

**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 per compositi a base  
di carburo di silicio**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatore**

prof. Monica Ferraris

**Candidato**

Stefano De Angelis

Luglio 2024



## Prefazione

Il settore chimico emette significative quantità di inquinanti come  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  durante l'intero ciclo di produzione e consumo. Ridurre il consumo energetico, i costi di produzione e le emissioni è fondamentale, e ciò è possibile grazie ai progressi nel campo dei materiali.

Questa tesi esplora l'innovazione nei materiali per migliorare l'efficienza e ridurre l'impatto ambientale. Il lavoro di tesi sperimentale si divide in due parti principali. La prima parte esplora la fattibilità tecnica per la giunzione di materiali compositi a matrice ceramica tramite ceramici derivati da polimeri (PDC). Nel dettaglio, i materiali compositi a matrice ceramica hanno eccellenti proprietà termiche, chimiche e meccaniche, ma i loro costi elevati e il consumo energetico limitano le applicazioni. Le giunzioni e i polimeri precursori come materiale di giunzione offrono una soluzione promettente. L'esperimento ha coinvolto la costruzione di giunzioni e rivestimenti, con analisi tramite diffrazione a raggi X, microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

È stato impiegato un precursore polimerico di carburo di silicio caricato con particelle di carburo di silicio, chiamato Theton (dal nome della ditta USA presso la quale è stato acquistato) e due tipologie di substrati in CMC (composito a matrice ceramica rinforzato con fibre ceramiche, forniti da CEA-Francia). Il primo consiste in lastre costituite da una matrice di carburo di silicio rinforzata da fibre di carburo di silicio ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ); mentre il secondo è un sistema tubo-tappo, entrambi realizzati in  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . Lo studio iniziale ha interessato le lastre di  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , in primis con il solo Theton sottoposto a trattamento termico per studiarne il comportamento, ed in seguito è stato replicato il medesimo trattamento con il Theton caricato con fibre di carburo di silicio. Esse sono state sintetizzate a partire dall'uso di due tipologie di reagenti: fibre di carbonio e wafer di silicio. L'aggiunta dei riempitivi ha enormemente migliorato il grado di coesione del materiale risultante; invece, al fine di migliorare l'adesione tra il materiale di giunzione e i substrati è stata precedentemente svolta un'operazione di modifica superficiale del substrato tramite trattamento al plasma.

La seconda parte del progetto riguarda lo studio dei parametri operativi ottimali per realizzare giunzioni tramite saldatura laser. Questa tecnica offre riscaldamento localizzato e bassi tempi di esposizione, con un conseguente basso consumo energetico rispetto ai metodi tradizionali. L'iniziale stato dell'arte comprende caratteristiche generali della saldatura laser e aspetti dei materiali vetroceramici, in particolare SAY, composto da ossido di ittrio (III), ossido di alluminio e silice. I substrati utilizzati sono stati i sistemi tubo-tappo in matrice di carburo di silicio rinforzata con fibre di carburo di silicio. Diversi campioni sono stati realizzati con le migliori condizioni operative e analizzati tramite CT-scan, microscopia elettronica a scansione ed emissione di campo (FESEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDS). L'analisi ha verificato la qualità, l'efficacia della giunzione e la composizione del materiale. In conclusione, i risultati positivi dimostrano il grande potenziale e applicabilità nel settore aerospaziale e nucleare delle tecniche di giunzione studiate, con suggerimenti per miglioramenti e prospettive future.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b> .....	1
1.1	<i>Materiali compositi a matrice ceramica (CMC)</i> .....	1
1.2	<i>Struttura e obiettivi di tesi</i> .....	4
1.3	<i>Tecniche di giunzione</i> .....	5
1.3.1	<i>Reaction forming bonding</i> .....	6
1.3.2	<i>Refractory Metal-Wrap</i> .....	7
1.3.3	Brasatura.....	8
1.3.4	Giunzione a base di fasi MAX.....	9
1.3.5	<i>Diffusion bonding</i> .....	11
1.3.6	<i>Diffusion bonding con interlayer</i> .....	13
1.3.7	Giunzione attraverso fase vetrosa/vetroceramica .....	13
1.3.8	Giunzione <i>total-SiC</i> .....	14
1.3.9	Giunzione laser .....	16
1.4	<i>Metodi di giunzione adottati</i> .....	16
1.5	<i>Classificazione dei polimeri preceramici</i> .....	17
1.6	<i>Processo</i> .....	22
1.6.1	Reticolazione .....	23
1.6.2	Pirolisi.....	24
1.6.3	Cristallizzazione .....	24
1.7	<i>Riempitivi</i> .....	26
1.7.1	Attivi.....	27
1.7.2	Passivi.....	28
1.7.3	Fondibili .....	29

<b>2</b>	<b>Attività sperimentale</b> .....	31
2.1	<i>Strumenti e materiali per la sintesi dei riempitivi</i> .....	31
2.2	<i>Precursore polimerico; Theton</i> .....	32
2.3	<i>SiC<sub>f</sub>/SiC</i> .....	32
2.4	<i>Preparazioni del SiC<sub>f</sub>/SiC</i> .....	32
2.4.1	Taglio del SiC <sub>f</sub> /SiC.....	32
2.4.2	Pulizia del SiC <sub>f</sub> /SiC.....	33
2.4.3	Modifica superficie del SiC <sub>f</sub> /SiC.....	33
2.4.4	Preparazione del materiale di giunzione.....	34
2.5	<i>Processo</i> .....	34
2.5.1	Curing.....	34
2.5.2	Pirolisi.....	35
2.6	<i>Impiego del vetroceramico SAY come materiale di giunzione</i> .....	36
2.7	<i>Materiali e preparazione del sistema di giunzione</i> .....	40
2.8	<i>Analisi</i> .....	40
2.8.1	Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	40
2.8.2	Diffrazione a Raggi-X (XRD).....	41
2.8.3	Spettroscopia a dispersione di energia (EDS).....	42
2.8.4	Scansione termografica computerizzata (CT-scan).....	42
<b>3</b>	<b>Risultati e discussioni</b> .....	43
3.1	<i>Fibre di carburo di silicio</i> .....	43
3.2	<i>Theton</i> .....	48
3.3	<i>SAY</i> .....	56
<b>4</b>	<b>Conclusioni e prospettive</b> .....	71
<b>5</b>	<b>Bibliografia</b> .....	73
<b>6</b>	<b>Ringraziamenti</b> .....	77

## Indice delle figure

<b>Figura 1.1:</b> Diverse di caratteristiche, categorie e applicazioni dei ceramici [1].	2
<b>Figura 1.2:</b> Schema di uno scambiatore di calore con elementi ceramici da usare in un'unità di vaporizzazione di $H_2SO_4$ ad alta pressione e temperatura [7].	3
<b>Figura 1.3:</b> Ossidazione con vapore ad alta temperatura del SiC LPS, del SiC-CVD e dello Zircaloy-2 per 72h a 1200 e 1400°C [9].	4
<b>Figura 1.4:</b> Schema di preparazione della giunzione SiC-SiC [50].	7
<b>Figura 1.5:</b> Coefficienti di dilatazione termica per i materiali di giunzione RM-Wrap, calcolati in base alla loro composizione [15].	8
<b>Figura 1.6:</b> Schema di brasatura per substrato di SiC e con metallo d'apporto Zr-Cu [19].	9
<b>Figura 1.7:</b> Elementi della tavola periodica presenti nelle fasi MAX e nella cella unitaria per $n=1$ [20].	10
<b>Figura 1.8:</b> Fotografie e micrografie SEM di strutture porose $Cr_2AlC$ elaborate tramite sinterizzazione senza pressione, tecnica spacerholder, metodo di replica e produzione additiva [20].	10
<b>Figura 1.9:</b> Schemi della camera sottovuoto, degli elettrodi e dello stampo di pressatura del sistema SPS [23].	12
<b>Figura 1.10:</b> Effetti della preossidazione e della temperatura sulla microstruttura (a) e resistenza a taglio (b) [26].	14
<b>Figura 1.11:</b> Illustrazione schematica (con riferimenti) di una sezione trasversale di una giunzione [27].	15
<b>Figura 1.12:</b> Reazioni chimiche degli step intermedi [27].	16
<b>Figura 1.13:</b> Rappresentazione generale di un'unità strutturale di un polimero a base di silicio [30].	18
<b>Figura 1.14:</b> Sommario delle classi principali dei PCPs [31].	18
<b>Figura 1.15:</b> Classi più comuni di PDCs insieme alle loro proprietà, influenzate dalla chimica del precursore [31].	19
<b>Figura 1.16:</b> Tipi generali di poli(carbosilani) come precursori per ceramiche [30].	20
<b>Figura 1.17:</b> Reazione di dealogenazione riduttiva di Wurtz [30].	20

<b>Figura 1.18:</b> Strategie di sintesi dei poli(carbosilazani) partendo dai clorosilani [30].	21
<b>Figura 1.19:</b> Sintesi dei poli(carbosilazani) con reazione di deidrocondensazione catalitica [30].	21
<b>Figura 1.20:</b> Reazione generale di sintesi dei poli(silossani) [30].	21
<b>Figura 1.21:</b> Sintesi dei poli(silossani) arricchiti di carbonio [30].	22
<b>Figura 1.22:</b> Trasformazione termica di un polimero a base di silicio in ceramico [30].	23
<b>Figura 1.23:</b> Perdita in massa con la temperatura nel caso di poli(carbosilano) in atmosfera inerte [13].	25
<b>Figura 1.24:</b> Trasformazione strutturale durante la decomposizione termica del polimero preceramico (poli(carbosilano)) [36].	26
<b>Figura 1.25:</b> Effetti di diversi riempitivi sui PDCs [13].	26
<b>Figura 1.26:</b> Schema di reazione tra un PDCs e un riempitivo attivo [36].	27
<b>Figura 1.27:</b> Modulo di Rottura di CrSi <sub>2</sub> e MoSi <sub>2</sub> riempiti al (40 vol%) PSS pirolizzati a 1300°C e 1500°C in atmosfera di azoto (0,8 Mpa) in funzione della porosità residua totale [36].	28
<b>Figura 2.1:</b> Blocco di fibre di carbonio.	31
<b>Figura 2.3:</b> Lastra di SiC <sub>f</sub> /SiC (a), tubo di SiC <sub>f</sub> /SiC (b), tappo di SiC <sub>f</sub> /SiC (c).	32
<b>Figura 2.4:</b> Taglio della lastra di SiC <sub>f</sub> /SiC in substrati adatti con la Brilliant 220.	33
<b>Figura 2.5:</b> PlasmaTEC-X OEM – Plasma atmosferico.	34
<b>Figura 2.6:</b> Binder ED 23 camera di riscaldamento.	35
<b>Figura 2.7:</b> Carbolite Gero STF 16/180 forno tubolare.	35
<b>Figura 2.8:</b> Nabertherm 1300 fornace ad aria.	36
<b>Figura 2.9:</b> Macinatore (a), (b).	37
<b>Figura 2.10:</b> Setacciatore (a) e setaccio (b).	37
<b>Figura 2.11:</b> DTA del SAY, da 20 a 1400°C con rampa di riscaldamento di 25 K/min (Gruppo GLANCE, DISAT, Politecnico di Torino, curva riprodotta a partire dai dati per chiarezza visiva).	38
<b>Figura 2.12:</b> Micrografia SEM dello strato di giunzione vetroceramico SAY A) prima e B) dopo esposizione a flusso neutronico di 5 dpa nel corso di un anno [45].	39
<b>Figura 2.13:</b> Spettro XRD dello strato di un campione massivo di vetroceramico SAY sottoposto a trattamento termico uguale a quello di giunzione [42].	39

<b>Figura 2.14:</b> Laserline LDF 4000-40 e sistema tubo-tappo pre-giunzione.....	40
<b>Figura 3.1:</b> Fibre di C e il silicio nei due sistemi dopo trattamento termico. ....	44
<b>Figura 3.2:</b> Confronto tra gli spettri dei raggi X ottenuti dai due campioni in esame. ....	45
<b>Figura 3.3:</b> Disco 3 dopo processo termico (a), (b), (c). ....	45
<b>Figura 3.4:</b> Disco 2 dopo processo termico (a), (b).....	46
<b>Figura 3.5:</b> Disco 1 dopo processo termico.....	46
<b>Figura 3.6:</b> Confronto e indicizzazione degli spettri dei raggi X ottenuti dai tre campioni in esame (a), (b).....	47
<b>Figura 3.7:</b> Precursore di carburo di silicio post trattamento in stufa.....	48
<b>Figura 3.8:</b> Precursore di carburo di silicio dopo pirolisi.....	49
<b>Figura 3.9:</b> Aggiunta dei riempitivi nel polimero.....	50
<b>Figura 3.10:</b> Precursore di carburo di silicio miscelato con fibre di SiC dopo pirolisi. ....	50
<b>Figura 3.11:</b> Rivestimento di precursore di carburo di silicio miscelato con fibre di SiC dopo pirolisi al SEM (a), (b). ....	51
<b>Figura 3.12:</b> Sistema tubo-tappo giuntato, dopo reticolazione (a) e dopo pirolisi e sinterizzazione(b). ....	51
<b>Figura 3.13:</b> Immagine CT-scan del campione tubo tappo giuntato (a), (b). ....	52
<b>Figura 3.14:</b> rivestimento e giunzione con nuove fibre, dopo reticolazione (a) e dopo pirolisi e sinterizzazione (b). ....	53
<b>Figura 3.15:</b> Lucidatrice. ....	53
<b>Figura 3.16:</b> Campione giuntato dopo inglobamento in resina, taglio e lucidatura.....	54
<b>Figura 3.17:</b> Lastre di SiC <sub>f</sub> /SiC giuntate con Theton e fibre di SiC al FESEM (a), (b), (c), (d). .	55
<b>Figura 3.18:</b> Sistema tubo tappo giuntato con fibre di SiC. ....	56
<b>Figura 3.19:</b> Tappo-tubo insieme allo slurry.....	56
<b>Figura 3.20:</b> Tubo dopo trattamento laser (non si è legato al tappo).....	57
<b>Figura 3.21:</b> Campione dopo saldatura laser. ....	58
<b>Figura 3.22:</b> Immagine alla CT-scan del campione T5 dopo saldatura laser (a), (b). ....	58
<b>Figura 3.23:</b> Immagine alla CT-scan del campione T5 dopo saldatura laser, riguardo i 3 punti di giunzioni ricavati con 11 mm di defocus (a), (b), (c). ....	59

<b>Figura 3.24:</b> Fotografia (a) e immagine alla CT-scan (b) del campione T8 dopo saldatura laser, rappresentante uno dei 3 punti di giunzione ottenuto con 6 secondi di esposizione. ....	60
<b>Figura 3.25:</b> Immagine alla CT-scan del campione T6 dopo saldatura laser. ....	61
<b>Figura 3.26:</b> Immagine alla CT-scan del campione T7 dopo saldatura laser. ....	61
<b>Figura 3.27:</b> Immagine al FESEM del campione T6 con elettroni secondari (a), con elettroni retrodiffusi (b). ....	63
<b>Figura 3.28:</b> Immagine al FESEM del campione T6 con elettroni retrodiffusi (a), (b).....	63
<b>Figura 3.29:</b> Immagine al FESEM della struttura del SAY nella zona cerchiata in verde nel campione T6.....	64
<b>Figura 3.31:</b> Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T6 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 6 (b).....	65
<b>Figura 3.32:</b> Immagine al FESEM del campione T7 a diversi ingrandimenti dopo saldatura laser (a), (b), (c). ....	66
<b>Figura 3.33:</b> Immagine al FESEM del campione T7 dopo saldatura laser con elettroni retrodiffusi. ....	67
<b>Figura 3.34:</b> Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T7 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 6 (b).....	67
<b>Figura 3.35:</b> Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T7 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 7 (b).....	68
<b>Figura 3.36:</b> Immagine al FESEM di un campione giuntato laser con substrati di SiC e SAY come materiale di giunzione. ....	69
<b>Figura 3.37:</b> Immagine al FESEM di un campione costituito da due tubi di SiC/SiC giuntati in forno (a), (b). ....	69
<b>Figura 3.38:</b> Immagine alla CT-scan del campione T27 dopo il processo di giunzione laser.....	70

## Indice delle tabelle

<b>Tabella 2.1.</b> Composizione in massa del SAY [42].....	36
<b>Tabella 2.2.</b> Temperature caratteristiche del vetro SAY, ottenute con analisi DTA [44]. .....	38
<b>Tabella 3.1.</b> Condizioni operative adottate nei test sperimentali.....	62
<b>Tabella 3.2.</b> Composizione atomica % del punto 5 del campione T6 mediante EDS. ....	64
<b>Tabella 3.3.</b> Composizione atomica % del punto 6 del campione T6 mediante EDS. ....	65
<b>Tabella 3.4.</b> Composizione atomica % del punto 6 del campione T7 mediante EDS. ....	67
<b>Tabella 3.5.</b> Composizione atomica % del punto 7 del campione T7 mediante EDS. ....	68



# 1 Introduzione

Lo studio dei materiali è una branca della scienza di fondamentale importanza, visto che i materiali caratterizzano gli aspetti quotidiani della vita e da essi dipendono il progresso delle tecnologie e lo sviluppo di nuove applicazioni in ogni settore. Questa è la ragione per la quale un miglioramento continuo sotto l'aspetto ambientale, tecnologico ma soprattutto energetico dipende significativamente dallo studio di materiali innovativi. Il rafforzamento della relazione tra scienza dei materiali e applicazione dell'ingegneria chimica è fondamentale per realizzare processi fondati sulla sostenibilità e il recupero energetico: il requisito principale è la conoscenza delle relazioni tra tutte le strutture e le proprietà dei materiali e l'appropriato ambito di applicazione, senza trascurare i costi energetici.

A partire da 30 anni fa, si iniziò ad esaminare nuovi materiali ceramici per applicazioni strutturali in ambienti "dannosi": componenti che sono coinvolti nello scambio di calore, dove sono perennemente sottoposti oltre che a sollecitazioni meccaniche e strutturali, ma anche a condizioni chimiche severe. Così come elementi applicati in ambienti estremamente umidi in cui possono incorrere fenomeni di corrosione [1]. A causa di queste problematiche è diventata sempre più concreta l'idea di impiegare materiali caratterizzati da ottime proprietà meccaniche e termiche, anche in grado di resistere a sollecitazioni chimiche, come i materiali ceramici e compositi a matrice ceramica [2].

Tuttavia, la sfida nell'impiego di questa tipologia di materiali sta nella modellazione di elementi di grandi dimensioni e con configurazione articolata. Infatti, un materiale ceramico essendo fragile e caratterizzato da una bassa tenacità, non può essere lavorato al pari di un acciaio. Di conseguenza risulta un traguardo impossibile creare componenti di grosse dimensioni o voluminosi con geometria complicata a partire da materiali ceramici. La soluzione più adatta risulta essere quella di realizzare una giunzione con un materiale ceramico di componenti di geometria semplice, così da avere uno scenario molto largo di opportunità funzionali e costruttive.

La sfida tecnologica di adesso nell'ambito energetico si proietta sulla realizzazione efficace di giunzioni tra ceramici ad elevate performance, impiegando i metodi ed i materiali alle precise applicazioni. Il carburo di silicio e i compositi SiC/SiC sono dei materiali influenzati da elevate prestazioni e che sono in grado di lavorare in condizioni difficili, per questo viene esaminato al fine di capire in quali nuovi settori possa essere implementato. In particolare, l'attenzione è rivolta anche alle ceramiche derivate dai polimeri (*Polymer Derived Ceramics* - PDC): questa tecnologia emergente rappresenta un approccio interessante per assicurare l'abbassamento dei consumi energetici [3] grazie alla possibilità di usare temperature di processo inferiori a quelle necessarie per la produzione dei materiali ceramici tramite metodi tradizionali.

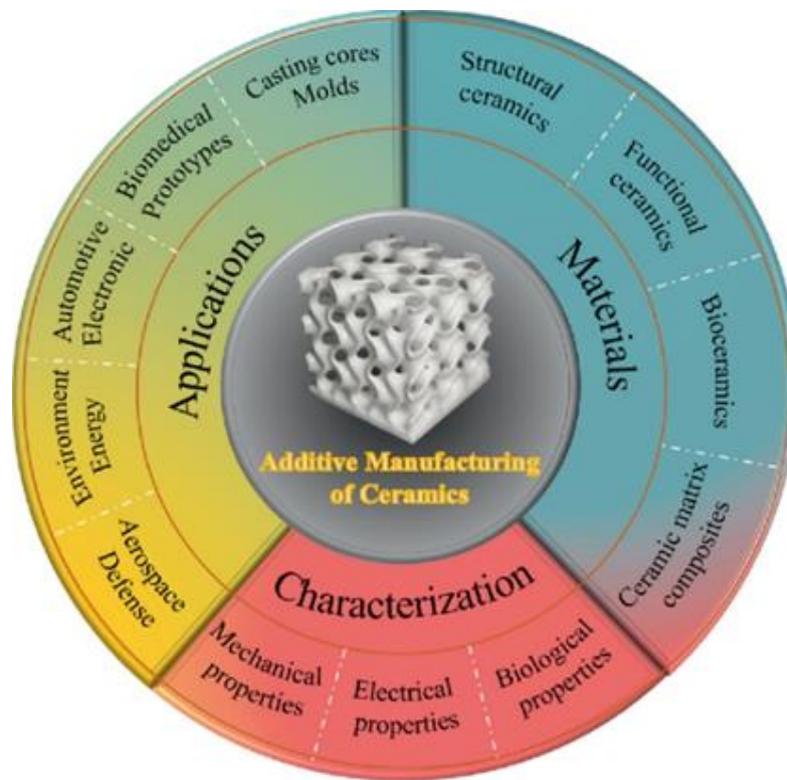
## 1.1 Materiali compositi a matrice ceramica (CMC)

I materiali compositi a matrice ceramica sono formati da due elementi fondamentali:

- una matrice ceramica, che costituisce la fase continua del materiale ed è responsabile dell'elevata resistenza alla corrosione e alle alte temperature. Alcuni esempi possono essere: il carburo di silicio (SiC) e l'ossido di alluminio ( $Al_2O_3$ );
- una fase di rinforzo, rappresentata da fibre, responsabili delle proprietà meccaniche del materiale. Il carburo di boro, la grafite e il carburo di silicio sono alcune delle diverse tipologie di materiali che possono costituire la fase di rinforzo all'interno di un CMC.

I materiali compositi a matrice ceramica suscitano un notevole interesse in una vasta gamma di settori industriali, con particolare rilevanza negli scenari di trasferimento e distribuzione di energia, nonché per il risparmio energetico. Ciò deriva dalle loro caratteristiche di spicco, come la durezza significativa, la resistenza alle alte temperature, l'alta stabilità chimica e l'inerte comportamento ambientale (Figura 1.1). Concepite come materiali inorganici, risultano dalla combinazione chimica di elementi metallici e non metallici, confezionati soprattutto attraverso sofisticati processi di sinterizzazione. La loro struttura può presentare configurazioni cristalline, amorf

o una combinazione di entrambe. Tuttavia, un inconveniente rilevante consiste nella loro intrinseca tendenza alla fragilità.

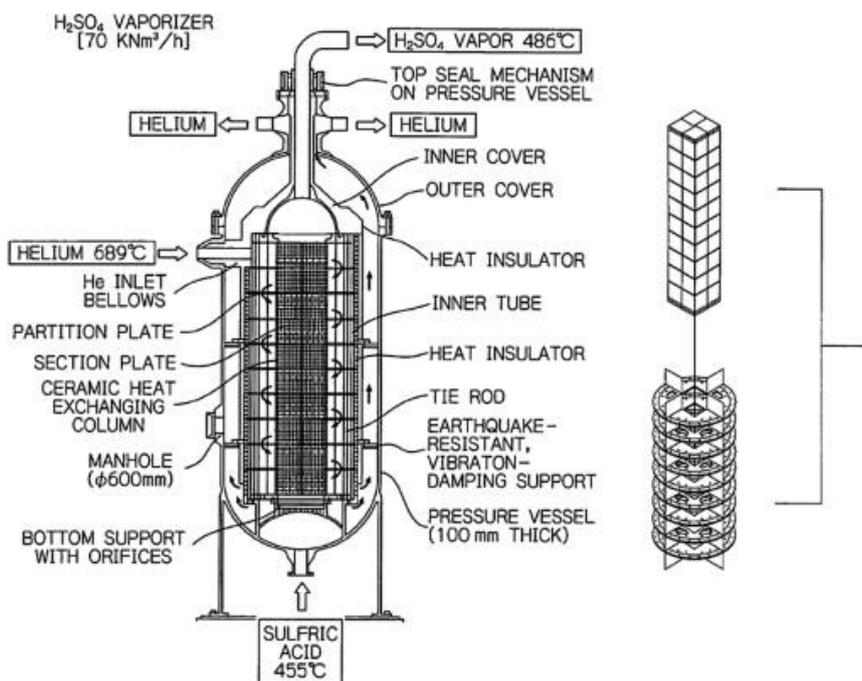


**Figura 1.1:** Diverse di caratteristiche, categorie e applicazioni dei ceramici [1].

Nel dettaglio, le turbine a gas rappresentano una delle svariate applicazioni caratterizzate da temperature che sono maggiori di 1000 gradi celsius, in cui i materiali ceramici possono essere coinvolti [4]. Sempre in questo tipo di applicazione, i compositi a matrice ceramica (CMC) rinforzati con fibre rappresentano dei materiali innovativi e leggeri per elementi fermi e dinamici. I rivestimenti barriera, ambientali e termici, formati da strati ceramici sono fondamentali per la protezione di substrati metallici da fenomeni di corrosione e dalle alte temperature [1].

Negli ultimi anni le celle a combustibile a ossido solido (SOFC) stanno suscitando un forte interesse dal punto di vista industriale. Questi sistemi convertono l'energia chimica direttamente in energia elettrica usando però anche combustibili più sostenibili come: biogas e metano. Nell'implementazione di queste apparecchiature ricoprono un ruolo significativo i materiali ceramici come sigillanti, adatti sia da un punto di vista strutturale che di compatibilità chimica (lavorando in ambienti ossidanti e riducenti dei combustibili e dell'aria) [4], [5].

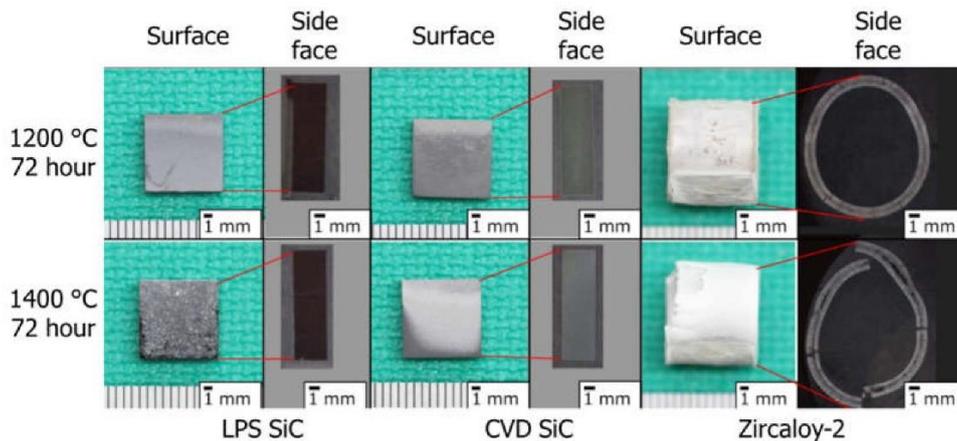
Un ampio numero di materiali ceramici ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e di compositi a matrice ceramica (C/C-SiC, SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sono stati utilizzati anche nella costruzione di apparecchiature come gli scambiatori di calore (Figura 1.2) [3]. Il loro impiego permette di recuperare l'energia termica rilasciata durante un processo industriale, determinando un ottimo recupero energetico durante il processo chimico. Il loro design è influenzato principalmente dalla presenza di tubi o piastre realizzate in rame o alluminio, ma, nonostante ciò, gli ultimi sviluppi nella scienza dei materiali soprattutto per quanto concerne ceramici e compositi a matrice ceramica ha permesso lo studio di nuovi design all'interno degli scambiatori di calore, in base al tipo di fluidi coinvolti (liquido-liquido, gas-gas, oppure gas-liquido) [6], [7].



**Figura 1.2:** Schema di uno scambiatore di calore con elementi ceramici da usare in un'unità di vaporizzazione di  $H_2SO_4$  ad alta pressione e temperatura [7].

Di fondamentale importanza all'interno di un impianto chimico vi è l'abbassamento delle emissioni di sostanze tossiche al di sotto di una certa soglia imposta dai vincoli di legge [2]. I compositi a matrice ceramica sono adatti per la filtrazione e purificazione grazie alla loro elevata resistenza alle alte temperature, alla corrosione e alla robustezza meccanica: sono impiegate per la filtrazione delle particelle dei gas di scarico dei motori diesel o in caso di gas corrosivi caldi nei processi industriali. Le strutture porose necessarie per questo tipo di applicazione sono utili anche nei casi di catalisi. Alcuni esempi sono dati dall'allontanamento di portatori di energia come  $H_2$  e  $CH_4$  dai flussi di gas di processo nella gassificazione del carbone, nella produzione di biogas e dalla rimozione di impurità come  $H_2O$  e  $H_2S$  dai flussi di idrocarburi. La separazione è dovuta alla conduzione ionica selettiva che usa ceramiche ione-conduttive miste per la separazione dell'ossigeno o dell'idrogeno, oppure strutture microporose per fenomeni di separazione in base alla dimensione particellare, impiegando silice o zeoliti. Questi ultimi sono fondamentali nel sequestro di  $CO_2$  dai gas di scarico dei processi di combustione e offrendo un'alternativa al classico metodo di assorbimento chimico. L'uso di ceramiche porose è di grande vantaggio per la purificazione dell'acqua, grazie alle proprietà di inerzia chimica e antincrostazione, assicurando micro- e ultra-filtrazione.

I materiali compositi a matrice ceramica sono molto utilizzati anche nell'innovazione del settore del nucleare, in particolare con lo sviluppo dei *Light Water Reactor* (LWR). Questi reattori sono ampiamente utilizzati per la produzione di energia elettrica in tutto il mondo. Nel funzionamento di base di un LWR, il combustibile nucleare, solitamente sotto forma di pellet di uranio, viene inserito in una struttura a griglia all'interno del reattore. L'acqua leggera circola attraverso il reattore per rimuovere il calore generato dalla fissione nucleare, trasferendolo a uno scambiatore di calore per generare vapore [8]. Tuttavia, questi reattori manifestano ancora delle problematiche per quanto riguarda i materiali coinvolti nella costruzione di alcuni loro componenti. Generalmente i tubi contenenti il combustibile del reattore sono costruiti in Zircaloy, la quale consiste in una lega metallica con contenuto di Zr maggiore del 95% e un quantitativo di stagno tra 1,2 e 1,5%. Queste leghe sono facilmente sottoposte ad ossidazione se si trovano all'interno di ambienti molto umidi e a temperature elevate. Questo processo di ossidazione è responsabile dell'infragilimento e del deterioramento del tubo. Per questo ci sono state delle campagne sperimentali con l'obiettivo di implementare nuovi materiali da usare nel settore nucleare e di particolare interesse sono i ceramici. Nel dettaglio si è deciso di studiare il comportamento dei CMC (compositi a matrice composita) di SiC ottenuti da due diversi tipi di processi: *Liquid Phase Sintering* (LPS) e *Chemical Vapour Deposition* (CVD) (Figura 1.3) [9].



**Figura 1.3:** Ossidazione con vapore ad alta temperatura del SiC LPS, del SiC-CVD e dello Zircaloy-2 per 72h a 1200 e 1400°C [9].

La vasta gamma di ambiti enunciati, sottolinea il crescente ruolo dei materiali ceramici nello sviluppo sostenibile ed energetico nell'industria chimica. In questo contesto, i polimeri precursori di ceramici emerge come un elemento chiave nella risoluzione di tali sfide. Questo metodo innovativo permette di sintetizzare fibre ceramiche, rivestimenti e ceramiche porose, consentendo un preciso controllo sulla composizione e purezza dei materiali desiderati [2]. Inoltre, i polimeri preceramici si identificano per i loro modesti costi di produzione rispetto a quelli delle tradizionali ceramiche, nonché per la fase liquida che agevola la modellazione dei precursori e il comportamento semiconduttivo manifestato dopo la pirolisi a temperature alte o in specifiche condizioni atmosferiche.

## 1.2 Struttura e obiettivi di tesi

Il progetto di tesi è relazionato al contesto di ricerca del gruppo GLANCE (Glasses, Ceramics and composites) del Dipartimento di Scienza e Tecnologia Applicata (DISAT) del Politecnico di Torino, diretto dalla Professoressa Monica Ferraris, in collaborazione con il centro interdipartimentale J-TECH@PoliTo (Tecnologie di giunzioni avanzate).

La ricerca si concentra sullo sviluppo della giunzione attraverso due tipologie di approcci: il metodo *Polymer Derived Ceramics* e la saldatura laser. Ritenuti i più adatti per la realizzazione di giunzioni, le quali coinvolgono apparecchiature estremamente comuni nell'industria chimica come: scambiatori di calore e turbine a gas.

In particolare, si utilizzano dei substrati costituiti da un materiale composito formato da una matrice ceramica rinforzata con fibre ceramiche (CMC) dove la matrice è composta da SiC, così come le fibre ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ). Nel dettaglio, è stato utilizzato un polimero precursore di SiC dell'azienda americana Theton (Omaha, Nebraska, USA) produttore di resine polimeriche impiegate soprattutto per la stampa 3D ceramica. Mentre nel processo di giunzione tramite saldatura laser è stato utilizzato come materiale di giunzione un vetroceramico indicato con l'acronimo SAY. Inizialmente saranno utilizzati substrati con una geometria planare semplice, per poter trovare meglio le condizioni operative di sintesi e risolvere le problematiche legate all'adesione e coesione del materiale. Successivamente sono stati coinvolti come substrati dei sistemi tubo-tappo, sempre realizzati in carburo di silicio, che presentano una geometria più complicata ma allo stesso tempo consona ai tipici design delle apparecchiature di processo.

