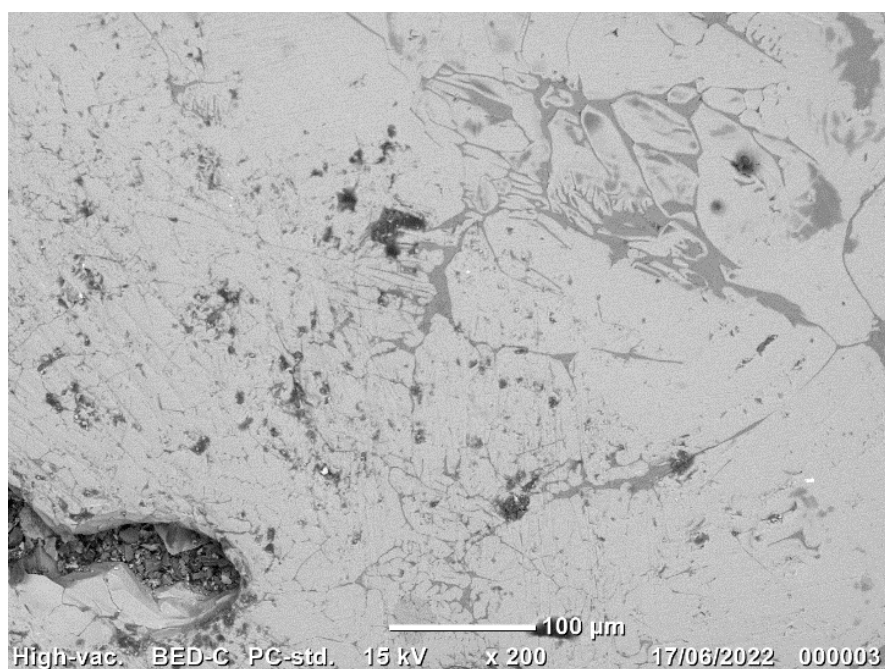


Figura 4.47 Particolare analisi SEM del campione 1

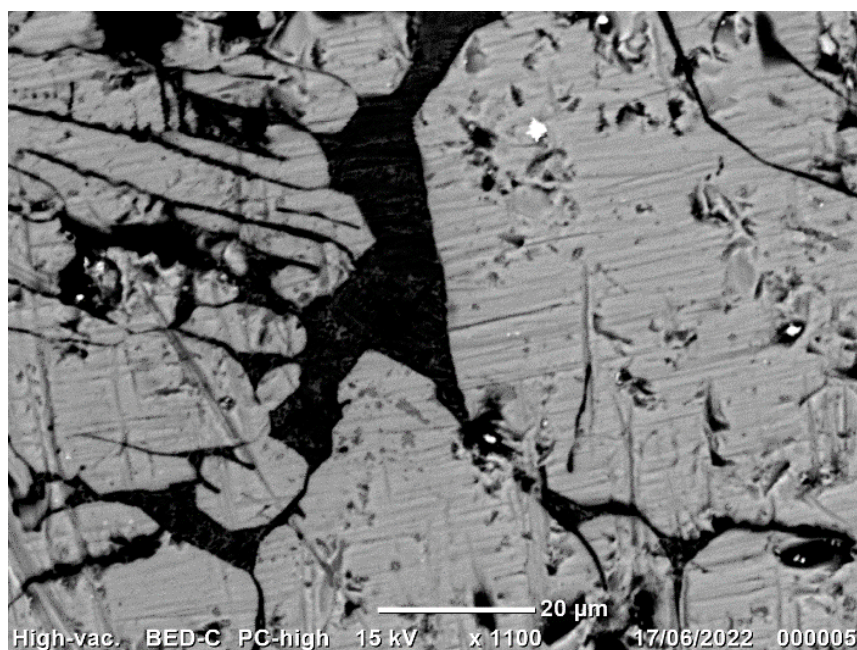


Figura 4.48 Particolare analisi SEM del campione 1.

Conclusione analisi SEM

Nella figura 4.46 e 4.47, si osservano delle porosità, al cui interno sono presenti parti del sistema non sinterizzato. Il campione presenta delle aree spiccatamente disomogenee, sebbene le porosità del sistema siano minori. Il processo va chiaramente ottimizzato, per individuare i parametri più adatti per ottenere un materiale più denso. Nell'ultima immagine, figura 4.48, si

vedono due aree distinte. La più scura sembrerebbero le zone relative ai bordi di grano della struttura. Sarebbe da svolgere un'analisi EDS per verificare le percentuali di Si, Y e Al, presenti.

Analisi XRD campione 2 e 3

Specifiche del processo laser: substrato di SiC, polvere di YAG amorfo, cinque cicli di potenza 100 W, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62 mm.