La ricerca sull'impiego di substrati con questa configurazione coinvolge i progetti europei "Il Trovatore" e "Scorpion", [10], [11] che hanno lo scopo di identificare i migliori materiali per rivestimenti ATF da impiegare nei reattori LWR di Gen-II e Gen-III/III+ e convalidarli in un ambiente valido dal punto di vista industriale. Perciò la possibilità di legare il SiC con il suo precursore è una tecnica di interesse per i tubi di contenimento dei reattori LWR. Nel dettaglio i tubi contenenti i pellet devono essere chiusi in modo ermetico ad ambo le estremità al fine di proteggere il contenuto da fattori o contaminazioni esterne. Rispetto alle leghe metalliche, i tubi compositi in

carburo di silicio non possono essere giuntati né per *diffusion bonding*, per via dei tempi di processo enormi e delle insostenibili condizioni di temperatura e pressione [10], né per saldatura tradizionale, non essendoci una vera e propria fusione del carburo di silicio. Visto che la lavorazione dei materiali ceramici e dei composti a matrice ceramica risulta spesso complessa per ottenere strutture delle dimensioni e configurazioni desiderate, la scoperta di un metodo efficace di giunzione con il materiale ceramico di interesse potrebbe costituire una svolta significativa per i produttori e i settori in cui sono impiegati.

Il lavoro di tesi verte a valutare la fattibilità tecnica di unire due substrati tramite due diversi materiali di giunzione. Il primo è un precursore polimerico di carburo di silicio caricato con delle nanoparticelle di carburo di silicio, che sarà indicato con il nome Theton. Mentre il secondo consiste in un materiale vetroceramico ottenuto da una miscela di ossidi: ossido di ittrio ( $Y_2O_3$ ), ossido di alluminio ( $Al_2O_3$ ) e silice ( $SiO_2$ ), indicato con l'acronimo SAY. Una volta realizzata la giunzione deve essere esaminata attraverso una fase di caratterizzazione e successivamente testata per valutarne l'efficacia e l'integrità. Per arrivare agli obiettivi, il lavoro comincia con un'accurata ricerca bibliografica sui polimeri precursori di ceramici (focalizzandosi sulle reazioni che determinano il processo di conversione) e sulla saldatura laser. Una volta terminata lo studio preliminare è stato condotto seguendo le direttive fornite dall'azienda produttrice del precursore, mentre per il SAY sono state condotte diverse prove con lo scopo di identificare le condizioni operative del laser, affinché la giunzione tra i due substrati si realizzasse.

Il progetto presenta anche uno studio sufficiente sull'uso di materiali riempitivi e in particolare il processo di sintesi con il quale sono stati ottenuti, prima di essere utilizzati nel trattamento termico.

La tesi è articolata in quattro sezioni fondamentali: una panoramica teorica, una raccolta dei materiali e degli strumenti utilizzati, comprese le metodologie di analisi, la descrizione della parte sperimentale e i risultati ottenuti e una conclusione. I capitoli sono strutturati nel seguente modo:

Nel capitolo 1 vengono descritte generalmente alcune delle tecniche di giunzione più adoperate o che mostrano un interesse particolare nello scenario di innovazione tecnologica. Inoltre, viene svolta una classificazione sulle tipologie di precursori polimerici e di riempitivi, descrivendo le loro caratteristiche chimico-fisiche

Nel capitolo 2 vengono presentati i materiali e gli strumenti adoperati nel corso del progetto di tesi. In aggiunta vengono processi termici che interessano il materiale di giunzione e viene svolto un excursus sull'introduzione al SAY come materiale di giunzione.

Nel capitolo 3 vengono riportati i risultati ottenuti per i due diversi processi di giunzione realizzati

Nel capitolo 4 si ha un riassunto conclusivo su tutti i risultati emersi da questa campagna sperimentale, così da spostare l'attenzione sui miglioramenti futuri che possono essere fatti.

### 1.3 Tecniche di giunzione

Il primo aspetto da prendere in considerazione è la scelta della tipologia del materiale di giunzione più appropriato, tenendo in considerazione anche la loro idoneità nel settore industriale. La giunzione comprende una vasta gamma di processi utilizzati per assemblare componenti individuali al fine di ottenere elementi più grandi e complessi. La selezione del tipo di giunto deve essere svolta anche tenendo conto dei due substrati da unire, dell'applicazione industriale progettata e del tipo di stress a cui l'assemblaggio sarà soggetto durante il suo ciclo di vita operativo [12].

È importante notare che la giunzione può avvenire tra substrati dello stesso materiale, di materiali differenti e può essere temporanea o permanente. Per assicurare una giunzione efficace e adeguata, bisogna minimizzare le discontinuità dell'interfaccia. Di conseguenza la fase di progettazione riveste un ruolo cruciale nel prevenire la concentrazione di tensioni, la formazione di crepe e la corrosione, fenomeni che possono presentarsi proprio nei difetti dell'interfaccia. Le proprietà dei materiali, le quali possono variare all'interno delle interfacce, includono aspetti cristallografici, elettronici, termomeccanici, termodinamici e meccanici. Risulta essenziale tenere in considerazione questi cambiamenti con il fine di evitare problemi come, ad esempio, reazioni indesiderate tra i materiali e stress termici. Infine, una giunzione può considerarsi corretta per un impiego industriale solo se è in grado di garantire un livello di affidabilità ottimale.

La giunzione può essere di tipo meccanico (può essere permanente o temporanea), diretto (la quale prevede l'impiego di un materiale terzo ed è permanente) o indiretto che impiega materiali che possono essere inorganici, ad esempio metalli e vetri, od organici come i polimeri. e si diversifica anche per il principio della sua realizzazione.

Nel caso di impiego di un materiale di giunzione in fase liquida risulta fondamentale studiare la capacità con cui aderisce e la sua bagnabilità. Quest'ultima è caratterizzata da diversi fattori: la tensione superficiale del materiale liquido, l'energia libera di superficie del substrato e la tensione interfacciale tra di loro [13]. Per ricavare una bagnabilità ottimale, l'angolo di contatto tra il liquido e la superficie solida dovrebbe essere ridotto al minimo. Idealmente, questo angolo dovrebbe essere il più vicino possibile a  $0^\circ$ , indicando che il liquido forma uno strato sottile e uniforme sulla superficie. L'angolo non dovrebbe superare i  $90^\circ$  per garantire una bagnabilità efficace. Anche se una buona bagnabilità nello stato liquido è essenziale per ottenere una forte adesione ai substrati, essa non garantisce da sola l'adesione. Tuttavia, modificare la superficie del substrato rappresenta una buona soluzione nell'affrontare eventuali problemi di adesione e bagnabilità. Inoltre, i substrati con superfici ruvide possono mostrare una maggiore resistenza all'adesione quando la bagnabilità è favorevole, poiché l'aumento dell'area interfacciale meccanica contribuisce a una maggiore adesione [13].

Tuttavia, tra i vari metodi a disposizione per la costruzione di giunzioni, ci sono diverse condizioni, di applicabilità, che riguardano non solo i substrati coinvolti, ma anche l'ambiente finale di utilizzo: le giunzioni ottenute mediante differenti materiali di giunzione sono caratterizzate, ad esempio, da differenti temperature limite di esercizio. Nella trattazione successiva saranno accantonate preventivamente le tecniche di giunzione meccanica.

Si può ricorrere a connessioni meccaniche, come collegamenti tramite viti e sistemi di tenuta tra ceramici, solo in condizioni molto limitate ed uniche. Questo perché la formatura di un materiale ceramico, insieme alla creazione di fori (come il passaggio di una vite), provoca punti di concentrazioni degli sforzi pericolosi per la struttura di materiali fragili. Si può notare come i processi di giunzione sono in continua evoluzione anche grazie all'introduzione di nuove metodologie e materiali avanzati per i quali è necessario identificare una soluzione di giunzione.

In seguito, saranno riportati alcune tecniche, le quali potrebbero essere impiegate per la giunzione reciproca di materiali ceramici e CMC.

### 1.3.1 *Reaction forming bonding*

La tecnica in questione rappresenta un modo efficace per realizzare componenti ceramici di SiC articolati o di grandi dimensioni. Questo processo risulta particolarmente interessante perché le proprietà termomeccaniche dell'interstrato di giunzione possono essere modificate per adattarsi ai materiali da giunzione. Questa tecnica presenta svariati vantaggi, tra i quali la possibilità di progettare l'interstrato in modo che le sue proprietà termomeccaniche corrispondano a quelle dei materiali da giunzione e le possibilità di ottenere specie unite con alta stabilità termica. Questa tipologia di processo di giunzione basato sulla reazione Si-C coinvolge l'infiltrazione di silicio fuso in corpi verdi porosi contenenti polveri di SiC e carbonio, e la reazione Si-C avviene a temperature comprese tra  $1450$  e  $1700$  °C (sufficientemente superiore al suo punto di fusione di  $1414$  °C) e in assenza di pressione per creare nuovi materiali SiC. In particolare, l'interstrato di giunzione sarà costituito da tre fasi: nuovo SiC, SiC originale e silicio residuo (Figura 1.4).

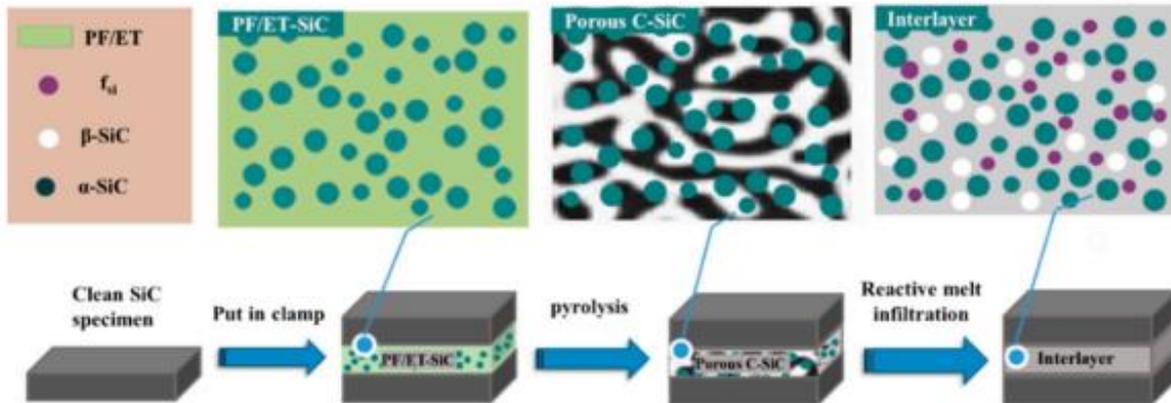


Figura 1.4: Schema di preparazione della giunzione SiC-SiC [50].

I difetti principali di questa strategia di giunzione sono legati all'inevitabile presenza di silicio libero residuo all'interno dello strato giuntato e all'utilizzo di precursori di carbonio solidi, come la polvere di grafite, che può rendere incontrollabile il processo di giunzione per via delle difficoltà nel ricavare un corpo verde poroso uniformemente distribuito. Per ovviare a quest'ultima problematica, si possono utilizzare delle resine organiche come fonte di carbonio, tramite la separazione indotta della polimerizzazione (PIPS), può essere vantaggiosa per ricavare corpi verdi porosi uniformi. La PIPS consiste in un metodo di preparazione di carbonio poroso che impiega resine organiche (la più interessante è la resina fenolica), in cui il monomero reattivo è separato dalla componente non reattiva dopo la polimerizzazione e quindi la fase non reattiva viene rimossa tramite carbonizzazione per formare una struttura porosa [14].

### 1.3.2 Refractory Metal-Wrap

Il *RM-Wrap* è una promettente tecnica di giunzione che offre numerosi vantaggi per l'avanzamento della tecnologia di giunzione ceramica, grazie alla sua capacità di unire efficacemente materiali come il SiC, allumina e mollite [15]. Si tratta di una tecnica che è compresa nelle categorie delle brasature visto che utilizza un materiale di apporto di natura metallica per ottenere la giunzione. Il principio di base consiste nel posizionare il foglio di metallo refrattario (RM, *Refractory Metal*, ovvero Mo, Nb, Ta, Zr) come un involucro contenente una o più lamine di silicio metallico in proporzioni tali da permettere una reazione tra i due metalli mediante un riscaldamento adeguato, fino alla totale conversione del refrattario in siliciuri di diversa natura. Questa configurazione rende più agevole la formazione dei siliciuri, particelle ceramiche, senza richiedere temperature estremamente elevate e senza consentire la fuoriuscita del silicio, il quale è estremamente poco viscoso a quelle temperature. I metalli refrattari hanno punti di fusione superiori a 2400 °C, sono altamente resistenti all'usura e alla deformazione plastica, ma hanno scarsa resistenza all'ossidazione a temperature elevate.

Inoltre, l'uso di metalli refrattari puri come materiali di giunzione richiede una temperatura elevata per lungo tempo, il che può aggiungere effetti negativi sui substrati. Tuttavia, i siliciuri di metalli refrattari (ad esempio, Mo, Nb, Ta) sono materiali resistenti all'ossidazione e stabili ad alta temperatura, con temperatura di fusione superiore a 1900 °C [16]. Il trattamento per la realizzazione della giunzione è infatti un semplice processo termico in forno sotto flusso di argon, condotto a temperature intorno ai 1450°C, con tempi di mantenimento ridotti e senza l'uso di pressione, in atmosfera inerte. Una buona parte dei siliciuri di metalli refrattari, inoltre, fatte alcune eccezioni ad esempio quelli derivanti dal tantalio, ha un CTE compreso nel range  $3,9-4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , quindi assolutamente in linea con i valori tipici dei compositi  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  (Figura 1.5).

	CTE [ $10^{-6} \text{C}^{-1}$ ]	% vol MSi <sub>2</sub> /Si
MoSi <sub>2</sub> /Si	3.9	33.8/66.2
NbSi <sub>2</sub> /Si	3.9	29.4/70.6
TaSi <sub>2</sub> /Si	6.3	61.2/38.8
ZrSi <sub>2</sub> /Si	4.5	34.2/65.8
SiC	3.852	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.553	
Mullite	5.053	
Silicon	2.553	
MoSi <sub>2</sub>	6.854	
NbSi <sub>2</sub>	7.354	
TaSi <sub>2</sub>	8.754	
ZrSi <sub>2</sub>	8.354	

**Figura 1.5:** Coefficienti di dilatazione termica per i materiali di giunzione RM-Wrap, calcolati in base alla loro composizione [15].

Tuttavia, nella pratica la giunzione si presenta come un composito, con particelle di RM immerse in una matrice di silicio libero, poiché è necessario assicurare che il RM reagisca totalmente con il silicio e che il silicio sia presente in quantità sufficiente per assicurare una buona bagnabilità dei substrati. Pertanto, resterà presente del silicio metallico non reagito.

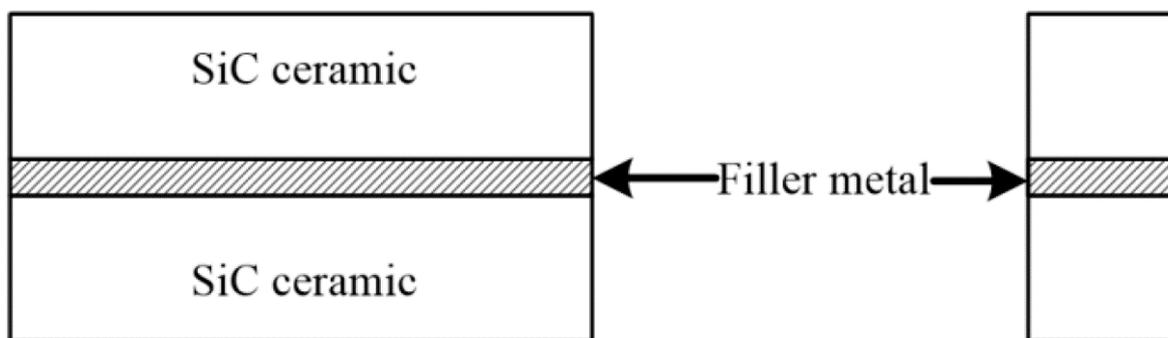
### 1.3.3 Brasatura

Il metodo di giunzione appena menzionato è una ben nota tecnologia di giunzione indiretta, caratterizzata da un'ottima flessibilità e universalità, utilizzata per unire permanentemente materiali dissimili, soprattutto ceramiche a metalli [17].

Nel dettaglio, si impiega una lega metallica con un basso punto di fusione rispetto ai materiali da giuntare, permettendo alla lega di penetrare per capillarità all'interno dei corpi da giuntare. La lega posizionata tra i campioni viene riscaldata fino a raggiungere una viscosità adeguata a bagnare i substrati e penetrarvi, solidificandosi poi durante il raffreddamento per formare un legame permanente. Risulta cruciale la formazione di un'interfaccia molto forte tra la lega (chiamata brasante) e i substrati per ottenere una giunzione efficace. Nel processo, la finitura superficiale del materiale ceramico e la pulizia del metallo d'apporto sono due step di grande importanza. Il trattamento è svolto in forni sottovuoti con un'atmosfera inerte, impiegando di solito argon oppure elio o neon, con l'obiettivo di evitare qualunque tipo di contaminazione da parte di ossigeno o altri gas che possono causare l'ossidazione del metallo. In seguito, viene effettuato un preriscaldamento del composto a una temperatura al di sotto di quella di brasatura per avere un aumento di temperatura uniforme nel campione e successivamente si innalza la temperatura fino al valore di target. Il tempo di mantenimento a questa temperatura è scelto adeguatamente per evitare la formazione di composti fragili. Infine, il campione è raffreddato lentamente (per evitare stress termici nel materiale) fino a temperatura ambiente circa.

Tuttavia, esistono una serie di problematiche che devono essere affrontate per poter sintetizzare composti a tenuta stagna nel vuoto, ad alta resistenza e termodinamicamente stabili. Tra tutti il più rilevante coinvolge la bagnabilità, visto che a causa dell'elevata tensione superficiale provocata dalla struttura del legame polare, le ceramiche non possono essere bagnate da metalli fusi convenzionali. Nel dettaglio, la non compatibilità tra ceramica e metallo è legata alle differenti strutture atomiche dei materiali coinvolti. In generale è fondamentale trovare un punto di incontro tra una buona bagnabilità e una duttilità accettabile nella scelta del metallo d'apporto attivo per la brasatura. Ciò implica un contenuto di metallo attivo tale da avere una zona di reazione uniforme per non causare l'indurimento della giunzione. Inoltre, nel corso del trattamento si generano delle forti tensioni interne a causa della differenza nel CTE [18].

In generale i tipici riempitivi brasanti impiegati sono: Ti puro, leghe Al-Ti, Cu-Ti, Si-Ti, Ag-Cu-Ti, Cu-Ag-Ti. Tuttavia, sono stati fatti degli studi sull'impiego di nuovi materiali d'apporto per la brasatura della ceramica SiC, al fine di ottimizzare simultaneamente le proprietà meccaniche ad alte temperature. Uno dei nuovi tipi di riempitivi introdotti è una lega Zr-Cu, su cui è stato fatto uno studio riguardo i parametri operativi ottimali per realizzare il processo di brasatura (come tempo di mantenimento e temperatura d'esercizio) coinvolgendo dei substrati di SiC (Figura 1.6) [19].

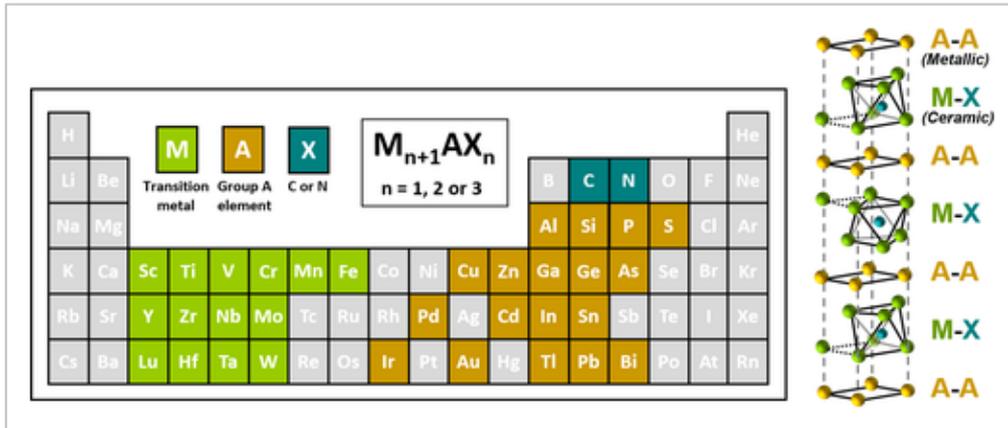


**Figura 1.6:** Schema di brasatura per substrato di SiC e con metallo d'apporto Zr-Cu [19].

#### 1.3.4 Giunzione a base di fasi MAX

Con la parola "fasi MAX" s'intende una famiglia di materiali, caratterizzati da proprietà uniche che combinano quelle ceramiche e metalliche. Questi materiali sono stati scoperti per la prima volta negli anni '60, ma hanno attirato l'attenzione solo negli anni '90 grazie alla scoperta del  $Ti_3SiC_2$ .

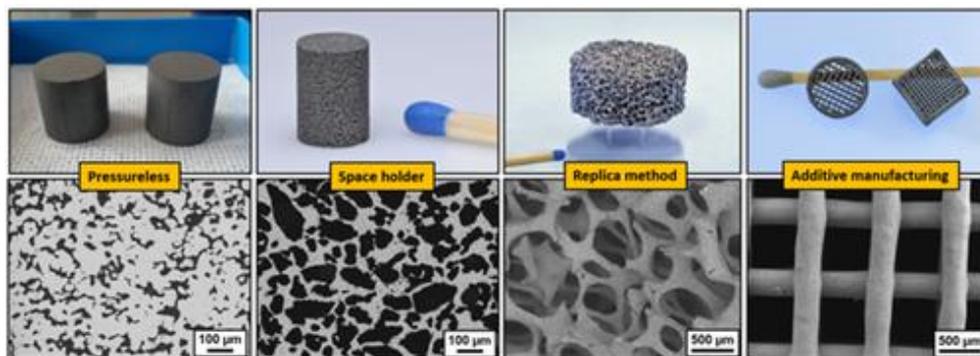
Le fasi MAX hanno una struttura esagonale con " $M_{n+1}AX_n$ " come formula generale, in cui "M" rappresenta un metallo di transizione, "A" è un elemento appartenente al gruppo A, "X" è carbonio e/o azoto, mentre "n" corrisponde a un numero tra 1, 2 o 3. Da questa formula generale è stato poi ricavato il nome "MAX". Tutte le fasi MAX presentano una struttura cristallina esagonale, in cui i livelli di ottaedri  $M_6X$  condivisi agli spigoli sono intervallati da livelli di elementi "A", che si trovano al centro di prismi trigonali. Il valore "n" mostra il numero di strati "M" che separano gli strati A. I legami M-X sono straordinariamente forti a causa di una natura mista metallica-covalente, mentre i legami M-A sono relativamente deboli. Ad ogni modo non tutte le combinazioni sono termodinamicamente stabili, ma la ricerca ha portato alla scoperta di 150 composizioni.



**Figura 1.7:** Elementi della tavola periodica presenti nelle fasi MAX e nella cella unitaria per  $n=1$  [20].

Questi composti possono essere sintetizzati tramite svariate tipologie di tecniche, le quali sono racchiuse in tre categorie: deposizione fisica da vapore (PVD), reazioni a stato solido e processi di fusione. I principali problemi legati alla scelta del tipo di tecnica di sintesi sono la purezza del materiale e la coesistenza con altre fasi stabili dal punto di vista termodinamico.

Nella prima categoria sono racchiusi metodi, tra cui il *magnetron sputtering*, la deposizione ad arco catodico e la deposizione a laser pulsato, le quali sebbene offrano un'elevata purezza nel prodotto finale, d'altra parte sono limitate nella produzione delle polveri. Invece, nella seconda categoria si hanno la sintesi senza pressione e l'autopropagazione ad alta temperatura, che tuttavia presentano la sfida di formazione di fasi secondarie a bassa resa. Secondo quanto riportato negli ultimi lavori, sono state condotte delle campagne sperimentali in cui attraverso dei procedimenti senza pressione, è stato possibile realizzare una giunzione attraverso la formazione in situ di una fase MAX  $Ti_3Si(Al)C_2$  usando interstrati Al-Ti, soltanto dopo aver realizzato delle prove sperimentali riguardo la bagnabilità di varie leghe Al-Ti a contatto con il SiC ad una temperatura di  $1500^\circ C$  [21]. Infine, per quanto riguarda i processi di fusione, sono da evidenziare l'infiltrazione reattiva e i sali fusi che offrono alternative promettenti per la sintesi di queste fasi. Inoltre, è possibile sintetizzare questi composti in modo tale da avere geometrie più complesse che ritrovino riscontro in diverse applicazioni pratiche, come ad esempio materiali con strutture porose, le quali risultano ideali in applicazioni catalitiche grazie alla loro maggiore area di contatto. Ad ogni modo la configurazione dei pori è relazionata alla strategia di sintesi adoperata, ma mantenere un'omogeneità sul grado di porosità è un aspetto molto complicato.



**Figura 1.8:** Fotografie e micrografie SEM di strutture porose  $Cr_2AlC$  elaborate tramite sinterizzazione senza pressione, tecnica spaceholder, metodo di replica e produzione additiva [20].

Sebbene questi composti non abbiano un forte impiego commerciale a causa di tre ragioni:

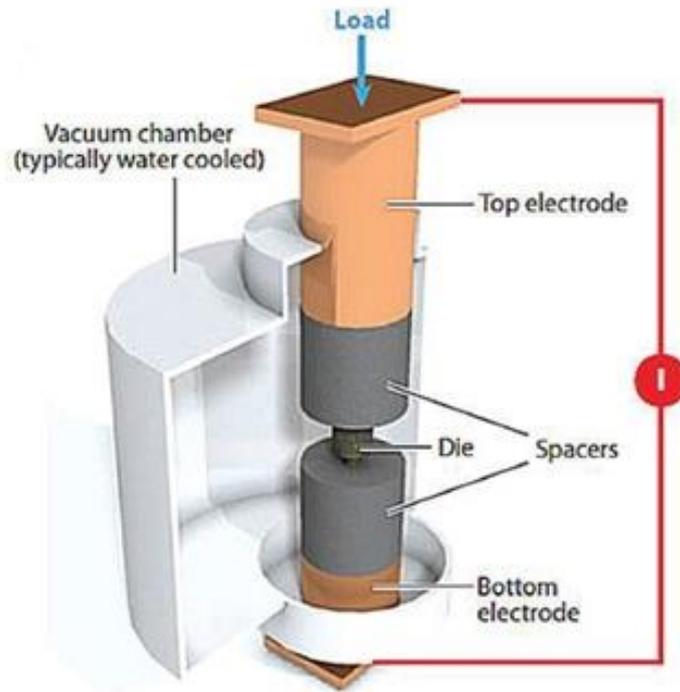
- mancanza di polveri commerciali con costi accessibili e alta purezza;
- l'elevata complessità di questi composti e l'enorme numero di nuove composizioni (oltre 150 fasi MAX);
- tempi lunghi per ottenere licenze per i prodotti in settori come il nucleare.

Le loro potenzialità sono talmente alte da poter coinvolgere svariate applicazioni, in particolar modo nella realizzazione di componenti che operano in ambienti aggressivi a temperature attorno ai 1300 °C per intervalli di tempo lunghi. Oltre agli elementi riscaldanti e agli ugelli a gas,  $Ti_2AlC$ ,  $Cr_2AlC$  e  $Ti_3AlC_2$  rappresentano potenziali scelte per sostituire le superleghe Ni/Co nella parte più calda di un motore a turbina a gas, permettendo in questo modo un funzionamento a temperature più alte e una conseguente crescita di efficienza. Un'altra applicazione di nota importanza è l'impiego delle fasi MAX come scambiatori di calore per temperature superiori (circa 850°C), in confronto ai tradizionali sistemi metallici. Esse, infatti, manifestano una migliore reattività agli shock termici, stabilità chimica e proprietà meccaniche rispetto al carburo di silicio e ad altre ceramiche avanzate. Tuttavia, il loro problema principale corrisponde alla conducibilità termica intermedia che risulta inferiore ai compositi di SiC (fino a  $125 \frac{W}{m \cdot K}$ ). Un'ultima applicazione che coinvolge a piano l'industria chimica ma che ad oggi non è stata ancora esplorata de tutto riguarda l'uso delle fasi MAX sulla costruzione di catalizzatori. Le fasi MAX possono operare sia come catalizzatori che come supporto. Ad esempio, le polveri di  $Cr_2AlC$  sono state esaminate come catalizzatori solidi per la riduzione della formazione di CO nei processi di ossidazione umida catalitica con perossido (CWPO). Si riesce a toccare un valore di monossido di carbonio inferiore a quello ottenuto con l'ausilio dei catalizzatori tradizionali al carbone attivato-Fe [20]. Mentre la  $Ti_3AlC_2$  porosa reticolata è stata ricoperta con  $CeO_2$  nanocristallina per dispositivi di scarico dei gas, in modo che fungesse come substrato catalizzatore.

### 1.3.5 Diffusion bonding

Realizzare una giunzione interamente per *self diffusion bonding* tra i compositi  $SiC_T/SiC$ , che risultano quelli di maggior interesse per un imminente impiego all'interno di apparecchiature tipiche di industrie di processo, sarebbe un traguardo eccezionale dato che il prodotto finale manterrebbe delle proprietà fisiche analoghe a quelle del substrato dato che non ci sarebbe l'utilizzo di un materiale terzo. Tuttavia, dovendo esercitare delle pressioni elevate e una temperatura maggiore rispetto a quella di fusione poiché il carburo di silicio non possiede un comportamento di fusione effettivo, la temperatura che si dovrebbe esercitare risulta essere attorno ai 2000 °C.

Ad ogni modo realizzare una giunzione su questo tipo di substrato per *diffusion bonding* senza l'utilizzo in un interstrato è fattibile tramite una tecnica chiamata *spark plasma sintering* (SPS). Ultimamente quest'ultima è stata rivelata come una tecnica molto efficiente per consolidare nanopolveri in materiali nanostrutturati ad alta densità. In pratica, le polveri vengono riscaldate in una matrice SPS conduttiva a velocità molto alte per via dell'azione di impulsi elettrici e mantenute sotto pressione uniassiale, ciò che porta alla loro sinterizzazione con tempo notevolmente più breve e temperature più basse rispetto ai metodi tradizionali. Inoltre, la SPS permette di avere un controllo preciso sulla crescita dei grani che caratterizzano la struttura dei materiali nanostrutturati [22]. Ad ogni modo una limitazione del processo è rappresentata dal fatto che può essere utilizzato per componenti piuttosto piccoli (con diametro al massimo tra i 10 e 20 cm) e di geometrie semplici (Figura 1.9).



**Figura 1.9:** Schemi della camera sottovuoto, degli elettrodi e dello stampo di pressatura del sistema SPS [23].

Recenti studi mostrano che questa strategia sperimentale possa essere impiegata anche per materiali non conduttivi, i quali vengono applicati e passati attraverso una matrice di grafite. Non essendo conduttivo, il calore generato all'interno delle pareti della matrice contribuisce nella consolidazione della polvere. Generalmente l'atmosfera che si ha durante lo svolgimento di questa tecnica può ricadere in una delle seguenti tipologie:

- vuoto ( $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  bar);
- gas riducenti a base di idrogeno;
- gas inerte.

La SPS è stata anche esaminata al fine di formare prodotti solidi nanostrutturati a partire dai reagenti corrispondenti tramite reazioni chimiche (1.1). Risulta importante effettuare delle corrette valutazioni termodinamiche, in particolare si effettuano dei calcoli relativi all'energia libera di Gibbs per determinare la spontaneità della reazione in questione così da capire quando si ha la reazione di riduzione del campione in esame (1.2). A seconda del tipo di atmosfera impiegata cambierà la reazione in questione e la formula del calcolo dell'energia libera di Gibbs. Nel caso di un'atmosfera sottovuoto le relazioni da tenere in considerazioni saranno:



$$\Delta G_1^0 = -\Delta H_1^0 = -RT \cdot \ln \left( \frac{P_{\text{metal}}}{P_{\text{oxide}}} \cdot P_{O_2} \right) \quad (1.2)$$

Dal punto di vista dei materiali ceramici, il processo di *spark plasma sintering* è adoperato per giuntare  $\beta$ -SiC, ZrB<sub>2</sub>-SiC,  $\alpha$ -SiAlON, C/SiC e SiC-grafite [24]. Ad ogni modo la tecnica SPS soprattutto per i compositi a matrice ceramica, promette risultati interessanti in particolare per tutte quelle applicazioni estreme dove sarebbe opportuno evitare qualsiasi giunzione e, in aggiunta, le proprietà termo-meccaniche dei substrati non sono influenzate dalla presenza di un materiale di giunzione tra di essi.

### 1.3.6 Diffusion bonding con interlayer

Esiste un'alternativa al *self diffusion bonding* tra i substrati che interessa la diffusione di un materiale metallico refrattario verso i substrati stessi. Questo procedimento sperimentale porta il metallo a reagire completamente con i substrati, formando una nuova fase che diventa lo strato di giunzione effettivo al termine del trattamento. La qualità e la geometria superficiale dei substrati, insieme alle condizioni operative, sono cruciali per le proprietà meccaniche della giunzione ottenuta tramite il *diffusion bonding*. Infatti, la resistenza al taglio della giunzione aumenta di molto con l'incremento della pressione esercitata durante il processo.

Ciò nonostante, l'uso di un materiale terzo e la creazione di una nuova fase presentano una sfida in più rispetto alla tecnica del *self diffusion bonding*. Si deve tenere in considerazione la differenza nei coefficienti di dilatazione termica tra i composti ottenuti e i substrati, nonché le differenze tra le loro proprietà fisiche e probabili variazioni di volume nel corso della reazione. Il materiale d'apporto si presenta sotto forma di lamina oppure di sospensione di polveri. Un esempio di grande importanza è stato ottenuto nelle giunzioni tra compositi CVD-SiC<sub>f</sub>/SiC, impiegando un sottile foglio di molibdeno. La strategia di diffusion bonding con l'uso di metalli beneficia delle capacità di questi materiali di formare carburi e siliciuri dopo la reazione con il substrato di SiC.

Diversi metalli refrattari tipo titanio, vanadio, cromo, tungsteno e molibdeno, generano carburi che sono termodinamicamente più stabili del SiC, facilitando la reazione con il substrato. Tra tutti i metalli enunciati, il Mo ha dimostrato risultati migliori, con una conversione del 100% in fasi come Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>C e Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C, a condizione di portare il sistema a temperature superiori ai 1200°C per una diffusione efficace. Tuttavia, è importante evidenziare che la tipologia di fasi formate nello strato di giunzione dipende dalla temperatura di trattamento.

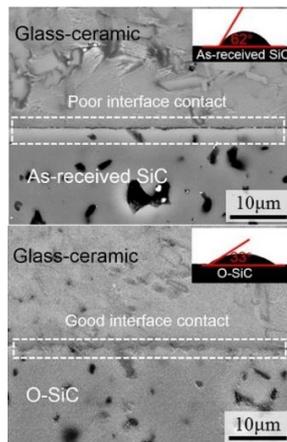
Le fasi generate nello strato di giunzione hanno proprietà e caratteristiche meccaniche diverse rispetto al substrato, compreso un valore di coefficiente di dilatazione termica leggermente diversi dal SiC<sub>f</sub>/SiC, ma una resistenza al taglio a rottura comparabile. Per incrementare la qualità della giunzione, sarebbe necessario utilizzare un foglio metallico il più possibile sottile ed eventualmente applicare una certa pressione. In definitiva, i principali ostacoli di questa tecnica sono la differenza di proprietà tra lo strato di giunzione e i substrati, nonché la necessità di condizioni di trattamento severe, in particolare temperature e pressioni elevate [23], [25].

### 1.3.7 Giunzione attraverso fase vetrosa/vetroceramica

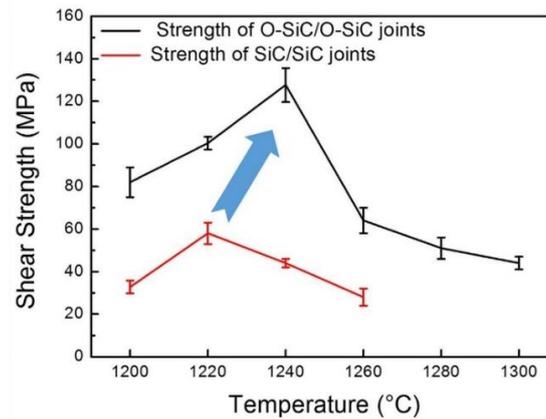
In questa tipologia di processo, il materiale di giunzione assume la forma di una fase vetrosa o vetroceramica, comunemente prodotta mediante l'applicazione su substrati da unire di una sospensione arricchita di polveri, le quali successivamente subiscono un trattamento termico per trasformarsi nel composto vetroceramico. Questa tecnica, notevolmente refrattaria alla pressione, offre diversi vantaggi, tra cui l'assenza di problematiche reattive all'interfaccia, la possibilità di modulare le caratteristiche del vetro mediante la sua composizione e una qualche capacità di auto-riparazione del vetroceramico alle alte temperature, grazie alla presenza residua della fase vetrosa.

Inoltre, sia i vetri che i vetroceramici mantengono elevati standard di impermeabilità ai gas e mediante la variazione della composizione, è possibile regolare il coefficiente di espansione termica lineare (CTE) e la microstruttura. Si tratta di un materiale di giunzione che può essere impiegato in diversi trattamenti come. Trattamento laser (provocando così un riscaldamento puntuale) oppure riscaldamento in forno (determinando un innalzamento di temperatura su tutto il componente da giuntare, compresa l'area di giunzione).

Nel dettaglio, sono state svolte campagne sperimentale con l'obiettivo di realizzare delle giunzioni mediate un materiale di vetro alluminosilicato al calcio e al litio (Ca-Li-Al-Si) su dei substrati di carburo di silicio [26]. Da questa campagna sperimentale sono stati effettuati studi sulla bagnabilità tra i due materiali appena citati, oltre che sui parametri di processo come: temperatura di sinterizzazione e la composizione del vetro. Il pretrattamento di substrato di SiC e la preparazione del vetro attraverso il metodo di fusione-raffreddamento ha permesso di ottenere una microstruttura sull'interfaccia SiC/vetroceramico caratterizzata dalla presenza di fasi cristalline e senza la presenza di difetti (Figura 1.10). In aggiunta, la temperatura ottimale di sinterizzazione testata è di 1240°C.



(a)



(b)

**Figura 1.10:** Effetti della preossidazione e della temperatura sulla microstruttura (a) e resistenza a taglio (b) [26].

### 1.3.8 Giunzione *total-SiC*

Al fine di ottenere una giunzione *total-SiC*, la società statunitense General Atomics (San Diego, CA) ha proposto un processo che prevede l'utilizzo di un materiale intermedio con la stessa composizione dei corpi da unire. Tale materiale intermedio è rappresentato da un precursore polimerico che può essere appositamente trattato termicamente per ottenere il risultato desiderato [27]. Al termine del processo, la giunzione dovrebbe avere la stessa resistenza meccanica, coefficiente di dilatazione termica e altre caratteristiche degli articoli da unire. Allo stesso tempo, potrebbe presentare una maggiore resistenza in ambienti ostili.

Il materiale della giunzione è composto da tre elementi principali: una matrice corrispondente a un polycarbosilano (PCS), e cariche di vario genere, preferibilmente sotto forma di polvere distribuita in tutta la matrice, e uno strato di sigillatura. In particolare, le cariche possono avere una varietà di forme e dimensioni e includere sfere, scaglie, fibre, forme irregolari, con diametri e/o lunghezze compresi tra nanometri e millimetri. Quindi, una carica potrebbe essere più corta o più lunga della lunghezza critica per migliorare le prestazioni meccaniche della giunzione: la prima resiste all'estrazione dalla matrice mentre la matrice è soggetta a frattura, mentre la seconda migliora le prestazioni attraverso il ponteggio delle crepe della matrice, lo scivolamento all'interno della matrice e quindi la frattura. Le inclusioni hanno lo scopo di densificare la matrice, rinforzarla e impedire lo sviluppo di crepe e vuoti dovuti al ritiro del polimero durante il processo di conversione, migliorando la resistenza e la durata della giunzione. D'altra parte, lo strato di sigillatura può penetrare parzialmente o completamente nella matrice ed è disposto a riempire vuoti, ridurre o eliminare difetti superficiali, aumentare la densità complessiva e migliorare la resistenza meccanica. È importante che la regione in cui lo strato di sigillatura penetra nella matrice abbia la densità più alta per riempire eventuali crepe o vuoti residui.

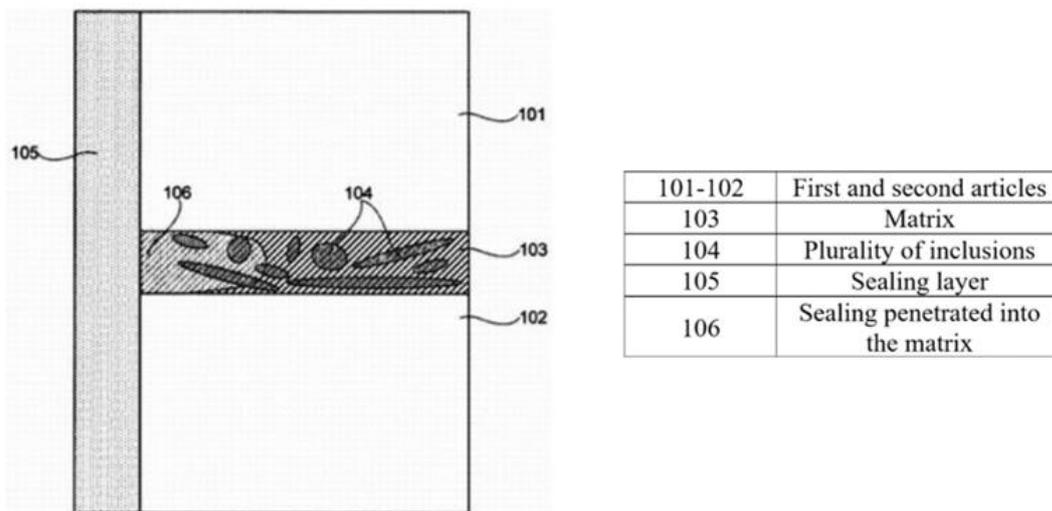
Per avviare il processo di giunzione, due piastre di carburo di silicio o in  $\text{SiC}_p/\text{SiC}$ , vengono tagliate delle dimensioni richieste e puliti con alcool etilico in ultrasuoni. In seguito, viene riportato un elenco caratterizzato da sei step, che caratterizzano il trattamento di giunzione:

1. la miscela viene preparata con un polimero preceramico e varie cariche;
2. la miscela ottenuta viene applicata tra i due substrati da giuntare;
3. viene eseguito un trattamento di curing;
4. Dopo curing si effettua la pirolisi per ottenere  $\text{SiC}$  ceramico contenente le cariche;
5. La giunzione viene rinforzata applicando uno strato di sigillatura di  $\text{SiC}$  tramite CVD.

La fase di rinforzo può essere eseguita utilizzando l'infiltrazione chimica in fase vapore (CVI). In particolare, lo strato di sigillatura viene depositato tramite CVD a causa della decomposizione termica del metiltriclorosilano (MTS) in un gas vettore di idrogeno. Un'ampia gamma di temperature, pressioni e concentrazioni di MTS può essere considerata, ma condizioni di infiltrazione esemplificative potrebbero essere 800-1400 °C, 3-1000 mbar e pressioni parziali di MTS di 0,01-5,0 mbar. Il deposito dello strato di rinforzo riguarderebbe solo l'area dei substrati nelle vicinanze dello strato di giunzione e non l'intero manufatto.

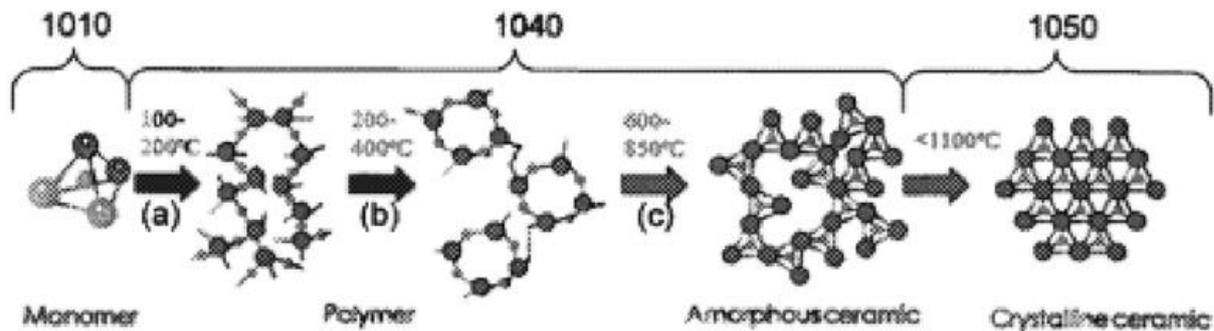
Lo studio coinvolge tutti gli elementi (articoli, matrice, inclusioni, strato di sigillatura) realizzati in  $\beta$ -SiC per la sua resistenza anche a temperature elevate e a fluenze di neutroni, e bassa espansione termica e indotta dai neutroni, ma può essere adattato in modo appropriato per preparare giunzioni di altri tipi di materiali. L'interesse principale su questo materiale specifico è legato a una giunzione ottenuta che potrebbe presentare una combinazione desiderabile di tenacità alla frattura, resistenza alla trazione, resistenza al danneggiamento da neutroni e impermeabilità per trattenere elio e prodotti di fissione.

La giunzione risultante ottenuta è rappresentata nella Figura 1.11 grazie a una illustrazione schematica della sezione trasversale.



**Figura 1.11:** Illustrazione schematica (con riferimenti) di una sezione trasversale di una giunzione [27].

Il polycarbosilano coinvolto è un liquido viscoso a temperatura ambiente nel quale le inclusioni sono mescolate mediante mescolatura meccanica, per una buona dispersione, al fine di formare la miscela. Successivamente, la miscela ottenuta viene applicata sugli articoli, su uno o entrambi, con un pennello o una spatola oppure, alternativamente, viene utilizzata una tecnica di immersione, e quindi gli articoli vengono posizionati l'uno rispetto all'altro. Successivamente, la conversione in polimorfo ceramico è termicamente guidata e consiste principalmente in tre fasi. La prima e la seconda fase sono legate alla formazione del corpo "verde": i monomeri vengono polimerizzati a bassa temperatura (ad esempio, 100 °C) e quindi il polimero viene reticolato a temperatura più alta (ad esempio, 200-400 °C). Mentre, la terza fase riguarda propriamente la pirolisi a temperatura ancora più elevata (ad esempio, 600-850 °C) che porta alla formazione di una ceramica amorfa. Per convertirla in una ceramica cristallina, è necessaria una temperatura superiore a 1100 °C; questa temperatura viene anche selezionata in base al risultato desiderato. Tutti i passaggi illustrati sono riassunti graficamente nella Figura 1.12.



**Figura 1.12:** Reazioni chimiche degli step intermedi [27].

Le temperature descritte possono variare a seconda del tipo di polimero preceramico utilizzato. Durante la conversione del polimero in ceramica, i gas prodotti possono generare vuoti e crepe, compromettendo la resistenza della giunzione. È quindi essenziale che le inclusioni siano presenti per occupare tali vuoti, prevenire la formazione di altri e contrastare il ritiro del polimero.

Un'altra considerazione importante riguarda la sensibilità del processo ai parametri operativi: è consigliabile eseguire tutte le fasi in un ambiente inerte, come l'argon o il vuoto, e con un riscaldamento lento per evitare la formazione di bolle di gas. Inoltre, un prolungato processo a temperature elevate può portare alla formazione di cristalli di dimensioni maggiori. In alcuni casi, possono essere necessari cicli ripetuti di applicazione della miscela e successiva pirolisi per migliorare la densità della giunzione. Questo tipo di giunzione risulta di fondamentale importanza per componenti complessi come guaine di combustibile nucleare, turbine, scambiatore di calore e sistemi di protezione termica.

### 1.3.9 Giunzione laser

Un ultimo processo di giunzione di notevole rilevanza per substrati realizzati in  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  è la saldatura laser. In questo trattamento si impiega un fascio di luce notevolmente concentrato, il quale è direzionato tra i due substrati da unire dove si trova il materiale di giunzione. In particolare, il fascio di luce viene generato da un robot e scalda localmente la superficie del materiale provocandone la fusione. Questo tipo di processo manifesta un'ottima versatilità e rispetto ai processi di saldatura classici presenta diversi vantaggi:

- tempi operativi estremamente rapidi, nell'ordine dei secondi;
- elevata precisione; il fascio di luce può essere controllato e focalizzato su un punto particolare del materiale di giunzione, per cui può coinvolgere anche campioni di piccole dimensioni;
- minor impiego di energia termica; questo trattamento determina un riscaldamento localizzato di conseguenza per raggiungere un preciso valore di temperatura sarà sufficiente un minor apporto energetico rispetto a quello necessario per determinare un riscaldamento uniforme in tutto il campione, portandolo alla stessa temperatura di target.

Recentemente sono stati intrapresi diversi studi, i quali sono ancora in corso da parte di vari ricercatori, per migliorare questa tecnica di giunzione al fine di utilizzarla per realizzare componenti costituiti in  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  applicabili nei settori nucleare ed aerospaziale.

## 1.4 Metodi di giunzione adottati

Tra i vari metodi di giunzioni descritti sono stati esclusi tutti quelli che prevedono un materiale terzo (ad esempio la reaction forming bonding e la RM-Wrap), in cui si è già discusso di come la presenza di materiale terzo non reagito, in particolar modo il silicio, porti a dei difetti nella struttura della giunzione. Inoltre, sono stati escluse

anche le tecnologie che non risultano riproducibili a causa di condizioni operative estreme, ovvero caratterizzate da temperature o pressioni eccessivamente elevate. Di conseguenza le due tecnologie adottate sono il metodo "polymer derived ceramics" e il metodo di giunzione laser.

Per quanto concerne la prima strategia citata, essa risulta essere di grande appetibilità perché risulta adeguata nella realizzazione di una giunzione a base di carburo di silicio senza la necessità di esercitare delle pressioni elevate. In questo lavoro di tesi saranno ripresi ed evidenziati lavori che hanno cominciato a studiare l'approccio nei confronti di questa tecnologia. In seguito, sarà svolto un lavoro di approfondimento e studio sperimentale su come adottare il metodo "polymer derived ceramics" per ottenere SiC ad elevata purezza in condizioni di lavoro facilmente riproducibili, così da avere bassi costi energetici ed economici, e con l'uso di substrati con una geometria più o meno complicata.

Mentre per quanto interessa la giunzione laser, ci sarà un'introduzione sui materiali e strumenti. In particolare, come materiale di giunzione verrà impiegato una sostanza vetroceramica formata da miscela di ossidi tra cui: ossido di alluminio, ossido di ittrio (III) e silice (SiO<sub>2</sub>).

I due metodi menzionati emergono come particolarmente promettenti, soprattutto quando si affronta il problema della corrosione idrotermale [28]. Infatti, il carburo di silicio e i compositi SiC<sub>f</sub>/SiC sono stati già confermati come materiali altamente resistenti all'azione corrosiva dell'acqua, purché siano prodotti con specifici criteri di purezza elevata. Questa resistenza può essere estesa anche alla giunzione realizzata con carburo di silicio puro, basandoci sull'analogia dei risultati ottenuti. La validità di tale ipotesi è stata anche supportata sperimentalmente su giunzioni di carburo di silicio, sebbene prodotte con un metodo differente. I materiali vetrosi, grazie alla loro manipolabilità in termini di composizione, offrono un'opportunità significativa per la creazione di giunzioni. Come verrà esplorato nei prossimi capitoli, è fattibile formulare sistemi vetrosi in grado di dar luogo a materiali vetroceramici con caratteristiche ottimali, perfettamente adattabili ai requisiti delle giunzioni.

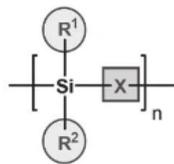
## 1.5 Classificazione dei polimeri preceramici

I polimeri precursori di ceramici (PDCs) sono materiali ceramici prodotti tramite trattamento termico controllato di precursori polimerici. Nonostante l'esistenza di precursori di questo tipo fin dai primi del Novecento, la produzione industriale è iniziata solo negli anni '40 per mezzo del organoclorosilano (noto come processo Muller-Rochow). Negli anni '60 cominciò una maggiore predisposizione all'impiego dei PDCs, infatti Herbert, Ainger, Popper e Chantrell hanno realizzato le prime ceramiche non-ossidiche mediante pirolisi di precursori polimerici. Negli anni '70, Verbeek e colleghi hanno prodotto fibre ceramiche di Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC di piccolo diametro da polycarbosilani, polisilani e polysilossani. Successivamente, Fritz e Raabe insieme a Yajima e altri hanno sintetizzato ceramiche di SiC attraverso la pirolisi di polycarbosilani. Nelle successive ricerche che partirono dagli anni '90 e che al giorno d'oggi sono ancora in corso, si sta cercando di mostrare che i polimeri a base di silicio rappresentano un'ottima soluzione per la produzione tecnologica di componenti porosi, fibre, rivestimenti ed elementi di geometria complessa. Questi successi hanno alimentato lo sviluppo continuo della tecnologia delle PDCs, portando a risultati significativi negli ultimi anni [29], [30], [13].

L'approccio delle PDCs è una tecnica avanzata di produzione ceramica che consente di progettare o controllare le strutture molecolari dei prodotti ceramici a livello molecolare o atomico. Ciò che le rende uniche è la capacità di ottenere ceramiche non ottenibili con altre tecniche di sintesi (ad esempio, sinterizzazione in polvere, deposizione chimica da vapore). La struttura ceramica si forma attraverso pirolisi a bassa temperatura, rispetto alle ceramiche avanzate tradizionali, nonché una porosità intrinseca più controllata, capacità di modellazione complessa, maggiore tenacità ed elevata resistenza. I polimeri preceramici offrono molte possibilità di personalizzazione: nonostante la loro struttura di base contenga elementi leggeri come idrogeno, carbonio, boro, azoto, ossigeno è possibile modificarla per ottenere risultati finali desiderati, migliorando ad esempio le proprietà meccaniche e termiche o introducendo nuove caratteristiche. Inoltre, temperature e tempi di processo (reticolazione e pirolisi) possono essere facilmente ottimizzati. Inoltre, le paste ceramiche devono presentare una composizione adeguata a garantire una stampa efficace e per ottenere parti ceramiche con pochi difetti e ottime proprietà meccaniche [31]. Tuttavia, la conversione da polimero a ceramica presenta alcune sfide, come il ritiro, la porosità residua e i difetti correlati, che possono ridurre significativamente le proprietà meccaniche e i moduli dei componenti ottenuti. Questi aspetti saranno approfonditi in seguito nella discussione.

I polimeri preceramici sono composti metallo-organici che si basano principalmente sul silicio e includono altri elementi chimici come O, C, N o metalli come boro o alluminio nella loro struttura di base. Questi polimeri

presentano spesso gruppi laterali come idrogeno, gruppi alchilici o vinilici collegati alla struttura di base del polimero. Sono materiali speciali che, durante il processo di conversione, subiscono una trasformazione da polimeri organici a ceramiche inorganiche, mantenendo la flessibilità e le proprietà dei polimeri prima della ceramizzazione. La struttura monomerica basata sul silicio è caratterizzata da un elemento chimico indicato con la lettera X, dal quale si identifica la categoria del polimero e due gruppi organici R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> che costituiscono le catene laterali e definiscono gli aspetti chimico-fisici del polimero come: stabilità termica viscosità e solubilità (Figura 1.13).



**Figura 1.13:** Rappresentazione generale di un'unità strutturale di un polimero a base di silicio [30].

Esistono differenti classi di polimeri preceramici in base all'elemento identificato con la lettera X, in particolare si hanno polisilani, polisilossani, policarbonilani, polisilazani, poliborosilani e polisililcarbodiimidi. Le proprietà dei PDCs dipendono fortemente dalla chimica iniziale degli stessi polimeri preceramici, dalla pressione, dalla temperatura, dalla presenza o assenza di riempitivi e additivi nella struttura e dall'atmosfera impiegata nel corso della pirolisi (Figura 1.14).

X	Class	Properties	Advantages	Applications	Synthesis
O	Polysiloxanes	Colorless, water- and chemical-resistant, electrically insulating, and high temperature stability	Thermal and chemical stability, easy to handle, low cost	Sealants, lubricants, adhesives, gaskets, semiconductor protective material, aerospace and biomedical applications	Chloro(organo)silanes with water polycondensation reaction, ring opening polymerization
C	Polycarbosilanes	Electrically conductive ceramic	Tuning of the final ceramic yield, Si-backbone can contain both Si-C and Si-Si	High performance SiC fibers; photoresists, semiconductors, capacitors, electromagnetic shielding, LEDs	Synthesis from dichlorosilane into polysilane to polycarbosilane through the Kumada rearrangement; ring opening polymerization, polycondensation of chlorosilanes, etc.
N	Polysilazanes	High temperature and UV stability, corrosion resistance, durability, high hardness values; clear and transparent	High temperature stability; adheres to wide range of materials including composites and glass	High temperature SiN or SiCN ceramic coatings/components; protective coatings (clear coats in cars, anti-graffiti coatings, protective and durable and thermally anticorrosion coatings); combination of dissimilar materials using hard/soft membranes; packaging	Ammonolysis reactions of chlorosilanes with ammonia and other amines
B	Polyborosilanes	Liquid state	...	High cost, however used as a precursor in the preparation of SiBCN	Pyridine-catalyzed polycondensation reaction of chlorosilanes with bis(trimethylsilylcarbodiimide) <sup>22</sup>
Si	Polysilane	Electrical, physical and chemical properties	Optoelectronics	Photoconducting and charge-transporting materials; photoresists, semiconductors, hole-transporting materials, precursors for silicon carbide ceramics	Synthesis proposed departing from chlorosilane <sup>23</sup>

**Figura 1.14:** Sommario delle classi principali dei PCPs [31].

Quest'ultimo aspetto influenza significativamente le performance del prodotto finale, ricavato in seguito al processo di conversione da polimero a ceramico. Infatti, esporre queste sostanze ad alte temperature in un ambiente ricco di O<sub>2</sub> causa la formazione di una matrice di silice, generando molti difetti all'interno della struttura del materiale ceramico ottenuto. Durante il processo di ossidazione dei polimeri preceramici, i legami Si-C e Si-N presenti nel polimero vengono convertiti in legami Si-O. Questa trasformazione può influenzare negativamente le proprietà finali della ceramica, poiché i legami e le strutture chimiche desiderate possono essere alterati o

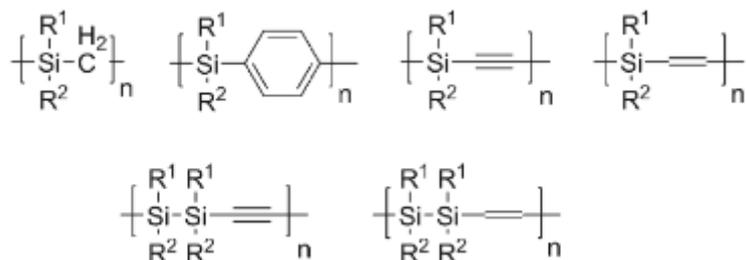
compromessi. Ad esempio, potrebbero verificarsi cambiamenti nelle proprietà termiche, di resistenza e di stabilità della ceramica a seguito di questa reazione di ossidazione dei legami Si-C e Si-N (Figura 1.15).

Backbone	Class	Ceramic	Properties
$\left[ \begin{array}{c} R^1 \\   \\ \text{Si} - \text{X} \\   \\ R^2 \end{array} \right]_n$	Poly (organosilane)	General silicon-based ceramic	Photoconductivity, luminescence, high thermal stability
$\left[ \begin{array}{c} R^1 \quad R^3 \\   \quad   \\ \text{Si} - \text{C} \\   \quad   \\ R^2 \quad R^4 \end{array} \right]_n$	Poly (organocarbosilanes)	SiC	SiC-based fibers using polycarbosilanes as precursors
$\left[ \begin{array}{c} R^1 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ R^2 \end{array} \right]_n$	Poly (organosiloxanes)	Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	Precise control of the composition of the starting silicon resin, high thermochemical stability and low price, and poor viscosity control, which prevents shaping technologies
$\left[ \begin{array}{c} R^1 \\   \\ \text{Si} - \text{N} \\   \quad   \\ R^2 \quad R^3 \end{array} \right]_n$	Poly (organosilazanes)	Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	High oxidation resistance and negligible creep up to 1550 °C
$\left[ \begin{array}{c} R^1 \\   \\ \text{Si} - \text{N}=\text{C}=\text{N} \\   \\ R^2 \end{array} \right]_n$	Poly (organosilylcarbodiimides)	Si <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	Enhanced thermal stability due to high carbon content

**Figura 1.15:** Classi più comuni di PDCs insieme alle loro proprietà, influenzate dalla chimica del precursore [31].

Nel dettaglio i polimeri preceramici vengono principalmente suddivisi in quattro gruppi: policarbosilani, polisilani, polisilossani e polisilazani.

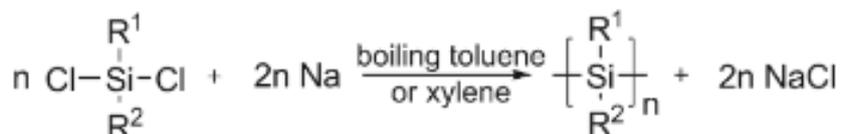
Alcune tipologie di policarbosilani hanno trovato grande applicazione nel settore spaziale, in particolare nei processi di riparazione per le ali dei NASA Space Shuttle, garantendone un'ottima protezione termica. I policarbosilani presentano strutture contenenti legami Si-C e Si-Si la cui complessità è legata ai diversi tipi di catene carbonio presenti nella loro struttura (ad esempio, vinilidenico, fenilenico, metilenico ecc.). Questo si traduce in differenti rendimenti ceramici: il rendimento aumenta con l'aumento del peso molecolare e influisce notevolmente sulla qualità delle ceramiche di SiC. Pertanto, alcuni tipi di questi polimeri presentano un'alternanza di unità  $\pi$ -coniugate, chiamate policarbonsilani insaturi (Figura 1.16).



**Figura 1.16:** Tipi generali di poli(carbosilani) come precursori per ceramiche [30].

Durante i primi studi che coinvolsero questa categoria di PCDs venne studiato un possibile processo di formazione dei polycarbosilani che impiega come reagente un polisilano, nel dettaglio il polidimetilsilano, e prende il nome di *Kumada rearrangement*. In questo meccanismo di reazione si ha la formazione di silicio sotto forma di radicale libero nel momento in cui il legame Si-Si si rompe in modo omolitico per via dell'elevata temperatura di reazione. Dopo di che il Si radicalico a causa della sua elevata instabilità tende subito a reagire con un gruppo metilico causando un riarrangiamento della catena polimerica per formare i gruppi Si-H e Si-CH<sub>2</sub>-Si.

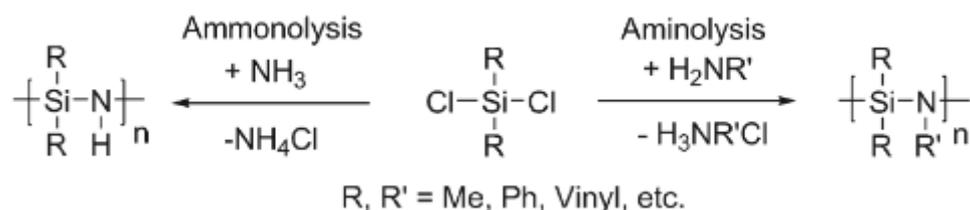
Per quanto concerne i polisilani, essi sono caratterizzati da uno scheletro siliconico unidimensionale e le loro proprietà specifiche dipendono dalla cosiddetta  $\sigma$ -coniugazione, dovuta alla delocalizzazione degli elettroni sui legami Si-Si. Perciò vengono impiegati come materiali funzionali ad esempio come: semiconduttori, fotoresistenze e sono anche dei validi precursori per la sintesi di carburo di silicio. Il primo polimero di questa classe ad essere stato sintetizzato è il polidifenilsilano da parte di Wurtz con una reazione riduttiva di dealogenazione. Essa consiste in una reazione fortemente esotermica e causa l'evaporazione di solventi, nel processo come agenti riducenti possono essere utilizzati molti tra i metalli alcalini (ad esempio il sodio, potassio e litio) (Figura 1.17).



**Figura 1.17:** Reazione di dealogenazione riduttiva di Wurtz [30].

I polisilazani presentano uno scheletro alternato di legami Si-N con gruppi laterali contenenti carbonio, rendendoli precursori ceramici per SiCN. Grazie all'energia di legame inferiore del Si-N rispetto a Si-O e Si-C, il legame può essere facilmente modificato in altre reazioni chimiche. Questi polimeri sono noti per la loro elevata stabilità termica e resistenza all'ossidazione e alla corrosione, trovando impiego come barriere protettive per scambiatori di calore. Inoltre, sono utilizzati come precursori per la produzione di dielettrici SiN<sub>x</sub> e rivestimenti antigraffiti.

La loro sintesi avviene tramite ammonolisi di clorosilani con ammoniaca o aminolisi con diverse ammine primarie; tuttavia, lo svantaggio principale è la separazione tra il prodotto polimerico di reazione e i prodotti solidi NH<sub>4</sub>Cl e H<sub>3</sub>NRCl (Figura 1.18).



**Figura 1.18:** Strategie di sintesi dei poli(carbosilazani) partendo dai clorosilani [30].

Le proprietà del polimero ottenuto e del ceramico finale possono anche essere influenzate dai sostituenti organici attaccati all'azoto nel caso in cui la policondensazione venga svolta per aminolisi con diverse ammine primarie. Inoltre, l'effetto del gruppo R sulla morfologia e la stabilità chimica del polimero è legato all'ingombro sterico dello stesso gruppo R. Solitamente i polimeri più stabili sono quelli che contengono fenil, isobutil, e benzil. Ammonolisi e aminolisi sono processi che portano alla formazione di una miscela di oligopolimeri a basso peso molecolare, che risultano molto volatili e depolimerizzano facilmente formando ceramici. Per questo lo step di cross-linking viene svolto prima della pirolisi.