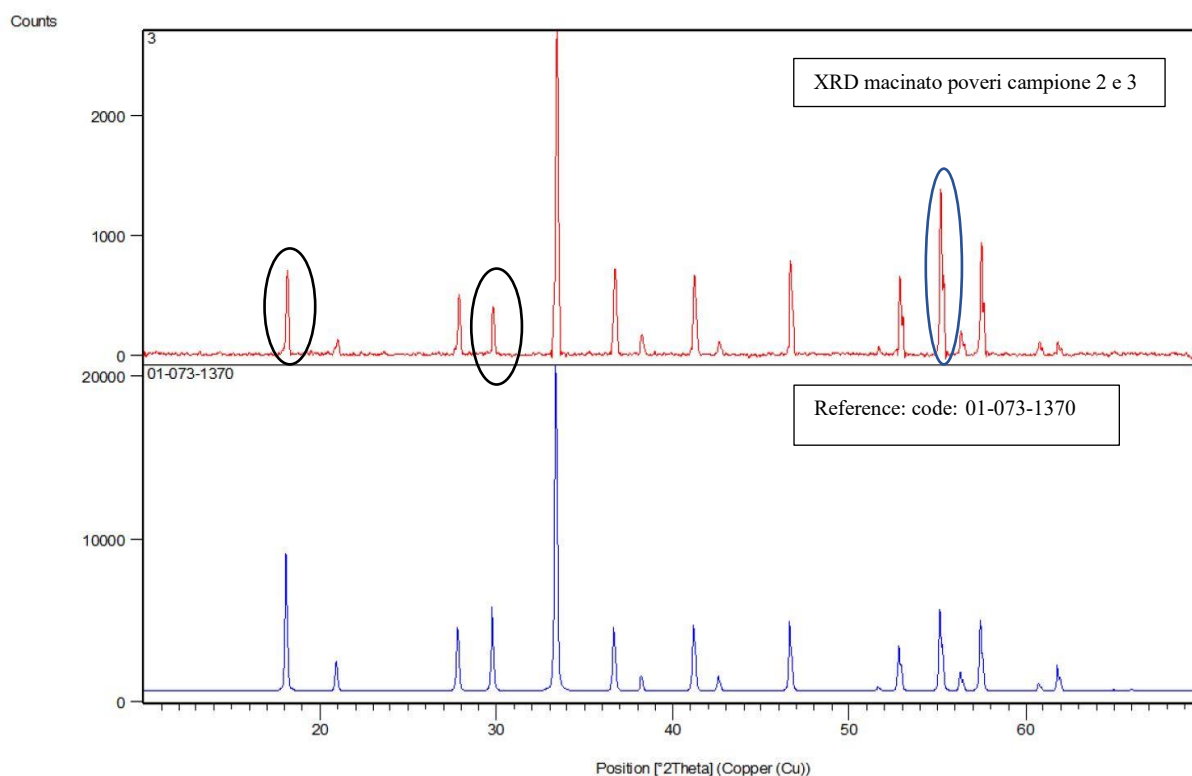


Figura 4.49. Analisi XRD, campione 1 e 2, figura 4.42, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di allumina con cinque cicli di potenza di 100W

Conclusioni analisi XRD

Dalle analisi si può concludere che per i parametri usati durante il processo di riscaldamento, si è realizzato il passaggio dello YAG dalla forma amorfa, alla forma cristallina.

Dall'analisi non sono presenti picchi anomali, ma l'intensità di alcuni è maggiore, ciò indica la presenza di fase dello YAG differenti rispetto il reference.

4.9.4 Analisi dei campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con cinque cicli di potenza 120 W

Tabella 4.19 Parametri di Potenza e tempo usati per i 3 campioni

<i>Materiale Base</i>	<i>Polveri</i>	<i>Potenza (W)</i>	<i>tempo salita (s)</i>	<i>tempo pausa (s)</i>	<i>Numero di cicli</i>	<i>P/t</i>	<i>Potenza media (integrale) (W/ciclo)</i>	<i>Energia (J/ciclo)</i>	<i>Apporto Termico (J/mm)</i>	<i>Flusso Medio (J/mm²)</i>
SiC	YAG amorfo	120	3	3	5	40.0	60	360	290.3	1.99E+02

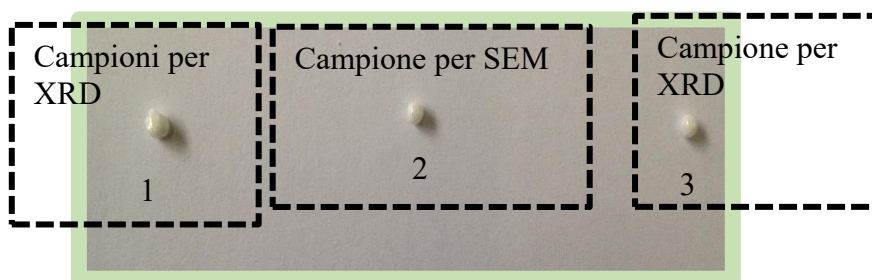


Figura 4.50 Immagine relativa ai campioni ottenuti dalla sinterizzazione delle polveri di YAG amorfo, su un substrato di SiC.

Tabella 4.20 Si riportano le dimensioni dei campioni.

Campione	Massa (g) (+- 0.0001)	Diametro (mm) (+- 0.05)
1	0.0443	3.4
2	0.0314	2.6
3	0.03538	2.75

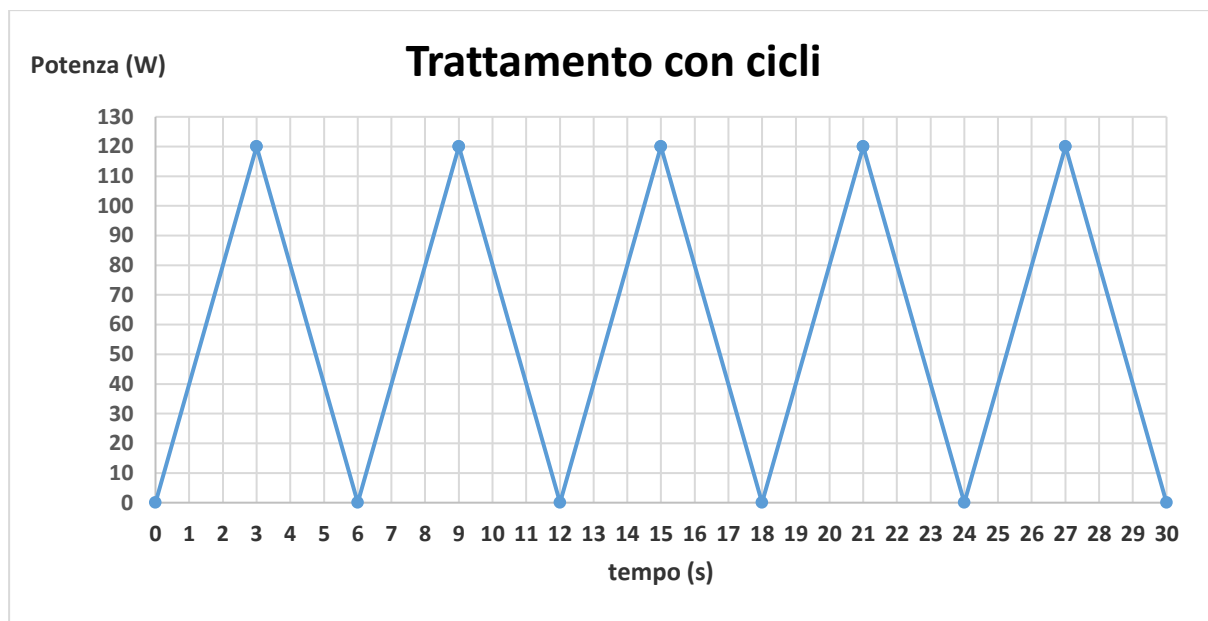


Figura 4.51 Grafico del processo termico con cicli, impostato tramite valore di potenza massima pari a 120 W, tempo di salita 3 s e di discesa 3 s. Il laser eroga potenza sia in fase di salita che in quella di discesa.