Un altro possibile processo di sintesi è costituito da una reazione di deidrocondensazione catalitica, in cui sono coinvolti i gruppi N-H e Si-H e come catalizzatore viene usato un metallo di transizione. Lo schema di reazione di questo processo è mostrato nella Figura 1.19:



**Figura 1.19:** Sintesi dei poli(carbosilazani) con reazione di deidrocondensazione catalitica [30].

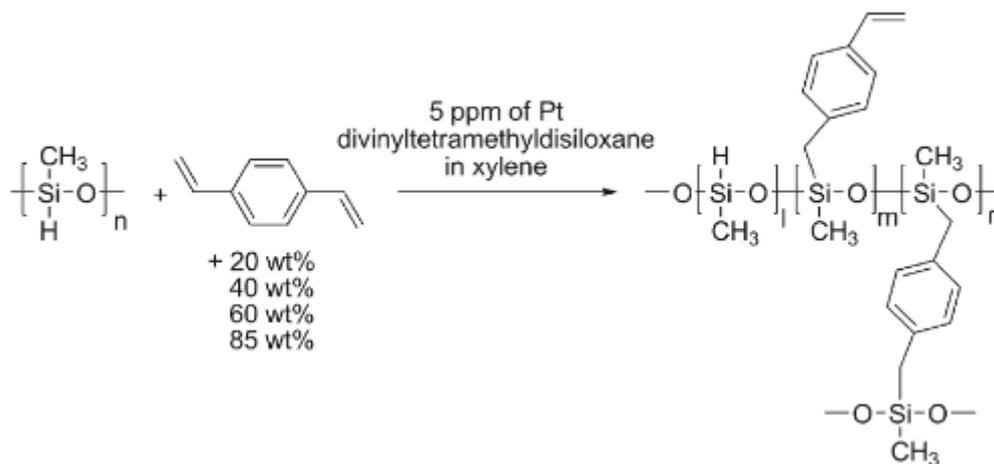
Ad ogni modo, questo processo risulta molto più costoso e pericoloso, dovendo maneggiare sostanze come  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_3$ , rispetto ai trattamenti di ammonolisi di clorosilani con ammoniaca o aminolisi. Per migliorare le proprietà chimiche e fisiche, è possibile modificare gli oligomeri di silazano con composti contenenti urea o isocianato. In aggiunta, a seconda delle condizioni di processo, la composizione ceramica può variare da sistemi binari (Si/N) a ternari (Si/C/N) o quaternari.

I polisilossani, comunemente detti silicone, sono caratterizzati all'interno della loro unità monomerica dal legame Si-O: la bassa forza intermolecolare tra gli atomi di silicio-ossigeno-silicio è responsabile della flessibilità del polimero. Di conseguenza, la temperatura di transizione vetrosa risulta essere bassa. Molti di questi materiali mostrano eccellenti proprietà chimiche, fisiche ed elettriche, oltre a una buona resistenza a elevate temperature o all'ozono, bassa tensione superficiale ed energia, nonché elevata permeabilità ai gas. Generalmente, il loro processo di sintesi prevede una reazione che ha come reagenti clorosilano e acqua (Figura 1.20).



**Figura 1.20:** Reazione generale di sintesi dei poli(silossani) [30].

Una classe di polisilossani avanzati sono i polisileeteri, i quali uniscono le proprietà dei polisilani con quelle dei polisilossani. La policondensazione di  $\alpha,\omega$ -lineari funzionalizzati silani e la polimerizzazione con apertura ad anello dei sileeteri ciclici sono due differenti reazioni per la sintesi dei polisilossani. Recentemente degli studi riguardanti un ceramico SiCO ad alta quantità di carbonio derivante da un polisilossano hanno mostrato come questo materiale manifesti una grande stabilità chimica e un'alta resistenza alla temperatura. La sintesi di questo polisilossano ad alto quantitativo di carbonio avviene tramite le reazioni di deidroaccoppiamento e idrosilazione catalitica con divinilbenzene (Figura 1.21).



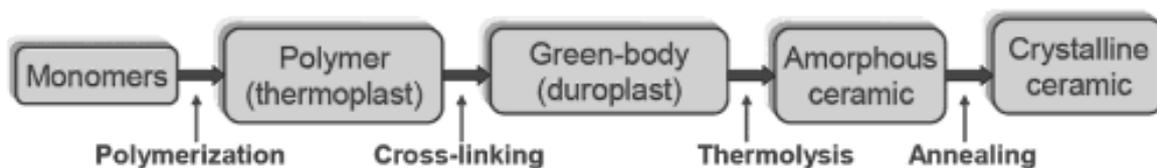
**Figura 1.21:** Sintesi dei poli(silossani) arricchiti di carbonio [30].

Inoltre, il contenuto di carbonio della ceramica SiCO può essere incrementato, aumentando il quantitativo molare di divinilbenzene (dallo 0-40%mol) che reagisce con il poli(idridometilsilossano) (PHMS) usando 5 ppm di platino come catalizzatore. Altri polimeri preceramici includono i polisilcarbodiimidi e i polimeri al silicone contenenti boro, come il poliborosilano, il poliborosilossano, il poliborosilazano e loro derivati. I primi, che contengono il gruppo  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  e sostituenti come idrogeno, fenile, metile, etile, sono precursori per la produzione di ceramiche a base di SiCN. Al contrario, i secondi sono utilizzati come precursori per la produzione di ceramiche a base di borosilicio.

## 1.6 Processo

Il processo di produzione di un materiale ceramico a partire da polimeri precursori prevede cinque step: sintesi, modellazione, reticolazione, pirolisi e cristallizzazione. Riguardo allo step di sintesi sono già stati discussi alcuni processi di sintesi nel paragrafo 1.5 per diverse categorie di polimeri precursori di ceramiche, per cui questa prima fase del processo non verrà ulteriormente approfondita. Gli step di reazioni coinvolti in questo processo di trasformazione termica da polimero a ceramico prevedono una serie di reazioni di condensazione e decomposizione.

Nel caso di un substrato di SiC o di  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , la scelta sul tipo di precursore polimerico preceramico da impiegare ricade in una di queste categorie: policarbonosilano, polisilossano e polisilazano. Tuttavia, a causa dei diversi costi di acquisto e delle diverse possibilità di applicazioni in massa, la scelta solitamente ricade sul gruppo dei polisilossani per giuntare questo tipo di substrato [36]. Nei successivi sotto paragrafi verranno descritti i vari step del processo, che è riportato sotto forma di schema nella Figura 1.22.



**Figura 1.22:** Trasformazione termica di un polimero a base di silicio in ceramico [30].

### 1.6.1 Reticolazione

Lo step di reticolazione, conosciuto anche come indurimento, solitamente di natura termica, comporta una serie di reazioni, le quali determinano dei cambiamenti significativi alle proprietà del polimero iniziale e alla sua composizione [31].

In questa fase del processo di produzione, i polimeri preceramici sono caratterizzati dalla formazione di una rete polimerica distribuita su tre dimensioni, grazie a delle reazioni di addizioni o di condensazione che determinano l'incorporazione dei gruppi funzionali come Si-H, Si-OH nella struttura del materiale. In aggiunta le reazioni avvengono a temperature al di sotto di 200°C e nel complesso i precursori preceramici diventano materiali termoindurenti, di conseguenza, non fusibili e insolubili [31], [13]. Per favorire lo step di reticolazione è importante che, come materiale di partenza, si abbia una miscela di oligopolimeri a basso peso molecolare così da risultare facilmente volatilizzabili e depolimerizzabili. Perciò questa serie di reazioni consente di aumentare la resa in massa durante la conversione da polimero a ceramico. La temperatura di reticolazione può essere ulteriormente abbassata utilizzando catalizzatori [30]. Il loro impiego presenta il beneficio aggiuntivo di ridurre l'evaporazione degli oligomeri, evitando la formazione di bolle. Anche in assenza di catalizzatori, la formazione di bolle può essere eliminata mediante l'applicazione di sovrappressione utilizzando un mezzo di olio siliconico o gas [31].

Ovviamente, le condizioni ideali per la reticolazione e la successiva conversione da polimero a ceramica dipendono dalla struttura chimica dei precursori: modificando i principali parametri come temperatura, velocità di riscaldamento e atmosfera, è possibile ottenere materiali con diverse proprietà a partire dallo stesso precursore polimerico. Recenti studi hanno coinvolto l'utilizzo del polivinil-fenil-silossano, appartenente alla categoria dei polisilossani, per la realizzazione di giunzioni su substrati di SiC ceramici. In particolare, il processo di reticolazione è stato caratterizzato da una temperatura compresa tra i 150 e i 350°C e da un intervallo di tempo di 120 minuti [32].

Effettuando diverse prove sperimentali si è determinata la temperatura ottimale alla quale si ha la massima resa di prodotto finale che corrisponde a 200°C. Infatti, aumentando la temperatura di reticolazione la resa del prodotto ceramico decresce significativamente a causa del rilascio di svariate molecole volatili e altri gas. In passato, la tecnica più comune era l'indurimento ossidativo, ma la ceramica risultante era caratterizzata da una significativa contaminazione da ossigeno, di circa il 15% in peso, con conseguente riduzione della stabilità ad alte temperature. Oggi, possono essere utilizzate molte atmosfere diverse, come ammoniaca, cloruro di tionile, biossido di azoto, ossido di azoto, idrocarburi alogenati o insaturi.

Tuttavia, un'altra opzione di reticolazione è la polimerizzazione UV, che può essere ottenuta dopo l'aggiunta di gruppi funzionali fotosensibili alla struttura dei PDC [29]: l'indurimento avviene sotto illuminazione a una lunghezza d'onda specifica per ottenere un polimero non fuso. Questo approccio è adatto per la fabbricazione di microcomponenti e fibre. Sono stati svolti studi in cui si è messo in evidenza gli effetti che ha l'impiego degli UV sulla microstruttura e composizione delle fibre di polisilazano [33]. Altri metodi prevedono l'irradiazione con raggi  $\gamma$  o fasci elettronici, effettuata in vuoto o in atmosfera protettiva per produrre ceramiche prive di ossigeno; inoltre, l'applicabilità del primo è limitata alle fibre, a causa della bassa profondità di penetrazione, mentre il secondo è adatto per indurimenti più spessi a seconda dell'energia del fascio e della densità del materiale [31].

È inoltre possibile aggiungere particelle di riempimento: queste influenzano fortemente la reologia del polimero preceramico; quindi, se ne aggiunge una grande quantità, potrebbe non essere necessario l'indurimento, poiché gli additivi solidi sono sufficienti a mantenere la forma della parte durante il riscaldamento.

## 1.6.2 Pirolisi

Il passaggio di conversione da polimero a ceramica è anche conosciuto come pirolisi o ceramizzazione. Si tratta di un trattamento termico eseguito a temperature superiori a 300°C, tipicamente fino a 900-1000°C, che porta a una trasformazione da organico a inorganico, da un polimero termoindurente a una ceramica amorfa [13]. La trasformazione è causata da riarrangiamenti, condensazioni e reazioni radicaliche, che portano alla formazione di nuovi legami e alla rimozione di gruppi organici, come C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; infatti, CO e CO<sub>2</sub> vengono eliminati soprattutto in un ambiente ossidante.

Questa è la parte più delicata del processo poiché la composizione di fase, la struttura e le proprietà delle ceramiche amorfiche ottenute dipendono fortemente da essa, così come da tutti i parametri che ne influenzano il risultato. I più importanti sono il riscaldamento, la temperatura di reazione, il tempo di permanenza e l'atmosfera di reazione [29], [31], [34].

Per quanto riguarda le atmosfere di reazione, possono essere utilizzati gas inerti o reattivi e, di conseguenza, è possibile ottenere differenti rendimenti ceramici e composizioni chimiche. I gas più comunemente usati sono argon o azoto, poiché gradualmente eliminano i gas emessi dai precursori, mentre ossigeno e vuoto sono usati per la formazione di ceramiche silicatiche e per promuovere la cristallizzazione tramite reazioni di riduzione carbo-termica [35]. Tuttavia, l'atmosfera scelta non reagirà con eventuali riempitivi che potrebbero essere stati aggiunti al polimero.

Relativamente al tasso di riscaldamento, questo influenza la formazione di crepe e pori a seguito del rilascio di gas durante la trasformazione: un valore basso, ad esempio inferiore o uguale a 2 °C/min, deve essere mantenuto costante almeno nell'intervallo di temperatura in cui avviene la trasformazione da polimero a ceramica [29], [31]. Tramite alcuni studi sul polisilossano già citati nei paragrafi 1.5 e 1.6, si è notato di come nella fase di pirolisi, soprattutto quando la temperatura è compresa tra 300 e 700°C, molti legami chimici (quelli più deboli come Si-C e C-C mentre i legami Si-O si preservano) che costituiscono il polimero si rompono, rilasciando piccole molecole in fase gassosa e determinando la transizione da organico a inorganico. Mentre nell'ultima fase del processo di pirolisi, ovvero quando il valore di temperatura si trova tra i 700 e 1200°C, la perdita in massa è molto meno pronunciata dato che le reazioni inorganiche sono state completate. In realtà già toccati i 1000°C il processo di pirolisi è ultimato, infatti nel caso del polivinil-fenil-silossano aumentare il limite superiore di temperatura nel processo di pirolisi causa una riduzione di resa del prodotto ceramico [32]. I processi adatti per eseguire la ceramizzazione includono pressatura a caldo, sinterizzazione a plasma scintillante, deposizione chimica in fase vapore, spruzzatura a plasma, trattamento termico rapido, pirolisi laser e deposizione a microonde [31].

D'altra parte, le ceramiche a base di Si derivate da polimeri siliconici spesso presentano crepe, formazione di pori e notevole ritiro [3], [13], [29],[31], [34]. Di solito, una perdita di massa nell'intervallo del 10-30% [35] è associata alla conversione. Oltre al cambiamento di massa, si osserva un cambiamento di volume a causa della densificazione del polimero: la densità varia da circa 1g/cm<sup>3</sup> come precursore a >2 g/cm<sup>3</sup> come ceramica (ad es., SiO<sub>2</sub>, 2.2-2.6 g/cm<sup>3</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiC, 3.0-3.2 g/cm<sup>3</sup> [35]), quindi la densità aumenta insieme alla perdita di massa. Di conseguenza, il volume del materiale diminuisce durante il processo di ceramizzazione e quindi influenza il materiale. Gli effetti sono legati alla contrazione e alla formazione di porosità. La contrazione è il fenomeno più evidente e può essere approssimata come lineare, raggiungendo valori fino al 40%, mentre la formazione di pori è causata dal rilascio di prodotti gassosi nelle fasi iniziali del processo. A temperature superiori a 400 °C, si forma una rete di canali a pori aperti che, al successivo riscaldamento fino a 800-1000°C, possono diminuire [35].

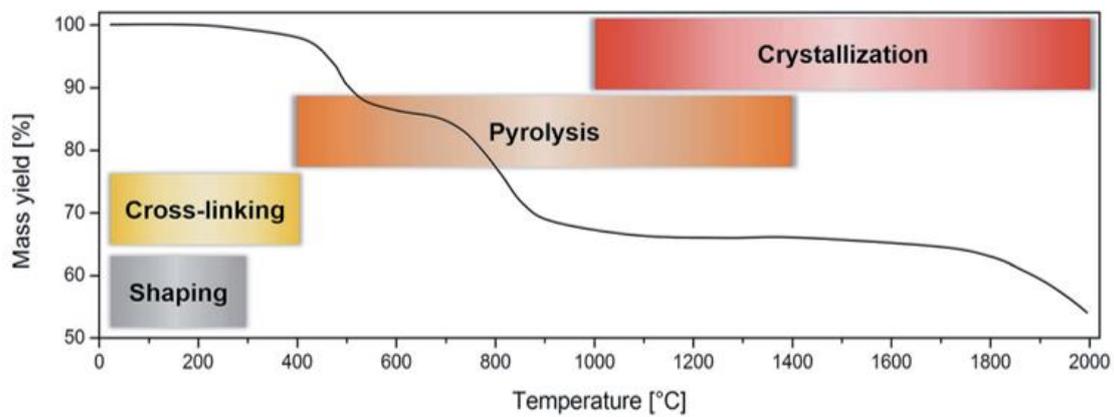
È evidente che questi effetti sono negativi, poiché la contrazione, in particolare, porta alla formazione di tensioni residue nella ceramica risultante. Le tensioni si verificano quando diverse parti del sistema si contraggono a diverse velocità e ciò può portare alla formazione di crepe. Esse sono responsabili della ridotta performance meccanica del componente, così come dell'accuratezza dimensionale e dell'integrità strutturale, talvolta portando al collasso del componente durante la pirolisi. Una soluzione è rappresentata dall'aggiunta di riempitivi attivi o passivi e dalla scelta attenta del trattamento termico per minimizzare la contrazione. Tuttavia, la discussione sui riempitivi è approfondita nella sezione 1.7.

## 1.6.3 Cristallizzazione

L'ultimo step nel processo di formazione di un materiale ceramico a partire da un precursore polimerico è la cristallizzazione, dove l'amorfo ricavato dal processo di pirolisi si trasforma in un materiale cristallino.

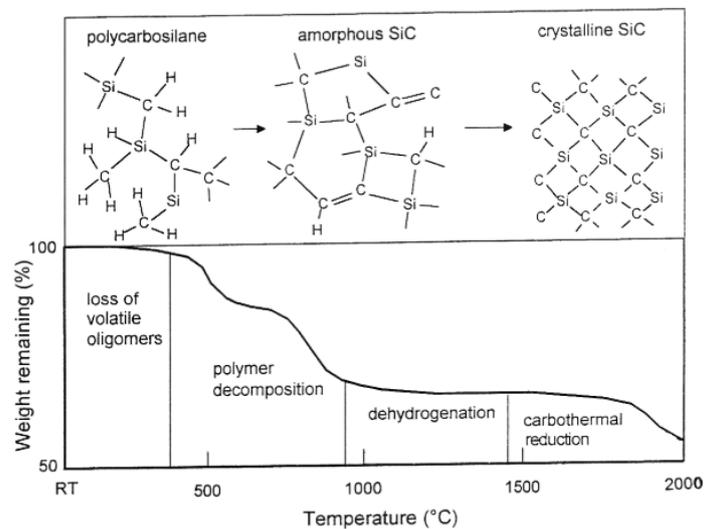
Generalmente lo step di cristallizzazione si ha per un valore di temperatura compreso nell'intervallo di 1200-1800°C [13]. Il fenomeno che determina la transizione da amorfo a cristallino è un riarrangiamento dei gruppi funzionali presenti nella struttura del materiale ceramico amorfo a causa della rottura dei legami chimici più deboli per via dell'elevata temperatura e quindi si sviluppano anche alcuni prodotti in fase gassosa. Il tempo e la temperatura di esposizione sono i due fattori principali che influenzano la cristallizzazione e nel dettaglio lo sviluppo dei nuclei cristallini presenti nella struttura del materiale.

Dal punto di vista analitico, per stimare l'efficacia del trattamento di conversione da materiale polimerico a ceramico, si può calcolare il rapporto tra la massa residua dopo la completa trasformazione e la massa iniziale del polimero [13], [36]. Questo rapporto è indicato con la lettera  $\alpha$  ed è chiamato rendimento ceramico. La Figura 1.23 riassume tutte le fasi principali del processo appena descritto nel caso in cui venga utilizzato un policarbonosilano in un'atmosfera inerte e si può sottolineare ulteriormente come la fase di pirolisi è quella tra tutte che è caratterizzata da una maggiore perdita di massa.



**Figura 1.23:** Perdita in massa con la temperatura nel caso di poli(carbosilano) in atmosfera inerte [13].

Nella Figura 1.24 viene riportato il cambiamento strutturale di un policarbonosilano durante l'intero processo di trasformazione da polimero a ceramico.

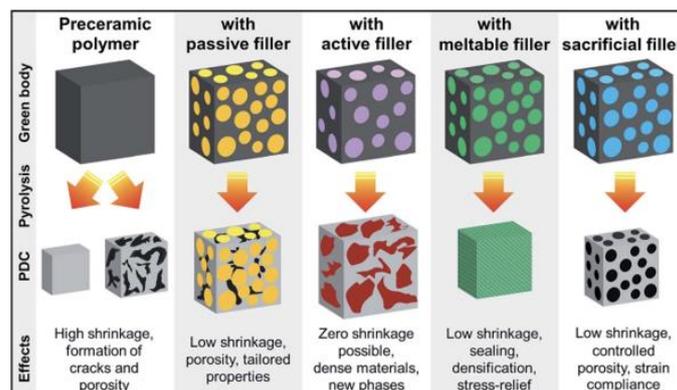


**Figura 1.24:** Trasformazione strutturale durante la decomposizione termica del polimero preceramico (poli(carbosilano)) [36].

## 1.7 Riempitivi

I riempitivi costituiscono una soluzione molto innovativa per affrontare il ritiro dei materiali PCD e la formazione di porosità durante il loro trattamento termico. Essi possono essere aggiunti prima della fase di formatura, portando così alla formazione di ceramiche con caratteristiche diverse tra cui: ceramiche aventi delle specifiche porosità e peculiarità, ceramiche con funzionalità precise e ceramiche sufficientemente dense e senza la presenza di crepe con una fase di ritiro poco pronunciata. Inoltre, i riempitivi consentono di modificare la struttura e le proprietà dei materiali ceramici [13]. Successivamente la fase di reticolazione consente di legare insieme i riempitivi a basse temperature, rendendo i materiali più gestibili prima dei trattamenti termici [31].

I riempitivi possono essere di natura diversa (ceramica, polimerica, metallica), con varie morfologie e dimensioni (polveri, lastre, fibre a scala nano/micrometrica) e di diverso tipo (passivi, attivi, fusibili, sacrificabili) [29], [31], [35]. Naturalmente, il tipo di riempitivo scelto può influenzare significativamente il risultato ottenuto. La Figura 1.25 illustra non solo i diversi riempitivi utilizzati, ma anche il loro comportamento dopo la pirolisi.



**Figura 1.25:** Effetti di diversi riempitivi sui PDCs [13].

Il fine ultimo da raggiungere consiste nell'ottenere un materiale composito formato da una fase derivata dalla pirolisi del polimero preceramico e da una o più fasi secondarie legate all'aggiunta dei riempitivi. A seconda del risultato che si vuole raggiungere ci sarà una differente quantità di riempitivi introdotta. Infatti, essi possono essere aggiunti in quantità minima oppure costituire la principale componente rispetto al precursore, svolgendo il ruolo di semplice legante. In ogni caso, questa aggiunta consente di ottenere valori di densità più elevati.

Le proprietà meccaniche della ceramica risultante dipendono principalmente dalla quantità di porosità residua presente, e queste proprietà possono essere migliorate mediante l'aggiunta di riempitivi. Nonostante la tipologia di riempitivo impiegato l'ostacolo principale associato all'utilizzo di questi materiali è la loro dispersione all'interno del precursore polimerico, la quale deve essere omogenea per migliorare le proprietà meccaniche della ceramica ottenuta e il rapporto tra la massa residua dopo la completa trasformazione e la massa iniziale del polimero.

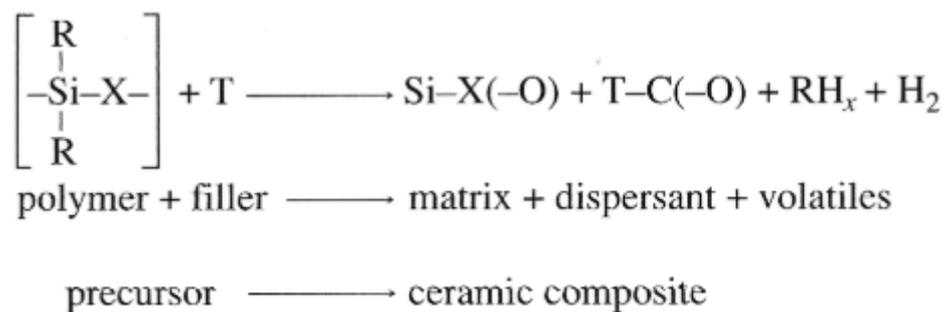
Per garantire questo aspetto bisogna evitare il fenomeno di agglomerazione delle particelle che costituiscono lo stesso riempitivo, dato che avendo delle dimensioni nell'ordine dei micrometri tendono facilmente ad agglomerarsi tra di loro. Per superare questo problema, sono necessari agenti disperdenti adeguati e l'utilizzo di tecnologie appropriate, come l'ultrasonica, la macinazione a sfere e la mescolatura meccanica [13]. In alcuni casi, soprattutto

a causa della reattività del precursore polimerico, i metodi ad alta energia potrebbero non essere la scelta più appropriata in quanto possono causare una reticolazione prematura del polimero. Tra i metodi ad alta energia ci sono alcuni esempi come il metodo a macinazione a sfere e il metodo a ultrasuoni.

Nel complesso si possono identificare quattro classi differenti di riempitivi: attivi, passivi, fondibili e sacrificabili.

### 1.7.1 Attivi

I riempitivi attivi sono capaci di interagire con i prodotti contenenti carbonio che si sono generati durante le reazioni di decomposizione, che costituiscono il processo di pirolisi, all'interno del volume di controllo [29],[31],[36]. Per questa ragione vengono chiamati anche riempitivi reattivi. Il loro impiego è fondamentale al fine di contrastare la contrazione totale del polimero tramite la loro espansione, la quale può toccare fino al 50% in volume e minimizzare la contrazione totale a un valore compreso tra l'1-5% in volume, ricavando una conversione del materiale ottimale [36]. A seconda della categoria di precursore polimerico impiegato le reazioni che intercorrono con i riempitivi attivi possono essere diverse. Nella Figura 1.26 viene riportato lo schema di reazione generale in un'atmosfera inerte.



**Figura 1.26:** Schema di reazione tra un PDCs e un riempitivo attivo [36].

Per evitare un eccessivo rigonfiamento e il conseguente fallimento del sistema, è essenziale scegliere con attenzione la quantità di riempitivo da utilizzare. Infatti, in presenza di un riempitivo attivo le reazioni che si verificano nella fase di pirolisi subiscono dei cambiamenti chimico-fisici a causa dell'interazione tra le polveri del riempitivo disperse con la fase polimerica in esame.

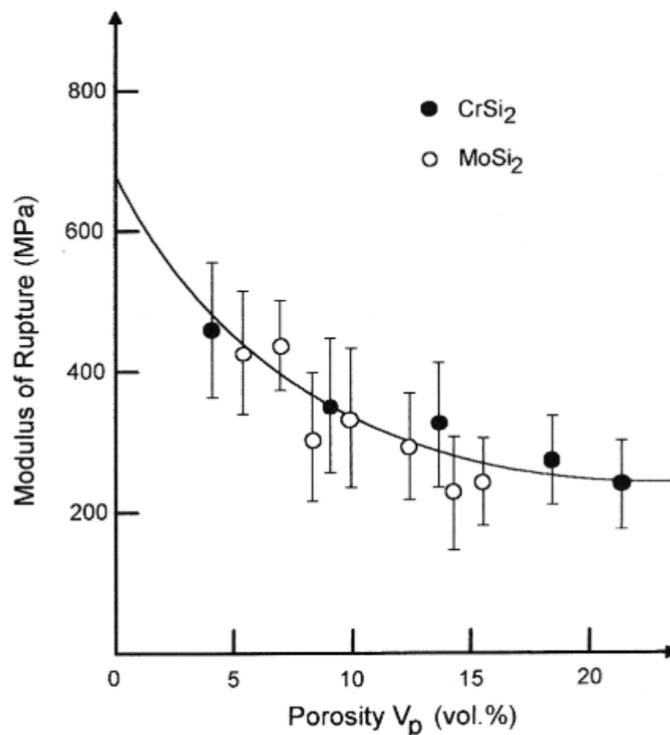
Inoltre, i riempitivi attivi possono essere impiegati per introdurre nuove fasi all'interno di un sistema polimerico-ceramico, modificandone le funzionalità e le prestazioni. La formazione di una fase terziaria aggiuntiva stabile o metastabile, la quale può essere un'ossicarbidea o una carbosilicidica in base al precursore polimerico utilizzato, è legata alla stabilità termodinamica dei prodotti ottenuti nella reazione tra il precursore polimerico e il riempitivo attivo. Attraverso dei calcoli termodinamici sono state trovate le condizioni migliori per ricavare un certo tipo di prodotti, migliorando così la resa ceramica. Infatti, sono stati fatti degli studi termodinamici usando come miscela di partenza: polisilossano/cromo. Dal punto di vista delle specie gassose generate si è visto che per una temperatura di pirolisi inferiore a 600°C la specie gassosa ottenuta per la maggior parte è il metano, questo comporta una maggiore perdita in massa e una porosità del ceramico ricavato più alta. Mentre nell'intorno di 1200°C l'H<sub>2</sub> risulta la fase gassosa più stabile e questo consente di avere delle perdite in massa inferiori per ragioni legate alla minor dimensioni tra la molecola di idrogeno e quella di metano. Mentre il quantitativo di C residuo può essere controllato dalla quantità di riempitivo aggiunto. Nel caso della miscela polisilossano/cromo ad una temperatura di 1200°C a partire da una percentuale in massa di Cr pari al 75%, il carbonio libero non risulta più stabile dal punto di vista termodinamico e le fasi stabili presenti all'interno del prodotto finale sono Cr-C e Cr-Si in diverse percentuali [36].

Oltre alle questioni termodinamiche, un altro importante fattore che influenza il comportamento del materiale usato come riempitivo è il tempo. Infatti, con il diminuire delle dimensioni delle particelle, si riduce il tempo di risposta del riempitivo, permettendo così la conversione di una maggiore percentuale di particelle più piccole entro un tempo di reazione prestabilito, rispetto alle particelle di dimensioni maggiori. Ciò comporta una riduzione complessiva della contrazione durante il processo.

Le dimensioni dei grani tipicamente oscillano tra 1 e 10  $\mu\text{m}$  e gli esempi appropriati di riempitivi attivi includono particelle metalliche (come B, Ti, Cr, V, Mo) o intermetalliche (come  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ) che conducono alla formazione di carburi, nitruri o siliciuri metallici durante la pirolisi grazie a reazioni di riduzione [36]. La ceramica risultante si caratterizza per una conducibilità elettrica su misura, proprietà magnetiche, coefficiente di dilatazione termica (CTE) ottimizzato e un miglioramento delle proprietà meccaniche e della durezza complessiva. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la presenza residua di porosità influenza sufficientemente il comportamento del materiale. Infatti, per la stima del valore di rottura a flessione è stata impiegata una formula (1.3) che è legata alla porosità residua indicata con  $V_p$ .

$$\sigma = 630 \cdot e^{(-5 \cdot V_p)} \quad (1.3)$$

In diversi studi è stato studiato questo valore di tensione di rottura a flessione nel caso di miscele costituite da polisilossano e  $\text{CrSi}_2$  o  $\text{MoSi}_2$  al variare della porosità residua (Figura 1.27).



**Figura 1.27:** Modulo di Rottura di  $\text{CrSi}_2$  e  $\text{MoSi}_2$  riempiti al (40 vol%) PSS pirolizzati a 1300°C e 1500°C in atmosfera di azoto (0,8 Mpa) in funzione della porosità residua totale [36].

## 1.7.2 Passivi

I riempitivi passivi si distinguono per la loro inerzia nel sistema, mantenendo invariate la composizione iniziale, la massa e le dimensioni delle particelle durante il processo di conversione da polimero a

ceramica. Tuttavia, alcuni materiali di riempimento risultano inerti solo in specifiche condizioni, come in atmosfere non ossidanti o a temperature più basse. Tra i riempitivi passivi più comuni troviamo materiali ceramici come carburo di silicio, ossido di alluminio, silice, ossido di titanio (II),  $ZrO_2$ , BN,  $Si_3N_4$ . Questi riempitivi facilitano l'eliminazione del gas generato durante la pirolisi grazie alla formazione di una struttura scheletrica rigida, contribuendo così all'eliminazione di difetti macroscopici.

Questa categoria di riempitivi costituirà un aspetto importante nella prima parte di progetto di tesi, in particolar modo nella parte di progetto in cui si sono realizzati diversi tentativi di sintesi per una giunzione *total-SiC* sono state utilizzate delle fibre di carburo di silicio come materiale riempitivo, le quali fanno parte di questa categoria.

Dal punto di vista funzionale, l'aggiunta di riempitivi passivi riduce il fenomeno di contrazione del materiale polimerico, determinando una forte diminuzione del numero di difetti strutturali presenti come crepe o fori. Sebbene essi vengano impiegati, permane sempre una porosità residua, di solito inferiore al 10% in volume, soprattutto con frazioni volumetriche medie o elevate di riempitivi. Al contrario, l'uso di riempitivi in quantità maggiore porta ad un aumento della porosità, soprattutto se il riempitivo ha una distribuzione granulometrica stretta. Inoltre, possono ancora verificarsi fenomeni di formazione di crepe a causa di stress localizzati, ad esempio intorno alle particelle di riempitivo.

Un vantaggio nell'utilizzo di riempitivi ceramici è la loro capacità di mantenere un comportamento inerte su un'ampia gamma di temperature senza richiedere una atmosfera protettiva. Inoltre, possono essere utilizzati per modulare le proprietà funzionali della ceramica finale. Generalmente, le proprietà meccaniche migliorano con l'aumento della quantità di riempitivo fino a raggiungere una percentuale massima del 40-50% in volume, ma diminuiscono marcatamente con ulteriori incrementi dovuti alla formazione di porosità. Anche frazioni di riempitivo minori (<10% in volume) possono contribuire a rinforzare il materiale tramite il meccanismo "a ponte" sulle estremità delle crepe, causato dagli elevati stress residui localizzati intorno alle particelle di riempitivo. Mentre per quanto concerne la conducibilità elettrica, essa risente significativamente di un aumento una volta che si supera una certa soglia di quantità percentuale di riempitivo [35]. Inoltre, il coefficiente di dilatazione termica (CTE) del riempitivo è di fondamentale importanza poiché influisce sul CTE complessivo del composito finale. Una discrepanza significativa tra il CTE della ceramica post-pirolisi e quello del riempitivo può provocare la formazione di crepe, compromettendo le proprietà meccaniche del materiale finale.

### 1.7.3 Fondibili

I riempitivi fondibili comunemente impiegati sono vetri. L'utilizzo di questo tipo di riempitivo consente di notevolmente migliorare diverse proprietà della ceramica ottenuta dalla trasformazione del polimero. In particolare, la capacità di fondere durante la fase di pirolisi, o semplicemente di rammollire a temperature elevate, consente al riempitivo di sigillare la porosità e di compattare la ceramica risultante, offrendo una migliore resistenza alla corrosione e all'ossidazione. Inoltre, il riempitivo fusibile, ammorbidendosi a temperature elevate, favorisce il rilassamento degli stress termomeccanici dovuti alla differenza di dilatazione termica tra riempitivo e matrice polimerica. Successivamente, raffreddandosi al di sotto del punto di ammorbidimento, si ottiene un aumento della durezza e della resistenza all'abrasione.

Una caratteristica distintiva dei riempitivi fusibili è la loro capacità di comportarsi come riempitivi reattivi, reagendo in alcuni casi con gli altri componenti del sistema. Tuttavia, esistono alcuni svantaggi legati al tipo di vetro utilizzato: se non appropriato, le temperature di pirolisi possono causare una eccessiva riduzione della viscosità del vetro fuso o la decomposizione del vetro, mentre a basse temperature il riempitivo potrebbe limitarsi a un comportamento passivo senza mostrare rammollimento o fusione [13].



## 2 Attività sperimentale

### 2.1 Strumenti e materiali per la sintesi dei riempitivi

Come riempitivo per la realizzazione di una giunzione tramite il precursore polimerico sono state utilizzate delle fibre di carburo di silicio, le quali sono state ottenute a partire da due reagenti chiave: wafer di Si e dei blocchi di fibre di C (Figura 2.1).



**Figura 2.1:** Blocco di fibre di carbonio.

Il trattamento è stato svolto all'interno di una fornace sottovuoto presso il J-Tech@PoliTo, prodotta dalla XERION. Questa apparecchiatura è in grado di raggiungere una temperatura massima di 1700°C, una velocità di riscaldamento massima di 10 K/min e un grado di vuoto massimo di  $5 \times 10^{-6}$  mbar [37]. La Figura 2.2 mostra lo strumento in questione.



**Figura 2.2:** Fornace sottovuoto XVAC [37].

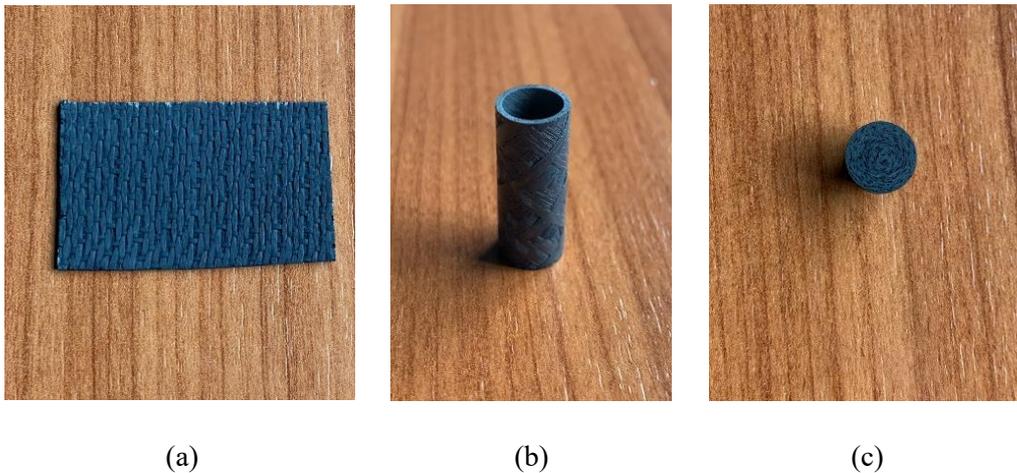
## 2.2 Precursore polimerico; Theton

Il precursore polimerico è stato fornito dall'azienda americana Theton, con sede in Nebraska, USA, specializzata nella produzione di polveri fotoreticolabili e precursori per la stampa 3D di materiali ceramici [38]. Questa resina è stata appositamente formulata per consentire l'unione di substrati di carburo di silicio, al fine di realizzare una giunzione *total-SiC*. Nonostante la composizione esatta della resina sia proprietaria e quindi riservata, è principalmente costituita da una sostanza polimerica preceramica, un solvente e nanoparticelle di SiC con una concentrazione del 60% in peso. Il materiale si presenta come una sospensione grigia molto viscosa.

L'azienda fornisce delle linee guida per l'utilizzo corretto del precursore polimerico. Questo materiale inizia a solidificare tra 80 e 150°C, pertanto è consigliabile avviare un processo di indurimento termico tra 80 e 100 °C. Successivamente, il materiale deve essere sottoposto a pirolisi in atmosfera di argon a 800°C per 1 ora, con il tempo di mantenimento dipendente dalle dimensioni della geometria della stampa. Poiché il carburo di silicio si densifica a temperature superiori a 1450 °C, la temperatura finale di sinterizzazione è di 1500 °C o superiore, in base agli obiettivi di densificazione e alle proprietà desiderate del manufatto ceramico finale.

## 2.3 $SiC_f/SiC$

Durante lo svolgimento dell'attività sperimentali sono stati utilizzati due substrati caratterizzati da una differente geometria; la prima consiste in una lastra costituita in  $SiC_f/SiC$  e realizzata dall'azienda CEA (Francia). Inoltre, sempre dalla stessa azienda e dello stesso materiale, è stato utilizzato un sistema tubo-tappo, in cui il materiale di giunzione (precursore polimerico o materiale vetroceramico) è stato posizionato sull'interfaccia dei due pezzi che costituiscono l'intero sistema.



**Figura 2.3:** Lastra di  $SiC_f/SiC$  (a), tubo di  $SiC_f/SiC$  (b), tappo di  $SiC_f/SiC$  (c),

## 2.4 Preparazioni del $SiC_f/SiC$

Il punto di partenza dello studio sperimentale è l'identificazione di tutti i materiali, gli strumenti e le procedure necessarie, in seguito comincia la preparazione.

### 2.4.1 Taglio del $SiC_f/SiC$

Per via delle notevoli dimensioni della lastra in  $SiC_f/SiC$ , è stato necessario realizzare diversi tagli in modo da ottenere dei substrati utilizzabili nelle apparecchiature successive, di dimensioni 25 x 12,5 mm. Questo processo

è stato svolto tramite la troncatrice Brillant 220 della QATM. Essa consiste in una macchina di taglio con disco abrasivo bagnato di precisione, estremamente utile per tagli precisi di piccole parti con geometrie articolate [39]. Sono presenti due tipologie di lame, una diamantata e una in rame. La prima viene impiegata per materiali caratterizzati da un'alta durezza come il  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . Nel dettaglio è stata utilizzata la modalità di taglio diagonale con una velocità di rotazione del disco pari a 2500 giri/min e una velocità di avanzamento di 0,02 mm/s per evitare di danneggiare la lastra e la lama. La Figura 2.4 mostra l'apparecchiatura e i substrati ricavati in seguito al processo.



**Figura 2.4:** Taglio della lastra di  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  in substrati adatti con la Brillant 220.

#### 2.4.2 Pulizia del $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

Prima di usare qualsiasi tipo di substrato per rivestimenti e/o giunzioni, essi devono essere puliti tramite ultrasuoni in etanolo con l'obiettivo di rimuovere le particelle di contaminanti vari. Questa operazione è stata svolta grazie all'ausilio del Proclean 4.5S della Ulsonix, con un ciclo di pulizia di 15 minuti a 35°C. Questa operazione ricopre un'importanza fondamentale al fine di assicurare un'adesione adeguata tra il precursore polimerico e il substrato. Ultimato questo processo i substrati sono stati messi all'interno di una stufa ad aria per 10 minuti a 100°C per rimuovere totalmente le particelle di etanolo che sono rimaste all'interno delle porosità caratteristiche del composito.

#### 2.4.3 Modifica superficie del $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

In seguito, è stato utilizzato il PlasmaTEC-X-OEM – Plasma atmosferico, prodotto da Tantec, per funzionalizzare la superficie ovvero eliminare ulteriormente gli inquinanti presenti e aumentare l'energia superficiale per risolvere il problema di bagnabilità e incrementare l'adesione tra il polimero e il substrato.

L'apparecchiatura è mostrata nella Figura 2.5 e si fonda sul principio di scarica al plasma ad alta tensione CC in aria atmosferica. Inoltre, per assicurare una corretta scarica al plasma dal beccuccio, il volume dell'aria compressa e la pressione non devono oltrepassare dei valori di soglia ben precisi [40]. Per entrambi i tipi di substrati usati, i parametri tecnici scelti sono stati 2000 l/h di aria compressa, una distanza di 10 mm e un tempo operativo di 10 minuti (nello specifico 5 minuti per ogni zona del substrato in base alle dimensioni).



**Figura 2.5:** PlasmaTEC-X OEM – Plasma atmosferico.

#### 2.4.4 Preparazione del materiale di giunzione

Il Theton è conservato in frigorifero ad una temperatura compresa tra 0 e 4°C. Affinché il precursore polimerico possa raggiungere una viscosità consona al suo utilizzo, è stato esposto a temperatura ambiente per 12 ore circa. Inoltre, prima di essere utilizzato è stato agitato per diversi minuti per garantire una distribuzione omogenea delle nanoparticelle di SiC in tutto il solvente organico, dopo l'uso la bottiglia è stata riempita di azoto per prevenire la contaminazione da ossigeno. Questo processo interessa esclusivamente gli strati superficiali del materiale senza modificare le caratteristiche meccaniche.

### 2.5 *Processo*

Una volta terminata la fase di preparazione del SiC<sub>f</sub>/SiC e del materiale di giunzione, è possibile procedere con la produzione di rivestimenti e giunzioni. Prima di utilizzare qualsiasi tipo di forno o stufa, è stata realizzata una verifica sul processo di calibrazione che è stato realizzato in passato, in modo tale da avere una buona precisione sulla corrispondenza tra la temperatura richiesta e la temperatura operativa che si ha all'interno dell'apparecchiatura.

#### 2.5.1 Curing

Il primo step del processo è stato rappresentato dallo step di reticolazione. Il processo termico è stato svolto nel Binder ED 23, una camera di riscaldamento ed essiccazione con convezione naturale [41], rappresentata nella Figura 2.6. Il processo è stato svolto in aria.



**Figura 2.6:** Binder ED 23 camera di riscaldamento.

I valori di temperatura e di tempo sono stati presi dalla scheda tecnica fornita dall'azienda produttrice del Theton. In particolare, è stata esercitata una temperatura di 100°C per un'ora.

### 2.5.2 Pirolisi

La fase di pirolisi è stata condotta all'interno del forno tubolare Carbolite Gero STF 16/180, settato in maniera tale da avere un flusso di argon costante per l'intero trattamento. Questo forno tubolare presenta una singola zona riscaldata con una lunghezza di 180 mm e il tubo è costituito in allumina. Le soglie massime di temperatura e potenza raggiungibili sono rispettivamente 1600 e 2,5kW [41]. Una rappresentazione dell'apparecchiatura appena descritta si ha nella Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Carbolite Gero STF 16/180 forno tubolare.

Le varie condizioni operative utilizzate durante il trattamento termico saranno discusse nel dettaglio all'interno del capitolo 3.

## 2.6 Impiego del vetroceramico SAY come materiale di giunzione

Nel secondo tipo approccio impiegato all'interno di questa campagna sperimentale, si è adottato come materiale di giunzione un vetro conosciuto come *parent glass* e denominato con l'acronimo SAY. Questo materiale è stato sintetizzato attraverso un processo di colata classico, utilizzando una selezione di ossidi ad elevata purezza e con una composizione come mostrato nella Tabella 2.1.

**Tabella 2.1.** Composizione in massa del SAY [42].

	SiO <sub>2</sub> , %wt	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %wt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %wt
SAY	54	27,93	18,07

In particolare, per ottenere 15 g di vetro, che corrisponde alla massima capacità del crogiolo sono state pesate: 8,1g di SiO<sub>2</sub>, 2,7105g di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 4,189g di Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una volta pesate le polveri in questione sono state accuratamente miscelate per minimo 24 ore grazie all'utilizzo di un miscelatore meccanico e poi posizionate in un crogiolo di platino e coperte per evitare che si disperdano nel forno. Il forno utilizzato è il Nabertherm 1300 rappresentato nella Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Nabertherm 1300 fornace ad aria.

Dopo di che la miscela di polveri è stata inserita all'interno del forno ed esposta al seguente trattamento termico:

1. inserire le polveri nel forno una volta raggiunta la temperatura di 1700°C;
2. raggiunti 1750°C aspettare 30 minuti;
3. terminati i 30 minuti togliere il coperchio di platino ed attendere per 60 minuti.

Una volta concluso il processo termico, il contenuto del crogiolo è stato colato rapidamente su un piatto di ottone, in cui si è formato il vetro. Successivamente il materiale è stato posizionato all'interno di un macinatore per ottenere una polvere di granulometria di 38  $\mu\text{m}$  (Figura 2.9) e in seguito setacciato così da raccogliere la quantità di polvere che presentasse quelle dimensioni (Figura 2.10) [43].



(a)

(b)

**Figura 2.9:** Macinatore (a), (b).



(a)

(b)

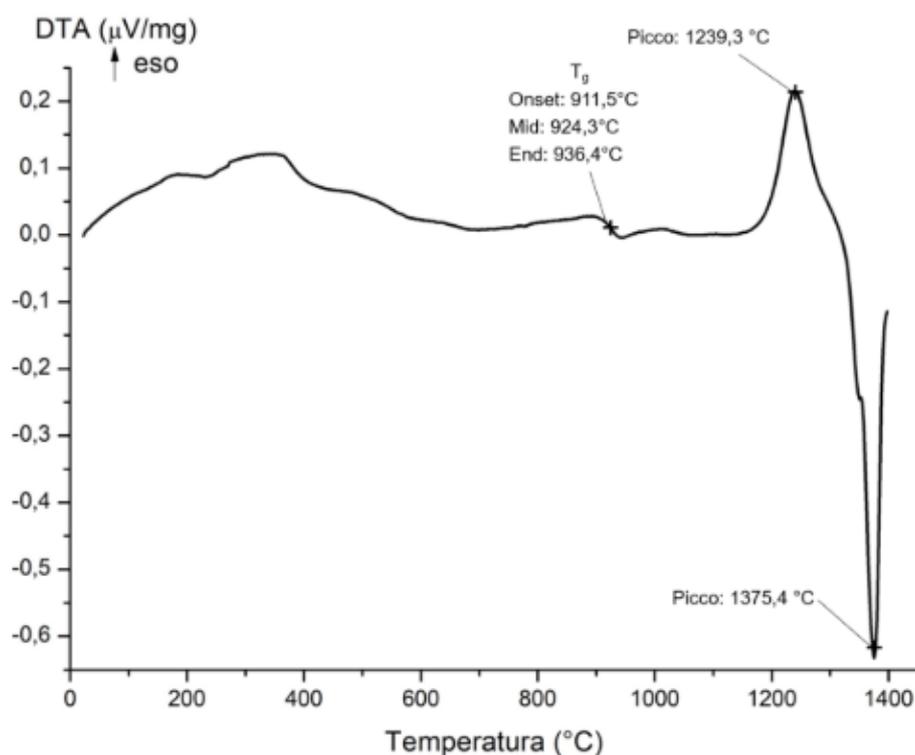
**Figura 2.10:** Setacciatore (a) e setaccio (b).

Inoltre, sono stati ripresi dei risultati ottenuti dopo delle analisi DTA del vetro SAY, i quali mostrano le temperature caratteristiche del materiale vetroso, riportate nella Tabella 2.2 [44].

**Tabella 2.2.** Temperature caratteristiche del vetro SAY, ottenute con analisi DTA [44].

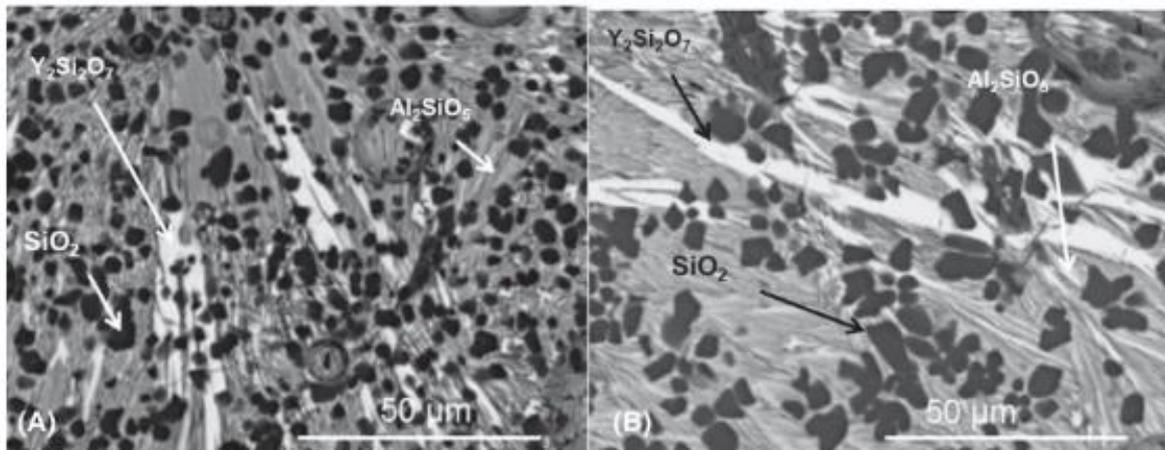
	$T_g$ , °C	$T_{onset}$ , °C	$T_m$ , °C
<b>SAY</b>	911,5	1239,3	1375,4

In merito alla stessa analisi, nella Figura 2.11 è mostrata una curva ricavata con riscaldamento da 20 a 1400°C e con una rampa di 25 K/min. Nel dettaglio, nel grafico sono evidenziati i seguenti parametri: temperatura di transizione vetrosa, il picco endotermico della fusione e il picco esotermico dovuto alla cristallizzazione.



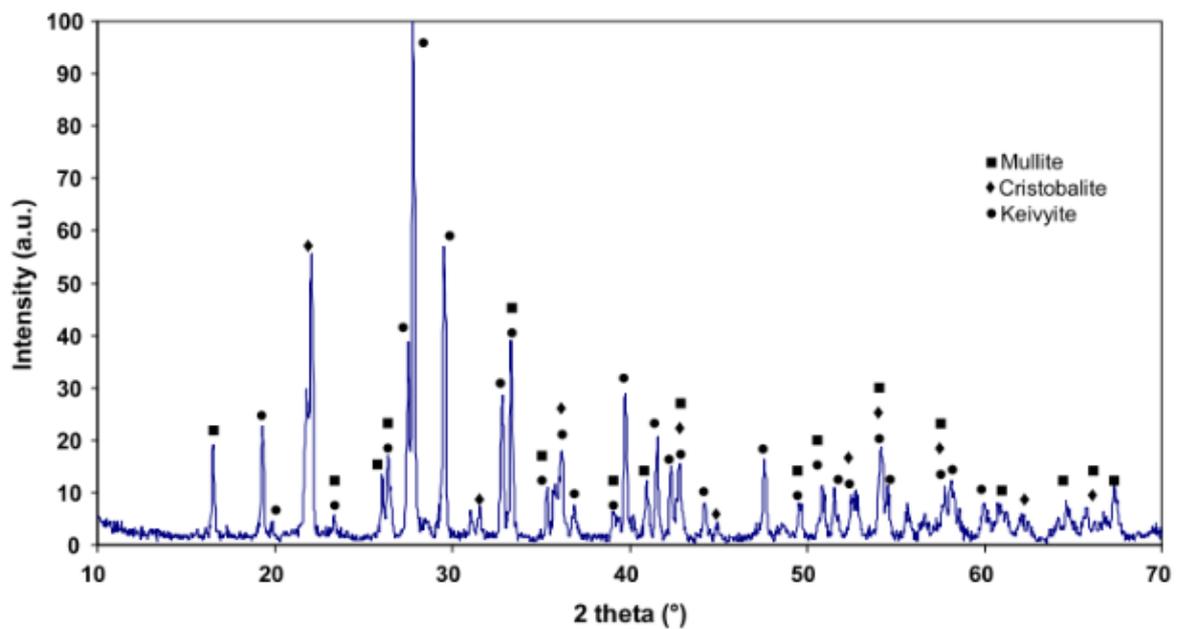
**Figura 2.11:** DTA del SAY, da 20 a 1400°C con rampa di riscaldamento di 25 K/min (Gruppo GLANCE, DISAT, Politecnico di Torino, curva riprodotta a partire dai dati per chiarezza visiva).

Nella Figura 2.12, sono riportate micrografie, ricavate mediante SEM, dello strato di giunzione fatto di SAY ricavato in seguito a un trattamento termico, prima e dopo l'esposizione a un flusso neutronico corrispondente a circa 5 dpa nel corso di un anno [45]. Le due immagini evidenziano la presenza di tre fasi cristalline distinte, ognuna rappresentata da una differente tonalità nella foto ricavata attraverso elettroni retro diffusi (elettroni di backscattered): cristalli allungati di colore bianco, identificati come disilicato di ittrio (keivite,  $\text{Y}_2\text{SiO}_7$ ); una fase grigia mullite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) e particelle scure identificate come cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ).



**Figura 2.12:** Micrografia SEM dello strato di giunzione vetroceramico SAY A) prima e B) dopo esposizione a flusso neutronico di 5 dpa nel corso di un anno [45].

L'individuazione effettiva delle diverse fasi cristalline che presenta il SAY dopo trattamento termico, è stata realizzata attraverso un'analisi XRD di un campione bulk sottoposto al processo termico, il cui spettro è riportato nella Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Spettro XRD dello strato di un campione massivo di vetroceramico SAY sottoposto a trattamento termico uguale a quello di giunzione [42].

## 2.7 Materiali e preparazione del sistema di giunzione

La tecnica di giunzione laser è stata realizzata presso il J-Tech@PoliTO, attraverso un robot antropomorfo a sei assi con una portata utile di 20 kg. Il laser presenta una potenza massima di 4400 W e la lunghezza d'onda del fascio di elettroni emesso ha un valore compreso tra 1020-1060 nm [46]. Il campione prima di essere posizionato dentro al mandrino di serraggio al di sotto del laser deve essere preparato, in particolare il SAY precedentemente setacciato viene miscelato con qualche goccia di etanolo in modo tale da formare uno slurry con una viscosità che renda il materiale di giunzione applicabile sull'interfaccia tubo-tappo. Risulta fondamentale svolgere il più velocemente possibile questa preparazione per evitare la totale evaporazione dell'etanolo. L'intero sistema è schematizzato nella Figura 2.14.

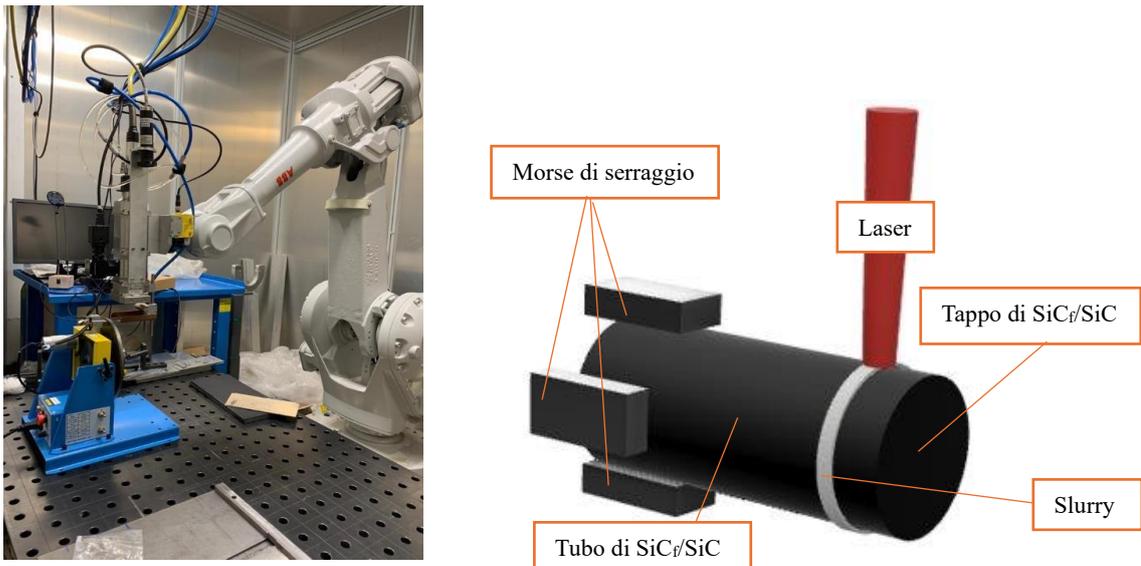


Figura 2.14: Laserline LDF 4000-40 e sistema tubo-tappo pre-giunzione.

## 2.8 Analisi

Nel momento in cui sono stati ottenuti i campioni, si può passare alla fase di analisi e caratterizzazione. In questo paragrafo vengono descritte le varie apparecchiature usate per questa fase del progetto.

### 2.8.1 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento avanzato impiegato per l'analisi e lo studio dettagliato della morfologia dei materiali. Questo strumento complesso è costituito da varie componenti:

- una sorgente di raggi X prodotta termoionicamente da un filamento di tungsteno;
- una colonna per l'accelerazione degli elettroni;
- una camera di campionamento;
- un sistema di vuoto;
- un insieme di lenti per la messa a fuoco del fascio;
- elementi per identificazione ed elaborazione del segnale elettrico.

Gli elettroni prodotti, con energia solitamente nell'ordine delle decine di kiloelettronvolt (KeV), interagiscono con il campione in esame penetrando fino a una profondità precisa. Nel corso di questa interazione, il campione emette elettroni secondari (SE) a bassa energia, che danno informazioni sulla morfologia superficiale ed elettroni retrodiffusi (BSE) ad alta energia, i quali forniscono dati sulla composizione del materiale e la sua struttura interna.

Questa apparecchiatura origina un'immagine dettagliata del campione illuminato, con possibilità di diversi ingrandimenti. Il massimo ingrandimento teorico possibile è di x25000. Le foto scattate possono essere esaminate grazie all'ausilio dell'apposito software incluso con lo strumento stesso.

Il SEM risulta estremamente utile nello studio delle giunzioni, perché permette di valutare insieme la qualità e spessore dello strato di giunzione, l'adesione con il substrato e anche la presenza di crepe o difetti che si possono essere realizzati durante il trattamento termico o nella fase di preparazione del campione.

Infatti, prima di essere messi all'interno del SEM, è fondamentale preparare i campioni da osservare. Innanzitutto, bisogna svolgere una lucidatura tramite l'uso di una macchina per lucidatura semiautomatica Struers. L'obiettivo è quello di rendere la superficie da esaminare perfettamente piana così da non avere problemi di messa a fuoco durante l'analisi. Nel caso dei substrati di carburo di silicio sono state usate carte con grana di P100 per rimuovere la maggior parte del materiale in eccesso. Successivamente si è passati a carte con grana più fine come: P320, P600, P800, P1200, P2500. Ogni volta che si è passati ad una granulometria differente il campione è stato ruotato di 90° così da eliminare le righe ottenute con la carta precedente.

Tuttavia, per alcuni campioni è stato necessario inglobarli in resina per evitare che si rompessero durante il taglio o la lucidatura (nell'effettuare una cross section della giunzione). Il campione è stato posizionato all'interno di uno stampo in plastica e ricoperto interamente da una soluzione formata da 8 ml di resina e 1,5 ml di polimero termoindurente, poi è stato lasciato a riposare per 8 ore per consentire al termoindurente di fare effetto.

Dopo aver pulito i campioni dai residui con un panno imbevuto di etanolo, i campioni sono stati fissati su supporti con del nastro adesivo al carbonio conduttivo. Successivamente i campioni sono stati rivestiti con platino tramite un trattamento dalla durata di 20 secondi, per renderli conduttivi. Questa operazione è necessaria per via del fatto che sia i polimeri che la resina, che il materiale vetroceramico non sono conduttivi.

## 2.8.2 Diffrazione a Raggi-X (XRD)

L'analisi di diffrazione dei raggi X è una tecnica fondamentale per determinare la composizione dei materiali e la struttura cristallina, inoltre è basata sul principio della diffrazione delle onde elettromagnetiche da parte del reticolo cristallino. Questo principio è definito dalla legge di Bragg (2.1), la quale relaziona la lunghezza d'onda  $\lambda$  dei raggi X, l'angolo di diffrazione  $\theta$  e la distanza interplanare  $d$  nel reticolo cristallino:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta \quad (2.1)$$

Le componenti di questa apparecchiatura sono: un generatore di raggi X, un filtro per selezionare la lunghezza d'onda desiderata, un rivelatore per misurare l'intensità dei raggi diffratti e una base di supporto per il campione.

Durante l'esperimento, il campione è sottoposto ai raggi X e il rivelatore ruota attorno al campione per misurare gli angoli di diffrazione  $\theta$  corrispondenti ai picchi di diffrazione. Nel caso dei materiali cristallini, come risultato si ottiene un grafico con un certo numero di picchi, invece per i materiali amorfi si osserva uno spettro unico.

I picchi di diffrazione rappresentano le diverse fasi cristalline che fanno parte del campione in esame. Attraverso il software X'Pert si possono analizzare gli spettri di diffrazione per individuare e caratterizzare le fasi cristalline. Inoltre, si possono confrontare gli spettri sperimentali ricavati con quelli teorici archiviati all'interno di un database.

Nell'eventualità di un materiale multifasico, ovvero con più fasi cristalline si potrà esaminare la composizione e la distribuzione delle diverse fasi nel campione.

Le analisi XRD sono state svolte in un range di  $2\theta$  tra 10° e 70°, con una scansione ogni 0,013° e un tempo per ogni scansione di 0,1887 secondi per una durata totale di circa 15 minuti.

### 2.8.3 Spettroscopia a dispersione di energia (EDS)

L'EDS è una tecnica semi-quantitativa utilizzata per valutare la composizione dei materiali. Questo metodo si basa sull'irraggiamento di un campione con un fascio elettronico, provocando l'eccitazione e l'emissione dei fotoni. Durante la misurazione gli elettroni generati interagiscono con gli atomi del materiale provocando l'emissione dei fotoni, da cui si ricavano dei dati sulla composizione chimica del materiale.

Come risultato di output si ottiene un grafico che mostra il numero di fotoni emessi in funzione della loro energia. Ogni elemento chimico ha un'energia di emissione tipica, consentendo l'identificazione di tutti gli elementi presenti nel campione.

Un limite dell'EDS è la difficoltà nel rilevare elementi chimici a basso peso atomico, come C e O. Diversamente per gli elementi più pesanti questa tecnica manifesta un'ottima efficacia ed affidabilità.

### 2.8.4 Scansione termografica computerizzata (CT-scan)

La termografia computazionale è un'analisi non distruttiva dove i raggi X generati attraversano il componente in fase di analisi, che è in rotazione, e vengono raccolti e trasformati in immagine grazie all'uso di un software. L'apparecchiatura in esame è stata progettata da Fraunhofer IKTS per J-Tech@PoliTo. Le sue principali caratteristiche sono una corrente massima applicabile di 1000  $\mu\text{A}$ , una tensione massima di 300 kV e un sistema di manipolazione a 4 assi che permette di muovere totalmente il campione lungo il sistema cartesiano xyz [47].

I parametri utilizzati nell'analisi sono una distanza tra il tubo a raggi X e il rivelatore di 1200 mm, la distanza tra il campione e la sorgente di 100 mm, una corrente operativa di 60  $\mu\text{A}$  e una tensione operativa di 140 kV.

### 3 Risultati e discussioni

L'obiettivo del lavoro sperimentale è quello di ottenere una giunzione attraverso due diverse tecniche: polimeri preceramici e la giunzione laser.

Per la prima tecnica, innanzitutto, sono stati svolti dei trattamenti termici per la sintesi di fibre di carburo di silicio, le quali sono state impiegate come riempitivi. In seguito, è stata svolta una fase di studio preliminare per comprendere il comportamento del precursore e il grado di adesione sul substrato specifico, al termine del trattamento termico. Dapprima sono stati utilizzati i substrati con la geometria più semplice e in seguito si è passato al sistema tubo-tappo, con l'obiettivo di realizzare una giunzione *total-SiC*. Dopo di che sono stati ripresi i risultati ottenuti in un altro lavoro di tesi, coinvolgente lo stesso polimero preceramico a base di SiC e caricato con particelle di carburo di silicio, per verificare il comportamento del precursore polimerico [48]. Al fine di comprendere meglio il processo termico sono stati realizzati contemporaneamente una rivestitura e una giunzione, dato che non era possibile osservare ciò che si verifica all'interno della giunzione senza una tipologia di analisi.

Per la seconda tecnica, si è utilizzato esclusivamente il sistema tubo-tappo come substrato e come materiale di giunzione il SAY. Nella prima fase di studio sono state svolte diverse prove sperimentali per trovare le condizioni operative del laser che portassero a fusione il materiale vetroso, senza danneggiare in maniera rilevante il campione. Terminata la fase sperimentale il campione ottenuto è stato analizzato per evidenziare il grado di qualità e di efficacia della giunzione realizzata ma anche per sottolineare quale tipologia di struttura ha assunto il materiale vetroceramico dopo il trattamento laser caratterizzato da delle precise condizioni operative.

#### 3.1 *Fibre di carburo di silicio*

Nella prima prova sperimentale sono stati costruiti due diversi sistemi, per verificare quale dei due risultasse il più idoneo ed efficace:

- nel primo sono stati messi 0,2586g di Si sul fondo di un crogiolo (fatto di allumina) e sopra il più vicino possibile è stato posizionato un dischetto di fibre di C di diametro 22 mm e di massa 0,1293 g (rapporto in massa tra Si e C 2 a 1);
- nel secondo invece è stato prima posizionato il dischetto di C di diametro pari a 22 mm e massa di 0,173 g all'interno di un crogiolo e sopra di esso una quantità di silicio pari a 0,173 g che prima è stata ridotta in polvere tramite l'uso di un mortaio, in modo che possa già passare all'interno delle fibre di C.