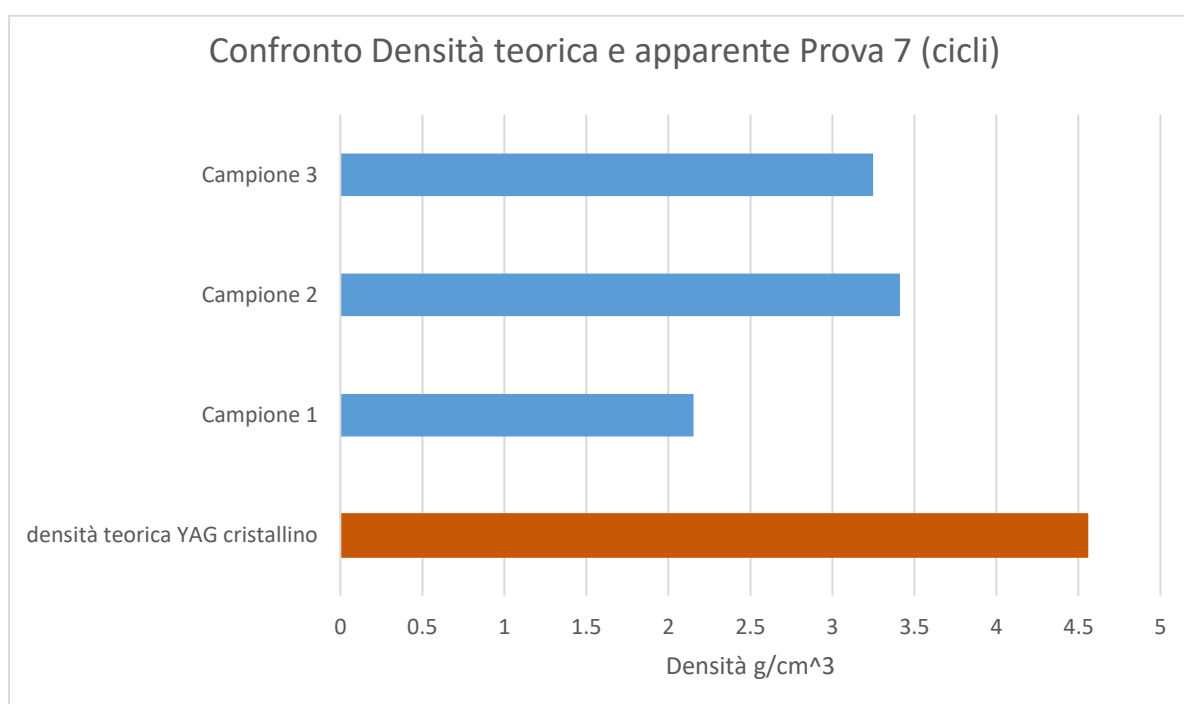


Figura 4.52 Grafico a barre per confrontare le densità apparenti ottenute dal calcolo mediante i valori riportati in tabella 4.20.

Analisi al SEM del campione 1

Specifiche del processo laser: substrato di SiC, polvere di YAG amorfo, cinque cicli con potenza di 120 W, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62 mm.

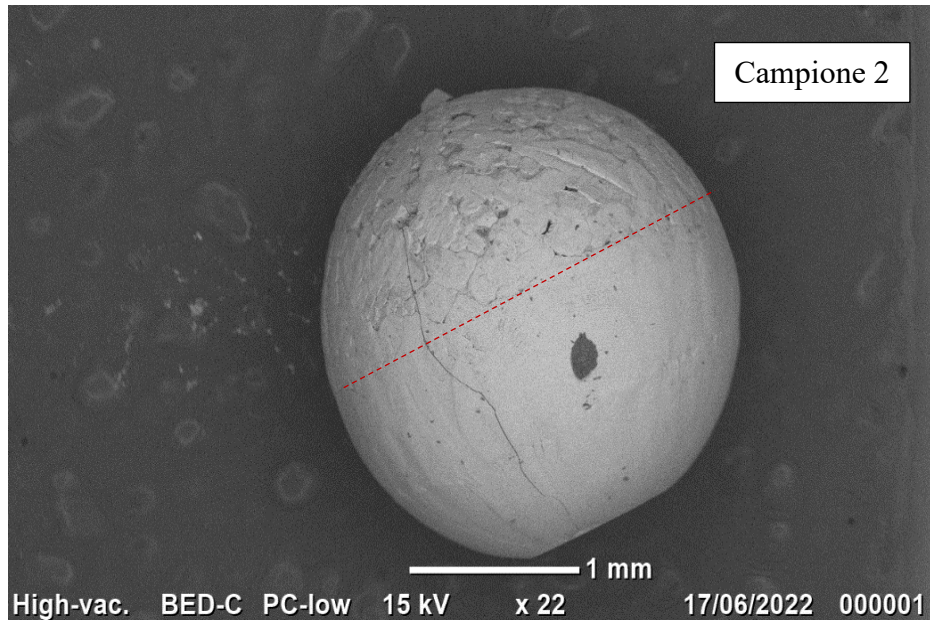


Figura 4.53 Analisi SEM del campione 1, figura 4.50, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di SiC, con cinque cicli di potenza di 120W.