Entrambi i sistemi sono stati coperti con un coperchio di allumina per evitare la dispersione di fibre o polveri all'interno della fornace.

Il trattamento termico è stato svolto all'interno della fornace sottovuoto XVAC con le seguenti condizioni operative:

- grado di vuoto di  $10^{-5}$  bar;
- temperatura finale di 1450°C;
- velocità di riscaldamento di 10°C/min;
- Tempo di esposizione pari ad un'ora

Nella Figura 3.1 sono rappresentati i due sistemi dopo il processo termico.

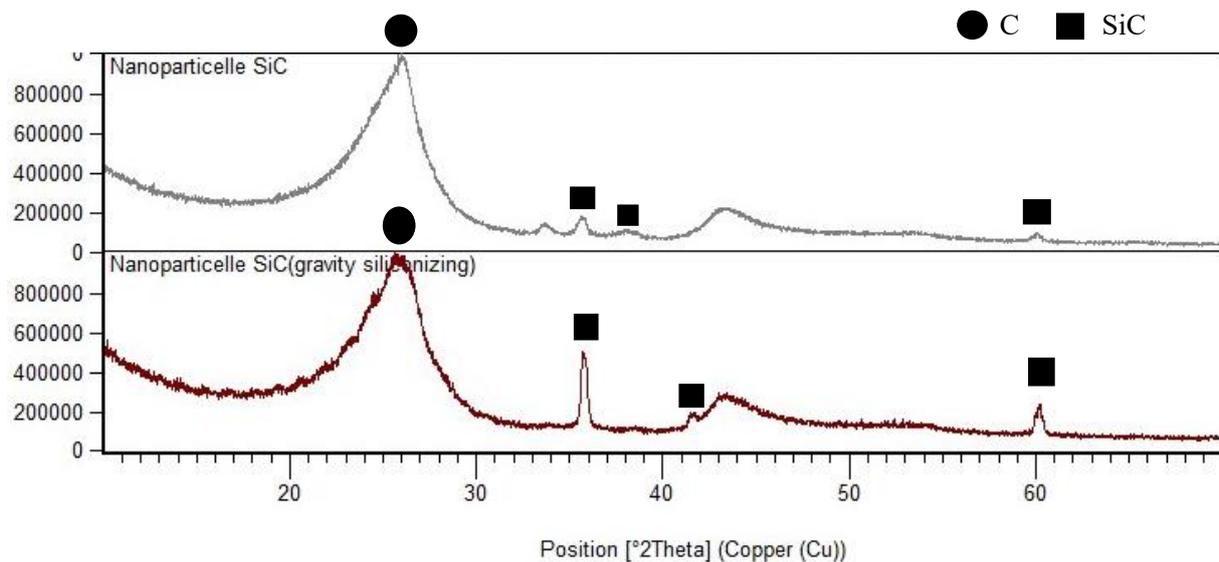


**Figura 3.1:** Fibre di C e il silicio nei due sistemi dopo trattamento termico.

Mentre il secondo sistema ha mantenuto la stessa colorazione iniziale sulla superficie superiore, il secondo presenta una colorazione bluastra anche sulla superficie più in alto. Essendo la zona bluastra riconducibile al carburo di silicio sembrerebbe che nel secondo caso ci sia stata una maggiore quantità e distribuzione di fibre.

L'obiettivo del secondo sistema era di sfruttare la forza di gravità facendo in modo che già nell'istante in cui il silicio fonde esso possa entrare in contatto con le fibre di C e reagire, senza dover aspettare che si sviluppino i vapori (siliconizzazione per gravità). In aggiunta l'ottima bagnabilità del silicio fuso nei confronti del carbonio rende molto più appetibile la seconda configurazione a discapito della prima.

In seguito, da un'analisi preliminare tramite raggi X sui due campioni ottenuti, sono emersi i risultati rappresentati dallo spettro XRD della Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Confronto tra gli spettri dei raggi X ottenuti dai due campioni in esame.

Nonostante i buoni risultati del secondo sistema, si può notare come una discreta parte del silicio non ha reagito con il carbonio, bensì si è agglomerata sulla superficie superiore. Inoltre, lo spettro amorfo iniziale che rappresenta il carbonio non reagito risulta essere piuttosto pronunciato. Di conseguenza per evitare questi due aspetti si è svolta una seconda prova sperimentale, in cui si è cambiata la configurazione del sistema adottato. Nel dettaglio è stato costruito un sistema con una configurazione “a sandwich”, dove si hanno tre dischetti di C con lo stesso diametro di 22 mm e la medesima massa di 0,166 g. Mentre per quanto concerne il silicio è stato posizionato sul fondo sotto forma di fare in quantità pari a 0,166g e nelle stesse quantità ma sotto forma di polvere tra i vari dischetti e sopra al disco più in alto.

Dopo il processo si può osservare che buona parte del silicio non reagito si trova sulla superficie del disco 2 (Figura 3.4), mentre il disco 1 (Figura 3.5) e il disco 3 (Figura 3.3) mostrano una buona omogeneità di colore.

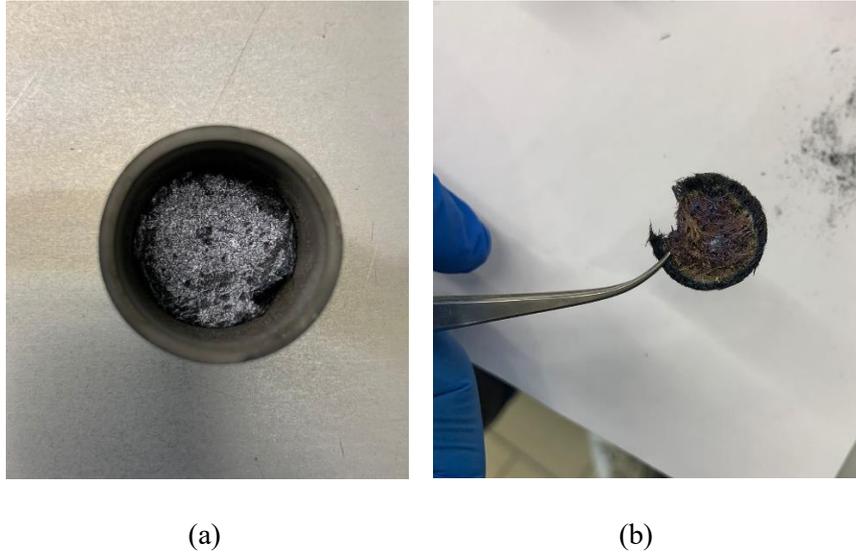


(a)

(b)

(c)

**Figura 3.3:** Disco 3 dopo processo termico (a), (b), (c).

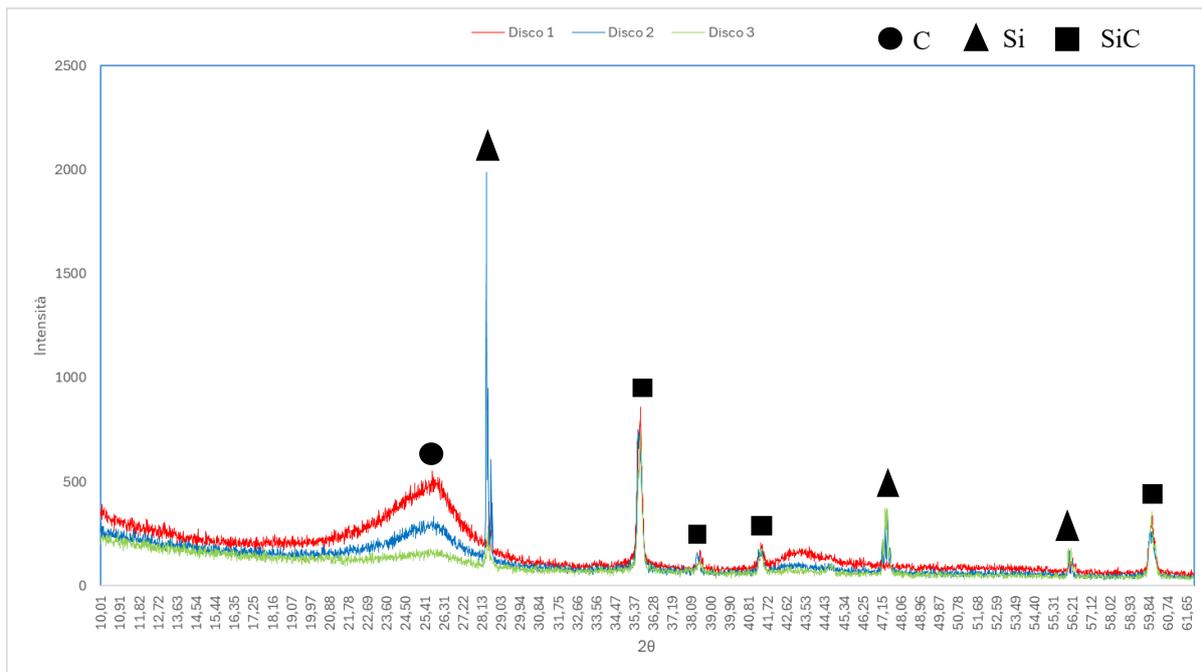


**Figura 3.4:** Disco 2 dopo processo termico (a), (b).

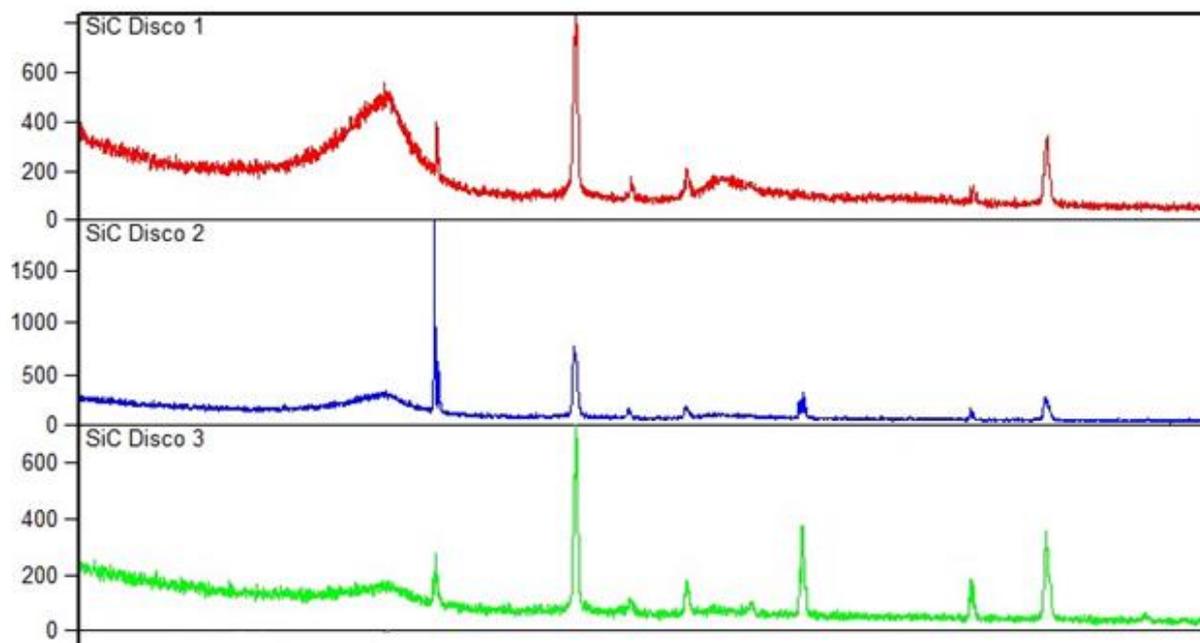


Infine, anche al termine di questa seconda prova sperimentale è stata svolta un'analisi preliminare sui tre campioni ottenuti, nella Figura 3.6 viene rappresentato il risultato di questa analisi preliminare. Essi sono stati indicati con i seguenti nomi:

- Disco 1 rappresenta il disco in alto;
- Disco 2 rappresenta il disco al centro del crogiolo;
- Disco 3 rappresenta il disco sul fondo del crogiolo.



(a)



(b)

**Figura 3.6:** Confronto e indicizzazione degli spettri dei raggi X ottenuti dai tre campioni in esame (a), (b).

Si può notare dai grafici ottenuti che il disco posizionato sulla sommità del sistema (SiC Disco 1), presenta uno spettro amorfo relativo al carbonio maggiore rispetto agli altri due dischi, probabilmente per il fatto che le polveri di silicio sono scese subito nelle parti interne e inferiori del disco, lasciando così inalterata la zona superiore del disco 1.

Allo stesso tempo il primo picco relativo al silicio raggiunge un'intensità maggiore nello spettro del disco 2, mentre nel disco 1 e nel disco 3 l'intensità risulta molto simile.

Infine, per quanto riguarda i picchi rappresentativi del carburo di silicio, si può evidenziare una maggiore intensità di essi negli spettri di colore rosso e verde, mentre nel secondo spettro l'altezza è molto più bassa. Quest'analisi fornisce delle informazioni qualitative sulla composizione dei tre campioni ottenuti, dalla quale emerge che i dischi 1 e 3 presentano una maggiore quantità di SiC.

### 3.2 Theton

La parte di lavoro sul precursore di carburo di silicio ha l'obiettivo di esaminare il comportamento della sostanza polimerica, sia dal punto di vista dell'adesione ai substrati specifici che dal punto di vista del processo, al fine di realizzare una giunzione *total-SiC*.

Per garantire la totale densificazione del precursore polimerico sono stati svolti tre passaggi fondamentali:

1. riscaldamento termico a 100°C in stufa ad aria per un'ora;
2. trattamento termico fino a 800°C in atmosfera inerte, caratterizzata da un flusso di argon e da una velocità di riscaldamento di 10°C/min, seguito da una pausa di un'ora per completare il processo di pirolisi;
3. trattamento di riscaldamento fino a 1500°C in atmosfera inerte, caratterizzata da un flusso di argon e da una velocità di riscaldamento di 10°C/min, seguito da una pausa di 30 minuti per completare il processo di sinterizzazione.

Gli ultimi due passaggi sono stati svolti all'interno di un forno tubolare in flusso di argon.

Dopo che il polimero è stato preparato è stato svolto un primo test. Il precursore polimerico è caratterizzato da una notevole viscosità e ciò ha reso complicata la sua deposizione in maniera omogenea sulla lastra. Infatti, lo spessore di precursore, depositato tramite una spatola, risulta essere variabile sulla superficie della lastra. La Figura 3.7 mostra come si presenta il campione dopo il primo passaggio.

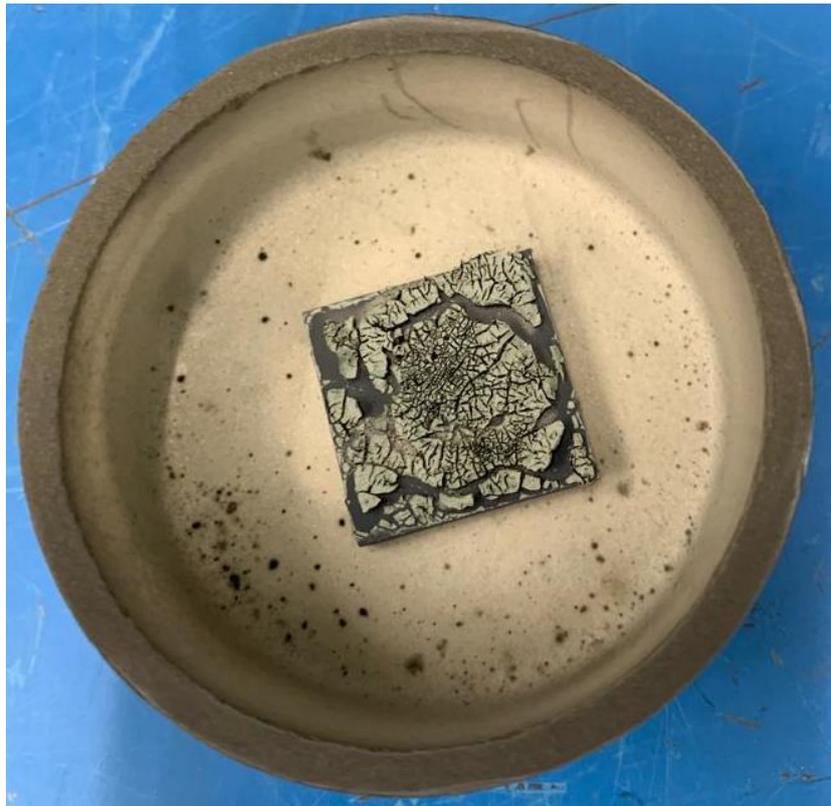


**Figura 3.7:** Precursore di carburo di silicio post trattamento in stufa.

Un progetto di tesi precedente ha evidenziato tramite un'analisi TGA, che durante la prima fase di riscaldamento la perdita in massa del precursore è di 0,7% [48]. Questo risultato risulta essere affidabile a causa del fatto che

morfolologicamente il polimero non sembra essere caratterizzato da alcun tipo di cambiamento morfologico rispetto alla sua situazione pre-reticolazione.

Gli ultimi due passaggi sono stati svolti all'interno della fornace sottovuoto descritta nel paragrafo 2.1 a causa di una temporanea indisponibilità del forno tubolare ad argon. Dopo gli step di pirolisi e sinterizzazione, il precursore è stato convertito in SiC. Sul campione resta uno strato piuttosto sottile e più chiaro rispetto al colore di partenza. Il risultato più evidente è rappresentato dalla presenza di numerose crepe e dalla mancata adesione con il substrato in questione (Figura 3.8).



**Figura 3.8:** Precursore di carburo di silicio dopo pirolisi.

Di conseguenza per poter affrontare le due problematiche principali ovvero coesione e adesione, prima di ripetere il trattamento termico appena descritto, si è deciso di aggiungere delle fibre di carburo di silicio sintetizzate autonomamente e sottoporre il substrato ad un trattamento di modifica superficiale.

È stata realizzata una miscela costituita da 0,5 g di Theton e 0,05g di fibre di SiC ottenute con la prima prova sperimentale, descritta nel paragrafo 3.1. Nella Figura 3.9 viene mostrato come si presenta il sistema prima della fase di miscelazione manuale. Non è stato impiegato un miscelatore meccanico per via dell'elevata viscosità del polimero e per evitare la riduzione a polvere delle fibre.



**Figura 3.9:** Aggiunta dei riempitivi nel polimero.

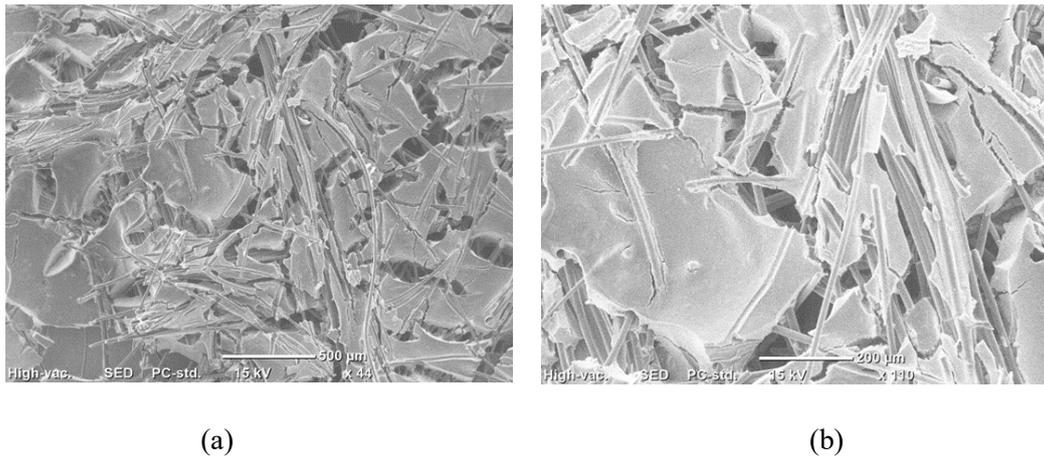
Una volta che le fibre sono state distribuite omogeneamente all'interno del polimero tramite l'uso di una spatola, la miscela può essere applicata sulla superficie del substrato in esame. La Figura 3.10 mostra il campione al termine del trattamento termico realizzato nel forno tubolare ad Argon.



**Figura 3.10:** Precursore di carburo di silicio miscelato con fibre di SiC dopo pirolisi.

Si può notare come il trattamento al plasma, caratterizzato dalle condizioni operative citate nel sottoparagrafo 2.4.3, abbia significativamente migliorato l'adesione e allo stesso tempo le fibre di SiC hanno sufficientemente migliorato la coesione, andando a colmare le vacanze createsi a causa dell'evaporazione della componente organica del Theton. Di fianco al campione sono presenti delle spugne di titanio, le quali servono a raccogliere l'ossigeno, che eventualmente si presenta a causa di possibili infiltrazioni nel forno.

Sono state effettuate delle analisi al SEM per evidenziare la morfologia del sistema ottenuto. Infatti, nella Figura 3.11 si nota di come le fibre vadano a tenere uniti i diversi pezzi di SiC ottenuti, in modo tale da avere nel complesso un rivestimento fatto interamente di carburo di silicio.



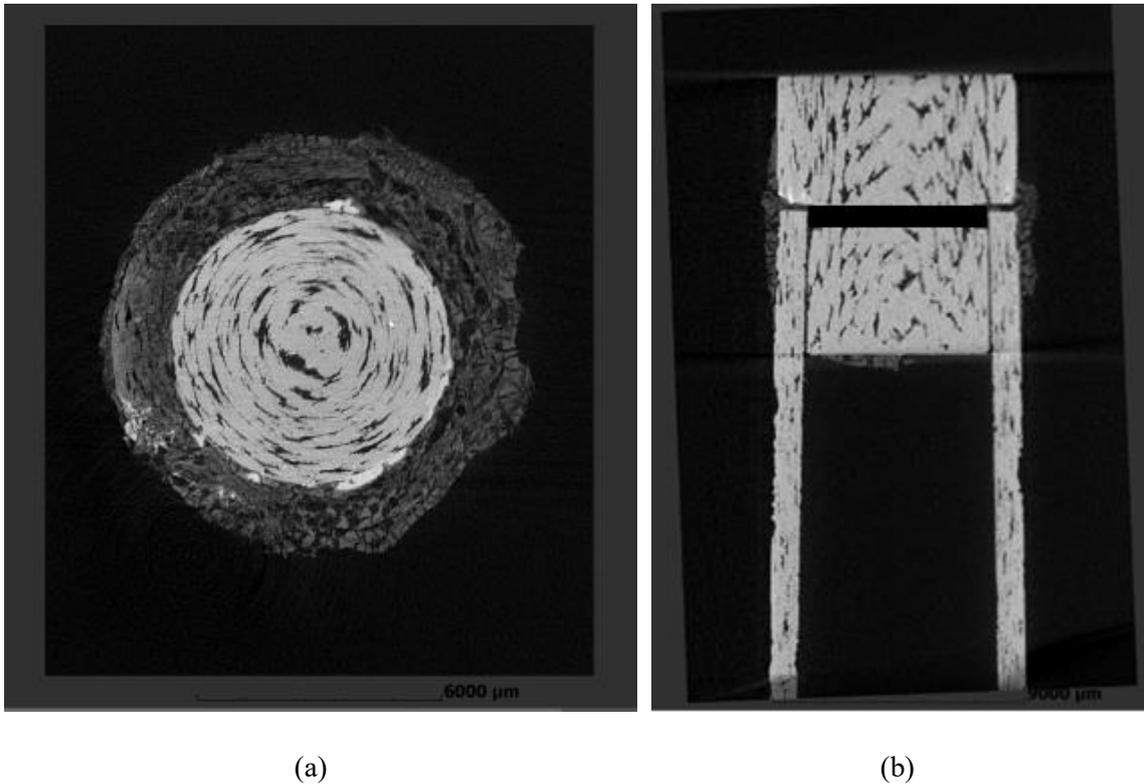
**Figura 3.11:** Rivestimento di precursore di carburo di silicio miscelato con fibre di SiC dopo pirolisi al SEM (a), (b).

A questo punto si è deciso di passare al sistema tubo-tappo utilizzando le stesse tipologie di fibre impiegate nel rivestimento e il trattamento al plasma con le medesime condizioni, che deve coinvolgere ambo le superfici (tappo e tubo). La Figura 3.12 mostra come si presenta il campione giuntato dopo il solo riscaldamento in stufa e a trattamento termico ultimato.



**Figura 3.12:** Sistema tubo-tappo giuntato, dopo reticolazione (a) e dopo pirolisi e sinterizzazione(b).

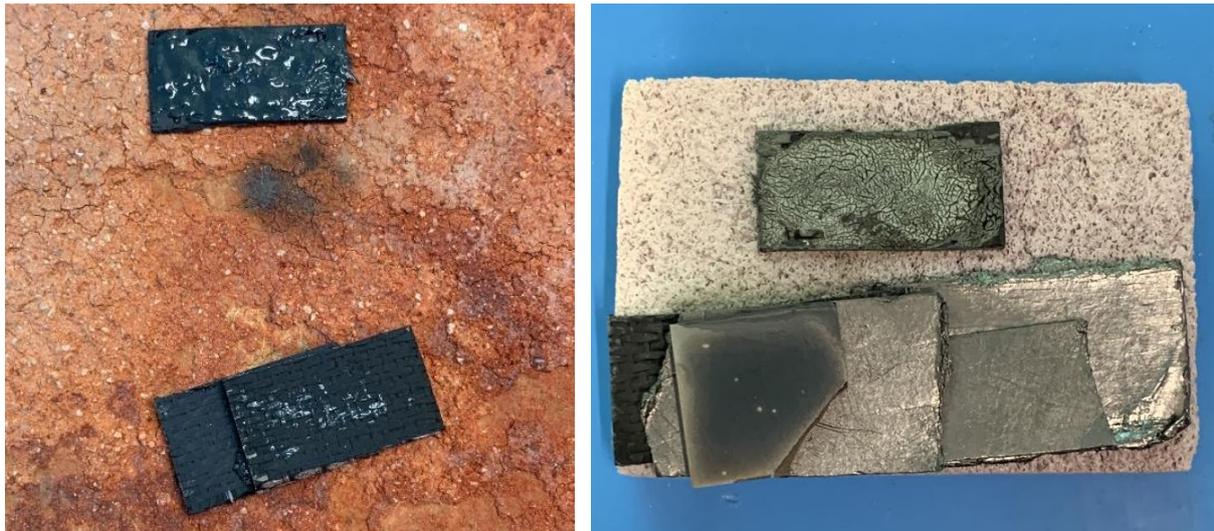
Per verificare la qualità della giunzione è stata svolta un'analisi tramite la CT-scan. Sebbene la giunzione abbia coinvolto tutta l'interfaccia di interesse, sembrano esserci ancora delle crepe all'interno del materiale di giunzione. Soprattutto la colorazione che assume il materiale di giunzione non risulta essere analoga a quella del tappo, bensì risulta essere molto più scura. Questo risultato sottolinea che il materiale di giunzione presente non è esclusivamente carburo di silicio, ma ci sarà una certa quantità di carbonio responsabile della colorazione più scura (Figura 3.13).



**Figura 3.13:** Immagine CT-scan del campione tubo tappo giuntato (a), (b).

Probabilmente la presenza di carbonio è associata ai riempitivi usati, i quali sono ancora caratterizzati da una buona percentuale di carbonio non reagito durante il processo di sintesi. Di conseguenza è stato necessario svolgere un altro lotto di sintesi, perfezionando le condizioni operative in modo tale da ottenere delle fibre con una composizione caratterizzata da una minore percentuale di carbonio.

Per questa ragione sono state svolte le stesse operazioni usando le nuove fibre prodotte, nella seconda prova sperimentale descritta nel paragrafo 3.1 come riempitivo, per realizzare simultaneamente un rivestimento e una giunzione impiegando tre lastre di  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  (Figura 3.14).



(a)

(b)

**Figura 3.14:** rivestimento e giunzione con nuove fibre, dopo reticolazione (a) e dopo pirolisi e sinterizzazione (b).

Per garantire il contatto tra le due lastre di  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , nel corso dell'intero processo sopra di esse sono stati posizionati due pesi di tungsteno. Prima di essere analizzato il campione è stato inglobato in resina, tagliato e lucidato. Nella Figura 3.15 viene mostrata l'apparecchiatura impiegata nell'operazione di lucidatura.



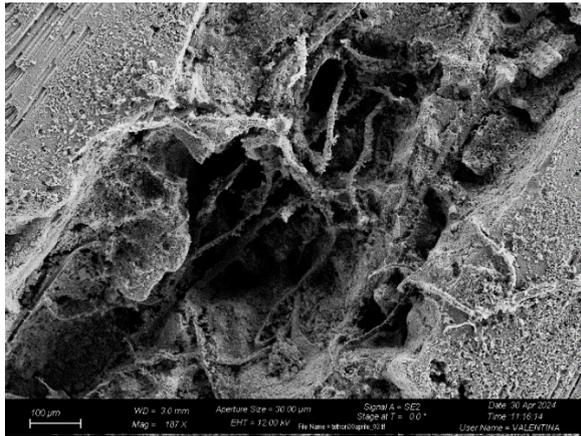
**Figura 3.15:** Lucidatrice.

Per evitare che la resina si distribuisca anche nella zona di giunzione, il campione è stato avvolto attorno a dei fogli di alluminio. La Figura 3.16 mostra come mi presenta il campione preparato prima della fase di analisi.

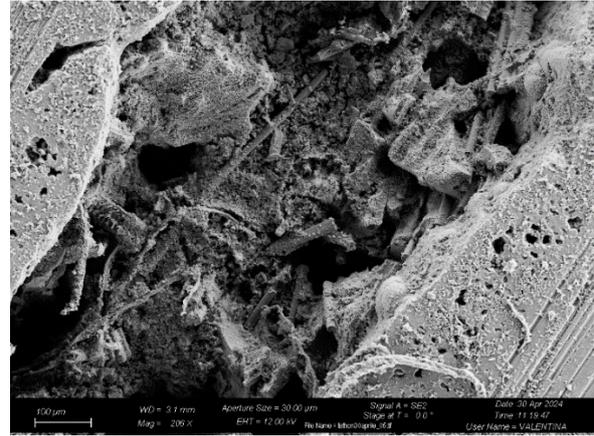


**Figura 3.16:** Campione giuntato dopo inglobamento in resina, taglio e lucidatura.

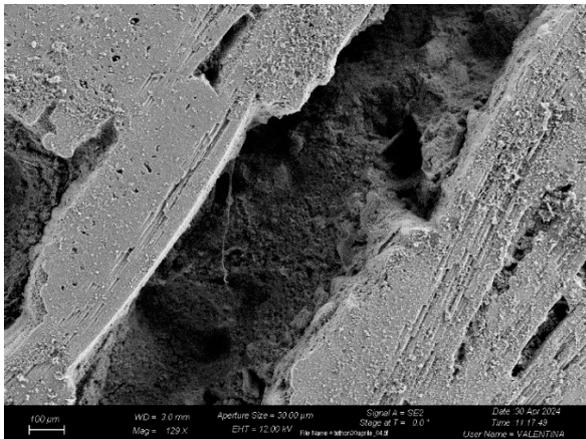
Durante la fase di analisi, si decide di realizzare una cross-section del campione per vedere il comportamento delle nuove fibre e se l'adesione si è presentata su ambo i substrati. Nella Figura 3.17 si nota come dopo solo un'unica infiltrazione le due lastre presentano delle zone ben giuntate in cui le fibre hanno determinato un buon grado di coesione.



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 3.17:** Lastre di  $\text{SiC}_p/\text{SiC}$  giuntate con Theton e fibre di  $\text{SiC}$  al FESEM (a), (b), (c), (d).

Infine, si è utilizzato un nuovo sistema tubo tappo analogo a quello utilizzato nella prova precedente per ottenere lo stesso risultato. Tuttavia, per il campione mostrato nella Figura 3.18 non è stato possibile condurre una fase di analisi a causa di un malfunzionamento della scansione termografica computerizzata.



**Figura 3.18:** Sistema tubo tappo giuntato con fibre di SiC.

Ulteriori studi potrebbero essere fatti in futuro al fine di verificare le proprietà meccaniche del campione ottenuto.

### 3.3 SAY

Durante lo studio sperimentale di questa seconda tecnica di giunzione, si sono realizzate molteplici prove sperimentali per identificare le condizioni operative ottimali, in termini di potenza e tempo di esposizione, per portare il materiale di giunzione a fusione. In tutti i test che verranno descritti in seguito, la fase di setting è stata caratterizzata dalla preparazione di uno slurry tramite la polvere di SAY e qualche goccia di etanolo, così da applicare facilmente il materiale di giunzione sul substrato in esame. La Figura 3.19 mostra come si presenta il campione subito dopo la fase di preparazione.



**Figura 3.19:** Tappo-tubo insieme allo slurry.

Il sistema tappo-tubo è stato sigillato andando a posizionare lo slurry, ottenuto miscelando meccanicamente con una spatola la polvere di materiale vetroceramico e qualche goccia di etanolo, sull'interfaccia d'interesse, in modo tale che ambo i substrati siano coinvolti nell'eventuale processo di fusione del materiale vetroceramico (SAY)

È stato svolto un primo test caratterizzato da una potenza di 75 W e un periodo di 10 secondi su un unico punto, poi è stata svolta la medesima operazione su altri tre punti con l'obiettivo di realizzare una "giunzione a punti" su 4 punti.

Al termine della prova il campione si presenta come in fase di preparazione, non si evidenzia alcun segno di fusione del materiale di giunzione. Infatti, il SAY si trova ancora sotto forma di polvere, la quale è allontanabile attraverso semplice sfregamento meccanico, ulteriore segno del fatto che non è stata raggiunta la temperatura di target (Figura 3.20).