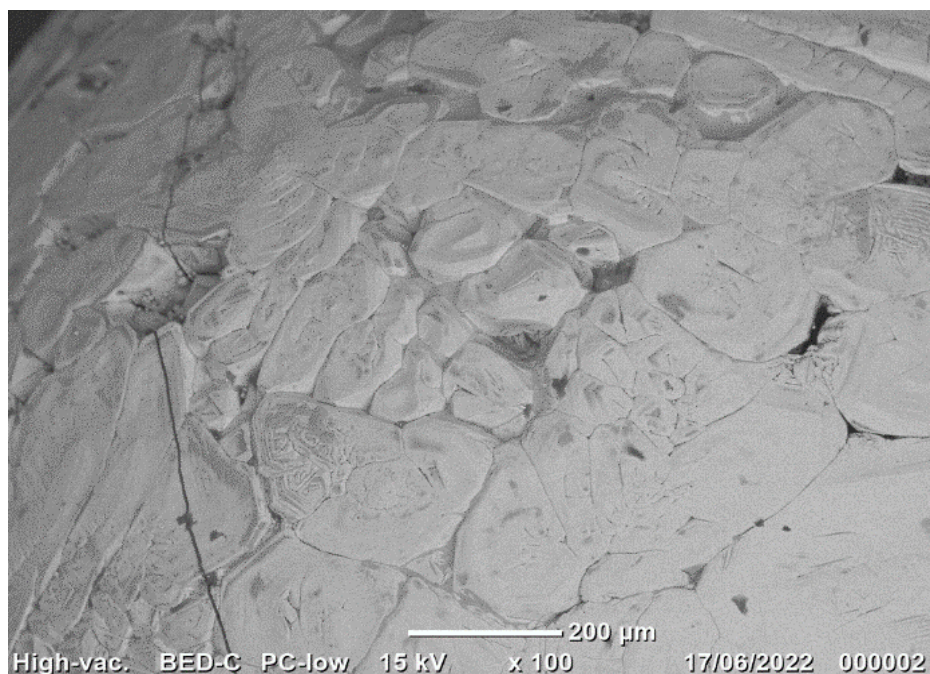


Figura 4.54 Analisi SEM del campione 2.

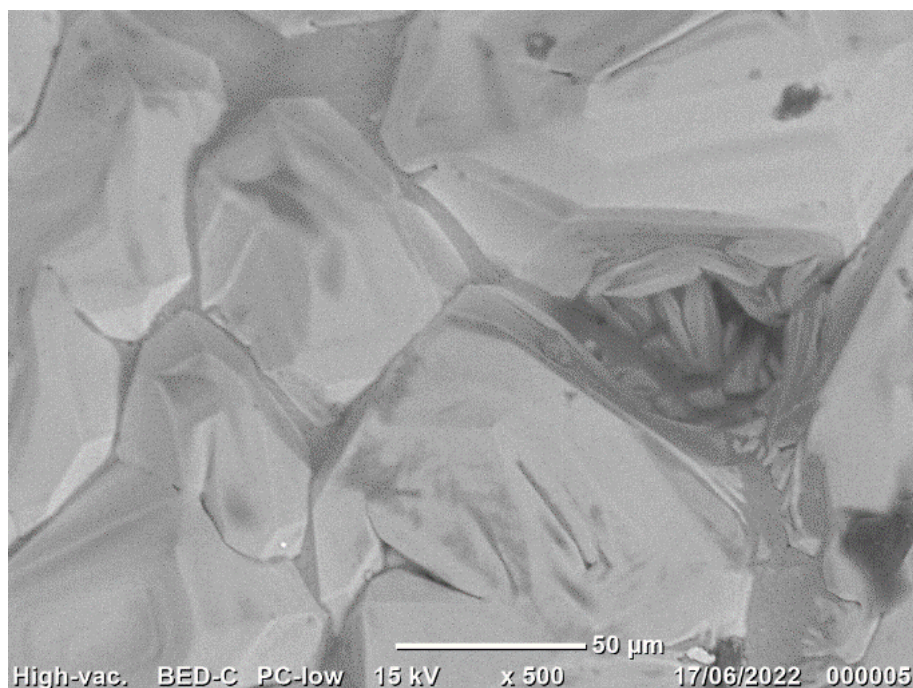


Figura 4.55 Particolare Analisi SEM del campione 2.

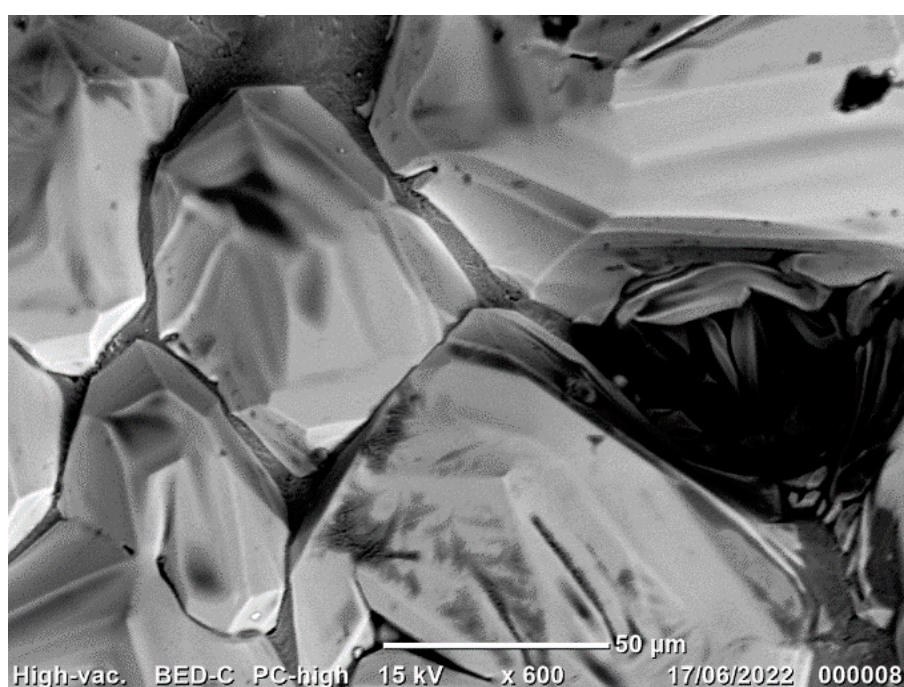


Figura 4.56 Particolare Analisi SEM del campione 2.

Conclusione analisi SEM

Nella figura 4.54 e 4.55, si osservano delle porosità. Il campione presenta delle aree spiccatamente disomogenee, sebbene le porosità del sistema siano minori. Si può vedere in figura 4.53, due zone con morfologia differente: una presenta una superficie liscia e una piena di strutture granulari. Il processo va chiaramente ottimizzato, per individuare i parametri più adatti per ottenere un materiale più denso. Nell'ultima immagine, figura 4.56, si vedono due

aree distinte. La più scura sembrerebbero le zone relative ai bordi di grano della struttura. Sarebbe da svolgere un'analisi EDS per verificare le percentuali di Si, Y e Al, presenti.

Analisi XRD campione 1 e 3

Specifiche del processo laser: substrato di SiC, polvere di YAG amorfo, cinque cicli di potenza 120 W, distanza focale laser 144 mm, diametro di spot 0.62 mm.

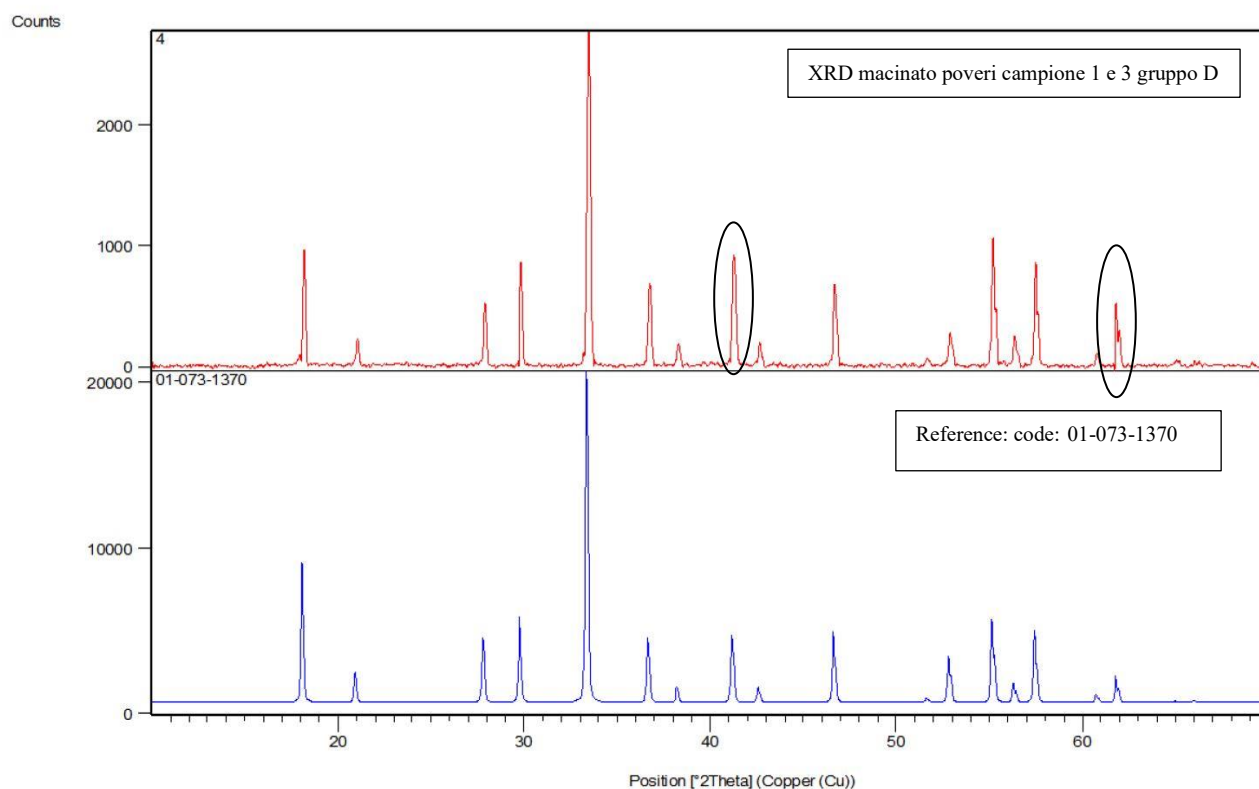


Figura 4.57. Analisi XRD, campione 1 e 3, figura 4.50, ottenuto dal riscaldamento YAG amorfo su substrato di SiC con cinque cicli di potenza di 120W

Conclusioni analisi XRD

Dalle analisi si può concludere che per i parametri usati durante il processo di riscaldamento, si è realizzato il passaggio dello YAG dalla forma amorfa, alla forma cristallina.

Dall'analisi non sono presenti picchi anomali, ma l'intensità di alcuni è maggiore, ciò indica la presenza di fase dello YAG differenti rispetto il reference.