**Figura 3.20:** Tubo dopo trattamento laser (non si è legato al tappo).

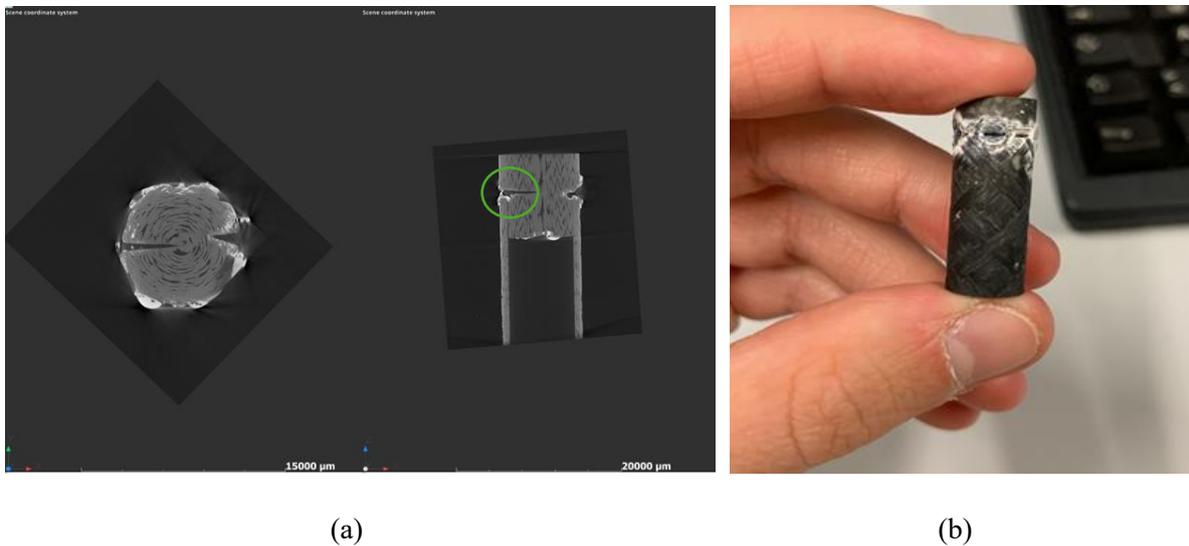
A fronte di questo risultato si è deciso di incrementare la potenza del laser svolgendo altre due prove caratterizzate rispettivamente da una potenza di 80 e 90W. Tuttavia, i risultati sono stati pressoché identici a quelli ottenuti nel primo test, con l'unica differenza che tramite una potenza di 90W si è portato il materiale di giunzione a sinterizzazione ma non ancora a giunzione.

In tutti i test precedenti non si è raggiunta la fusione del materiale di giunzione (al massimo a sinterizzarlo), di conseguenza è necessario aumentare maggiormente la potenza, con il fine di toccare la temperatura di fusione (all'incirca 1375 °C). In aggiunta, si è deciso di intervenire anche su un altro parametro che è il focus del laser. Quindi si è adoperata una giunzione su 4 punti totali di cui uno di essi è stato realizzato tramite i seguenti parametri: una potenza da 300 W, un tempo di esposizione di 7 secondi (3 di riscaldamento dove la potenza del laser passa da 0 a 300W, 1 di mantenimento e 3 di raffreddamento in cui la potenza del laser scende da 300 a 0W) e un defocus di 9 mm. Mentre gli altri tre punti sono stati ottenuti con le medesime condizioni eccetto per il defocus che è stato portato a 11 mm. La Figura 3.21 rappresenta la situazione del campione al termine di quest'ultima prova sperimentale.



**Figura 3.21:** Campione dopo saldatura laser.

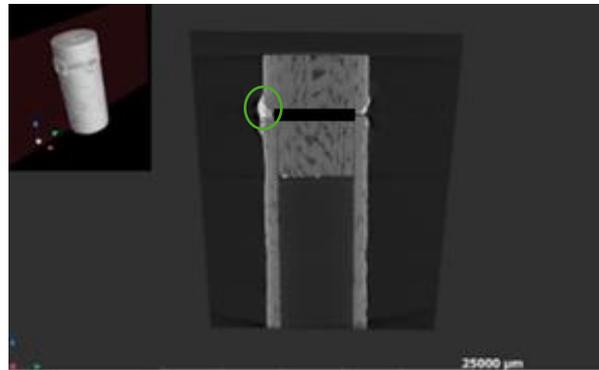
Dal punto di vista macroscopico, il campione sembrerebbe presentare dei punti di giunzione, per verificare l'effettiva presenza della giunzione sull'interfaccia tubo tappo è stata svolta una CT-scan su di esso, dalla quale è emerso che il punto di giunzione ottenuto con un defocus di 9mm è caratterizzato da un danneggiamento abbastanza profondo del tappo ma nell'intorno del punto il SAY è arrivato a fusione (Figura 3.22).



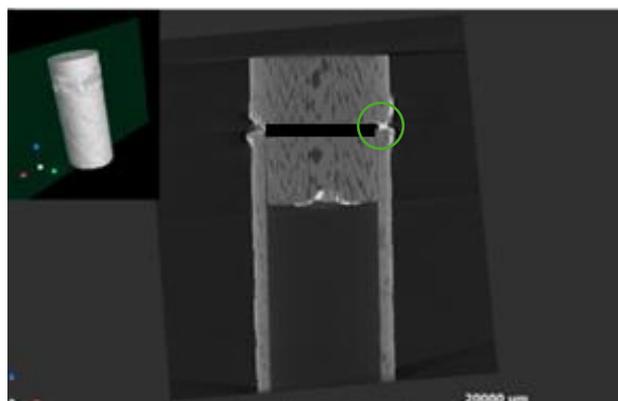
**Figura 3.22:** Immagine alla CT-scan del campione T5 dopo saldatura laser (a), (b).

Il foro evidenziato attraverso il cerchio verde rappresenta il risultato ottenuto dalla saldatura laser con un defocus di 9mm; invece, l'altro foro evidenziato è stato causato dalle prove precedenti visto che questo campione è stato impiegato in diversi test. Per poter riutilizzare sistemi tubo-tappo già coinvolti in altri test, essi sono stati immersi in acido fluoridrico così da rimuovere tutte le tracce di SAY rimaste sul substrato.

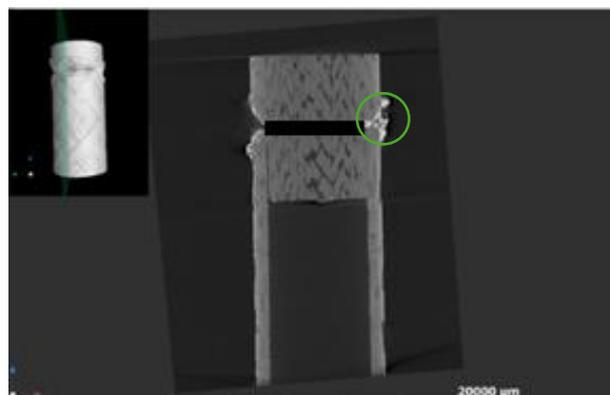
Per quanto riguarda gli altri tre punti di giunzione, (in senso antiorario a partire dal punto appena esaminato) si può notare come diversamente dal caso precedente aumentando il defocus il danneggiamento del substrato risulta meno marcato e il SAY arriva ugualmente a fusione bagnando perfettamente l'interfaccia dei due substrati (Figura 3.23).



(a)



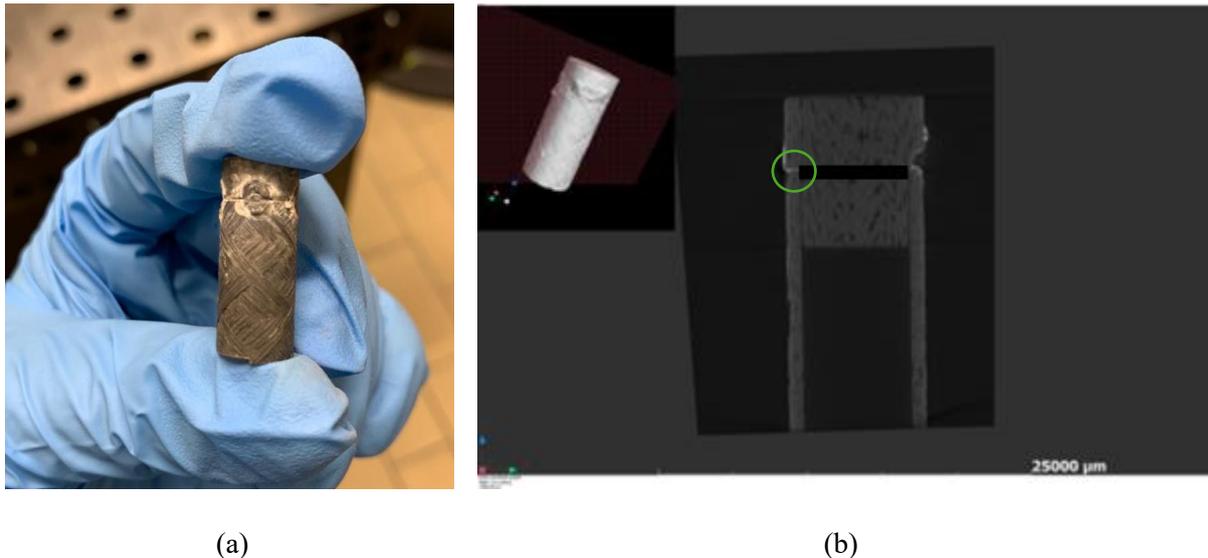
(b)



(c)

**Figura 3.23:** Immagine alla CT-scan del campione T5 dopo saldatura laser, riguardo i 3 punti di giunzioni ricavati con 11 mm di defocus (a), (b), (c).

In seguito, è stata realizzata un'altra prova sperimentale dove è stato coinvolto un nuovo sistema tubo-tappo (chiamato T8) con l'obiettivo di ridurre il degrado superficiale del campione ma portando sempre a fusione il materiale vetroso. Di conseguenza si è deciso di mantenere i valori di potenza e di defocus ottimali, ovvero 300 W e 11 mm, ma cambiare il tempo di esposizione riducendolo a 6 secondi. Nel dettaglio sono stati realizzati tre punti di giunzione dove i 6 secondi di esposizione sono stati suddivisi in 3 secondi di riscaldamento e 3 di raffreddamento, mentre l'ultimo è stato ricavato applicando esclusivamente 6 secondi di riscaldamento, quindi distribuendo la rampa di riscaldamento (da 0 a 300W) sull'intero tempo di esercizio. La Figura 3.24 evidenzia uno dei 4 punti ottenuto senza l'intervallo di mantenimento, ma soltanto applicando i 3 secondi di riscaldamento e 3 di raffreddamento.



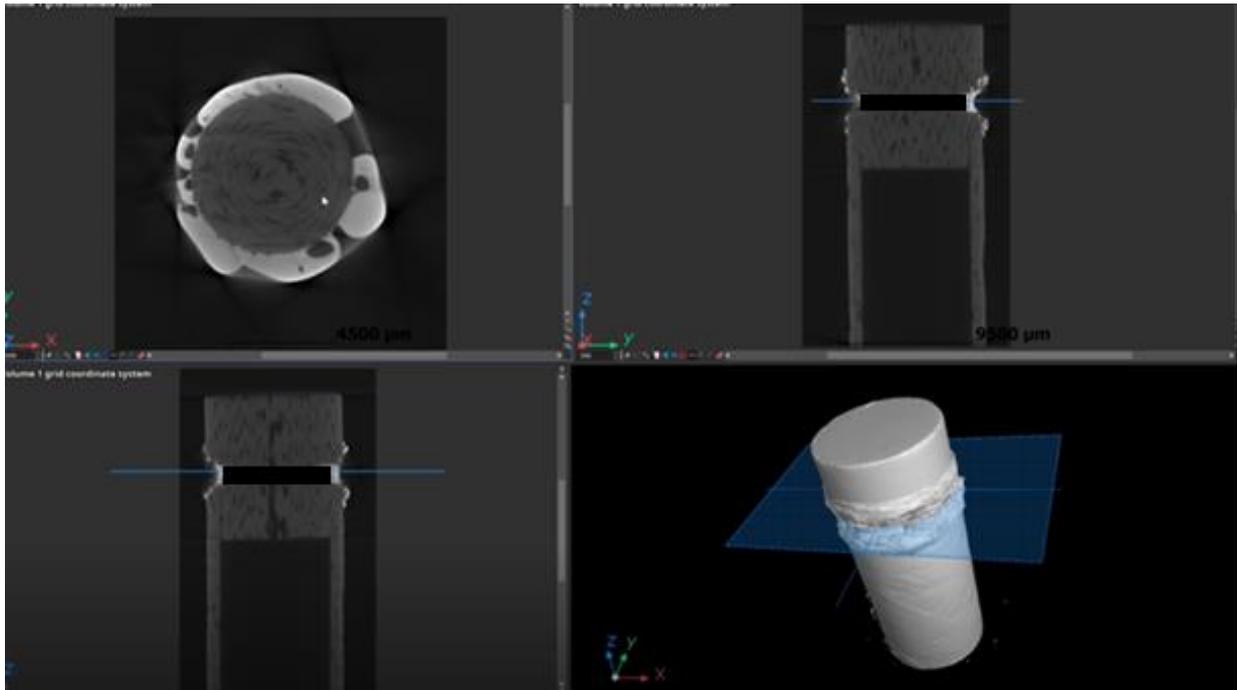
**Figura 3.24:** Fotografia (a) e immagine alla CT-scan (b) del campione T8 dopo saldatura laser, rappresentante uno dei 3 punti di giunzione ottenuto con 6 secondi di esposizione.

Nell'immagine si può osservare come il SAY una volta fuso passa perfettamente nella fessura tubo-tappo, grazie alla sua ottima bagnabilità; tuttavia, in questo caso il materiale di giunzione non copre interamente la superficie di interesse perché lo slurry è stato applicato solo sulla superficie esterna del campione. Allo stesso tempo queste specifiche non sembrano intaccare in maniera significativa il  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ .

Al termine di questa prova sperimentale sono state identificate le condizioni di saldatura ottimali per i substrati adoperati:

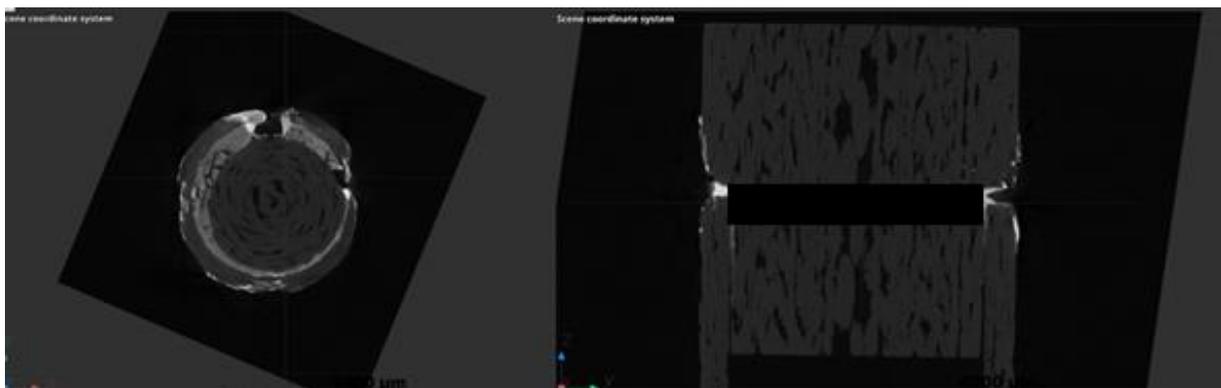
- potenza 300W;
- defocus di 11 mm;
- tempo di esposizione 6 secondi (3 di riscaldamento e 3 di raffreddamento).

Trovati i migliori parametri operativi, si è passato alla realizzazione di un nuovo campione (nominato T6) caratterizzato da un cordone di saldatura ottenuto per punti tramite giunzione laser. Attraverso la scansione termografica computerizzata è stato messo in evidenza l'efficacia della giunzione laser e che il SAY ha coinvolto tutta la superficie di interesse. Nella Figura 3.25 si evidenzia la discreta efficacia della giunzione realizzata, sebbene siano presenti dei punti privi di materiale a causa della scarsa quantità di SAY nell'intorno di quel punto.



**Figura 3.25:** Immagine alla CT-scan del campione T6 dopo saldatura laser.

Dopo di che è stato giuntato un altro campione (chiamato T7) su 4 punti speculari con i parametri operativi ottimali ma con la differenza che il “fuoco è stato fatto partire dall’interno” ciò comporta che l’energia trasportata dal laser viene trasferita dall’interno all’esterno. I due campioni sono stati sottoposti ad una fase di analisi per verificare l’efficacia e la qualità della giunzione, ma anche per esaminare il tipo di struttura assunta dal materiale di giunzione in seguito al trattamento termico (Figura 3.26). Per quanto riguarda il campione T7, dalla CT-scan si può notare un buon grado di infiltrazione del materiale di giunzione nell’interfaccia tubo-tappo (Figura 3.26).



**Figura 3.26:** Immagine alla CT-scan del campione T7 dopo saldatura laser.

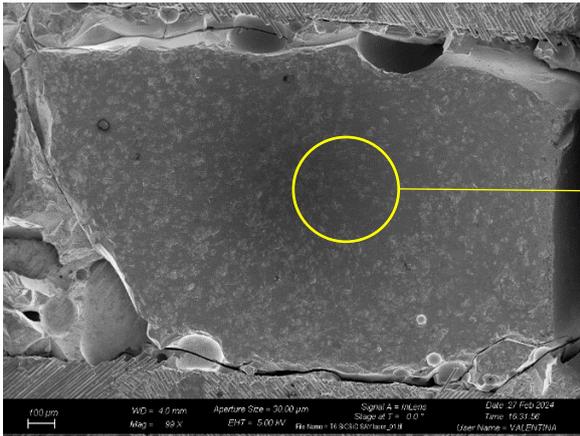
Nella Tabella 3.1 sono riportate tutte le specifiche impiegate per i campioni rilevanti.

**Tabella 3.1.** Condizioni operative adottate nei test sperimentali.

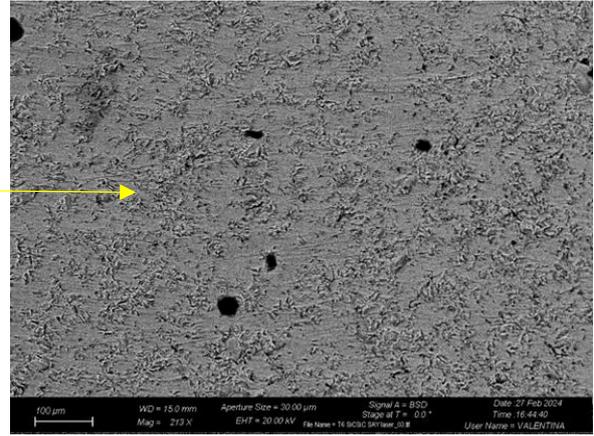
Nome	Numero punti	Potenza, watt	Tempo, s	Defocus, mm	Verso di spostamento del laser
T5	1	300	7 (3 riscaldamento -1 mantenimento -3 raffreddamento)	9	Dall'esterno all'interno del campione
	3	300	7 (3 riscaldamento -1 mantenimento -3 raffreddamento)	11	Dall'esterno all'interno del campione
T8	3	300	6 (3 riscaldamento - 3 raffreddamento)	11	Dall'esterno all'interno del campione
	1	300	6 (6 riscaldamento)	11	Dall'esterno all'interno del campione
T6	Tutta la circonferenza	300	6 (3 riscaldamento - 3 raffreddamento)	11	Dall'esterno all'interno del campione
T7	4	300	6 (3 riscaldamento - 3 raffreddamento)	11	Dall'interno all'esterno del campione

Per poter esaminare la struttura del materiale di giunzione e l'interfaccia substrato-SAY si è svolta una seconda fase di analisi dove i due campioni sono stati osservati al FESEM e al SEM. Prima di essere osservati in questi due strumenti, ambo i campioni sono stati lucidati in modo tale da rendere la superficie da osservare perfettamente piatta, poi sono stati puliti tramite etanolo al fine di rimuovere le polveri di carburo di silicio che sporcavano l'area d'interesse e infine sono stati resi conduttivi tramite un'operazione di metallizzazione in cui è stato depositato un sottilissimo strato di platino sulla superficie da osservare.

Nella figura 3.27 si possono notare delle cricche sul materiale di giunzione, le quali si sono generate nel corso della lucidatura del campione e hanno parzialmente compromesso il grado di adesione del campione tra il tappo in SiC<sub>f</sub>/SiC e il SAY. In aggiunta dalla Figura 3.28 si può notare l'eccellente bagnabilità del SAY allo stato fuso, che penetra molto facilmente nelle porosità del SiC<sub>f</sub>/SiC.



(a)

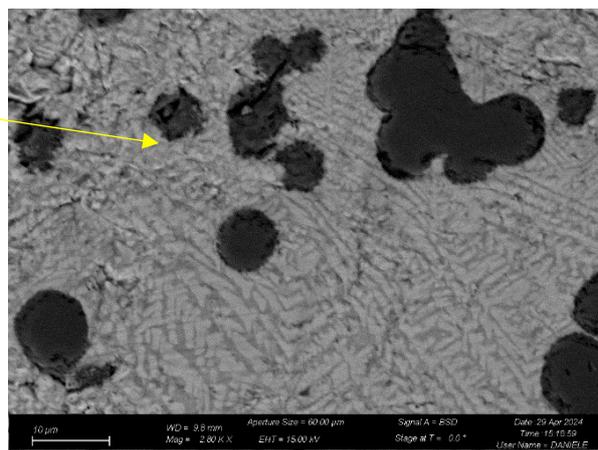


(b)

**Figura 3.27:** Immagine al FESEM del campione T6 con elettroni secondari (a), con elettroni retrodiffusi (b).



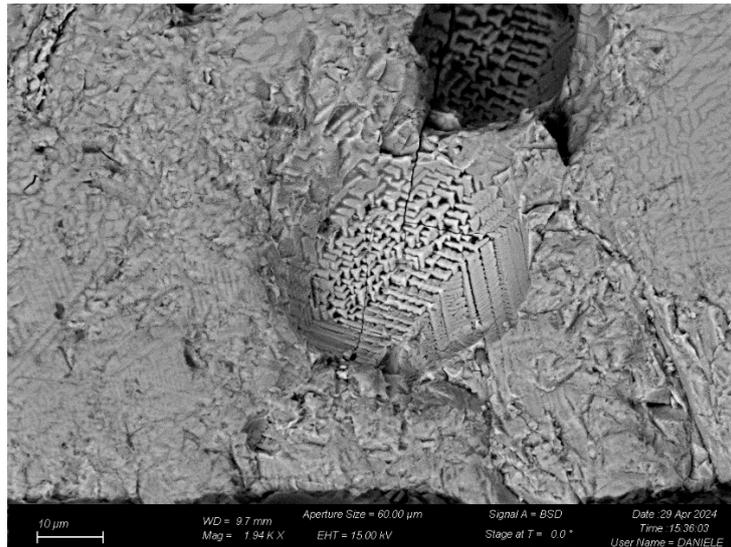
(a)



(b)

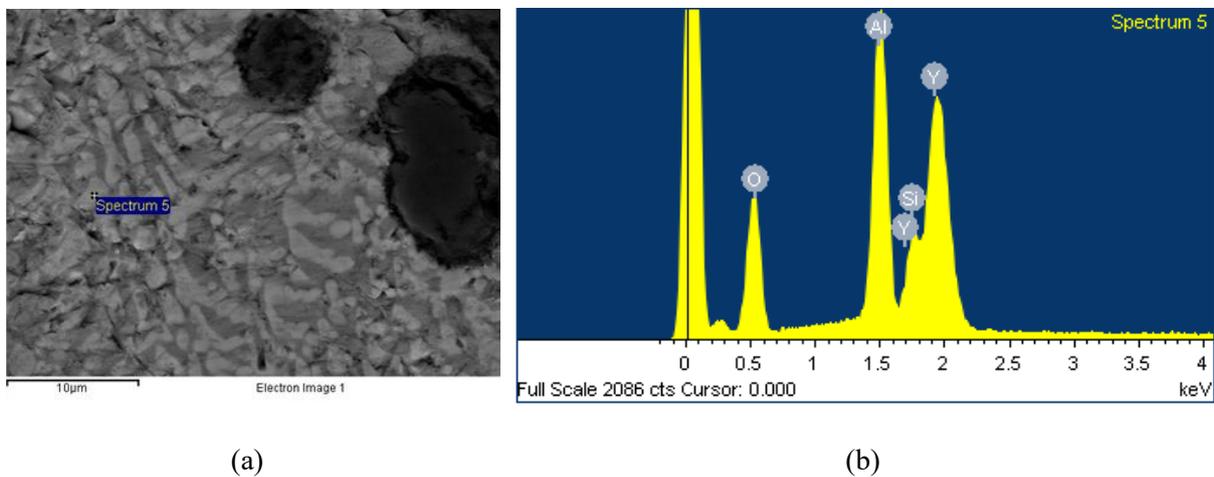
**Figura 3.28:** Immagine al FESEM del campione T6 con elettroni retrodiffusi (a), (b).

Dal punto di vista strutturale, il campione T6 non mostra in maniera chiara le fasi cristalline che normalmente caratterizzano il SAY, infatti il materiale sembra essere completamente amorfo. Tuttavia, esaminando ad alti ingrandimenti una zona particolare della Figura 3.28 (cerchiata in giallo) si possono evidenziare delle strutture più o meno regolari, le quali si ripetono periodicamente all'interno dell'area evidenziata del materiale di giunzione. In aggiunta, anche nella zona cerchiata in verde sembrerebbe che il SAY presenti delle zone regolari tridimensionali pressoché a forma di triangolo, che si ripetono all'interno dell'area cerchiata. Apparentemente, il SAY ha assunto una forma cristallina meno stabile ma soltanto in quelle aree particolari. Complessivamente, nel campione T6 il materiale vetroceramico ha assunto una struttura amorfa, dato che non si evidenziano geometrie regolari anche ad ingrandimenti modesti come evidenzia la Figura 3.27, mentre nella Figura 3.29 viene riportato un ingrandimento dell'area cerchiata in verde della Figura 3.28.



**Figura 3.29:** Immagine al FESEM della struttura del SAY nella zona cerchiata in verde nel campione T6.

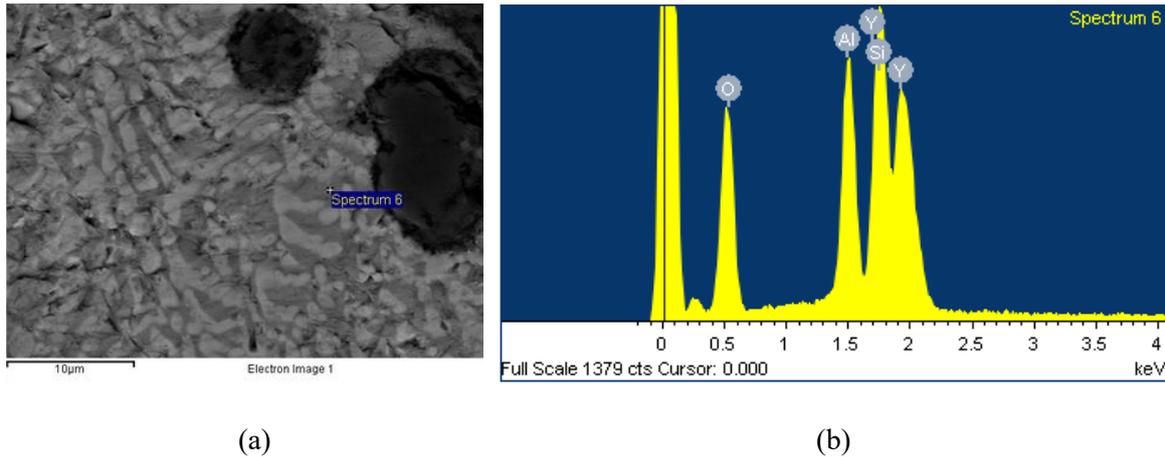
Successivamente, sono state eseguite delle analisi tramite EDS dalle quali emerge che nei punti esaminati sono presenti tutti gli elementi costituenti del SAY (Figura 3.30), (Figura 3.31), ma in composizioni atomiche percentuali leggermente differenti (Tabella 3.2, Tabella 3.3). Di conseguenza questo risultato certifica l'assenza di fasi cristalline.



**Figura 3.30:** Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T6 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 5 (b).

**Tabella 3.2.** Composizione atomica % del punto 5 del campione T6 mediante EDS.

O, %at	Al, %at	Si, %at	Y, %at
63,39	20,17	4,28	12,16



**Figura 3.31:** Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T6 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 6 (b).

**Tabella 3.3.** Composizione atomica % del punto 6 del campione T6 mediante EDS.

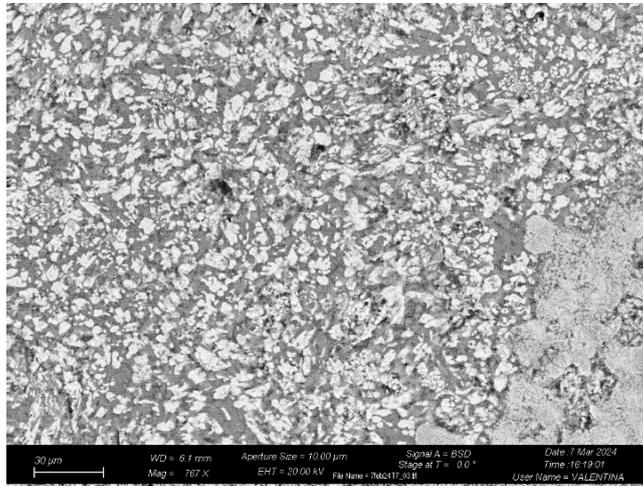
O, %at	Al, %at	Si, %at	Y, %at
65,1	11,49	14,53	8,88

Le zone più chiare presentano una maggiore quantità di ittrio, diversamente da quelle più scure in cui si osserva un maggior quantitativo di silicio.

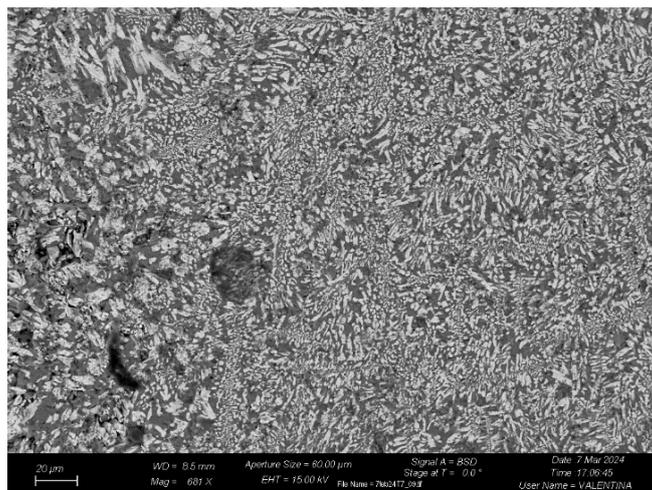
Per quanto riguarda il campione T7, esso mostra già da bassi valori di ingrandimento la presenza di molteplici cristalli nella sua struttura, a differenza del campione T6 (Figura 3.32). Tuttavia, sembrano manifestarsi soltanto due delle possibili tre fasi cristalline che il materiale vetroceramico può manifestare. Inoltre, si può notare che i cristalli più grandi ottenuti arrivano a toccare dimensioni considerevoli all'incirca 12µm in lunghezza (Figura 3.33). Anche in questo campione si possono osservare diverse crepe (Figura 3.32), le quali si sono formate durante la lucidatura ed hanno peggiorato l'adesione con il SiC<sub>7</sub>/SiC.