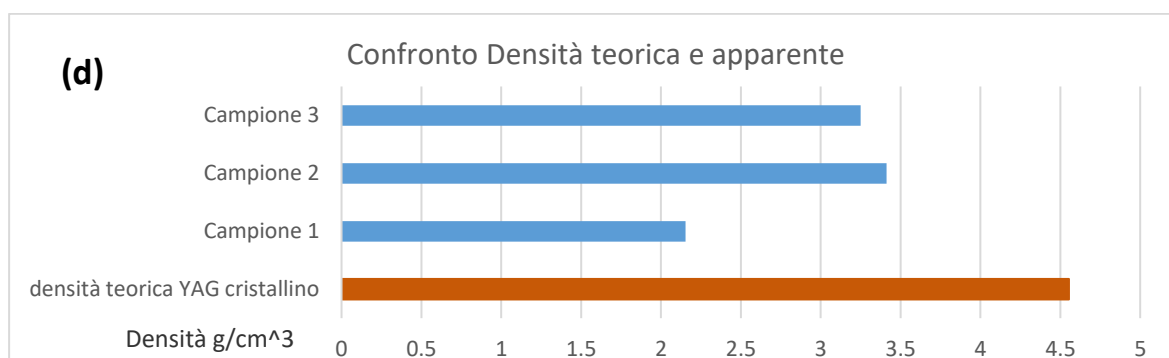
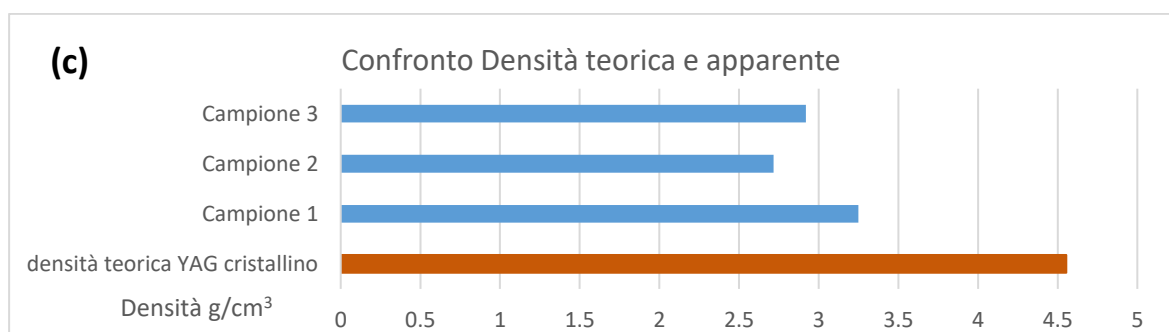
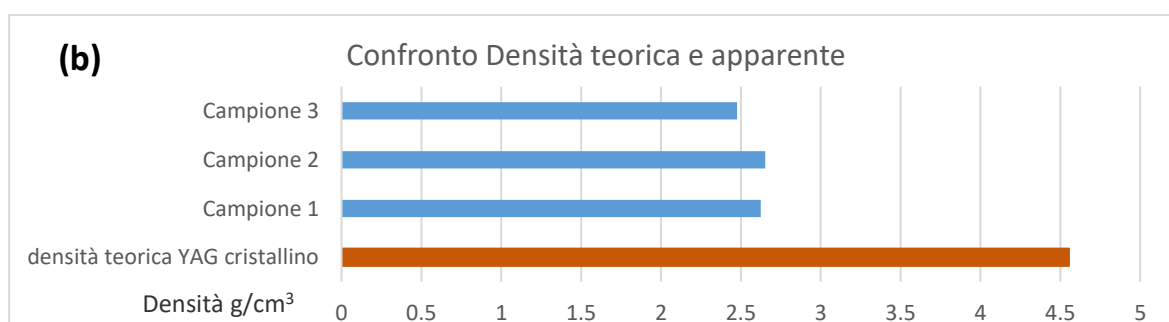
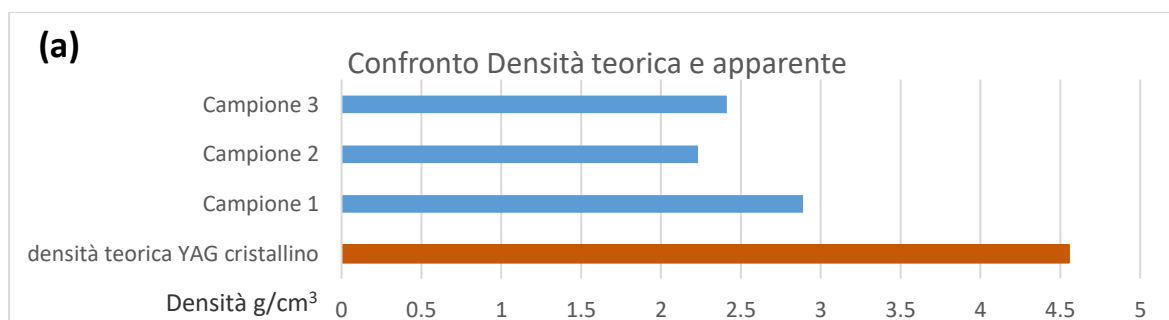


Figura 4.58 Confronto tra i diversi valori di densità apparente ottenuti: **(a)** campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con potenza di 205 W e tempo di 3.31s, **(b)** campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con potenza di 205 W e tempo di 3.31s, **(c)** campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con cinque cicli di potenza a 100 W, **(d)** campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con cinque cicli di potenza a 120 W.

Dal confronto fatto in figura 4.58, è chiaro che i cicli favoriscono la densificazione del materiale. Si vuole precisare che nel caso del campione 1, ottenuto con YAG amorfo su SiC con cinque cicli di potenza a 120W vi è un'anomalia nel peso del campione, di cui le cause non sono state ricercate. Comunque, potrebbe essere che il numero di cicli nel caso del substrato di SiC debbano essere aumentati in numero, in quanto tale fenomeno era già stato riscontrato nel caso dello studio con l'allumina.

I campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con potenza di 205 W e tempo di 3.31s risultano porosi e presentano residui di materiale non fuso. La porosità è anche confermata dal grafico dove si confronta la densità apparente del campione con quella teorica dello YAG cristallino. Si conferma la presenza di YAG cristallino dalle analisi XRD, con alcune anomalie nei picchi rispetto ai picchi del reference.

I campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con potenza di 205 W e tempo di 3.31s, risultano meno porosi, con pochi residui di materiale non fuso. Anche in questo caso la porosità è anche confermata dal grafico dove si confronta la densità apparente del campione con quella teorica dello YAG cristallino. Si conferma la presenza di YAG cristallino dalle analisi XRD, con alcune discrepanze rispetto il grafico del reference.

I campioni ottenuti con YAG amorfo su allumina con cinque cicli con potenza di 100 W risultano meno porosi e non presentano residui di materiale non fuso. La porosità è anche confermata dal grafico dove si confronta la densità apparente del campione con quella teorica dello YAG cristallino. Si conferma la presenza di YAG cristallino dalle analisi XRD.

I campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con cinque cicli con potenza di 120 W, risultano meno porosi con la sola eccezione del campione 1, che presenta una densità apparente bassa. Questo è molto interessante in quanto la seguente prova è stata condotta sul SiC, dove il valore di potenza è stato alzato.

In futuro, bisognerà individuare quale sia la combinazione di potenza per ciclo e numero di cicli per ottenere un materiale più denso.

Conclusioni

Bisogna innanzitutto precisare che qualsiasi variazione, seppur minima può alterare i risultati: di conseguenza ci si propone di effettuare un maggior numero di prove per avere una statistica che possa aiutare a interpretare i risultati, che a volte presentano deviazioni particolari.

Ne è un esempio il set di campioni ottenuti con YAG amorfo su SiC con cinque cicli con potenza di 120 W, dove uno dei campioni presenta una densità apparente relativamente più bassa rispetto gli altri due.

In particolare, l'aspetto che ha fatto maggiormente riflettere è come durante la fase di riscaldamento il materiale inizi a variare il suo comportamento.

È evidente che le polveri di YAG amorfo e di YAG policristallino si comportano in queste prove in maniera differente: sarebbe da investigare come differisce il coefficiente di assorbimento a parità di alcuni parametri, come ad esempio il diametro medio delle particelle.

Sarebbe, perciò, indispensabile investigare in maniera approfondita le proprietà ottiche delle due polveri per poter interpretare i risultati ottenuti dai test. Inoltre, è importante capire come

l'assorbimento possa dipendere da altri parametri fisici, come ad esempio la temperatura o l'angolo di incidenza del fascio laser, la dimensione delle particelle, e altri.

Si potrebbe inoltre aggiungere polveri di SiC alle polveri di YAG.

Sarebbe inoltre utile utilizzare un pirometro e un potenziometro per effettuare un'analisi termica e di potenza assorbita [44], avendo così una maggiore correlazione tra i valori di processo impostati con il laser e quelli ottenuti durante la fase di misurazione.

Sviluppi futuri

Possiamo affermare che tutti e tre i processi hanno mostrato risultati soddisfacenti.

Per quanto riguarda il processo con il vetroceramico SAY, e' già in via di sviluppo una tecnologia di giunzione laser e quindi il processo può essere trasferito su scala pre-industriale, [41], [42].

Nel caso della giunzione con Mo-wrap, bisogna investigare l'influenza del peso sulla giunzione, in particolare come gestire il fenomeno di "squeezing", rendendo il modello ancora più robusto. Sarebbe inoltre importante capire la tecnologia con la quale si intende operare la giunzione. Infatti, i materiali per la giunzione sono fortemente suscettibile a ossidazione. Perciò è importante sviluppare un processo che possa proteggere il materiale durante tutto il processo. Anche in questo caso le caratteristiche di riproducibilità offrono possibilità di studio e spunti per futuri sviluppi. Bisogna comunque approfondire ed eventualmente migliorare le fasi di processo prima di procedere al trasferimento della tecnica su scala pre-industriale.

Per quanto riguarda l'esperienza con il laser, i risultati ottenuti sono molto incoraggianti. Perciò la sperimentazione deve essere improntata a investigare innanzitutto le proprietà ottiche, chimico fisiche e successivamente sviluppare il processo sulla base dei risultati ottenuti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.G.Razzell, S.B.Venkata Siva, P.S.Rama Sreekanth,” Joining and Machining of Ceramic Matrix Composites” Comprehensive Composite Materials, Volume 4, 2000, Pages 689-697, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03915-1>
- [2] F..L.MatthewsY.E.KhalfallaK.Y.Benyounis, “Composites, Joining of” Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, Pages 1391-1395, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03784-X>
- [3] L. L. Snead, T. Nozawa, M. Ferraris, Y. Katoh, R. Shinavski, 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.
- [4] Gianchandani P.K. “Joining of Ceramics and Ceramic Matrix Composites (CMC) for Aerospace and Energy Applications”, Politecnico di Torino, 2018
- [5] M. Ferraris, M. Salvo, V. Casalegno, A. Ciampichetti, F. Smeacetto, M. Zucchetti, “Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors” Journal of Nuclear Materials, vol. 375, 410–415, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.020>

- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] P. K. Gianchandani, V. Casalegno, S. De la Pierre des Ambrois, M. Salvo, G. De Aloysio, L. Laghi, M. Ferraris, “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
- [9] P. K. Gianchandani, V. Casalegno, M. Salvo, G. Bianchi, A. Ortona, M. Ferraris, “SiC foam sandwich structures obtained by Mo-wrap joining” *Materials Letters* 221, 2018, 240–243, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.105>
- [10] P. Palmero, C. Esnouf, L. Montanaro, G. Fantozzi, “Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**, 1565–1573, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.027.
- [11] F. Smeacetto, M. Ferraris, M. Salvo, S.D. Ellacott, A. Ahmed, R.D. Rawlings, A.R. Boccaccini, “Protective coatings for carbon bonded carbon fibre composites” *Ceramics International* 34, 2008, 1297–1301, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.03.012
- [12] P. Tatarko, V. Casalegno, C. Hu, Salvo, Monica Ferraris, Michael J. Reece, “Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered Ti₃SiC₂ MAX phase using Spark Plasma Sintering” *Journal of the European Ceramic Society* 36, 2016, 3957–3967, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.025>
- [13] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mc Murdie, in: M.K. Reser (Ed.), *Phase Diagram for Ceramists*, 1969 Supplement, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1969, p. p165. (Silica Alumina Ytria)
- [14] S. L. Kharatyana,b, H. A. Chatilyana, M. A. Aghayana, and M. A. Rodriguezc, “Non_Isothermal Phenomena in Mo/Si Diffusion Couple: Reaction Kinetics and Structure Formation”, ISSN 1061_3862, *International Journal of Self_Propagating High_Temperature Synthesis*, 2013, Vol. 22, No. 1, pp. 18–26. © Allerton Press, Inc., 2013.

[15] S. H. Kim, S. C. Yeo, G. W. Kang, “Effect of reactant composition on the production of MoSi₂ by self-propagating high-temperature synthesis”, Korean J. Chem. Eng., 24(6), 1095-1100 (2007)

[16] 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.

[17] M. de Vivo, “Giunzioni di compositi SiCf/SiC per applicazioni nel settore dell’energia nucleare”, Politecnico di Torino 2021.

[18] A. De Zanet, “Selection of Joining Materials for Light Water Reactors” Politecnico di Torino, 2019.

[19] H. Okamoto, “Mo-Si (Molybdenum-Silicon)”. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2011, 32(2): p. 176-176, doi: 10.1007/s11669-010-9843-0.

[20] https://www.htl.fraunhofer.de/content/dam/htl/de/%C3%9Cber%20uns/publikationen/Bauteilfertigung/Gadelmeier_Schmidt_Joining_of_Ceramic_and_Metal_Parts_Goeller_Verlag.pdf

Ultimo accesso: 04/07/2022 ore 13:08

[21] 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.