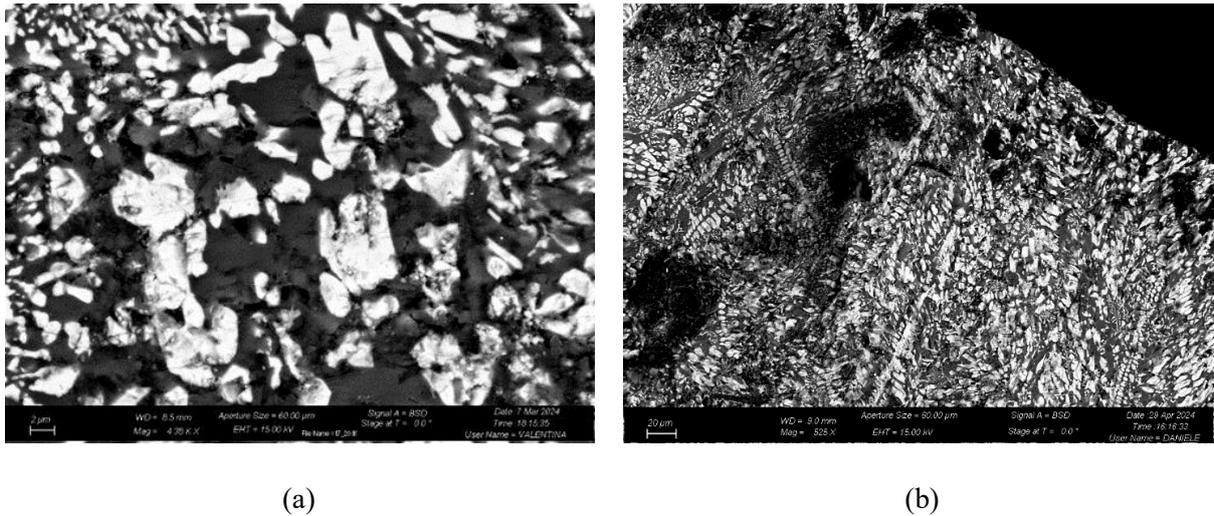
(a)



(b)

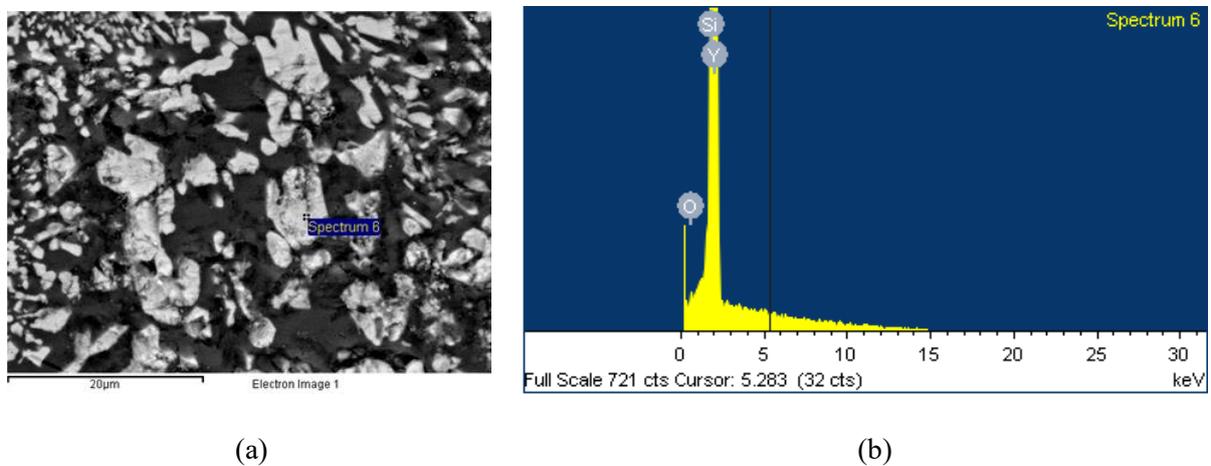


**Figura 3.32:** Immagine al FESEM del campione T7 a diversi ingrandimenti dopo saldatura laser (a), (b), (c).



**Figura 3.33:** Immagine al FESEM del campione T7 dopo saldatura laser con elettroni retrodiffusi.

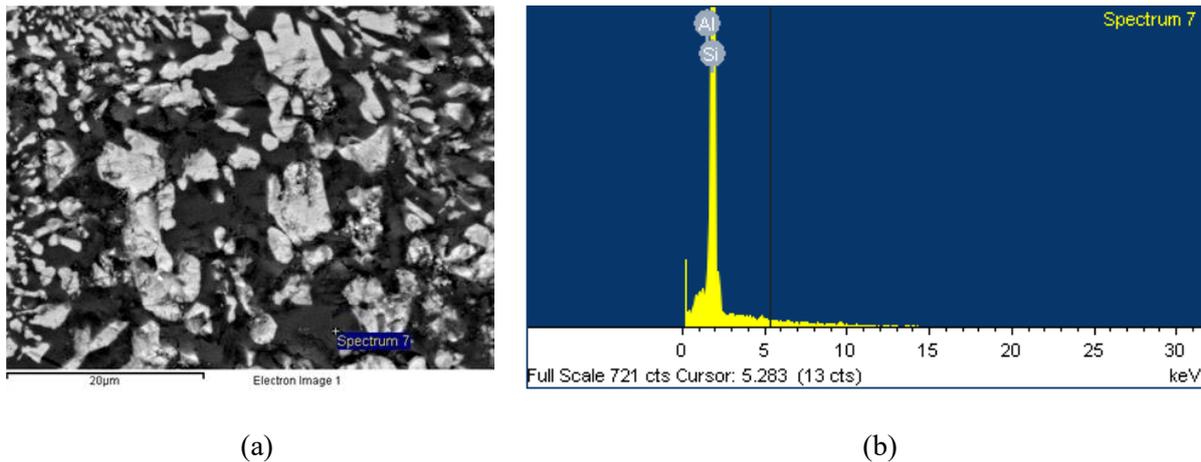
Dopodiché sono stati presi due punti (uno nella zona più chiara e l'altro nella zona più scura) per esaminare gli elementi presenti nelle due aree (Figura 3.34), (Figura (3.35)). In questo campione la differenza di colorazioni tra le due fasi è molto più evidente rispetto al campione T6 e si osservano composizioni molto diverse (Tabella 3.4, Tabella 3.5).



**Figura 3.34:** Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T7 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 6 (b).

**Tabella 3.4.** Composizione atomica % del punto 6 del campione T7 mediante EDS.

O, %at	Si, %at	Y, %at	Al, %at
11,56	59,52	28,92	//



**Figura 3.35:** Immagine al FESEM della struttura del SAY nel campione T7 (a), spettro degli elementi presenti nel punto 7 (b).

**Tabella 3.5.** Composizione atomica % del punto 7 del campione T7 mediante EDS.

O, %at	Si, %at	Y, %at	Al, %at
//	99,79	//	0,21

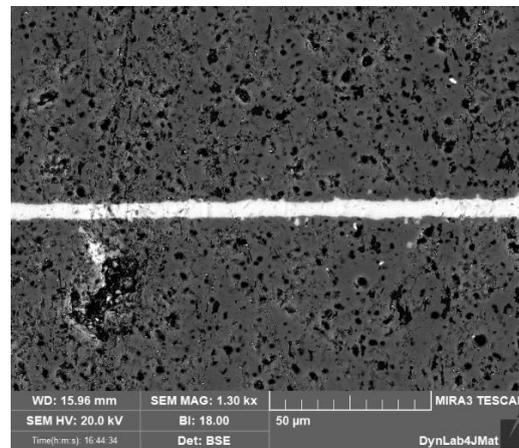
Il primo risultato che si evince esaminando le immagini è che in questo caso al termine del processo di giunzione laser il materiale di giunzione ha assunto una struttura totalmente cristallina, costituita da due fasi. Dalla prima tabella si evidenzia che la fase cristallina più chiara è coinvolta dalla totale assenza di alluminio e dalla compresenza di ittrio e silicio, trattandosi quindi di keivite ( $Y_2SiO_7$ ). Mentre nel secondo spettro EDS si nota di come la fase più scura sia costituita soltanto da silicio. Quest'ultimo risultato può essere dovuto al fatto che essendo l'ossigeno un elemento molto leggero buona parte di questo elemento sia sfuggita all'analisi. Infatti anche nella prima analisi sul campione T7 sebbene sia stata sottolineata la presenza di ossigeno la sua quantità risulta essere molto più bassa rispetto a quella prevista dal punto di vista teorico.

In aggiunta, dato che il processo di giunzione laser è stato svolto in aria e non in un'atmosfera inerte (ricca di azoto o Ar), la silice presente all'interno del SAY può essere stata coinvolta in un processo di riduzione carbotermica, il quale si verifica in intervallo di tempo dell'ordine dei secondi, in cui il laser ha ricoperto il ruolo di fonte di calore. Infatti, l'irradiazione del raggio laser ha causato un riscaldamento istantaneo della superficie della miscela, provocando cambiamenti di fase e reazioni chimiche locali [49]. In definitiva, questo fenomeno potrebbe costituire una valida motivazione all'assenza di ossigeno evidenziata nel campione T7.

In conclusione il campione T6 presenta una struttura amorfa, fatta eccezione per qualche area in particolare, mentre nel campione T7 il materiale di giunzione ha presentato una struttura cristallina. In questo progetto sono stati utilizzati dei substrati fatti di  $SiC_f/SiC$  che è caratterizzato da una conducibilità termica molto più bassa rispetto al CVD-SiC o in generale SiC monolitico, per via delle fibre che introducono interfacce e disomogeneità nel materiale. In generale il carburo di silicio CVD ha un coefficiente di conducibilità termica compreso tra  $270-300 \frac{W}{m \cdot K}$  (a temperatura ambiente), mentre il  $SiC_f/SiC$  ha un coefficiente di conducibilità termica compreso tra  $20-50 \frac{W}{m \cdot K}$  (a temperatura ambiente). Questo aspetto ha influenzato significativamente la velocità della fase di raffreddamento consentendo al SAY di assumere una struttura cristallina.

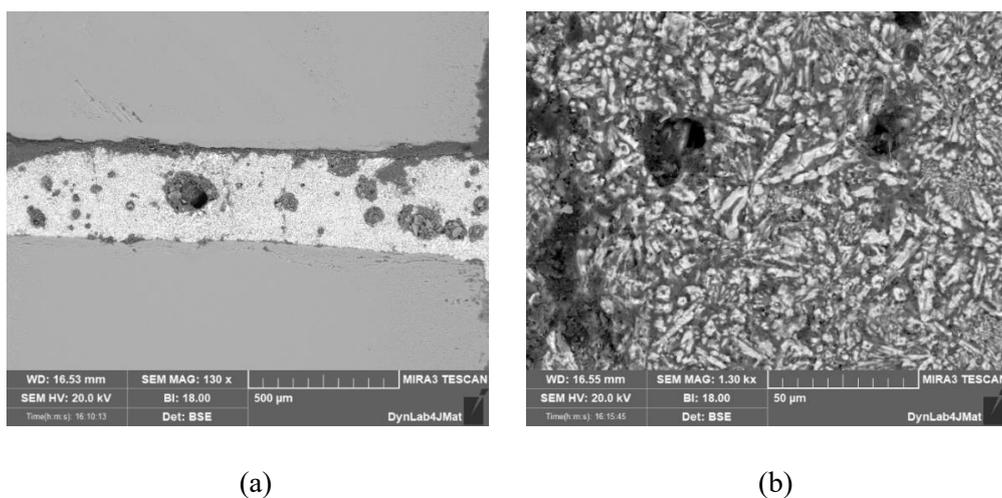
Nella Figura 3.36 è riportato un campione costituito da due substrati in SiC e come materiale di giunzione il SAY, si può notare la totale assenza di fasi cristalline. Ad eccezione della tipologia di laser impiegato il quale presenterà

delle specifiche differenti da quelle del laser presente al J-Tech@PoliTo, l'impiego di un substrato con un'alta conducibilità termica ha accelerato la fase di raffreddamento, facendo sì che il SAY risultasse amorfo.



**Figura 3.36:** Immagine al FESEM di un campione giuntato laser con substrati di SiC e SAY come materiale di giunzione.

In aggiunta la struttura dei campioni T6 e T7 è stata confrontata con la struttura di un altro campione, che è costituito da due tubi di SiC/SiC giuntati testa-testa, utilizzando il SAY come materiale di giunzione (Figura 3.37). La differenza sostanziale è che questo campione è stato sottoposto interamente ad un trattamento termico in forno, per una durata di tempo dell'ordine delle ore. Inoltre, la fase di raffreddamento è stata molto più lenta rispetto a quella che ha caratterizzato i campioni giuntati laser. Infatti, si può notare già a bassi ingrandimenti la formazione di fasi cristalline. Di conseguenza il campione T7 rappresenta un ottimo risultato, visto che il materiale di giunzione è costituito da una struttura cristallina sebbene sia stato coinvolto in un processo trattamento localizzato e dell'ordine dei secondi.

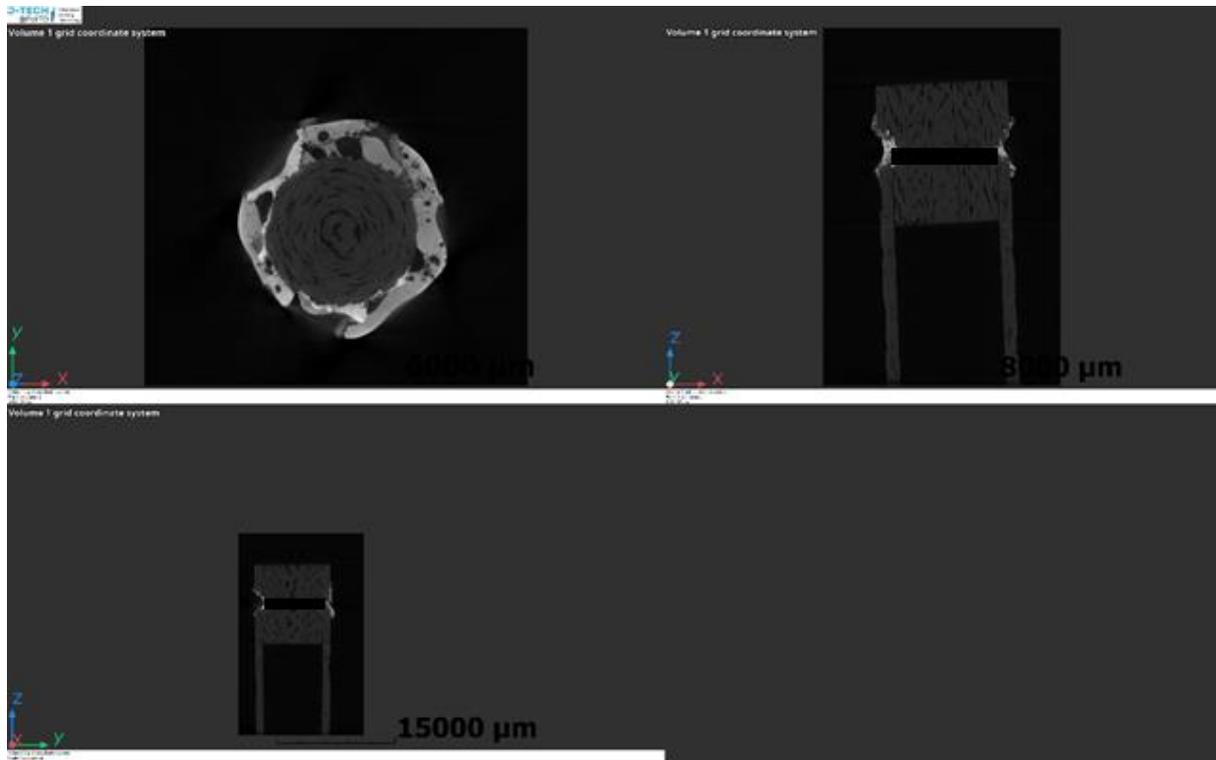


(a)

(b)

**Figura 3.37:** Immagine al FESEM di un campione costituito da due tubi di SiC/SiC giuntati in forno (a), (b).

Infine, è stato realizzato un altro campione, nominato T27, mantenendo le stesse specifiche operative che hanno portato alla realizzazione del campione T6. Dopo essere stato esaminato tramite scansione termografica computerizzata (Figura 3.38), il campione T27 è stato spedito alla CEA (Francia) per sottoporlo a una prova meccanica al fine di valutarne la resistenza.



**Figura 3.38:** Immagine alla CT-scan del campione T27 dopo il processo di giunzione laser.

Dall'analisi effettuata si evidenzia la presenza di vacanze, così come nel campione T6, le quali sono dovute alla scarsa presenza di SAY nell'intorno del punto giuntato e all'imprecisione manuale che si verifica realizzando una giunzione su questo tipo di geometria procedendo punto per punto.

## 4 Conclusioni e prospettive

Il problema di ottenere giunzioni efficaci con materiali CMC è una questione tecnologica molto rilevante a livello mondiale. Superare questo quesito comporterebbe la fabbricazione di componenti ad elevate prestazioni con geometrie discretamente complesse, espandendo il campo di applicazione in aree come la conversione e l'efficienza energetica e l'aeronautica, in cui sono richiesti materiali ad elevate prestazioni che sono ancora caratterizzati da alti costi energetici e di produzione. Tra le nuove tecnologie in sviluppo, i polimeri preceramici e la giunzione laser rappresentano un anello di congiunzione tra il risparmio energetico e il soddisfacimento tecnologico.

In questo lavoro, per quanto riguarda l'approccio con i polimeri preceramici è stato possibile condurre uno studio preliminare al fine di valutarne la fattibilità. È stato possibile affrontare gli aspetti più critici del processo: la porosità residua dovuta all'eliminazione di specie volatili, il ritiro volumetrico e la creazione di crepe per via degli stress residui. Tutti questi aspetti sono responsabili del crollo di integrità e di resistenza del componente stesso.

I riempitivi impiegati sono stati sintetizzati autonomamente a partire da fibre di carbonio e wafer di silicio. Nel dettaglio, è stata condotta una campagna sperimentale al fine di trovare una configurazione di sistema e delle condizioni operative che portassero ad un risultato ottimale. Nonostante non siano state ottenute esclusivamente fibre di SiC come prodotto finale, il risultato ottenuto ha riscontrato una notevole efficacia nella realizzazione della giunzione.

In particolare, lo studio è stato condotto sul Theton e su substrati di  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  di geometria planare e di configurazione tubo-tappo. La soluzione per la creazione di una giunzione costituita interamente di carburo di silicio è rappresentata dall'aggiunta di riempitivi passivi, come fibre di carburo di silicio, che hanno permesso di controllare gli spetti critici del processo di pirolisi e ottenere forti miglioramenti sulla morfologia della giunzione. È stato possibile passare da una giunzione affetta da numerose crepe e un pessimo grado di coesione ad una giunzione molto più compatta, sebbene non priva di crepe, meglio aderente con il substrato.

Un obiettivo futuro è quello di realizzare ulteriori delle prove di trazione al fine di misurare la resistenza meccanica della giunzione ottenuta a partire da questi parametri operativi. È importante sottolineare che se i risultati ottenuti sono soddisfacenti, soprattutto perché sono stati ottenuti dopo un'unica infiltrazione, sarà necessario studiare l'applicabilità industriale della tecnologia proposta.

Dei possibili miglioramenti futuri sono legati all'ottimizzazione delle quantità di polimero e di riempitivi nella miscela, insieme anche ad una configurazione e delle condizioni operative tali da determinare la sintesi di fibre, le quali non presentino del carbonio e del silicio liberi all'interno della loro composizione. In aggiunta, per diminuire ulteriormente il numero di crepe rimaste una soluzione potrebbe essere quella di realizzare più infiltrazioni in successione e per ognuna di esse ripetere il trattamento termico individuato.

Per quanto riguarda la giunzione laser, è stata svolta una prima fase di studio preliminare al fine di conoscere le caratteristiche generali di questa strategia di giunzione e anche gli aspetti principali del materiale vetroceramico, denominato SAY, il quale è stato impiegato come materiale di giunzione. Successivamente sono state affrontate le problematiche più significative del processo: le condizioni operative del laser e la preparazione del sistema prima del trattamento laser. Queste tematiche influenzano significativamente il risultato finale determinando la fusione o la semplice sinterizzazione del materiale di giunzione e la struttura assunta dal SAY al termine del processo.

In questa seconda parte di progetto, la soluzione per la fattibilità nella realizzazione della giunzione tramite trattamento laser è stata quella di applicare SAY sotto forma di slurry, in modo che lo stesso materiale non si allontanasse dal substrato a causa di fenomeni di turbolenza generati dal laser. Terminata la fase di studio sperimentale si sono identificati dei parametri ottimali che hanno portato alla realizzazione di una giunzione efficace e alla formazione di una struttura cristallina all'interno del SAY.

I risultati positivi ottenuti sono anche associati ai diversi vantaggi che questa tipologia di giunzione presenta: la non necessità di generare un'atmosfera inerte (tramite vuoto o  $N_2$ ), bassi tempi operativi (dell'ordine dei secondi) e un riscaldamento localizzato. Questi ultimi due vantaggi sono legati al notevole risparmio energetico che questa tecnica di giunzione offre a differenza di un classico trattamento termico in forno, dove si assiste ad un riscaldamento uniforme dell'intero campione e a dei tempi di esposizione molto più lunghi.

Un fine futuro è quello di effettuare altre prove meccaniche per avere una maggiore precisione sui risultati inerenti alla resistenza meccanica del campione ottenuto. In particolare, bisogna ridurre il numero di aree vuote presenti sull'interfaccia del sistema quindi implementare un sistema di rotazione che permetta una giunzione continua del campione.

Inoltre, per incrementare l'efficacia e l'affidabilità di questa tecnica di giunzione, in futuro si potrebbero utilizzare altri materiali di giunzione come il vetroceramico YAG, che è costituito solo da ossido di ittrio e di alluminio. In particolare, l'idea è quella di condurre delle analisi su diversi tipi di YAG (amorfi e cristallini), forniti da varie aziende, nelle quali si verifica la presenza di una precisa fascia, in termini di lunghezze d'onda, dello spettro infrarosso, assorbita esclusivamente dallo YAG e non dal  $SiC_T/SiC$ . Questa soluzione aprirebbe una grande strada nell'impiego della giunzione laser perché consentirebbe di realizzare una giunzione senza danneggiare minimamente il substrato.

In conclusione, i risultati positivi ottenuti dimostrano e certificano il grande potenziale di questi due diverse tecniche di giunzione e sarà fondamentale continuare a studiarle, così da risolvere gli aspetti maggiormente critici prima di passare su scala preindustriale. Quindi studi futuri saranno di estrema importanza.

## 5 Bibliografia

- [1] Bai, J.; Sun, J.; Binner, J. Additive Manufacturing of Ceramics: Materials, Characterization and Applications. In *Additive Manufacturing*; Zhou, K., Ed.; Springer: Cham, 2023. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-04721-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-031-04721-3_7)
- [2] Fernie, J. A., Drew, R. A. L., & Knowles, K. M. Joining of engineering ceramics. *Int. Mater. Rev.* **2009**, *54*, 283–331. <https://doi.org/10.1179/174328009X461078>
- [3] Konegger, T.; Torrey, J.; Flores, O.; Fey, T.; Ceron-Nicolat, B.; Motz, G.; Scheffler, F.; Scheffler, M.; Greil, P.; Bordia, R. K. Ceramics for Sustainable Energy Technologies With a Focus on Polymer-Derived Ceramics. In *Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development*; Springer, 2014; pp 501–533. DOI: 10.1007/978-81-322-2211-8\_22
- [4] Fergus, J. W. Sealants for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources* **2005**, *147*, 46–57. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.002.
- [5] Singh, R. N. Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells. *International J. Appl. Ceram. Technol.* **2007**, *4*, 134–144. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x
- [6] Sommers, A.; Wang, Q.; Han, X.; T'Joel, C.; Park, Y.; Jacobi, A. Ceramics and Ceramic Matrix Composites for Heat Exchangers in Advanced Thermal Systems. *Appl. Therm. Eng.* **2010**, *30*, 1277–1291. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.02.018.
- [7] Ishiyama, S.; Maruyama, S. Compact Heat Exchanger Made of Ceramics Having Corrosion Resistance at High Temperature. U.S. Patent 7,168,481 B2, 2007.
- [8] Buttery, N. Water Cooled Thermal Reactor Designs, Operation and Fuel Cycle. In *Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering*; Crossland, I., Ed.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing: 2012; pp 237-277. <https://doi.org/10.1533/9780857096388.3.237>.
- [9] Hinoki, T.; Kano, F.; Kondo, S.; Kawaharada, Y.; Tsuchiya, Y.; Lee, M.; Sakai, H. Development of Liquid Phase Sintering Silicon Carbide Composites for Light Water Reactor. *Coatings* **2022**, *12*, 623. <https://doi.org/10.3390/coatings12050623>
- [10] European Commission. *The Framework Programme for Research and Innovation*; No. 740415, 2011.
- [11] *SiC composite claddings: LWR performance optimization for nominal and accident conditions*. s.d. <https://cordis.europa.eu/project/id/101059511>
- [12] Campbell, F. C. *Joining: Understanding the Basics*; ASM International, 2011.
- [13] Barroso, G.; Li, Q.; Bordia, R. K.; Motz, G. Polymeric and Ceramic Silicon-Based Coatings. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 1936–1963. DOI: 10.1039/c8ta09054h
- [14] Wu, X.; Pei, B.; Zhu, Y.; Huang, Z. Joining of the Cf/SiC Composites by a One-Step Si Infiltration Reaction Bonding. *Mater. Charact.* **2019**, *155*. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.109799.
- [15] Gianchandani, P. K.; Casalegno, V.; De la Pierres, S.; Salvo, M.; De Aloysio, G.; Ferraris, M. Joining of SiC, Alumina, and Mullite by the Refractory Metal-Wrap Pressure-Less Process. *Int. J. Appl. Ceram.*

- Technol.* **2020**, *17*, 980–989. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1111/ijac.13477> (ultimo accesso il 16/04/2024).
- [16] Gianchandani, P. K.; Casalegno, V.; Salvo, M.; Ferraris, M.; Dlouhy, I. “Refractory Metal, RM – Wrap”: A Tailorable, Pressure-Less Joining Technology. *Ceram. Int.* **2018**, *45*, 10.1016/j.ceramint.2018.11.178.
- [17] Martisen, K.; Hu, S. J.; Carlson, B. E. Joining of Dissimilar Materials. *CIRP Ann.* **2015**, *64*, 679–699. DOI: 10.1016/j.cirp.2015.05.006.
- [18] Hausner, S.; Wielage, B. Brazing of Metal and Ceramic Joints. In *Advances in Brazing*; Woodhead Publishing: Cambridge, 2013; pp 361-393. DOI: 10.1533/9780857096500.2.361.
- [19] Zhou, B.; Wang, J.; Feng, K.; Cai, Y.; Chen, S. Effect of Brazing Parameters on the Microstructure and Properties of SiC Ceramic Joint with Zr-Cu Filler Metal. *Crystals* **2020**, *10*(2), 93. <https://doi.org/10.3390/cryst10020093>.
- [20] Gonzalez-Julian, J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *104* (2), 659-690. <https://doi.org/10.1111/jace.17544>.
- [21] Valenza, F.; Gambaro, S.; Muolo, M. L.; Salvo, M.; Casalegno, V. Wetting of SiC by Al-Ti Alloys and Joining by in-Situ Formation of Interfacial Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38*, 3727–3734. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.025.
- [22] Franceschin, G.; Flores-Martínez, N.; Vázquez-Victorio, G.; Ammar, S.; Valenzuela, R. *Sintering and Reactive Sintering by Spark Plasma Sintering (SPS)*; InTech: Burlington, MA, USA, 2018.
- [23] Zhang, Y.; Hu, S.; Li, J.; Zhang, Z. Effect of Process Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Mo-Si-B Alloys Coating Deposited on Mo Substrate by Laser Cladding. *J. Mater. Eng. Perform.* **2018**, *27* (9), 4791-4800.
- [24] Aroshas, R.; Rosenthal, I.; Stern, A.; Shmul, Z.; Kalabukhov, S.; Frage, N. Silicon Carbide Diffusion Bonding by Spark Plasma Sintering. *Mater. Manuf. Processes* **2014**, *30* (1), 122–126. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.952019>.
- [25] Ryu, H. S.; Lee, S. H.; Son, I. H. Interfacial Reaction Mechanism and Mechanical Property of Mo Interlayer Bonded to SiC Ceramics. *J. Korean Ceram. Soc.* **2019**, *56* (3), 305-310.
- [26] Fang, J.; Sun, L.; Guo, S.; Shan, T.; Wen, Y.; Liu, C.; Zhang, J. Wetting and Joining of Surface-Oxidized SiC Ceramic With Calcium Lithium Aluminosilicate Glass Filler. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *568*. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150951.
- [27] Khalifa HE, Jolla L. High durability joints between ceramic articles, and methods of making and using same. United States Patent US 9,123,456. Date of Patent 2015.
- [28] Koyanagi, T.; Katoh, Y.; Terrani, K. A.; Kim, Y.-J.; Kiggans, J. O.; Hinoki, T. Hydrothermal Corrosion of Silicon Carbide Joints Without Radiation. *J. Nucl. Mater.* **2016**, *481*, 226–233. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.09.027.
- [29] Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*(7), 1805-1837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- [30] Colombo, P. *Polymer Derived Ceramics: From Nano-Structure to Applications*; DEStech Publications, Inc.: Lancaster, PA, 2010.

- [31] Chaudhary, R. P.; Parameswaran, C.; Idrees, M.; Rasaki, A. S.; Liu, C.; Chen, Z.; Colombo, P. Additive Manufacturing of Polymer-Derived Ceramics: Materials, Technologies, Properties and Potential Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2022**, *128*. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100969.
- [32] Zhou, B.; Feng, K.; Zhou, H. Study on Crosslinking of Polymers and Joining Mechanism of SiC Ceramic. *Adv. Appl. Ceram.* **2018**, *116*, 361–368. DOI: 10.1080/17436753.2018.1445463
- [33] Luo, X.; Li, X.; Bao, Z.; Zhang, X.; Li, H.; Ahmad, Z.; Chen, J. Preparation of SiCN Ceramic Fibres via UV Irradiation Curing Polysilazane. *Bull. Mater. Sci.* **2023**, *46* (111). <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02958-8>.
- [34] Fu, S.; Zhu, M.; Zhu, Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview. *J. Adv. Ceram.* **2019**, *8*, 457-478. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0335-3>.
- [35] Greil, P. *Polymer Derived Engineering Ceramics*.
- [36] Greil, P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre ceramic Polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*(4), 835-848.
- [37] J-Tech. "Fornace sottovuoto XVAC." Vacuum Furnace. Politecnico di Torino. [https://www.polito.it/it/fornace\\_sottovuoto\\_xvac](https://www.polito.it/it/fornace_sottovuoto_xvac)
- [38] Theton 3D. <https://tethon3d.com/> (accessed Nov. 21, 2023)
- [39] QATM. "Brillant 220 Benchtop Cut-Off Machine." QATM [https://www.qatm.com/products/cut-off-machines/benchtop/brillant-220/?gclid=Cj0KCQiAxbefBhDfARIsAL4XLRqfl-Tp4zuqOFGmeh8-0IBIbVquhECEBh3XvCHTXyr2SRNCf1Wsus8aAte4EALw\\_wcB](https://www.qatm.com/products/cut-off-machines/benchtop/brillant-220/?gclid=Cj0KCQiAxbefBhDfARIsAL4XLRqfl-Tp4zuqOFGmeh8-0IBIbVquhECEBh3XvCHTXyr2SRNCf1Wsus8aAte4EALw_wcB)
- [40] Tantec. "PlasmaTEC-X-Atmospheric Plasma New Atmospheric PlasmaTEC-X System with highly improved features." Tantec. Available: <https://www.tantec.com>
- [41] Carbolite Gero. "STF 16/180 Tube Furnace." Available: <https://norrscope.com/product/carbolite-stf-16-180-tube-furnace/>
- [42] Ferraris, M.; Salvo, M.; Casalegno, V.; Ciampichetti, A.; Smeacetto, F.; Zucchetti, M. Joining of Machined SiC/SiC Composites for Thermonuclear Fusion Reactors. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *375*, 410–415. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.02.020.
- [43] Ferraris, M.; Salvo, M.; Casalegno, V.; Han, S.; Katoh, Y.; Jung, H. C.; Hinoki, T.; Kohyama, A. Joining of SiC-based Materials for Nuclear Energy Applications. *J. Nucl. Mater.* **2011**, *417*, 379–382. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.160.
- [44] De Vivo, M. Giunzioni di compositi SiCf/SiC per applicazioni nel settore dell'energia nucleare. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2021.
- [45] Ferraris, M.; Casalegno, V.; Smeacetto, F.; Salvo, M. Glass as a joining material for ceramic matrix composites: 25 years of research at Politecnico di Torino. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2020**, *11*, 569–576. <https://doi.org/10.1111/ijag.15032>.
- [46] J-Tech. "Laserline LDF 4000-40." Robot antropomorfo. Politecnico di Torino. Available: [https://www.polito.it/robot\\_antropomorfo](https://www.polito.it/robot_antropomorfo)
- [47] J-Tech. "CT-scan." CT Scan. Politecnico di Torino. Available: [https://www.polito.it/ct\\_scan](https://www.polito.it/ct_scan)
- [48] Pastorelli, V. Preparation and characterization of joints with pre ceramic polymers with the aim of energy efficiency and savings. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2023.

- [49] Maeng, S. H.; Lee, H.; Park, M. S.; et al. Ultrafast carbothermal reduction of silica to silicon using a CO<sub>2</sub> laser beam. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 21730. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78562-1>.
- [50] Wu, X.; Huang, Q.; Zhu, Y.; Huang, Z. Joining of SiC Ceramic by Si-C Reaction Bonding Using Organic Resin as Carbon Precursor. *Materials* **2022**, *15* (12), 4242. DOI: 10.3390/ma15124242

## 6 Ringraziamenti

Vorrei ringraziare la professoressa Ferraris, relatrice di questa tesi di laurea, oltre che per l'aiuto fornitomi in questi mesi, per la disponibilità dimostratemi durante tutto il periodo di stesura.

Un grande ringraziamento alla mia famiglia, che con il loro grande sostegno, sia morale che economico, mi hanno permesso di arrivare fin qui, contribuendo enormemente alla mia formazione personale.

Grazie ai miei coinquilini Sandro e Alberto con i quali ho trascorso diversi anni qui a Torino e senza cui non avrei potuto superare diversi momenti complicati. Senza di loro "Casa Abruzzi" non ci sarebbe mai stata.

Grazie a tutti i "Mastrofriends": Marco, Andrea, Salvatore, Martina, Roberta, Ludovica, Alessandro, Virginia e Daniele con i quali ho passato momenti bellissimi e indimenticabili, senza di loro tutto questo non sarebbe mai stato possibile. Con loro ho stretto dei legami stupendi che spero possano resistere anche con il passare del tempo.

Ringrazio i miei compagni Alessio, Denise, Angelica, Chiara, Veronica, Rossella, Emanuele, Francesco insieme ai quali ho superato moltissimi ostacoli che ci sono stati in questi anni di università, ma grazie a loro sono riuscito a superarli con un sorriso in più e con maggiore spensieratezza.

Infine, ma non meno importante ringrazio la mia fidanzata Asia per tutto il tempo e il sostegno che mi ha dato in questi quasi tre anni, senza la quale non avrei potuto raggiungere questo traguardo. Grazie perché ci sei sempre stata anche nei periodi difficili.