[22] M. Ferraris, V. Casalegno, S. Rizzo a, M. Salvo, T.O. Van Staveren, J. Matejicek, “Effects of neutron irradiation on glass ceramics as pressure-less joining materials for SiC based components for nuclear applications” Journal of Nuclear Materials 429 (2012) 166–172 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.035>

[23] G. Q. Beale, F. J. Arteaga, and W. M. Black, “Design and Evaluation of a Controller for the Process of Microwave Joining of Ceramic” IEEE Transactions on industrial electronics, vol. 39, No. 4, august 1992

[24] O. I. Get'man, V. V. Panichkina, L. N. Paritskaya, V. V. Skorokhod, A. V. Samelyuk, Yu. V. Bykov, A. G. Ereemeev, “Effect of microwave heating on the mass transfer, phase formation, and microstructural transformations in the Y₂O₃–Al₂O₃ diffusion couple” Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 53, Nos. 1-2, May, 2014.
doi: <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9582-6>

[25] M. Yang, S. Duan, J. Duan, X. Wang, X. Li, F. Meng, J. Zhange, “Extra projection data identification method for fast-continuous-rotation industrial cone-beam CT”, *Journal of X-Ray Science and Technology* 21, 2013, 467–479. doi:10.3233/XST-130402

[26] Kamal K. Kar Editor, “Composite Materials Processing, Applications, Characterizations” ISBN 978-3-662-49512-4 , DOI 10.1007/978-3-662-49514-8

[27] M. Ferraris, V. Casalegno*, F. Smeacetto, M. Salvo, “Glass as a joining material for ceramic matrix composites: 25 years of research at Politecnico di Torino” *International Journal of Applied Glass Science*. - ISSN 2041-1286. - 11(2020), pp. 569-576.

[28] S. Somiya, F. Aldiger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, “Handbook of *Advanced Ceramics*, Volume II: Processing and their Applications” Elsevier academic press.

[29] A.S. Ali “Application of Nanomaterials in Environmental Improvement”, doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91438>

[30] LIA Handbook of LASER Material Processing, editor in chief John F. Ready, 1st edition.

[31] Springer Handbook of Lasers and Optics Träger (Ed.), Editor Prof. Dr. Frank Träger University of Kassel Department of Physics Heinrich-Plett-Str. 40 34132 Kassel Germany

[32] <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/yttrium-aluminium-garnet-yag> Ultimo accesso 24/06/2022 18:20

[33] S. Sagi, S. Hayun, “High-temperature heat capacity of SPS-processed Y₃Al₅O₁₂ (YAG) and Nd:YAG” *J. Chem. Thermodynamics* 93 (2016) 123–126

[34] M. Poulos, S. Giaremis , J. Kioseoglou , J. Arvanitidis, D. Christofilos, S. Ves, M. P. Hehlen, N. L. Allan, C. E. Mohn, K. Papagelis, “Lattice dynamics and thermodynamic properties of Y₃Al₅O₁₂ (YAG), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 162 (2022) 110512

[35] J. Leitner, P. Vončka, D. Sedmidubský, P. Svoboda, “Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides” *Thermochimica Acta* 497 (2010) 7–13
doi:10.1016/j.tca.2009.08.002

[36] M. E. Innocenzi, R. T. Swimm, M. Bass, R. H. French, M. R. Kokta, “Optical-Absorption in Undoped Yttrium-Aluminum-Garnet” *Journal of Applied Physics* 68, 1200 (1990)
<https://doi.org/10.1063/1.346717>

[37] T. Ibn-Mohammed, C.A. Randall, K.B. Mustapha, J. Guo, J. Walker, S. Berbano, S.C.L. Koh, D. Wang, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, "Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector" *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019) 5213–5235
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011>

[38] M. Michálková, J. Kraxner, M. Michálek, D. Galusek, "Preparation of translucent YAG glass/ceramic at temperatures below 900 °C", *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 2581–2585, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.011>

[39] Dr. E. Siores, Mr. D. Do Rego, "Microwave applications in materials joining", *Journal of Materials Processing Technology* 48, 1995, 619--625

[40] W. Lippmann, J. Knorr, R. Wolf, R. Rasper, H. Exner, A.-M. Reinecke, M. Nieher, R. Schreiber, "Laser joining of silicon carbide—a new technology for ultra-high temperature resistant joints" *Nuclear Engineering and Design* 231 (2004) 151–161 doi: 10.1016/j.nucengdes.2004.03.002

[41] M. Herrmann*, W. Lippmann, A. Hurtado "Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂-based glass-ceramic fillers for the laser-supported joining of SiC" *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 1935–1948, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.019>

[42] M. Herrmann, W. Lippmann, A. Hurtado, "High-temperature stability of laser-joined silicon carbide components" *Journal of Nuclear Materials* 443, 2013, 458–466,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.067>

[43] A. N. Samant, N. B. Dahotre Laser machining of structural ceramics—A review *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 969–993.

[44] I. Miyamoto, A. Horn, Jens Gottmann, "Local Melting of Glass Material and Its Application to Direct Fusion Welding by Ps-laser Pulses", *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* Vol. 2, No. 1, 2007

[45] Carbolite Tube Furnace up to 1600°C – STF / TZF – Laboratory Supplier, Lab Supplier Malaysia, Lab Furniture Supplier, Laboratory Equipment, Lab Equipment Distributor Malaysia, Laboratory Furniture from Tay Scientific (labstoreonline.com) Ultimo accesso 4/07/2022 ore 15:42

[46] https://www.disat.polito.it/it/il_dipartimento/strutture_interne/laboratori_interni/laboratorio_di_diffrattometria_a_raggi_x Ultimo accesso 04/07/2022

[47] JCM-6000Plus Versatile Benchtop SEM (Tabletop SEM) | Products | JEOL Ltd. Ultimo accesso 04/07/2022

[48] <https://www.composites.polito.it/> Ultimo accesso 04/07/2022

[49] <https://www.composites.polito.it/facilities.html> Ultimo accesso 04/07/2022

[50] <https://www.j-tech.polito.it/> Ultimo accesso 04/07/2022

[51] <https://www.j-tech.polito.it/facilities> Ultimo accesso 04/07/2022